

公告本

修正頁
88年11月26日
補充

391150

申請日期	85.12.16
案號	85115513
類別	H05B ^{33/28} , H01L ^{33/00}

A4
C4

391150

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	透明導電性積層體、其製造方法及使用該積層體之 EL發光元件
	英文	
二、發明 創作人	姓名	(1)山崎文晴 (2)岡村友之 (3)福田伸弘 (4)福田信弘
	國籍	日本
住、居所		(1)日本國神奈川県横浜市戸塚區平戸3-42-7-520 (2)日本國神奈川県横浜市戸塚區平戸3-42-7-316 (3)日本國神奈川県横浜市榮區中野町1071-2-403 (4)日本國山口縣下關市彦島迫町4-8-23
三、申請人	姓名 (名稱)	三井化學股份有限公司 (三井化学株式会社)
	國籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區霞が關3丁目2番5號
代表人 姓名		佐藤彰夫

裝

訂

線

公告本

修正頁
88年11月26日
補充

391150

申請日期	85.12.16
案號	85115513
類別	H05B ^{33/28} , H01L ^{33/00}

A4
C4

391150

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	透明導電性積層體、其製造方法及使用該積層體之 EL發光元件
	英文	
二、發明 創作人	姓名	(1)山崎文晴 (2)岡村友之 (3)福田伸弘 (4)福田信弘
	國籍	日本
三、申請人	住、居所	(1)日本國神奈川縣横浜市戸塚區平戸3-42-7-520 (2)日本國神奈川縣横浜市戸塚區平戸3-42-7-316 (3)日本國神奈川縣横浜市榮區中野町1071-2-403 (4)日本國山口縣下關市彦島迫町4-8-23
	姓名 (名稱)	三井化學股份有限公司 (三井化学株式会社)
三、申請人	國籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區霞が關3丁目2番5號
	代表人 姓名	佐藤彰夫

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期：1996-2-14案號：8-027005，有 無主張優先權
 1996-2-15 8-027651，V
 1996-2-20 8-032015，V
 1995-12-20 7-331379， V

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

[發明之技術領域]

本發明係關於一種透明導電性積層體，該透明導電性積層體，係在一透明之基體上，形成有其主要由銦及錫及氧所組成之透明導電膜，若說得更詳細一點，係有關於一種電激發光之發光元件，而該電激發光之發光元件係使用一種透明導電性積層體，而該透明導電性積層體，其透明導電膜係由非晶質構造所組成的，並且該透明導電性積層體具有良好之耐濕熱性及耐磨擦性。

[先行技術]

近年來，隨著社會之高度地資訊化，因此有關於光電之零件和機器也跟著有顯著之進步。其中，透明導電性積層體被廣泛地利用來作為透明觸控式面板之類的輸入裝置之電極、並且還被用來作為液晶顯示器、及電激發光顯示器之類的顯示元件之電極，甚至使用在太陽能電池之类的光電變換元件之窗口電極、及電磁波遮蔽屏之電磁遮蔽膜等。

透明導電性積層體，通常係在透明基體之面上，形成有透明導電層而構成的。其作為透明導電層，係有利用金、銀、白金、及鈮之類的金屬薄膜、和氧化銦、氧化錫(IV)及氧化鋅之類的氧化物半導體薄膜、金屬氧化物及金屬之疊層而構成之多層薄膜。金屬薄膜，雖然具有良好之導電性，但是其透明性並不佳。相對於金屬薄膜，氧化物半導體薄膜，雖然其在導電性方面並不太良好，但是具有良好之透明性。在氧化物半導體薄膜之中，由銦及錫及氧所組成之所謂薄膜[ITO(Indium Tin Oxide)膜，特別是具有良

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

好之導電性及透明性，並且，還具有可以很容易地利用蝕刻來形成電極之圖形等之特長，所以廣泛地被利用中。ITO膜之比電阻，通常為 $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 左右，而光線透過率，一般為80~90%。

其作為透明導電性積層體之性能評比基準，係除了電氣電阻和透過率以外，還有所謂耐濕熱性之化學安定性、及所謂耐磨擦性之物理的強度。在低溫中所形成之ITO膜，通常，由於其電氣電阻，會對於膜中之氧氣量，產生敏感之變化，所以會由於加熱處理及濕熱處理，而使得電氣電阻產生大幅度之變化，而會有化學安定性之問題產生。

ITO膜所形成之透明導電性積層體，最後，係被用來作為所謂液晶顯示器及透明觸控式面板之製品之透明電極，但是，在此時，當透明導電性積層體之性能發生變化時，則製品會有事故發生。並且，在低溫下，所形成之ITO膜，容易被產生傷痕，所以，像透明觸控式面板，將該ITO膜和其他之零件相接觸而供使用之場合時，就有必要提高所謂耐磨擦性之機械強度。並且，像這種ITO膜，在化學上也並不安定；像電激發光之發光元件，在ITO膜上來塗敷上其他之有機物質而供使用之場合時，由於隨著時間的過去，該ITO膜本身會發生變質，所以有必要得到在化學上呈現安定之ITO膜。

其作為用來解決上述問題之手段，一般係有在形成ITO膜時來對該基體進行加熱而得到結晶性ITO膜之方法、及在室溫下來形成ITO膜之後而再施以加熱處理而得到結晶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

性ITO膜之方法(例如在日本專利特開平第3-15536號、特開平第1-100260號、特開平第2-194943號、及特開平第2-276630號)。上述之方法，不論是那一種，都是藉由熱處理而得呈結晶化之ITO膜之方法。這個係藉由ITO膜呈結晶化，而成為對於熱及濕度呈現安定之層膜，以提高其耐濕熱性和耐磨擦性。

該ITO膜呈結晶化之溫度，係隨著成膜方法及成膜條件等不同，但是，通常為180℃以上。

藉由加熱成膜或者成膜後之熱處理所形成之結晶性ITO膜，通常，係由直徑數 μm ~數十 μm 之結晶子(結晶粒)所組成的，但是由於當結晶子之大小太小時，會在膜中，存在有很多之結晶子間之晶界，而大氣中之氣體很容易從該晶界中來侵入，所以其耐濕熱性會降低。為了防止這種現象的發生，所以有必要加大其結晶子，因此，必須要提高其成膜溫度或者成膜後之熱處理溫度。為了耐濕熱性之提高，可以藉由在400℃左右下之成膜或者成膜後之熱處理，而得到該效果。

在需要透明電極之某一種產品中，係有電激發光之發光元件。其作為該元件，就正如大家所知道的，係為使用其在透明之基體上而形成有透明導電層之透明導電性積層體，並且在該透明導電層上，按順序地形成有發光層及背面電極之構造者。並且，為了很有效地施加電場在發光層中，以提高其發光亮度，所以一般係在發光層和背面電極之間，插入有其具備高介質常數之介質層。並且，為了防

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

止發光層會由於大氣中所含有之水蒸氣而惡化，所以一般係以防濕用薄膜，來覆蓋住該電激發光面發光體之整個或者一部份。在這裏，透明導電層一般係使用ITO膜等，至於發光體層，一般係使用硫化鋅、硫化鎘、及硒化鋅等，至於背面電極，一般係使用鋁或碳。

電激發光面發光體，由於可以得到厚度較薄之面狀之發光體，所以可以被利用在需要這種形狀之用途上，例如液晶顯示器之背面光裝置及鐘錶之文字盤的發光體等。

[發明所欲解決之問題]

電激發光之發光元件係具有可以得到厚度較薄之面狀發光體，但是和向來所使用之作為光源之螢光管相比較起來，由於其連續發光時之耐久性較差，所以在目前，實際上並不太普及。因此，大家都在熱烈期待可以解決上述問題之電激發光之發光元件的開發。特別，是在透明基體上使用高分子薄膜者，由於在呈彎曲狀態下也可以發光，所以其利用範圍很廣泛。

造成電激發光之發光元件之亮度在連續發光時會降低之一個重要原因，就正如前面所敘述的，係可以舉出係由於所使用在透明電極上之透明導電層之ITO膜呈現惡化。其用來作為電激發光之發光元件之透明電極，係要求在透明導電性積層體，至少具有80%以上之可見光光線透過率、及薄片電阻在 $1000\Omega/\square$ 。並且，由於所使用之透明電極有接觸到發光層，所以其對於在發光層所使用之材料，必須呈現安定性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

就正如前面所敘述的，其形成有結晶性 ITO 膜之透明導電性積層體之特性，由於係被在 ITO 膜上之結晶子之大小所決定，但是並不是藉由結晶子之大小，就一定可以得到具有良好之耐濕熱性及耐磨擦性之透明導電性積層體。為了形成其具有良好耐濕熱性及耐磨擦性之透明導電性積層體，有必要嚴格地控制其成膜溫度或者成膜後之熱處理溫度，以控制結晶子之大小。如果成膜溫度或者熱處理溫度在 400℃ 以上的話，則比較容易可以得到具有耐濕熱性及耐磨擦性之透明導電性積層體，但是，即使想要使用具有可彎曲性之透明高分子成形體來形成透明導電性積層體，但是其高分子成形體之耐熱溫度通常為 120~250℃ 左右，根本就無法加熱至 400℃ 為止。

在透明基板上來使用玻璃基板之場合時，利用其將 ITO 膜之成膜溫度達成 400℃ 以上，或者在比起這個 400℃ 更低之溫度下來成膜以後，再以 400℃ 以上之溫度來進行熱處理中之任何一種方法，而可以藉此形成其以電阻值比較低之結晶性 ITO 膜來作為透明導電層。但是，在透明基體上使用高分子成形體之場合時，會由於其耐熱溫度，而限制住成膜溫度或者成膜後之熱處理溫度之上限。這些溫度，通常，係在 250 以下。在較低溫度、特別是在室溫下所形成之 ITO 膜，係為具有許多之構造缺陷，及在化學性質上呈現不安定。

其使用在低溫所形成之 ITO 膜，來作為透明電極之電激發光之發光元件中，會由於在發光層和 ITO 膜之間的界面

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

附近所發生之電場，會促進在發光時之發光層材料和ITO膜之間的反應，因為會導致ITO膜發生變質，所以其發光亮度會降低，而無法得在實用上充份之耐久性。為了解決這種問題，其作為透明導電層之ITO膜，會由於和發光層之間的接觸、及用來發光所施加之電場，而有必要使用其膜質不會發生變質並且具有良好之化學安定性之ITO膜。

在實際使用上之電激發光之發光元件，在40℃及相對濕度90%之條件下，使其繼續發光時，有必要使其相對於初期發光亮度 I_0 之發光亮度變化率 $I/I_0 = 0.5$ 之發光耐久時間，在200小時以上。當然毫無疑問地，發光亮度最好是越高越好。

本發明有鑑於上述之事情，其目的係以得到其在透明基體之主要面上而形成有可以改善其耐濕熱性及耐磨擦性之非晶質之ITO膜的透明導電性積層體。向來，非晶質之ITO膜對於環境會呈現不安定，僅曝露在大氣中，就會由於大氣中之水蒸氣，而使得電氣電阻呈現上昇，並且由於其機械強度較弱，所以僅是稍微之磨擦，就可以在ITO膜上形成傷痕，因此和結晶化之ITO膜相比較起來，其耐濕熱性及耐磨擦性較差。相對於此，利用本發明，則可以得到具有良好之安定性及堅固之機械強度的良質之非晶質ITO膜，使用該ITO膜，則可以供給其具有良好之耐濕熱性及耐磨擦性之透明導電性積層體。如果使用該透明導電性積層體來作為電激發光之發光元件之透明電極的話，特別是顯著的發揮出其效果，而可以改良其為連續發光時之亮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

度降低之原因的ITO膜之化學之不安定性，因此可以提供其提高了連續發光時之耐久性之電激發光之發光元件。

[解決問題之手段]

本發明者們，為了解決上述之問題，經過反覆多次之全力研究的結果，發現到，在透明基體上，形成有其主要由銻及錫及氧所組成之非晶質之透明導電層的透明導電性積層體中，即使對於該透明導電層來施以熱處理之後而仍然可以保持住非晶質狀態之透明導電層，係為具有安定之化學性及物理性之透明導電層，並且具有良好之耐濕熱性及耐磨擦性。作為該種製作方法，係在高濃度氧氣之氣氛下，利用濺鍍法，來形成其主要由銻及錫所組成之氧化物而構成之比電阻 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上並且非晶質之透明導電層，再對該透明導電層施以熱處理，使該層成為比電阻在 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下並且為非晶質之透明導電層。本發明者們，發現到可以藉由該種處理，可以得到其電阻值非常低之透明導電性積層體，而達成本發明之完成。該透明導電層之電子移動率為 $20(\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec})$ ，即使對其施以熱處理，該電子移動率的值，仍然保持在 $20(\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec})$ 以上，而其電子濃度呈現增加。並且，當使用該透明導電性積層體來作為電激發光之發光元件之透明電極時，也發現到其由於連續發光時所造成之發光亮度之經時惡化，並沒有像向來會無法顯著地抑制住。

利用在高濃度氧氣之氣氛下之濺鍍法而形成其比電阻較高之ITO膜之方法，就正如日本專利特開平第3-36703號所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（8）

揭示的，係敘述有在這裏所提高之氧氣分壓氣氛中，藉由濺鍍或者蒸著所製造出之具有自1百萬 Ω/\square 至數十億 Ω/\square 之間的範圍內之薄片電阻值之ITO膜。但是，在這樣高之電阻值之狀態下，當然，是無法作為電激發光之發光元件之透明電極來使用的。

並且，在日本專利特開平第1-143525號中，係揭示有其利用在高氧氣濃度氣氛下之濺鍍法，來生成ITO膜，然後藉由後面所施以之熱處理，以提高其機械耐久性之透明導電膜之製造方法。在這裏，使氧氣氣體之導入量，可以滿足其在成膜後，在溫度150℃下，加熱30分鐘之後的透明導電膜之表面電阻變化率 R/R_0 （ R_0 ：加熱前之表面電阻， R ：加熱後之表面電阻）為 $0.8 \leq R/R_0 \leq 1.0$ ，如果可以的話，則使 R/R_0 儘量接近1，以得到耐敲擊性良好之透明導電膜。但是，其作為電激發光之發光元件之透明電極，為了得到其具有充份之發光耐久性之透明導電膜，所以如後面所示之比較例，該種製造方法並不足夠。也就是說，在本發明中，利用其在高濃度之氧氣之氣氛下之濺鍍法，首先可以製造出 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上之ITO膜，而這個就是意味著在100nm之膜厚之場合時為100 Ω/\square 以上。也就是說，在本發明中，如果可以藉由熱處理而降低其比電阻的話，則在當初最好儘量形成其比電阻較高之ITO膜。在熱處理前之比電阻為 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下之ITO膜，也就是膜厚在為100nm的話，則比電阻為1000 Ω/\square 以下之ITO膜中，即使採用該ITO膜來作為電激發光之發光元件之透明電極

裝

訂

線

五、發明說明(9)

，也無法得到充份之效果。

也就是說，本發明之特徵，係為在透明基體(A)之一邊之主要面上，形成有主要由銻及錫及氧所組成之非晶質之透明導電層(B)的透明導電性積層體，即使在對該透明導電層來施以熱處理之後，也可以保持住非晶質狀態之透明導電性積層體。

並且本發明其特徵係為，在透明基體(A)之一邊之主要面上，形成有其主要由銻及錫及氧所組成的並且比電阻在 1×10^{-2} ($\Omega \cdot \text{cm}$)以上而且呈現非晶質之透明導電層(B)之透明導電性積層體，並且藉由熱處理而使得該透明導電層在保持住非晶質狀態下，其比電阻仍然在 1×10^{-2} ($\Omega \cdot \text{cm}$)以下之透明導電性積層體，也就是再經過熱處理，其比電阻在 1×10^{-2} ($\Omega \cdot \text{cm}$)以下之透明導電性積層體。

此外，本發明之特徵係為，在透明基體(A)之一邊之主要面上，形成有其主要由銻及錫及氧所組成的並且其電子移動率為 $20(\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec})$ 以上而且為非晶質之透明導電層(B)之透明導電性積層體，並且藉由熱處理，使該透明導電層仍然保持住其電子移動率在 $20(\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec})$ 以上，並且呈現非晶質狀態之透明導電性積層體，即藉由熱處理而增加透明導電層(B)之電子密度之透明導電性積層體，也就是電子移動率在 $20(\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec})$ 以上，並且在仍然保持住非晶質狀態下，可以增加其電子密度之透明導電性積層體。

並且，最好利用其高氧氣濃度之氣氛下之濺鍍法來形

五、發明說明(10)

成透明導電層(B)，而透明基體(A)最好為透明之高分子成形物。

熱處理最好在大氣中、氮氣氣氛下、或者真空中，於自80℃以上，到180℃以下來進行。此外，還可以在透明基體(A)和透明導電層(B)之間，形成有金屬薄膜層。並且本發明係為在透明導電性積層體之導電面上，至少按照順序地形成有其含有硫化鋅之發光層(C)和背面電極(D)之電激發光之發光元件中，使用上述之透明導電性積層體之電激發光之發光元件，而在利用其含有直流成份之電源來進行驅動之場合時，更能發揮出其顯著之效果。

[發明之實施形態]

本發明之較理想之實施形態之透明導電性積層體，正如圖1所顯示的，係在透明之基體10上，至少具有透明導電層20者。透明導電層20，主要係由銦、錫及氧所組成之非晶質膜，也就是非晶質ITO膜。

在本發明中，所謂非晶質之ITO膜，係指在利用 $\theta-2\theta$ 法之X射線繞射圖形中，顯現出結晶質之 $\text{In}_2\text{O}_3(222)$ 之波峯及無顯現出 $\text{In}_2\text{O}_3(400)$ 之波峯者。其作為X射線，而在使用 $\text{CuK}\alpha$ 射線之場合時，則 $\text{In}_2\text{O}_3(222)$ 之波峯係顯現在 $2\theta = 30^\circ \sim 31^\circ$ 上， $\text{In}_2\text{O}_3(400)$ 之波峯係顯現在 $2\theta = 35^\circ \sim 36^\circ$ 上。

圖2係顯現出非晶質(實施例4)及結晶質(比較例3)之ITO膜之X射線繞射圖形($\text{CuK}\alpha$ 射線)之一例子。

ITO膜，一般係利用反應性濺鍍法來進行成膜。濺鍍用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

氣體可以為惰性氣體，而通常係使用氬氣。並且，作為反應性氣體，則可以使用氧氣。至於濺鍍用靶子，可以使用銻·錫合金或者氧化銻·氧化錫之燒結體，不論是使用那一種靶子之場合皆可以進行成膜，而且存在有其ITO膜之電氣電阻率為最小之氬·氧分壓比之濺鍍用氣體。通常，在形成ITO膜之時，控制其濺鍍用氣體之氬·氧分壓比，以使得其比電阻成為最小的值，而藉此來得到低比電阻之ITO膜。

但是，向來，係將濺鍍用氣體控制在其電氣電阻率為最小之氬·氧分壓比下，而在180℃以下，特別是在室溫下，進行成膜作業，而形成並無施以後處理之ITO膜；該ITO膜係為含有許多氧缺陷之類的構造缺陷之非晶質膜，其在化學性質上及物理性質上，呈現不安定，而為很脆弱之層膜。但是，在具有良好之發光耐久性之電激發光面發光體中，則必須使用其構造缺陷較少並且為安定之非晶質之ITO膜，在透明電極上。為了得到這種安定之非晶質ITO膜，則可以將在濺鍍法中之濺鍍用氣體之氬·氧之分壓比，控制成比較起其比電阻為最小之氬·氧分壓比，還具有更多之氧氣，以形成其比電阻為 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上之ITO膜。藉由其氧氣分壓，比起其比電阻為最小之值，還來得更多，以得到其氧缺陷之類的構造缺陷比較少之安定的非晶質構造之ITO膜。

在作為ITO膜之電氣傳導用之載體電子，係有由於氧缺陷所生成者，及由於錫所生成者。在比較高之氧氣分壓之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

條件下，所生成的氧缺陷比較少之ITO膜，其用以顯示出該載體電子之移動容易程度之電子移動率，係為 $20(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec})$ 以上，所謂較高之電子移動率，係意味著其阻礙在該膜中之載體電子之移動之缺陷比較少之意思，而在本發明中，為了使經過熱處理之後的ITO膜，保持在非晶質狀態下，所以其電子移動率最好在 $20(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec})$ 以上。

但是，由於氧氣分壓比起其比電阻為最小值之氧氣分壓還來得更大，所以電子密度降低，因此，ITO膜之比電阻會增大至 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。當電子密度為 n (個/ cm^3)、電子移動率為 μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)、及電子電荷為 e (C)時，則ITO膜之比電阻 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)則可以由式子(1)而得到。此外，電氣電阻值，則可以將ITO膜之比電阻，來除了ITO膜之膜厚而求出。

$$\rho = 1/(e \times n \times \mu) \quad \text{-----}(1)$$

由於在電激發光之發光元件之透明電極中，被要求必須具有較佳之電氣電阻，所以在基體之主要面上而形成有電子密度較低之ITO膜的透明導電性積層體，在這樣的狀態下，是無法作為電激發光之發光元件來使用的。因此，在本發明中，利用其對該ITO膜來施以熱處理，而使得比電阻在 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。但是，即使該比電阻值降低，如果ITO膜之電子移動率無法保持在 $20(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec})$ 以上，並且無法保持住其非晶質構造者，並不能說已經達到熱處理之效果。也就是說，電子移動率之降低，係意味著ITO膜中之構造，發生變化，像這樣的ITO膜，越是經過

五、發明說明(13)

熱處理來改變其構造，則越不安定，而導致耐濕熱性及耐磨擦性變差。因此，由這種ITO膜所組成之透明導電性積層體，並不適用在實際運用上。ITO膜之比電阻，經過熱處理會降低，係由於其電子密度增加的關係，而電子移動率則至少最好不要降低。也就是說，在本發明中，即使施以熱處理，其電子移動率也不會降低，並且能夠最好預先形成其保持有非晶質構造之安定的非晶質之ITO膜，並且，最好再對該ITO膜來施以熱處理。至於為什麼利用熱處理可以增加電子密度的理由，目前還沒有一個定論，但是可以認為是，係由於放出膜p之過剩的氧，所以在膜中產生氧缺陷，而生成載體電子，而在膜中之錫原子則移動至很有效率地所生成載體電子之位置上的緣故。並且，熱處理，可以在形成液晶顯示器、及電激發光之發光元件等發光元件之電極之類時，來進行。

在使得其於透明基體上使用高分子成形體之電激發光面發光體呈彎曲而供使用之場合時，可以藉由提高高分子成形體和透明導電層之間的密著性，以提高其彎曲耐久性。其作為提高密著性之具體的手段，則可以在高分子成形體和透明導電層之間，來插入其不會損害透明性之程度之金屬薄膜層。

其作為用以使電激發光面發光體來進行發光之驅動電源，一般係使用交流電源，但是也可以為無含有直流成份之交流電源、及含有直流成份之交流電源。其作為由電池之類的直流電源來生成交流波形之電源，由於當在其輸出p

五、發明說明(14)

並無含有直流成份時，則電路會變得複雜，而不適合小型化，所以最好使用其可以輸出該含有直流成份之電源。但是，當在電源中含有直流成份時，則會有促進其為透明電極之ITO膜呈惡化之傾向，而需要更安定之ITO膜。

其作為在本發明中所使用之基體，可以為在可視光會呈現透明者，即能夠使用石英之類的無機化合物成形體、或者有機高分子成形體。其中，由於高分子成形體，很輕並且不容易破裂，所以更適合使用。若更具體地來舉出在這裏所可以使用之透明高分子成形體之材料，則有聚乙炔對酞酸、聚醚砜、聚苯乙烯、聚乙炔、聚乙炔苯二甲酸鹽、聚丙烯基化、聚醚醚酮、聚碳酸酯、聚異丙烯、聚鹽亞胺、及三乙醯纖維素等。這些透明高分子成形物，如果其形成有透明導電層之主要面為平滑的話，則可以為板狀、或者薄膜狀。在使用板狀之高分子成形物來作為基體之場合時，由於該板狀之高分子成形物具有良好之尺寸安定性及機械強度，所以可以得到具有良好之尺寸安定性及機械強度之透明導電性積層體，所以適合使用在要求其具有尺寸安定性及機械強之場合中。並且，由於該透明高分子薄膜具有可彎曲性，而在以該透明高分子薄膜來作為基體之場合時，能夠得到可以彎曲之電激發光之發光元件，所以在使該發光元件呈現彎曲而供使用之場合中，係特別地有效。並且，由於高分子薄膜，其厚度係比板狀之成形體還來得更薄，所以可以得到更薄之薄型電激發光之發光元件。並且，由於其具有可彎曲性之高分子薄膜，可以藉由捲繞

五、發明說明(15)

進出法，來連續地形成透明導電層、發光層、及背面電極，所以在使用該高分子薄膜之場合中，可以很有效率地生產出透明導電性積層體。在該場合中，薄膜之厚度，通常係使用 $10\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ 者。當薄膜之厚度在 $10\mu\text{m}$ 以下時，則其作為基材之機械強度會不足夠；當薄膜之厚度在 $250\mu\text{m}$ 以上時，由於可彎曲性不夠，所以該薄膜不適合利用在其藉由軋軋來進行捲繞者。

即使在上述透明高分子成形物材料中，由於聚乙烯對酞酸具有透明性及良好之加工性，所以更適合被使用。並且，由於聚醚砜具有良好之耐熱性，所以更適合被使用在組裝該電激發光之發光元件時而必須進行加熱處理之場合中。

這些基體，對於該基體之表面，則可以預先施以濺鍍處理、日光照射處理、火燄處理、紫外線照射、及電子線照射等之腐蝕處理、和底塗處理等，以提高該基體、和形成在該基體上而主要由銮及錫所組成之氧化物而構成之非晶質之透明導電層之間的密著性。並且，在形成其主要由銮及錫所組成之氧化物而構成之非晶質之透明導電膜之前，可以對該基體，來施以所需要之溶劑洗淨及超音波洗淨之類的防塵處理。

在本發明中，係在這樣的基體之一邊之主要面上，形成有其主要由銮及錫所組成之氧化物而構成之非晶質之透明導電膜(ITO膜)。該透明導電膜之組成，係會影響其電氣特性及透過性；通常，相對於銮，其錫之含有量為3~50重量%左右，並且，相對於1個銮原子，其氧原子數為1.3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(16)

~1.8左右。而由於氧氣量和錫含有量會影響到透明導電膜之電子移動率及電子密度，所以在成膜時，必須進行該氧氣量和錫含有量之控制。

在本發明中，正如以上所已經敘述的，形成在基體上而主要由銦及錫所組成之氧化物而構成之透明導電膜，係形成有呈非晶質並且在施以熱處理之後也還能夠保持有非晶質狀態之透明導電層。該ITO膜，在成膜時，係為非晶質，其比電阻在 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上，但是為了可以作為透明電極來使用，必須藉由熱處理，使其仍然保持在非晶質狀態下，而比電阻在 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。因此，可以在濺鍍法中，在高濃度氧氣之氣氛下，來形成該ITO膜。在本發明中所提到之高濃度氧氣之氣氛，係為有關於濺鍍用氣體之氫、氧氣之分壓比，即比較起其比電阻為最小之氫、氧氣分壓，其氧氣之分壓比，比較大之氣氛。此時比較理想之氧氣分壓，係隨著靶子之密度、及銦氧化物、及錫氧化物之組成比、成膜速度等而不同，所以為了使比電阻為 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上，而由進行實驗來求得。一般，相對於全壓力之氧氣分壓，在使用銦、錫氧化物來作為靶子之場合時，則為3~40%左右，而在使用銦、錫合金來作為靶子之場合時，則為40~80%。藉由在高濃度氧氣之氣氛下，來形成ITO膜，以得到氧缺陷等之構造缺陷比較少之安定的非晶質構造之ITO膜。

像這樣所形成之ITO膜之電子移動率為 $20(\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec})$ ，即使在經過熱處理之後，仍然可以保持有該 $20(\text{cm}^2 / \text{V}$

五、發明說明(17)

· sec)以上之電子移動率。

相對於銦，其錫之含有量最好為3~50重量%。藉由含有錫，可以生成其ITO膜中之載體電子，而降低其比電阻。由於當錫之含有量過少時，除了其比電阻變高，並無存在其相對於銦之所謂錫之不純物，所以在進行熱處理之時，氧化銦會變得容易結晶。因此，如果想要達到即使對其施以熱處理而還能夠保持住非晶質狀態的話，則其相對於銦之錫的含有量，最好為10~50重量%，更理想的話，則為15~50重量%。相反地，當錫之含有量過多時，則其比電阻變高，所以即使對其施以熱處理，其比電阻也不會降低，因此並不適用。

由於在電激發光之發光元件用之透明電極中，要求必須具有低電阻，所以並無法使用其在~~基體~~之邊之主要面上而形成有比電阻 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上之比電阻較高之ITO膜之透明導電性積層體。因此，在需要低電阻之透明導電性積層體之場合時，為了增加其電子密度，使得比電阻在 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，所以施以熱處理。在此時，比較重要的，就是經過熱處理而無法保持住非晶質構造之ITO膜，其ITO膜之構造，越是藉由熱處理來進行變化，越是不安定，而無法提高其在作為電極來使用之場合中之電激發光之發光元件之發光耐久性。由無法維持住非晶質之ITO膜所組成之透明導電性積層體，並無法應用在實際上，並且，其電子移動率無法保持在 $20(\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec})$ 以上。

但是，為了使其比電阻在 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上，所以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(18)

在濺鍍用氣體之氫·氧之分壓比中，使其在比較起比電阻為最小之氫·氧分壓比，還來得有更多氧氣之高濃度氧氣之氣氛下，利用濺鍍法，而形成一ITO膜，再利用熱處理，使該ITO膜成為非結晶化之安定之非晶質膜。在這裏，當成膜時之氧氣濃度過高時，則比電阻下降所需要之時間，就變得非常長，因此該比電阻無法下降至 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。因此，有必要藉由實驗來求出其可以用來製造出透過熱處理而充份地降低其比電阻之ITO膜，但是，當比電阻在 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上時，則即使施以熱處理，也會有使比電阻降低至 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 之傾向。

其作為熱處理之條件，可以為ITO膜即使在熱處理之後，也可以保持住非晶質之範圍；該熱處理之條件，可以藉由長時間保持在常溫以上之溫度中，而達成該目的，其較理想之加熱溫度，係為 $80^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 。當該加熱溫度比起 80°C 還來得更低的時候，其增加電子密度之效果會變小，而使得其處理時間變成需要所謂數天之長時間。當加熱溫度比起 180°C 還來得更高的時候，則ITO膜會變成結晶子比較小之結晶質，而成為具有許多構造缺陷之結晶粒界之並不適當之ITO膜。這個所謂 $80^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 之溫度，係為可以適用在大部份之玻璃及高分子成形體上之溫度，並且藉由該溫度，而可以特別適用在以不容易進行高溫之熱處理之高分子成形體來作為基體之場合中。

加熱時之環境氣氛，可以不為強烈之氧化氣氛，而可以在真空中、大氣中、或者氮等惰性氣體中之任何一種氣氛

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(19)

下來進行。其加熱時間，係由基體、及ITO膜之比電阻及厚度、和處理溫度等所影響，可以藉由實驗而求出，而通常為10分~24小時左右。電子密度之增加，會由於加熱時間而達到飽和，所以並沒有必要刻意再施以長時間之熱處理。

利用所附圖面之圖3，來說明上述成膜條件及熱處理條件之一例子。

圖3係為顯示出其成膜時之氧氣分壓和ITO膜之比重阻之間的關係之圖形。而ITO膜之形成方法，正如以下所敘述的。

使用氧化銻·氧化錫(組成比 $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2 = 80 : 20\text{wt}\%$)來作為靶子，使用氫·氧混合氣體(全壓力266mPa)來作為濺鍍用氣體，而利用磁控管DC濺鍍法，在聚乙炔對酞酸薄膜(厚度： $188\mu\text{m}$)之一邊之主要面上，來形成ITO膜。熱處理溫度為 150°C ，而熱處理時間為0分鐘、2小時、4小時、及6小時。

在氫·氧混合氣體之全壓力為266mPa時，在某個成膜速度下，當氧氣分壓為4mPa(1.5%)時，其比電阻變得非常小，則該條件就是目前向來之ITO膜成膜條件。在本發明提到所謂之高氧氣濃度，即在圖3中，其比電阻為 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 時之氧氣濃度，也就是所顯示出的，大約10mPa(4.0%)以上。正如圖3所明白顯示的，該比電阻會由於熱處理而下降。

當氧氣濃度越高，則所得到之ITO膜之比電阻，也會跟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(20)

著變大，而降低該比電阻所需要之時間，也會跟著增加。

其作為主要由銻及錫所組成之氧化物而構成之安定的非晶質透明導電膜(ITO膜)之成膜方法，則可以採用真空蒸著法、濺鍍法、及離子電鍍法之所謂向來已知之物理的氣相成長法之任何一種。其中之濺鍍法，由於容易進行膜中之氧氣含有量之控制，所以最適合被使用。

在濺鍍法中，係使用銻·錫合金、或者銻·錫氧化物，來作為靶子，而使用氬等惰性氣體來作為濺鍍用氣體，使用氧氣來作為反應性氣體。在壓下：13.3~2660mPa、及成膜中之基體溫度：20~150℃之條件下，則可以使用直流(DC)或者高周波(RF)磁控管濺鍍法。

ITO膜之厚度，可以將其控制成可以得到所要求之薄片電阻值之厚度，如果ITO膜之厚度變厚的話，則可以使薄片電阻值降低。但是，當所形成之ITO膜之厚度太過於厚的話，則光線透過率會降低，並且會發生彎曲，而使得在ITO膜上，會有容易發生裂縫之意外產生。此外，如果ITO膜太薄的話，則所得到之薄片電阻值，會比所要求之電阻值，還來得更高。為了形成比較厚之ITO膜，所以其成膜時間必須要加長，所以最好不要使ITO膜所形成之厚度，來超過所要求之厚度。ITO膜之厚度，最好為30nm~300nm，更理想的話，則為50nm~200nm。

在本案所謂之「膜之厚度」，係利用以下之方法，來進行控制。首先，在玻璃等之十分平滑之基材的一部份上，形成所要求之薄膜，然後利用表面粗度計來測定出該形成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(21.)

有薄膜之部份和未形成有薄膜之部份之間的位置差，而得到該膜厚。將該膜厚，除以其成膜所需要之時間，藉此以算出其成膜速度 $R(\text{nm}/\text{sec})$ 。將該成膜速度 R 來作為一定數，而控制其成膜時間 $t(\text{sec})$ ，以控制其膜之厚度。也就是說，「膜之厚度」，可以用下列式子(2)來表示。

$$\text{膜之厚度}(\text{nm}) = R/t \quad \text{-----}(2)$$

利用上述之方法所形成之透明導電層之原子組成，則可以利用歐格電子能譜法(AES)、電感耦合電漿(ICP)、發射光譜化學分析法、及盧瑟福後方散射法等，來進行測定。並且，這些膜厚，也可以利用歐格電子能譜法來觀察其深度方向，利用穿透式電子顯微鏡來觀察其剖面，以進行測定。此外，ITO膜之結晶性，則可以利用X射線繞射法(XRD)及電子線繞射法，來進行判定。

為了增強透明基體和透明導電層之間的密著力，所以在該層之間，可以插入有其具有不會損害到透明性之程度之厚度之金屬薄膜層。特別是在透明基體上，使用高分子薄膜而得到可以彎曲之電激發光面發光體之場合時，該金屬薄膜層之插入，係為可以提高其耐彎曲性，而成為很有效之手段。該金屬薄膜層，由於和ITO膜相連接，所以可以想像的到，幾乎都變成金屬氧化物，因此其效果並不會有問題發生。更具體的說，其作為可以使用之金屬材料，係有鎳、鉻、金、銀、鋅、鉛、鈦、鎢、錫、及鈮等，或者由2種以上之上述這些金屬材料所組成之合金。該層之厚度，可以為不會顯著地損害其透明性之程度之厚度，最好

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(22)

為 $0.02\text{nm}\sim 10\text{nm}$ 左右。當厚度太過於薄的話，則無法得到足夠之密著力提高之效果，相反地，如果厚度太厚的話，則會損害到其透明性。

此外，本案之金屬薄膜層之厚度，也正如前述式子(2)的顯示的。因此，如果縮短其成膜時間 t 的話，則可以使金屬薄膜層之厚度變薄。本案之金屬薄膜層，不一定必須完全為薄膜，例如也可以形成為島嶼狀。

其作為金屬薄膜層之形成方法，有向來所知道之薄膜成形法，更具體的說，係有濺鍍法、及真空蒸著法等適當之方法。其中，如果使用濺鍍法的話，由於濺鍍法係為可以很適合使用在形成該金屬薄膜層之後而進行疊層之透明導電層之形成之方法，因為可以利用相同之裝置來疊層該2個層膜，所以能夠提高其生產效率。

並且，為了提高其機械強度，所以在和形成有基體之ITO膜之面的相反面上，設有其具有透明性之硬質被覆層，並且在不會損害到其作為電氣電阻、透明性、耐環境性、透明電極來使用之場合時的耐久性之程度下，可以在ITO膜上，再任意地設置其保護層。並且，為了防止其在透明性之提高、及熱處理時之基材所導致之氣體的放出及成份的析出等，則可以在基體和透明導電層之間，來插入其除了金屬薄膜層以外之適當之薄膜層。

接著，利用圖4，來就本發明之理想的實施形態之電激發光之發光元件，進行說明。

在透明基體(A)10之一邊之主要面上，形成有透明導電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(23)

層 20，並且，在該透明導電層 20 上，至少依次地疊層有其含有硫化鋅之發光層 30 及背面電極 40。透明導電層 20，係在基體 10 一邊之主要面上，形成有主要自銻及錫之氧化物所構成並且具有安定之非晶質構造之層膜，然後，對其進行熱處理，而在保持在非晶質之狀態下，來形成其比電阻已經轉化成 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下之該層膜。

利用其位在透明導電層 20 和背面電極 40 之間的電源 50，來施加一電場，以使得該發光層 30 來進行發光。

其作為構成該發光層之材料，係最好使用其混合有可用來導入其發光中心之適當之不純物之硫化鋅。而由選擇出其混入至硫化鋅中之不純物之種類，而可以使發光顏色呈現變化。例如，若使用銅，則發光顏色變為綠色，若使用錳的話，則變成黃色。硫化鋅通常為粉末，而其粒徑，通常為 $20 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ 左右。

為了發光層之形成，則可以使用塗敷法。因此，將硫化鋅粉末和適當之黏結劑來相混合，而使其分散至適當之溶劑中，然後將其塗敷在透明導電層上，對其進行 $100^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 之熱處理，以使得溶劑發生蒸發，而形成該發光層。其作為可以適當地使用之黏結劑，係有氰乙基纖維素、氰乙基聚合物、氰乙基聚乙炔醇等。並且，其作為可以適當地使用之溶劑，可以為其利用 $100^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 之熱處理而能夠被蒸發者，係有丙酮及碳酸異丙烯等。該發光層之厚度，可以為能夠得到足夠之發光亮度者，所以並沒有特別之規定，但是，通常為 $50 \mu\text{m}$ 以上。當發光層之厚度太過

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(24)

於薄的話，則無法得到足夠之發光亮度。並且，在形成該發光層之時，由於必要從後面之透明導電層中，來取出電極，所以為了例如不在透明導電層之端部等之上，形成一發光層，因此一定要殘留有電極用空間。

在形成發光層之後，接著在該發光層之上面，形成一背面電極，但是，通常，為了提高其發光亮度，所以在發光層和背面電極之間，插入有介質體層。為了形成該介質體層，可以使用物理之氣相成長法及化學之氣相成長法等，來形成其具有高介質常數之材料之層膜之方法，但是，為了更簡便的，則可以使用和發光層之形成方法為相同方法之塗敷法。在該塗敷法中，係將其含有高介質常數之鈦酸銀等之粉末，來分散至其用在發光層形成之黏結劑及溶劑中，而利用和形成發光層之相同方法，來進行塗敷。

最後，在發光層上，形成有用以施加電場之背面電極。背面電極可以為普通就可以得到之材料，但是最好使用銀之類的金屬或碳。

為了使其利用以上所敘述之手段而製作出之電激發光面發光體來進行發光，所以在透明導電層和背面電極之間，來施加一電場。在本發明中所使用之施加電場，可以為含有直流成份者，但是最好為不含有直流成份之交流之交換電場。當含有直流成份時，因為電場係沿著單一方向來施加在電激發光面發光體內部中，所以會有促進透明導電層之惡化之傾向。因此，在目前之ITO膜中，必須使用其無含有直流成份之電源。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(25)

在這裏所可以使用之交流電源之電壓、及頻率，可以使用其可以使該面發光體來進行發光者，例如可以使用其具有100V(有效值)、及400Hz左右之輸出的變換式電源。像這種電源，例如在日本專利特開平第2-257591號所揭示的。

[實施例]

接著，利用其實施例，來具體地說明本發明。

有關於其實施例、及比較例所製作出之透明導電性積層體，利用以下之方法，來對於熱處理前後之電子移動率、電子密度、比電阻、結晶性、耐濕熱性、及耐磨擦性，進行評比。

① 比電阻、電子移動率、電子密度：

利用孔洞測定法，來進行測定。

② 結晶性：

利用其使用CuK α 射線之 θ -2 θ 法，而得到一X射線繞射圖形，利用其有無 $2\theta = 30^\circ \sim 31^\circ$ 之In₂O₃(222)波峯、及 $2\theta = 35^\circ \sim 36^\circ$ 之In₂O₃(400)之波峯，來進行判定。

③ 耐濕熱性：

由四端子法所得到之薄片電阻：測定其R₀(Ω/\square)，然後在40 $^\circ\text{C}$ 、濕度90%之條件下，放置100小時以後，而得到一薄片電阻R₁(Ω/\square)，由該比值R₁/R₀來判定其耐濕熱性。也就是說，當R₁/R₀為1.0的時候，就可以說即使放置在該溫熱條件下，其電阻值也不會發生變化，而具有良好之耐濕熱性之透明導電性積層體。

④ 耐磨擦性：

裝
訂
線

五、發明說明(26)

由四端子法所得到之薄片電阻：測定其 R_0 (Ω/\square)，利用其附加有 $250\text{g}/\text{cm}^2$ 之荷重的紗布(日本藥局製)，來對於透明導電面進行100次往復之磨耗之後，然後再測定其薄片電阻 R_2 (Ω/\square)，由該比值 R_2/R_0 來判定其耐磨擦性。也就是說，當 R_2/R_0 為1.0的時候，就可以說即使由紗布來進行過磨耗，其電阻值並沒有發生變化，而為具有良好之耐磨擦性之透明導電性積層體。

[實施例1]

使用氧化銦·氧化錫燒結體(組成比 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2=80:20$ 重量%)，及氬·氧混合氣體(全壓力 266mPa ：氧氣分壓 5.3mPa)之濺鍍用氣體，藉由磁控管DC濺鍍法，而在聚乙烯對酞酸薄膜(厚度： $188\mu\text{m}$)之一邊之主要面上，形成一厚度 50nm 之ITO膜，而構成一透明導電性層。然後，將該透明導電性層放置在大氣中， 150°C 之狀態下，以進行4小時之熱處理。

[實施例2~實施例3]

除了其氧氣分壓為 13.3mPa (實施例2)、 26.6mPa (實施例3)以外，則以和實施例1相同之方法，來製作出透明導電性積層體。

[比較例1~比較例2]

除了其氧氣分壓為 0mPa ，也就是僅使用氬氣體(比較例1)，或者氧氣分壓為 2.7mPa (比較例2)以外，則利用和實施例1相同之方法，來製作出透明導電性積層體。

正如表1所顯示的，係為上述之實施例1~3及比較例1~

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

2之結果。並且，圖5所顯示的，係為該結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

A7
B7

五、發明說明(28)

[表1]

	氧氣分壓 (mPa)	電子移動率 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$)		電子密度 $\times 10^{17}$ (個/ cm^3)		比電阻率 $\times 10^{-3}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)		結晶性		耐濕熱性 R_1/R_0	耐磨擦性 R_2/R_0
		熱處理前	熱處理後	熱處理前	熱處理後	熱處理前	熱處理後	熱處理前	熱處理後		
比較例 1	0	12.2	10.8	810	810	6.3	7.1	非晶質	非晶質	2.1	3.5
比較例 2	2.7	20.1	15.1	790	740	3.9	5.6	非晶質	非晶質	1.8	2.0
實施例 1	5.3	23.4	24.7	260	600	10.2	4.2	非晶質	非晶質	1.1	1.2
實施例 2	13.3	28.8	30.8	110	410	19.7	5.0	非晶質	非晶質	1.0	1.1
實施例 3	26.6	29.5	32.5	35	370	60.5	5.2	非晶質	非晶質	1.0	1.0

五、發明說明(29)

[實施例 4]

其靶子係使用銦·錫合金(組成比: In: Sn = 90: 10wt%)，濺鍍用氣體係使用氫·氧之混合氣體(全壓力 266mPa: 氧氣分壓 117mPa)，而在聚乙烯對鈦酸薄膜上(厚度: 188 μ m)之一邊之主要面上，利用 DC 濺鍍法，而形成一厚度 100nm 之 ITO 膜，以作為透明導電層，然後，在大氣中，150℃ 之狀態下，進行 4 小時之熱處理，以製作出透明導電性積層體。

[實施例 5~ 實施例 6]

除了其氧氣分壓為 122mPa(實施例 5)、及 128mPa(實施例 6)以外，則以和實施例 4 之相同方法，來製作出透明導電性積層體。

[比較例 3~ 比較例 4]

除了其氧氣分壓為 106mPa(比較例 3)、或者 111mPa(比較例 4)以外，則以和實施例 4 之相同方法，來製作出透明導電性積層體。

如表 2 所顯示的，係為上述之實施例 4~ 6、及比較例 3~ 4 之結果。並且，圖 6 所顯示的，係為表 2 之結果。此外，其作為由結晶質、或者非晶質之 ITO 膜所組成之透明導電性積層體之 X 射線繞射圖形之一個例子，就正如圖 2 所顯示的，係為比較例 3 及實施例 4 之 X 射線繞射圖形。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

A7
B7

五、發明說明 (30)

[表 2]

	乳氣分壓 (mPa)	電子移動率 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$)		電子密度 $\times 10^{17}$ (個/ cm^3)		比電阻率 $\times 10^{-3}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)		結晶性		耐熱性 R_1/R_0	耐磨性 R_2/R_0
		熱處理 前	熱處理 後	熱處理 前	熱處理 後	熱處理 前	熱處理 後	熱處理 前	熱處理 後		
比較例 3	106	10.6	9.3	572	1260	10.3	5.3	非晶質	結晶質	5.7	1.1
比較例 4	111	22.3	18.3	1121	1196	2.5	2.9	非晶質	非晶質	2.1	1.8
實施例 4	117	28.5	31.0	141	560	15.6	3.6	非晶質	非晶質	1.3	1.2
實施例 5	122	28.9	31.3	54	487	39.8	4.1	非晶質	非晶質	1.0	1.1
實施例 6	128	30.1	32.1	23	219	89.4	8.9	非晶質	非晶質	1.0	1.1

五、發明說明(31)

[實施例 7]

除了在基體上，使用玻璃(厚度：1mm)以外，則使用和實施例 1 相同之方法，來製作出透明導電性積層體。

[實施例 8]

除了在基體上，使用玻璃(厚度：1mm)以外，則使用和實施例 2 相同之方法，來製作出透明導電性積層體。

[實施例 9]

除了在基體上，使用玻璃(厚度：1mm)以外，則使用和實施例 3 相同之方法，來製作出透明導電性積層體。

[比較例 5]

除了在基體上，使用玻璃(厚度：1mm)以外，則使用和比較例 1 相同之方法，來製作出透明導電性積層體。

[比較例 6]

除了在基體上，使用玻璃(厚度：1mm)以外，則使用和比較例 2 相同之方法，來製作出透明導電性積層體。

正如表 3 所顯示的，係為上述之實施例 7~9、及比較例 5~6 之結果。並且，如圖 7 所顯示的，係為表 3 之結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

A7
B7

五、發明說明 (32)

	氬氣分壓 (mPa)	電子移動率 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$)		電子密度 $\times 10^{17}$ (個/ cm^3)		比電阻率 $\times 10^{-3}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)		結晶性		耐濕熱性 R_1/R_0	耐磨擦性 R_2/R_0
		熱處理 前	熱處理 後	熱處理 前	熱處理 後	熱處理 前	熱處理 後	熱處理 前	熱處理 後		
比較例 5	0	14.5	13.6	910	800	4.7	5.7	非晶質	結晶質	5.2	1.3
比較例 6	2.6	21.3	17.8	770	730	3.8	4.8	非晶質	結晶質	4.8	1.0
實施例 7	5.3	24.1	24.7	520	710	5.0	3.5	非晶質	非晶質	1.2	1.0
實施例 8	13.3	29.9	32.0	100	550	10.3	3.5	非晶質	非晶質	1.0	1.0
實施例 9	26.6	30.5	33.7	40	280	51.2	6.6	非晶質	非晶質	1.0	1.0

[表 3]

五、發明說明(33)

[實施例 10~實施例 12]

除了其熱處理溫度為 80℃ (實施例 10)、100℃ (實施例 11)、及 180℃ (實施例 12) 以外，則使用和實施例 1 相同之方法，來製作出透明導電性積層體。

[比較例 7~比較例 9]

除了其熱處理溫度為 50℃ (比較例 7)、200℃ (比較例 8)、及 250℃ (比較例 9) 以外，則使用和實施例 1 相同之方法，來製作出透明導電性積層體。

正如表 4 所顯示的，係為上述之實施例 10~12、及比較例 7~9 之結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

號

[表 4]

比較例	熱處理溫度 (°C)	電子移動率 (cm ² /V·sec)		電子密度 (個/cm ³) × 10 ¹⁷		比電阻率 (Ω·cm) × 10 ⁻³		結晶性		耐濕熱性 R ₁ /R ₀	耐磨擦性 R ₂ /R ₀
		前	後	前	後	前	後	前	後		
比較例 7	50		23.4		260		10.2	非晶質	非晶質	1.5	1.1
實施例 10	80		23.8		500		5.3	非晶質	非晶質	1.2	1.1
實施例 11	100	23.4	24.0	260	580	10.2	4.9	非晶質	非晶質	1.0	1.0
實施例 1	150		24.7		600		4.2	非晶質	非晶質	1.0	1.0
實施例 12	180		26.8		680		3.4	非晶質	非晶質	1.0	1.0
比較例 8	200		15.3		980		4.2	非晶質	結晶質	3.6	1.1
比較例 9	250		—		—		—	透明導電性積層體發生變化。			

五、發明說明 (34)

A7
B7

五、發明說明(35)

[實施例 13]

除了在形成透明導電層之前，先利用濺鍍法，在基體上，形成一厚度 0.05nm 之鎳·鉻合金薄膜層(重量比 50:50)以外，則利用和實施例 1 相同之方法，來製作出透明導電性積層體。

[實施例 14]

接著，使用幾個其由前述實施例、及比較例所製作出之透明導電性積層體，而利用以下之方法，來製作出電激發光之發光元件。

在透明導電性積層體之透明導電層上，利用下列之成份來調製其發光層及介質體層，而利用塗敷法，來形成其發光層及介質體層，然後，將其放置在大氣中、120℃之狀態下，來進行 12 小時之乾燥，以除去溶劑。在形成發光層及介質體層之時，係殘留有透明導電層表面之一部分，以作為電極端子用。最後，在介質體層上，塗敷上碳膏，並使該碳膏乾燥，以形成一背面電極，而製作出電激發光之發光元件。在透明導電層和背面電極之間，係連接有其無含有直流成分之 100V、400r/z 之交流電源，而施加一電場，以使其發光。

· 所塗敷之發光體層之成份

硫化鋅：50g

銅：0.5g

氰乙基纖維素：3g

碳酸異丙烯(溶劑)：10g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

· 所塗敷之介質體層之成份

鈦酸銀：50g

氟乙基纖維素：10g

碳酸異丙烯（溶劑）：30g

利用其無含有直流成份之電壓10V（有效值）、頻率400Hz之交流電源，使所得到之電激發光之發光元件來進行發光，而利用以下之方法，來評定其發光耐久性和耐彎曲性。

⑤ 發光耐久性：

在40℃、及濕度90%之氣氛下，來使電激發光之發光元件進行發光，然後使用美利達（股）公司製之亮度計：LS-110，來測定其初期發光亮度 I_0 （ cd/m^2 ）。在這種狀態下，使其繼續發生，測定其對於連續發光時間下之發光亮度 I （ cd/m^2 ），而測定出其相對於初期發光亮度 I_0 之發光亮度變化率 $I/I_0 = 0.5$ 之時間，來作為其發光耐久時間。

⑥ 耐彎曲性：

在電激發光之發光元件進行發生之狀態下，將其捲繞在圓柱上，以觀察其發光之形態。如果發光之形態，沒有出現異常的話，則逐漸地縮小其直徑，以進行反覆之觀察。然後將可以得到均一之發光之最小之直徑，來作為耐彎曲直徑（mm）。

以上之結果，正如表5所顯示的。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (37)

表 5

	氧氣分壓	有無中間層	發光耐久時間 (時間)	耐彎曲直徑 (mm)
比較例 2	2.7	無	120	10
實施例 2	13.3	無	350	10
實施例 13	13.3	有	320	6
實施例 3	26.6	無	400	10

並且，將相同之電激發光之發光元件，其背面電極部份作為+極，而透明導電層部份則作為-極，利用其含有頻率400MHz之直流成份之正弦波形電源[含有直流成份之電源]，來使該電激發光之發光元件進行發光，以實施相同之評定。其結果正如表6所顯示的。

表 6

	氧氣分壓 (mPa)	靶子	發光耐久時間 (時間)
比較例 2	2.7	氧化物	19
實施例 2	13.3		221
實施例 3	26.6		271
比較例 3	106	合金	13
實施例 5	122		211
實施例 6	128		253

[發明之效果]

正如上面所敘述的，本發明之透明導電性積層體，係為具有良好之耐濕熱性及耐磨擦性，如果使用該透明導電性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(38)

積層體，來作為透明電極的話，則可以提供一種能夠顯著地抑制住其由於連續發光所造成之發光元件之發光亮度的降低，及具有良好發光耐久性之電激發光之發光元件。

[圖式之簡單說明]

圖1係為本發明之理想的實施形態之透明導電性積層體之剖面圖。

圖2係為在熱處理之後，其透明導電層為非晶質之透明導電性積層體(實施例4)，和在熱處理之後，其透明導電層為結晶質之透明導電性積層體(比較例3)之X射線繞射圖形。

圖3係為顯示出在每一個不同之熱處理時間下，其成膜時之氧氣濃度和所成膜之ITO膜之比電阻之關係的圖形。

圖4係為本發明之理想的實施形態之電激發光之發光元件之剖面圖。

圖5係為顯示出其相對於成膜時之氧氣分壓下之ITO膜之電子移動率、及耐濕熱性、耐磨擦性之間的關係之圖形。

圖6係為顯示出其相對於成膜時之氧氣分壓下之ITO膜之電子移動率、及耐濕熱性、耐磨擦性之間的關係之圖形。

圖7係為顯示出其相對於成膜時之氧氣分壓下之ITO膜之電子移動率、及耐濕熱性、耐磨擦性之間的關係之圖形。

[元件編號之說明]

10：透明基體

20：主要由銦及錫及氧所組成之透明導電層(ITO膜)

30：發光層

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (39)

40 : 背 面 電 極

50 : 交 流 電 源

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 透明導電性積層體、其製造方法及)
使用該積層體之EL發光元件

本發明係關於一種透明導電性積層體、其製造方法及使用該透明導電性積層體之EL發光元件，而該透明導電性積層體係在透明基體之一邊的主要面上，在高氧氣濃度之氣氛下，利用濺鍍法，來形成一主要由銻及錫及氧所組成而比電阻在 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上並且非晶質的ITO膜，然後利用熱處理，在保持非晶質的狀態下，使該層非晶質ITO膜，來轉化成比電阻在 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下之透明導電層(ITO膜)。

本發明可以提供其具有良好之耐濕熱性及耐擦傷性的透明導電性積層體，特別是在使用該透明導電性積層體來作為電激發光之發光元件之透明電極之場合時，更具有可以顯著地抑制住連續發光時之亮度降低的效果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種透明導電性積層體，為在透明基體 (A) 之一邊之主要面上，形成有主要由銻及錫及氧所組成之非晶質之透明導電層 (B) 的透明導電性積層體，其特徵為：該透明導電層，在熱處理之後，也可以保持在非晶質狀態下。

2. 如申請專利範圍第 1 項之透明導電性積層體，其中透明導電層 (B) 其比電阻係在 1×10^{-2} ($\Omega \cdot \text{cm}$) 以上，並且在熱處理之後，也可以保持在非晶質狀態之下，而比電阻為 1×10^{-2} ($\Omega \cdot \text{cm}$) 以下。

3. 如申請專利範圍第 2 項之透明導電性積層體，其中透明導電層 (B) 具有 $20 (\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec})$ 以上之電子移動率，並且在熱處理之後，也還保持有非晶質狀態及 $20 (\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec})$ 以上之電子移動率。

4. 如申請專利範圍第 3 項之透明導電性積層體，其中係利用熱處理，來增加透明導電層 (B) 之電子密度。

5. 如申請專利範圍第 2 項之透明導電性積層體，其中透明導電層 (B)，係利用在高氧氣濃度氣氛下之濺鍍法所形成的。

6. 如申請專利範圍第 4 項之透明導電性積層體，其中透明導電層 (B)，係利用在高氧氣濃度氣氛下濺鍍法所形成的。

7. 如申請專利範圍第 5 項之透明導電性積層體，其中透明基體 (A) 係為透明之高分子成形物。

8. 如申請專利範圍第 6 項之透明導電性積層體，其中透明基體 (A) 係為透明之高分子成形物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

9. 如申請專利範圍第7項之透明導電性積層體，其中在透明基體(A)和透明導電層(B)之間，形成有金屬薄膜層。

10. 如申請專利範圍第8項之透明導電性積層體，其中在透明基體(A)和透明導電層(B)之間，形成有金屬薄膜層。

11. 一種透明導電性積層體，其中係具有將如申請專利範圍第2項之透明導電性積層體來進行熱處理而得到之非晶質並且顯示有 1×10^{-2} ($\Omega \cdot \text{cm}$)以下之比電阻的透明導電層。

12. 一種透明導電性積層體，其中係具有將如申請專利範圍第3項之透明導電性積層體來進行熱處理而得到之非晶質並且保持有 $20(\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec})$ 以上之電子移動率。

13. 一種透明導電性積層體，其中係具有將如申請專利範圍第4項之透明導電性積層體來進行熱處理而得到之非晶質並且可以增加電子密度之透明導電層。

14. 一種透明導電性積層體，其中係為將如申請專利範圍第5至第10項中任何一項之透明導電性積層體來進行熱處理而得到者。

15. 如申請專利範圍第11至13項中任何一項之透明導電性積層體，其中熱處理係為在大氣中、或者氮氣氣氛下、或者真空中， 80°C 以上及 180°C 以下之間的熱處理。

16. 如申請專利範圍第14項之透明導電性積層體，其中熱處理係為在大氣中、或者氮氣氣氛下、或者真空中、 80°C 以上及 180°C 以下之間的熱處理。

17. 一種電激發光之發光元件，係為在透明導電性積層

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

體之導電面上，按順序地形成其至少含有硫化鋅之發光層(C)及背面電極(D)之電激發光之發光元件，其中透明導電性積層體係為申請專利範圍第15項之透明導電性積層體。

18. 一種電激發光之發光元件，係為在透明導電性積層體之導電面上，按順序地形成其至少含有硫化鋅之發光層(C)及背面電極(D)之電激發光之發光元件，其中透明導電性積層體係為申請專利範圍第16項之透明導電性積層體。

19. 如申請專利範圍第17項之電激發光之發光元件，其中係以含有直流成份之電源，來進行驅動。

20. 如申請專利範圍第18項之電激發光之發光元件，其中係以含有直流成份之電源，來進行驅動。

21. 一種透明導電性積層體之製造方法，其係在製造如申請專利範圍第2項之透明導電性積層體時，利用其在高氧氣濃度之氣氛下之濺鍍法，來形成透明導電層(B)。

22. 一種透明導電性積層體之製造方法，其係在製造如申請專利範圍第11項之透明導電性積層體時，利用其在高氧氣濃度之氣氛下之濺鍍法，來形成透明導電層(B)。

23. 如申請專利範圍第22項之透明導電性積層體之製造方法，其中熱處理係為在大氣中、或者氮氣氣氛下、或者真空中、80℃以上至180℃以下之間的熱處理。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

長
訂
線

2

391150

圖 1

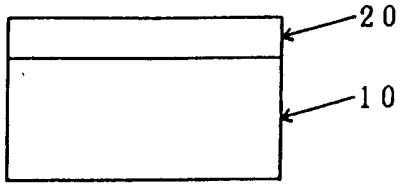
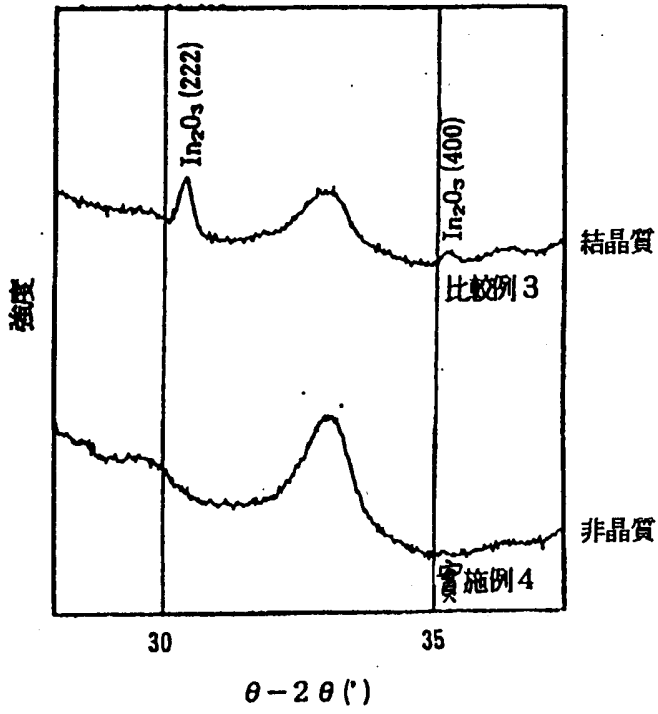


圖 2



391150

圖3

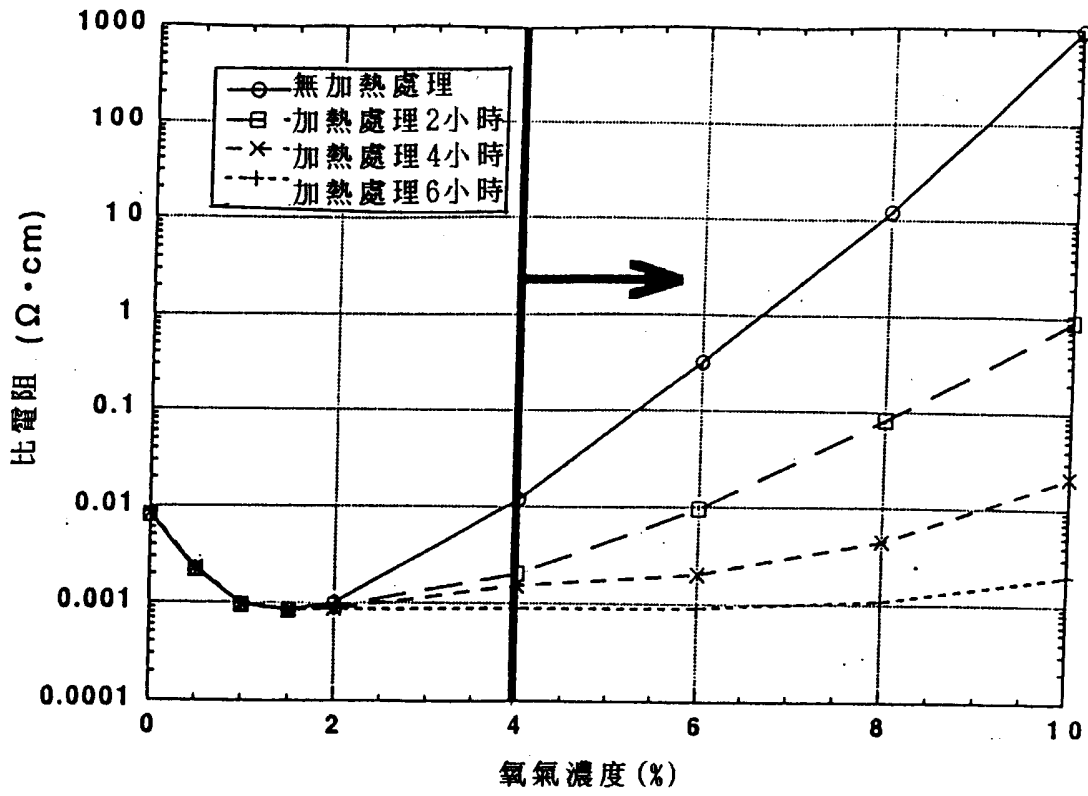


圖4

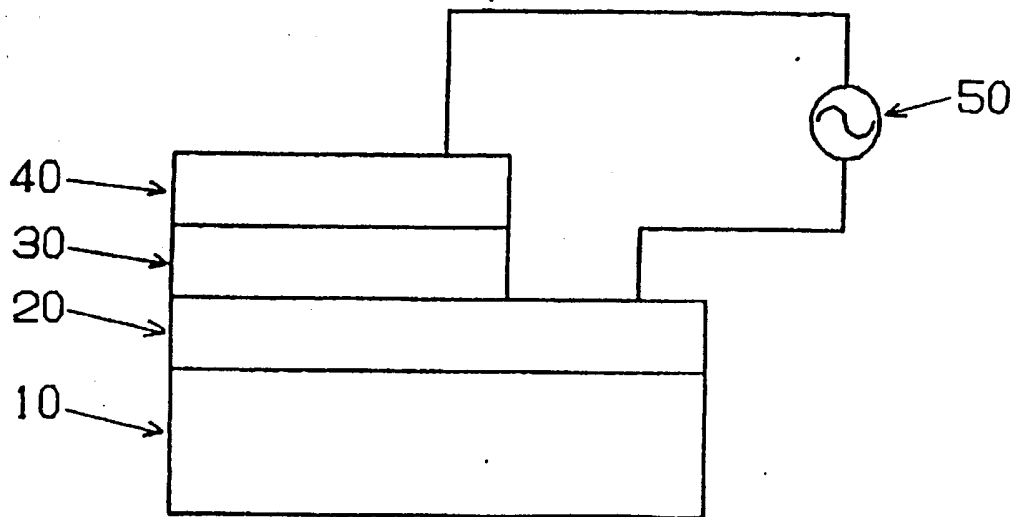


圖5

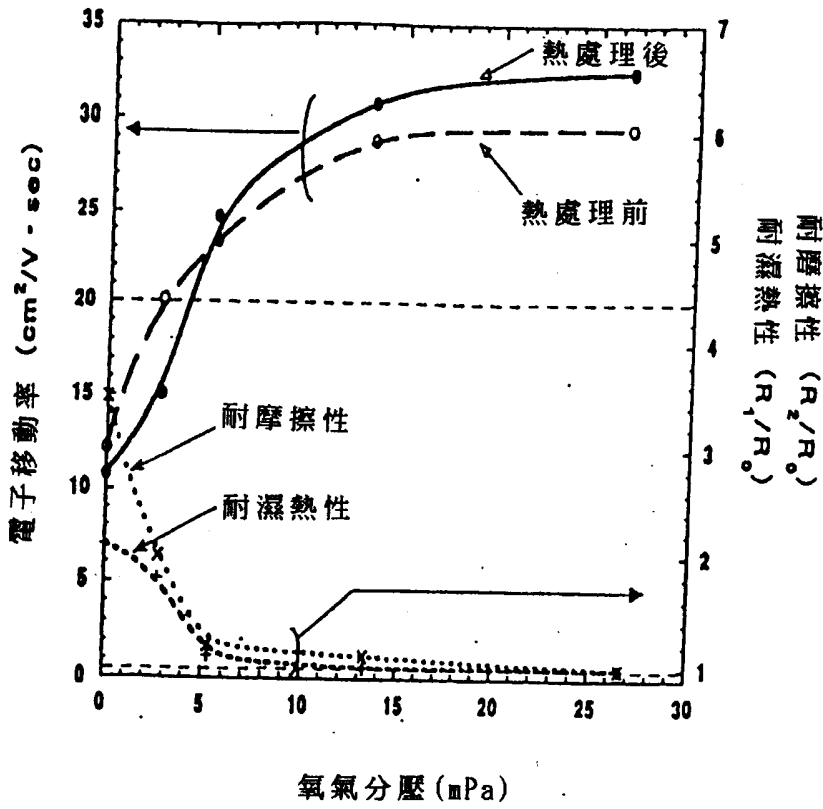


圖6

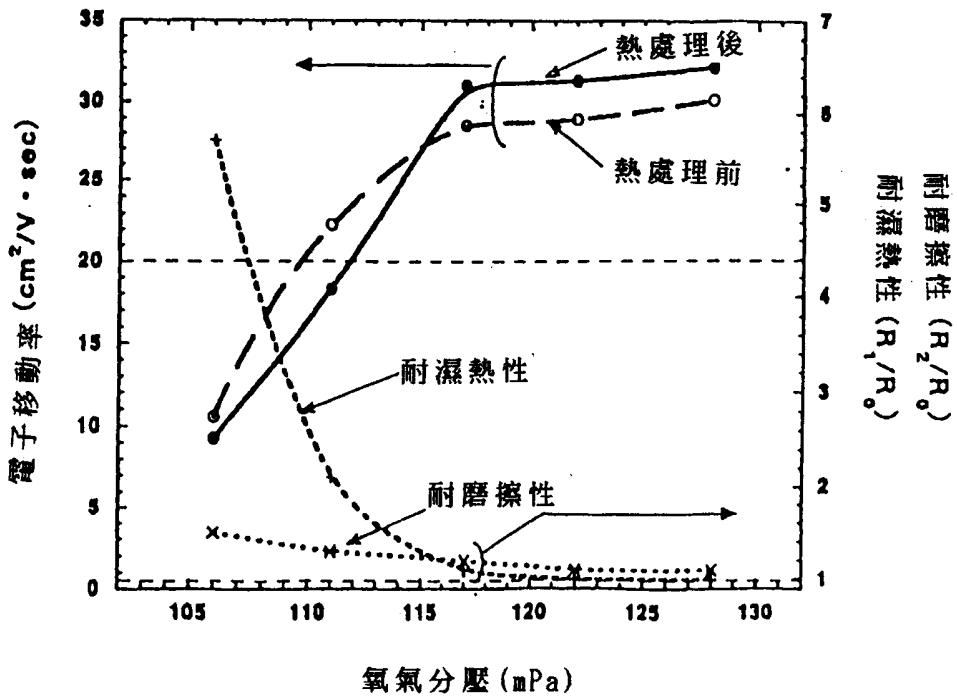


圖7

