(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2007 年10 月11 日 (11.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/114428 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) *C04B 35/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/057400

(22) 国際出願日: 2007 年4 月2 日 (02.04.2007)

(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2006-101202 2006 年3 月31 日 (31.03.2006) JP
特願2007-095784 2007 年3 月30 日 (30.03.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目１１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 誠一郎 (TAKAHASHI, Seiichiro) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市１３３３－２ 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 宮下 徳彦 (MIYASHITA, Norihiko) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市１３３３－２ 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 栗原浩之, 外(KURIHARA, Hiroyuki et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾１丁目３番１５号 岩崎ビル６階 栗原国際特許事務所 Tokyo (JP).

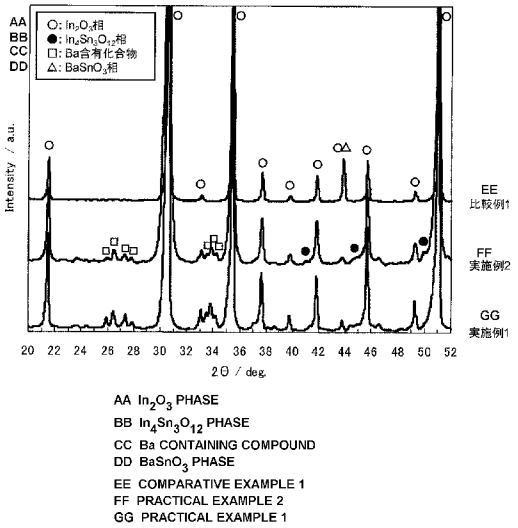
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

[続葉有]

(54) **Title:** SPUTTERING TARGET AND METHOD FOR MANUFACTURING OXIDE SINTERED BODY

(54) **発明の名称:** スパッタリングターゲット及び酸化物焼結体の製造方法



(57) **Abstract:** Provided is a sputtering target for forming a transparent conductive film, which has low resistivity and excellent transparency, can be relatively easily patterned in amorphous state by weak acid etching and relatively easily crystallized. A method for manufacturing an oxide sintered body is also provided. The sputtering target is provided for forming the amorphous–state transparent conductive film. The sputtering target is provided with the oxide sintered body containing indium oxide, tin, if needed, and barium.

(57) 要約: 低抵抗で透明性に優れ、アモルファスで弱酸エッチングにより比較的容易にパターニングでき且つ比較的容易に結晶化できる透明導電膜を成膜するためのスパッタリングターゲット及び酸化物焼結体の製造方法を提供する。アモルファス状態の透明導電膜を形成するスパッタリングターゲットであって、酸化インジウムと必要に応じて錫を含有すると共にバリウムを含有する酸化物焼結体を具備する。

WO 2007/114428 A1

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

スパッタリングターゲット及び酸化物焼結体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アモルファス膜で弱酸エッチングにより容易にパターニングでき、さらに低抵抗で且つ透過率が高く、またさらに容易に結晶化できる透明導電膜を成膜するためのスパッタリングターゲット及び酸化物焼結体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 酸化インジウム－酸化錫(In_2O_3－SnO_2の複合酸化物、以下、「ITO」という)膜は、可視光透過性が高く、かつ導電性が高いので透明導電膜として液晶表示装置やガラスの結露防止用発熱膜、赤外線反射膜等に幅広く用いられているが、アモルファスな膜とするのが困難であるという問題がある。

[0003] 一方、アモルファスな膜となるものとして、酸化インジウム－酸化亜鉛(IZO)透明導電膜が知られているが、かかる膜はITO膜より透明性に劣り、黄色みがかるという問題がある。

[0004] そこで、本出願人は、透明導電膜としてITO膜に珪素を添加して所定の条件で成膜したアモルファスな透明導電膜を先に提案した(特許文献1参照)が、珪素を添加すると高抵抗化の傾向があるという問題があった。

[0005] 特許文献1:特開2005－135649号公報(特許請求の範囲)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、このような事情に鑑み、アモルファス膜で弱酸エッチングにより容易にパターニングでき、さらに低抵抗で且つ透過率が高く、またさらに容易に結晶化できる透明導電膜を成膜するためのスパッタリングターゲット及び酸化物焼結体の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は上述した課題を解決するために種々検討を重ねた結果、バリウムを添加した酸化インジウム系スパッタリングターゲットを用いて成膜した透明導電膜が、低抵

抗で透明性に優れたアモルファスな膜で弱酸エッチングにより容易にパターニングでき、またさらに容易に結晶化できることを知見し、本発明を完成した。

[0008] 前記課題を解決する本発明の第1の態様は、アモルファス状態の透明導電膜を形成するスパッタリングターゲットであって、酸化インジウムと必要に応じて錫を含有すると共にバリウムを含有する酸化物焼結体を具備することを特徴とするスパッタリングターゲットにある。

[0009] かかる第1の態様では、バリウムを含有する酸化インジウム系透明導電膜で、低抵抗で透明性に優れ、成膜時にはアモルファスな膜で弱酸性のエッチャントでのエッチングが可能なものを成膜することができるスパッタリングターゲットを得ることができる。

[0010] 本発明の第2の態様は、第1の態様に記載のスパッタリングターゲットにおいて、前記酸化物焼結体が、酸化インジウム相とバリウム含有酸化物相とを含有することを特徴とするスパッタリングターゲットにある。

[0011] かかる第2の態様では、バリウムを含有するアモルファスな透明導電膜でより良好な膜を確実に得ることができるスパッタリングターゲットとなる。

[0012] 本発明の第3の態様は、第1又は2の態様に記載のスパッタリングターゲットにおいて、前記酸化物焼結体には、バリウムがインジウム1モルに対して0．00001モル以上0．10モル未満含有されていることを特徴とするスパッタリングターゲットにある。

[0013] かかる第3の態様では、所定量のバリウムの添加により、特に低抵抗で透明性に優れたアモルファスな膜で弱酸性のエッチャントでのエッチングが可能な透明導電膜を確実に得ることができるスパッタリングターゲットとなる。

[0014] 本発明の第4の態様は、第1～3の何れかの態様に記載のスパッタリングターゲットにおいて、前記酸化物焼結体には、錫がインジウム1モルに対して0～0．3モル含有されていることを特徴とするスパッタリングターゲットにある。

[0015] かかる第4の態様では、酸化インジウムを主体とし、必要に応じて酸化錫を含有する透明導電膜を成膜することができる。

[0016] 本発明の第5の態様は、第1～4の何れかの態様に記載のスパッタリングターゲットにおいて、抵抗率が$1．0\times10^{-4}$～$1．0\times10^{-3}\Omega$cmの透明導電膜が形成できることを特徴とするスパッタリングターゲットにある。

[0017] かかる第5の態様では、所定の抵抗率を有する透明導電膜を成膜するスパッタリングターゲットを得ることができる。

[0018] 本発明の第6の態様は、第1～5の何れかの態様に記載のスパッタリングターゲットにおいて、インジウム1モルに対しての錫のモル比yが、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xで表される($-2.9\times10^{-2}\mathrm{Ln}(x)-6.7\times10^{-2}$)の値以上であり、($-2.0\times10^{-1}\mathrm{Ln}(x)-4.6\times10^{-1}$)の値以下でy＝0を除く範囲にあることを特徴とするスパッタリングターゲットにある。

[0019] かかる第6の態様では、かかるスパッタリングターゲットを用いて成膜したアモルファス膜の抵抗率が最も低くなる酸素分圧である最適酸素分圧と、アニール後の結晶化膜の抵抗率が最も低抵抗となる酸素分圧(又はアニール温度で成膜した際の最適酸素分圧)とが異なるので、アニール後に低抵抗となる酸素分圧でアモルファスな膜を成膜し、その後、アニールすることにより、低抵抗で透明性の高い膜を得ることができる。また、これによって後工程での耐腐食性や耐湿性、耐環境性を向上させることができる。

[0020] 本発明の第7の態様では、第1～5の何れかの態様に記載のスパッタリングターゲットにおいて、インジウム1モルに対しての錫のモル比yが、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xで表される($-2.9\times10^{-2}\mathrm{Ln}(x)-6.7\times10^{-2}$)の値以上であり、($-2.0\times10^{-1}\mathrm{Ln}(x)-4.6\times10^{-1}$)の値以下でy＝0を除く範囲であり、且つ0.22以下の範囲にあることを特徴とするスパッタリングターゲットにある。

[0021] かかる第7の態様では、アモルファスな膜のエッチングレートが特に高く、パターニングに有利な膜となる。

[0022] 本発明の第8の態様は、第7の態様に記載のスパッタリングターゲットにおいて、インジウム1モルに対しての錫のモル比yが、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xで表される($5.9\times10^{-2}\mathrm{Ln}(x)+4.9\times10^{-1}$)の値以下の範囲にあることを特徴とするスパッタリングターゲットにある。

[0023] かかる第8の態様では、スパッタリングターゲットを用いて成膜したアモルファスな膜のエッチングレートがさらに高く、パターニングに有利な膜となる。

[0024] 本発明の第9の態様は、第8の態様に記載のスパッタリングターゲットにおいて、イ

ンジウム1モルに対しての錫のモル比yが0．08以上であり、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xが0．025以下の範囲にあることを特徴とするスパッタリングターゲットにある。

[0025] かかる第9の態様では、スパッタリングターゲットを用いて成膜したアモルファスな膜のアニール後の抵抗率が非常に低く、抵抗率が$3．0\times10^{-4}\Omega$cm以下と低抵抗の膜とすることができる。

[0026] 本発明の第10の態様は、In源、Ba源、及び必要に応じてSn源となる原料の粉末を乾式法又は湿式法により混合して成形後、焼成して酸化インジウムと必要に応じて錫を含有すると共にバリウムを含有する酸化物焼結体を得る酸化物焼結体の製造方法において、バリウム－インジウム複合酸化物をBa源として用いることを特徴とする酸化物焼結体の製造方法にある。

[0027] かかる第10の態様では、酸化インジウムと必要に応じて錫を含有すると共にバリウムを含有する焼結体中の気孔が低減でき且つ緻密な酸化物焼結体を得ることができる。

[0028] 本発明の第11の態様は、第10の態様に記載の酸化物焼結体の製造方法において、In_2O_3と$BaCO_3$とを混合し、仮焼して得たバリウム－インジウム複合酸化物をBa源として用いることを特徴とする酸化物焼結体の製造方法にある。

[0029] かかる第11の態様では、In_2O_3と$BaCO_3$とを混合し、仮焼することにより、Ba源となる$BaIn_2O_4$などのバリウム－インジウム複合酸化物を比較的容易に得ることができる。

[0030] 本発明の第12の態様は、第10又は11の態様に記載の酸化物焼結体の製造方法において、バリウム－インジウム複合酸化物と、In_2O_3と、SnO_2とを混合、粉砕し、成形して脱脂・焼成することを特徴とする酸化物焼結体の製造方法にある。

[0031] かかる第12の態様では、焼結体中の気孔が低減でき且つ緻密な酸化物焼結体をより簡便に且つ確実に得ることができる。

[0032] 本発明の第13の態様は、第10～12の何れかの態様に記載の酸化物焼結体の製造方法において、得られた酸化物焼結体が、酸化インジウム相とバリウム含有酸化物相とを含有することを特徴とする酸化物焼結体の製造方法にある。

[0033] かかる第13の態様では、アモルファスなバリウムを含有する透明導電膜でより良好

な膜を確実に得ることができる酸化物焼結体となる。

[0034] 本発明の第14の態様は、第10～13の何れかの態様に記載の酸化物焼結体の製造方法において、得られた酸化物焼結体には、バリウムがインジウム1モルに対して0．00001モル以上0．10モル未満含有されていることを特徴とする酸化物焼結体の製造方法にある。

[0035] かかる第14の態様では、所定量のバリウムの添加により、アモルファスな膜で弱酸性のエッチャントでのエッチングが可能な透明導電膜を確実に得ることができる酸化物焼結体となる。

[0036] 本発明の第15の態様は、第10～14の何れかの態様に記載の酸化物焼結体の製造方法において、得られた酸化物焼結体には、錫がインジウム1モルに対して0～0．3モル含有されていることを特徴とする酸化物焼結体の製造方法にある。

[0037] かかる第15の態様では、所定の抵抗率の透明導電膜を得ることができる酸化物焼結体とすることができる。

[0038] 本発明の第16の態様は、第10～15の何れかの態様に記載の酸化物焼結体の製造方法において、得られた酸化物焼結体は、インジウム1モルに対しての錫のモル比yが、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xで表される（$-2.9\times10^{-2}\mathrm{Ln}(x)-6.7\times10^{-2}$）の値以上であり、（$-2.0\times10^{-1}\mathrm{Ln}(x)-4.6\times10^{-1}$）の値以下でy＝0を除く範囲にあることを特徴とする酸化物焼結体の製造方法にある。

[0039] かかる第16の態様では、成膜したアモルファス膜の抵抗率が最も低くなる酸素分圧である最適酸素分圧と、アニール後の結晶化膜の抵抗率が最も低抵抗となる酸素分圧（又はアニール温度で成膜した際の最適酸素分圧）とが異なるので、アニール後に低抵抗となる酸素分圧でアモルファスな膜を成膜し、その後、アニールすることにより、低抵抗で透明性の高い膜を得ることができる。また、これによって後工程での耐腐食性や耐湿性、耐環境性を向上させることができる。

[0040] 本発明の第17の態様は、第10～15の何れかの態様に記載の酸化物焼結体の製造方法において、得られた酸化物焼結体は、インジウム1モルに対しての錫のモル比yが、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xで表される（$-2.9\times10^{-2}\mathrm{Ln}(x)-6.7\times10^{-2}$）の値以上であり、（$-2.0\times10^{-1}\mathrm{Ln}(x)-4.6\times10^{-1}$）の値以下でy＝0

を除く範囲であり、且つ0．22以下の範囲にあることを特徴とする酸化物焼結体の製造方法にある。

[0041] かかる第17の態様では、成膜される膜のアモルファスな膜のエッチングレートが特に高く、パターニングに有利である。

[0042] 本発明の第18の態様は、第17の態様に記載の酸化物焼結体の製造方法において、得られた酸化物焼結体は、インジウム1モルに対しての錫のモル比yが、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xで表される（$5．9\times10^{-2}\mathrm{Ln}(x)+4．9\times10^{-1}$）の値以下の範囲にあるスパッタリングターゲットを用いて成膜することを特徴とする酸化物焼結体の製造方法にある。

[0043] かかる第18の態様では、成膜される膜のアモルファスな膜のエッチングレートがさらに高く、パターニングにさらに有利となる。

[0044] 本発明の第19の態様は、第18の態様に記載の酸化物焼結体の製造方法において、得られた酸化物焼結体は、インジウム1モルに対しての錫のモル比yが0．08以上であり、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xが0．025以下の範囲にあることを特徴とする酸化物焼結体の製造方法にある。

[0045] かかる第19の態様では、成膜されたアモルファスな膜のアニール後の抵抗率が非常に低く、抵抗率が$3．0\times10^{-4}\Omega$cm以下と低抵抗な膜を得ることができる。

発明の効果

[0046] 本発明によれば、酸化インジウムにバリウムを添加した膜とすることにより、アモルファス膜で弱酸エッチングにより容易にパターニングでき、さらに低抵抗で且つ透過率が高くまたさらに容易に結晶化できる透明導電膜を成膜することができるスパッタリングターゲット及び酸化物焼結体の製造方法を得ることができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0047] [図1]本発明の実施例1、2及び比較例1のターゲットの粉末XRDパターンを示す図である。

[図2]本発明の実施例2のターゲットの表面のエッチング面のSEM像（倍率5，000倍）を示す図である。

[図3]本発明の実施例1、2及び比較例1の酸素分圧と抵抗率の関係を示す図である

。

[図4]本発明の実施例1のアニール前後の薄膜XRDパターンを示す図である。

[図5]本発明の実施例2のアニール前後の薄膜XRDパターンを示す図である。

[図6]本発明の比較例1のアニール前後の薄膜XRDパターンを示す図である。

[図7]本発明の実施例1のアニール前後の透過スペクトルを示す図である。

[図8]本発明の実施例2のアニール前後の透過スペクトルを示す図である。

[図9]本発明の比較例1のアニール前後の透過スペクトルを示す図である。

[図10]本発明の試験実施例A32の組成における各温度の薄膜XRD結果を示す図である。

[図11]本発明の試験例5の結果を示す図である。

[図12]本発明の試験実施例A7の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図13]本発明の試験実施例A9の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図14]本発明の試験実施例A13の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図15]本発明の試験実施例A20の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図16]本発明の試験実施例A21の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図17]本発明の試験実施例A22の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図18]本発明の試験実施例A23の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図19]本発明の試験実施例A31の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図20]本発明の試験実施例A32の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図21]本発明の試験実施例A33の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図22]本発明の試験実施例A40の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図23]本発明の試験実施例A42の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図24]本発明の試験実施例A43の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図25]本発明の試験実施例A58の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図26]本発明の試験実施例A59の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図27]本発明の試験実施例A60の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図28]本発明の試験実施例A4、A6、A35の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図29]本発明の試験例6の結果を示す図である。

[図30]本発明の試験例5及び試験例6の結果を示す図である。

[図31]本発明の試験例7の結果を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0048] 本発明の酸化インジウム系透明導電膜を形成するために用いる透明導電膜用スパッタリングターゲットは、酸化インジウムを主体とし、必要に応じて錫を含有するもので、且つバリウムを含有する酸化物焼結体であり、バリウムは、その酸化物のまま、あるいは複合酸化物として、あるいは固溶体として存在していればよく、特に限定されないが、酸化インジウム(In_2O_3)相とバリウム含有酸化物相と必要に応じて$In_4Sn_3O_{12}$を含有する組成を有しているのが好ましい。このような組成とすることにより、バリウムを含有し且つアモルファスな膜を確実に成膜することができるようになるためである。

[0049] ここで、バリウム含有酸化物相とは、特に、Cuを線源とした粉末XRDパターンで2

θ＝25～28°及び33～35°に複数のピークを有するもので、構造が特定できないバリウム含有酸化物をいうが、このようなバリウム含有酸化物相に限定されるものではない。なお、これらの詳細は後述するが、少なくともバリウム－インジウム複合酸化物の一例である$BaIn_2O_4$をBa源として用いて製造した場合において、バリウム含有酸化物の一種である$BaSnO_3$相のみが含有される組成の場合には低抵抗で透過率の高い膜が得られないことが確認された。

[0050] バリウムの含有量は、インジウム1モルに対して0．00001モル以上0．10モル未満含有されているスパッタリングターゲットを用いて形成した範囲とするのが望ましい。これより少ないと添加の効果は顕著ではなく、また、これより多くなると、酸化インジウム相とバリウム含有酸化物相とを含有する組成ではなくなり、形成される透明導電膜の抵抗が高くなる傾向と色味が悪化する傾向になるからである。なお、上述したスパッタリングターゲットにより形成された透明導電膜中のバリウム含有量は、使用したスパッタリングターゲット中の含有量と同一の含有量となる。

[0051] また、錫の含有量は、インジウム1モルに対して0～0．3モル含有するスパッタリングターゲットを用いて成膜した範囲とする。錫が含有される場合には、インジウム1モルに対して0．001～0．3モルの範囲で含有されるスパッタリングターゲットを用いて成膜されるのが望ましい。この範囲内であれば、スパッタリングターゲットのキャリヤ電子の密度並びに移動度を適切にコントロールして導電性を良好な範囲に保つことができる。また、この範囲を越えて添加すると、スパッタリングターゲットのキャリヤ電子の移動度を低下させると共に導電性を劣化させる方向に働くので好ましくない。なお、上述したスパッタリングターゲットにより形成された透明導電膜中のバリウム含有量は、使用したスパッタリングターゲット中の含有量と同一の含有量となる。

[0052] このようなスパッタリングターゲットは、DCマグネトロンスパッタリングでスパッタリング可能な程度の抵抗値を有しているので、比較的安価なDCマグネトロンスパッタリングでスパッタリング可能であるが、勿論、高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いてもよい。

[0053] このような透明導電膜用スパッタリングターゲットを用いることにより、同一組成の酸化インジウム系透明導電膜が形成できる。このような酸化インジウム系透明導電膜

の組成分析は、単膜を全量溶解しICPで分析してもよい。また、膜自体が素子構成をなしている場合などは、必要に応じてFIB等により該当する部分の断面を切り出し、SEMやTEM等に付属している元素分析装置(EDSやWDS、オージェ分析など)を用いても特定することが可能である。

[0054] このような本発明の酸化インジウム系透明導電膜は、バリウムが所定量含有されているので、バリウムの含有量によっても異なるが、成膜を室温以上で結晶化温度より低い温度条件、例えば、200℃より低い温度条件、好ましくは150℃より低い条件、さらに好ましくは100℃より低い温度条件で行うことにより、アモルファス状の状態で成膜される。また、このようなアモルファスな膜は、弱酸性のエッチャントでのエッチングを行うことができるという利点がある。ここで、本件明細書では、エッチングは、パターニング工程に含まれるもので、所定のパターンを得るためのものである。

[0055] また、得られる透明導電膜の抵抗率はバリウムの含有量によっても異なるが、抵抗率が1.0×10^{-4}～1.0×10^{-3}Ωcmである。

[0056] さらに、成膜した膜の結晶化温度は含有されるバリウムの含有量によって異なり、含有量が上昇するほど上昇するが、100℃～400℃の温度条件でアニールすることにより、結晶化させることができる。このような温度領域は通常の半導体製造プロセスで使用されているので、このようなプロセスの中で結晶化させることもできる。なお、この温度範囲の中で、100℃～300℃で結晶化するものが好ましく、150℃～250℃で結晶化するのがさらに好ましく、200℃～250℃で結晶化するものが最も好ましい。

[0057] ここで、このようにアニールによる結晶化された後の透明導電膜は、短波長側の透過率が向上し、例えば、波長400～500nmの平均透過率が85%以上となる。また、これによって、IZOで問題となっているような黄色みがかる膜という問題もない。なお、一般に短波長側の透過率は、高ければ高い方が好まれる。

[0058] 一方、結晶化された透明導電膜は、エッチング耐性が向上し、アモルファスな膜ではエッチングが可能な弱酸性のエッチャントではエッチングできなくなる。これによって後工程での耐腐食性や、デバイス自体の耐環境性が向上する。

[0059] このように本発明では、バリウムの含有量を変化させることにより、成膜後の結晶化温度を所望の温度に設定できるので、成膜後、結晶化温度以上の温度の熱処理を

受けないようにして、アモルファス状態を維持するようにしてもよいし、成膜後パターニングした後、結晶化する温度以上の温度で熱処理して結晶化し、耐エッチング特性を変化させるようにしてもよい。

[0060] さらに、本発明のスパッタリングターゲットを用いてバリウムを含有した酸化インジウム系透明導電膜を成膜するに際し、スパッタリングターゲットの組成範囲によって、温度によって最適酸素分圧が変化し、アニール後に低抵抗となる温度酸素分圧でアモルファスな膜を成膜し、その後、アニールして結晶化することにより、低抵抗の透明導電膜となるということを知見した。

[0061] すなわち、インジウム1モルに対しての錫のモル比yが、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xで表される($-2.9\times10^{-2}\mathrm{Ln}(x)-6.7\times10^{-2}$)の値以上であり、($-2.0\times10^{-1}\mathrm{Ln}(x)-4.6\times10^{-1}$)の値以下でy＝0を除く範囲にあると、成膜したアモルファス膜の抵抗率が最も低くなる酸素分圧である最適酸素分圧と、アニール後の結晶化膜の抵抗率が最も低抵抗となる酸素分圧(又はアニール温度で成膜した際の最適酸素分圧)とが異なることを知見した。したがって、この範囲では、アニール後に低抵抗となる酸素分圧で成膜した方が、低抵抗の透明導電膜が得られるか、又は抵抗は同じであっても低酸素濃度での成膜が可能となるかの利益を得ることができる。

[0062] また、組成によって、エッチングレートが異なり、インジウム1モルに対しての錫のモル比yが、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xで表される($-2.9\times10^{-2}\mathrm{Ln}(x)-6.7\times10^{-2}$)の値以上であり、($-2.0\times10^{-1}\mathrm{Ln}(x)-4.6\times10^{-1}$)の値以下でy＝0を除く範囲であり、且つ0.22以下の範囲にある場合には、エッチングレートが特に高く、例えば、詳細は後述するが、シュウ酸濃度が50g／Lの溶液を30℃に加温したエッチャントを用いた場合のエッチングレートが3Å／sec以上となる。さらに、この中でも、錫のモル比yが、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xで表される($5.9\times10^{-2}\mathrm{Ln}(x)+4.9\times10^{-1}$)の値以下の範囲がさらにエッチングレートが高くなり、シュウ酸濃度が50g／Lの溶液を30℃に加温したエッチャントを用いた場合のエッチングレートが4Å／sec以上となる。このようなエッチングレートの領域では、パターニングの際に良好なパターンが得られる。なお、エッチングレートの上限値は一般

的には30Å／sec程度といわれている。

[0063] また、このようなエッチングレートが高い組成範囲において、特に低抵抗となる範囲があること知見した。すなわち、エッチングレートが高い範囲において、インジウム1モルに対しての錫のモル比yが0．08以上であり、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xが0．025以下の範囲では、抵抗率が$3．0\times10^{-4}\Omega$cm以下の透明度電膜を成膜することができ、好ましいことが知見された。

[0064] よって、このような組成範囲のスパッタリングターゲットを用い、また、このような組成範囲の透明導電膜を成膜することにより、成膜時はアモルファス状態でエッチングレートが高く、成膜後は結晶化して耐エッチング性に優れ且つ低抵抗である透明導電膜を成膜することができる。

[0065] 次に、本発明にかかる酸化物焼結体の製造方法について説明するが、本発明のスパッタリングターゲットに用いる酸化物焼結体の製造方法は特にこれに限定されるものではない。

[0066] まず、本発明の酸化物焼結体を構成する出発原料としては、一般的にIn_2O_3、SnO_2、$BaCO_3$の粉末であるが、In_2O_3と$BaCO_3$とを予め仮焼してバリウム－インジウム複合酸化物の一種である$BaIn_2O_4$とし、これにIn_2O_3およびSnO_2を混合して用いるのが好ましい。$BaCO_3$の分解によるガス発生に起因した気孔の発生を防止するためである。なお、これらの単体、化合物、複合酸化物等を原料としてもよい。単体、化合物を使う場合はあらかじめ酸化物にするようなプロセスを通すようにする。

[0067] これらの原料粉を、所望の配合率で混合し、成形する方法は特に限定されず、従来から公知の各種湿式法又は乾式法を用いることができる。

[0068] 乾式法としては、コールドプレス（Cold Press）法やホットプレス（Hot Press）法等を挙げることができる。コールドプレス法では、混合粉を成形型に充填して成形体を作製し、焼成させる。ホットプレス法では、混合粉を成形型内で焼成、焼結させる。

[0069] 湿式法としては、例えば、濾過式成形法（特開平11－286002号公報参照）を用いるのが好ましい。この濾過式成形法は、セラミックス原料スラリーから水分を減圧排水して成形体を得るための非水溶性材料からなる濾過式成形型であって、1個以上の水抜き孔を有する成形用下型と、この成形用下型の上に載置した通水性を有する

フィルターと、このフィルターをシールするためのシール材を介して上面側から挟持する成形用型枠からなり、前記成形用下型、成形用型枠、シール材、およびフィルターが各々分解できるように組立てられており、該フィルター面側からのみスラリー中の水分を減圧排水する濾過式成形型を用い、混合粉、イオン交換水と有機添加剤からなるスラリーを調製し、このスラリーを濾過式成形型に注入し、該フィルター面側からのみスラリー中の水分を減圧排水して成形体を製作し、得られたセラミックス成形体を乾燥脱脂後、焼成する。

[0070] コールドプレス法や湿式法で成形したものの焼成温度は、1300～1650℃が好ましく、さらに好ましくは、1500～1650℃であり、その雰囲気は大気雰囲気、酸素雰囲気、非酸化性雰囲気、または真空雰囲気などである。一方、ホットプレス法の場合は、1200℃付近で焼結させることが好ましく、その雰囲気は、非酸化性雰囲気や真空雰囲気などである。なお、各方法において焼成した後には、所定寸法に成形・加工のための機械加工を施しターゲットとする。

実施例

[0071] 以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、これに限定されるものではない。

[0072] (スパッタリングターゲット製造例1)

純度＞99．99%のIn_2O_3粉、SnO_2粉、および純度＞99．9%の$BaCO_3$粉を用意した。

[0073] まず、BET＝27m^2／gのIn_2O_3粉58．5wt%及び、BET＝1．3m^2／g$BaCO_3$粉41．4wt%の比率で、全量200g用意し、乾燥状態でボールミルで混合し、大気中1100℃で3時間仮焼し、$BaIn_2O_4$粉を得た。

[0074] 次いで上記$BaIn_2O_4$粉5．5wt%、BET＝15m^2／gIn_2O_3粉84．7wt%およびBET＝1．5m^2／gSnO_2粉9．8wt%の比率で全量で約1．0kg用意し(In1モルに対して、Baは約0．02モルに相当し、Snは約0．10モルに相当する)、これをボールミルで混合した。その後バインダーとしてPVA水溶液を添加して混合、乾燥し、コールドプレスして成形体を得た。この成形体を、大気中600℃で10時間、60℃／hの昇温で脱脂し、次いで、酸素雰囲気下で1600℃で8時間焼成して焼結体を得た。焼成条件は具体的には、室温から800℃まで100℃／hで昇温し、800℃から1600

℃まで400℃／hで昇温し、8時間保持した後、1600℃から室温まで100℃／hの条件で冷却という条件である。その後、この焼結体を加工し、密度6．20g／cm^3のターゲットを得た。このターゲットのバルク抵抗率は3．18×10^{-3}Ωcmであった。

[0075] （スパッタリングターゲット製造例2）

$BaIn_2O_4$粉2．5wt%、BET＝15m^2／gのIn_2O_3粉83．6wt%およびBET＝1．5m^2／gのSnO_2粉13．9wt%の比率（In1モルに対して、Baは約0．01モルに相当し、Snは約0．15モルに相当する）とした以外は、製造例1と同様にターゲットを作製し、さらに、同様に成膜した。なお、このターゲットの密度は6．74g／cm^3であり、バルク抵抗率は2．92×10^{-3}Ωcmであった。

[0076] （スパッタリングターゲット製造例3）

$BaIn_2O_4$粉25．4wt%、BET＝4．7m^2／gのIn_2O_3粉65．5wt%およびBET＝1．5m^2／gのSnO_2粉9．1wt%の比率（In1モルに対して、Baは約0．10モルに相当し、Snは約0．10モルに相当する）とした以外は、製造例1と同様にターゲットを作製し、さらに、同様に成膜した。なお、このターゲットの密度は6．81g／cm^3であり、バルク抵抗率は5．62×10^{-4}Ωcmであった。

[0077] （実施例1、2及び比較例1）

各製造例1～3のターゲットを実施例1、2及び比較例1のターゲットとし、これらを粉砕して粉末状とし、Cuを線源とする粉末XRDを測定した。これらのXRDパターンを図1に示す。

[0078] この結果、実施例1、2のターゲットでは、構造が特定できないが、2θ＝25～28°及び33～35°においてバリウム含有酸化物のピークが複数検出され、In_2O_3相及び$InSn_3O_{12}$相とバリウム含有酸化物とで構成されていることが確認できた。一方、比較例1のターゲットではバリウム含有酸化物の一種である$BaSnO_3$相は検出されたが、実施例1，2と同様に2θ＝25～28°及び33～35°に複数のピークを有するバリウム含有酸化物のピークが観察されず、In_2O_3相及び$BaSnO_3$相で構成されていることが確認された。なお、比較例1で検出される$BaSnO_3$相のピークはIn_2O_3相のピークと重なるが、実施例と比較してピーク強度が異なるため、$BaSnO_3$相が存在していることがわかる。

[0079] また、実施例2について、ターゲット表面を鏡面研磨した後、硝酸系のエッチャントを用いてエッチングし、走査オージェ顕微鏡(SAM)でターゲット表面のエッチング組織の観察と元素分析を行った。図2にはエッチング面のSEM像(倍率5, 000倍)を示す。この結果、ターゲット表面のエッチング組織は、酸化インジウムが主成分であると考えられる結晶相(図中の(1)と(2))と明度が異なる2種類の析出相((3)と(4)、および(5)と(6))が確認された。

[0080] 次にこれらの相について、図2に示す(1)～(6)の点で元素分析(定性及び半定量)を行った。その結果を表1に示す。この結果、まずBaが含有される点は、明度の低い析出相である(3)と(4)のみであることが分かった。なお、これらの点は主成分がOであり、InとSnも含まれていた。従ってこの析出相は、XRD測定で確認されたBa含有酸化物であると考えられ、これはBa、In及びSnの複合酸化物の形となっていることが分かった。

[0081] なお、(1)と(2)は主成分がOとInであり、Snも含まれているが少量であるため、この相はSnが固溶した酸化インジウム相であると考えられる。また、明度の高い析出相に位置する(5)と(6)は、主成分はOでInとSnも含まれているが、InとSnの含有割合から$In_4Sn_3O_{12}$相であると考えられる。

[0082] なお、$In_4Sn_3O_{12}$の各元素の理論割合は以下の通りである。

$In_4Sn_3O_{12}$の各元素の理論含有割合

In: 21. 1at% Sn: 15. 8at% O: 63. 2at%

[0083] [表1]

No.	半定量結果[at%]			
	In	Sn	O	Ba
1	35.75	4.09	60.16	—
2	37.12	2.71	60.13	—
3	12.77	19.54	56.17	11.51
4	13.47	21.22	52.97	12.34
5	22.23	17.67	60.10	—
6	23.01	17.71	59.28	—

[0084] （実施例1、2及び比較例1）

4インチのDCマグネトロンスパッタ装置に各製造例のスパッタリングターゲットをそれぞれ装着し、基板温度100℃、酸素分圧を0～2．0sccmで0．5sccm刻みで変化させなから(0～6．46×10^{-5}Torr(8．6×10^{-3}Pa)に相当)、バリウム含有酸化インジウム系膜(ITO－BaO)を成膜し、実施例1、2及び比較例1の透明導電膜を得た。

[0085] スパッタの条件は、以下の通りとし、厚さ1200Åの膜を得た。

[0086] ターゲット寸法 ：φ＝4in. t＝6mm

スパッタ方式 ：DCマグネトロンスパッタ

排気装置 ：ロータリーポンプ＋クライオポンプ

到達真空度 ：4．0×10^{-8}[Torr](5．3×10^{-6}[Pa])

Ar圧力 ：3．0×10^{-3}[Torr](4．0×10^{-1}[Pa])

酸素圧力 ：0～6．6×10^{-5}[Torr](0～8．6×10^{-3}[Pa])

基板温度 ：100℃

スパッタ電力 ：130W （電力密度1．6W／cm^2）

使用基板 ：コーニング＃1737(液晶ディスプレイ用ガラス) t＝0．8mm

[0087] 酸素分圧(Torr)と成膜した各透明導電膜の抵抗率ρ(Ωcm)との関係を図3に示す。

[0088] この結果から何れの場合にも最適酸素分圧が存在することがわかった。しかしながら、比較例1のようにバリウムの添加量が増大すると、最適酸素分圧時の抵抗率は大きくなってしまうことがわかった。

[0089] (試験例1)

実施例1、2及び比較例1において、100℃成膜における最適酸素分圧にて製造した透明導電膜を、それぞれ13mm角の大きさに切り出し、これらのサンプルを大気中にて300℃で1時間アニールした。アニール前後の薄膜XRDパターンを図4～図5に示す。

[0090] この結果、アニール前のXRDパターンにより、100℃成膜の実施例1及び実施例2の場合、成膜時にはアモルファスな膜であるが、300℃1時間のアニールで結晶化することが確認された。一方、比較例1の場合には、成膜時もアニール後もアモルファスのままであることが確認された。

[0091] (試験例2)

成膜した各透明導電膜の、100℃成膜における最適酸素分圧成膜時の抵抗率ρ(Ωcm)を測定した。また、試験例1のアニール後のサンプルについて測定した抵抗率も測定した。これらの結果を表2に示す。

[0092] この結果、実施例1，2の場合には、抵抗率が10^{-4}台であるが、比較例1場合には、抵抗率が著しく高くなることがわかった。

[0093] また、実施例1、2のサンプルでは300℃で1時間のアニールにおいても抵抗率はほとんど変化なく、むしろ若干小さくなったが、比較例1ではアニールにより抵抗率が上昇し、耐熱性に問題があることがわかった。

[0094] (試験例3)

実施例1、2及び比較例1において、100℃成膜における最適酸素分圧にて製造した透明導電膜を、それぞれ13mm角の大きさに切り出し、透過スペクトルを測定した。また、試験例1のアニール後の膜についても同様に透過スペクトルを測定した。これらの結果を図7～図9に示す。また、各サンプルの平均透過率を表2に示す。

[0095] これらの結果より、成膜してアニール前における透過スペクトルは300℃で1時間のアニールにより、吸収端が低波長側にシフトして色味が改善することがわかった。な

お、比較例1ではアニールにより結晶化しないので、透過性は同等であることがわかった。

[0096] (試験例4)

実施例1、2および比較例1において、100℃成膜における最適酸素分圧にて製造した透明導電膜を、それぞれ10×50mmの大きさに切り出し、エッチング液としてITO－05N(シュウ酸系、関東化学(株)製)(シュウ酸濃度50g／L)を用い、温度30℃で、エッチングが可能か否かについて確認した。また、試験例1のアニール後のサンプルについても同様に確認した。これらの結果を、エッチング可を「○」、エッチング不可を「×」として表2に示す。

[0097] この結果、実施例1、2では、アモルファスであるから、弱酸性のエッチャントでエッチング可能であるが、アニール後には結晶化したため、エッチングができないことがわかった。また、比較例1の場合には、アニール前後においてアモルファスな膜であるため、何れもエッチング可能であることが確認された。

[0098] [表2]

	試料名	組成(原子数比)				成膜後(アニール前)			300℃アニール後		
		In	Sn	Ba	Zn	比抵抗 [Ω・cm]	平均透過率 [%]	エッチング	比抵抗 [Ω・cm]	平均透過率 [%]	エッチング
実施例1	ITO-BaO	1.00	0.10	0.02	-	5.76×10^{-4}	89.0	○	4.52×10^{-4}	90.5	×
実施例2	ITO-BaO	1.00	0.15	0.01	-	5.04×10^{-4}	89.0	○	4.25×10^{-4}	90.5	×
比較例1	ITO-BaO	1.00	0.10	0.10	-	1.61×10^{-3}	86.7	○	6.56×10^{-2}	80.0	○

[0099] (スパッタリングターゲット製造例A1～A60)

純度＞99．99%のIn_2O_3粉、SnO_2粉、および純度＞99．9%の$BaCO_3$粉を用意した。

[0100] まず、BET＝27m^2／gのIn_2O_3粉58．5wt％及び、BET＝1．3m^2／gの$BaCO_3$粉41．4wt％の比率で、全量200g用意し、乾燥状態でボールミルで混合し、大気中1100℃で3時間仮焼し、$BaIn_2O_4$粉を得た。

[0101] 次いで上記$BaIn_2O_4$粉、BET＝5m^2／gのIn_2O_3粉％およびBET＝1．5m^2／gのSnO_2粉をIn1モルに対してBa及びSnが下記表3および表4に占めるモルに相当するような比率で全量で約1．0kg用意し、これをボールミル混合した。その後バインダーとしてPVA水溶液を添加して混合、乾燥し、コールドプレスして成形体を得た。この成形体を、大気中600℃で10時間、60℃／hの昇温で脱脂し、次いで、酸素雰囲気下で1600℃で8時間焼成して焼結体を得た。焼成条件は具体的には、室温から800℃まで100℃／hで昇温し、800℃から1600℃まで400℃／hで昇温し、8時間保持した後、1600℃から室温まで100℃／hの条件で冷却という条件である。その後、この焼結体を加工しターゲットを得た。このときの密度とバルク抵抗率は、例えばA32の組成では、それぞれ6．88g／cm^3、2．81×10^{-4}Ωcmであり、A22の組成では、それぞれ6．96g／cm^3、2．87×10^{-4}Ωcmであった。

[0102] （試験実施例A1～A60）

4インチのDCマグネトロンスパッタ装置に各製造例A1～A60のスパッタリングターゲットをそれぞれ装着し、基板温度を室温（約20℃）、酸素分圧を0～3．0sccmの間で変化させながら（0～1．1×10^{-2}Paに相当）、試験実施例A1～A60の透明導電膜を得た。

[0103] スパッタの条件は、以下の通りとし、厚さ1200Åの膜を得た。

[0104] ターゲット寸法 ：φ＝4in. t＝6mm

スパッタ方式 ：DCマグネトロンスパッタ

排気装置 ：ロータリーポンプ＋クライオポンプ

到達真空度 ：5．3×10^{-6}[Pa]

Ar圧力 ：4．0×10^{-1}[Pa]

酸素圧力：0～1．1×10^{-2}[Pa]

基板温度：室温

スパッタ電力 ：130W （電力密度1．6W／cm^2）

使用基板 :コーニング＃1737(液晶ディスプレイ用ガラス) t＝0．8mm

試験実施例A1～A60については、室温成膜における酸素分圧と抵抗率との関係を求めると共に、成膜されたアモルファス膜のエッチングレート、250℃アニール後の抵抗率と成膜時の酸素分圧との関係、およびそれらの平均透過率などを測定した。

[0105] 下記表2および表3には、各サンプルのIn1モルに対して、Ba及びSnのモル比、室温成膜での結晶状態(アモルファス膜をa、結晶化膜をcとして表記する)を示すと共に、アモルファス膜の結晶化温度を示した。

[0106] 表3および表4において成膜時抵抗率とは、室温成膜時の最適酸素分圧における膜の抵抗率をさす(試験例5参照)。エッチングレートとは、室温成膜したアモルファス膜をITO－05N(シュウ酸濃度50g／L)液温30℃にてエッチングしたときの膜のエッチングレートをさす(試験例6参照)。さらにアニール後抵抗率とは、250℃アニールした後に最も低抵抗になる酸素分圧で成膜し、250℃アニールを施した時の膜の抵抗率をさす(試験例5参照)。またさらにアニール後の平均透過率とは、250℃アニールした後に最も低抵抗になる酸素分圧で成膜し、250℃アニールを施した時の膜の波長400～500nmの平均透過率を示す。

[0107] また、表3および表4に示した結晶化温度は、以下のように求めた。250℃アニールした後に最も低抵抗になる酸素分圧で室温成膜した膜を、100℃から300℃(必要であれば450℃)まで50℃刻みで大気中1時間アニールを行い、その膜を薄膜XRDで分析した。室温成膜したアモルファス膜を示すハローピークについてアニール温度が高くなることによって回折線が検出される。その初めての温度を結晶化温度と定めた。その一例として、A32の組成における各温度の薄膜XRD結果を図10に示す。図10は、下から、100℃、150℃、200℃、250℃、300℃の薄膜XRDを表したものであり、この場合の結晶化温度は200℃である。なお、結晶化温度のその他の求め方として、高温薄膜XRD法を使うこともできる。

[0108] [表3]

サンプルNo	Sn比	Ba比	結晶状態	結晶化温度	成膜時抵抗率 ($\times 10^{-4}$ Ωcm)	エッチングレート (Å/sec)	アニール後抵抗率 ($\times 10^{-4}$ Ωcm)	アニール後の平均透過率(%)
A1	0	0.1	a	>450℃	19.0	22.3	21.4	79.3
A2	0.025	0.07	a	400℃	12.5	18.2	14.3	84.2
A3	0.025	0.1	a	>450℃	15.2	19.8	17.5	82.8
A4	0.05	0.002	c	<100℃	4.1	×	3.0	94.3
A5	0.05	0.005	c	<100℃	4.1	×	3.1	90.0
A6	0.05	0.01	c	<100℃	4.2	×	3.4	88.6
A7	0.05	0.02	a	150℃	5.0	7.4	4.9	90.9
A8	0.05	0.03	a	200℃	7.5	10	6.2	91.2
A9	0.05	0.05	a	400℃	8.2	13.2	9.2	91.5
A10	0.075	0.002	c	<100℃	3.3	×	2.1	92.4
A11	0.075	0.005	c	<100℃	3.3	×	2.1	92.5
A12	0.075	0.01	a	100℃	4.2	6.7	3.1	90.0
A13	0.075	0.02	a	150℃	5.1	7.5	3.5	95.5
A14	0.075	0.03	a	250℃	6.7	8	5.1	91.8
A15	0.1	0.0001	c	<100℃	4.3	×	1.8	95.2
A16	0.1	0.0002	c	<100℃	4.3	×	1.8	95.2
A17	0.1	0.0005	c	<100℃	4.3	×	1.8	95.3
A18	0.1	0.001	c	<100℃	4.3	×	1.8	95.2
A19	0.1	0.002	c	<100℃	4.3	×	1.8	94.8
A20	0.1	0.005	a	100℃	4.3	4.9	1.8	94.0
A21	0.1	0.01	a	150℃	4.7	5.4	2.3	92.2
A22	0.1	0.02	a	200℃	5.5	6.2	2.7	93.8
A23	0.1	0.03	a	250℃	6.1	6.7	4.6	92.5
A24	0.1	0.05	a	400℃	8.6	8	10.0	86.7
A25	0.1	0.1	a	>450℃	14.2	10.6	15.3	83.2
A26	0.15	0.0001	c	<100℃	4.6	×	1.8	94.5
A27	0.15	0.0002	c	<100℃	4.6	×	1.8	94.5
A28	0.15	0.0005	c	<100℃	4.6	×	1.8	94.6
A29	0.15	0.001	a	150℃	4.6	3.9	1.8	94.5
A30	0.15	0.002	a	150℃	4.6	3.9	1.8	92.3

[0109] [表4]

サンプルNo	Sn比	Ba比	結晶状態	結晶化温度	成膜時抵抗率 (×10⁻⁴ Ωcm)	エッチングレート (Å/sec)	ｱﾆｰﾙ後抵抗率 (×10⁻⁴ Ωcm)	アニール後の平均透過率(%)
A31	0.15	0.005	a	150℃	4.6	4	1.8	92.1
A32	0.15	0.01	a	200℃	5.0	4.1	2.1	93.2
A33	0.15	0.02	a	250℃	6.0	4.4	2.6	91.4
A34	0.15	0.03	a	350℃	6.9	4.7	5.9	91.5
A35	0.15	0.05	a	＞450℃	8.6	4.9	8.1	84.7
A36	0.2	0.00006	c	＜100℃	4.8	×	1.9	94.5
A37	0.2	0.0001	a	150℃	4.8	3.5	1.9	93.4
A38	0.2	0.0002	a	150℃	4.8	3.5	1.9	93.2
A39	0.2	0.0005	a	150℃	4.8	3.5	1.9	93.8
A40	0.2	0.001	a	200℃	4.8	3.5	1.9	94.4
A41	0.2	0.002	a	200℃	4.8	3.5	1.9	93.6
A42	0.2	0.005	a	200℃	5.2	3.6	1.9	93.4
A43	0.2	0.01	a	200℃	5.8	4	2.4	93.5
A44	0.2	0.02	a	250℃	6.7	4.2	3.0	93.0
A45	0.2	0.03	a	400℃	8.0	4.5	6.2	92.0
A46	0.2	0.05	a	＞450℃	10.1	4.7	9.8	83.5
A47	0.22	0.00005	a	100℃	4.9	3	2.0	94.3
A48	0.22	0.033	a	400℃	8.1	4.6	6.3	89.6
A49	0.25	0.0001	a	250℃	4.7	2.3	2.1	95.0
A50	0.25	0.0002	a	250℃	4.7	2.3	2.1	93.9
A51	0.25	0.0005	a	250℃	4.7	2.3	2.1	94.9
A52	0.25	0.001	a	250℃	4.7	2.3	3.6	93.2
A53	0.3	0.0001	a	300℃	5.3	1.2	4.3	89.0
A54	0.3	0.0002	a	300℃	5.3	1.2	4.3	89.0
A55	0.3	0.0005	a	300℃	5.3	1.2	4.3	89.0
A56	0.3	0.001	a	300℃	5.3	1.2	4.3	88.9
A57	0.3	0.002	a	300℃	5.4	1.2	4.4	87.8
A58	0.3	0.005	a	350℃	5.7	1.3	4.7	88.9
A59	0.3	0.01	a	400℃	6.2	1.7	5.1	95.7
A60	0.3	0.02	a	450℃	7.8	1.9	6.0	94.5

[0110] （試験例5）

各製造例A1～A60のスパッタリングターゲットを用い、室温（約20℃）での酸素分圧とその分圧で成膜された膜の抵抗率との関係を求めて最適酸素分圧を求めると共

に、各酸素分圧で成膜した膜を250℃でアニールした後の抵抗率と成膜酸素分圧との関係からアニール後の抵抗率が最も低抵抗となる酸素分圧を250℃での成膜をする際の最適酸素分圧とし、両者の最適酸素分圧が異なるか否かを判断し、異なるものを●、ほぼ同じものを▲とし、図11に表した。

[0111] この結果、インジウム1モルに対しての錫のモル比yが、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xで表される($-2.9\times10^{-2}\mathrm{Ln}(x)-6.7\times10^{-2}$)の値以上であり、($-2.0\times10^{-1}\mathrm{Ln}(x)-4.6\times10^{-1}$)の値以下でy＝0を除く範囲にある場合に、成膜後のアモルファス膜が低抵抗となる成膜酸素分圧と、アニール後の膜が低抵抗となる成膜酸素分圧とが異なる、又は250℃における最適酸素分圧が室温での最適酸素分圧と異なることがわかった。すなわち、これらの組成範囲では、成膜直後の抵抗率から求めた最適酸素分圧ではなく、アニール後の結晶化した膜が最も低抵抗となる酸素分圧で成膜した方が、アニール後の膜の抵抗率が低くなり、より好ましいことになる。

[0112] ここで、このような範囲内の試験実施例となるA7、A9、A13、A20、A21、A22、A23、A31、A32、A33、A40、A42、A43、A58、A59、A60についての室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフを図12～図27に示す。なお、グラフにおいて、○は成膜直後の膜の抵抗率を示し、●は250℃でアニールした後の抵抗率を示す。大部分のサンプルについては、250℃でのアニール後の膜が低抵抗になる酸素分圧が室温のそれよりも低く、低酸素分圧での成膜が好ましいことがわかるが、A58～A60については250℃でのアニール後の膜が低抵抗となる酸素分圧が室温のそれよりも高く、高酸素分圧での成膜した方が低抵抗の透明導電膜が得られ、好ましいことがわかる。なお、250℃アニール後の膜が低抵抗となる酸素分圧は、250℃成膜における最適酸素分圧とほぼ一致すると考えられる。

[0113] また、A2、A9、A24など、結晶化温度が高いサンプルに関しては、250℃アニールを行っても結晶化していないためか、室温成膜の最適酸素分圧での抵抗率より、250℃でアニールを行ったとき最も低い抵抗率の方が高くなっている。室温成膜の最適酸素分圧で成膜したものを250℃アニールを行うと、さらに抵抗が高くなってしまう。よって、アニール温度で最も低抵抗となる酸素分圧で室温成膜したものをアニール

した方が結果的に最も低抵抗となる。なお、これらについては、結晶化温度、例えば400℃でアニールする場合には、アニール後の抵抗率が最も低くなる酸素分圧で成膜するのが好ましいことはいうまでもない。この場合を考慮すると、バリウムのモル比xは0．05未満が好ましい。

[0114] かかる試験例5における250℃アニール後の膜が低抵抗となる酸素分圧は、250℃成膜における最適酸素分圧とほぼ一致すると考えられる。

[0115] なお、成膜直後の膜が低抵抗となる酸素分圧と250℃アニール後の膜が低抵抗となる酸素分圧とが同一である例として、A4、A6、A35のグラフを図28に示す。なお、これらについては、室温成膜における最適酸素分圧と250℃成膜における最適酸素分圧とが同一であると考えられる。

[0116] （試験例6）

試験例4と同様にして、室温成膜における最適酸素分圧にて製造した透明導電膜を、それぞれ10×50mmの大きさに切り出し、エッチング液としてITO－05N（シュウ酸系、関東化学（株）製）（シュウ酸濃度50g／L）を用い、温度30℃で、エッチングレートを測定し、3Å／sec未満を「▲」、3Å／sec以上4Å／sec未満を●、4Å／sec以上を○とし、結果を図29に示す。

[0117] この結果より、インジウム1モルに対しての錫のモル比yが、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xで表される（$-2.9\times10^{-2}\mathrm{Ln}(x)-6.7\times10^{-2}$）の値以上であり、且つ0．22以下の範囲では3Å／sec以上であり、特に、（$5.9\times10^{-2}\mathrm{Ln}(x)+4.9\times10^{-1}$）の値以下の範囲では4Å／sec以上となることがわかった。

[0118] よって、試験例5の結果と合わせた結果を図30に示す。すなわち、この結果より、インジウム1モルに対しての錫のモル比yが、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xで表される（$-2.9\times10^{-2}\mathrm{Ln}(x)-6.7\times10^{-2}$）の値以上であり、（$-2.0\times10^{-1}\mathrm{Ln}(x)-4.6\times10^{-1}$）の値以下でy＝0を除く範囲であり、且つ0．22以下の範囲では、室温とアニール温度である250℃での最適酸素分圧がことなり、且つエッチングレートが3Å／sec以上であり、特に、（$5.9\times10^{-2}\mathrm{Ln}(x)+4.9\times10^{-1}$）の値以下の範囲ではエッチングレートが4Å／sec以上となることがわかった。

[0119] （試験例7）

図30の好ましい範囲内の試験実施例のサンプルについて、アニール後に低抵抗となる酸素分圧でアモルファスな膜を成膜し、その後、アニールして結晶化した透明導電膜の抵抗率を測定し、$3.0\times10^{-4}\Omega$cm以下のものを◎、それより大きいものを○として表した。この結果を図31に示す。

[0120] この結果、インジウム1モルに対しての錫のモル比yが0.08以上であり、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xが0.025以下の範囲のものが抵抗率が極めて低く、$3.0\times10^{-4}\Omega$cm以下であることがわかった。また、試験例5の結果を合わせてみると、アニール温度、例えば、250℃の最適酸素分圧で室温成膜し、その後アニールして結晶化させた膜についても抵抗率が$3.0\times10^{-4}\Omega$cm以下であることが明らかである。

請求の範囲

[1] アモルファス状態の透明導電膜を形成するスパッタリングターゲットであって、酸化インジウムと必要に応じて錫を含有すると共にバリウムを含有する酸化物焼結体を具備することを特徴とするスパッタリングターゲット。

[2] 請求項1に記載のスパッタリングターゲットにおいて、前記酸化物焼結体が、酸化インジウム相とバリウム含有酸化物相とを含有することを特徴とするスパッタリングターゲット。

[3] 請求項1又は2に記載のスパッタリングターゲットにおいて、前記酸化物焼結体には、バリウムがインジウム1モルに対して0．00001モル以上0．10モル未満含有されていることを特徴とするスパッタリングターゲット。

[4] 請求項1～3の何れかに記載のスパッタリングターゲットにおいて、前記酸化物焼結体には、錫がインジウム1モルに対して0～0．3モル含有されていることを特徴とするスパッタリングターゲット。

[5] 請求項1～4の何れかに記載のスパッタリングターゲットにおいて、抵抗率が1．0×10^{-4}～1．0×10^{-3}Ωcmの透明導電膜が形成できることを特徴とするスパッタリングターゲット。

[6] 請求項1～5の何れかに記載のスパッタリングターゲットにおいて、インジウム1モルに対しての錫のモル比yが、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xで表される(－2．9×10^{-2}Ln(x)－6．7×10^{-2})の値以上であり、(－2．0×10^{-1}Ln(x)－4．6×10^{-1})の値以下でy＝0を除く範囲にあることを特徴とするスパッタリングターゲット。

[7] 請求項1～5の何れかに記載のスパッタリングターゲットにおいて、インジウム1モルに対しての錫のモル比yが、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xで表される(－2．9×10^{-2}Ln(x)－6．7×10^{-2})の値以上であり、(－2．0×10^{-1}Ln(x)－4．6×10^{-1})の値以下でy＝0を除く範囲であり、且つ0．22以下の範囲にあることを特徴とするスパッタリングターゲット。

[8] 請求項7に記載のスパッタリングターゲットにおいて、インジウム1モルに対しての錫のモル比yが、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xで表される(5．9×10^{-2}Ln(x)＋4．9×10^{-1})の値以下の範囲にあることを特徴とするスパッタリングターゲット

。

[9] 請求項8に記載のスパッタリングターゲットにおいて、インジウム1モルに対しての錫のモル比yが0．08以上であり、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xが0．025以下の範囲にあることを特徴とするスパッタリングターゲット。

[10] In源、Ba源、及び必要に応じてSn源となる原料の粉末を乾式法又は湿式法により混合して成形後、焼成して酸化インジウムと必要に応じて錫を含有すると共にバリウムを含有する酸化物焼結体を得る酸化物焼結体の製造方法において、バリウム－インジウム複合酸化物をBa源として用いることを特徴とする酸化物焼結体の製造方法。

[11] 請求項10に記載の酸化物焼結体の製造方法において、In_2O_3と$BaCO_3$とを混合し、仮焼して得たバリウム－インジウム複合酸化物をBa源として用いることを特徴とする酸化物焼結体の製造方法。

[12] 請求項10又は11に記載の酸化物焼結体の製造方法において、バリウム－インジウム複合酸化物と、In_2O_3と、SnO_2とを混合、粉砕し、成形して脱脂・焼成することを特徴とする酸化物焼結体の製造方法。

[13] 請求項10～12の何れかに記載の酸化物焼結体の製造方法において、得られた酸化物焼結体が、酸化インジウム相とバリウム含有酸化物相とを含有することを特徴とする酸化物焼結体の製造方法。

[14] 請求項10～13の何れかに記載の酸化物焼結体の製造方法において、得られた酸化物焼結体には、バリウムがインジウム1モルに対して0．00001モル以上0．10モル未満含有されていることを特徴とする酸化物焼結体の製造方法。

[15] 請求項10～14の何れかに記載の酸化物焼結体の製造方法において、得られた酸化物焼結体には、錫がインジウム1モルに対して0～0．3モル含有されていることを特徴とする酸化物焼結体の製造方法。

[16] 請求項10～15の何れかに記載の酸化物焼結体の製造方法において、得られた酸化物焼結体は、インジウム1モルに対しての錫のモル比yが、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xで表される$(-2.9\times10^{-2}\mathrm{Ln}(x)-6.7\times10^{-2})$の値以上であり、$(-2.0\times10^{-1}\mathrm{Ln}(x)-4.6\times10^{-1})$の値以下でy＝0を除く範囲にあることを特徴

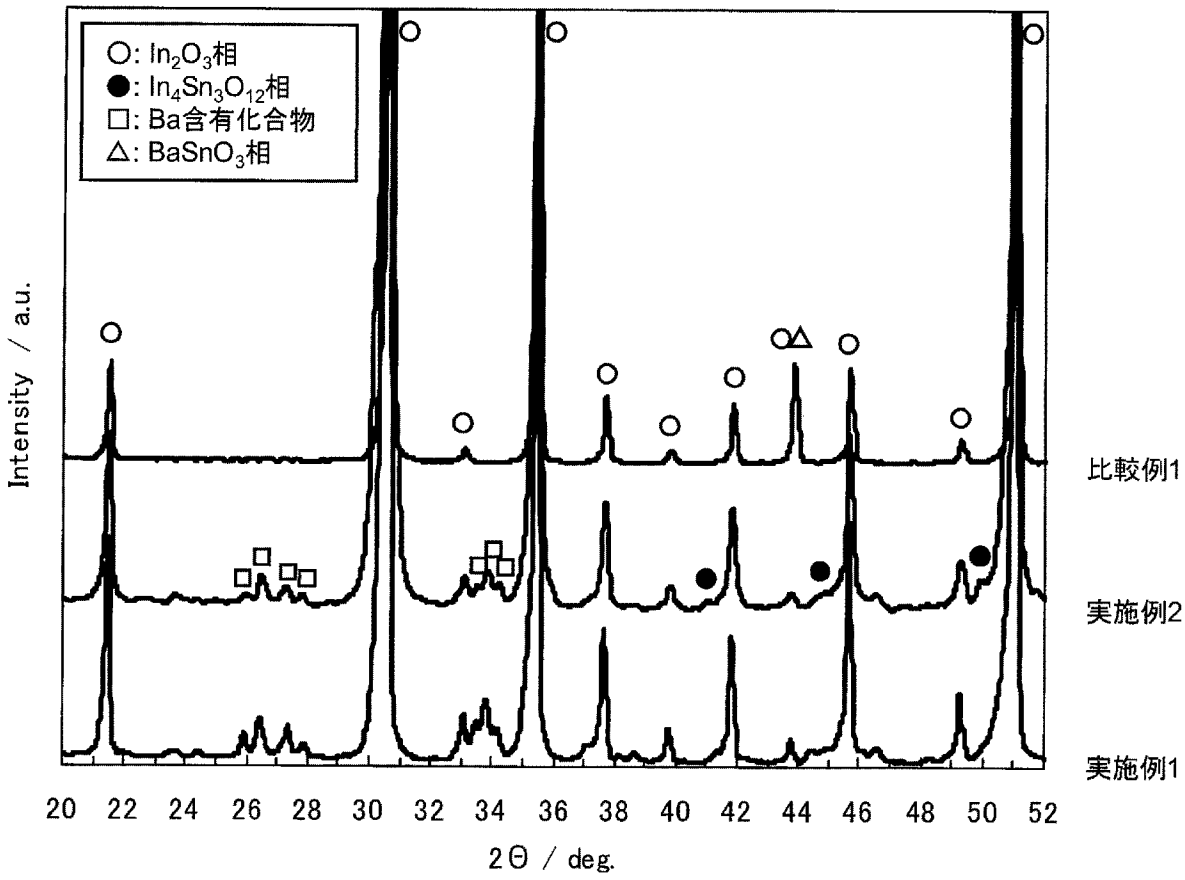
とする酸化物焼結体の製造方法。

[17] 請求項10～15の何れかに記載の酸化物焼結体の製造方法において、得られた酸化物焼結体は、インジウム1モルに対しての錫のモル比yが、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xで表される($-2.9\times10^{-2}\mathrm{Ln}(x)-6.7\times10^{-2}$)の値以上であり、($-2.0\times10^{-1}\mathrm{Ln}(x)-4.6\times10^{-1}$)の値以下でy＝0を除く範囲であり、且つ0.22以下の範囲にあることを特徴とする酸化物焼結体の製造方法。

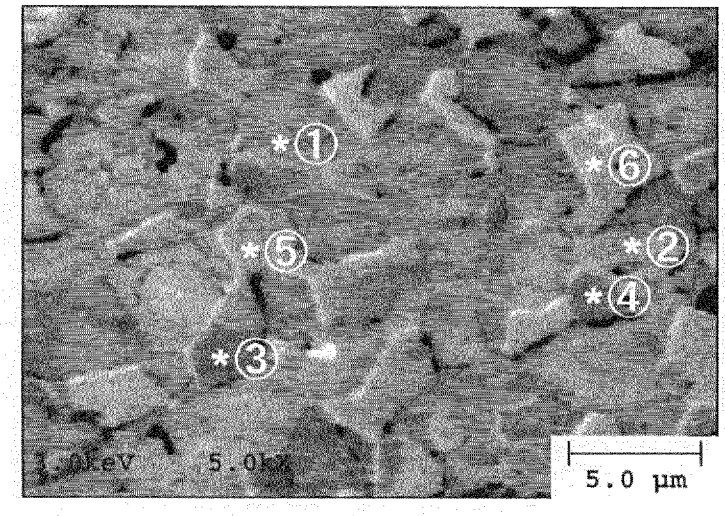
[18] 請求項17に記載の酸化物焼結体の製造方法において、得られた酸化物焼結体は、インジウム1モルに対しての錫のモル比yが、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xで表される($5.9\times10^{-2}\mathrm{Ln}(x)+4.9\times10^{-1}$)の値以下の範囲にあるスパッタリングターゲットを用いて成膜することを特徴とする酸化物焼結体の製造方法。

[19] 請求項18に記載の酸化物焼結体の製造方法において、得られた酸化物焼結体は、インジウム1モルに対しての錫のモル比yが0.08以上であり、インジウム1モルに対するバリウムのモル比xが0.025以下の範囲にあることを特徴とする酸化物焼結体の製造方法。

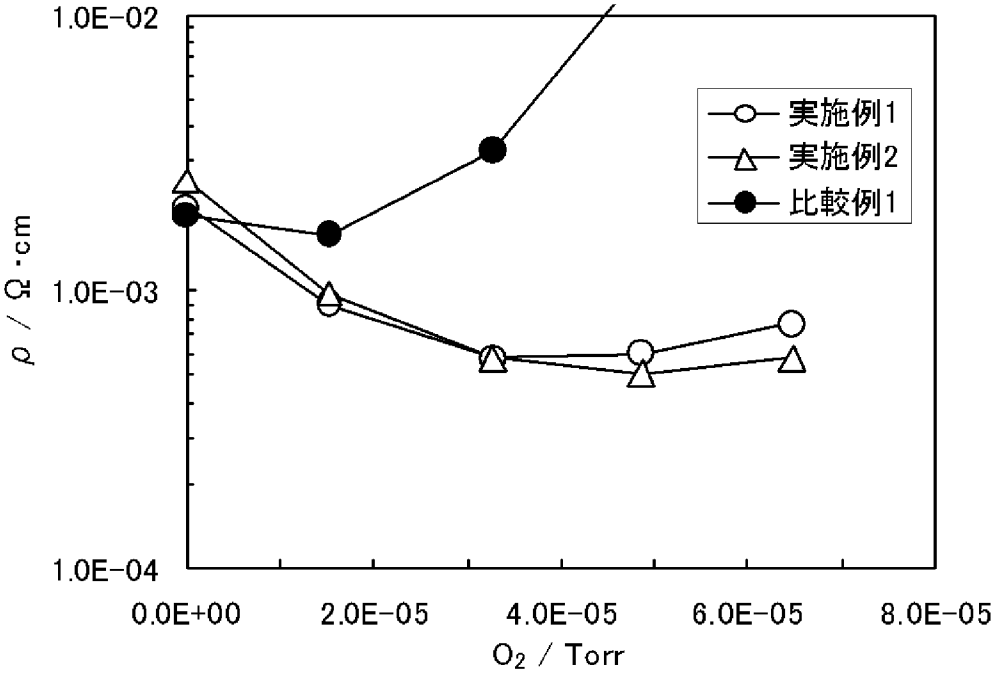
[図1]


○: In2O3相
●: In4Sn3O12相
□: Ba含有化合物
△: BaSnO3相
Intensity / a.u.
比較例1
実施例2
実施例1
20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52
2Θ / deg.

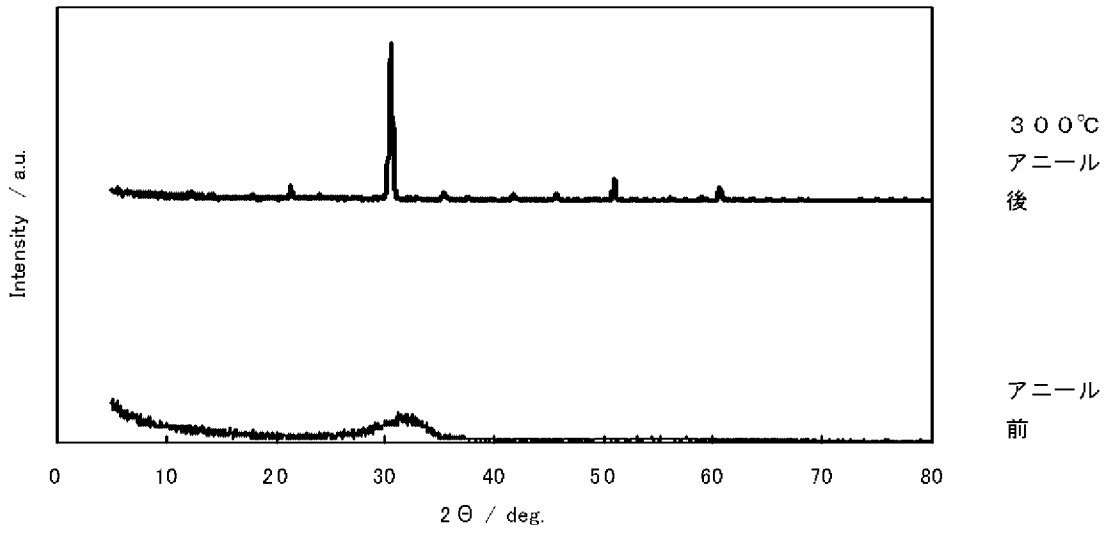
[図2]


*①
*⑥
*⑤
*②
*④
*③
5.0 μm

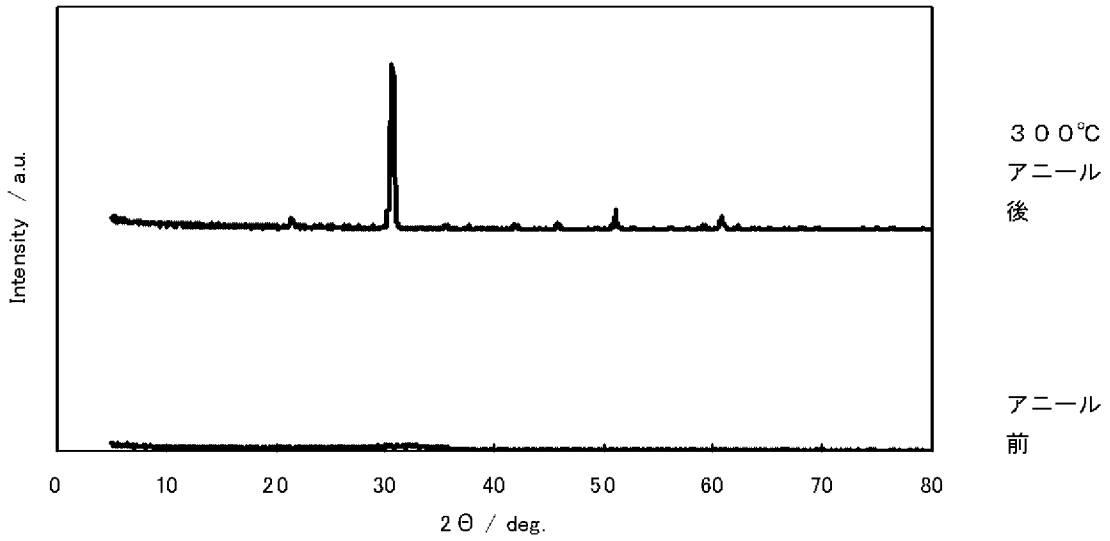
[図3]


1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
ρ / Ω・cm
0.0E+00
2.0E-05
4.0E-05
6.0E-05
8.0E-05
O2 / Torr
実施例1
実施例2
比較例1

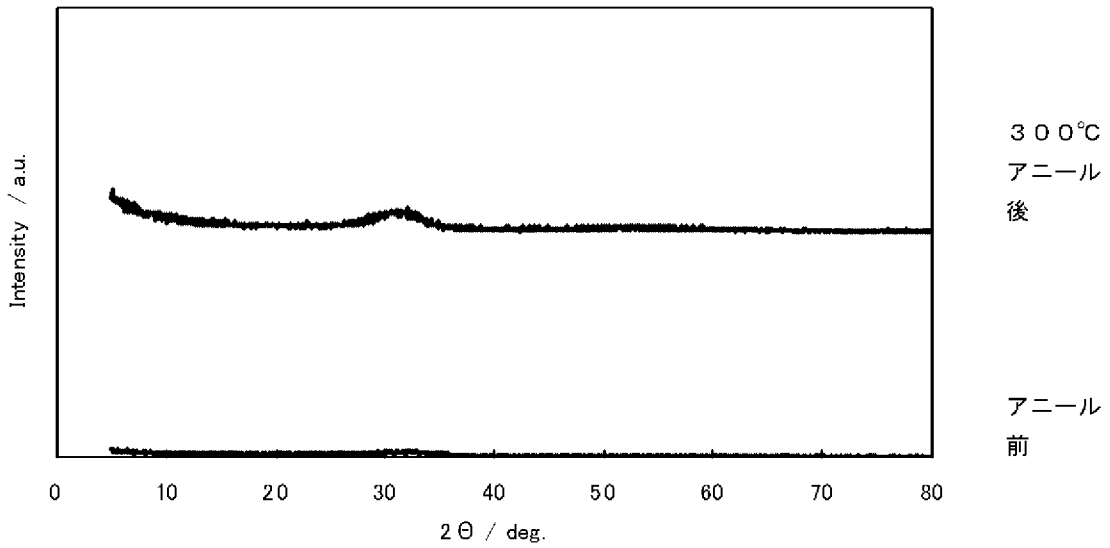
[図4]


Intensity / a.u.
0
10
20
30
40
50
60
70
80
2Θ / deg.
３００℃
アニール
後
アニール
前

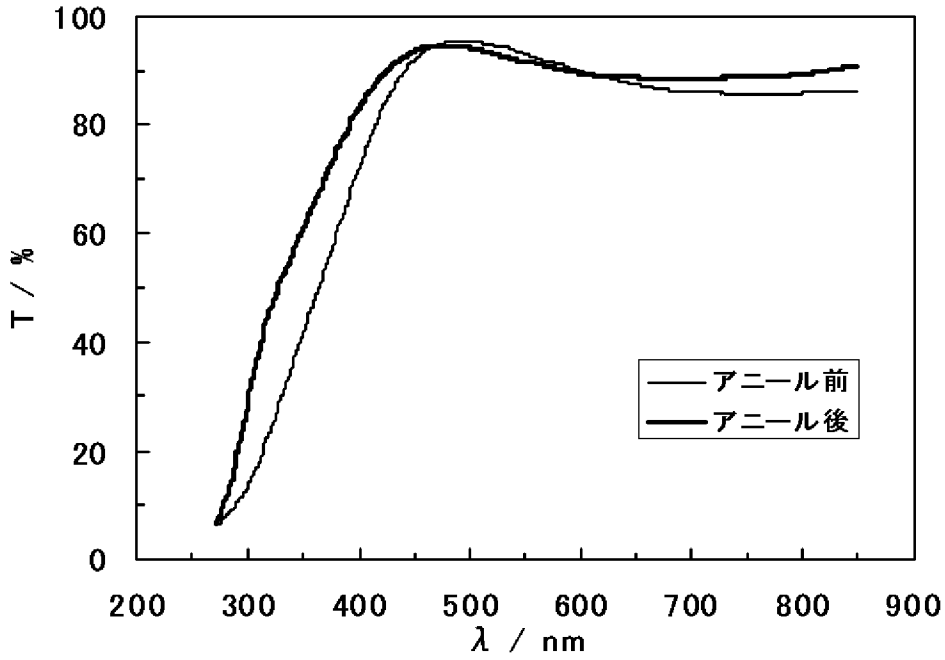
[図5]


Intensity / a.u.
0
10
20
30
40
50
60
70
80
2Θ / deg.
３００℃
アニール
後
アニール
前

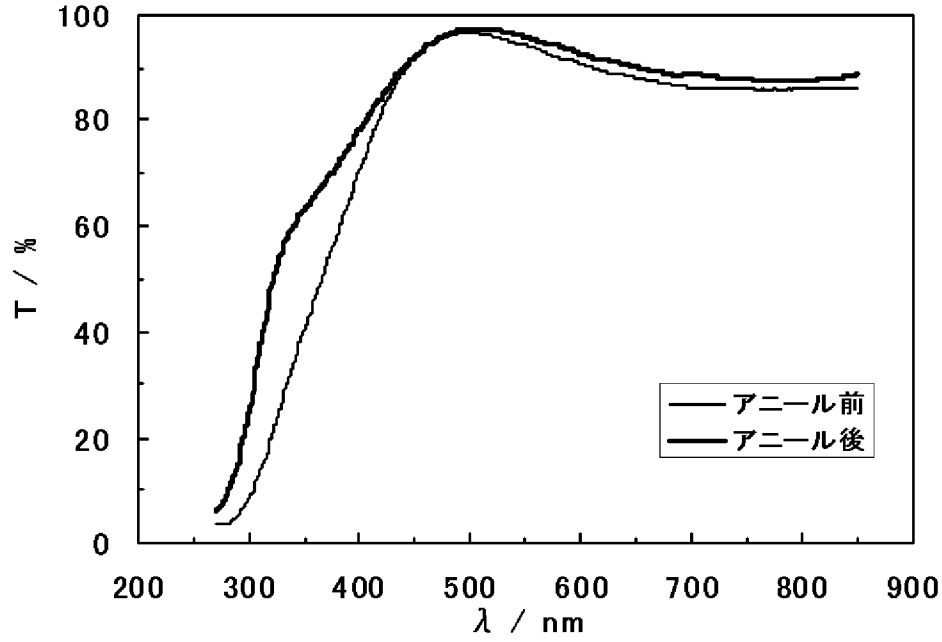
[図6]


Intensity / a.u.
0
10
20
30
40
50
60
70
80
2Θ / deg.
３００℃
アニール
後
アニール
前

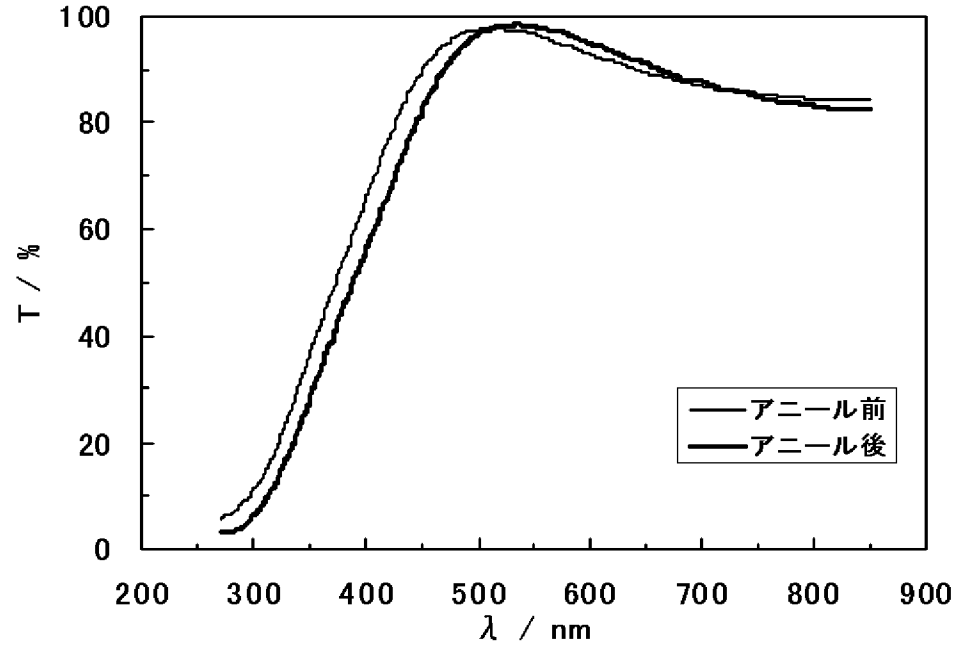
[図7]


100
80
60
40
20
0
T / %
200
300
400
500
600
700
800
900
λ / nm
アニール前
アニール後

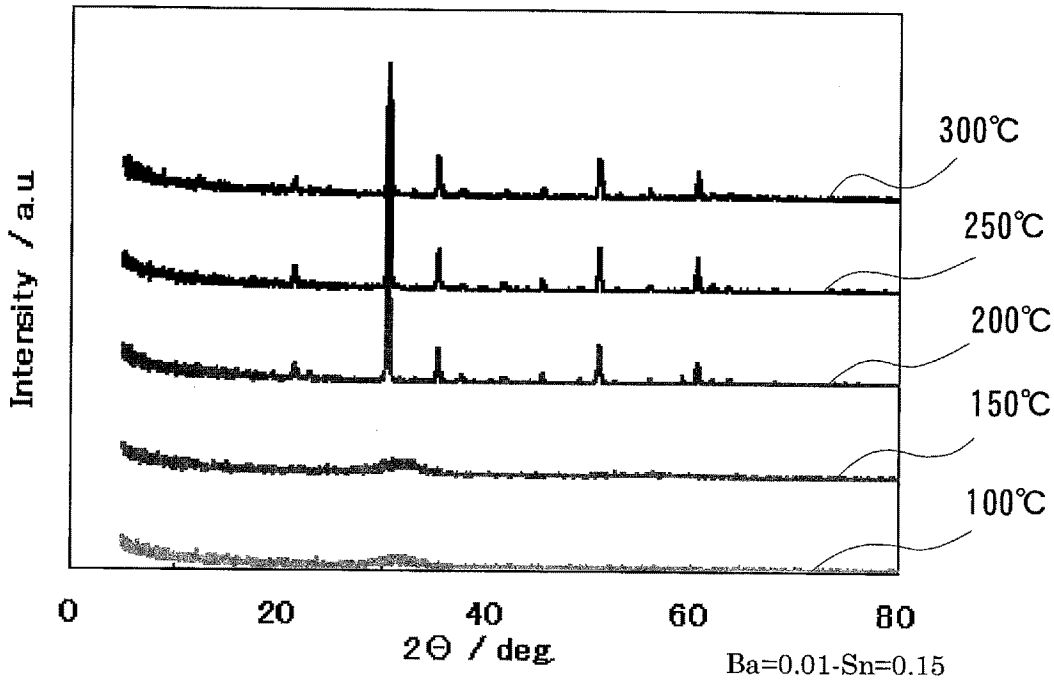
[図8]


100
80
60
40
20
0
T / %
200
300
400
500
600
700
800
900
λ / nm
アニール前
アニール後

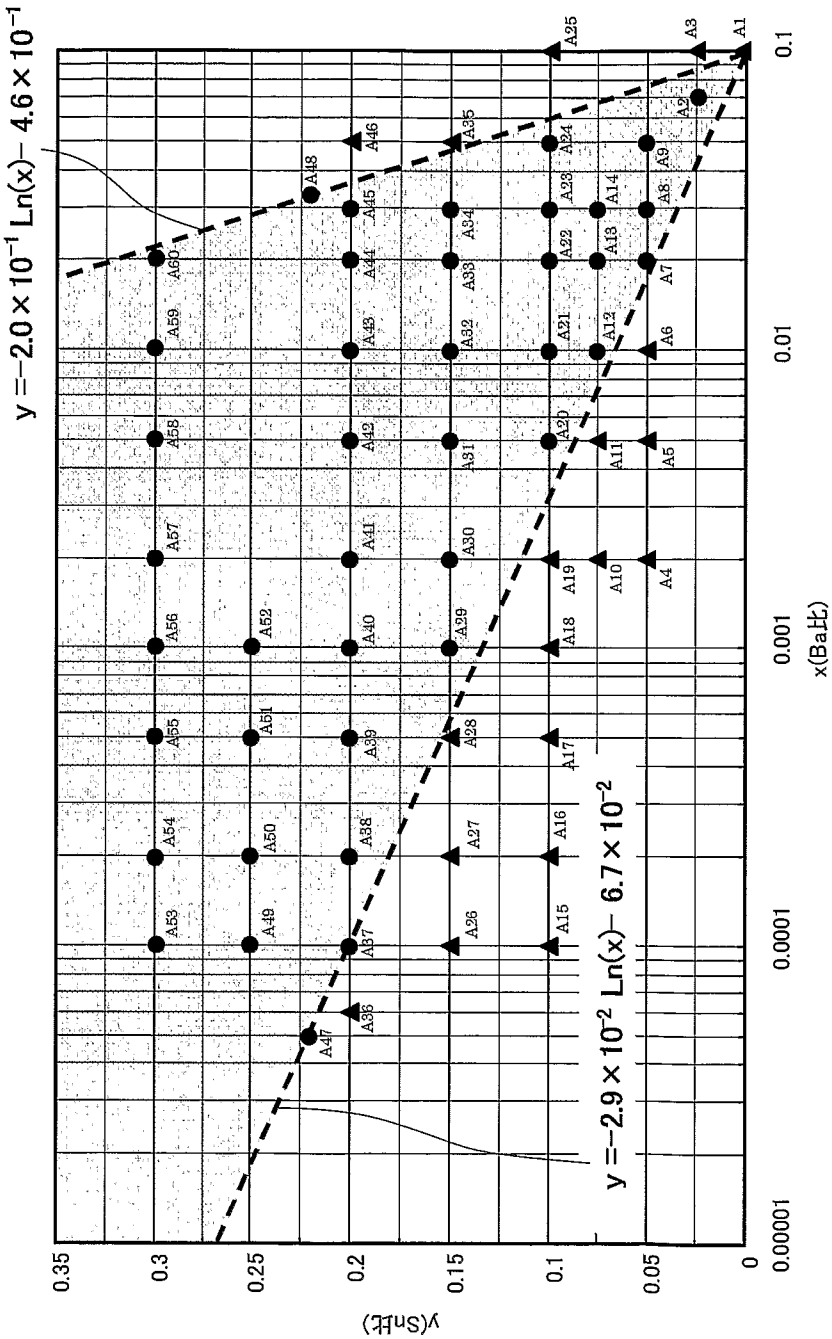
[図9]


100
80
60
40
20
0
T / %
200
300
400
500
600
700
800
900
λ / nm
アニール前
アニール後

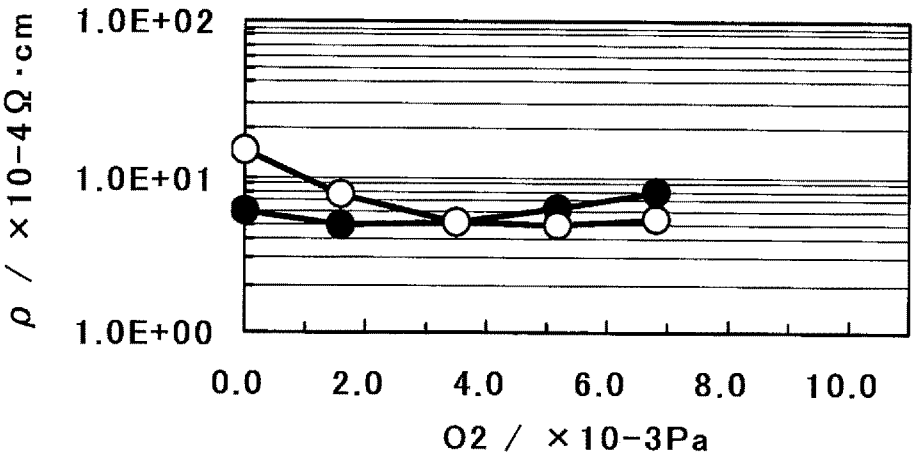
[図10]


Intensity / a.u
300℃
250℃
200℃
150℃
100℃
0
20
40
60
80
2Θ / deg
Ba=0.01-Sn=0.15

【図11】

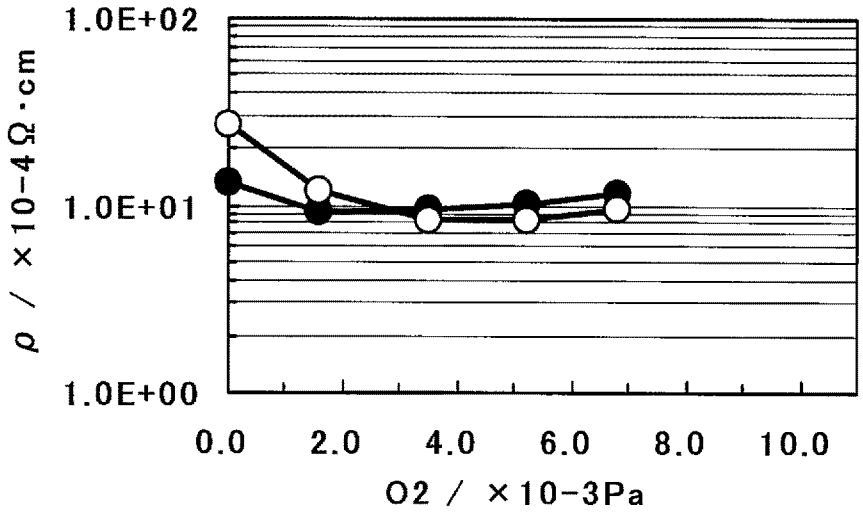

y =−2.0×10⁻¹ Ln(x)− 4.6×10⁻¹
y =−2.9×10⁻² Ln(x)− 6.7×10⁻²
y(SnH)
x(Ba比)
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0.1
0.01
0.001
0.0001
0.00001

[図12]



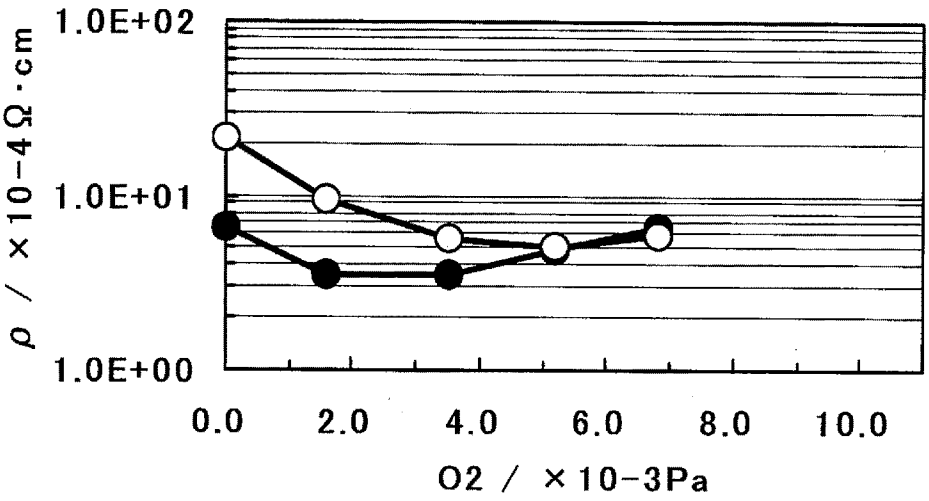
A7(Sn=0.05-Ba=0.02)

[図13]



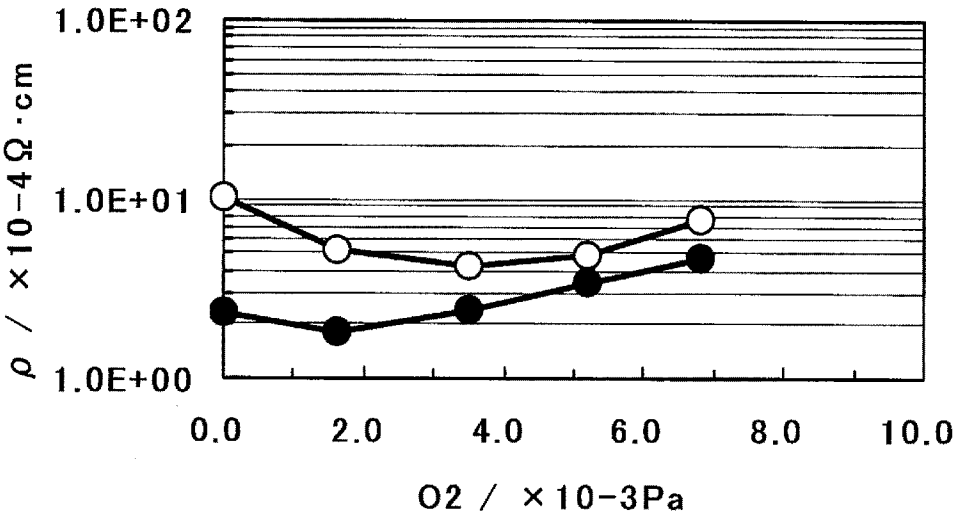
A9(Sn=0.05-Ba=0.05)

[図14]



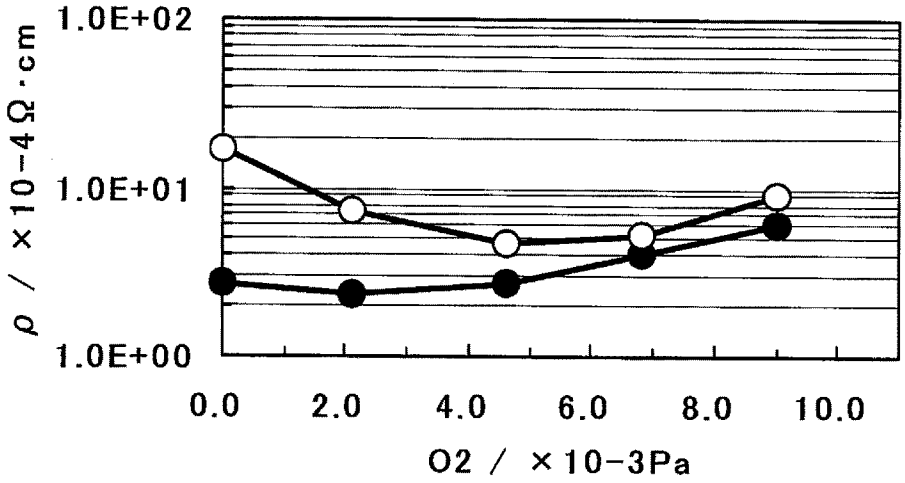
A13(Sn=0.075-Ba=0.02)

[図15]



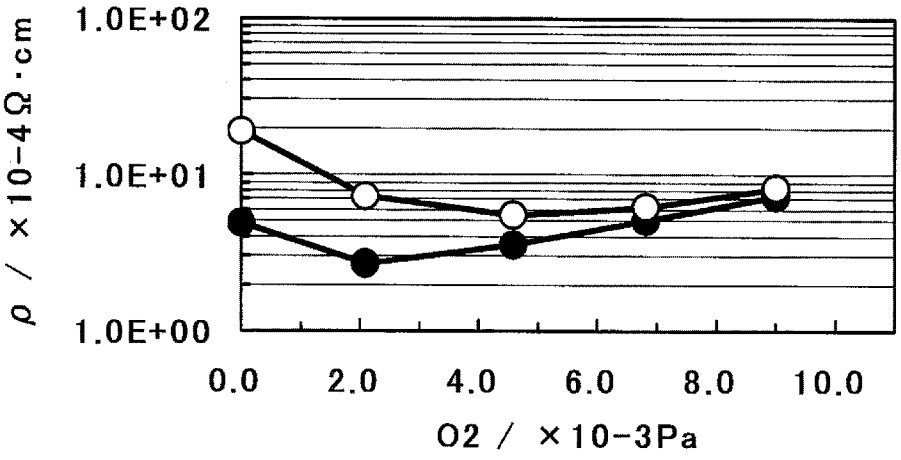
A20(Sn=0.10-Ba=0.005)

[図16]



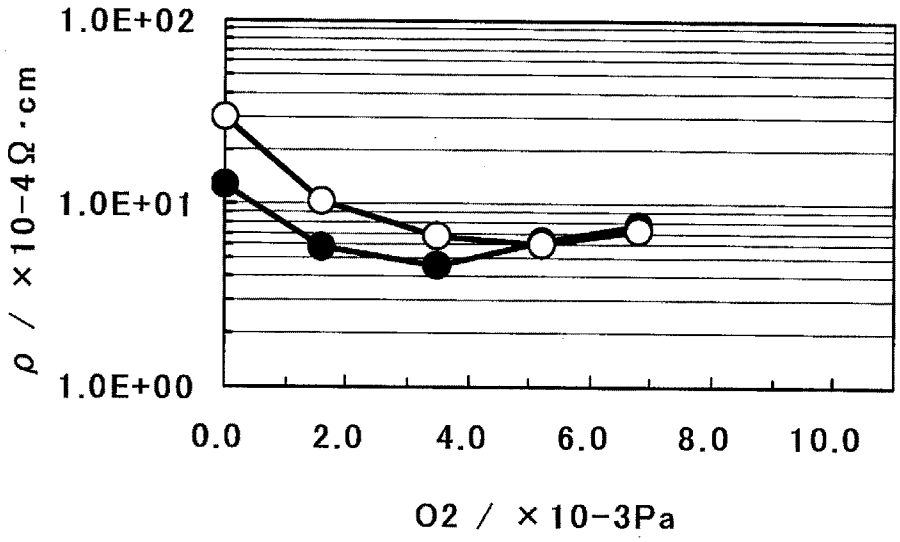
A21(Sn=0.10-Ba=0.01)

[図17]



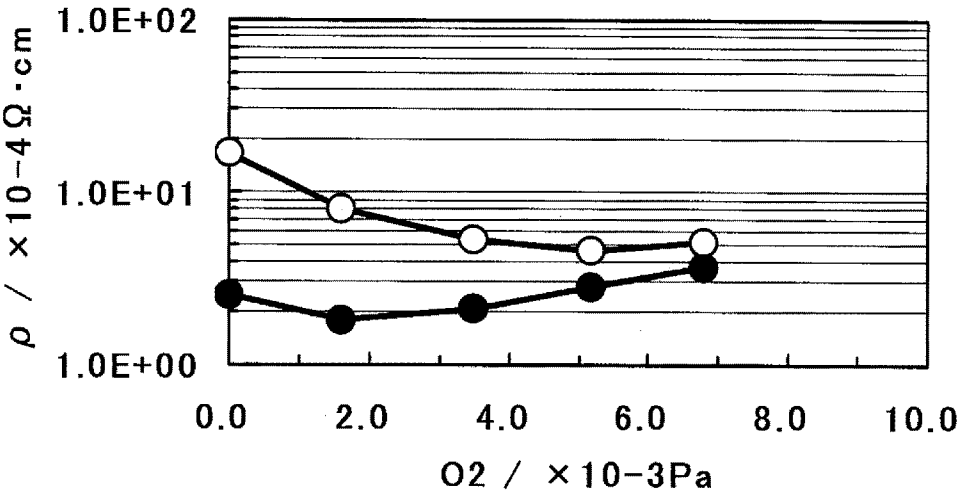
A22(Sn=0.10-Ba=0.02)

[図18]



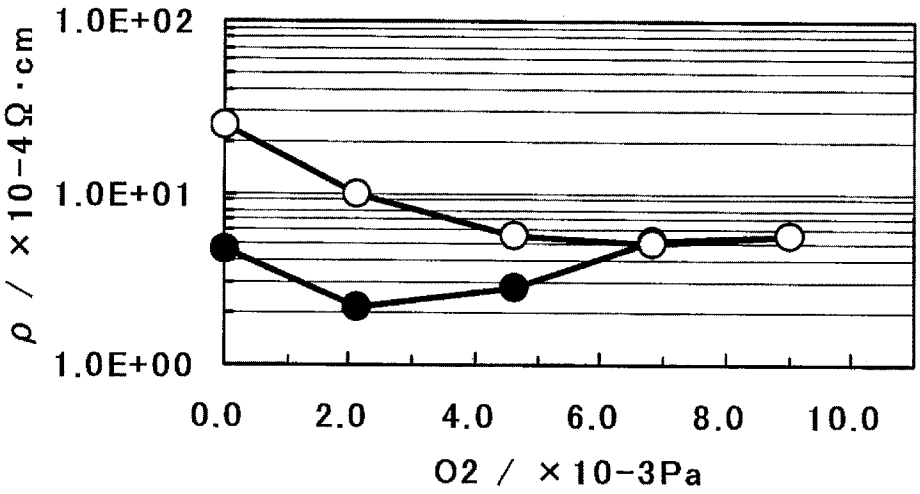
A23(Sn=0.10-Ba=0.03)

[図19]



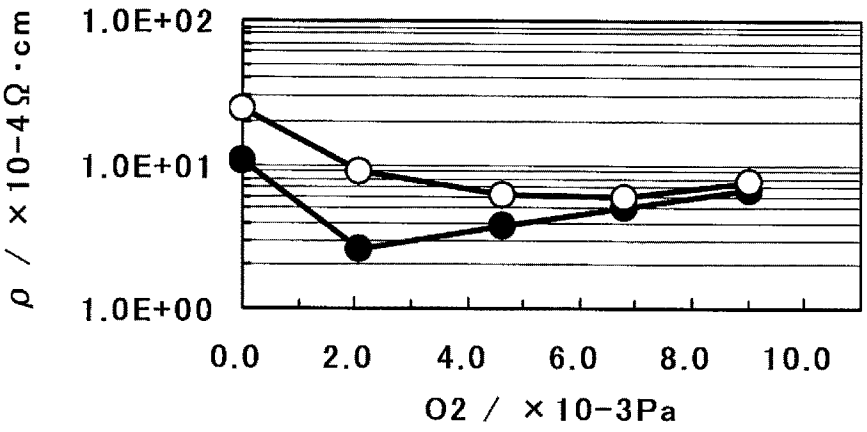
A31(Sn=0.15-Ba=0.005)

[図20]



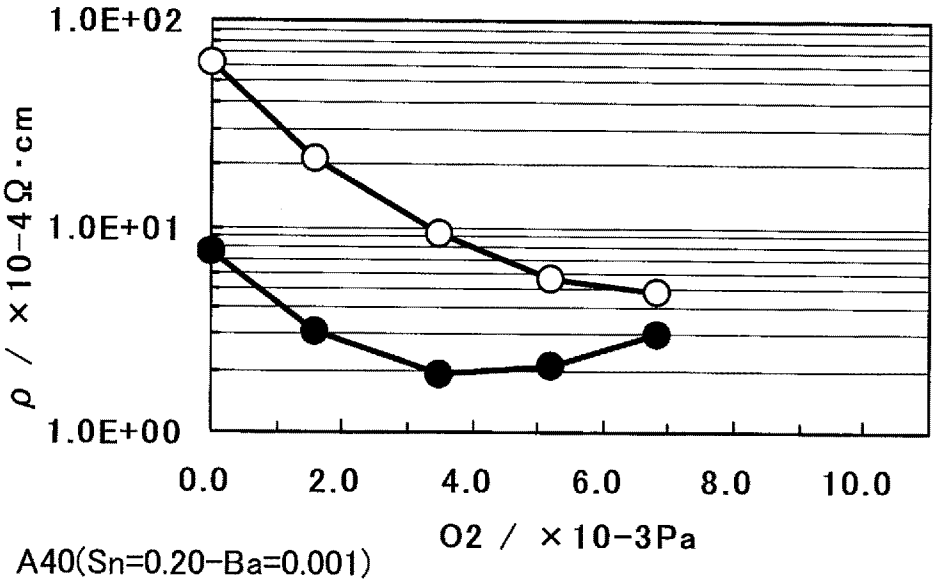
A32(Sn=0.15-Ba=0.01)

[図21]



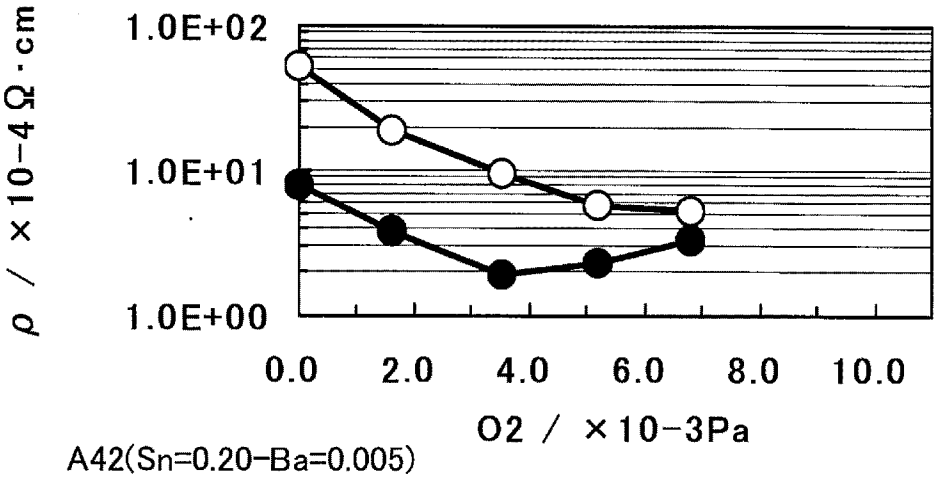
A33(Sn=0.15-Ba=0.02)

[図22]



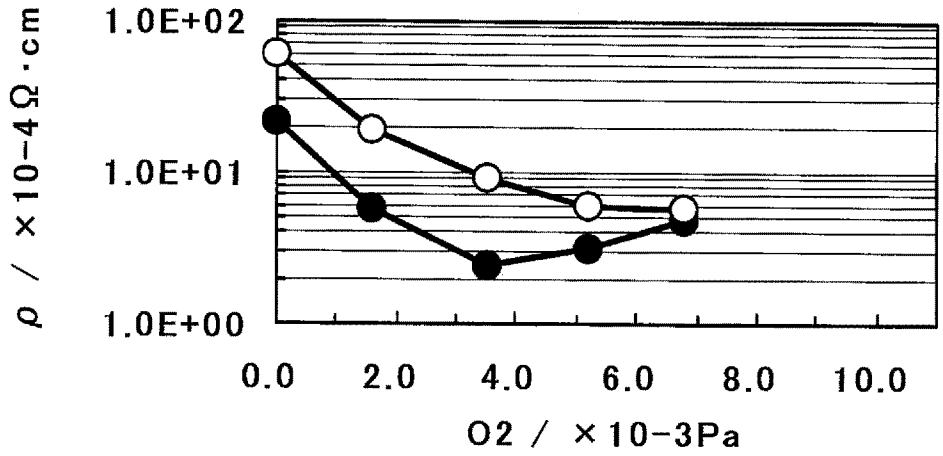
A40(Sn=0.20-Ba=0.001)

[図23]



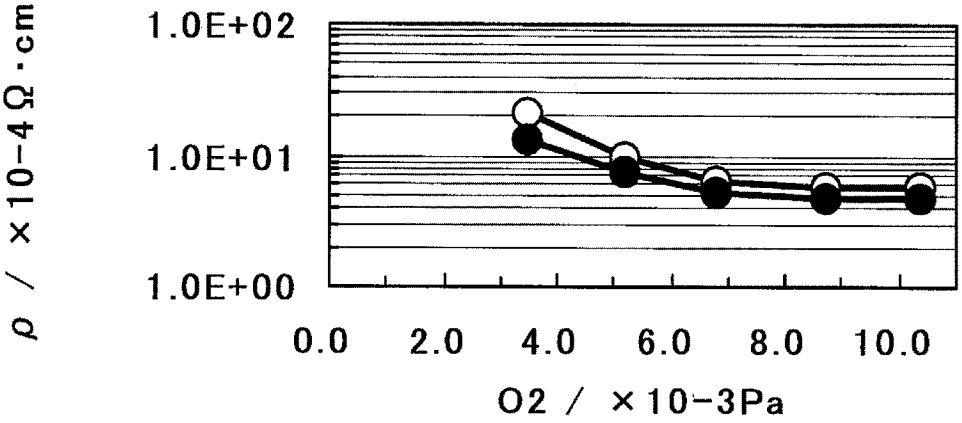
A42(Sn=0.20-Ba=0.005)

[図24]



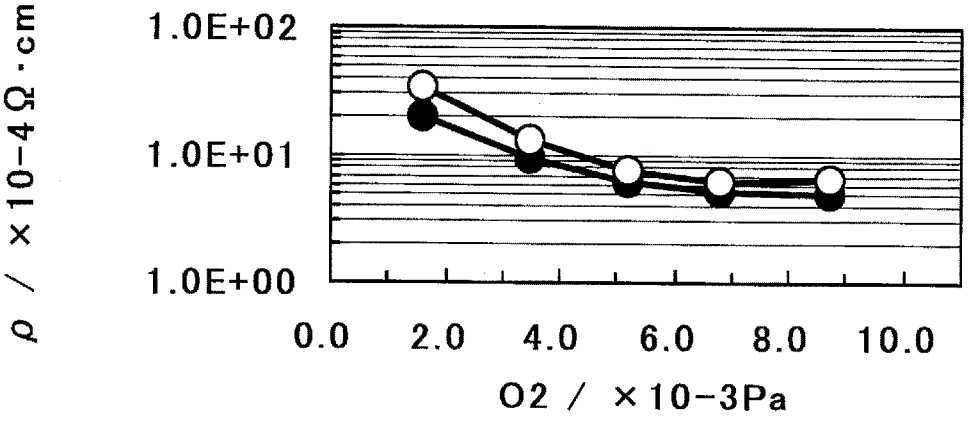
A43(Sn=0.20-Ba=0.01)

[図25]



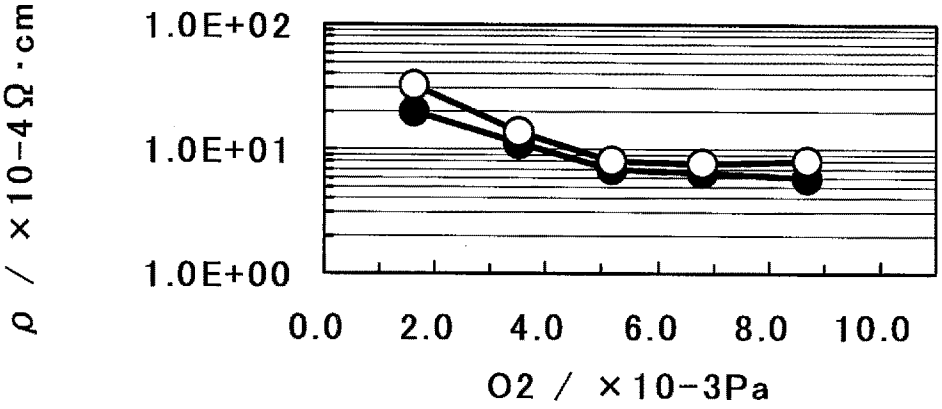
A58(Sn=0.30-Ba=0.005)

[図26]



A59(Sn=0.30-Ba=0.01)

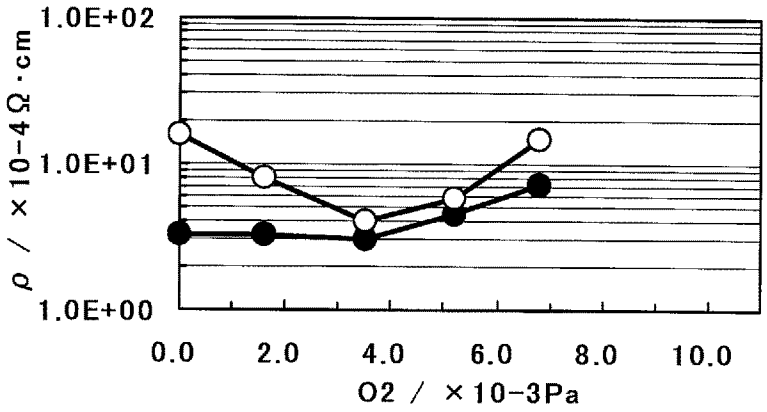
[図27]



A60(Sn=0.30-Ba=0.02)

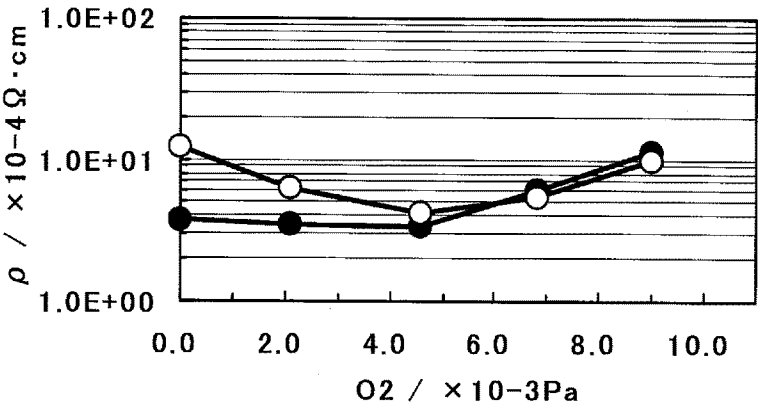
[図28]

(a)



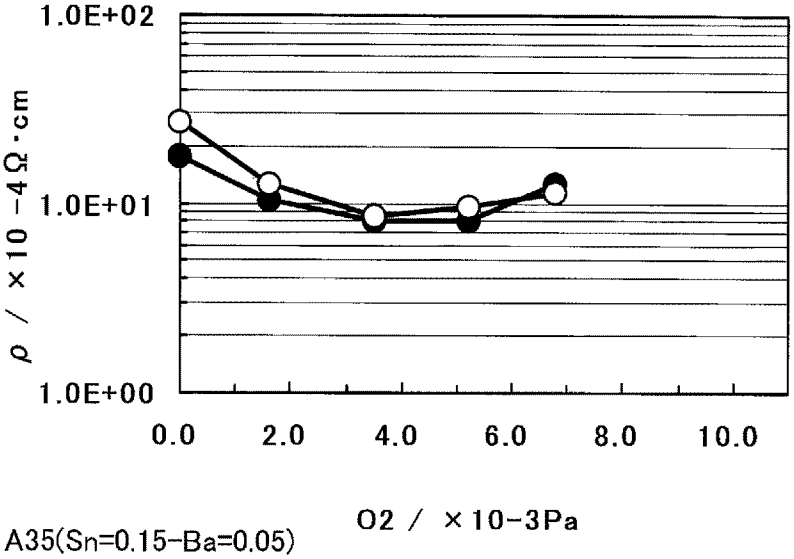
A4(Sn=0.05-Ba=0.002)

(b)



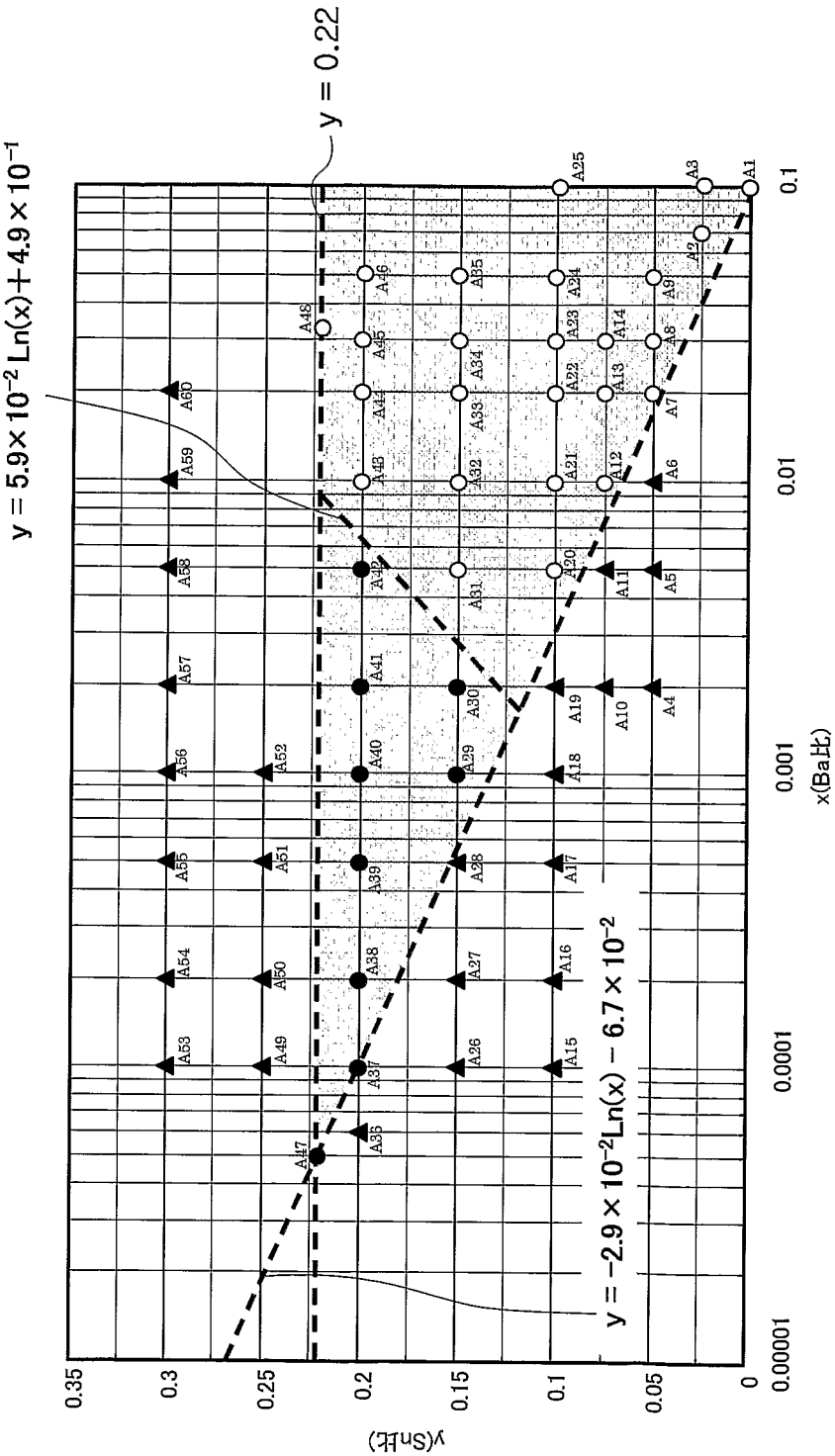
A6(Sn=0.05-Ba=0.01)

(c)

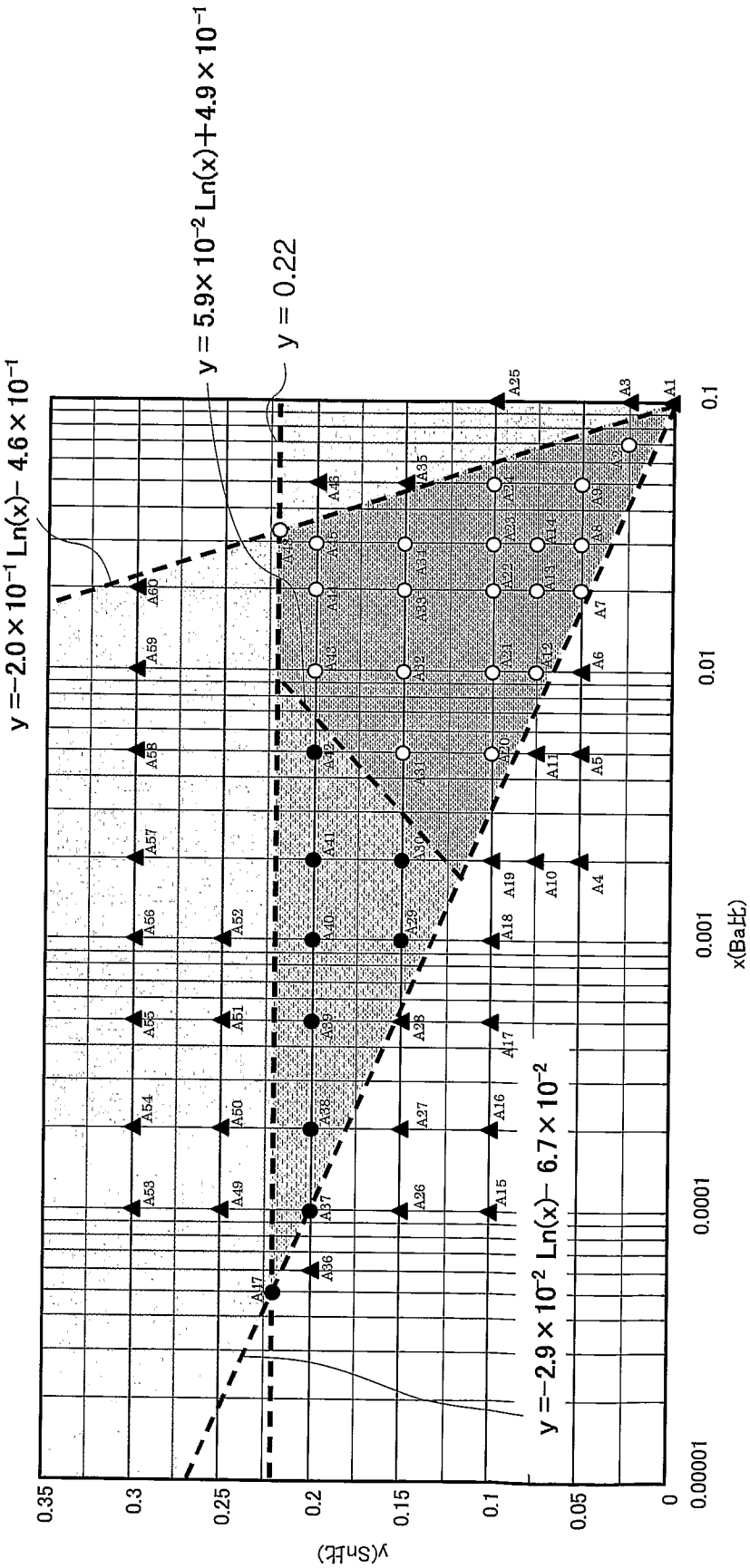


A35(Sn=0.15-Ba=0.05)

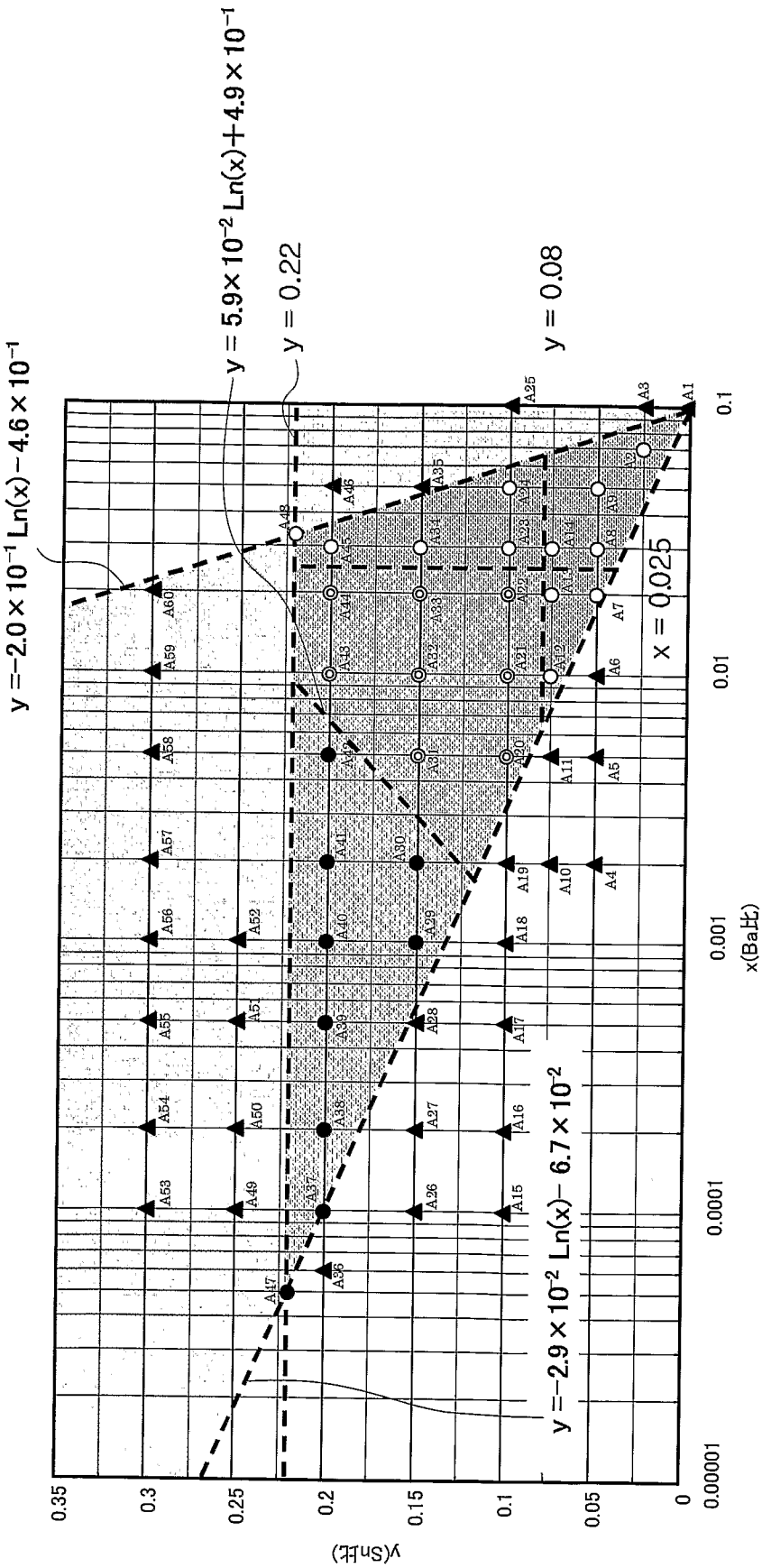
【図29】


y = 0.22
y = 5.9×10⁻²Ln(x)+4.9×10⁻¹
y = −2.9×10⁻²Ln(x) − 6.7×10⁻²
y(SnLE)
x(Ba比)
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0.1
0.01
0.001
0.0001
0.00001

【図30】


y = 5.9×10⁻² Ln(x)+4.9×10⁻¹
y = 0.22
y =−2.0×10⁻¹ Ln(x)− 4.6×10⁻¹
y =−2.9×10⁻² Ln(x)− 6.7×10⁻²
y(Sn比)
x(Ba比)
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0.1
0.01
0.001
0.0001
0.00001

【図31】


y = 5.9×10⁻² Ln(x)+4.9×10⁻¹
y = 0.22
y = 0.08
y =−2.0×10⁻¹ Ln(x)−4.6×10⁻¹
x = 0.025
y =−2.9×10⁻² Ln(x)− 6.7×10⁻²
y(Sn比)
x(Ba比)
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0.1
0.01
0.001
0.0001
0.00001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/057400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C14/34(2006.01)i, *C04B35/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23C14/00-58, C04B35/00, H01B5/14, 13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 06-290641 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 18 October, 1994 (18.10.94), Claims 1, 3; Par. No. [0014]; table 2 (Family: none)	1,4,5,10,11, 15 2,3,6-9, 12-14,16-19
X A	JP 2004-149883 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 27 May, 2004 (27.05.04), Claims 2, 4; Par. No. [0010] & US 2004/0231981 A1	10-19 1-9
A	JP 05-074222 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 March, 1993 (26.03.93), Par. No. [0003] (Family: none)	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive 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 combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 June, 2007 (22.06.07)	03 July, 2007 (03.07.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/057400

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-188465 A (Tosoh Corp.), 23 July, 1996 (23.07.96), Claim 1 (Family: none)	1-19
A	JP 2002-334803 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 22 November, 2002 (22.11.02), Claim 7 (Family: none)	1-19

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０５７４００

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C14/34(2006.01)i, C04B35/00(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.　C23C14/00-58, C04B35/00, H01B5/14,13/00

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDream2)

Ｃ．　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	関連する請求の範囲の番号
X	JP 06-290641 A (旭硝子株式会社) 1994.10.18 請求項1,3,[0014],表2	1,4,5,10,11,15
A	(ファミリーなし)	2,3,6-9,12-14,16-19
X	JP 2004-149883 A (三井金属鉱業株式会社) 2004.05.27 請求項2,4,[0010] & US 2004/0231981 A1	10-19
A		1-9

☑　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

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」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

「Ｌ」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）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」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

「Ｔ」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

「Ｘ」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

「Ｙ」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

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２２．０６．２００７	０３．０７．２００７

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）　４Ｇ　３３４３
牟田　博一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 05-074222 A（松下電器産業株式会社）1993.03.26 ［0003］ （ファミリーなし）	1-19
A	JP 08-188465 A（東ソー株式会社）1996.07.23 請求項１ （ファミリーなし）	1-19
A	JP 2002-334803 A（住友特殊金属株式会社）2002.11.22 請求項７ （ファミリーなし）	1-19