

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-132609

(P2016-132609A)

(43) 公開日 平成28年7月25日(2016.7.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 35/453 (2006.01)	C O 4 B 35/00	P 4 G O 3 O
C 2 3 C 14/34 (2006.01)	C 2 3 C 14/34	A 4 K O 2 9
C 2 3 C 14/08 (2006.01)	C 2 3 C 14/08	K 5 G 3 O 7
H O 1 B 5/14 (2006.01)	H O 1 B 5/14	A

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-10453 (P2015-10453)	(71) 出願人	502362758
(22) 出願日	平成27年1月22日 (2015.1.22)		J X 金属株式会社
(11) 特許番号	特許第5735190号 (P5735190)		東京都千代田区大手町一丁目1番2号
(45) 特許公報発行日	平成27年6月17日 (2015.6.17)	(74) 代理人	100093296
			弁理士 小越 勇
		(74) 代理人	100173901
			弁理士 小越 一輝
		(72) 発明者	奈良 淳史
			茨城県北茨城市華川町白場187番地4
			J X 日鉱日石金属株式会社 磯原工場内
		(72) 発明者	関 秀人
			茨城県北茨城市華川町白場187番地4
			J X 日鉱日石金属株式会社 磯原工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物焼結体、スパッタリングターゲット及び酸化物薄膜

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 所望の光学特性と電気的特性、さらには良好な化学的特性を備えた導電性酸化物薄膜を得ることが可能な焼結体の提供。

【解決手段】 亜鉛 (Zn)、インジウム (In)、チタン (Ti)、錫 (Sn)、ガリウム (Ga)、ゲルマニウム (Ge)、及び、酸素 (O) からなり、Zn含有量がZnO換算で40～80mol%、In含有量がIn₂O₃換算で3～25mol%、Ti含有量がTiO₂換算で2～15mol%、Sn含有量がSnO₂換算で5～35mol%、Ga含有量がGa₂O₃換算で0.5～10mol%、Ge含有量がGeO₂換算で0.5～10mol%であることを特徴とする酸化物焼結体。バルク抵抗率が低くDCスパッタリングが可能であり、所望の屈折率や透過率、さらには優れた化学的特性を備えた透明導電膜を形成する酸化物焼結体。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

亜鉛（Zn）、インジウム（In）、チタン（Ti）、錫（Sn）、ガリウム（Ga）、ゲルマニウム（Ge）、及び、酸素（O）からなり、Zn含有量がZnO換算で40～80mol%、In含有量がIn₂O₃換算で3～25mol%、Ti含有量がTiO₂換算で2～15mol%、Sn含有量がSnO₂換算で5～35mol%、Ga含有量がGa₂O₃換算で0.5～10mol%、Ge含有量がGeO₂換算で0.5～10mol%であることを特徴とする酸化物焼結体。

【請求項2】

Tiに対するInの含有量が原子数比で $3.0 \leq \text{In} / \text{Ti} \leq 5.0$ 、Geに対するGaの含有量が原子数比で $1.2 \leq \text{Ga} / \text{Ge} \leq 3.0$ 、InとTiとSnとGaとGeに対するZnの含有量が原子数比で $0.5 \leq \text{Zn} / (\text{In} + \text{Ti} + \text{Sn} + \text{Ga} + \text{Ge}) \leq 3.0$ 、GaとGeに対するSnとInとTiの含有量が原子数比で $1.0 \leq (\text{Sn} + \text{In} + \text{Ti}) / (\text{Ga} + \text{Ge})$ の関係式を満たすことを特徴とする請求項1記載の酸化物焼結体。

10

【請求項3】

相対密度が90%以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の酸化物焼結体。

【請求項4】

バルク抵抗が10Ω・cm以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の酸化物焼結体。

20

【請求項5】

請求項1～4のいずれか一項に記載される酸化物焼結体を用いることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項6】

亜鉛（Zn）、インジウム（In）、チタン（Ti）、錫（Sn）、ガリウム（Ga）、ゲルマニウム（Ge）、及び、酸素（O）からなり、Zn含有量がZnO換算で40～80mol%、In含有量がIn₂O₃換算で3～25mol%、Ti含有量がTiO₂換算で2～15mol%、Sn含有量がSnO₂換算で5～35mol%、Ga含有量がGa₂O₃換算で0.5～10mol%、Ge含有量がGeO₂換算で0.5～10mol%であることを特徴とする薄膜。

30

【請求項7】

Tiに対するInの含有量が原子数比で $3.0 \leq \text{In} / \text{Ti} \leq 5.0$ 、Geに対するGaの含有量が原子数比で $1.2 \leq \text{Ga} / \text{Ge} \leq 3.0$ 、InとTiとSnとGaとGeに対するZnの含有量が原子数比で $0.5 \leq \text{Zn} / (\text{In} + \text{Ti} + \text{Sn} + \text{Ga} + \text{Ge}) \leq 3.0$ 、GaとGeに対するSnとInとTiの含有量が原子数比で $1.0 \leq (\text{Sn} + \text{In} + \text{Ti}) / (\text{Ga} + \text{Ge})$ の関係式を満たすことを特徴とする請求項6記載の薄膜。

【請求項8】

波長550nmにおける屈折率が1.95～2.10であることを特徴とする請求項6又は7記載の薄膜。

【請求項9】

波長405nmにおける消衰係数が0.05以下であることを特徴とする請求項6～8のいずれか一項に記載の薄膜。

40

【請求項10】

体積抵抗率が1kΩ・cm以下であることを特徴とする請求項6～9のいずれか一項に記載の薄膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化物焼結体、スパッタリングターゲット及び酸化物薄膜に関し、特には、DCスパッタリングが可能な酸化物スパッタリングターゲット及び所望の特性を備えた薄

50

膜に関する。

【背景技術】

【0002】

有機EL、液晶ディスプレイやタッチパネル等の各種光デバイスにおいて可視光を利用する場合、使用する材料は透明である必要があり、特に可視光領域の全域において、高い透過率をもつことが望まれる。また、各種光デバイスでは、構成される膜材料や基板との界面での屈折率差による光損失が生じることがある。このような、高透過率や光損失低減、反射防止のために光学調整層（膜）を導入するという方法がある。

【0003】

光学調整層に必要とされる特性として、従来は、屈折率や消衰係数（高透過率）が主であったが、近年では、更なる高性能化のために、屈折率や消衰係数（高透過率）以外にも、導電性やエッチング性（エッチング可能）、耐水性、アモルファス膜といった、複数の特性の共存が求められている。このような複数の特性を共存させるためには、単体の酸化物膜では難しく、複数の酸化物を混合させた複合酸化物膜が必要である。特に、三元系以上の酸化物を混合させた複合酸化物膜が有効である。

【0004】

一般に、透明で導電性のある材料としては、ITO（酸化インジウム－酸化錫）、IZO（酸化インジウム－酸化亜鉛）、GZO（酸化ガリウム－酸化亜鉛）、AZO（酸化アルミニウム－酸化亜鉛）などが知られている（特許文献1～3）。しかし、これらの材料は短波長域に吸収をもっていたり、結晶化しやすかったりと、上述した複数の特性を十分に制御することができないといった問題がある。

【0005】

特許文献4には、IZOにさらに別の元素を添加することで、膜の移動度やキャリア密度を向上させることが記載されている。また、特許文献5には、ビックスバイト構造とスピネル構造を含むIGZO（酸化インジウム－酸化ガリウム－酸化亜鉛）は抵抗率が低く、成膜安定性に優れていることが開示されている。しかし、いずれも主として導電性向上を企図するものであり、上述した複数の特性を同時に制御するものではない。

【0006】

また、特許文献6には、製造方法を工夫することで、緻密なAZOやGZOを製造する技術が開示されており、特許文献7は、本発明者によるものであるが、良好な透過率と導電率を備えた透明導電膜を得るための酸化物焼結体が開示されている。しかし、いずれの技術においても、複数の特性を同時に調整することが困難という問題があった。

なお、以上の技術はいずれも透明導電膜（電極）として使用されるものであって、電極に隣接配置して、光学特性等を制御するための膜（光学調整膜、保護膜等）とは、用途も異なるものである。

【0007】

また、本発明者は、先に、亜鉛（Zn）、インジウム（In）、チタン（Ti）、ガリウム（Ga）、ゲルマニウム（Ge）、酸素（O）からなるスパッタリングターゲット、及びそのターゲットから作製した薄膜に関する発明を行った（特許文献8）。その薄膜は所望の光学特性や導電性や、良好なエッチング性や耐候性（高温高湿耐性）を示したが、フォトリソグラフィによるパターンニング時に用いるアルカリ溶液に溶けやすい（耐アルカリ性が低い）という問題があった。これに対して、構成元素の比率を調整すると、他の特性が損なわれ、耐アルカリ性とその他複数の特性を同時に制御することが困難という問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2007-008780号公報

【特許文献2】特開2009-184876号公報

【特許文献3】特開2007-238375号公報

10

20

30

40

50

【特許文献4】特開2013-001919号公報
【特許文献5】国際公開WO2011/040028
【特許文献6】国際公開WO2008/018402
【特許文献7】特許第5550768号
【特許文献8】特願2014-184377

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、所望の光学特性と電気的特性、さらには良好な化学的特性を備えた導電性酸化物薄膜を得ることが可能な焼結体を提供することを課題とする。この薄膜は、透過率が10高く、且つ、所望の屈折率を有し、さらに、良好な導電性とエッチング性、耐アルカリ性等を有しており、有機EL、液晶ディスプレイ、タッチパネルなどの光デバイス用の薄膜、特に光学調整用薄膜として有用である。また、本発明は、バルク抵抗率が低く、DCスパッタが可能なスパッタリングターゲットを提供することを課題とする。本発明は、光デバイスの特性向上、生産コストの低減化、成膜特性を大幅に改善することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記の課題を解決するために、本発明者は鋭意研究を行った結果、下記に提示する材料系を採用することで、所望の光学特性と電気的特性と、さらには優れた化学的特性を備えた薄膜を得ることが可能となり、さらにはDCスパッタによる安定的な成膜が可能であり20、該薄膜を使用する光デバイスの特性改善、生産性向上が可能であるとの知見を得た。

【0011】

本発明者はこの知見に基づき、下記の発明を提供する。

1) 亜鉛(Zn)、インジウム(In)、チタン(Ti)、錫(Sn)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)、及び、酸素(O)からなり、Zn含有量がZnO換算で40~80mol%、In含有量がIn₂O₃換算で3~25mol%、Ti含有量がTiO₂換算で2~15mol%、Sn含有量がSnO₂換算で5~35mol%、Ga含有量がGa₂O₃換算で0.5~10mol%、Ge含有量がGeO₂換算で0.5~10mol%であることを特徴とする酸化物焼結体。

2) Tiに対するInの含有量が原子数比で $3.0 \leq \text{In} / \text{Ti} \leq 5.0$ 、Geに対するGaの含有量が原子数比で $1.2 \leq \text{Ga} / \text{Ge} \leq 3.0$ 、InとTiとSnとGaとGeに対するZnの含有量が原子数比で $0.5 \leq \text{Zn} / (\text{In} + \text{Ti} + \text{Sn} + \text{Ga} + \text{Ge}) \leq 3.0$ 、GaとGeに対するSnとInとTiの含有量が原子数比で $1.0 \leq (\text{Sn} + \text{In} + \text{Ti}) / (\text{Ga} + \text{Ge})$ の関係式を満たすことを特徴とする上記1)記載の酸化物焼結体。30

3) 相対密度が90%以上であることを特徴とする上記1)又は2)記載の酸化物焼結体。

4) バルク抵抗が $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする上記1)~3)のいずれかに記載の酸化物焼結体。

5) 上記1)~4)のいずれかに記載される酸化物焼結体を用いることを特徴とするスパッタリングターゲット。40

6) 亜鉛(Zn)、インジウム(In)、チタン(Ti)、錫(Sn)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)、及び、酸素(O)からなり、Zn含有量がZnO換算で40~80mol%、In含有量がIn₂O₃換算で3~25mol%、Ti含有量がTiO₂換算で2~15mol%、Sn含有量がSnO₂換算で5~35mol%、Ga含有量がGa₂O₃換算で0.5~10mol%、Ge含有量がGeO₂換算で0.5~10mol%であることを特徴とする薄膜。

7) Tiに対するInの含有量が原子数比で $3.0 \leq \text{In} / \text{Ti} \leq 5.0$ 、Geに対するGaの含有量が原子数比で $1.2 \leq \text{Ga} / \text{Ge} \leq 3.0$ 、InとTiとSnとGaとGeに対するZnの含有量が原子数比で $0.5 \leq \text{Zn} / (\text{In} + \text{Ti} + \text{Sn} + \text{Ga} + \text{Ge})$ 50

≤ 3.0 、GaとGeに対するSnとInとTiの含有量が原子数比で $1.0 \leq (Sn + In + Ti) / (Ga + Ge)$ の関係式を満たすことを特徴とする上記6)記載の薄膜。

8) 波長550nmにおける屈折率が $1.95 \sim 2.10$ であることを特徴とする上記6)又は7)記載の薄膜。

9) 波長405nmにおける消衰係数が 0.05 以下であることを特徴とする上記6)～8)のいずれかに記載の薄膜。

10) 体積抵抗率が $1k\Omega \cdot cm$ 以下であることを特徴とする上記6)～9)のいずれかに記載の薄膜。

【発明の効果】

【0012】

10

本発明によれば、上記に示す材料系を採用することにより、抵抗率と屈折率とを調整することが可能となり、良好な光学特性と導電性を確保することができると共に、良好な化学的特性（エッチング特性、耐候性、耐アルカリ性が共存）を確保することができる。また、本発明は、DCスパッタによる安定的な成膜が可能であり、これより、生産性向上が可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明は、亜鉛（Zn）、インジウム（In）、チタン（Ti）、錫（Sn）、ガリウム（Ga）、ゲルマニウム（Ge）、及び、酸素（O）からなり、Zn含有量がZnO換算で $40 \sim 80mol\%$ 、In含有量が In_2O_3 換算で $3 \sim 25mol\%$ 、Ti含有量が TiO_2 換算で $2 \sim 15mol\%$ 、Sn含有量が SnO_2 換算で $5 \sim 35mol\%$ 、Ga含有量が Ga_2O_3 換算で $0.5 \sim 10mol\%$ 、Ge含有量が GeO_2 換算で $0.5 \sim 10mol\%$ であることを特徴とする。このような組成からなる酸化物焼結体スパッタリングターゲットを用いることにより、所望の光学特性（屈折率、透過率）及び電気的特性、さらに、良好な化学的特性（エッチング性、耐候性、耐アルカリ性）が共存する導電性酸化物薄膜を形成することができる。特に、Snの添加により、他の特性を損なうことなく、耐アルカリ性を向上させることができる。

20

【0014】

本発明は、亜鉛（Zn）、インジウム（In）、チタン（Ti）、錫（Sn）、ガリウム（Ga）、ゲルマニウム（Ge）、及び、酸素（O）を構成元素とするが、該材料中には、不可避免的不純物も含まれる。また、焼結体中の各金属は、その一部又は全てが複合酸化物として存在している。本発明では、焼結体中の各金属の含有量を酸化物換算で規定しているが、これは、原料の配合を酸化物で調整しているためであり、その範囲と技術的意義を説明するのに都合が良いからである。なお、通常の実験装置においては、酸化物ではなく、各金属元素の含有量（重量%）が特定可能である。したがって、ターゲットの各組成を特定するには、各金属元素の含有量を、各酸化物を想定して換算した量（mol%）で特定すればよい。

30

【0015】

本発明において、Zn含有量は、ZnO換算で $40 \sim 80mol\%$ とする。この範囲を超えると、所望の光学特性や電気的特性が得られないため好ましくない。特に、Zn含有量がZnO換算で $40mol\%$ 未満であると、薄膜の抵抗が高くなり導電膜としての機能を損なうため好ましくない。一方、 $80mol\%$ 超であると、屈折率などの光学特性の制御が困難になり、さらにエッチング性や耐水性、耐アルカリ性が低下するため好ましくない。

40

【0016】

本発明において、In含有量は、 In_2O_3 換算で $3 \sim 25mol\%$ とする。この範囲を超えると所望の光学的、電気的特性が得られないため好ましくない。特に、In含有量が $3mol\%$ 未満であると、導電性付与のための添加の効果が得られず（すなわち、高抵抗となるため好ましくない）、一方、 $25mol\%$ を超えると可視光の短波長領域における光の吸収が大きくなるため好ましくない。また、Inは3価の金属元素であるが、他の

50

同価数金属（例えば、AlやBなど）への置き換えは、薄膜の抵抗率が上昇したり、耐水性を低下させたりするため好ましくない。

【0017】

本発明において、Ti含有量は、TiO₂換算で2～15mol%とする。この範囲を超えると所望の光学的、電気的特性が得られないため好ましくない。特に、Ti含有量が2mol%未満であると、光学調整のための添加の効果が得られず、一方、15mol%超であると薄膜の抵抗が高くなり導電膜としての機能を損なうため好ましくない。また、Ti酸化物は高屈折率材として知られているが、他の同様の効能を備えた金属（例えば、Bi、Fe、Coなど）への置き換えは、可視光短波長域での吸収が生じてしまうため好ましくない。

10

【0018】

本発明において、Sn含有量は、SnO₂換算で5～35mol%とする。この範囲を超えると所望の化学的特性（特に、耐アルカリ性）が得られないため好ましくない。特に、Sn含有量が5mol%未満であると、耐アルカリ性が低下し（アルカリに溶けてしまう）、一方、35mol%を越えると、他の特性（特に、エッチング性：エッチングのし易さ）が低下するため好ましくない。また、Sn酸化物以外に、耐アルカリ性を有する酸化物としては、Ti酸化物、In酸化物、Zr酸化物があるが、Ti酸化物、In酸化物は元々構成成分であり、耐アルカリ性向上のために添加量を増やすと他特性との共存が困難となるため好ましくない。Zr酸化物への置き換えについては、薄膜の抵抗率が上昇するために好ましくない。

20

【0019】

本発明において、Ga含有量は、Ga₂O₃換算で0.5～10mol%とする。この範囲を超えると所望の光学的や電気的特性が得られないため好ましくない。特にGa含有量が0.5mol%未満であると、光学調整や導電性付与のための添加の効果が得られず、一方、10mol%を超えると、焼結体や膜の抵抗が高くなるため好ましくない。また、Gaは3価の金属元素であるが、他の同価数金属（例えば、AlやBなど）への置き換えは、抵抗が上昇したり、耐水性を低下させたりするため好ましくない。

【0020】

本発明において、Ge含有量は、GeO₂換算で0.5～10mol%とする。この範囲を超えると所望の光学的、電気的特性が得られないため好ましくない。特にGe含有量が0.5mol%未満であると、光学調整のための添加の効果が得られず、一方、10mol%を超えると、焼結体や膜の抵抗が高くなるため好ましくない。また、Geは低屈折率且つガラス形成酸化物を構成する金属元素であるが、他のガラス形成酸化物を構成する金属（例えば、SiやBなど）への置き換えは、抵抗が上昇したり、耐水性を低下させたりするため好ましくない。

30

【0021】

本発明において、Tiに対するInの含有量を原子数比で $3.0 \leq \text{In} / \text{Ti} \leq 5.0$ 、且つ、Geに対するGaの含有量を原子数比で $1.2 \leq \text{Ga} / \text{Ge} \leq 3.0$ 、の関係式を満たすようにするのが好ましい。この範囲を超えると、所望の光学特性と電気的特性の両立が困難となる。さらに、InとTiとSnとGaとGeに対するZnの含有量を原子数比で $0.5 \leq \text{Zn} / (\text{In} + \text{Ti} + \text{Sn} + \text{Ga} + \text{Ge}) \leq 3.0$ の関係式を満たすようにするのが好ましい。この範囲を超えると、所望の光学特性と電気的特性、良好な化学的特性の共存が困難となるとともに、3.0を超えると、In、Ti、Sn、Ga、Geの添加効果が低下し、耐候性（高温高湿耐性）、エッチング性、耐アルカリ性を損なうことがある。また、0.5未満では、所望の導電性が得られず、導電膜としての機能を損なうことがある。さらに、GaとGeに対するSnとInとTiの含有量が原子数比で $1.0 \leq (\text{Sn} + \text{In} + \text{Ti}) / (\text{Ga} + \text{Ge})$ の関係式を満たすようにするのが好ましい。この範囲を超えると、耐アルカリ性が低下するため好ましくない。

40

【0022】

本発明の焼結体は、スパッタリングターゲットとして使用する場合、相対密度90%以

50

上とすることが好ましい。密度の向上は、スパッタ膜の均一性を高め、またスパッタ時のパーティクルの発生を抑制することができるという効果を有する。相対密度90%以上は、後述する本発明の焼結体の製造方法により、実現することができる。

また、本発明の焼結体は、スパッタリングターゲットとして使用する場合、バルク抵抗 $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以下とすることが好ましい。バルク抵抗の低下により、DCスパッタによる成膜が可能となる。DCスパッタはRFスパッタに比べて、成膜速度が速く、スパッタリング効率が優れており、スループットを向上できる。

【0023】

本発明の薄膜は、上述した焼結体スパッタリングターゲットを用いて成膜することができる。得られる薄膜は、スパッタリングターゲット（焼結体）の成分組成と実質的に同一になることが確認される。ところで、一般に反射防止や光損失低減のために、特定の屈折率を持つ材料が必要とされるが、必要な屈折率はデバイス構造（光学調整膜の周辺層の屈折率）によって異なる。本発明では、薄膜の波長 550nm における屈折率 n を $1.95 \leq n \leq 2.10$ の範囲に制御することが可能となる。また、光学調整膜自体、高透過率（低消衰係数）であることが好ましく、本発明では、波長 405nm における消衰係数が 0.05 以下と可視光の短波長域において吸収の少ない膜を得ることができる。さらに、光学調整層は、隣接する電極層の補助のため適度な導電性が必要とされることがあり、本発明では、薄膜の体積抵抗率を $1\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下に制御することが可能となる。さらに、本発明の薄膜は、良好なエッチング特性、優れた耐候性（高温高湿耐性）及び耐アルカリ性を備えることを特徴とする。

【0024】

本発明の焼結体は、各構成金属の酸化物粉末からなる原料粉末を秤量、混合した後、この混合粉末を不活性ガス雰囲気又は真空雰囲気の下、加圧焼結（ホットプレス）するか、又は、原料粉末をプレス成形した後、この成形体を常圧焼結することによって、製造することができる。このとき、焼結温度は、 900°C 以上 1500°C 以下とすることが好ましい。 900°C 未満とすると高密度の焼結体を得られず、一方、 1500°C 超とすると、材料の蒸発による組成ブレや密度の低下が生じるため、好ましくない。また、プレス圧力は、 $150\sim500\text{kgf}/\text{cm}^2$ とするのが好ましい。

さらに密度を向上させるためには、原料粉末を秤量、混合した後、この混合粉末を仮焼（合成）し、その後、これを微粉碎したものを焼結用粉末として用いることが有効である。このように予め合成と微粉碎を行うことで均一微細な原料粉末を得ることができ、緻密な焼結体を作製することができる。微粉碎後の粒径については、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下とする。また、仮焼温度は、好ましくは 800°C 以上 1200°C 以下とする。このような範囲とすることで、焼結性が良好となり、さらなる高密度化が可能となる。

【実施例】

【0025】

以下、実施例および比較例に基づいて説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例によって何ら制限されるものではない。すなわち、本発明は特許請求の範囲によってのみ制限されるものであり、本発明に含まれる実施例以外の種々の変形を包含するものである。

【0026】

実施例、比較例における評価方法等は、以下の通りである。

（成分組成について）

装置：SII社製SPS3500DD

方法：ICP-OES（高周波誘導結合プラズマ発光分析法）

（密度測定について）

寸法測定（ノギス）、重量測定

（相対密度について）

下記、理論密度を用いて算出する。

10

20

30

40

50

相対密度 (%) = 寸法密度 / 理論密度 × 100

理論密度は、各金属元素の酸化物換算配合比から計算する。

Zn の ZnO 換算重量を a (wt %)、In の In₂O₃ 換算重量を b (wt %)

、

Ti の TiO₂ 換算重量を c (wt %)、Sn の SnO₂ 換算重量を d (wt %)

、

Ga の Ga₂O₃ 換算重量を e (wt %)、Ge の GeO₂ 換算重量を f (wt %)
としたとき、

理論密度 = $100 / (a / 5.61 + b / 7.18 + c / 4.26 + d / 7.00 + e / 5.95 + f / 4.70)$

10

また、各金属元素の酸化物換算密度は下記値を使用。

ZnO : 5.61 g/cm³、In₂O₃ : 7.18 g/cm³、

TiO₂ : 4.26 g/cm³、SnO₂ : 7.00 g/cm³、

Ga₂O₃ : 5.95 g/cm³、GeO₂ : 4.70 g/cm³

(バルク抵抗、体積抵抗率について)

装置：NPS社製 抵抗率測定器 Σ-5+

方法：直流4探針法

(成膜方法、条件について)

装置：ANELVA SPL-500

基板：φ4 inch

基板温度：室温

20

(屈折率、消衰係数について)

装置：SHIMADZU社製 分光光度計 UV-2450

測定サンプル：

膜厚500nm以上のガラス基板上成膜サンプル、及び、未成膜ガラス基板

測定データ：

(成膜サンプル)：薄膜面からの反射率及び透過率及び基板面からの反射率(いずれも裏面反射あり)

(ガラス基板)：裏面反射あり反射率及び透過率、裏面反射なし反射率

計算方法：測定データから以下の資料に基づき算出(小檜山光信著、光学薄膜の基礎理論、株式会社オプトロニクス社、(2006)、126-131)

30

(エッチング性、高温高湿耐性、耐アルカリ性について)

エッチング性試験：各種酸によりエッチング可能なものを○、エッチングできない若しくは溶解し過ぎるものを×、と判断する。

高温高湿耐性(耐候性)試験：温度80℃、湿度80%条件下にて48時間保管後

、

光学定数及び抵抗測定を実施し、高温高湿試験前後において、特性差が10%未満の場合には○、10%以上の場合には×、と判断する。

耐アルカリ性試験：成膜サンプルをアルカリ性溶液(3wt% KOH水溶液：pH 13程度、35℃)に5分間浸した前後において、光学定数及び抵抗測定を実施し、特性差が10%未満の場合には○、10%以上の場合には×と判断する。

40

【0027】

(実施例1)

ZnO粉、In₂O₃粉、TiO₂粉、SnO₂粉、Ga₂O₃粉、GeO₂粉を準備し、これらの粉末を表1に記載される配合比に調合し、これを混合した。次に、この混合粉末を大気中、温度1050℃で仮焼した後、湿式微粉碎(ZrO₂ビーズ使用)にて平均粒径2μm以下に粉碎し、乾燥後、目開き150μmの篩で篩別を行った。その後、この微粉碎粉をAr雰囲気中、温度1100℃、圧力250kgf/cm²の条件でホットプレス焼結した。その後、この焼結体を機械加工でスパッタリングターゲット形状に仕上げた。得られたターゲットのバルク抵抗率と相対密度を測定した結果、表1に示す通り、

50

相対密度は99.3%に達し、バルク抵抗は $0.10\ \Omega \cdot \text{cm}$ となり、安定したDCスパッタが可能であった。また、スパッタリングターゲットの成分組成を分析した結果、原料粉末の配合比と同等になることを確認した。

【0028】

上記仕上げ加工したターゲットを使用して、スパッタリングを行った。スパッタ条件は、DCスパッタ、スパッタパワー500W、酸素を0.8vol%含有するArガス圧 $0.5\ \text{Pa}$ とし、膜厚5000~7000Åに成膜した。成膜サンプルの、屈折率（波長550nm）、消衰係数（波長405nm）、体積抵抗率、を測定した。表1に示す通り、スパッタにより形成した薄膜は、屈折率が2.00、消衰係数が0.01未満、体積抵抗率が $1 \times 10^3\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下と、所望の光学特性と導電性が得られた。またエッチング性、高温高湿耐性（耐候性）、耐アルカリ性の化学的特性は、いずれも良好であった。

【0029】

【表 1】

	原料粉末の配合比										ターゲット特性		薄膜特性 (0.8%O ₂)						耐アルカリ性
	配合比 /mol%						In/Ti at比	Ga/Ge at比	Zn/(In+Ti+Ga+Ge) at比	(In+Ti+Sn)/(Ga+Ge) at比	密度 %	パルク抵抗率 Ω cm		屈折率 λ =550nm	消費係数 λ =405nm	体積抵抗率 Ω cm	エッチング性	高温高湿性	
	ZnO	In ₂ O ₃	TiO ₂	SnO ₂	Ga ₂ O ₃	GeO ₂													
	実施例1	60.4	9.3	4.7	13.3	5.2	7.1	4.0	1.5	1.1	2.1	99.3	0.10	2.00	<0.01	≦1E+3	○	○	
実施例2	71.3	5.1	2.5	7.3	6.5	7.3	4.1	1.8	2.2	1.0	99.5	0.03	1.98	<0.01	≦1E+3	○	○	○	
実施例3	43.4	17.6	8.8	25.1	2.4	2.7	4.0	1.8	0.8	9.2	99.6	0.08	2.04	<0.01	≦1E+3	○	○	○	
実施例4	64.0	11.8	4.9	8.1	5.6	5.6	4.8	2.0	1.4	2.2	99.7	0.04	2.00	<0.01	≦1E+3	○	○	○	
実施例5	47.8	21.3	10.6	17.7	1.2	1.4	4.0	1.7	0.8	18.7	100.4	0.06	2.05	0.03	≦1E+3	○	○	○	
実施例6	70.7	5.8	3.7	6.2	7.2	6.4	3.1	2.3	2.0	1.0	99.6	0.06	1.99	<0.01	≦1E+3	○	○	○	
実施例7	68.4	10.2	4.9	6.2	5.0	5.3	4.2	1.9	1.7	2.1	100.0	0.01	2.01	<0.01	≦1E+3	○	○	○	
実施例8	52.0	21.4	10.7	13.4	1.2	1.3	4.0	1.8	0.9	18.1	99.9	0.03	2.05	0.04	≦1E+3	○	○	○	
実施例9	60.7	10.2	4.4	13.6	5.2	5.8	4.6	1.8	1.5	2.4	100.2	0.03	2.01	0.02	≦1E+3	○	○	○	
実施例10	65.3	10.9	4.7	8.3	5.1	5.7	4.7	1.8	1.5	2.2	99.8	0.05	2.00	<0.01	≦1E+3	○	○	○	
実施例11	66.6	11.5	5.0	6.1	5.1	5.7	4.6	1.8	1.5	2.1	99.8	0.04	2.00	<0.01	≦1E+3	○	○	○	
比較例1	82.5	2.5	1.5	0.0	6.4	7.2	3.4	1.8	3.1	0.3	98.4	0.04	1.97	<0.01	≦1E+3	○	○	×	
比較例2	74.9	5.5	2.7	3.4	6.4	7.1	4.1	1.8	2.2	0.9	99.7	0.13	1.99	<0.01	≦1E+3	○	○	×	
比較例3	38.2	10.0	5.0	36.4	4.9	5.5	4.0	1.8	0.9	4.0	99.6	>500k	2.03	0.03	>1E+3	×	○	○	
比較例4	95.3	1.3	0.8	2.0	0.3	0.3	3.3	2.0	22.2	6.0	99.3	0.004	2.02	<0.01	≦1E+3	×	×	×	
比較例5	57.0	7.5	4.9	8.1	7.3	15.2	3.1	1.0	1.1	0.9	98.6	>500k	1.96	<0.01	>1E+3	○	○	×	
比較例6	76.0	2.3	2.5	7.3	4.6	7.3	1.8	1.3	3.2	0.9	99.8	0.02	1.99	<0.01	>1E+3	○	○	×	
比較例7	41.6	28.9	10.3	7.3	4.6	7.3	5.6	1.3	0.5	4.6	99.1	0.03	2.01	0.06	≦1E+3	○	○	○	
比較例8	20.7	16.5	10.5	19.0	18.5	14.8	3.1	2.5	0.2	1.2	98.9	0.12	1.98	0.05	>1E+3	○	○	○	

(実施例 2 ～ 11)

実施例 2 ～ 11 について、 ZnO 粉、 In_2O_3 粉、 TiO_2 粉、 SnO_2 粉、 Ga_2O_3 粉、 GeO_2 粉を準備し、これらの粉末を表 1 に記載される配合比に調合し、これを混合した。次に、この混合粉末を実施例 1 と同様に仮焼、粉碎、乾燥、篩分けを行った後、微粉碎粉を実施例 1 と同様の条件でホットプレス焼結した。その後、この焼結体を機械加工でスパッタリングターゲット形状に仕上げた。得られたターゲットのバルク抵抗と相対密度を測定した結果、表 1 に示す通り、相対密度は、いずれも 90 % 以上であり、バルク抵抗は、いずれも $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下と、安定した DC スパッタが可能であった。

【0031】

次に、仕上げ加工したターゲットを使用して、スパッタリングを行った。スパッタ条件は、実施例 1 と同様とした。成膜サンプルの、屈折率 (波長 550 nm)、消衰係数 (波長 405 nm)、体積抵抗率、を測定した結果、表 1 に示す通り、スパッタにより形成した薄膜は、屈折率がいずれも 1.95 ～ 2.10、消衰係数が 0.05 以下、体積抵抗率が $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下と、所望の光学特性と導電性が得られた。また、エッチング性、高温高湿耐性 (耐候性)、耐アルカリ性の化学的特性は、いずれも良好であった。

【0032】

(比較例 1)

比較例 1 は、Sn を含有しない例である。

ZnO 粉、 In_2O_3 粉、 TiO_2 粉、 Ga_2O_3 粉、 GeO_2 粉を準備し、これらの粉末を表 1 に記載される配合比に調合し、これを混合した。次に、この混合粉末を実施例 1 と同様に仮焼、粉碎、乾燥、篩分けを行った後、この微粉碎粉を実施例 1 と同様の条件でホットプレス焼結した。その後、この焼結体を機械加工でスパッタリングターゲット形状に仕上げた。次に、仕上げ加工したターゲットを使用して、スパッタリングを行った。スパッタ条件は、実施例 1 と同様とした。成膜サンプルの、化学的特性などについて確認した結果、表 1 に示すとおり、耐アルカリ性が劣る結果となった。

【0033】

(比較例 2)

比較例 2 は、Sn の含有量が本発明で規定する量より少ない例である。

ZnO 粉、 In_2O_3 粉、 TiO_2 粉、 SnO_2 粉、 Ga_2O_3 粉、 GeO_2 粉を準備し、これらの粉末を表 1 に記載される配合比に調合し、これを混合した。次に、この混合粉末を実施例 1 と同様に仮焼、粉碎、乾燥、篩分けを行った後、この微粉碎粉を実施例 1 と同様の条件でホットプレス焼結した。その後、この焼結体を機械加工でスパッタリングターゲット形状に仕上げた。次に、仕上げ加工したターゲットを使用して、スパッタリングを行った。スパッタ条件は、実施例 1 と同様とした。成膜サンプルの、化学的特性などについて確認した結果、表 1 に示す通り、耐アルカリ性が劣る結果となった。

【0034】

(比較例 3)

比較例 3 は、Sn の含有量が本発明で規定する量より多い例である。

ZnO 粉、 In_2O_3 粉、 TiO_2 粉、 SnO_2 粉、 Ga_2O_3 粉、 GeO_2 粉を準備し、これらの粉末を表 1 に記載される配合比に調合し、これを混合した。次に、この混合粉末を実施例 1 と同様に仮焼、粉碎、乾燥、篩分けを行った後、この微粉碎粉を実施例 1 と同様の条件でホットプレス焼結した。その後、この焼結体を機械加工でスパッタリングターゲット形状に仕上げた。次に、仕上げ加工したターゲットを使用して、スパッタリングを行った。但し、得られたターゲットは、表 1 に示す通り、バルク抵抗が $500 \text{ k} \Omega \cdot \text{cm}$ 超となり、DC スパッタは困難であったため、RF スパッタを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー 500 W、酸素を 0.8 vol % 含有する Ar ガス圧 0.5 Pa とし、膜厚 5000 ～ 7000 Å に成膜した。成膜サンプルの、化学的特性などについて確認した結果、表 1 に示す通り、膜が高抵抗となり、エッチング性が劣る結果となった。

【0035】

(比較例 4)

比較例 4 は、Zn の含有量が本発明で規定する量より多い例である。

ZnO 粉、In₂O₃ 粉、TiO₂ 粉、SnO₂ 粉、Ga₂O₃ 粉、GeO₂ 粉を準備し、これらの粉末を表 1 に記載される配合比に調合し、これを混合した。次に、この混合粉末を実施例 1 と同様に仮焼、粉碎、乾燥、篩分けを行った後、この微粉碎粉を実施例 1 と同様の条件でホットプレス焼結した。その後、この焼結体を機械加工でスパッタリングターゲット形状に仕上げた。次に、仕上げ加工したターゲットを使用して、スパッタリングを行った。スパッタ条件は、実施例 1 と同様とした。成膜サンプルの、化学的特性などについて確認した結果、表 1 に示す通り、エッチング性（溶け過ぎる）、耐候性、耐アルカリ性のいずれにおいても劣る結果となった。

【0036】

（比較例 5）

比較例 5 は、Ge の含有量が本発明で規定する量より多い（Ga / Ge の比が小さい）例である。

ZnO 粉、In₂O₃ 粉、TiO₂ 粉、SnO₂ 粉、Ga₂O₃ 粉、GeO₂ 粉を準備し、これらの粉末を表 1 に記載される配合比に調合し、これを混合した。次に、この混合粉末を実施例 1 と同様に仮焼、粉碎、乾燥、篩分けを行った後、この微粉碎粉を実施例 1 と同様の条件でホットプレス焼結した。その後、この焼結体を機械加工でスパッタリングターゲット形状に仕上げた。次に、仕上げ加工したターゲットを使用して、スパッタリングを行った。但し、得られたターゲットは、表 1 に示す通りバルク抵抗が 500 kΩ・cm 超となり、DC スパッタは困難であったため、RF スパッタを行った。スパッタ条件は、比較例 3 と同様とした。成膜サンプルの、化学的特性などについて確認した結果、表 1 に示す通り、膜が高抵抗となり、耐アルカリ性が劣る結果となった。

【0037】

（比較例 6）

比較例 6 は、In の含有量が本発明で規定する量より少ない（In / Ti の比が小さい）例である。

ZnO 粉、In₂O₃ 粉、TiO₂ 粉、SnO₂ 粉、Ga₂O₃ 粉、GeO₂ 粉を準備し、これらの粉末を表 1 に記載される配合比に調合し、これを混合した。次に、この混合粉末を実施例 1 と同様に仮焼、粉碎、乾燥、篩分けを行った後、この微粉碎粉を実施例 1 と同様の条件でホットプレス焼結した。その後、この焼結体を機械加工でスパッタリングターゲット形状に仕上げた。次に、仕上げ加工したターゲットを使用して、スパッタリングを行った。スパッタ条件は、実施例 1 と同様とした。成膜サンプルの、化学的特性などについて確認した結果、表 1 に示す通り、膜が高抵抗となり、耐アルカリ性が劣る結果となった。

【0038】

（比較例 7）

比較例 7 は、In の含有量が本発明で規定する量よりも多い（In / Ti の比が大きい）例である。

ZnO 粉、In₂O₃ 粉、TiO₂ 粉、SnO₂ 粉、Ga₂O₃ 粉、GeO₂ 粉を準備し、これらの粉末を表 1 に記載される配合比に調合し、これを混合した。次に、この混合粉末を実施例 1 と同様に仮焼、粉碎、乾燥、篩分けを行った後、この微粉碎粉を実施例 1 と同様の条件でホットプレス焼結した。その後、この焼結体を機械加工でスパッタリングターゲット形状に仕上げた。次に、仕上げ加工したターゲットを使用して、スパッタリングを行った。スパッタ条件は、実施例 1 と同様とした。成膜サンプルの、屈折率（波長 550 nm）、消衰係数（波長 405 nm）などについて測定した結果、表 1 に示す通り、消衰係数が 0.06 と、所望の光学特性が得られなかった。

【0039】

（比較例 8）

比較例 8 は、Zn の含有量が本発明で規定する量よりも少ない例である。

ZnO 粉、In₂O₃ 粉、TiO₂ 粉、SnO₂ 粉、Ga₂O₃ 粉、GeO₂ 粉を準備

10

20

30

40

50

し、これらの粉末を表 1 に記載される配合比に調合し、これを混合した。次に、この混合粉末を実施例 1 と同様に仮焼、粉碎、乾燥、篩分けを行った後、この微粉碎粉を実施例 1 と同様の条件でホットプレス焼結した。その後、この焼結体を機械加工でスパッタリングターゲット形状に仕上げた。次に、仕上げ加工したターゲットを使用して、スパッタリングを行った。スパッタ条件は、実施例 1 と同様とした。成膜サンプルの、体積抵抗率、などを測定した結果、表 1 に示す通り、体積抵抗率が $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 超と、所望の導電性が得られなかった。

【産業上の利用可能性】

【0040】

本発明の焼結体は、スパッタリングターゲットとすることができ、スパッタリングターゲットを使用して形成された薄膜は、各種ディスプレイにおける透明導電膜や光ディスクの保護膜、光学調整用の膜として、透過率、屈折率、導電性、等において、極めて優れた特性を有するという効果がある。さらには、良エッチング性、耐候性（耐水性）、耐アルカリ性といった化学的特性を共存させることが出来るという効果がある。

また、本発明のスパッタリングターゲットは、バルク抵抗値が低く、相対密度が 90 % 以上と高密度であることから、安定した DC スパッタを可能とする。そして、この DC スパッタリングの特徴であるスパッタの制御性を容易にし、成膜速度を上げ、スパッタリング効率を向上させることができるという著しい効果がある。また、成膜の際にスパッタ時に発生するパーティクル（発塵）やノジュールを低減し、品質のばらつきが少なく量産性を向上させることができる。

10

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA16 AA32 AA34 AA39 BA02 BA15 GA03 GA04 GA08 GA11
GA24 GA27 GA29
4K029 BA50 BC09 CA06 DC05 DC09 DC34
5G307 FA01 FB01 FC09 FC10