



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102792387 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 21

(21) 申请号 201180013835. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 03. 16

H01B 5/14 (2006. 01)

(30) 优先权数据

G01G 15/00 (2006. 01)

2010-063637 2010. 03. 19 JP

C23C 14/08 (2006. 01)*C23C 14/32* (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 09. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/056245 2011. 03. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02011/115177 JA 2011. 09. 22

(71) 申请人 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

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 金世煜 苗堃

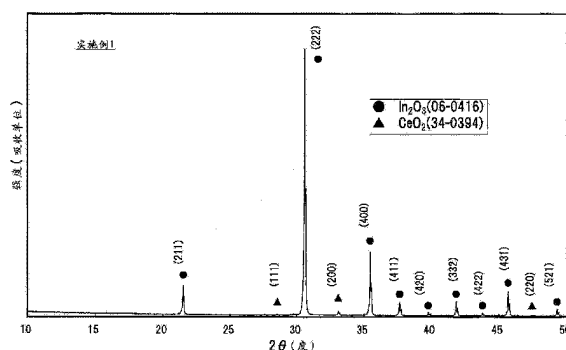
权利要求书 1 页 说明书 33 页 附图 5 页

(54) 发明名称

透明导电膜

(57) 摘要

本发明提供一种透明导电膜,其特征在于,是以氧化铟为主成分且含有铈的结晶透明导电膜,铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce})$ 原子数比计为 0.3 ~ 9 原子%,用离子镀敷法成膜且算术平均高度(Ra)为 1.0nm 以下;还提供一种透明导电膜,其特征在于,是以氧化铟为主成分、含有铈、进一步含有选自由钛、锆、铅、钼以及钨组成的金属元素组中的一种以上金属元素作为金属元素(M 元素)的结晶透明导电膜,铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{M})$ 原子数比计为 0.3 ~ 9 原子%、且 M 元素的含量以 $\text{M}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{M})$ 原子数比计为 1 原子% 以下,用离子镀敷法成膜且算术平均高度(Ra)为 1.0nm 以下。



1. 一种透明导电膜,其特征在于,是以氧化铟为主成分且含有铈的结晶透明导电膜,铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce})$ 原子数比计为 $0.3 \sim 9$ 原子%,用离子镀敷法成膜且算术平均高度 R_a 为 1.0nm 以下。

2. 一种透明导电膜,其特征在于,是以氧化铟为主成分、含有铈、进一步含有选自由钛、锆、钪、钼以及钨组成的金属元素组中的一种以上金属元素作为金属元素即 M 元素的结晶透明导电膜,

铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{M})$ 原子数比计为 $0.3 \sim 9$ 原子%、且 M 元素的含量以 $\text{M}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{M})$ 原子数比计为 1 原子% 以下,用离子镀敷法成膜且算术平均高度 R_a 为 1.0nm 以下。

3. 根据权利要求 2 所述的透明导电膜,其特征在于, M 元素为钛。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的透明导电膜,其特征在于,膜中不含有锡。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的透明导电膜,其特征在于,波长 460nm 的折射率为 2.1 以上。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的透明导电膜,其特征在于,电阻率为 $8.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

7. 根据权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的透明导电膜,其特征在于,载流子电子迁移率为 $35\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上。

8. 根据权利要求 1 所述的透明导电膜,其特征在于,铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce})$ 原子数比计为 $0.3 \sim 5$ 原子%,且电阻率为 $5.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

9. 根据权利要求 8 所述的透明导电膜,其特征在于,铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce})$ 原子数比计为 $0.8 \sim 5$ 原子%,且电阻率为 $4.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

10. 根据权利要求 2 所述的透明导电膜,其特征在于,铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{M})$ 原子数比计为 $0.3 \sim 5$ 原子%、且 M 元素的含量以 $\text{M}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{M})$ 原子数比计为 1 原子% 以下,电阻率为 $5.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

透明导电膜

技术领域

[0001] 本发明涉及透明导电膜,更详细而言,涉及一种结晶透明导电膜,其以氧化铟为主成分,含有铋,显示高折射率和由高的载流子电子迁移率所带来的低电阻,且表面粗糙度小,用离子镀敷法成膜而成。

背景技术

[0002] 由于透明导电膜具有高的导电性和在可见光区域的高透射率,所以除应用于平板显示器、太阳能电池、其他各种受光元件的电极等外,还可用于汽车窗或建筑用的红外线反射膜、防静电膜、冷冻陈列柜等的各种防雾用的透明发热体。

[0003] 作为实用的透明导电膜,有氧化锡(SnO_2)系、氧化锌(ZnO)系、氧化铟(In_2O_3)系的薄膜。氧化锡系中,熟知含有铋作为掺杂剂的掺铋二氧化锡(ATO)、含有氟作为掺杂剂的掺氟二氧化锡(FTO),氧化锌系中,熟知含有铝作为掺杂剂的掺铝氧化锌(AZO)、含有镓作为掺杂剂的掺镓氧化锌(GZO)。但是,在工业上应用最广泛的透明导电膜为氧化铟系的薄膜。其中,含有锡作为掺杂剂的氧化铟被称为ITO(Indium-Tin-Oxide)膜,由于特别容易得到低电阻的膜,所以被广泛应用。

[0004] 多数透明导电膜为n型的简并半导体,作为载流子的电子大大有助于提高电导。因此,为了使ITO膜低电阻化,一直以来致力于尽量提高载流子电子浓度。

[0005] 已知ITO膜的结晶化温度通常为 $190 \sim 200^\circ\text{C}$ 左右,以该温度为界,在低温侧形成非晶膜,在高温侧形成结晶膜。例如,将基板维持在室温并用溅射法形成膜的情况下,不赋予结晶化所需要的热能而形成非晶膜。但是,在结晶化温度以上的温度、例如 300°C 左右的基板温度的情况下,形成结晶膜。

[0006] ITO的非晶和结晶膜中,载流子电子的生成机理不同。通常,为非晶ITO时,几乎全部的载流子电子是通过氧缺失而生成的,与此相对,为结晶ITO时,不仅氧缺失而生成载流子电子,还可以期待通过锡的掺杂而生成载流子电子。氧化铟在常压或比常压低的压力下获得稳定的立方晶系晶相的被称为方铁锰矿(bixbyte)的晶体结构。4价锡在方铁锰矿结构中的3价铟的晶格点进行置换从而生成载流子电子。已知锡是作为掺杂剂最能提高载流子电子浓度的元素,以氧化锡换算计,如果添加10重量%,则达到最低电阻。即,通过使ITO成为结晶,从而利用氧缺失和锡的掺杂两者而大量生成载流子电子,所以能够形成显示出电阻比仅氧缺失的非晶膜低的膜。

[0007] 但是,近年来,在电子设备多样化的进程中,需要显示比ITO膜高的折射率和与ITO匹敌的低电阻的透明导电膜。作为这样的透明导电膜的用途,可举出作为代表例的蓝色LED、太阳能电池。蓝色LED的发光层中使用氮化镓层,该氮化镓层的光学特征是折射率高,约为2.4。为了提高光从发光层的提取效率,需要使透明导电膜和氮化镓层的折射率的整合性好,对透明导电膜要求接近2.4的折射率。折射率为物质固有的值,通常已知的氧化铟的折射率低,为 $1.9 \sim 2.0$ 。另外,对透明导电膜要求低的表面电阻。这是因为作为氮化镓层的电特征,膜面方向的电流扩散不充分。但是,如果想要提高载流子电子浓度来降低电

阻,则氧化铟系的透明导电膜的折射率进一步低于 1.9。如上所述,由于 ITO 膜是通过作为掺杂剂的锡来显著提高载流子(电子)浓度的材料,因此存在如果想要得到低电阻的结晶膜则折射率降低的问题。

[0008] 另外,对于上述的蓝色 LED 而言,除折射率、电阻率以外,有时在采用湿式蚀刻的图案形成性等中要求优于 ITO 的特性。因此,优选如下制造工艺:对在低温形成的非晶的透明导电膜实施利用弱酸的湿式蚀刻来形成图案,其后,通过非氧化性环境中的热处理使其结晶化、低电阻化。通过采用该工艺,能够形成高精细地图案化的透明电极。

[0009] 作为对透明导电膜要求优于 ITO 膜的特性的用途,还可举出太阳能电池。如果使用不仅可见光而且红外光的透射率也高的透明导电膜作为太阳能电池的表面电极,则能够高效率地获取太阳光。但是,为 ITO 膜的情况下,虽能够降低电阻率,但由于载流子电子浓度高,所以存在红外光的反射率、吸收高,透射率变低的问题。

[0010] 另外,作为背面电极的一部分使用的情况下,为了提高太阳光的获取效率,进行组件整体的折射率调整,有时使用提高了折射率的透明导电膜。从与蓝色 LED 用途相同的理由考虑,该情况下,ITO 膜也得不到充分的效果。但是,太阳能电池用途中,重视低电阻率,不需要像蓝色 LED 那样通过利用弱酸的湿式蚀刻来形成高精细的图案。

[0011] 作为提高氧化铟系透明导电膜的折射率的方法之一,有添加显示高折射率的氧化物的方法。

[0012] 例如在专利文献 1 中,提出了一种溅射靶,其能够有效率地使防湿性优异的透明薄膜成膜、并且在该成膜时上述银系薄膜不易受损。其中记载了由含有实质上不具有与银固溶的区域的金属元素的氧化物的导电性透明金属氧化物构成,且相对于导电性透明金属氧化物的金属元素,实质上不具有与银固溶的区域的上述金属元素的含有比例为 5 ~ 40atom% (原子%) 的溅射靶,记载了优选至少钛元素或铈元素作为实质上不具有与银固溶的区域的金属元素,并且优选氧化铟作为导电性透明金属氧化物。

[0013] 此外,专利文献 1 中记载了实质上不具有与银固溶的区域的金属元素即钛元素或铈元素的金属氧化物具有 2.3 以上的高折射率,且以相对于导电性透明金属氧化物的金属元素,钛元素和铈元素的总计的含有比例为 5 ~ 40atom% 的量含有这种高折射率材料,所以可将使用该溅射靶成膜的透明薄膜的折射率增大至约 2.1 ~ 2.3。

[0014] 另外,在专利文献 2 中,为了提供在使夹持银系薄膜的构成的导电膜的透明薄膜成膜时,能够有效率地使耐湿性优异的透明薄膜成膜、并且在该成膜时上述银系薄膜不易受损的溅射靶,提出了一种溅射靶,其是在以氧化铟和氧化铈为基材的混合氧化物中含有少于各基材的混合比例的量的氧化锡或 / 和氧化钛而成的混合氧化物的烧结体。

[0015] 其中,与专利文献 1 同样,也记载了以下内容:由于氧化铈为高折射率,所以氧化铟和氧化铈的混合氧化物的折射率也伴随着氧化铈的含有比例而变成高折射率。还记载了以下内容:对于氧化铟和氧化铈的混合氧化物而言,由于氧化铈不具有充分的导电性,因此随着提高氧化铈的混合比率,其混合氧化物的靶的导电性急剧下降,成为难以直流溅射的导电性低的靶。

[0016] 另外,在专利文献 3 中,作为导电性和可见光线透射率高、并且没有经时劣化、保存稳定性优异的透明导电膜,提出了用透明氧化物薄膜夹持厚度 5 ~ 20nm 的银系薄膜而成的 3 层结构的透明导电膜。其中,记载了一种透明导电膜,上述透明氧化物薄膜为第 1 基材

和第2基材的混合氧化物,其中,所述第1基材含有一种以上的容易与银固溶的金属的氧化物,所述第2基材含有一种以上的难于与银固溶的金属的氧化物,且银系薄膜为至少含有金的银合金的透明导电膜,优选第1基材为氧化铟、第2基材为氧化铈。

[0017] 上述专利文献1和2中,记载了优选使成膜温度为180℃以下或室温的内容,在实施例中,成膜温度为180℃以下、成膜后的加热处理最高也就220℃,与实施例中显示的组成的透明薄膜的结晶化温度相比,以低温加热。

[0018] 这些专利文献1~3中公开的高折射率的透明薄膜均为非晶膜。由于专利文献1和2原本是涉及防湿性优异的透明薄膜的提案,所以与专利文献1中举出的防湿性薄膜SiO₂同样地,透明薄膜必须为非晶。这是因为,如果膜为结晶,则水分介由晶界侵入,银薄膜受损。另外,专利文献3中记载了通过以200℃以上的温度实施退火处理,从而可增大三层膜整体的导电性。但是,实施该退火处理的目的是构成三层膜的银系薄膜的低电阻化,而不是使透明薄膜成为结晶。假设为了使透明薄膜成为结晶,以超过例如300℃这样的高温强制进行加热处理的情况下,银薄膜也会因热氧化而受损。

[0019] 如上所述,专利文献1~3中公开的高折射率的透明薄膜仅为非晶膜,关于结晶的透明薄膜没有任何公开。

[0020] 并且,专利文献1中,虽然公开了由透明薄膜/银薄膜/透明薄膜的三层结构构成的薄膜的电阻,但没有公开单独透明薄膜的电阻。

[0021] 专利文献1中,可确认铈元素相对于铟元素为10原子%是优选的组成范围,但如果在室温下以膜厚成为200nm的方式形成该组成的非晶透明导电膜,则表面电阻变成100Ω/□(读作欧姆每平方),电阻率显示为 $2.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。蓝色LED的透明电极要求至少 $8.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下的低电阻率,但如上所述,专利文献1的非晶膜的电阻高,所以难以使用。

[0022] 与此相对,专利文献4中提出了极平滑、功函数高、非晶的透明导电性薄膜和能够使该透明导电性薄膜稳定地成膜的氧化物烧结体、以及使用其的溅射靶。并且记载了以下内容:优选该氧化物烧结体含有3质量%~20质量%的铈、0.1质量%~4质量%的锡以及0.1质量%~0.6质量%的钛,剩余部分实质上由铟和氧构成,并且铈、锡以及钛在铟位点发生固溶,烧结密度为7.0g/cm³以上,平均晶粒直径为3μm以下。

[0023] 该专利文献4中,仅示出非晶膜,关于使用上述溅射靶形成结晶透明导电膜、由此提高折射率,没有任何研究。另外,专利文献4的氧化物烧结体中含有锡,但关于锡带来的低折射率化的不良影响没有任何提及。

[0024] 另外,专利文献7中提出了不含有上述那样的锡、钛而仅由氧化铟和氧化铈构成的透明导电膜。专利文献7中提出了一种溅射靶,其特征在于,通过X射线衍射观察结晶峰时,观察到存在来自氧化铟和氧化铈的峰,且进行EPMA测定时,测定到氧化铟中分散的氧化铈粒子的直径为5μm以下,并且由氧化铟和氧化铈构成的溅射靶中, $[\text{Ce}]/([\text{In}] + [\text{Ce}])$ 为0.005~0.15,记载了使用该溅射靶并利用溅射法使透明导电膜成膜。即,专利文献7的透明导电膜以 $[\text{Ce}]/([\text{In}] + [\text{Ce}])$ 为0.005~0.15的方式含有铈。

[0025] 专利文献7中,关于透明导电膜的表面粗糙度没有任何提及,但由于透明导电膜是利用溅射法成膜,所以表面平滑性受损,变得粗糙,其结果,在蓝色LED、太阳能电池等用途中存在光的散射变大的问题。

[0026] 另外,专利文献 7 中,记载了通过以下制造方法制造透明导电膜,该方法包括:使用上述的溅射靶并利用溅射法使透明导电膜成膜的步骤,和通过在 200℃~250℃ 的温度范围加热所形成的上述透明导电膜而进行结晶化的步骤。但是,由于在以氧化铟为主成分、含有铈的情况下,透明导电膜的结晶化温度变高,所以如果仅在 200℃~250℃ 这样较低的温度范围加热,则即便发生结晶化,也达不到结晶化充分进行的状态。为了充分进行结晶化,需要在至少超过结晶化温度 50℃ 的温度范围、即在超过 250℃ 的温度范围的加热。充分进行结晶化时,成为在蓝色 LED、太阳能电池等用途中有用的、作为载流子的电子的迁移率高的透明导电膜。但是,对于专利文献 7 那样的膜而言,以低的温度范围进行加热而不能充分进行结晶化,载流子迁移率不会提高,所以考虑蓝色 LED、太阳能电池等用途的情况下,作为透明导电膜无法显示充分的特性。

[0027] 另一方面,作为得到提高了折射率的透明导电膜的其他方法,还有选择显示比氧化铟更高的折射率的材料的方法。

[0028] 例如专利文献 5 中提出了透明且有导电性、能够稳定地供给、且由耐化学试剂性等优异的材料构成的透明金属材料 and 透明电极。其中,记载了以下内容:通过形成由锐钛矿型的晶体结构构成的金属氧化物层,用 $M:TiO_2$ 构成金属氧化物层,从而维持内部透射率,并且呈现低电阻率,以及通过制造用其他原子(Nb、Ta、Mo、As、Sb、W 等)置换锐钛矿型 TiO_2 的 Ti 位点而得到的 $M:TiO_2$,从而能够维持透明度、并且显著提高电导率。

[0029] 由于锐钛矿型 TiO_2 的折射率为 2.4 左右,所以从取得与上述蓝色 LED 的氮化镓层的折射率的整合的角度出发,最优选专利文献 5 的材料。但是,与 ITO 膜相比,该材料的电阻率高一位数左右,作为蓝色 LED 的透明电极,得不到充分的特性。另外,也存在与 ITO 膜相比成膜速度慢、生产效率变低的问题。

[0030] 专利文献 1:日本特开平 8-260134 号公报

[0031] 专利文献 2:日本特开平 9-176841 号公报

[0032] 专利文献 3:日本特开平 9-176837 号公报

[0033] 专利文献 4:日本特开 2005-320192 号公报

[0034] 专利文献 5:日本再公表 2006/016608 号公报

[0035] 专利文献 6:日本特开平 9-59787 号公报

[0036] 专利文献 7:日本特开 2005-290458 号公报

[0037] 非专利文献 1:“透明导电膜的技术(修订 2 版)”,Ohmsha, Ltd., 2006 年刊, p. 56 ~ 60

发明内容

[0038] 本发明的目的在于提供一种结晶透明导电膜,其以氧化铟为主成分,含有铈,显示高折射率和由高的载流子电子迁移率所带来的低电阻,且表面粗糙度小,用离子镀敷法成膜。

[0039] 本发明人等为了解决上述课题进行深入研究,结果发现:在氧化铟中含有特定量的铈的透明导电膜、或者含有特定量的铈和钛等 4 价元素的氧化铟系的透明导电膜为非晶时无法兼得低电阻率和高折射率,所以并不那么具有有用性,但如果为结晶,则显示由高的载流子电子迁移率所带来的低电阻率和高折射率,在蓝色 LED、太阳能电池的用途中极其有

用。还发现蓝色 LED、太阳能电池的透明电极膜要求高透光率,但采用现有的溅射法时膜的表面变得粗糙,与此相对,如果用离子镀敷法成膜,则上述结晶的透明导电膜的表面变得极平滑,从而完成了本发明。

[0040] 即,根据本发明的第 1 发明,提供一种透明导电膜,其特征在于,是以氧化铟为主成分且含有铈的结晶透明导电膜,铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce})$ 原子数比计为 0.3 ~ 9 原子%,用离子镀敷法成膜且算术平均高度(Ra)为 1.0nm 以下。

[0041] 另外,根据本发明的第 2 发明,提供一种透明导电膜,其特征在于,是以氧化铟为主成分、含有铈、且含有选自钛、锆、钪、钼以及钨组成的金属元素组中的一种以上金属元素作为金属元素(M 元素)的结晶透明导电膜,铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{M})$ 原子数比计为 0.3 ~ 9 原子%、且 M 元素的含量以 $\text{M}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{M})$ 原子数比计为 1 原子%以下,用离子镀敷法成膜且算术平均高度(Ra)为 1.0nm 以下。

[0042] 另外,根据本发明的第 3 发明,提供一种透明导电膜,其特征在于,第 2 发明中,M 元素为钛。

[0043] 另外,根据本发明的第 4 发明,提供一种透明导电膜,其特征在于,第 1 ~ 3 中任一项的发明中,膜中不含有锡。

[0044] 另外,根据本发明的第 5 发明,提供一种透明导电膜,其特征在于,第 1 ~ 4 中任一项的发明中,波长 460nm 的折射率为 2.1 以上。

[0045] 另外,根据本发明的第 6 发明,提供一种透明导电膜,其特征在于,第 1 ~ 5 中任一项的发明中,电阻率为 $8.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0046] 另外,根据本发明的第 7 发明,提供一种透明导电膜,其特征在于,第 1 ~ 6 中任一项的发明中,载流子电子迁移率为 $35 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 以上。

[0047] 另外,根据本发明的第 8 发明,提供一种透明导电膜,其特征在于,第 1 发明中,铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce})$ 原子数比计为 0.3 ~ 5 原子%、且电阻率为 $5.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0048] 另外,根据本发明的第 9 发明,提供一种透明导电膜,其特征在于,第 8 发明中,铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce})$ 原子数比计为 0.8 ~ 5 原子%、且电阻率为 $4.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0049] 另外,根据本发明的第 10 发明,提供一种透明导电膜,其特征在于,第 2 发明中,铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{M})$ 原子数比计为 0.3 ~ 5 原子%、且 M 元素的含量以 $\text{M}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{M})$ 原子数比计为 1 原子%以下,电阻率为 $5.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0050] 本发明的透明导电膜是以氧化铟为主成分、含有特定量的铈、能够含有特定量的 X 元素、用离子镀敷法成膜的结晶透明导电膜,由于膜为结晶,所以不仅显示现有的 ITO 膜不能够得到的由高的载流子电子迁移率所带来的低电阻率和高折射率,还具有现有溅射法的膜不能够得到的极平滑的膜表面。

[0051] 如果在蓝色 LED 中使用该透明导电膜,则能够获得透明导电膜与作为蓝色 LED 的发光层的氮化镓层的折射率的整合性,能够提高光从作为发光层的氮化镓层的提取效率。

[0052] 另外,使用透明导电膜作为太阳能电池的背面电极的一部分时,现有的 ITO 膜中,太阳光的获取效率低,但只要是本发明的上述透明导电膜就能够提高折射率,因此能够提高太阳光的获取效率。并且,使用透明导电膜作为太阳能电池的表面电极时,ITO 膜电阻率低,而载流子电子浓度高,红外光的反射率、吸收高,透射率低,但如果采用本发明的透明导电膜,则具有低电阻率、高折射率,并且不仅可见光,而且红外光的透射率也高,进而由于膜

面平滑所以光的散射被抑制,能够作为超越 ITO 膜的各特性的材料的替代品。

附图说明

[0053] 图 1 是表示参考例 1 中使用的氧化物烧结体的 X 射线衍射测定结果的图。

[0054] 图 2 是表示参考例 1 中形成的结晶透明导电膜的 X 射线衍射测定结果的图。

[0055] 图 3 是表示参考例 13 中,通过对在室温形成的非晶透明导电膜进行加热升温的同时进行 X 射线衍射测定,从而分析开始变化为结晶的温度、即结晶化温度的 X 射线衍射测定结果的图。

[0056] 图 4 是比较用的表示通过对在室温形成的非晶透明导电膜进行加热升温的同时进行 X 射线衍射测定,从而用比较例 5 分析结晶化温度的 X 射线衍射测定结果的图。

[0057] 图 5 是表示本发明(实施例 1)中使用的氧化物烧结体的 X 射线衍射测定结果的图。

具体实施方式

[0058] 以下,利用附图对本发明的透明导电膜进行详细说明。

[0059] 1. 透明导电膜

[0060] 本发明的透明导电膜是以氧化铟为主成分、含有特定量的铈、用离子镀敷法成膜的结晶透明导电膜,或者是进一步含有特定量的选自自由钛、锆、钪、钼以及钨组成的金属元素组中的一种以上金属元素作为金属元素(M 元素)、用离子镀敷法成膜的结晶透明导电膜,将前者称为第 1 透明导电膜,将后者称为第 2 透明导电膜。

[0061] (1-1) 第 1 透明导电膜

[0062] 本发明的第 1 透明导电膜,其特征在于,是以氧化铟为主成分且含有铈的结晶透明导电膜,铈的含量以 $Ce/(In + Ce)$ 原子数比计为 0.3 ~ 9 原子%,且用离子镀敷法成膜,算术平均高度(Ra)为 1.0nm 以下。

[0063] 本发明的第 1 透明导电膜中,铈的含量以 $Ce/(In + Ce)$ 原子数比计必须为 0.3 ~ 9 原子%。如果铈的原子数比低于 0.3 原子%,则由于不能生成最低限要求的载流子电子而透明导电膜的电阻率变得比 $8.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 高,所以不优选。另一方面,如果铈的含量以原子数比计超过 9 原子%,则载流子电子迁移率降低、电阻率变高。铈的含量以 $Ce/(In + Ce)$ 原子数比计,优选为 0.5 ~ 8 原子%,更优选为 0.8 ~ 7 原子%。

[0064] 另外,优选本发明的透明导电膜为在 X 射线衍射测定($2\theta/\theta$)中仅观察到由结晶的氧化铟相产生的衍射峰的结晶透明导电膜。图 2 中显示结晶透明导电膜的 X 射线衍射测定结果。该膜的组成是铈的含量以 $Ce/(In + Ce)$ 原子数比计为 9 原子%。在基板温度 500℃ 下通过直流溅射法形成,膜厚为约 200nm。由于在图的 $2\theta \approx 30.5^\circ$ ((222)面)、 22° ((211)面)、 42° ((332)面)的各位置观察到峰,所以可知膜充分结晶化,结晶性较高。这与使用具有相同成分组成的片剂并用离子镀敷法形成的本发明的透明导电膜相同。

[0065] 本发明中,与上述专利文献 1 不同,重要的是透明导电膜为结晶。在此,对结晶膜的通过添加铈而产生的电阻率降低的效果进行说明。对于结晶膜而言,如上所述,认为 4 价的铈在方铁锰矿结构的 3 价铟的晶格点进行置换,与锡等其他的 4 价元素不同,铈生成载流子电子的效果极低。铈在这样的结晶膜中的行为是以往全然不知的。

[0066] 以往的以氧化铟为主成分且添加了铈的透明导电膜,如专利文献 1 ~ 3 所述,实质

上为非晶膜。在此,由于最终以氧化铟为主要成分且添加了铈的透明导电膜为夹持银系薄膜的3层层叠结构,所以要求透明导电膜的保护银系薄膜免受由水分引起的损伤的阻挡性优异。另外,如专利文献6所述,为了加工成3层层叠结构的配线,需要利用与耐化学试剂性较低的银系薄膜相同的腐蚀剂,对以氧化铟为主要成分且添加了铈的透明导电膜进行蚀刻。这样为了满足阻挡性和蚀刻性,必须为非晶。为结晶的情况下,产生得不到充分的阻挡性、或者用与银系薄膜相同的腐蚀剂无法蚀刻的问题。

[0067] 例如,专利文献1中,记载了优选在180℃以下或室温的基板温度下对非晶的透明导电膜进行成膜的内容。实施例2中,用DC磁控溅射装置并使用如下溅射靶在维持在180℃以下的低温的玻璃基板上形成透明导电膜,所述溅射靶由氧化铟、氧化钛以及氧化铈的混合物形成,且铟元素的含量为80atom%、钛元素的含量为16atom%(相对于铟元素为20atom%)、铈元素的含量为4atom%(相对于铟元素为5atom%),即铈的含量以 $Ce/(In + Ce)$ 原子数比计为4.8原子%。而且,记载了以下内容:使厚度37.5nm的透明薄膜、厚度15nm银薄膜、厚度37.5nm的透明薄膜连续成膜,接着,将带有这些薄膜的玻璃基板以220℃、1小时的条件进行加热处理。通过如上所述地规定钛和铈的总含量,从而形成的膜为非晶,进行220℃的加热处理后仍能够维持非晶的状态。

[0068] 应予说明,作为以往没研究结晶透明导电膜的理由,可举出一般的溅射装置的加热基板的加热器通常最高加热温度为250℃,最高为300℃。

[0069] 本发明的透明导电膜,即便添加铈达到以 $Ce/(In + Ce)$ 原子数比计最大为9原子%的情况下,如上所述,载流子电子的生成也仅为少量。另一方面,通过成为结晶膜,载流子电子的迁移率显著提高,电阻率与非晶膜相比下降。这样的载流子电子的迁移率的提高,进而由此产生的电阻率降低是以往所不知的。

[0070] 本发明的结晶膜中,铈除了上述的降低电阻率之外,还具有光学效果,即,提高折射率的效果。如专利文献1~3所述,非晶膜也能够得到利用铈来提高折射率的效果。但是,为结晶膜时,能够得到比非晶膜更高的效果。如非专利文献1所述,只要是透明的状态,则载流子电子的生成量越低反射率越高,即折射率越高。如上所述,结晶膜中含有适量的铈时,除了显示低电阻率以外,还仅生成最低限要求的载流子电子,所以折射率变高。

[0071] 另一方面,非晶的情况下,与结晶同样铈生成载流子电子的能力低,并且与结晶不同,不显示高的迁移率,因此结果为了实现低的电阻率,依赖于因氧缺失引起的载流子电子的大量生成。因此,对于非晶膜而言,透明状态下的反射率不那么高,即折射率不那么高。

[0072] 因此,对于结晶膜而言,铈本身不仅有提高折射率的效果,而且也不会生成那么多载流子电子而使电阻率降低,所以说适于提高折射率。

[0073] 如以上详细说明所述,在以氧化铟为主要成分的结晶透明导电膜中含有的铈,生成载流子电子的效果极低,但载流子电子的迁移率增高,这在以往没有报道,是新发现的事实。

[0074] 本发明的第1透明导电膜,通过用离子镀敷法成膜,并且以氧化铟为主要成分且含有铈,从而成为结晶且膜表面的平滑性高的膜。膜表面的平滑性以算术平均高度(Ra)计为1.0nm以下,该值越小平滑性越高。通过使透明导电膜的膜表面平滑,光的散射被抑制,结果能够提高蓝色LED、太阳能电池的效率。

[0075] 像这样膜表面显示平滑性的理由认为是由于本发明的透明导电膜用离子镀敷法

成膜,并且通过含有铈来提高结晶化温度。推测通过提高结晶化温度,从而晶粒的核生成频率变低,其结果,能够生成粒径较大的平坦的晶粒,所以算术平均高度(Ra)降低。与此相对,用溅射法成膜时,即便通过铈来提高结晶化温度,但由于下述重要因素而膜表面的平滑性受损,该重要因素包括所形成的结晶膜被再溅射、或者从氧化物烧结体靶的腐蚀区域照射高速的氧离子而受损等。在该点上,本发明的透明导电膜与专利文献7中提出的透明导电膜大大不同。

[0076] 本发明的第1透明导电膜,根据其用途,可以从上述铈原子数比0.3~9原子%的范围适当地选择铈的含量。

[0077] 另外,专利文献1中记载了可以使膜中含有金属的氧化物 SnO_2 的内容。但是,本发明的透明导电膜中不含有锡。这是因为,含有锡时,即便为少量也显著提高载流子电子浓度,所以折射率降低,本发明的透明导电膜的特征受损。应予说明,对于不可避免的杂质的极微量的混入,由于对特性几乎没有影响,所以不成为问题。

[0078] 本发明的第1透明导电膜,优选波长460nm的折射率为2.1以上。如此,与普通的ITO膜(折射率1.9~2.0)、特别是显示低电阻率的ITO膜(折射率1.8~1.9)相比,通过使折射率高至2.1以上,从而在蓝色LED中,可期待与作为发光层的氮化镓层的折射率的整合性变得良好、发光效率提高。

[0079] 另外,本发明的第1透明导电膜,优选电阻率为 $8.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。特别是,对于p型的氮化镓层而言,作为电特征的膜面方向的电流扩散能力较低,所以需要充分降低透明导电膜的电阻率,从而从元件整面高效率地发光。

[0080] 并且,本发明的透明导电膜,优选载流子电子迁移率为 $35 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上。通过提高载流子电子迁移率、且将载流子电子浓度抑制为较低,从而能够兼得上述的低电阻率和高折射率。

[0081] 为第1透明导电膜的情况下,在需要更低的电阻率的用途中,优选铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce})$ 原子数比计为0.3~5原子%,且电阻率为 $5.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。并且,如果使铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce})$ 原子数比计为0.8~5原子%的范围,则可以使电阻率为 $4.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0082] (1-2)第2透明导电膜

[0083] 本发明的第2透明导电膜,其特征在于,是以氧化铟为主成分、含有铈、进一步含有选自自由钛、锆、钪、钼以及钨组成的金属元素组中的一种以上金属元素作为金属元素(M元素)的透明导电膜,是铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{M})$ 原子数比计为0.3~9原子%、且M元素的含量以 $\text{M}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{M})$ 原子数比计为1原子%以下、且用离子镀敷法成膜、算术平均高度(Ra)为1.0nm以下的结晶透明导电膜。

[0084] 第2透明导电膜中的铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{M})$ 原子数比计为0.3~9原子%。如果铈的原子数比低于0.3原子%,则不生成最低限要求的载流子电子,透明导电膜的电阻率高于 $8.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,所以不优选。另一方面,如果铈的原子数比超过9原子%,则载流子电子迁移率降低,电阻率变高。

[0085] 另外,M元素具有提高以氧化铟为主成分且含有铈的结晶透明导电膜中载流子电子浓度的功能。优选其含量以 $\text{M}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{M})$ 原子数比计为1原子%以下。氧化铟系薄膜中含有的M元素与铈相比,容易生成载流子电子,如果以 $\text{M}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{M})$ 原子数比

计超过 1 原子 %, 则载流子电子浓度变得过高, 折射率降低。因此, 优选 M 元素的原子数比为 1 原子 % 以下。

[0086] 另外, 本发明的第 2 透明导电膜, 特别优选上述 M 元素为钛。使 M 元素为钛, 铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{Ti})$ 原子数比计为 0.3 ~ 9 原子 %, 且 M 元素的含量以 $\text{Ti}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{Ti})$ 原子数比计为 1 原子 % 以下。

[0087] 上述专利文献 1 中, 记载了可含有准金属的氧化物 SiO_2 、 GeO_2 、 Sb_2O_5 以及 BiO_2 , 或者金属的氧化物 SnO_2 。但是, 本发明的透明导电膜中, 可含有钛、锆、钨、钼以及钨, 除此以外, 不含有四价以上的金属元素的氧化物。

[0088] 含有准金属的氧化物 SiO_2 等时, 即便含有少量, 载流子电子浓度也显著提高, 所以折射率降低, 本发明的透明导电膜的特征受损。应予说明, 对于不可避免的杂质的极微量的混入, 对特性几乎没有影响, 不成问题。

[0089] 本发明的第 2 透明导电膜, 优选波长 460nm 的折射率为 2.1 以上。这样, 通过使折射率提高至 2.1 以上, 从而与一般的 ITO 膜 (折射率 1.9 ~ 2.0), 特别是显示低电阻率的 ITO 膜 (折射率 1.8 ~ 1.9) 相比, 与作为蓝色 LED 的发光层的氮化镓层的折射率的整合性变得良好, 可期待发光效率的提高。

[0090] 另外, 本发明的第 2 透明导电膜, 优选电阻率为 $8.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。对于氮化镓层而言, 作为电特征, 膜面方向的电流扩散能力低, 因此需要充分降低透明导电膜的电阻率而从元件整面高效率地发光。进一步优选载流子电子迁移率为 $35 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上。通过提高载流子电子迁移率、且将载流子电子浓度抑制为较低, 从而能够兼得上述的低电阻率和高折射率。

[0091] 本发明的第 2 透明导电膜与第 1 透明导电膜相同, 通过用离子镀敷法成膜, 以及以氧化铟为主成分、含有铈, 由此成为结晶且膜表面的平滑性高。如上所述, 第 2 透明导电膜还含有 M 元素, 但由于铈与 M 元素相比, 提高结晶化温度的效果格外高, 所以显示与第 1 透明导电膜相同的特征。即, 将本发明的第 2 透明导电膜作为透明电极时, 由于膜表面的平滑性高, 所以光的散射得到抑制, 结果能够提高蓝色 LED、太阳能电池的效率。

[0092] 第 2 透明导电膜的情况下, 在需要更低的电阻率的用途中, 优选铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{M})$ 原子数比计为 0.3 ~ 5 原子 %、且 M 元素的含量以 $\text{M}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{M})$ 原子数比计为 1 原子 % 以下, 电阻率为 $5.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0093] 2. 透明导电膜的制造方法

[0094] 作为本发明的透明导电膜的制造方法, 采用离子镀敷法。本发明的透明导电膜以氧化铟为主成分, 含有铈或者还含有铈以外的金属元素, 通过控制成这样的组成来提高结晶化温度。除此之外, 本发明中, 通过采用离子镀敷法, 即便透明导电膜为结晶, 也可实现膜表面的算术平均高度 (Ra) 显示 1.0nm 以下这样的极高的平滑性。

[0095] 作为以氧化铟为主成分的结晶透明导电膜, 通常情况是只要以算术平均高度 (Ra) 计例如为 2.0nm 以下就为平滑, 与之比较, 可以说本发明的透明导电膜特别平滑。另外, 即便采用真空蒸镀法也可使膜表面的平滑性以算术平均高度 (Ra) 计为 1.0nm 以下。但是, 为了形成显示充分低的电阻率和高载流子迁移率的结晶透明导电膜, 需要通过离子镀敷法使基板温度升高。但是, 一直以来作为 ITO 膜等的制造方法所采用的溅射法无法使膜表面的平滑性以算术平均高度 (Ra) 计为 1.0nm 以下。

[0096] 利用溅射法的情况下,通过使用以氧化铟为主要成分且含有铈的氧化物烧结体靶、或者除铈以外还含有金属元素(M元素)的氧化物烧结体靶,在溅射装置内配置基板和上述靶,在含氧气的氩惰性气体环境中,将上述基板维持在规定的温度,在该基板与上述靶之间外加电场使靶基板间产生等离子体,由此在基板上形成结晶或非晶的透明导电膜。对于通常的磁控溅射法而言,等离子体中的氩离子通过磁场在靶的特定区域集中碰撞。该区域被集中削减,通常将其称为腐蚀区域。构成氧化物烧结体靶的铟等金属离子主要从腐蚀区域飞出从而堆积膜,与此同时也照射高速的氧离子。但是,该氧离子对结晶或非晶的透明导电膜造成损伤,膜表面失去平滑性,成为算术平均高度(Ra)增高的原因。

[0097] 与此相对,本发明中,将基板设定在从室温到 300℃左右的范围内,通过离子镀敷法在基板上形成结晶膜来进行制造。应予说明,离子镀敷法中,由于与溅射法相比粒子的运动能量较高,所以即便基板温度为上述那样低的温度范围,也能够充分地进行结晶化,能够形成作为载流子的电子迁移率高的本发明的透明导电膜。

[0098] 制造本发明的结晶透明导电膜时采用离子镀敷法。离子镀敷法中,使用由上述氧化物烧结体制造的片剂(或者也称为颗粒),在基板上形成透明导电膜。应予说明,制造本发明的第1透明导电膜时,使用对以氧化铟为主要成分且含有以Ce/(In+Ce)原子数比计为0.3~9原子%的铈的氧化物烧结体进行加工而成的片剂,制造本发明的第2透明导电膜时,使用对铈的含量以Ce/(In+Ce+M)原子数比计为0.3~9原子%、且M元素的含量以M/(In+Ce+M)原子数比计为1原子%以下的氧化物烧结体进行加工而成的片剂。

[0099] 优选本发明中使用的氧化物烧结体为与本发明的透明导电膜相同的组成。其前提在于原料的氧化物烧结体的组成能够反映到所形成的透明导电膜中。

[0100] 所述氧化物烧结体的通过X射线衍射测定的氧化物烧结体的相鉴定结果示于图1,优选方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相为主要的晶相,其中萤石型结构的 CeO_2 相作为平均粒径3μm以下的晶粒微细地分散。

[0101] 在上述作为主相的方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相中,铈几乎不发生固溶。另一方面,在作为分散相的萤石型结构的 CeO_2 相中,铟几乎不发生固溶。但是,在两相中,可以以非平衡的方式,铟的一部分被铈置换,或者铈的一部分被铟置换,也可以包括稍偏离化学计量组成、金属元素的缺失、或者氧缺失。

[0102] 所述氧化物烧结体的主要晶相的 In_2O_3 相由两种大小的平均粒径的晶粒构成,优选1种为平均粒径2μm以下,更优选为1.5μm以下,进一步优选为1μm以下的较小的晶粒,另1种为平均粒径2.5μm以上,更优选为3~6μm的较大的晶粒。这样,通过用不同大小的平均粒径的晶粒构成 In_2O_3 相,能够兼得烧结体的强度保证和密度调整(低密度化),作为其结果能够不产生裂缝、破碎、或者飞溅地成膜。

[0103] 另外,本发明中,作为氧化物烧结体的主相的方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相和萤石型结构的 CeO_2 相的结晶粒径、分散状态的关系优选由下式(1)定义的X射线衍射峰值强度比为25%以下。如果X射线衍射峰强度比超过25%,则随着基于离子镀敷法的成膜的进行,裂缝、破碎、或者飞溅频发,对膜的结晶性造成不良影响。特别优选X射线衍射峰强度比为20%以下。应予说明,这样的氧化物烧结体在由本申请人申请的国际申请(PCT/JP2010/062816)的说明书中详细记载。

[0104]
$$I = \text{CeO}_2 \text{ 相}(111) / \text{In}_2\text{O}_3 \text{ 相}(222) \times 100 [\%] \cdots (1)$$

[0105] 使用这样的氧化物烧结体片剂,在离子镀敷装置内将基板和片剂配置在铜炉内,根据需要在含氧气的氩惰性气体环境中,将上述基板维持在规定的温度,使用电子枪使片剂从铜炉中蒸发,在基板附近产生等离子体,由此将片剂蒸气离子化,在基板上形成结晶透明导电膜。

[0106] 另外,优选离子镀敷用的片剂(或者也称为颗粒)是对密度为 $3.4 \sim 5.5\text{g/cm}^3$ 的氧化物烧结体进行加工而得到的。应予说明,这样的氧化物烧结体也在由本申请人申请的上述 PCT/JP2010/062816 号的说明书中详细记载。

[0107] 上述片剂的组成基本在形成的膜组成中再现,通过改变片剂中的各元素的含量,能够改变膜中的各元素的含量。

[0108] 离子镀敷中,在将温度设定在从室温、即 20°C 以上的温度到 300°C 左右的基板上形成结晶透明导电膜。为了提高结晶透明导电膜的结晶性,得到更低电阻率的膜,优选使基板温度为 100°C 以上。但是,此时,形成的膜的结晶性也依赖于膜中的各元素的含量、惰性气体环境中的氧分压、成膜速度等成膜条件。

[0109] 本发明中,通过在耐热性基板,根据需要在透明的耐热性基板上形成上述透明导电膜,从而能够形成透明导电性基材。

[0110] 作为基板,根据用途,可以使用玻璃、合成石英、聚酰亚胺等合成树脂,不锈钢等金属箔等各种板或膜。特别是本发明中为了形成结晶透明导电膜而进行加热的情况下,优选玻璃、合成石英等耐热性基板。

[0111] 另外,在太阳能电池的用途中有时使用辊到辊(Roll to Roll)工艺等,优选使用卷状的聚酰亚胺膜、不锈钢等耐热性基板。

[0112] 以上说明的本发明的以氧化铟为主成分且含有特定量的铈的结晶透明导电膜、或者进一步含有特定量的选自钛、锆、钪、钼以及钨组成的金属元素组中的一种以上金属元素作为金属元素(M元素)的结晶透明导电膜,可以适用于蓝色 LED、太阳能电池等功能元件中。另外,也可适用于其他利用较低的电阻率、在红外区域的高透射率的波导型光控制元件、使用液晶的光控元件等光通信用设备、以及液晶面板、等离子显示器、有机 EL、无机 EL、或者电子纸张等功能元件。

[0113] 实施例

[0114] 以下,使用本发明的实施例,进一步详细说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0115] [透明导电膜的基本特性评价]

[0116] 得到的透明导电膜的组成通过 ICP 发光分光法来分析。透明导电膜的膜厚用表面粗糙度计(Tencor 公司制,Alpha-Step IQ)测定。成膜速度由膜厚和成膜时间算出。

[0117] 膜的表面电阻用利用电阻率计(DIA Instruments 公司制 LORESTA EP MCP-T360 型)的四探针法测定。膜的电阻率由膜的表面电阻与膜厚的乘积算出。膜的载流子电子浓度和迁移率通过霍尔效应测定求出。膜的折射率使用椭圆偏振光谱仪(J. A. Woolam 制 VASE)测定。

[0118] 膜的生成相使用 X 射线衍射装置(PHILIPS 公司制 X' PertPRO MPD),通过 $2\theta/\theta$ 测定来鉴定。膜的结晶化温度通过高温 X 射线衍射测定来确定。使形成的透明导电膜以每分钟 5°C 的速度升温,同时在 $2\theta = 20 \sim 40^\circ$ 的范围反复进行 X 射线衍射的测定,将显现出结晶产来的衍射峰的温度作为结晶化温度。

[0119] 膜的表面粗糙度使用 AFM (原子力显微镜, Digital Instruments 公司制, Nanoscope III 和 D5000), 通过算术平均高度 Ra 来求出。

[0120] (参考例 1)

[0121] 将氧化铟粉末和氧化铈粉末调整成平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下作为原料粉末。调配这些粉末以使得铈含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce})$ 原子数比计为 9 原子 %, 与水一起加入到树脂制壶中, 用湿式球磨机混合。此时, 使用硬质 ZrO_2 球, 将混合时间设为 18 小时。混合后, 取出浆料, 进行过滤、干燥、造粒。用冷等静压机施加 $3\text{ton}/\text{cm}^2$ 的压力将造粒物成型。

[0122] 接下来, 在以每 0.1m^3 炉内容积 5 升 / 分钟的比例向烧结炉内的大气中导入氧的环境下, 在 1400°C 的烧结温度对该成型体烧结 20 小时。此时, 以 $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 升温, 烧结后冷却时停止导入氧, 以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 降温到 1000°C 。

[0123] 将得到的氧化物烧结体加工成直径 152mm 、厚度 5mm 的大小, 用杯形磨石研磨溅射面以使得最大高度 Rz 为 $3.0\mu\text{m}$ 以下。使用金属铟将加工后的氧化物烧结体与无氧铜制的背板接合, 形成溅射靶。

[0124] 用 ICP 发光分光法进行得到的氧化物烧结体的组成分析, 结果确认了与配合原料粉末时的配料组成几乎相同。接下来, 利用 X 射线衍射测定进行氧化物烧结体的相鉴定, 如图 1 所示, 结果确认了由方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相和萤石型结构的 CeO_2 相构成。测定氧化物烧结体的密度, 结果为 $6.87\text{g}/\text{cm}^3$ 。接着, 利用 SEM (扫描电子显微镜) 进行氧化物烧结体的组织观察, 结果 CeO_2 相的平均粒径为 $1.1\mu\text{m}$ 。

[0125] 接下来, 在装备了没有抑弧功能的直流电源的直流磁控溅射装置 (ANELVA 制特 SPF-530H) 的非磁性体靶用阴极上安装上述溅射靶。本溅射装置, 特别是加热基板的加热器为高温规格, 能够使基板温度升高至最高 650°C 。基板使用厚度 0.5mm 的合成石英, 将靶-基板的间距固定在 49mm 。

[0126] 外加直流功率 200W 而产生直流等离子体, 10 分钟的预溅射后, 将基板配置在溅射靶的正上方, 即静止对置位置, 对溅射装置的腔内进行排气直至变成 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下的真空度, 确认基板温度达到 500°C 后, 以氧的比率成为 1.0% 的方式导入氩和氧的混合气体, 将气压调整至 0.3Pa 。应予说明, 可知上述氧的比率为 1.0% 时, 得到的膜显示最低的电阻率。

[0127] 通过实施溅射, 从而在 500°C 的基板上形成膜厚 200nm 的透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与靶几乎相同。

[0128] 测定膜的电阻率, 结果为 $6.6 \times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ 。另外, 进行霍尔效应测定, 结果载流子电子浓度为 $2.6 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$, 载流子电子迁移率为 $36\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.21。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性, 结果如图 2 所示, 确认为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度, 结果算术平均高度 Ra 为 1.3nm 。

[0129] 以上, 将透明导电膜的组成和成膜条件示于表 1, 将透明导电膜的特性示于表 2。应予说明, 参考例 2 以后也同样。

[0130] (参考例 2)

[0131] 使用由铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce})$ 原子数比计为 7 原子 % 的氧化物烧结体构成的溅射靶, 除此之外, 与参考例 1 同样地形成透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与靶几乎相同。

[0132] 测定膜的电阻率, 结果为 $5.9 \times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ 。另外, 进行霍尔效应测定, 结果载流子电

子浓度为 $2.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, 载流子电子迁移率为 $42 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.20。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性, 结果确认为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度, 结果算术平均高度 Ra 为 1.3nm。

[0133] (参考例 3)

[0134] 使用由铈的含量以 Ce/ (In + Ce) 原子数比计为 7 原子 % 的氧化物烧结体构成的溅射靶, 并且使基板温度为 400°C , 除此之外, 与参考例 1 同样地形成透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与靶几乎相同。

[0135] 测定膜的电阻率, 结果为 $5.1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 。另外, 进行霍尔效应测定, 结果载流子电子浓度为 $2.4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, 载流子电子迁移率为 $51 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.19。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性, 结果确认为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度, 结果算术平均高度 Ra 为 1.4nm。

[0136] (参考例 4)

[0137] 使用由铈的含量以 Ce/ (In + Ce) 原子数比计为 4 原子 % 的氧化物烧结体构成的溅射靶, 并且使基板温度为 400°C , 除此之外, 与参考例 1 同样地形成透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与靶几乎相同。

[0138] 测定膜的电阻率, 结果为 $4.2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 。另外, 进行霍尔效应测定, 结果载流子电子浓度为 $2.3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, 载流子电子迁移率为 $65 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.17。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性, 结果确认为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度, 结果算术平均高度 Ra 为 1.6nm。

[0139] (参考例 5)

[0140] 使用由铈的含量以 Ce/ (In + Ce) 原子数比计为 1 原子 % 的氧化物烧结体构成的溅射靶, 并且使基板温度为 300°C , 除此之外, 与参考例 1 同样地形成透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与靶几乎相同。

[0141] 测定膜的电阻率, 结果为 $4.4 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 。另外, 进行霍尔效应测定, 结果载流子电子浓度为 $1.6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, 载流子电子迁移率为 $88 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.14。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性, 结果确认为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度, 结果算术平均高度 Ra 为 1.8nm。

[0142] (参考例 6)

[0143] 使用由铈的含量以 Ce/ (In + Ce) 原子数比计为 0.3 原子 % 的氧化物烧结体构成的溅射靶, 并且使基板温度为 300°C , 除此之外, 与参考例 1 同样地地形成透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与靶几乎相同。

[0144] 测定膜的电阻率, 结果为 $7.6 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 。另外, 进行霍尔效应测定, 结果载流子电子浓度为 $1.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, 载流子电子迁移率为 $82 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.13。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性, 结果确认为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度, 结果算术平均高度 Ra 为 1.8nm。

[0145] (参考例 7)

[0146] 使用由以氧化铟为主成分、除铈以外还含有钛且铈的含量以 Ce/ (In + Ce + Ti) 原子数比计为 8 原子 %、钛的含量以 Ti/ (In + Ce + Ti) 原子数比计为 1 原子 % 的氧化物烧结体构成的溅射靶, 并且使基板温度为 400°C , 除此之外, 与参考例 1 同样地形成透明导

电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与靶几乎相同。

[0147] 测定得到的透明导电膜的电阻率, 结果为 $5.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。另外, 进行霍尔效应测定, 结果载流子电子浓度为 $3.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 载流子电子迁移率为 $36 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.14。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性, 结果确认为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度, 结果算术平均高度 Ra 为 1.3nm。

[0148] 尝试添加锆、钪、钼以及钨替代钛, 得到几乎相同的结果。

[0149] (参考例 8)

[0150] 使用由以氧化铟为主成分、除铈以外还含有钛且铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{Ti})$ 原子数比计为 5 原子%、钛的含量以 $\text{Ti}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{Ti})$ 原子数比计为 0.5 原子%的氧化物烧结体构成的溅射靶, 并且使基板温度为 400°C , 除此之外, 与参考例 1 同样地形成透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与靶几乎相同。

[0151] 测定得到的透明导电膜的电阻率, 结果为 $5.2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。另外, 进行霍尔效应测定, 结果载流子电子浓度为 $2.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 载流子电子迁移率为 $45 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.17。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性, 结果确认为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度, 结果算术平均高度 Ra 为 1.3nm。

[0152] (参考例 9)

[0153] 使用由以氧化铟为主成分、除铈以外还含有钛且铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{Ti})$ 原子数比计为 4 原子%、钛的含量以 $\text{Ti}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{Ti})$ 原子数比计为 1 原子%的氧化物烧结体构成的溅射靶, 并且使基板温度为 400°C , 除此之外, 与参考例 1 同样地形成透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与靶几乎相同。

[0154] 测定得到的透明导电膜的电阻率, 结果为 $4.8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。另外, 进行霍尔效应测定, 结果载流子电子浓度为 $3.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 载流子电子迁移率为 $43 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.16。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性, 结果确认为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度, 结果算术平均高度 Ra 为 1.4nm。

[0155] (参考例 10)

[0156] 使用由以氧化铟为主成分、除铈以外还含有钛且铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{Ti})$ 原子数比计为 0.3 原子%、钛的含量以 $\text{Ti}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{Ti})$ 原子数比计为 0.3 原子%的氧化物烧结体构成的溅射靶, 并且使基板温度为 300°C , 除此之外, 与参考例 1 同样地形成透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与靶几乎相同。

[0157] 测定得到的透明导电膜的电阻率, 结果为 $4.4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。另外, 进行霍尔效应测定, 结果载流子电子浓度为 $1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 载流子电子迁移率为 $83 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.12。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性, 结果确认为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度, 结果算术平均高度 Ra 为 1.8nm。

[0158] (参考例 11)

[0159] 使用由以氧化铟为主成分、除铈以外还含有锆且铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{Zr})$ 原子数比计为 0.3 原子%、锆的含量以 $\text{Zr}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{Zr})$ 原子数比计为 0.3 原子%的氧化物烧结体构成的溅射靶, 并且使基板温度为 300°C , 除此之外, 与参考例 1 同样地形成透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与靶几乎相同。

[0160] 测定得到的透明导电膜的电阻率, 结果为 $4.8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。另外, 进行霍尔效应测

定,结果载流子电子浓度为 $1.6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $80 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.12。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 1.8nm。

[0161] 应予说明,除此之外,即便在相同组成中添加铅、钼、或钨的情况也得到与添加钛或锆的情况几乎相同的结果。

[0162] (参考例 12)

[0163] 使基板温度为室温,即 25°C ,除此之外,与参考例 1 同样地形成透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与靶几乎相同。

[0164] 通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认为非晶膜。测定膜的电阻率,结果显示低的值,为 $1.9 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 。霍尔效应测定的结果,载流子电子浓度为 $2.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $15 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。即,可知显示高电阻率的原因是载流子电子浓度不那么高,而且非晶膜特有的载流子电子迁移率低。

[0165] 接着,在氮环境中,在 500°C 对该非晶膜进行 30 分钟的热处理。其结果,膜的电阻率为 $6.9 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $2.4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $38 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.22。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 1.3nm。

[0166] 接下来,使用与上述同样地成膜而得到的非晶膜的其他试样,基于使用了弱酸的湿式蚀刻实施图案化试验。腐蚀剂使用以作为弱有机酸的草酸为主成分的关东化学制 ITO-06N。在腐蚀剂温度 40°C ,尝试加工成规定的图案形状,结果确认了能够无问题地形成图案。

[0167] (参考例 13)

[0168] 使用由铈的含量以 Ce/(In + Ce)原子数比计为 5 原子 % 的氧化物烧结体构成的溅射靶,并且使基板温度为室温,即 25°C ,除此之外,与参考例 1 同样地形成透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与靶几乎相同。

[0169] 通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认为非晶膜。测定膜的电阻率,结果为 $8.3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 。霍尔效应测定的结果,载流子电子浓度为 $4.4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $17 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。即,可知显示高电阻率的原因是载流子电子浓度不那么高,而且非晶膜特有的载流子电子迁移率低。

[0170] 接着,在氮环境中,在 400°C 对该非晶膜进行 30 分钟的热处理。其结果,膜的电阻率为 $4.9 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $2.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $58 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.20。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 1.3nm。

[0171] 应予说明,使用其他的与上述相同的非晶膜,通过高温 X 射线衍射测定测定结晶化温度。其结果如图 3 所示,可知结晶化温度为 $220 \sim 225^\circ\text{C}$,高于上述热处理温度。

[0172] 接下来,使用与上述同样地成膜而得到的非晶膜的其他试样,基于使用了弱酸的湿式蚀刻实施图案化试验。腐蚀剂使用以作为弱有机酸的草酸为主成分的关东化学制 ITO-06N。在腐蚀剂温度 40°C ,尝试加工成规定的图案形状,明确了几乎没被蚀刻而无法图

案化。SEM 观察的结果,可知在非晶膜中观察到微晶,该微晶是无法图案化的原因。

[0173] (比较例 1)

[0174] 使用由铈的含量以 Ce/(In + Ce)原子数比计为 0.1 原子 % 的氧化物烧结体构成的溅射靶,并且使基板温度为 300℃,除此之外,与参考例 1 同样地形成透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与靶几乎相同。

[0175] 测定膜的电阻率,结果显示较高的值,为 $1.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $6.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $68 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.12。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认为仅由方铁锰矿型结构的氧化铈相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 1.9nm。

[0176] (比较例 2)

[0177] 使用由铈的含量以 Ce/(In + Ce)原子数比计为 11 原子 % 的氧化物烧结体构成的溅射靶,并且使基板温度为 500℃,除此之外,与参考例 1 同样地形成透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与靶几乎相同。

[0178] 测定膜的电阻率,结果显示为较高的值,为 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $22 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.18。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认为仅由方铁锰矿型结构的氧化铈相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 1.3nm。

[0179] (比较例 3)

[0180] 使用由以氧化铈为主成分、除铈以外还含有钛且铈的含量以 Ce/(In + Ce + Ti)原子数比计为 5 原子 %、钛的含量以 Ti/(In + Ce + Ti)原子数比计为 3 原子 % 的氧化物烧结体构成的溅射靶,并且使基板温度为 400℃,除此之外,与参考例 1 同样地形成透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与靶几乎相同。

[0181] 测定得到的透明导电膜的电阻率,结果为 $4.2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $6.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $24 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.07。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认为仅由方铁锰矿型结构的氧化铈相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 1.3nm。

[0182] (比较例 4)

[0183] 使用由以氧化铈为主成分、除铈以外还含有锡且铈的含量以 Ce/(In + Ce + Sn)原子数比计为 0.3 原子 %、锡的含量以 Sn/(In + Ce + Sn)原子数比计为 3 原子 % 的氧化物烧结体构成的溅射靶,并且使基板温度为 300℃,除此之外,与参考例 1 同样地形成透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与靶几乎相同。

[0184] 测定得到的透明导电膜的电阻率,结果为 $2.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $7.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $33 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.04。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认为仅由方铁锰矿型结构的氧化铈相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 1.7nm。

[0185] (比较例 5)

[0186] 使用由铈的含量以 Ce/(In + Ce)原子数比计为 20 原子 % 的氧化物烧结体构成的溅射靶,使基板温度为室温,即 25℃,并且导入将氧的比率调整为 0.2% 的氩和氧的混合气体作为溅射气体,除此之外,与参考例 1 同样地形成透明导电膜。确认了得到的透明导电

膜的组成与靶几乎相同。

[0187] 测定膜的电阻率,结果显示非常高的值,为 $2.6 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 。进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $3.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。另外,波长 460nm 的折射率为 2.25。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认为非晶膜。

[0188] 接着,在氮环境中,与专利文献 2 同样地在 220℃ 对该非晶膜进行 60 分钟的热处理,膜的电阻率显示 $1.5 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$,显示出 $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 级的高电阻率。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认仍为非晶膜的状态。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 0.3nm。

[0189] 并且,在氮环境中,在 300℃ 对该膜进行 60 分钟的热处理。膜的电阻率为 $1.2 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$,虽稍微降低,但仍为高的值,这点没变。载流子电子浓度为 $5.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认仍为非晶膜的状态。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 0.4nm。

[0190] 使用其他的与上述相同的非晶膜,通过高温 X 射线衍射测定测定结晶化温度。其结果如图 4 所示,可知结晶化温度为 445 ~ 450℃,高于上述热处理温度。

[0191] (实施例 1)

[0192] 将上述参考例的成膜方法变更成离子镀敷法,使用由铈含量以 Ce/(In + Ce) 表示的原子数比计为 0.8 原子 % 的氧化物烧结体构成的片剂,实施透明导电膜的成膜。

[0193] 氧化物烧结体的制造方法与参考例 1 的溅射靶的情况几乎相同,如上所述,作为离子镀敷用的片剂使用时,由于需要降低密度,所以使用两种平均粒径的氧化铈粉末,选择调整成平均粒径 1 $\mu \text{ m}$ 以下的上述氧化铈粉末和调整成平均粒径 3 $\mu \text{ m}$ 的氧化铈粉末。出于相同的原因,使烧结温度为 1100℃。以烧结后的尺寸成为直径 30mm、高度 40mm 的方式将片剂预先成型。用 ICP 发光分光法进行得到的氧化物烧结体的组成分析,结果确认与配合原料粉末时的配料组成几乎相同。接下来,基于 X 射线衍射测定进行氧化物烧结体的相鉴定,结果确认铈与氧化铈相不固溶,如图 5 所示,由方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相和萤石型结构的 CeO_2 相构成。即,得到与参考例 1 的溅射靶类似的结果(图 1)。测定氧化物烧结体的密度,结果为 4.56 g/cm^3 。接着,利用 SEM 进行氧化物烧结体的组织观察,结果由 CeO_2 相构成的晶粒的平均粒径为 1.0 $\mu \text{ m}$ 。另外,确认了满足 In_2O_3 相的晶粒由两种大小的平均粒径的晶粒构成,1 种为平均粒径 2 $\mu \text{ m}$ 以下的较小的晶粒,另 1 种为平均粒径 2.5 $\mu \text{ m}$ 以上的较大的晶粒。

[0194] 使用这样的氧化物烧结体作为片剂,持续进行利用离子镀敷法的使用等离子体枪的放电,直至片剂不能使用。使用能够进行高密度等离子体辅助气相沉积法(HDPE 法)的反应性等离子体蒸镀装置作为离子镀敷装置。作为成膜条件,使蒸发源与基板的间距为 0.6m、等离子体枪的放电电流为 100A、Ar 流量为 30sccm、 O_2 流量为 10sccm。在直至片剂不能使用的期间,不发生飞溅等问题。

[0195] 交换片剂后,实施成膜。应予说明,基板温度为 200℃,形成膜厚 200nm 的透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与片剂几乎相同。

[0196] 测定膜的电阻率,结果为 $3.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $1.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $91 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.12。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认铈与氧化铈相发生固溶,为仅由方铁锰矿型

结构的氧化铟相构成的结晶膜。即,得到与用参考例 1 的溅射靶形成的透明导电膜同样的结果(图 2)。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 0.8nm。

[0197] (实施例 2)

[0198] 使用由铈含量以 Ce/(In + Ce)表示的原子数比计为 2 原子 % 的氧化物烧结体构成的片剂,并且使基板温度为 300℃,除此之外,与实施例 1 同样地用离子镀敷法实施成膜。

[0199] 用与实施例 1 同样的方法制造氧化物烧结体。用 ICP 发光分光法进行得到的氧化物烧结体的组成分析,结果确认与配合原料粉末时的配料组成几乎相同。接下来,基于 X 射线衍射测定进行氧化物烧结体的相鉴定,结果确认铈与氧化铟相不固溶,与图 5 同样,由方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相和萤石型结构的 CeO_2 相构成。测定氧化物烧结体的密度,结果为 $4.67\text{g}/\text{cm}^3$ 。接着,利用 SEM 进行氧化物烧结体的组织观察,结果由 CeO_2 相构成的晶粒的平均粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 。另外确认了满足 In_2O_3 相的晶粒由两种大小的平均粒径的晶粒构成,1 种为平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下的较小的晶粒,另 1 种为平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以上的较大的晶粒。

[0200] 加工这样的氧化物烧结体作为片剂使用,持续进行基于离子镀敷法的使用了等离子体枪的放电,直至片剂不能使用。使用能够进行高密度等离子体辅助气相沉积法(HDPE 法)的反应性等离子体蒸镀装置作为离子镀敷装置。作为成膜条件,使蒸发源与基板的间距为 0.6m、等离子体枪的放电电流为 100A、Ar 流量为 30sccm、 O_2 流量为 10sccm。在直至片剂不能使用的期间,不发生飞溅等问题。

[0201] 交换片剂后,实施成膜。应予说明,基板温度为 300℃,形成膜厚 200nm 的透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与片剂几乎相同。

[0202] 测定膜的电阻率,结果为 $3.3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $2.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $90 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.13。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认铈与氧化铟相发生固溶,与实施例 1 同样,为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 0.8nm。

[0203] (实施例 3)

[0204] 使用由铈含量以 Ce/(In + Ce)表示的原子数比计为 9 原子 % 的氧化物烧结体构成的片剂,并且使基板温度为 300℃,除此之外,与实施例 1 相同地用离子镀敷法实施成膜。

[0205] 用与实施例 1 同样的方法制造氧化物烧结体。用 ICP 发光分光法进行得到的氧化物烧结体的组成分析,结果确认与配合原料粉末时的配料组成几乎相同。接下来,基于 X 射线衍射测定进行氧化物烧结体的相鉴定,结果确认铈与氧化铟相不固溶,与图 5 同样,由方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相和萤石型结构的 CeO_2 相构成。测定氧化物烧结体的密度,结果为 $4.90 \text{g}/\text{cm}^3$ 。接着,利用 SEM 进行氧化物烧结体的组织观察,结果由 CeO_2 相构成的晶粒的平均粒径为 $1.1\mu\text{m}$ 。另外确认了满足 In_2O_3 相的晶粒由两种大小的平均粒径的晶粒构成,1 种为平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下的较小的晶粒,另 1 种为平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以上的较大的晶粒。

[0206] 加工这样的氧化物烧结体作为片剂使用,持续进行基于离子镀敷法的使用了等离子体枪的放电,直至片剂不能使用。使用能够进行高密度等离子体辅助气相沉积法(HDPE 法)的反应性等离子体蒸镀装置作为离子镀敷装置。作为成膜条件,使蒸发源与基板的间距为 0.6m、等离子体枪的放电电流为 100A、Ar 流量为 30sccm、 O_2 流量为 10sccm。在直至片剂不能使用的期间,不发生飞溅等问题。

[0207] 交换片剂后,实施成膜。应予说明,基板温度为 300℃,形成膜厚 200nm 的透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与片剂几乎相同。

[0208] 测定膜的电阻率,结果为 $5.4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $2.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.19。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认铈与氧化铟相发生固溶,与实施例 1 同样,为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 0.5nm。

[0209] (实施例 4)

[0210] 使用由铈含量以 Ce/(In + Ce)表示的原子数比计为 5 原子 % 的氧化物烧结体构成的片剂,除此之外,与实施例 1 同样地用离子镀敷法实施成膜。

[0211] 用与实施例 1 同样的方法制造氧化物烧结体。用 ICP 发光分光法进行得到的氧化物烧结体的组成分析,结果确认与配合原料粉末时的配料组成几乎相同。接下来,基于 X 射线衍射测定进行氧化物烧结体的相鉴定,结果确认铈与氧化铟相不固溶,与图 5 同样,由方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相和萤石型结构的 CeO_2 相构成。测定氧化物烧结体的密度,结果为 4.74 g/cm^3 。接着,利用 SEM 进行氧化物烧结体的组织观察,结果由 CeO_2 相构成的晶粒的平均粒径为 $1.1 \mu \text{ m}$ 。另外确认了满足 In_2O_3 相的晶粒由两种大小的平均粒径的晶粒构成,1 种为平均粒径 $2 \mu \text{ m}$ 以下的较小的晶粒,另 1 种为平均粒径 $2.5 \mu \text{ m}$ 以上的较大的晶粒。

[0212] 加工这样的氧化物烧结体作为片剂使用,持续进行基于离子镀敷法的使用了等离子体枪的放电,直至片剂不能使用。使用能够进行高密度等离子体辅助气相沉积法(HDPE 法)的反应性等离子体蒸镀装置作为离子镀敷装置。作为成膜条件,使蒸发源与基板的间距为 0.6m、等离子体枪的放电电流为 100A、Ar 流量为 30sccm、 O_2 流量为 10sccm。在直至片剂不能使用的期间,不发生飞溅等问题。

[0213] 交换片剂后,实施成膜。应予说明,基板温度为 200℃,形成膜厚 200nm 的透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与片剂几乎相同。

[0214] 测定膜的电阻率,结果为 $3.8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $2.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $64 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.17。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认铈与氧化铟相发生固溶,与实施例 1 同样,为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 0.6nm。

[0215] (实施例 5)

[0216] 使用由铈含量以 Ce/(In + Ce)表示的原子数比计为 4 原子 % 的氧化物烧结体构成的片剂,除此之外,与实施例 1 同样地用离子镀敷法实施成膜。

[0217] 用与实施例 1 同样的方法制造氧化物烧结体。用 ICP 发光分光法进行得到的氧化物烧结体的组成分析,结果确认与配合原料粉末时的配料组成几乎相同。接下来,基于 X 射线衍射测定进行氧化物烧结体的相鉴定,结果确认铈与氧化铟相不固溶,与图 5 同样,由方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相和萤石型结构的 CeO_2 相构成。测定氧化物烧结体的密度,结果为 4.71 g/cm^3 。接着,利用 SEM 进行氧化物烧结体的组织观察,结果由 CeO_2 相构成的晶粒的平均粒径为 $1.1 \mu \text{ m}$ 。另外确认了满足 In_2O_3 相的晶粒由两种大小的平均粒径的晶粒构成,1 种为平均粒径 $2 \mu \text{ m}$ 以下的较小的晶粒,另 1 种为平均粒径 $2.5 \mu \text{ m}$ 以上的较大的晶粒。

[0218] 加工这样的氧化物烧结体作为片剂使用,持续进行基于离子镀敷法的使用了等离子体枪的放电,直至片剂不能使用。使用能够进行高密度等离子体辅助气相沉积法(HDPE法)的反应性等离子体蒸镀装置作为离子镀敷装置。作为成膜条件,使蒸发源与基板的间距为 0.6m、等离子体枪的放电电流为 100A、Ar 流量为 30sccm、O₂ 流量为 10sccm。在直至片剂不能使用的期间,不发生飞溅等问题。

[0219] 交换片剂后,实施成膜。应予说明,基板温度为 200℃,形成膜厚 200nm 的透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与片剂几乎相同。

[0220] 测定膜的电阻率,结果为 $3.4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $73 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.15。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认铈与氧化铟相发生固溶,与实施例 1 同样,为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 0.7nm。

[0221] (实施例 6)

[0222] 使用由铈含量以 Ce/(In + Ce)表示的原子数比计为 2.4 原子 % 的氧化物烧结体构成的片剂,除此之外,与实施例 1 同样地用离子镀敷法实施成膜。

[0223] 用与实施例 1 同样的方法制造氧化物烧结体。用 ICP 发光分光法进行得到的氧化物烧结体的组成分析,结果确认与配合原料粉末时的配料组成几乎相同。接下来,基于 X 射线衍射测定进行氧化物烧结体的相鉴定,结果确认铈与氧化铟相不固溶,与图 5 同样,由方铁锰矿型结构的 In₂O₃ 相和萤石型结构的 CeO₂ 相构成。测定氧化物烧结体的密度,结果为 4.68g/cm³。接着,利用 SEM 进行氧化物烧结体的组织观察,结果由 CeO₂ 相构成的晶粒的平均粒径为 1.0 μm。另外确认了满足 In₂O₃ 相的晶粒由两种大小的平均粒径的晶粒构成,1 种为平均粒径 2 μm 以下的较小的晶粒,另 1 种为平均粒径 2.5 μm 以上的较大的晶粒。

[0224] 加工这样的氧化物烧结体作为片剂使用,持续进行基于离子镀敷法的使用了等离子体枪的放电,直至片剂不能使用。使用能够进行高密度等离子体辅助气相沉积法(HDPE法)的反应性等离子体蒸镀装置作为离子镀敷装置。作为成膜条件,使蒸发源与基板的间距为 0.6m、等离子体枪的放电电流为 100A、Ar 流量为 30sccm、O₂ 流量为 10sccm。在直至片剂不能使用的期间,不发生飞溅等问题。

[0225] 交换片剂后,实施成膜。应予说明,基板温度为 200℃,形成膜厚 200nm 的透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与片剂几乎相同。

[0226] 测定膜的电阻率,结果为 $3.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $2.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $79 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.14。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认铈与氧化铟相发生固溶,与实施例 1 同样,为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 0.8nm。

[0227] (实施例 7)

[0228] 使用由铈含量以 Ce/(In + Ce)表示的原子数比计为 1.6 原子 % 的氧化物烧结体构成的片剂,除此之外,与实施例 1 同样地用离子镀敷法实施成膜。

[0229] 用与实施例 1 同样的方法制造氧化物烧结体。用 ICP 发光分光法进行得到的氧化物烧结体的组成分析,结果确认与配合原料粉末时的配料组成几乎相同。接下来,基于 X 射

线衍射测定进行氧化物烧结体的相鉴定,结果确认铈与氧化铟相不固溶,与图 5 同样,由方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相和萤石型结构的 CeO_2 相构成。测定氧化物烧结体的密度,结果为 $4.64\text{g}/\text{cm}^3$ 。接着,利用 SEM 进行氧化物烧结体的组织观察,结果由 CeO_2 相构成的晶粒的平均粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 。另外确认了满足 In_2O_3 相的晶粒由两种大小的平均粒径的晶粒构成,1 种为平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下的较小的晶粒,另 1 种为平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以上的较大的晶粒。

[0230] 加工这样的氧化物烧结体作为片剂使用,持续进行基于离子镀敷法的使用了等离子体枪的放电,直至片剂不能使用。使用能够进行高密度等离子体辅助气相沉积法(HDPE 法)的反应性等离子体蒸镀装置作为离子镀敷装置。作为成膜条件,使蒸发源与基板的间距为 0.6m 、等离子体枪的放电电流为 100A 、Ar 流量为 30sccm 、 O_2 流量为 10sccm 。在直至片剂不能使用的期间,不发生飞溅等问题。

[0231] 交换片剂后,实施成膜。应予说明,基板温度为 200°C ,形成膜厚 200nm 的透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与片剂几乎相同。

[0232] 测定膜的电阻率,结果为 $3.4\times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结构载流子电子浓度为 $2.1\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $87\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.12 。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认铈与氧化铟相发生固溶,与实施例 1 同样,为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 0.8nm 。

[0233] (实施例 8)

[0234] 使用由铈含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce})$ 表示的原子数比计为 1 原子 % 的氧化物烧结体构成的片剂,除此之外,与实施例 1 同样地用离子镀敷法实施成膜。

[0235] 用与实施例 1 同样的方法制造氧化物烧结体。用 ICP 发光分光法进行得到的氧化物烧结体的组成分析,结果确认与配合原料粉末时的配料组成几乎相同。接下来,基于 X 射线衍射测定进行氧化物烧结体的相鉴定,结果确认铈与氧化铟相不固溶,与图 5 同样,由方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相和萤石型结构的 CeO_2 相构成。测定氧化物烧结体的密度,结果为 $4.58\text{g}/\text{cm}^3$ 。接着,利用 SEM 进行氧化物烧结体的组织观察,结果由 CeO_2 相构成的晶粒的平均粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 。另外确认了满足 In_2O_3 相的晶粒由两种大小的平均粒径的晶粒构成,1 种为平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下的较小的晶粒,另 1 种为平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以上的较大的晶粒。

[0236] 加工这样的氧化物烧结体作为片剂使用,持续进行基于离子镀敷法的使用了等离子体枪的放电,直至片剂不能使用。使用能够进行高密度等离子体辅助气相沉积法(HDPE 法)的反应性等离子体蒸镀装置作为离子镀敷装置。作为成膜条件,使蒸发源与基板的间距为 0.6m 、等离子体枪的放电电流为 100A 、Ar 流量为 30sccm 、 O_2 流量为 10sccm 。在直至片剂不能使用的期间,不发生飞溅等问题。

[0237] 交换片剂后,实施成膜。应予说明,基板温度为 200°C ,形成膜厚 200nm 的透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与片剂几乎相同。

[0238] 测定膜的电阻率,结果为 $3.4\times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $2.0\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $93\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.12 。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认铈与氧化铟相发生固溶,与实施例 1 同样,为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 0.8nm 。

[0239] (实施例 9)

[0240] 使用由铈含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce})$ 表示的原子数比计为 0.3 原子 % 的氧化物烧结体构成的片剂,除此之外,与实施例 1 同样地用离子镀敷法实施成膜。

[0241] 用与实施例 1 同样的方法制造氧化物烧结体。用 ICP 发光分光法进行得到的氧化物烧结体的组成分析,结果确认与配合原料粉末时的配料组成几乎相同。接下来,基于 X 射线衍射测定进行氧化物烧结体的相鉴定,结果确认铈与氧化铟相不固溶,与图 5 同样,由方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相和萤石型结构的 CeO_2 相构成。测定氧化物烧结体的密度,结果为 $4.52\text{g}/\text{cm}^3$ 。接着,利用 SEM 进行氧化物烧结体的组织观察,结果由 CeO_2 相构成的晶粒的平均粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 。另外确认了满足 In_2O_3 相的晶粒由两种大小的平均粒径的晶粒构成,1 种为平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下的较小的晶粒,另 1 种为平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以上的较大的晶粒。

[0242] 加工这样的氧化物烧结体作为片剂使用,持续进行基于离子镀敷法的使用了等离子体枪的放电,直至片剂不能使用。使用能够进行高密度等离子体辅助气相沉积法(HDPE 法)的反应性等离子体蒸镀装置作为离子镀敷装置。作为成膜条件,使蒸发源与基板的间距为 0.6m、等离子体枪的放电电流为 100A、Ar 流量为 30sccm、 O_2 流量为 10sccm。在直至片剂不能使用的期间,不发生飞溅等问题。

[0243] 交换片剂后,实施成膜。应予说明,基板温度为 200°C ,形成膜厚 200nm 的透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与片剂几乎相同。

[0244] 测定膜的电阻率,结果为 $4.3 \times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $1.6 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $90\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.13。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认铈与氧化铟相发生固溶,与实施例 1 同样,为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 0.8nm。

[0245] (实施例 10)

[0246] 使用由除铈之外还含有钛且铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{Ti})$ 原子数比计为 8 原子 %、钛的含量以 $\text{Ti}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{Ti})$ 原子数比计为 1 原子 % 的氧化物烧结体构成的片剂,并且使基板温度为 300°C ,除此之外,与实施例 1 同样地用离子镀敷法实施成膜。

[0247] 用与实施例 1 同样的方法制造氧化物烧结体。用 ICP 发光分光法进行得到的氧化物烧结体的组成分析,结果与配合原料粉末时的配料组成几乎相同。接下来,基于 X 射线衍射测定进行氧化物烧结体的相鉴定,结果确认铈与氧化铟相不固溶,仅钛与氧化铟相发生固溶,与图 5 同样,由方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相和萤石型结构的 CeO_2 相构成。测定氧化物烧结体的密度,结果为 $4.52\text{g}/\text{cm}^3$ 。接着,利用 SEM 进行氧化物烧结体的组织观察,结果由 CeO_2 相构成的晶粒的平均粒径为 $1.2\mu\text{m}$ 。另外确认了满足 In_2O_3 相的晶粒由两种大小的平均粒径的晶粒构成,1 种为平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下的较小的晶粒,另 1 种为平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以上的较大的晶粒。

[0248] 加工这样的氧化物烧结体作为片剂使用,持续进行基于离子镀敷法的使用了等离子体枪的放电,直至片剂不能使用。使用能够进行高密度等离子体辅助气相沉积法(HDPE 法)的反应性等离子体蒸镀装置作为离子镀敷装置。作为成膜条件,使蒸发源与基板的间距为 0.6m、等离子体枪的放电电流为 100A、Ar 流量为 30sccm、 O_2 流量为 10sccm。在直至片剂不能使用的期间,不发生飞溅等问题。

[0249] 交换片剂后,实施成膜。应予说明,基板温度为 300℃,形成膜厚 200nm 的透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与片剂几乎相同。

[0250] 测定膜的电阻率,结果为 $5.1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $3.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $38 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.11。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认铈和钛与氧化铟相发生固溶,与实施例 1 同样,为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 0.6nm。

[0251] (实施例 11)

[0252] 使用由除铈之外还含有钛且铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{Ti})$ 原子数比计为 5 原子%、钛的含量以 $\text{Ti}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{Ti})$ 原子数比计为 0.5 原子%的氧化物烧结体构成的片剂,除此之外,与实施例 1 同样地用离子镀敷法实施成膜。

[0253] 用与实施例 1 同样的方法制造氧化物烧结体。用 ICP 发光分光法进行得到的氧化物烧结体的组成分析,结果确认与配合原料粉末时的配料组成几乎相同。接下来,基于 X 射线衍射测定进行氧化物烧结体的相鉴定,结果确认铈与氧化铟相不固溶,仅钛与氧化铟相发生固溶,与图 5 同样,由方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相和萤石型结构的 CeO_2 相构成。测定氧化物烧结体的密度,结果为 4.87 g/cm^3 。接着,利用 SEM 进行氧化物烧结体的组织观察,结果由 CeO_2 相构成的晶粒的平均粒径为 $1.1 \mu \text{ m}$ 。另外确认了满足: In_2O_3 相的晶粒由两种大小的平均粒径的晶粒构成,1 种为平均粒径 $2 \mu \text{ m}$ 以下的较小的晶粒,另 1 种为平均粒径 $2.5 \mu \text{ m}$ 以上的较大的晶粒。

[0254] 加工这样的氧化物烧结体作为片剂使用,持续进行基于离子镀敷法的使用了等离子体枪的放电,直至片剂不能使用。使用能够进行高密度等离子体辅助气相沉积法(HDPE 法)的反应性等离子体蒸镀装置作为离子镀敷装置。作为成膜条件,使蒸发源与基板的间距为 0.6m、等离子体枪的放电电流为 100A、Ar 流量为 30sccm、 O_2 流量为 10sccm。在直至片剂不能使用的期间,不发生飞溅等问题。

[0255] 交换片剂后,实施成膜。应予说明,基板温度为 200℃,形成膜厚 200nm 的透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与片剂几乎相同。

[0256] 测定膜的电阻率,结果为 $4.1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $2.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $57 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.16。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认铈和钛与氧化铟相发生固溶,与实施例 1 同样,为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 0.6nm。

[0257] (实施例 12)

[0258] 使用由除铈之外还含有钛且铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{Ti})$ 原子数比计为 4 原子%、钛的含量以 $\text{Ti}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{Ti})$ 原子数比计为 1 原子%的氧化物烧结体构成的片剂,除此之外,与实施例 1 同样地用离子镀敷法实施成膜。

[0259] 用与实施例 1 同样的方法制造氧化物烧结体。用 ICP 发光分光法进行得到的氧化物烧结体的组成分析,结果确认与配合原料粉末时的配料组成几乎相同。接下来,基于 X 射线衍射测定进行氧化物烧结体的相鉴定,结果确认铈与氧化铟相不固溶,仅钛与氧化铟相发生固溶,与图 5 同样,由方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相和萤石型结构的 CeO_2 相构成。测定氧

化物烧结体的密度,结果为 $4.84\text{g}/\text{cm}^3$ 。接着,利用 SEM 进行氧化物烧结体的组织观察,结果由 CeO_2 相构成的晶粒的平均粒径为 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 。另外确认了满足 In_2O_3 相的晶粒由两种大小的平均粒径的晶粒构成,1 种为平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下的较小的晶粒,另 1 种为平均粒径 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上的较大的晶粒。

[0260] 加工这样的氧化物烧结体作为片剂使用,持续进行基于离子镀敷法的使用了等离子体枪的放电,直至片剂不能使用。使用能够进行高密度等离子体辅助气相沉积法(HDPE 法)的反应性等离子体蒸镀装置作为离子镀敷装置。作为成膜条件,使蒸发源与基板的间距为 0.6m 、等离子体枪的放电电流为 100A 、Ar 流量为 30sccm 、 O_2 流量为 10sccm 。在直至片剂不能使用的期间,不发生飞溅等问题。

[0261] 交换片剂后,实施成膜。应予说明,基板温度为 200°C ,形成膜厚 200nm 的透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与片剂几乎相同。

[0262] 测定膜的电阻率,结果为 $3.5\times 10^{-4}\text{ }\Omega\text{ cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $2.9\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $61\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.15 。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认铈和钛与氧化铟相发生固溶,与实施例 1 同样,为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 0.7nm 。

[0263] (实施例 13)

[0264] 使用由除铈之外还含有钛且铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{Ti})$ 原子数比计为 0.3 原子%、钛的含量以 $\text{Ti}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{Ti})$ 原子数比计为 0.3 原子%的氧化物烧结体构成的片剂,除此之外,与实施例 1 同样地用离子镀敷法实施成膜。

[0265] 用与实施例 1 同样的方法制造氧化物烧结体。用 ICP 发光分光法进行得到的氧化物烧结体的组成分析,结果确认与配合原料粉末时的配料组成几乎相同。接下来,基于 X 射线衍射测定进行氧化物烧结体的相鉴定,结果可确认铈与氧化铟相不固溶,仅钛与氧化铟相发生固溶,与图 5 同样,由方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相和萤石型结构的 CeO_2 相构成。测定氧化物烧结体的密度,结果为 $4.55\text{g}/\text{cm}^3$ 。接着,利用 SEM 进行氧化物烧结体的组织观察,结果由 CeO_2 相构成的晶粒的平均粒径为 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 。另外确认了满足 In_2O_3 相的晶粒由两种大小的平均粒径的晶粒构成,1 种为平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下的较小的晶粒,另 1 种为平均粒径 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上的较大的晶粒。

[0266] 加工这样的氧化物烧结体作为片剂使用,持续进行基于离子镀敷法的使用了等离子体枪的放电,直至片剂不能使用。使用能够进行高密度等离子体辅助气相沉积法(HDPE 法)的反应性等离子体蒸镀装置作为离子镀敷装置。作为成膜条件,使蒸发源与基板的间距为 0.6m 、等离子体枪的放电电流为 100A 、Ar 流量为 30sccm 、 O_2 流量为 10sccm 。在直至片剂不能使用的期间,不发生飞溅等问题。

[0267] 交换片剂后,实施成膜。应予说明,基板温度为 200°C ,形成膜厚 200nm 的透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与片剂几乎相同。

[0268] 测定膜的电阻率,结果为 $3.7\times 10^{-4}\text{ }\Omega\text{ cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $1.9\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $89\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.12 。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认铈和钛与氧化铟相发生固溶,与实施例 1 同样,为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果

算术平均高度 Ra 为 0.8nm。

[0269] (实施例 14)

[0270] 使用由除铈之外还含有锆且铈的含量以 Ce/(In + Ce + Zr) 原子数比计为 0.3 原子 %、锆的含量以 Zr/(In + Ce + Zr) 原子数比计为 0.3 原子 % 的氧化物烧结体构成的片剂,除此之外,与实施例 1 同样地用离子镀敷法实施成膜。

[0271] 用与实施例 1 同样的方法制造氧化物烧结体。用 ICP 发光分光法进行得到的氧化物烧结体的组成分析,结果确认与配合原料粉末时的配料组成几乎相同。接下来,基于 X 射线衍射测定进行氧化物烧结体的相鉴定,结果确认铈与氧化铟相不固溶,仅锆与氧化铟相发生固溶,与图 5 同样,由方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相和萤石型结构的 CeO_2 相构成。测定氧化物烧结体的密度,结果为 $4.53\text{g}/\text{cm}^3$ 。接着,利用 SEM 进行氧化物烧结体的组织观察,结果由 CeO_2 相构成的晶粒的平均粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 。另外确认了满足 In_2O_3 相的晶粒由两种大小的平均粒径的晶粒构成,1 种为平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下的较小的晶粒,另 1 种为平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以上的较大的晶粒。

[0272] 加工这样的氧化物烧结体作为片剂使用,持续进行基于离子镀敷法的使用了等离子体枪的放电,直至片剂不能使用。使用能够进行高密度等离子体辅助气相沉积法(HDPE 法)的反应性等离子体蒸镀装置作为离子镀敷装置。作为成膜条件,使蒸发源与基板的间距为 0.6m、等离子体枪的放电电流为 100A、Ar 流量为 30sccm、 O_2 流量为 10sccm。在直至片剂不能使用的期间,不发生飞溅等问题。

[0273] 交换片剂后,实施成膜。应予说明,基板温度为 200°C ,形成膜厚 200nm 的透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与片剂几乎相同。

[0274] 测定膜的电阻率,结果为 $3.9 \times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $1.8 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$,载流子电子迁移率 $88\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.12。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认铈和锆与氧化铟相发生固溶,与实施例 1 同样,为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 0.8nm。

[0275] (实施例 15)

[0276] 使用由铈含量以 Ce/(In + Ce)表示的原子数比计为 9 原子 % 的氧化物烧结体构成的片剂,并且使基板温度为室温,除此之外,与实施例 1 同样地用离子镀敷法实施成膜。

[0277] 用与实施例 1 同样的方法制造氧化物烧结体。用 ICP 发光分光法进行得到的氧化物烧结体的组成分析,结果确认与配合原料粉末时的配料组成几乎相同。接下来,基于 X 射线衍射测定进行氧化物烧结体的相鉴定,结果确认铈与氧化铟相不固溶,与图 5 同样,由方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相和萤石型结构的 CeO_2 相构成。测定氧化物烧结体的密度,结果为 $4.90\text{g}/\text{cm}^3$ 。接着,利用 SEM 进行氧化物烧结体的组织观察,结果由 CeO_2 相构成的晶粒的平均粒径为 $1.1\mu\text{m}$ 。另外确认了满足 In_2O_3 相的晶粒由两种大小的平均粒径的晶粒构成,1 种为平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下的较小的晶粒,另 1 种为平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以上的较大的晶粒。

[0278] 加工这样的氧化物烧结体作为片剂使用,持续进行基于离子镀敷法的使用了等离子体枪的放电,直至片剂不能使用。使用能够进行高密度等离子体辅助气相沉积法(HDPE 法)的反应性等离子体蒸镀装置作为离子镀敷装置。作为成膜条件,使蒸发源与基板的间距为 0.6m、等离子体枪的放电电流为 100A、Ar 流量为 30sccm、 O_2 流量为 10sccm。在直至片剂

不能使用的期间,不发生飞溅等问题。

[0279] 交换片剂后,实施成膜。应予说明,基板温度为 25℃,形成膜厚 200nm 的透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与片剂几乎相同。

[0280] 测定膜的电阻率,结果为 $6.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $37 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.18。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认了与实施例 1 同样,为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 0.5nm。

[0281] (实施例 16)

[0282] 使用由铈含量以 Ce/(In + Ce)表示的原子数比计为 5 原子 % 的氧化物烧结体构成的片剂,并且使基板温度为室温,除此之外,与实施例 1 同样地用离子镀敷法实施成膜。

[0283] 用与实施例 1 同样的方法制造氧化物烧结体。用 ICP 发光分光法进行得到的氧化物烧结体的组成分析,结果确认与配合原料粉末时的配料组成几乎相同。接下来,基于 X 射线衍射测定进行氧化物烧结体的相鉴定,结果确认铈与氧化铟相不固溶,与图 5 同样,由方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相和萤石型结构的 CeO_2 相构成。测定氧化物烧结体的密度,结果为 4.74 g/cm^3 。接着,利用 SEM 进行氧化物烧结体的组织观察,结果由 CeO_2 相构成的晶粒的平均粒径为 $1.1 \mu \text{ m}$ 。另外确认了满足 In_2O_3 相的晶粒由两种大小的平均粒径的晶粒构成,1 种为平均粒径 $2 \mu \text{ m}$ 以下的较小的晶粒,另 1 种为平均粒径 $2.5 \mu \text{ m}$ 以上的较大的晶粒。

[0284] 加工这样的氧化物烧结体作为片剂使用,持续进行基于离子镀敷法的使用了等离子体枪的放电,直至片剂不能使用。使用能够进行高密度等离子体辅助气相沉积法(HDPE 法)的反应性等离子体蒸镀装置作为离子镀敷装置。作为成膜条件,使蒸发源与基板的间距为 0.6m、等离子体枪的放电电流为 100A、Ar 流量为 30sccm、 O_2 流量为 10sccm。在直至片剂不能使用的期间,不发生飞溅等问题。

[0285] 交换片剂后,实施成膜。应予说明,基板温度为 25℃,形成膜厚 200nm 的透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与片剂几乎相同。

[0286] 测定膜的电阻率,结果为 $4.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $62 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.14。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认与实施例 1 同样,为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 0.7nm。

[0287] (实施例 17)

[0288] 使用由铈含量以 Ce/(In + Ce)表示的原子数比计为 1.6 原子 % 的氧化物烧结体构成的片剂,并且使基板温度为室温,除此之外,与实施例 1 同样地用离子镀敷法实施成膜。

[0289] 用与实施例 1 同样的方法制造氧化物烧结体。用 ICP 发光分光法进行得到的氧化物烧结体的组成分析,结果确认与配合原料粉末时的配料组成几乎相同。接下来,基于 X 射线衍射测定进行氧化物烧结体的相鉴定,结果确认铈与氧化铟相不固溶,与图 5 同样,由方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相和萤石型结构的 CeO_2 相构成。测定氧化物烧结体的密度,结果为 4.64 g/cm^3 。接着,利用 SEM 进行氧化物烧结体的组织观察,结果由 CeO_2 相构成的晶粒的平均粒径为 $1.0 \mu \text{ m}$ 。另外确认了满足 In_2O_3 相的晶粒由两种大小的平均粒径的晶粒构成,1 种为平均粒径 $2 \mu \text{ m}$ 以下的较小的晶粒,另 1 种为平均粒径 $2.5 \mu \text{ m}$ 以上的较大的晶粒。

[0290] 加工这样的氧化物烧结体作为片剂使用,持续进行基于离子镀敷法的使用了等离子体枪的放电,直至片剂不能使用。使用能够进行高密度等离子体辅助气相沉积法(HDPE法)的反应性等离子体蒸镀装置作为离子镀敷装置。作为成膜条件,使蒸发源与基板的间距为 0.6m、等离子体枪的放电电流为 100A、Ar 流量为 30sccm、O₂ 流量为 10sccm。在直至片剂不能使用的期间,不发生飞溅等问题。

[0291] 交换片剂后,实施成膜。应予说明,基板温度为 25℃,形成膜厚 200nm 的透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与片剂几乎相同。

[0292] 测定膜的电阻率,结果为 $3.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $2.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $88 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.12。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认与实施例 1 同样,为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 0.8nm。

[0293] (比较例 6)

[0294] 使用由铈含量以 Ce/(In + Ce)表示的原子数比计为 0.1 原子 % 的氧化物烧结体构成的片剂,用离子镀敷法实施成膜。

[0295] 用与实施例 1 同样的方法制造氧化物烧结体。用 ICP 发光分光法进行得到的氧化物烧结体的组成分析,结果确认与配合原料粉末时的配料组成几乎相同。接下来,基于 X 射线衍射测定进行氧化物烧结体的相鉴定,结果确认与图 5 不同,仅由方铁锰矿型结构的 In₂O₃ 相构成。测定氧化物烧结体的密度,结果为 4.49 g/cm^3 。接着,利用 SEM 进行氧化物烧结体的组织观察,结果观察到散布有极少量的 CeO₂ 相的情形。由 CeO₂ 相构成的晶粒的平均粒径为 1.0 μm。另外确认了满足 :In₂O₃ 相的晶粒由两种大小的平均粒径的晶粒构成,1 种为平均粒径 2 μm 以下的较小的晶粒,另 1 种为平均粒径 2.5 μm 以上的较大的晶粒。

[0296] 加工这样的氧化物烧结体作为片剂使用,持续进行基于离子镀敷法的使用了等离子体枪的放电,直至片剂不能使用。使用能够进行高密度等离子体辅助气相沉积法(HDPE法)的反应性等离子体蒸镀装置作为离子镀敷装置。作为成膜条件,使蒸发源与基板的间距为 0.6m、等离子体枪的放电电流为 100A、Ar 流量为 30sccm、O₂ 流量为 10sccm。在直至片剂不能使用的期间,不发生飞溅等问题。

[0297] 交换片剂后,实施成膜。应予说明,基板温度为 200℃,形成膜厚 200nm 的透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与片剂几乎相同。

[0298] 测定膜的电阻率,结果为 $9.9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $8.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $76 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.11。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认与实施例 1 同样,为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 0.8nm。

[0299] (比较例 7)

[0300] 使用由铈含量以 Ce/(In + Ce)表示的原子数比计为 11 原子 % 的氧化物烧结体构成的片剂,并且使基板温度为 300℃,除此之外,与实施例 1 同样地用离子镀敷法实施成膜。

[0301] 用与实施例 1 同样的方法制造氧化物烧结体。用 ICP 发光分光法进行得到的氧化物烧结体的组成分析,结果确认与配合原料粉末时的配料组成几乎相同。接下来,基于 X 射线衍射测定进行氧化物烧结体的相鉴定,结果确认铈与氧化铟相不固溶,与图 5 同样,由方

铁锰矿型结构的 In_2O_3 相和萤石型结构的 CeO_2 相构成。测定氧化物烧结体的密度, 结果为 $4.96\text{g}/\text{cm}^3$ 。接着, 利用 SEM 进行氧化物烧结体的组织观察, 结果由 CeO_2 相构成的晶粒的平均粒径为 $1.1\mu\text{m}$ 。另外确认了满足: In_2O_3 相的晶粒由两种大小的平均粒径的晶粒构成, 1 种为平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下的较小的晶粒, 另 1 种为平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以上的较大的晶粒。

[0302] 加工这样的氧化物烧结体作为片剂使用, 持续进行基于离子镀敷法的使用了等离子体枪的放电, 直至片剂不能使用。使用能够进行高密度等离子体辅助气相沉积法(HDPE 法)的反应性等离子体蒸镀装置作为离子镀敷装置。作为成膜条件, 使蒸发源与基板的间距为 0.6m 、等离子体枪的放电电流为 100A 、Ar 流量为 30sccm 、 O_2 流量为 10sccm 。在直至片剂不能使用的期间, 不发生飞溅等问题。

[0303] 交换片剂后, 实施成膜。应予说明, 基板温度为 300°C , 形成膜厚 200nm 的透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与片剂几乎相同。

[0304] 测定膜的电阻率, 结果为 $8.4 \times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ 。另外, 进行霍尔效应测定, 结果载流子电子浓度为 $3.1 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$, 载流子电子迁移率为 $24\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.18 。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性, 结果确认与实施例 1 同样, 为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度, 结果算术平均高度 R_a 为 0.5nm 。

[0305] (比较例 8)

[0306] 使用由除铈之外还含有钛且铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{Ti})$ 原子数比计为 0.3 原子%、钛的含量以 $\text{Ti}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{Ti})$ 原子数比计为 3 原子%的氧化物烧结体构成的片剂, 除此之外, 与实施例 1 同样地用离子镀敷法实施成膜。

[0307] 用与实施例 1 同样的方法制造氧化物烧结体。用 ICP 发光分光法进行得到的氧化物烧结体的组成分析, 结果确认与配合原料粉末时的配料组成几乎相同。接下来, 基于 X 射线衍射测定进行氧化物烧结体的相鉴定, 结果确认铈与氧化铟相不固溶, 仅钛与氧化铟相发生固溶, 与图 5 同样, 仅由方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相构成。测定氧化物烧结体的密度, 结果为 $4.55\text{g}/\text{cm}^3$ 。接着, 利用 SEM 进行氧化物烧结体的组织观察, 结果由 CeO_2 相构成的晶粒未被确认。另外确认了满足: In_2O_3 相的晶粒由两种大小的平均粒径的晶粒构成, 1 种为平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下的较小的晶粒, 另 1 种为平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以上的较大的晶粒。

[0308] 加工这样的氧化物烧结体作为片剂使用, 持续进行基于离子镀敷法的使用了等离子体枪的放电, 直至片剂不能使用。使用能够进行高密度等离子体辅助气相沉积法(HDPE 法)的反应性等离子体蒸镀装置作为离子镀敷装置。作为成膜条件, 使蒸发源与基板的间距为 0.6m 、等离子体枪的放电电流为 100A 、Ar 流量为 30sccm 、 O_2 流量为 10sccm 。在直至片剂不能使用的期间, 不发生飞溅等问题。

[0309] 交换片剂后, 实施成膜。应予说明, 基板温度为 200°C , 形成膜厚 200nm 的透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与片剂几乎相同。

[0310] 测定膜的电阻率, 结果为 $4.1 \times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ 。另外, 进行霍尔效应测定, 结果载流子电子浓度为 $6.9 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$, 载流子电子迁移率为 $22\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.05 。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性, 结果确认铈和钛与氧化铟相发生固溶, 与实施例 1 同样, 为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度时, 结果算术平均高度 R_a 为 1.2nm 。

[0311] (比较例 9)

[0312] 使用由除铈之外还含有锡且铈的含量以 $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{Sn})$ 原子数比计为 0.3 原子 %、锡的含量以 $\text{Ti}/(\text{In} + \text{Ce} + \text{Sn})$ 原子数比计为 3 原子 % 的氧化物烧结体构成的片剂,除此之外,与实施例 1 同样地用离子镀敷法实施成膜。

[0313] 用与实施例 1 同样的方法制造氧化物烧结体。用 ICP 发光分光法进行得到的氧化物烧结体的组成分析,结果确认与配合原料粉末时的配料组成几乎相同。接下来,基于 X 射线衍射测定进行氧化物烧结体的相鉴定,结果确认与图 5 不同,仅由方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相构成。测定氧化物烧结体的密度,结果为 $4.61\text{g}/\text{cm}^3$ 。接着,利用 SEM 进行氧化物烧结体的组织观察,结果由 CeO_2 相构成的晶粒未被确认。另外确认了满足 In_2O_3 相的晶粒由两种大小的平均粒径的晶粒构成,1 种为平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下的较小的晶粒,另 1 种为平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以上的较大的晶粒。

[0314] 加工这样的氧化物烧结体作为片剂使用,持续进行基于离子镀敷法的使用了等离子体枪的放电,直至片剂不能使用。使用能够进行高密度等离子体辅助气相沉积法(HDPE 法)的反应性等离子体蒸镀装置作为离子镀敷装置。作为成膜条件,使蒸发源与基板的间距为 0.6m、等离子体枪的放电电流为 100A、Ar 流量为 30sccm、 O_2 流量为 10sccm。在直至片剂不能使用的期间,不发生飞溅等问题。

[0315] 交换片剂后,实施成膜。应予说明,基板温度为 200°C ,形成膜厚 200nm 的透明导电膜。确认了得到的透明导电膜的组成与片剂几乎相同。

[0316] 测定膜的电阻率,结果为 $2.3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 。另外,进行霍尔效应测定,结果载流子电子浓度为 $7.6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$,载流子电子迁移率为 $36 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。波长 460nm 的折射率为 2.02。通过 X 射线衍射测定分析膜的结晶性,结果确认铈和锡与氧化铟相发生固溶,与实施例 1 同样,为仅由方铁锰矿型结构的氧化铟相构成的结晶膜。通过 AFM 测定膜的表面粗糙度,结果算术平均高度 Ra 为 1.1nm。

[0317] [表 1]

[0318]

	Ce/(In+Ce) (原子%)	M元素	Ce/(In+Ce+M) (原子%)	M/(In+Ce+M) (原子%)	基板温度 (°C)	热处理温度 (°C)
参考例1	9	—	—	—	500	—
参考例2	7	—	—	—	500	—
参考例3	5	—	—	—	400	—
参考例4	4	—	—	—	400	—
参考例5	1	—	—	—	300	—
参考例6	0.3	—	—	—	300	—
参考例7	—	Ti	8	1	400	—
参考例8	—	Ti	5	0.5	400	—
参考例9	—	Ti	4	1	400	—
参考例10	—	Ti	0.3	0.3	300	—
参考例11	—	Zr	0.3	0.3	300	—
参考例12	9	—	—	—	25	500
参考例13	5	—	—	—	25	400
比较例1	0.1	—	—	—	300	—
比较例2	11	—	—	—	500	—
比较例3	—	Ti	5	3	400	—
比较例4	—	Sn	0.3	3	300	—
比较例5	20	—	—	—	25	220
						300
实施例1	0.8	—	—	—	200	—
实施例2	2	—	—	—	300	—
实施例3	9	—	—	—	300	—
实施例4	5	—	—	—	200	—
实施例5	4	—	—	—	200	—
实施例6	2.4	—	—	—	200	—
实施例7	1.6	—	—	—	200	—
实施例8	1	—	—	—	200	—
实施例9	0.3	—	—	—	200	—
实施例10	—	Ti	8	1	300	—
实施例11	—	Ti	5	0.5	200	—
实施例12	—	Ti	4	1	200	—
实施例13	—	Ti	0.3	0.3	200	—
实施例14	—	Zr	0.3	0.3	200	—
实施例15	9	—	—	—	25	—
实施例16	5	—	—	—	25	—
实施例17	1.6	—	—	—	25	—
比较例6	0.1	—	—	—	200	—
比较例7	11	—	—	—	300	—
比较例8	—	Ti	0.3	3	200	—
比较例9	—	Sn	0.3	3	200	—

[0319] [表2]

[0320]

	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	载流子电子浓度 (cm^{-3})	载流子电子迁移率 ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	折射率	算术平均高度 (Ra)(nm)	薄膜的生成相
参考例1	6.6×10^{-4}	2.6×10^{20}	36	2.21	1.3	方铁锰矿型 In_2O_3
参考例2	5.4×10^{-4}	2.5×10^{20}	46	2.20	1.3	"
参考例3	4.6×10^{-4}	2.4×10^{20}	57	2.19	1.4	"
参考例4	4.2×10^{-4}	2.3×10^{20}	65	2.17	1.6	"
参考例5	4.4×10^{-4}	1.6×10^{20}	88	2.14	1.8	"
参考例6	7.6×10^{-4}	1.3×10^{20}	82	2.13	1.8	"
参考例7	5.6×10^{-4}	3.1×10^{20}	36	2.14	1.3	"
参考例8	5.4×10^{-4}	2.5×10^{20}	46	2.17	1.3	"
参考例9	5.0×10^{-4}	2.5×10^{20}	50	2.16	1.4	"
参考例10	5.0×10^{-4}	1.5×10^{20}	83	2.12	1.8	"
参考例11	5.2×10^{-4}	1.5×10^{20}	80	2.12	1.8	"
参考例12	6.9×10^{-4}	2.4×10^{20}	38	2.22	1.3	"
参考例13	4.9×10^{-4}	2.2×10^{20}	58	2.20	1.3	"
比较例1	1.5×10^{-3}	6.2×10^{19}	68	2.12	1.9	"
比较例2	1.0×10^{-3}	2.8×10^{20}	22	2.18	1.3	"
比较例3	4.2×10^{-4}	6.2×10^{20}	24	2.07	1.3	"
比较例4	2.6×10^{-4}	7.3×10^{20}	33	2.04	1.7	"
比较例5	1.5×10^{-4}	—	—	—	0.3	非晶
	1.2×10^{-4}	7.3×10^{20}	10	2.24	0.4	非晶
实施例1	3.6×10^{-4}	1.9×10^{20}	91	2.12	0.8	方铁锰矿型 In_2O_3
实施例2	3.3×10^{-4}	2.1×10^{20}	90	2.13	0.8	"
实施例3	5.4×10^{-4}	2.9×10^{20}	40	2.19	0.5	"
实施例4	3.8×10^{-4}	2.6×10^{20}	64	2.17	0.6	"
实施例5	3.4×10^{-4}	2.5×10^{20}	73	2.15	0.7	"
实施例6	3.6×10^{-4}	2.2×10^{20}	79	2.14	0.8	"
实施例7	3.4×10^{-4}	2.1×10^{20}	87	2.12	0.8	"
实施例8	3.4×10^{-4}	2.0×10^{20}	93	2.12	0.8	"
实施例9	4.3×10^{-4}	1.6×10^{20}	90	2.13	0.8	"
实施例10	5.1×10^{-4}	3.2×10^{20}	38	2.11	0.6	"
实施例11	4.1×10^{-4}	2.7×10^{20}	57	2.16	0.6	"
实施例12	3.5×10^{-4}	2.9×10^{20}	61	2.15	0.7	"
实施例13	3.7×10^{-4}	1.9×10^{20}	89	2.12	0.8	"
实施例14	3.9×10^{-4}	1.8×10^{20}	88	2.12	0.8	"
实施例15	6.0×10^{-4}	2.8×10^{20}	37	2.18	0.5	"
实施例16	4.0×10^{-4}	2.5×10^{20}	62	2.14	0.7	"
实施例17	3.6×10^{-4}	2.0×10^{20}	88	2.12	0.8	"
比较例6	9.9×10^{-4}	8.3×10^{19}	76	2.11	0.8	"
比较例7	8.4×10^{-4}	3.1×10^{20}	24	2.18	0.5	"
比较例8	4.1×10^{-4}	6.9×10^{20}	22	2.05	1.2	"
比较例9	2.3×10^{-4}	7.6×10^{20}	36	2.02	1.1	"

[0321] 评价

[0322] 从表1所示的结果可知,实施例1~9和15~17是以氧化铟为主成分、铈含量以Ce/(In+Ce)原子数比计为0.3~9原子%的范围、以氧化物的形式含有铟和铈、用离子镀敷法成膜的结晶透明导电膜,晶相仅由方铁锰矿型结构的 In_2O_3 相形成,膜表面平滑,算术平均高度(Ra)为1.0nm以下。因此,具有如下优异的特性:波长460nm处的折射率为2.1以上、且电阻率为 $8.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、且迁移率为 $35 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 以上。特别是,通过以氧化铟为主成分且仅添加铈,采用离子镀敷法作为成膜方法,从而得到膜表面优异的平滑性。另外,关于光学特性,将载流子电子浓度抑制为较低,结果得到波长460nm的折射率超过2.1的高值。

[0323] 另外,实施例10~14是具有铈含量以Ce/(In+Ce)原子数比计为0.3~8原子%且选自由钛、锆、钪、钼以及钨组成的金属元素组中的一种以上M元素的含量以M/(In+Ce+M)原子数比计为1原子%以下的范围组成的、以氧化物的形式含有铟、铈以及M元素的结晶透明导电膜,是与实施例1~9和15~17的透明导电膜同样的薄膜结构,具有优异

的膜表面的平滑性、光学特性以及电特性。

[0324] 另一方面,可知参考例 1 ~ 13 以及比较例 1 和 2 是具有与实施例 1 ~ 17 类似的组成的结晶透明导电膜,具有与实施例 1 ~ 17 等同的光学特性和电特性,但由于用溅射法成膜,所以膜表面的算术平均高度(Ra)超过 1.0nm,失去平滑性。

[0325] 并且,比较例 3 中,由于采用溅射法进行成膜,所以不仅膜表面的平滑性差,而且由于 M 元素为钛,Ti/(In + Ce + Ti)以原子数比计为 3 原子%,过高,所以形成的结晶透明导电膜的载流子电子浓度变高,其结果,达不到蓝色 LED 的用途等中需要的折射率,即 2.1 以上。

[0326] 另外,比较例 4 的结晶透明导电膜除含有铟和铈之外,还含有以 Sn/(In + Ce + Sn)原子数比计为 3 原子%的与本发明的透明导电膜的构成元素不同的锡。由于含有锡、且通过溅射法成膜,所以不仅膜表面的平滑性差,而且形成的结晶透明导电膜的载流子电子浓度变得过高,折射率显示 2.04,达不到蓝色 LED 的用途等中需要的折射率,即 2.1 以上。

[0327] 比较例 5 与比较例 2 相比铈含量更高,以 Ce/(In + Ce)原子数比计为 20 原子%。这样,在铈含量高的情况下,结晶化温度增高至 445 ~ 450℃,所以在室温附近的低温形成的透明导电膜为非晶。而且,在非氧化性的氮环境中,即便以低于结晶化温度的 220℃、或 300℃进行热处理也仍保持非晶的状态,看不到电阻率降低等特性改善。可知比较例 5 的非晶的透明导电膜为例如上述专利文献 1 中公开的代表组成,像上述专利文献 1 ~ 3 的实施例中公开的那样,以低于结晶化温度的 220℃的低温实施热处理,所以不能成为结晶,无法改善电特性和光学特性。

[0328] 相对于实施例 1 ~ 9 和 15 ~ 17,比较例 6 的铈含量超出本发明的范围,以 Ce/(In + Ce)原子数比计为 0.1 原子%。由于铈含量过低,所以即便是用离子镀敷法成膜的结晶透明导电膜,也无法生成充分的载流子电子浓度,电阻率显示 $9.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,达不到蓝色 LED、太阳能电池的用途等中需要的电阻率,即 $8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0329] 同样地,比较例 7 中,铈含量超出本发明的范围,以 Ce/(In + Ce)原子数比计为 11 原子%。由于铈含量过高,所以用离子镀敷法成膜的结晶透明导电膜的载流子电子迁移率降低,电阻率显示 $8.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,达不到蓝色 LED、太阳能电池的用途等中需要的电阻率,即 $8.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0330] 比较例 8 中,虽为采用离子镀敷法进行成膜,但除铈以外含有的 M 元素为钛,以 Ti/(In + Ce + Ti)原子数比计为 3 原子%,过高,所以形成的结晶透明导电膜的膜表面的平滑性差、并且载流子电子浓度变高,其结果,达不到蓝色 LED 的用途等中需要的折射率,即 2.1 以上。

[0331] 另外,比较例 9 的结晶透明导电膜除铟和铈之外还含有以 Sn/(In + Ce + Sn)原子数比计为 3 原子%的与本发明的透明导电膜的构成元素不同的锡。由于除铈之外还含有锡,所以虽为用离子镀敷法进行成膜,但膜表面的平滑性差,形成的结晶透明导电膜的载流子电子浓度过高,折射率显示 2.02,达不到蓝色 LED 的用途等中需要的折射率,即 2.1 以上。

[0332] 工业上的可利用性

[0333] 本发明的透明导电膜可以用于蓝色 LED,能够获得该透明导电膜与作为蓝色 LED 的发光层的氮化镓层的折射率的整合性,能够提高光从作为发光层的氮化镓层的提取效率。

[0334] 另外,可以将本发明的透明导电膜作为太阳能电池的背面电极的一部分使用,以往的ITO膜中,太阳光的获取效率低,但只要是该上述透明导电膜就能够提高折射率,所以能够提高太阳光的获取效率。并且,可以使用该透明导电膜作为太阳能电池的表面电极。以往的ITO膜中,电阻率低,但载流子电子浓度高,红外光的反射率、吸收高,透射率低,与此相对,根据本发明的透明导电膜,具有低的电阻率、高的折射率,并且不仅可见光而且红外光的透射率也高,进而由于膜面平滑所以能够抑制光的散射,可以作为超越ITO膜的特性的材料的替代品。

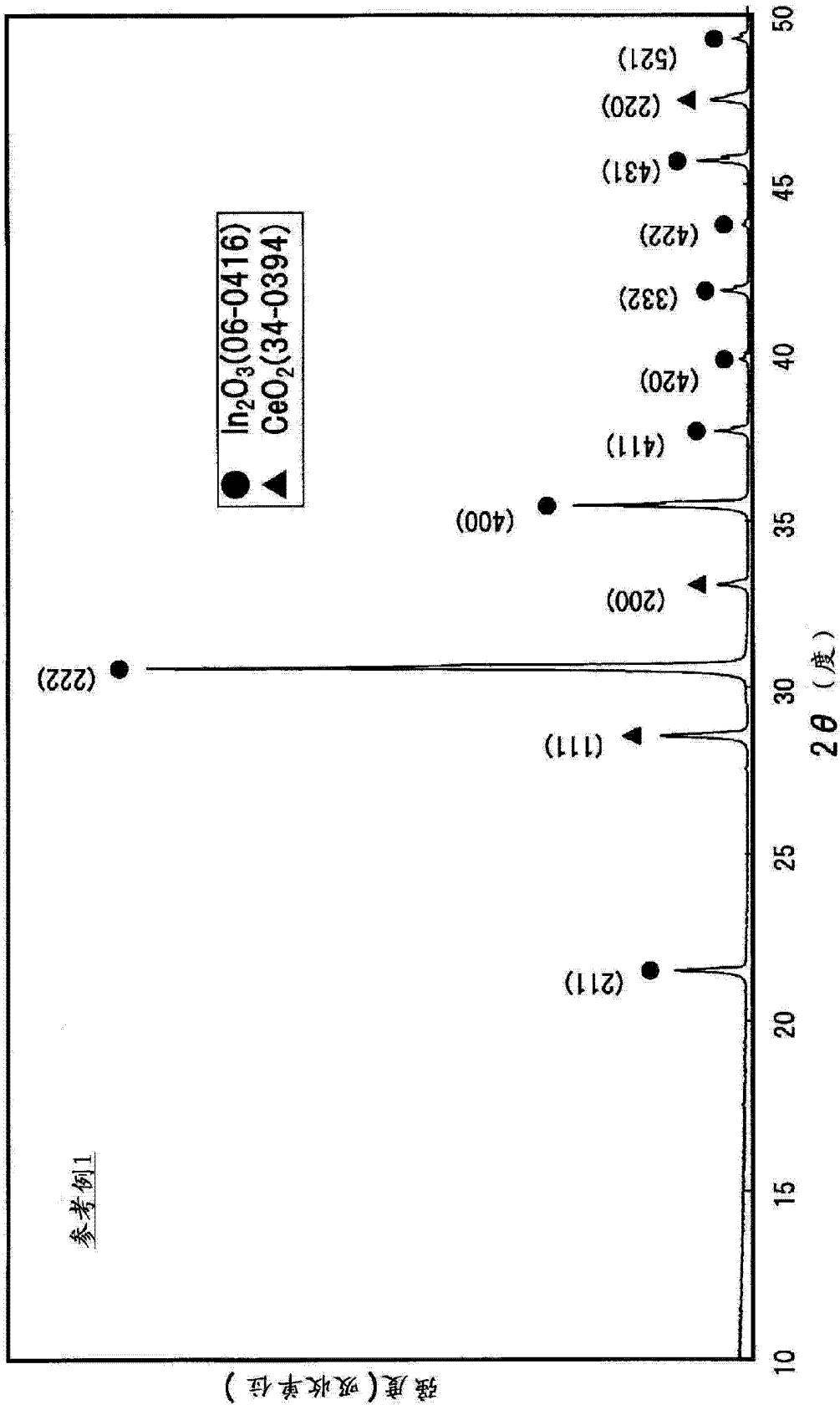


图1

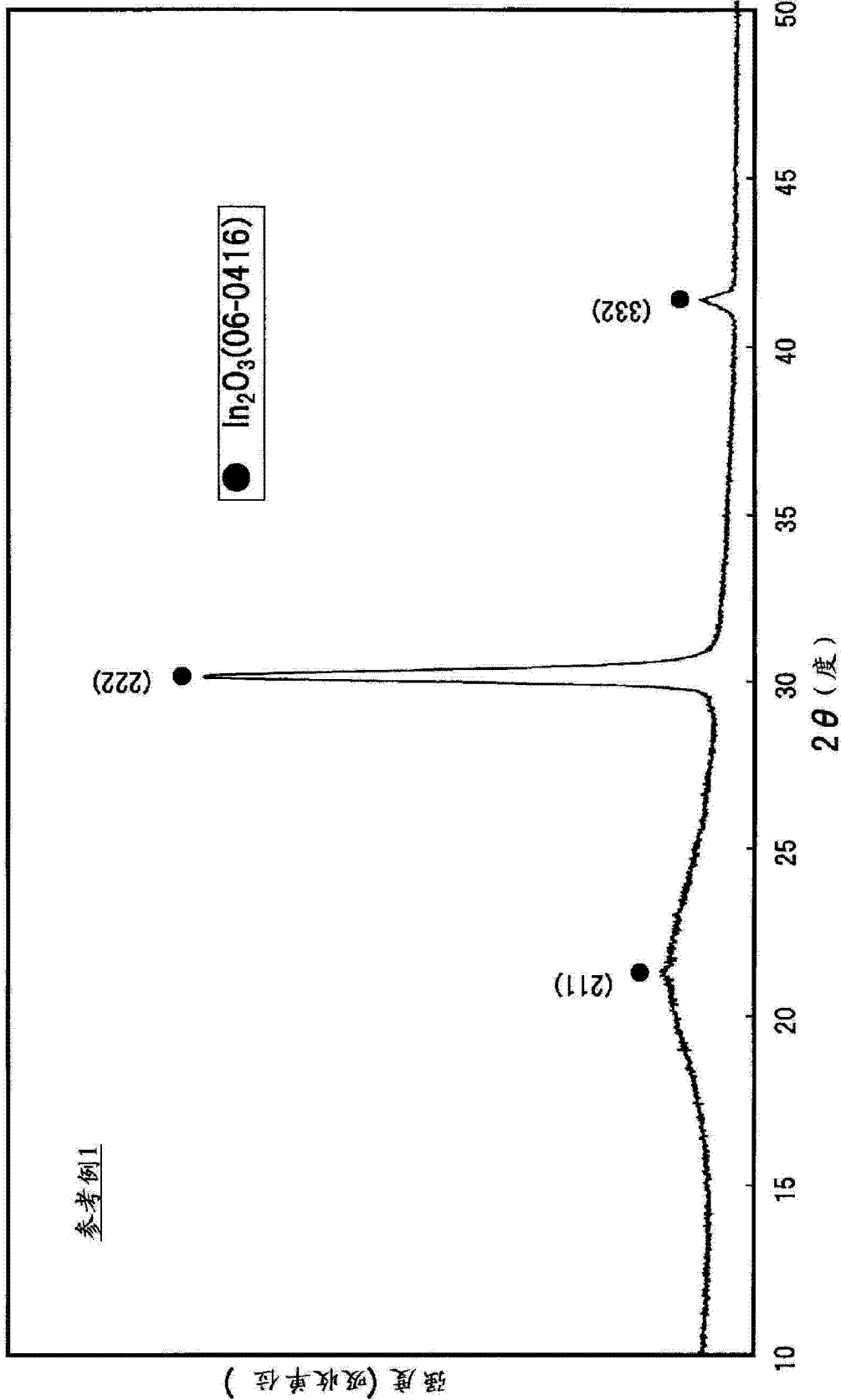


图 2

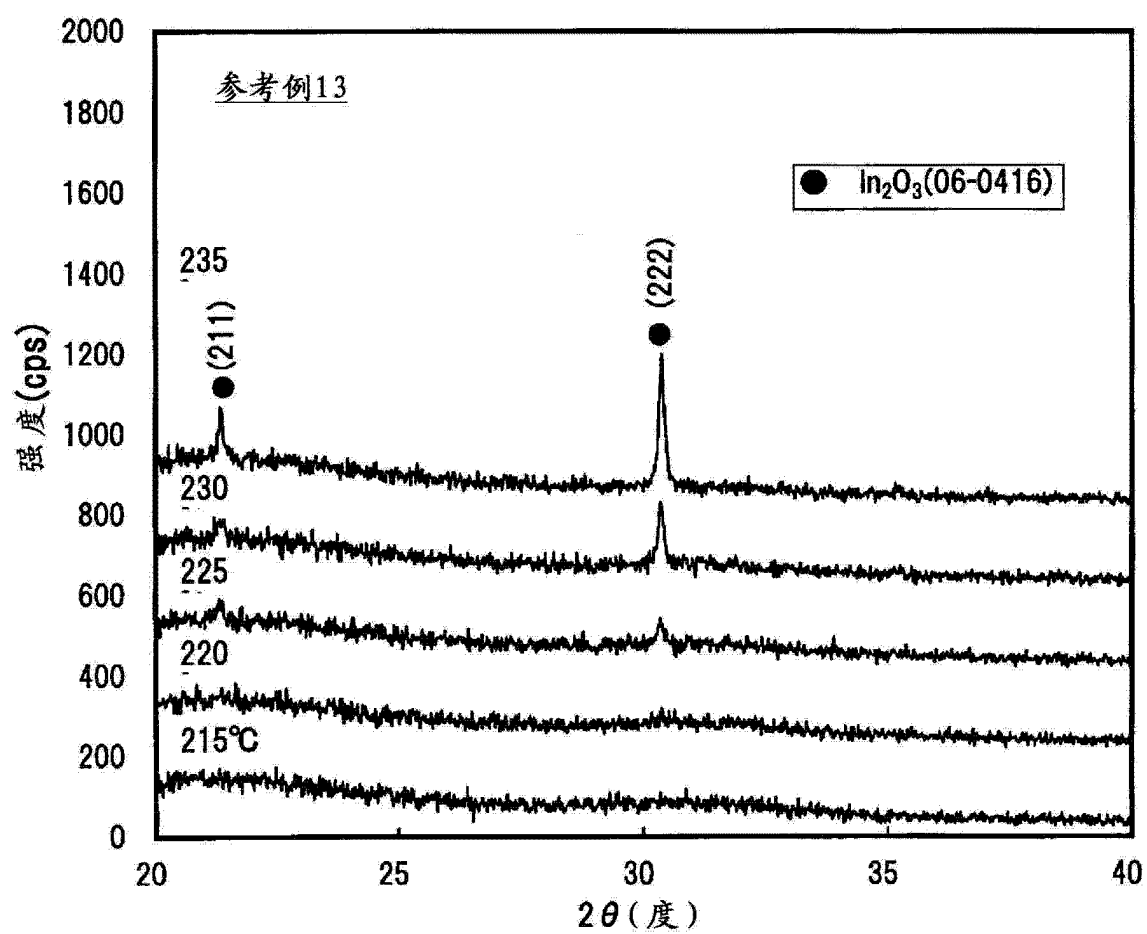


图 3

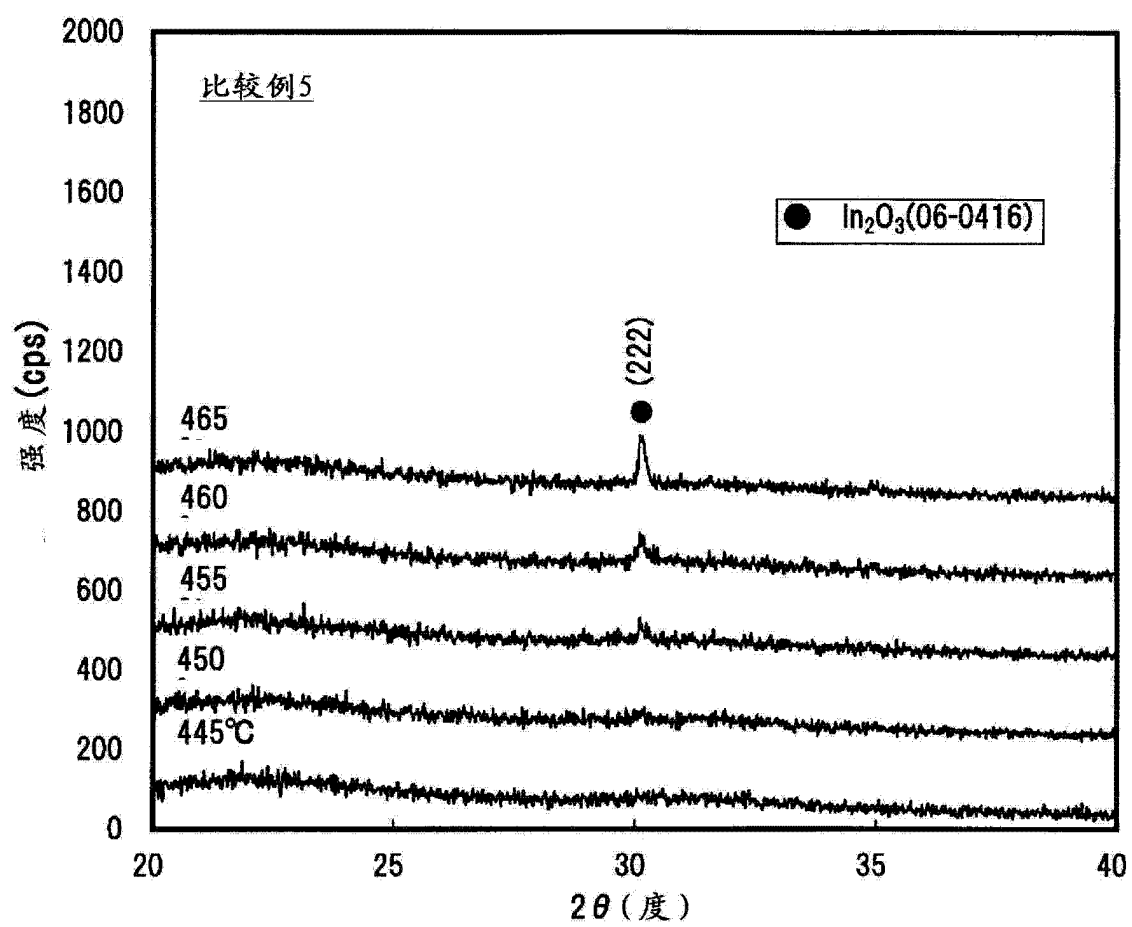


图 4

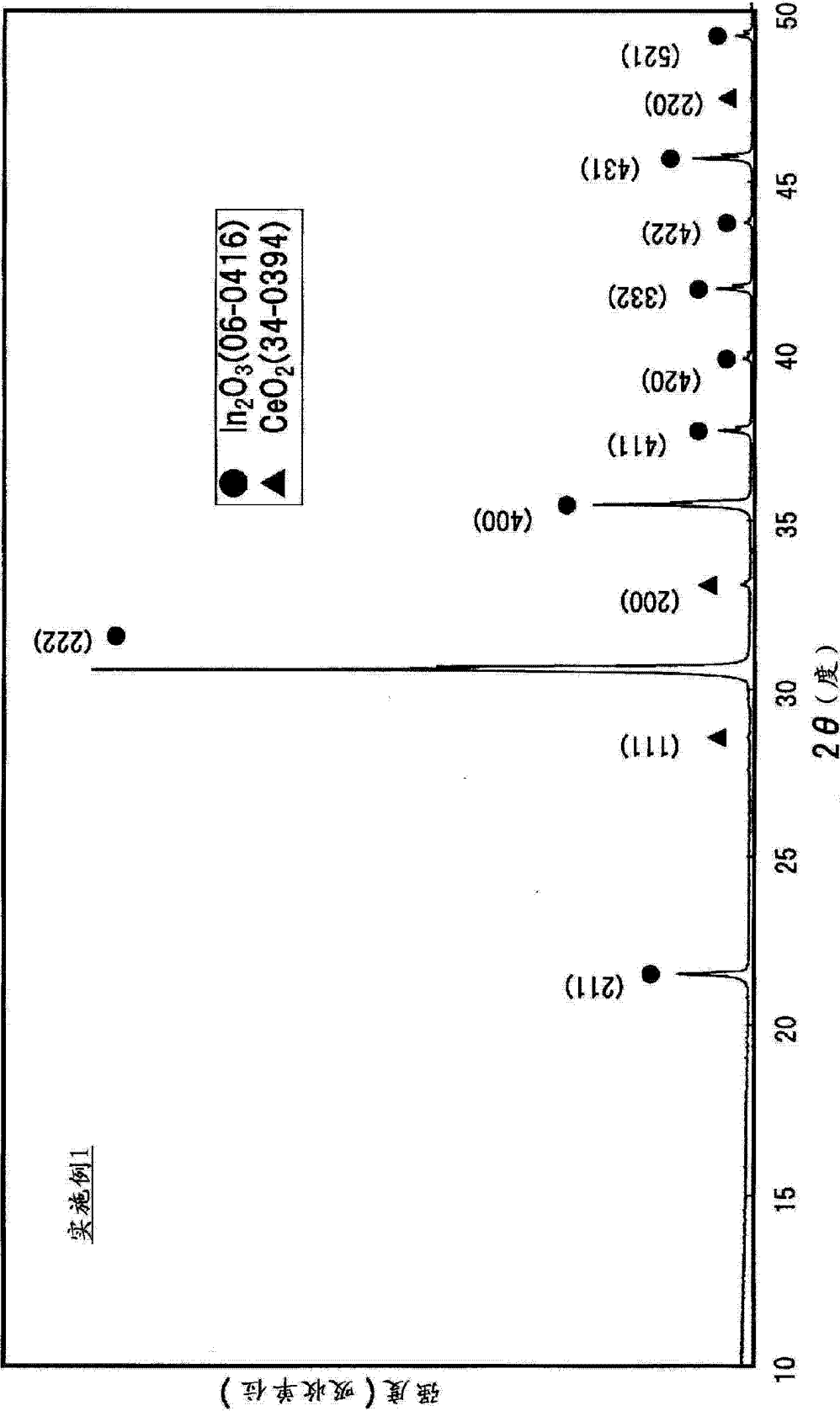


图 5