(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

7 2

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局

(43) 国際公開日 2011 年 3 月 24 日 (24.03.2011)



(10) 国際公開番号 W O 2011/034143 A 1

(51) 国際特許分類:

H01B 5/14 (2006.01) C23C 14/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP20 10/066077

(22) 国際出願日: 2010年9月16日(16.09.2010)

(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 2009-216259 2009年9月17日(17.09.2009) JP

- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):三洋電機株式会社 (SANYO Electric Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 Osaka (JP).
- () 発明者 ;および
- () 発明者/出願人 (米国についてのみ):藤嶋 大介 (FUJISHIMA Daisuke) [JP/JP]; 〒5708677 大阪肘守 口市京阪本通2丁目5番5号三洋電機株式会 社内 Osaka (JP).

- (74) 代理人:▲角▼谷 浩 (KADOYA Hiroshi); 〒 5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka (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、AO、AT、AU、AZ、BA、BB、BG、BH、BR、BW、BY、BZ、CA、CH、CL、CN、CO、CR、CU、CZ、DE、DK、DM、DO、DZ、EC、EE、EG、ES、FI、GB、GD、GE、GH、GM、GT、HN、HR、HU、ID、IL、IN、IS、JP、KE、KG、KM、KN、KP、KR、KZ、LA、LC、LK、LR、LS、LT、LU、LY、MA、MD、ME、MG、MK、MN、MW、MX、MY、ML、NA、NG、NI、NO、NZ、OM、PE、PG、PH、PL、PT、RO、RS、RU、SC、SD、SE、SG、SK、SL、SM、ST、SV、SY、TH、TJ、TM、TN、TR、TT、TZ、UA、UG、US、UZ、VC、VN、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肯^: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, 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), ョーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

[続葉有]

(54) Title: TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND DEVICE COMPRISING SAME

(54) 発明の名称 :透明導電膜及びこれを備えた装置

[0 2]

		AA	BB J	n cc	DD	EE	FF	GG
		焼結体	基体	セリウム濃度 [atoms/cm³]	水素含有量	比抵抗 [Ωcm]	キャリア移動度 [cm²/Vs]	キャリア密度 [cm ⁻³]
нн	実施例1	CeO ₂ (1wt%)	(111)Si基板	2.4 × 10 ²⁰	LL 多	2.50×10^{-4}	95.5	2.59×10^{20}
нн	実施例2	CeO ₂ (2wt%)	(j11)Si基板	4.8 × 10 ²⁰	LL多	2.12×10^{-4}	100.5	2.93 × 10 ²⁰
нн	実施例3	CeO ₂ (3wt%)	(111)Si基板	8.0 × 10 ²⁰	LL多	1.95 × 10 ⁻⁴	112.5	2.84×10^{20}
нн	実施例4	CeO ₂ (5wt%)	(111)Si基板	1.2 × 10 ²¹	LL 多	2.29×10^{-4}	90.9	3.00 × 10 ²⁰
нн	実施例5	CeO ₂ (1wt%)	ガラス基板	2.4 × 10 ²⁰	LL多	2.35 × 10 ⁻⁴	104.4	2.55 × 10 ²⁰
нн	実施例6	CeO ₂ (3wt%)	ガラス基板	8.0 × 10 ²⁰	LL多	1.84 × 10 ⁻⁴	117.9	2.88 × 10 ²⁰
нн	実施例7	CeO ₂ (5wt%)	ガラス基板	1.2 × 10 ²¹	LL多	2.15 × 10 ⁻⁴	87.5	3.32×10^{20}
- "[比較例1	CeO ₂ (7wt%)	(111)Si基板	1.6 × 10 ²¹	LL多	1.14 × 10 ⁻³	23.2	2.35 × 10 ²⁰
- II [比較例2	CeO ₂ (10wt%)	(111)Si基板	2.2 × 10 ²¹	LL多	1.57 × 10 ⁻³	21.5	1.85 × 10 ²⁰
п[比較例3	CeO ₂ (7wt%)	ガラス基板	1.6 × 10 ²¹	LL多	3.31×10^{-4}	60.4	3.12 × 10 ²⁰
ıı[比較例4	GeO ₂ (10wt%)	ガラス基板	2.2 × 10 ²¹	LL多	2.10×10^{-3}	15.4	1.92 × 10 ²⁰
- 11	比較例5	CeO ₂ (3wt%)	(111)Si基板	8.0 × 10 ²⁰	MM 小	3.79 × 10 ⁻⁴	59.2	2.78 × 10 ²⁰
]۱۱	比較例6	CeO ₂ (5wt%)	(111)Si基板	1.2 × 10 ²¹	MM少	3.51 × 10 ⁻⁴	63.9	2.78 × 10 ²⁰
"[比較例7	CeO ₂ (10wt%)	(11i)si基板	2.2 × 10 ²¹	MM 少	4.72 × 10 ⁻⁴	61.5	2.15 × 10 ²⁰
n[比較例8	SnO ₂ (1wt%)	(111)Si基板	_	LL 多	2.95 × 10 ⁻⁴	48.6	4.36 × 10 ²⁰
u[比較例9	SnO₂(1wt%)	ガラス基板		LL 多	2.60 × 10 ⁻⁴	53.6	4.47 × 10 ²⁰
11[比較例10	SnO ₂ (1wt%)	(111)Si基板	_	MM 少	4.71 × 10 ⁻⁴	42.2	3.14 × 10 ²⁰

KK

AA SINTERED BODY

BB BASE

CC CERIUM CONCENTRATION

DD HYDROGEN CONTENT

EE RESISTIVITY
FF CARRIER MOBILITY

GG CARRIER DENSITY

HH EXAMPLE

II COMPARATIVE EXAMPLE

JJ (111) SI SUBSTRATE KK GLASS SUBSTRATE

LL HIGH

RIER MOBILITY LL

(57) Abstract: Disclosed are: a transparent conductive iilm which exhibits low light absorption on the long wavelength side, while having good carrier mobility and lower electrical resistivity; and a device which comprises the transparent conductive film. Specifically disclosed is a transparent conductive film (2), which contains indium oxide that contains hydrogen and cerium, and which is substantially composed of a polycrystalline structure. The transparent conductive film (2) has a resistivity of $3.4 \times 10^{\circ}$ $\Omega \cdot cm$.



43

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, 添付公開書類:

SN · T D · TG)

_ 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発 明 の 名 称 : 透 明 導 電 膜 及 び これ を 備 え た 装 置 技 術 分 野

[0001] 本発明は、透明導電膜及びこれを備えた装置に関する。

背景技術

- [0002] 従来より、液晶ディスプレイ装置、有機エレクトロルミネッセンス装置等の画像表示装置、薄膜太陽電池、色素增感太陽電池等の太陽電池装置、電子部品等の各種装置に透明導電膜が使用されている。
- [0003] 斯かる透明導電膜は、電気抵抗が小さいことが望ましい。従来、透明導電膜としては、錫 (S n) を含有する酸化インジウム (I T O)からなる透明導電膜や酸化亜鉛 (Z n O) からなる透明導電膜等が知られている。酸化インジゥムを主成分とする透明導電膜としては、I T O からなる透明導電膜の他、例えば、スパッタリング法によるセリウム (C e) を添加した酸化インジゥムからなる透明導電膜が開示されている 例えば、特許文献 1 参照)。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1:特開平8_260134号公報

発明の概要

発明が解決しょうとする課題

- [0005] しかしながら、セリウムが添加された酸化インジウムからなる透明導電膜は、長波長側の光吸収が少なく、良好なキャリア移動度にし、電気抵抗をより低くすることが困難であるという問題がある。
- [0006] 本発明は、上記の点を鑑みなされたものであり、長波長側の光吸収が少なく、良好なキャリア移動度にし、電気抵抗をより低くすることが可能な透明 導電膜及びこれを備えた装置を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一局面に係る透明導電膜は、水素及びセリゥムを含有する酸化ィ

ンジゥムを含み、実質的に多結晶構造からなる透明導電膜であって、比抵抗が3. 4 × 1 0 _ ⁴ Ω • c m 以下である。

- [0008] 本発明によれば、水素及びセリウムを含有する酸化インジウムを含み、実質的に多結晶構造からなる透明導電膜であって、比抵抗が3.4×10_4Ω・cm以下であるので、長波長側の光吸収が少なく、キャリア移動度を良好にでき、電気抵抗をより低くすることができる。
- [0009] 従って、液晶ディスプレイ装置、有機エレクトロルミネッセンス装置等の画像表示装置、結晶太陽電池、薄膜太陽電池、色素增感太陽電池等の太陽電池装置、電子部品等に適用した場合、これら装置の特性を向上できる。

発明の効果

[001 0] 長波長側の光吸収が少なく、良好なキャリア移動度にし、電気抵抗をより低くすることが可能な透明導電膜及びこれを備えた装置を提供できる。 図面の簡単な説明

[001 1] [図1] 図 1 は本発明の一実施形態に係る透明導電膜の断面図である。

[図2] 本発明の一実施形態に係る実施例 1 〜実施例 7 及び比較例 1〜比較例 1 0 の膜作製に用いた焼結体、基体の種類、透明導電膜中のセリウム (Ce) 含有量及び水素含有量、透明導電膜の比抵抗、キャリア移動度及びキャリア密度を示す図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る実施例及び比較例にかかる透明導電膜のセリゥム (Ce) 濃度と比抵抗の関係を示す図である。

[図4] 本発明の一実施形態に係る実施例及び比較例にかかる透明導電膜のセリウム (Ce) 濃度とキャリア移動度の関係を示す図である。

[図5] 本発明の一実施形態に係る実施例及び比較例にかかる透明導電膜のセリゥム (Ce) 濃度とキャリア密度の関係を示す図である。

発明を実施するための形態

- [001 2] 以下、本発明の実施の形態に係る透明導電膜について図を用いて説明する
- [0013] 1は、ガラス基板、多結晶シリコン基板、単結晶シリコン基板、及び実質

的に真性な i 型アモルファスシリコン層及び p 型アモルファスシリコン層をこの順序で備えてなる上表面が該 P 型アモルファスシリコン層である単結 晶シリコン基板等の基体であり、2 は前記基体 1 上に形成された透明導電膜である。

- [001 4] 透明導電膜 2 は、水素 (H) を含有すると共に、セリウム (Ce) を含有する主成分が酸化インジウムからなる膜である。即ち、上記透明導電膜 2 は、水素 (H) 、セリウム (Ce) 、In (インジウム)及び酸素 (O) を含有し、不純物として水素 (H) 及びセリウム (Ce) がドープされた酸化インジゥム (In 203) からなる。
- [001 5] また、透明導電膜 2 は、実質的に多結晶構造からなり、且つ基体上を覆い つくすように立ってなる多数の柱状構造からなり、極めて少ないが、非晶質 部分を有する。
- [001 6] 透明導電膜 2 の水素 (H) の含有量は、 1 . 0 x l 0 2 1 a t o m s / c m 3 以上が好ましく、 1 0 2 1 a t o m s / c m 3 のオーダーがより好ましい。水素の含有量は、透明導電膜 2 の膜厚方向における中間位置の含有量の値であり、透明導電膜 2 の両表面近傍を除いての平均含有量に略相当する。透明導電膜 2 の水素の含有濃度は、両表面近傍を除いて基体 1 側の方が膜表面側より含有濃度が大きくなるのが好ましく、基体 1 側に向かって徐々に大きくなる構成がより好ましい。
- [001 7] 透明導電膜 2 の比抵抗は、3 . 4 X 1 0 _ 4 Ω c m 以下である。透明導電膜 2 の比抵抗は小さいほどよいが、3 . 4 X 1 0 _ 4 Ω c m 以下 1 . 0 x 1 0 4 Ω c m 以上であってもよい。
- [001 8] 透明導電膜 2 のセ リウム (C e) の含有量は、 1 . 0 x 1 0 ² 。 a t o m s / c m ³以上 1 . 4 X 1 0 ² ¹ a t o m s / c m ³以下が望ましく、好ましくは 2 . 4 X 1 0 ² ⁰ a t o m s / c m ³以上 1 . 2 x 1 0 ² ¹ a t o m s / c m ³以下、より好ましくは 4 . 8 X 1 0 ² ⁰ a t o m s / c m ³以上 1 . 1 x 1 0 ² ¹ a t o m s / c m ³以下、更に好ましくは 7 . 5 x 1 0 ² ⁰ a t o m s / c m ³以上 1 . 0 x 1 0 ² ° a t o m s / c m ³以上 1 . 0 x 1 0 2 ° a t o m s / c m ³以上 1 . 0 x 1 0 2 ° a t o m s / c m ³以上 1 . 0 x 1 0 2 ° a t o m s / c m ³以上 1 . 0 x 1 0 2 ° a t o m s / c m ³以上 1 . 0 x 1 0 2 ° a t o m s / c m ³以上 1 . 0 x 1 0 2 ° a t o m s / c m ³以上 1 . 0 x 1 0 2 ° a t o m s / c m ³以上 1 . 0 x 1 0 2 ° a t o m s / c m ³以上 1 . 0 x 1 0 2 ° a t o m s / c m ³以上 1 . 0 x 1 0 2 ° a t o m s / c m ³以上 1 . 0 x 1 0 2 ° a t o m s / c m ³以上 1 . 0 x 1 0 2 ° a t o m s / c m ³以上 1 . 0 x 1 0 2 ° a t o m s / c m ³以上 1 . 0 x

c m 3以上 8 . 5 X 1 0 20 a t o m s / c m 3以下である。

- [0019] 以下に本実施形態に係る透明導電膜の製造方法を説明する。
- [0020] まず、洗浄することにより表面の不純物を除去した基体 1 を準備する。
- [0021] なお、上記基体 1 が、 n 型単結晶シリコン基板上に実質的に真性な i 型アモルファスシリコン層及び P 型アモルファスシリコン層をこの順序で形成 してなる基体である場合は、 n 型単結晶シリコン基板を洗浄することにより不純物を除去した後、例えば、 R F プラズマ C V D 法を用いて、周波数 :約 1 3 . 5 6 M H z 、形成温度 :約 1 0 0 ℃〜約 3 0 0 ℃、反応圧力 :約 5 P a 〜約 1 0 0 P a 、 R F パワー :約 1 m W / c m ² 〜約 5 0 O m W / c m ² の条件で、 n 型単結晶シリコン基板上に、上記 i 型アモルファスシリコン層および上記 p 型アモルファスシリコン層をこの順で形成し、その後、再度洗浄を行った。
- [0022] 次に、イオンプレーティング法を用いて、Arと02の混合ガス及び水蒸気の雰囲気中および室温下で、基体1上に、不純物として水素 (H) 及びセリゥム (Ce) を含有する酸化インジウムからなる透明導電膜を形成する。ここで、材料源として、ドーピング用の酸化セリウム (Ce02) 粉末を所定量含む In203粉末の焼結体を用いた。この場合、酸化セリウム (Ce02) 粉末の含有量を変えた焼結体を用いることにより、上記透明導電膜中のセリゥム (Ce) 量を変化させることができる。
- [0023] 次に、上記透明導電膜を、結晶化を進めるため、例えば、約200℃で1時間程度アニール し、透明導電膜2を作製する。なお、各種装置を製造する際には、製造工程でアニール処理を兼ねる場合は、当該アニール工程を別に設けなくともよい。
- [0024] 本実施形態の透明導電膜 2 は、後方散乱電子回折 (E B S D) 、透過型電子顕微鏡 (T E M) 及び X 線回折 (X R D) の測定結果から、実質的に多結晶構造を有する柱状構造からなり、極めて少ないが、非晶質部分を有することが判った。
- [0025] 図2は、本実施形態に係る実施例1〜実施例7及び比較例1〜比較例10025

膜作製に用いた焼結体中の酸化セリウム (CeO₂)量、基体の種類、透明導電膜中のセリウム (Ce)含有量及び水素含有量、透明導電膜の比抵抗、キャリア移動度及びキャリア密度を示す図である。尚、透明導電膜中のCeの量はラザフォート後方散乱分析法 (RBS)を用いて測定した。また、透明導電膜中の水素の量は水素前方散乱分析法 (HFS)を用いて測定した。

- [0026] 図中、水素含有量の欄において 多」は、透明導電膜中の水素 (H) 量が約2.Ox 10²¹atoms/cm、 少」は9.Ox 10²⁰atoms/cm³であり、基体の欄の 「(1 1 1) Si基板」は、n型単結晶シリコン基板上に層厚約5nmの実質的に真性なi型アモルファスシリコン層及び層厚約5nmのp型アモルファスシリコン層をこの順序で備えてなる基体を意味する。
- [0027] 比較例1〜10は、焼結体、水蒸気の量以外は、本実施形態の製造方法と同様の方法で作製した。なお、比較例1〜7は、水素 (H)及びセリウム (Ce)を含有する主成分が酸化インジウムからなる透明導電膜、比較例8〜比較例10の透明導電膜は、水素 (H)及び錫 (Sn)を含有する主成分が酸化インジウムからなる透明導電膜である。
- [0028] 図3は、上記実施例1〜実施例7の透明導電膜2及び比較例1〜10の透明 導電膜の比抵抗と該透明導電膜中のセリウム (Ce)の量との関係を示す図 にしたものである。ここで、図中、実線は透明導電膜中の水素 (H)量が2. 0 × 10²¹atoms/cm³のものであり、点線は透明導電膜中の水素 (H))量が9.0×10²⁰atoms/cm³のものである。尚、比抵抗は、ホール 効果測定装置を用いてファン・デル・バウ法で測定した。
- [0029] 図2及び図3から、透明導電膜のセリウム (Ce) の含有量が1.0 x 1 0 ²⁰ a t o m s / c m ³以上1.4 x 10 ²¹ a t o m s / c m ³以下の範囲では、透明導電膜中の水素 (H) 量力②.0 X 10 ²¹ a t o m s / c m ³の10 ²¹ a t o m s / c m ³のオーダーの場合、透明導電膜中の水素 (H) 量が9.0 x 1 0 ²⁰ a t o m s / c m ³の10 ²。a t o m s / c m ³のオーダーの場合に比べ、比抵抗が小さく、3.4 X 10 -⁴Ω・c m 以下であることがわかる。

- [0030] 更に、透明導電膜中の水素 (H) 量力& . 0 × 1 0 ²¹ a t o m s / c m ³の 1 0 ²¹ a t o m s / c m ³のオーダーの場合、透明導電膜のセリウム (C e) の含有量が2. 4 × 1 0 ²。a t o m s / c m ³以上1. 2 × I 0 ²¹ a t o m s / c m ³以下の範囲で比抵抗が2. 5 × 1 0 ⁻⁴ Ω ・ c m 以下と小さくより望ましく、4. 8 × 1 0 ²⁰ a t o m s / c m ³以上1. I × I 0 ²¹ a t o m s / c m ³以下の範囲で比抵抗が2. 2 × 1 0 ⁻⁴ Ω ・ c m 以下と小さくより好ましく、7. 5 × 1 0 ²⁰ a t o m s / c m ³以上1. O × 1 O ²¹ a t o m s / c m ³以下の範囲で比抵抗が2. 2 × 1 0 ⁻⁴ Ω ・ c m 以下と小さくより好ましく、7. 5 × 1 0 ²⁰ a t o m s / c m ³以下の範囲が更に好ましく、特に7・5 × 1 0 ²。a t o m s / c m ³以上8. 5 × 1 0 ² 0 a t o m s / c m ³以下がよいことが判る。
- [0031] 図4 は、上記実施例 1 〜実施例 7 の透明導電膜 2 及び比較例 1 〜比較例 1 0 の透明導電膜のキャリア移動度と膜中のセリウム (Ce) の量との関係を示す図である。図中、実線は透明導電膜中の水素 (H) 量が 2 . 0 × 1 0 ^{2 1} a t o m s / c m ³ のものであり、点線は透明導電膜中の水素 (H) 量が 9 . 0 × 1 0 ^{2 0} a t o m s / c m ³ のものである。尚、キャリア移動度は、ホール効果測定装置を用いて測定した。
- [0032] キャリア移動度は、その値が大きいほど、比抵抗を減少させ、デバイスの電極としての特性が良好になるので、キヤリア移動度は高い方が好ましい。
- [0033] 図2及び図4から、透明導電膜のセリウム (Ce)の含有量が1.0 x 1 0 ²⁰ a t o m s / c m ³以上1.4 x 10 ²¹ a t o m s / c m ³以下の範囲では、透明導電膜中の水素 (H)量力& .0 X 10 ²¹ a t o m s / c m ³の 10 ²¹ a t o m s / c m ³のオーダーの場合、透明導電膜中の水素 (H)量が9.0 x 1 0 ²⁰ a t o m s / c m ³の10 ²。a t o m s / c m ³のオーダーの場合に比べ、キャリア移動度が大きく、70 c m ²/ V s 以上と大きいことが判る。
- [0034] 更に、透明導電膜中の水素 (H) 量力 2.0 X 1 0 21 a t o m s / c m 3の 1 0 21 a t o m s / c m 3のオーダーの場合、透明導電膜のセリウム (C e) の含有量が 1.0 X 1 0 2 a t o m s / c m 3以上 1.2 x I 0 21 a t o m s / c m 3以下の範囲でキャリア移動度が約 9 0 c m 2 / V s 以上となり望ましく、2 .4 X 1 0 20 a t o m s / c m 3以上 1.1 X 1 0 21 a t o m s / c m 3以下の

範囲が好ましく、4.8 x 1 0 2 。a t o m s / c m 3 以上 1.0 x 1 0 2 1 a t o m s / c m 3 以下の範囲がより好ましく、特に 7.5 x 1 0 2 0 a t o n s / c m 3 以上 8.5 X 1 0 2 。a t o m s / c m 3 以下がよいことが判る。

- [0035] 上述の上記透明導電膜の比抵抗及びキヤリア移動度の観点から、透明導電膜のセリウム (Ce) の含有量は1.0 X 10²。a t 0 m 3/c m³以上1.4 X 10²¹a t o m s/c m³以下が望ましく、好ましくは2.4 x 10²⁰a t o m s/c m³以上1.1 X 10²¹a t o m s/c m³以下、より好ましくは4.8 X 10²⁰a t o m s/c m³以上1.0 x 10²¹a t o m s/c m³以下、 更に好ましくは7.5 x 10²。a t o m s/c m³以上8.5 x 10²⁰a t o m s/c m³以下であることが判る。
- [0036] 図 5 は、上記実施例 1 〜実施例 7 の透明導電膜 2 及び比較例 1 〜比較例 1 0 の透明導電膜のキャリア密度と膜中のセリウム (Ce) の量との関係を示す 図である。図中、実線は透明導電膜中の水素 (H) 量が 2 . 0 × 1 0 ^{2 1} a t o m s / c m ³ のものであり、点線は透明導電膜中の水素 (H) 量が 9 . 0 × 1 0 ²。a t o m s / c m ³ のものである。尚、キャリア密度は、ホール効果測定装置を用いて測定した。
- [0037] キャリア密度は、その値が大きいほど、長波長側の光を吸収し、また、キャリア自身が散乱要因になるため、結果としてキアリア移動度を減少させてしまうため、比抵抗が同じであれば、キャリア密度は小さい方が望ましい。ただし、キャリア密度が低くなりすぎると、膜中の粒界散乱が増加し、結果として移動度を減少させてしまうため、ある一定の範囲にあることが望ましい。
- [0038] 図2及び図5から、透明導電膜のセリウム (Ce) の含有量が1.0 x 1 0 ²⁰ a t o m s / c m ³以上2.0 x 1 0 ²¹ a t o m s / c m ³以下の範囲においては、キャリア密度が2・0 X 1 0 ² 。c m ³以上3.5 x I 0 ² 。c m ³以下であり、良好な範囲であるが、当該範囲の中、該透明導電膜のセリウム (Ce) の含有量は、より高濃度側またはより低濃度側がよりよいことが判る

- [0039] なお、図2〜図4から、水素 (H) 及び錫 (S n) を含有する主成分が酸化インジウムからなる透明導電膜である比較例8〜比較例10は、比抵抗は小さいものの、キャリア移動度は60cm²/Vs未満であり、水素含有量が10²¹atoms/cm³のオーダーである水素 (H) 及びセリウム (C e)を含有する主成分が酸化インジウムからなる透明導電膜の方が好ましいことが判る。
- [0040] 本発明にかかる透明導電膜は、液晶ディスプレイ装置、有機エレクトロルミネッセンス装置等の画像表示装置、結晶太陽電池、薄膜太陽電池、色素増感太陽電池等の太陽電池、電子部品等に適宜使用できる。
- [0041] 例えば、ガラス基板上に、テクスチャー構造を有する透明導電膜、一導電型アモルファスシリコン層、実質的に真性な i 型アモルファスシリコン層、該一導電型とは逆導電型のアモルファスシリコン層及び透明導電膜がこの順序に形成された薄膜太陽電池の透明導電膜に適用してもよい。

産業上の利用可能性

[0042] 長波長側の光吸収が少なく、良好なキャリア移動度を有し、電気抵抗をより低くすることが可能な透明導電膜及びこれを備えた装置を提供することができるので、液晶ディスプレイ装置、有機エレクトロルミネッセンス装置等の画像表示装置、結晶太陽電池、薄膜太陽電池、色素增感太陽電池等の太陽電池、電子部品等の分野において利用できる。

符号の説明

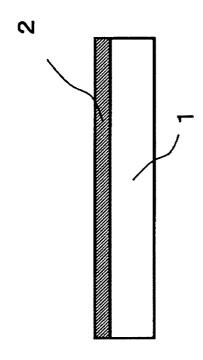
- [0043] 1 基体
 - 2 透明導電膜

請求の範囲

- 「請求項1」 水素及びセリウムを含有する酸化インジウムを含み、実質的に多結 晶構造からなる透明導電膜であって、比抵抗が3.4x10_4Ω・ c m 以下であることを特徴とする透明導電膜。
- [請求項2] 前記セリウムの含有量は、1.0 × 10²。a t o m s / c m³以上
 1.4 × 10²¹a t o m s / c m³以下であることを特徴とする請求項1記載の透明導電膜。
- [請求項3]前記水素の含有量は、10²¹a t o m s / c m³のオーダーであることを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜。
- [請求項4] 請求項1乃至3のいずれかに記載の透明導電膜を用いたことを特徴とする装置。
- [請求項5] 請求項1乃至3のいずれかの透明導電膜を用いたことを特徴とする 太陽電池。

WO 2011/034143 1/5 PCT/JP2010/066077

[図1]



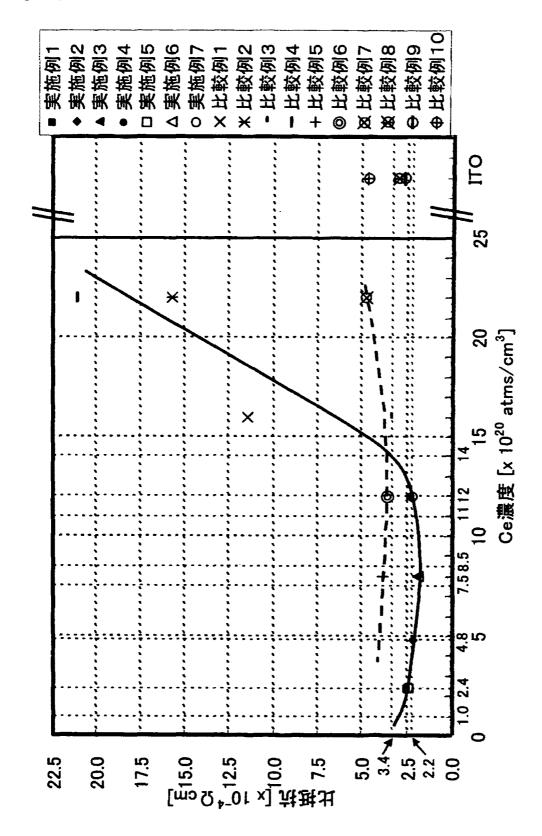
WO 2011/034143 2/5 PCT/JP2010/066077

[図2]

	集結体	幕体	セリウム濃度 [atoms/cm³]	水素含有量	比据抗 [Qcm]	キャリア移動度 キャリア密度 [cm²/Vs] [cm ⁻³]	キャリア密度 [cm ⁻³]
実施例1	CeO ₂ (1wt%)	(111)Si基板	2.4×10^{20}	₩	2.50×10^{-4}	95.5	2.59×10^{20}
実施例2	CeO ₂ (2wt%)	(111)Si基板	4.8×10^{20}	簽	2.12×10^{-4}	100.5	2.93×10^{20}
実施例3	CeO ₂ (3wt%)	(111)Si基板	8.0×10^{20}	æ	1.95×10^{-4}	112.5	2.84×10^{20}
実施例4	CeO ₂ (5wt%)	(111)Si基板	1.2×10^{21}	W	2.29×10^{-4}	90.9	3.00×10^{20}
実施例5	CeO ₂ (1wt%)	ガラス基板	2.4×10^{20}	W	2.35×10^{-4}	104.4	2.55×10^{20}
実施例6	CeO ₂ (3wt%)	ガラス基板	8.0×10^{20}	æ	1.84×10^{-4}	117.9	2.88×10^{20}
実施例7	$CeO_2(5wt\%)$	ガラス基板	1.2×10^{21}	₩	2.15×10^{-4}	87.5	3.32×10^{20}
比較例1	CeO ₂ (7wt%)	(111)Si基板	1.6×10^{21}	38	1.14×10^{-3}	23.2	2.35×10^{20}
比較例2	CeO ₂ (10wt%)	(111)Si基板	2.2×10^{21}	₩	1.57×10^{-3}	21.5	1.85×10^{20}
比較例3	CeO ₂ (7wt%)	ガラス基板	1.6×10^{21}	33	3.31×10^{-4}	60.4	3.12×10^{20}
比較例4	CeO ₂ (10wt%)	ガラス基板	2.2×10^{21}	æ	2.10×10^{-3}	15.4	1.92×10^{20}
比較例5	CeO ₂ (3wt%)	(111)Si基板	8.0×10^{20}	介	3.79×10^{-4}	59.2	2.78×10^{20}
比較例6	CeO ₂ (5wt%)	(111)Si基板	1.2×10^{21}	少	3.51×10^{-4}	63.9	2.78×10^{20}
比較例7	CeO ₂ (10wt%)	(111)Si基板	2.2×10^{21}	令	4.72×10^{-4}	61.5	2.15×10^{20}
比較例8	SnO ₂ (1wt%)	(111)Si基板		¥	2.95×10^{-4}	48.6	4.36×10^{20}
比較例9	$SnO_2(1wt\%)$	ガラス基板		*	2.60×10^{-4}	53.6	4.47×10^{20}
比較例10	SnO ₂ (1wt%)	(111)Si基板		∌	4.71×10^{-4}	42.2	3.14×10^{20}

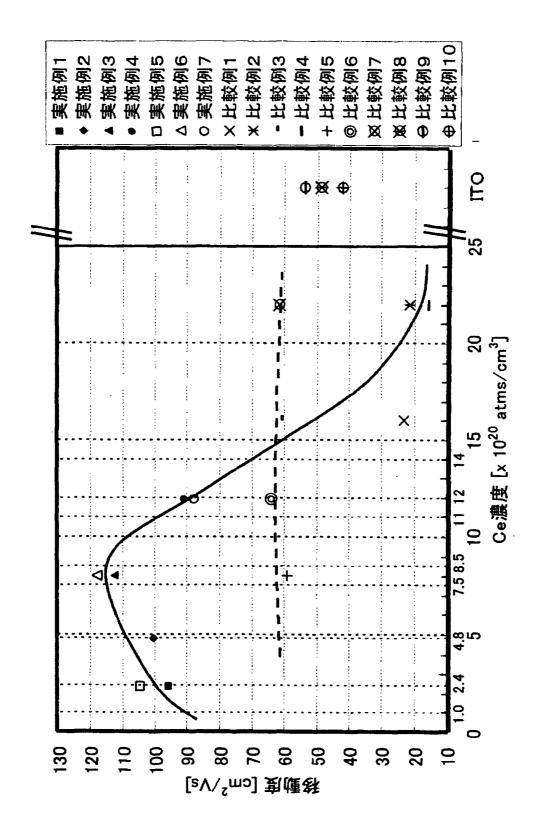
WO 2011/034143 PCT/JP2010/066077

[図3]



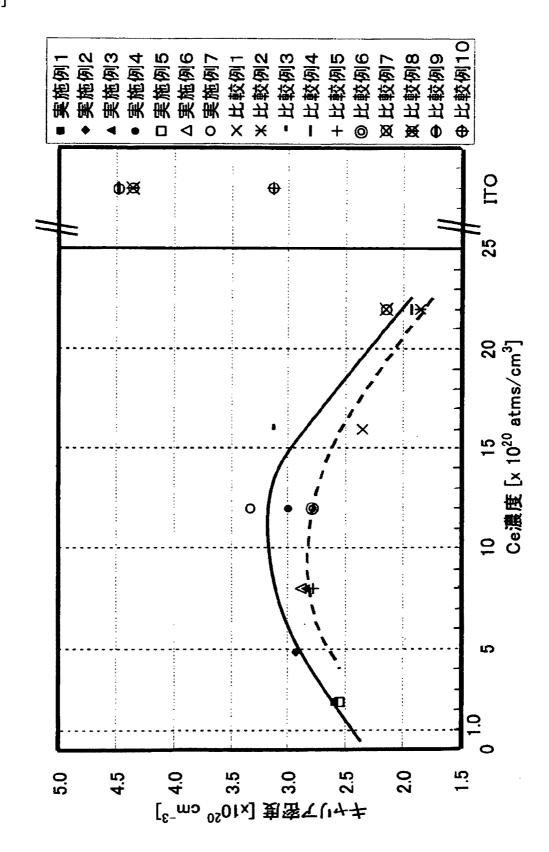
差替え用紙 (規則26)

[図4]



差替え用紙 (規則26)

[図5]



差替え用紙 (規則26)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2010/066077

	ATION OF SUBJECT MATTER 2006.01);, C23C14/08(2006.01);			
According to Inte	ernational Patent Classification (IPC) or to both national	I classification and IPC		
B. FIELDS SE	ARCHED			
	entation searched (classification system followed by cla	assification symbols)		
Jitsuyo	searched other than minimum documentation to the exte Shinan Koho 1922-1 996 Jits suyo Shinan Koho 1 971-2010 Tor	uyo Shinan Toroku Koho	e fields searched 1996-2010 1994-2010	
Electronic data b	ase consulted during the international search (name of o	data base and, where practicable, search te	erms used)	
C. DOCUMENT	S CONSIDERED TO BE RELEVANT		T	
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
А	JP 3-43911 $^{ ext{A}}$ (Sho $^{ ext{Wa}}$ Denko Kabi 2.5 February 1991 (2.5.02.1991) claims ($^{ ext{F}}$ a m i I y $^{ ext{:}}$ none)	, ,	1-5	
А	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Mini ng Co., Ltd.),	1-5	
А	WO 2005/062678 AI (I demit su 07 July 2005 (07.07.2005), claims 3, 5, 6; table 2 & US 2007/0103055 AI & EP	Kosan Co., Ltd.),	1-5	
× Further do	cuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.		
"A" document d	gories of cited documents: efining the general state of the art which is not considered cular relevance	"T" later document published after the into date and not in conflict with the application the principle or theory underlying tile is	ation but cited to understand	
filing date	cation or patent but published on or after the international	"X" document of particular relevance; the considered novel or cannot be considered.	dered to involve an inventive	
cited to esta	which may throw doubts on priority claim(s) or which is ablish the publication date of another citation or other on (as specified)	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		
"P" document pr	oferring to an oral disclosure, use, exhibnion or other means ublished prior to the international filing date but later than date claimed	combined with one or more other such being obvious to a person skilled in the "&" document member of the same patent	r such documents, such combination in the art	
Date of the actua	ol completion of the international search	Date of mailing of the international sea 0 7 De cember , 2 0 1 0	•	
•	g address of the ISA/ s e Patent Office	Authorized officer		
•	o e i aleili O i i i O e	Telephone No.		
_Facsimile No		L i diopriorio 140.		

International application No.
PCT/JP2010/066077

C (Continuation).	DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	1
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
А	JP 9-150477 A (I demi t su Kosan Co., Ltd .), 10 June 1997 (10.06.1997), example 6; tabl es 1, 2 & WO 1997/001853 AI	1-5
A	<code>JP 2002-313141</code> \mathbb{A} (Toyobo Co., Ltd .), 25 Octobe r 2002 (25.10.2002), claims 1, 2; tabl e 1 (<code>Family:none</code>)	1-5
Α	JP 9-123337 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 13 May 1997 (13.05.1997), & JP 9-183181 A & JP 9-230806 A & JP 2003-154598 A & US 5667853 A & EP 733931 A2	1-5
Α	JP 2004-247220 A (Toppan Pri nt ing Co., Ltd.), 02 Septembe r 2004 (02.09.2004), paragraph s [0027], [0032] (Family: none)	1-5

国際調査報告

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01B5/14 (2006. 01) i , C23C14/08 (2006. 01) i

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. H01B5/14, C23C14/08

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1 9 2 2 - 1 9日本国公開実用新案公報1 9 7 1 - 2 0日本国実用新案登録公報1 9 9 6 - 2 0日本国登録実用新案公報1 9 9 4 - 2 0

国際調査で使用 した電子データベー-ス (デ ゅ タベー-スの8名称、調査に使用 した用語)

年

┃C. 関連すると認められる文献

0 · P1/22 / 0	S C IN O S TO S C IN O					
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 請求項の番号				
А	JP 3-43911 A (昭和電工株式会社) 1991. 02. 25,特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 5				
A	JP 7-54133 A (住友金属鉱山株式会社) 1995. 02. 28, 実施例 1 〜 3 、表 1 (ファミリーなし)	1 - 5				
A	Wo 2005/062678 A1 (出光興産株式会社) 2005. 07. 07, 請求項3, 5, 6、表2 & US 2007/0103055 AI & EP 1699270 A2	1 - 5				

c 欄の続きにも文献が列挙されている。

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
- ГА 」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す ± 0
- IE 」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
- 長 」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)
- □ 」□頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- IP」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 下」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
- 気」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
- IY 」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
- Γ& 」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.11.2010

国際調査報告の発送日

07.12.2010

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)

4 X 9 2 7 5

高木 康晴

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告

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 請求項の番号
А	JP 9-150477 A (出光興産株式会社) 1997. 06. 10, 実施例 6 、表 1 、表 2 & wo 1997/001853 A1	1 - 5
А	JP 2002-313141 A (東洋紡績株式会社) 2002. 10. 25, 請求項 1, 2 、表 1 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 9-123337 A (凸版印刷株式会社) 1997. 05. 13, & JP 9-183181 A & JP 9-230806 A & JP 2003-154598 A & US 5667853 A & EP 733931 A2	1 - 5
А	JP 2004-247220 A (凸版印刷株式会社) 2004. 09. 02,段落 0027,0032 (ファミリーなし)	1 - 5