

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92113424

※申請日期：92.5.19

※IPC 分類：C01G15/00, 41/00

壹、發明名稱：(中文/英文)

氧化物燒結體

OXIDE SINTERED BODY

貳、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

住友金屬鑛山股份有限公司

SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.

代表人：(中文/英文) 福島孝一 / KOUICHI FUKUSHIMA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區新橋5丁目11番3號

11-3, Shimbashi 5-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文) 日本國 / JAPAN

參、發明人：(共1人)

姓名：(中文/英文)

阿部能之 / YOSHIYUKI ABE

住居所地址：(中文/英文)

日本國千葉縣市川市中國分 3-18-5

住友金屬鑛山股份有限公司中央研究所內

c/o Central Research Laboratory, SUMITOMO METAL MINING CO.,

LTD., 18-5, Nakakokubun 3-chome, Ichikawa-shi, Chiba-ken, Japan

國籍：(中文/英文)

日本國 / JAPAN

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本國；2002 年 08 月 30 日；特願 2002-255425 (主張優先權)

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關氧化物燒結體，該氧化物燒結體係作為利用濺鍍法或離子鍍法來製造低電阻的氧化物為主之透明導電膜時的濺鍍用靶材或離子鍍片，而該透明導電膜係用於太陽電池及液晶顯示器元件等中，更特別的是，本發明係有關用以形成對紅外光區具高的透光度及具有低電阻之透明導電膜之作為濺鍍用靶材或離子鍍片的氧化物燒結體，而該透明導電膜係用於太陽電池中。

【先前技術】

氧化物為主之透明導電膜具有高的導電度及對可見光的光譜具有高的透光度。因此，氧化物為主之透明導電膜不僅可用作為太陽電池、液晶顯示器元件以及其他各種測光器之電極，且由於其對近紅外光波長之反射與吸收的特性，使該導電膜亦可用作為汽車窗玻璃或建築物窗玻璃之熱反射膜、各種抗靜電塗膜、以及除霧冷凍陳列盒等之透明加熱元件。

經廣泛使用的多種氧化物為主之透明導電膜包括含銻或氟作為摻質之二氧化錫(SnO_2)膜、含鋁或鎳作為摻質之氧化鋅(ZnO)膜、以及含錫作為摻質之三氧化二銦(In_2O_3)膜。含錫作為摻質之三氧化二銦膜，亦即 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ 為主之薄膜係稱為 ITO(氧化銦錫)膜，因為由該膜易獲得具低電阻之氧化物為主的透明導電膜，所以 ITO 膜已經廣泛地使用。

時常用以製造上述氧化物為主的透明導電膜之方法包括濺鍍法、氣相沉積法、離子鍍法、以及施敷塗層以形成透明導電層的方法。特別是，當使用具低蒸氣壓之材料時，或需要精確地控制膜厚度時，濺鍍法以及離子鍍法較為有效，且由於濺鍍法以及離子鍍法極易操作，因此廣泛地用於產業上。

於濺鍍法中，薄膜係藉由下述方法而形成，該方法包含於不超過約 10 Pa 之氬氣氣壓下，引起作為陽極之基材以及作為陰極之用以形成氧化物為主的透明導電膜之原料的濺鍍用靶材之間的輝光放電發生，以產生氬氣電漿，然後使電漿中之氬氣正離子撞擊該陰極靶材，藉此將該靶材成分的粒子擊出，然後使該等粒子沉積於該基材上。

濺鍍法係依照用以產生氬氣電漿的方法來分類，利用 RF(射頻)電漿之方法稱為 RF 濺鍍法，然而利用直流電漿之方法稱為 DC(直流電)濺鍍法。DC 濺鍍法因其較 RF 濺鍍法有更快之沉積速率、更便宜之電力供應及更簡單之沉積操作而更廣泛地使用於產業上。然而雖然 RF 濺鍍法可使用不導電之濺鍍用靶材，但 DC 濺鍍法必須使用導電之濺鍍用靶材。

此外，濺鍍法之沉積速率與構成該濺鍍用靶材之材料的化學鍵有密切關聯性。換言之，因為濺鍍法包含使具動能之氬氣正離子撞擊該陰極濺鍍用靶材之表面，然後將接收該能量之該濺鍍用靶材的部分從該靶材表面濺擊出來的現象，所以離子間的鍵結或構成該濺鍍用靶材之材料的原

子間的鍵結越弱，該等離子撞擊該靶材所引起之濺射速率越高。

另一方面，至於使用氧化物為主之透明導電膜的太陽電池，該等太陽電池包括呈層狀結構之 p 型及 n 型半導體，並依照該半導體的類型而大體上予以分類。最普遍使用類型之太陽電池係使用具安全性且自然資源豐富之矽。太陽電池有三種使用矽之類型，亦即使用單晶矽、多晶矽、以及非晶矽者。此外，目前於太陽電池的領域中正在發展已知使用化合物半導體(例如 CuInSe_2 、 GaAs 、以及 CdTe 等)之合成膜太陽電池。

然而，不論太陽電池的類型，重要的是氧化物為主之透明導電膜係形成於太陽電池曝露至光的一側作為電極，而習知係使用 ITO 膜、或摻雜有鋁或鎳等之氧化鋅(ZnO)膜。該等氧化物為主之透明導電膜所需之性質為低電阻及對日光具高的透光度。

如本發明人之日本專利申請案第 2002-200534 號所揭露之內容，近來根據本發明人所進行之研究工作，顯然地係以結晶的氧化物為主之透明導電膜作為太陽電池的透明電極，其中該透明導電膜主要係由銦所組成且含有鎢或鎢與錫。當與習知使用之 ITO 膜及氧化鋅膜相較時，該等以結晶的氧化物為主之透明導電膜不僅具有低電阻及對可見光的光譜具有優異之透光能力，而且對紅外光光譜亦具有優異之透光能力，因此使用以該結晶的氧化物為主之透明導電膜作為太陽電池的電極可對紅外光能量作有效之利

用。

此外，如本發明人之日本專利申請案第 2002-157568 號所揭露之內容，顯然地係以非晶系的氧化物為主之透明導電膜作為例如電致發光顯示器(EL)之顯示裝置的透明電極，其中該透明導電膜主要係由銦所組成且含有錫。特別的是當用作為有機 EL 顯示器之透明電極時，因為該透明電極上形成有極薄之有機化合物膜，所以若該透明電極之表面具高度不平整性，則有機化合物會發生裂痕。因為該等以非晶系的氧化物為主之透明導電膜具有低電阻及優異之表面平滑度，所以當需要表面平滑度時，以非晶系的氧化物為主之透明導電膜係作為透明電極之用。

此外，如本發明人之日本專利申請案第 2002-211678 號所揭露之內容，顯然地包括含錫之非晶系的三氧化二銦膜及金屬導電膜層之薄膜層狀產物具有優異之表面平滑度，且甚至於 100nm 至 150nm 之間的厚度下具有 $1\Omega/\square$ 至 $5\Omega/\square$ 之片電阻，同時亦具有優異之透明度，因此該薄膜層狀產物係用於高畫質或大型之 LCD 中或作為有機 EL 顯示器之透明電極。具有上述結構之該薄膜產物中含有錫的三氧化二銦膜為利用濺鍍法所形成之非晶系薄膜，該非晶系薄膜係形成於金屬導電膜層的表面上，以保護該金屬導電膜層。

主要由銦所組成且含有錫或錫與銦的氧化物為主之透明導電膜係利用產業上廣泛使用之 DC 濺鍍法來製造，但就生產力及成本之降低而言，沉積步驟必須快速完成。然

而，因為不可能獲得可用以沉積該等氧化物為主之透明導電膜且具有可改進濺鍍法的沉積速率之結晶結構的濺鍍用靶材，所以不可能以快速方式進行沉積。

此外，目前亦正在進行研究使用離子鍍法來製造該等氧化物為主之透明導電膜。

根據上述情形，本發明之目的係提供一種作為濺鍍用靶材或離子鍍片之氧化物燒結體，利用 DC 濺鍍法，該氧化物燒結體能快速沉積氧化物為主之透明導電膜，該透明導電膜具有低電阻且對可見光區與紅外光區皆具有高的透光度。

【發明內容】

本發明之目的係提供一種作為濺鍍用靶材或離子鍍片之氧化物燒結體，該氧化物燒結體能製造具有低電阻且對紅外光區具優異之透光特性之氧化物為主的透明導電膜，而該氧化物燒結體可以快速方式進行沉積。

本發明之一具體實施例為主要由銦所組成且含有鎢之氧化物燒結體，該氧化物燒結體之電阻率達 $1\text{ k}\Omega\text{ cm}$ 。

此外，電阻率較佳達 $50\Omega\text{ cm}$ ，更佳達 $1\Omega\text{ cm}$ ，更佳達 $1\times 10^{-2}\Omega\text{ cm}$ 或更佳達 $1\times 10^{-3}\Omega\text{ cm}$ ，且鎢含量較佳係使 W/In 之原子數比至少為 0.001，且不高於 0.17。此外，本發明氧化物燒結體較佳主要包括固溶體中含鎢的方鐵錳礦結構之三氧化二銦晶相及/或鎢酸銦化合物晶相，且不含氧化鎢晶相。

本發明氧化物燒結體之另一具體實施例為主要由銦所

組成且含有鎢與錫之氧化物燒結體，該氧化物燒結體之電阻率不高於 $1\text{ k}\Omega\text{ cm}$ 。

此外，電阻率較佳不高於 $60\Omega\text{ cm}$ ，更佳達 $1\Omega\text{ cm}$ ，更佳達 $1\times 10^{-2}\Omega\text{ cm}$ 或更佳達 $1\times 10^{-3}\Omega\text{ cm}$ ，且鎢含量較佳係使 W/In 之原子數比至少為 0.001，且不高於 0.17，而錫含量較佳係使 Sn/In 之原子數比至少為 0.001，且不高於 0.15。此外，本發明氧化物燒結體較佳主要包括固溶體中含鎢及錫的方鐵錳礦結構之三氧化二銦晶相，及/或鎢酸銦化合物晶相，及/或錫酸銦化合物晶相，且不含氧化鎢晶相。

本發明人於各種製造條件下製備主要由銦所組成且含有鎢之氧化物燒結體(三氧化二銦燒結體)，且使用該等氧化物燒結體作為濺鍍用靶材，並各使用相同之氣壓、沉積氣體類型、靶材與基材之距離、沉積之 DC 電源以及膜厚度來進行濺鍍沉積而無需加熱基材，然後量測各膜特性。該等實驗及測試可顯示出 DC 濺鍍法之沉積速率係視作為濺鍍用靶材之氧化物燒結體的電阻率而定，於主要由銦所組成且含有鎢之氧化物燒結體的情形下，若電阻率達 $1\text{ k}\Omega\text{ cm}$ ，且較佳不高於 $1\times 10^{-2}\Omega\text{ cm}$ ，則快速沉積可達成。

此外，氧化物燒結體的電阻率可藉由使氧化物燒結體於非氧化氣氛(例如氮氣)下加熱以進行還原程序而降低。然而，主要由銦所組成且含有鎢之氧化物燒結體的電阻率係視鎢的型式而定，特別是，當氧化鎢存在於氧化物燒結體中時，則會難以藉由還原程序來有效地降低氧化物燒結

體的電阻率。

另外，本發明人所進行之測試及實驗可顯示出主要由銦所組成且含有鎢之氧化物燒結體，使用包括固溶體中含鎢的方鐵錳礦結構之三氧化二銦晶相及/或鎢酸銦化合物晶相，且無氧化鎢晶相存在，將使該氧化物燒結體於相同條件下，即使電阻率相同，亦較使用可偵測到氧化鎢晶相之氧化物燒結體具有更高的沉積速率。該項結果假設係因氧化鎢晶相之濺鍍速率緩慢所致。

方鐵錳礦結構為三氧化二銦(In_2O_3)晶體結構之型式，且亦稱為 C-烯土氧化物型式結構(「透明導電膜技術」, Ohm 公司, 1999, 第 82 頁)。除了方鐵錳礦結構以外， In_2O_3 亦可具有剛玉結構。例如鎢及錫之正離子可取代方鐵錳礦結構之三氧化二銦的銦位置以形成固溶體。

此外，鎢酸銦化合物之實例為例如 JCPDS 卡 33-627 所揭示之 InW_3O_9 化合物。即使該化合物之成分與理想配比成分略為不同，或部分之該化合物經其他離子取代，惟其晶體結構保持不變，則仍在該化合物的範疇之內。

根據本發明人所進行之實驗，對含錫之鎢酸銦化合物而言亦可觀察到上述相同之傾向。

主要由銦所組成之氧化物燒結體(三氧化二銦燒結體)中之鎢的型式係根據製造氧化物燒結體之原料中之氧化鎢的粒度、以及對該燒結體進行之還原程序而異。換言之，若原料中之氧化鎢顆粒的平均粒度達 $1\ \mu\text{m}$ ，則於該燒結體中傾向於不會產生三氧化二銦，而該燒結體的電阻率變

低。此外，即使氧化鎢係存在於該燒結體中，若原料中之氧化鎢顆粒的平均粒度在 $3\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 之範圍內，則該燒結體的電阻率藉由還原程序能降低至可接受的範圍內。

如上述，使用含鎢之氧化物燒結體作為濺鍍用靶材所沉積的氧化物為主之透明導電膜明顯地可作為太陽電池的透明電極，其原因如下。

當製造使用含鎢之氧化物燒結體作為濺鍍用靶材而沉積的氧化物為主之透明導電膜時，介於 4 價至 6 價之間的鎢佔據了 3 價銦的位置作為離子化雜質，導致載體釋放電子而使電導性增加。通常 n 型半導體中之離子化雜質(例如三氧化二銦)的增加會導致載電子數目增加，但由於離子化雜質的分散亦會導致載電子的移動率降低。然而，若將鎢以離子化雜質的型式添加至三氧化二銦中，則可增加載電子的數目而不會大幅降低載電子的移動率。依此，因為包含鎢可使載電子的數目些微增加，而同時維持高的載電子移動率，所以可完成具有低電阻且對紅外光具高的透光度之氧化物為主的透明導電膜。此即為本發明中包含鎢之主要原因。

為了製備具有足以低至符合實際應用的電阻之氧化物為主的透明導電膜，靶材中之鎢含量較佳係使 W/In 之原子數比介於 0.001 至 0.17 之間。若 W/In 之原子數比小於 0.001，則無法察覺到任何效應，若大於 0.17，則由於雜質的分散而使移動率明顯降低，而導致電阻增加。

另外，本發明之另一不同具體實施例含有錫與鎢二

者。當使用此型式之氧化物燒結體作為濺鍍用靶材來製造氧化物為主之透明導電膜時，3價銦的位置經4價錫及介於4價至6價之間的鎢所佔據，導致載電子的釋放而使電導性增加。包含鎢的目的及效應與上述者相同。包含錫的原因乃係當除添加鎢以外還添加錫會使載電子更為增加而同時維持高的載電子移動率時，可獲得上述相同效應。

為了製備具有低電阻且對可見光光譜與紅外光光譜皆具有優異透光特性之氧化物為主的透明導電膜。靶材或鍍片中之較佳鎢含量係使W/In之原子數比介於0.001至0.17之間，而較佳錫含量係使Sn/In之原子數比介於0.001至0.15之間。若錫含量小於0.001，則添加錫並不會產生任何效應，若大於0.17，則由於雜質的分散而使移動率明顯降低，而導致電阻增加。

因此，利用濺鍍法或離子鍍法，並使用由本發明氧化物燒結體所製得之濺鍍用靶材或離子鍍片，對可見光區與紅外光區皆具有優異透光能力之低電阻氧化物為主的透明導電膜、或具有光滑表面之低電阻透明導電膜可較習知者更快速製得。

【實施方式】

茲參照實施例詳述本發明如下。

主要由銦所組成且含有鎢之氧化物燒結體

實施例 1 至 4：平均粒徑效應

使用平均粒徑達 $1\mu\text{m}$ 之 In_2O_3 粉末及平均粒徑達 $1\mu\text{m}$ 之 WO_3 粉末作為原料粉末，並製備含有預定比率之各成

分的 In_2O_3 粉末及 WO_3 粉末之混合物，以獲得表 1 所示之原子數比。將各混合物置於樹脂槽中，並於濕式球磨機中予以混合。此時，使用堅硬的 ZrO_2 磨球，並將混合時間設定為 18 小時。混合完成後，將所得漿體移開，然後過濾、乾燥及壓碎。

然後於冷均壓機中對壓碎物質施以 294MPa 的壓力予以成形。

其次，將成形產物依下述方式進行燒結。於每 0.1m^3 之爐容量以 5 升/分鐘之速率將氧氣導入燒結爐中之空氣的氣氛中，在 1100°C 下進行燒結 3 小時。於此情形下，將溫度以 $1^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之速率升高，且於燒結後之冷卻期間，停止氧氣的導入，並以 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之速率冷卻至 1000°C 。

壓碎如此獲得之氧化物燒結體粗粒並進行 X 光粉末繞射測定之後，可觀察到實施例 1 至 4 之氧化物燒結體呈現出由方鐵錳礦結構之晶相所引致之繞射峰，且實施例 2 至 4 亦呈現出由 JCPDS 卡 33-627 揭示的 InW_3O_9 晶相所引致之繞射峰，但是實施例 1 至 4 中之任一者皆未觀察到由 WO_3 或 WO_2 所引致之繞射峰。此外，由電子微探儀 (EPMA) 的分析明顯可知鎢存在於三氧化二銦中而成為固溶體。

將所獲得之各氧化物燒結體加工成直徑為 152mm 及厚度為 5mm 之燒結體，然後利用杯狀磨石對澱鍍表面進行研磨，並利用四點探針電阻量測法 (four-point probe method) 來量測氧化物燒結體之電阻率。

所得結果示於表 1。氧化物燒結體之電阻率係介於 0.5

kΩ m 至 1kΩ cm 之間。

此外，使用金屬鈦將各經加工之氧化物燒結體黏結至不含氧的銅製保持板上，以製造濺鍍用靶材。

其次，將濺鍍用靶材連結至 DC 磁電管濺鍍系統中之非磁性靶陰極上，且將玻璃基材於該靶之對面平行地配置著。該玻璃基材面對濺鍍用靶材中心的區域用記號筆標記起來。將該靶與該基材之間的距離設定為 60mm，純氬氣與 1%氧氣混合並導入以獲得 0.5Pa 之氣壓。於 160W DC 下產生 DC 電漿，而該基材與該濺鍍用靶材仍維持在靜止的相對面且無需將該基材加熱，進行 DC 濺鍍 30 分鐘。另外，為了評估該膜之電阻率及光學特性，將該基材加熱至 300℃，然後進行 DC 濺鍍 5 分鐘，而無需用記號筆來標記該基材。

沉積完成之後，用丙酮將記號筆留下來的標記以及積聚於該標記上的薄膜移除，利用表面粗度測試機量測所得高度的不同(亦即為膜厚度)。沉積速率係將膜厚度除以沉積時間而算出。

所獲得之沉積速率示於表 1。

表 1

	燒結氧化物中的 W/In 之原子數比	燒結氧化物的 電阻率 (Ω cm)	沉積速率 (nm/分鐘)
實施例 1	0.001	0.9k	48
實施例 2	0.04	0.8k	50
實施例 3	0.10	0.7k	51
實施例 4	0.17	0.5k	53

為了探究所得薄膜的特性，各薄膜係藉由進行膜的沉積達一段由沉積速率算出之所需沉積時間以獲得各約 300 nm 之膜厚度而製得，且利用四點探針電阻量測法來量測表面電阻以計算出電阻率。同時利用分光光度計來量測各薄膜之光學特性。

結果顯示出該等薄膜的電阻率低於 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ，且對可見光區與紅外光區皆具有優異的透光度。

比較例 1 至 4：平均粒徑效應

氧化物燒結體係於實施例 1 至 4 相同的條件下製備，惟使用平均粒度為 $3 \mu \text{ m}$ 至 $5 \mu \text{ m}$ 之間的 WO_3 粉末，該等粉末依預定比率予以混合，以獲得表 2 所示之原子數比，且於濕式球磨機中之混合時間較短，即 5 小時。此外，依照實施例 1 至 4 相同之方法，量測該等氧化物燒結體的電阻率，製備濺鍍用靶材並進行 DC 濺鍍，沉積薄膜，而沉積速率係由所測得的膜厚度算出。

所測得之氧化物燒結體的電阻率以及所獲得之沉積速率示於表 2。

經由 X 光粉末繞射測定的分析、掃描式電子顯微鏡以及 EPMA 顯示出該等氧化物燒結體包含 WO_3 晶相。此外，氧化物燒結體之電阻率係介於 $11 \text{ k} \Omega \text{ cm}$ 至 $39 \text{ k} \Omega \text{ cm}$ 之間。

表 2

	燒結氧化物中的 W/In 之原子數比	燒結氧化物的 電阻率 ($\Omega \text{ cm}$)	沉積速率 (nm/分鐘)
比較例 1	0.001	11k	38
比較例 2	0.04	23k	37
比較例 3	0.10	25k	37
比較例 4	0.17	39k	34

為了探究所得薄膜的特性，各薄膜係藉由進行膜的沉積一段由沉積速率算出之所需沉積時間以獲得各約 300nm 之膜厚度而製得，且利用四點探針電阻量測法來量測表面電阻以計算出電阻率。同時利用分光光度計來量測各薄膜的光學特性。

結果，比較例 1 至 4 之薄膜的電阻率較實施例 1 至 4(各實施例中之電阻率低於 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) 所獲得之薄膜約高出 20 至 30%，且對可見光區與紅外光區皆具有良好的透光特性。

然而，比較表 1 與表 2 中的沉積速率之後，顯示出與比較例 1 至 4(使用由含有氧化鎢晶相之氧化物燒結體所製得之濺鍍用靶材)的沉積速率相較，實施例 1 至 4(使用由方鐵錳礦結構之三氧化二銮晶相及/或鎢酸銮化合物晶相形成之氧化物燒結體所製得之濺鍍用靶材)的沉積速率明顯地更高，而就生產力而言較高的沉積速率頗為有用。

實施例 5 至 20：還原程序效應

其次，使實施例 1 至 4 之由三氧化二銮所組成且含有

鎢之氧化物燒結體於真空下進行加熱及還原程序(回火)以控制電阻率，其中該氧化物燒結體包括方鐵錳礦結構之三氧化二錳晶相以及鎢酸錳化合物晶相。藉由將回火溫度設定為 1100°C 且在 1 小時至 10 小時的範圍內來改變回火時間，則可獲得具有多種電阻率值之氧化物燒結體。

換言之，實施例 1 所獲得之氧化物燒結體係用於實施例 5、9、13 及 17，實施例 2 所獲得之氧化物燒結體係用於實施例 6、10、14 及 18，實施例 3 所獲得之氧化物燒結體係用於實施例 7、11、15 及 19，而實施例 4 所獲得之氧化物燒結體係用於實施例 8、12、16 及 20。實施例 5 至 8 之回火時間設定為 1 小時，實施例 9 至 12 設定為 3 小時，實施例 13 至 16 設定為 6 小時，而實施例 17 至 20 設定為 10 小時。

X 光粉末繞射測定係用以證實構成氧化物燒結體的晶相仍保持不變。

在還原程序(退火)之後，將氧化物燒結體加工成直徑為 152mm 及厚度為 5mm 之燒結體，然後利用杯狀磨石對濺鍍表面進行研磨。利用四點探針電阻量測法來量測氧化物燒結體之濺鍍表面的電阻率。

所測得之電阻率值示於表 3。

此外，經進行還原程序(回火)之後，利用實施例 1 至 4 之相同方法來研磨該等氧化物燒結體，並黏結至不含氧的銅製保持板上，以製造濺鍍用靶材。使用該等濺鍍用靶材於實施例 1 至 4 之相同條件下進行 DC 濺鍍，而沉積速率

係由所測得的膜厚度值算出。

所獲得之沉積速率示於表 3。

表 3

	燒結氧化物中的 W/In 之原子數比	燒結氧化物的 電阻率 (Ω cm)	沉積速率 (nm/分鐘)
實施例 5	0.001	10	53
實施例 6	0.04	23	52
實施例 7	0.10	43	56
實施例 8	0.17	24	54
實施例 9	0.001	7×10^{-1}	58
實施例 10	0.04	4×10^{-2}	55
實施例 11	0.10	6×10^{-1}	59
實施例 12	0.17	9×10^{-2}	58
實施例 13	0.001	9×10^{-3}	64
實施例 14	0.04	6×10^{-3}	63
實施例 15	0.10	3×10^{-3}	62
實施例 16	0.17	8×10^{-3}	65
實施例 17	0.001	9×10^{-4}	65
實施例 18	0.04	6×10^{-4}	67
實施例 19	0.10	3×10^{-4}	65
實施例 20	0.17	5×10^{-4}	65

由表 3 明顯可知，氧化物燒結體之電阻率越低，則沉積速率越快。當氧化物燒結體之電阻率低於 $1 \times 10^{-2} \Omega$ cm

(實施例 13 至 20)時，可以較快速率完成沉積(較 62nm/分鐘更快)。

為了探究所得薄膜的特性，各薄膜係藉由進行膜的沉積達一段由沉積速率算出之所需沉積時間以獲得各約 300 nm 之膜厚度而製得，且利用四點探針電阻量測法來量測表面電阻以計算出電阻率。同時利用分光光度計來量測各薄膜之光學特性。

結果顯示出該等薄膜的電阻率低於 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ，且對可見光區與紅外光區皆具有優異的透光度。

實施例 21 至 28：還原程序效應

其次，使比較例 1 至 4 中所製得之氧化物燒結體於真空下進行加熱及還原程序(回火)以控制電阻率。藉由將回火溫度設定為 1100°C 且在 5 小時至 10 小時的範圍內來改變回火時間，則可獲得具有多種電阻率值之氧化物燒結體。

換言之，實施例 21 及 25 使用比較例 1 所獲得之氧化物燒結體，實施例 22 及 26 使用比較例 2 所獲得之氧化物燒結體，實施例 23 及 27 使用比較例 3 所獲得之氧化物燒結體，而實施例 24 及 28 使用比較例 4 所獲得之氧化物燒結體。實施例 21 至 24 之回火時間設定為 5 小時，實施例 25 至 28 設定為 10 小時。

X 光粉末繞射測定係用以證實構成氧化物燒結體的晶相於回火後仍保持不變。

在還原程序(退火)之後，將氧化物燒結體加工成直徑

為 152mm 及厚度為 5mm 之燒結體，然後利用杯狀磨石對濺鍍表面進行研磨。利用四點探針電阻量測法來量測氧化物燒結體之濺鍍表面的電阻率。

所測得之電阻率值示於表 4。

此外，經進行還原程序(回火)之後，利用實施例 1 至 4 之相同方法來研磨該等氧化物燒結體，並黏結至不含氧的銅製保持板上，以製造濺鍍用靶材。使用該等濺鍍用靶材於實施例 1 至 4 之相同條件下進行 DC 濺鍍，而沉積速率係由所測得的膜厚度值算出。

所獲得之沉積速率示於表 4。

表 4

	燒結氧化物中的 W/In 之原子數比	燒結氧化物的 電阻率 (Ω cm)	沉積速率 (nm/分鐘)
實施例 21	0.001	0.4k	48
實施例 22	0.04	0.6k	47
實施例 23	0.10	0.5k	47
實施例 24	0.17	0.8k	47
實施例 25	0.001	20	50
實施例 26	0.04	17	52
實施例 27	0.10	25	50
實施例 28	0.17	44	49

為了探究所得薄膜的特性，各薄膜係藉由進行膜的沉積達一段由沉積速率算出之所需沉積時間以獲得各約 300 nm 之膜厚度而製得，且利用四點探針電阻量測法來量測表

面電阻以計算出電阻率。同時利用分光光度計來量測各薄膜之光學特性。

結果顯示出該等薄膜的電阻率低於 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ，且對可見光區與紅外光區皆具有優異的透光度。

比較不含氧化鎢之實施例 5 至 8 與含氧化鎢之實施例 25 至 28 之後，顯示出各氧化物燒結體之電阻率約為相同量級，但實施例 5 至 8 之沉積速率略較快。因此明顯可知沉積速率可藉由使用包括作為固溶體之含鎢的方鐵錳礦結構之三氧化二銦晶相及/或鎢酸銦化合物晶相(實施例 5 至 8)且不含氧化鎢晶相之氧化物燒結體而獲得改進，而此等沉積速率之改進就生產力而言亦為合宜。

此外，於主要由銦所組成且含有鎢的氧化物燒結體中，含有氧化鎢晶相之氧化物燒結體經由真空回火程序僅可將電阻率降低數十個 $\Omega \text{ cm}$ ，如實施例 25 至 28 所示。

因此，可快速沉積之低電阻氧化物燒結體應為包括作為固溶體之含鎢的方鐵錳礦結構之三氧化二銦晶相及/或鎢酸銦化合物晶相且不含氧化鎢晶相之氧化物燒結體，如實施例 1 至 4 所製得者。

主要由銦所組成且含有鎢及錫之氧化物燒結體 實施例 29 至 44：粒徑效應

氧化物燒結體係於實施例 1 至 4 相同的條件下製備，惟混合物係使用平均粒徑達 $1 \mu \text{ m}$ 的 In_2O_3 粉末、 WO_3 粉末以及 SnO_2 粉末作為原料而製得，該等粉末依預定比率予以混合，以獲得 0.10 之固定 W/In 原子數比及獲得表 5 所示

之 Sn/In 原子數比。經由 X 光粉末繞射測定、掃描式電子顯微鏡以及 EPMA 證實該等氧化物燒結體不包含氧化鎢晶相。而該等氧化物燒結體包括作為固溶體之含鎢及錫的方鐵錳礦結構之三氧化二銦晶相及/或鎢酸銦化合物晶相及/或錫酸銦化合物晶相。

其次，將所獲得之氧化物燒結體於真空下進行加熱及還原程序(回火)以控制電阻率。藉由將回火溫度設定為 1100°C 且在 1 小時至 10 小時的範圍內來改變回火時間，則可獲得具有多種電阻率值之氧化物燒結體。

換言之，實施例 29、33、37 及 41 使用具有相同原子數比之氧化物燒結體，實施例 30、34、38 及 42 使用具有相同原子數比之氧化物燒結體，實施例 31、35、39 及 43 使用具有相同原子數比之氧化物燒結體，而實施例 32、36、40 及 44 使用具有相同原子數比之氧化物燒結體。實施例 29 至 32 之回火時間設定為 1 小時，實施例 33 至 36 設定為 3 小時，實施例 37 至 40 設定為 6 小時，而實施例 41 至 44 設定為 10 小時。

X 光粉末繞射測定係用以證實構成氧化物燒結體的晶相於回火後仍保持不變。

在還原程序(退火)之後，將氧化物燒結體加工成直徑為 152mm 及厚度為 5mm 之燒結體，然後利用杯狀磨石對濺鍍表面進行研磨。利用四點探針電阻量測法來量測氧化物燒結體之濺鍍表面的電阻率。

所測得之電阻率值示於表 5。

此外，經進行還原程序(回火)之後，利用實施例 1 至 4 之相同方法來研磨該等氧化物燒結體，並黏結至不含氧的銅製保持板上，以製造濺鍍用靶材。使用該等濺鍍用靶材於實施例 1 至 4 之相同條件下進行 DC 濺鍍，而沉積速率係由所測得的膜厚度值算出。

所獲得之沉積速率示於表 5。

表 5

	燒結氧化物中的 Sn/In 之原子數比	燒結氧化物的 電阻率 ($\Omega \text{ cm}$)	沉積速率 (nm/分鐘)
實施例 29	0.01	55	52
實施例 30	0.05	56	53
實施例 31	0.10	50	52
實施例 32	0.15	48	53
實施例 33	0.01	2×10^{-1}	53
實施例 34	0.05	1×10^{-2}	54
實施例 35	0.10	2×10^{-1}	53
實施例 36	0.15	4×10^{-2}	53
實施例 37	0.01	5×10^{-3}	64
實施例 38	0.05	5×10^{-3}	64
實施例 39	0.10	4×10^{-3}	65
實施例 40	0.15	5×10^{-3}	64
實施例 41	0.01	6×10^{-4}	68
實施例 42	0.05	4×10^{-4}	68
實施例 43	0.10	3×10^{-4}	67
實施例 44	0.15	5×10^{-4}	67

為了探究所得薄膜的特性，各薄膜係藉由進行膜的沉積一段由沉積速率算出之所需沉積時間以獲得各約 300 nm 之膜厚度而製得，且利用四點探針電阻量測法來量測表面電阻以計算出電阻率。同時利用分光光度計來量測各薄膜之光學特性。

結果顯示出該等薄膜的電阻率低於 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ，且對可見光區與紅外光區皆具有優異的透光度。

比較例 5 至 8：粒徑效應

氧化物燒結體係於實施例 1 至 4 相同的條件下製備，惟混合物係使用平均粒徑達 $1 \mu \text{ m}$ 的 In_2O_3 粉末及 SnO_2 粉末、以及平均粒徑介於 $3 \mu \text{ m}$ 至 $5 \mu \text{ m}$ 之間的 WO_3 粉末而製得，該等粉末依預定比率予以混合，以獲得 0.10 之固定 W/In 原子數比及表 6 所示之 Sn/In 原子數比，且於濕式球磨機中之混合時間較短，係 5 小時。經由 X 光粉末繞射測定之分析、掃描式電子顯微鏡以及 EPMA 顯示出該等氧化物燒結體包含 WO_3 晶相。

將所獲得之氧化物燒結體加工成直徑為 152mm 及厚度為 5mm 之燒結體，然後利用杯狀磨石對濺鍍表面進行研磨，接者利用四點探針電阻量測法來量測氧化物燒結體之濺鍍表面的電阻率。

測得結果示於表 6。氧化物燒結體之電阻率係介於 $15 \text{ k} \Omega \text{ m}$ 與 $58 \text{ k} \Omega \text{ cm}$ 之間。

然後利用實施例 1 至 4 之相同方法來研磨所獲得之氧化物燒結體，並黏結至不含氧的銅製保持板上，以製造濺

鍍用靶材。使用該等濺鍍用靶材於實施例 1 至 4 之相同條件下進行 DC 濺鍍，而沉積速率係由所測得的膜厚度值算出。

所獲得之沉積速率示於表 6。

表 6

	燒結氧化物中的 Sn/In 之原子數比	燒結氧化物的 電阻率 (Ω cm)	沉積速率 (nm/分鐘)
比較例 5	0.01	58k	34
比較例 6	0.05	23k	35
比較例 7	0.10	15k	34
比較例 8	0.15	60k	32

當將比較例 5 至 8 之氧化物燒結體用作為濺鍍用靶材時，所達到之沉積速率係介於 32 至 35nm/分鐘之間，而與實施例 29 至 44 之沉積速率相較，該沉積速率極慢，就生產力而言並不符合實際應用。

實施例 45 至 52：還原程序效應

其次，使比較例 5 至 8 所製得之氧化物燒結體於真空中進行加熱及還原程序(回火)以控制電阻率。藉由將回火溫度設定為 1100°C 且在 5 小時至 10 小時的範圍內來改變回火時間，則可獲得具有多種電阻率值之氧化物燒結體。

換言之，實施例 45 及 49 使用比較例 5 所獲得之氧化物燒結體，實施例 46 及 50 使用比較例 6 所獲得之氧化物燒結體，實施例 47 及 51 使用比較例 7 所獲得之氧化物燒結體，而實施例 48 及 52 使用比較例 8 所獲得之氧化物燒

結體。實施例 45 至 48 之回火時間設定為 5 小時，實施例 49 至 52 設定為 10 小時。

X 光粉末繞射測定係用以證實構成氧化物燒結體的晶相於回火後仍保持不變。

在還原程序(退火)之後，將氧化物燒結體加工成直徑為 152mm 及厚度為 5mm 之燒結體，然後利用杯狀磨石對濺鍍表面進行研磨。利用四點探針電阻量測法來量測氧化物燒結體之濺鍍表面的電阻率。

所測得之電阻率值示於表 7。

此外，經進行還原程序(回火)之後，利用實施例 1 至 4 之相同方法來研磨該等氧化物燒結體，並黏結至不含氧的銅製保持板上，以製造濺鍍用靶材。使用該等濺鍍用靶材於實施例 1 至 4 之相同條件下進行 DC 濺鍍，而沉積速率係由所測得的膜厚度值算出。

如此所獲得之沉積速率示於表 7。

表 7

	燒結氧化物中的 Sn/In 之原子數比	燒結氧化物的 電阻率 (Ω cm)	沉積速率 (nm/分鐘)
實施例 45	0.01	0.4k	48
實施例 46	0.05	0.6k	50
實施例 47	0.10	0.5k	47
實施例 48	0.15	0.8k	47
實施例 49	0.01	58	56
實施例 50	0.05	55	58
實施例 51	0.10	54	57
實施例 52	0.15	50	55

為了探究所得薄膜的特性，各薄膜係藉由進行膜的沉積一段由沉積速率算出之所需沉積時間以獲得各約 300 nm 之膜厚度而製得，且利用四點探針電阻量測法來量測表面電阻以計算出電阻率。同時利用分光光度計來量測各薄膜之光學特性。

結果顯示出該等薄膜的電阻率低於 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ，且對可見光區與紅外光區皆具有優異的透光度。

雖然實施例 45 至 52 之氧化物燒結體含有氧化鎢晶相，但使該等氧化物燒結體於真空下進行回火程序可將電阻率降低至 $1 \text{ k} \Omega \text{ cm}$ 以下。因為實施例 45 至 52 之氧化物燒結體的沉積速率較比較例 5 至 8 之氧化物燒結體更快，所以此型式之氧化物燒結體可用來生產。

比較實施例 29 至 32 與實施例 49 至 52 之後，顯示出僅各氧化物燒結體之電阻率皆約在相同量級，但實施例 49 至 52 之沉積速率則略較快。因此，明顯可知以包括作為固溶體之含鎢的方鐵錳礦結構之三氧化二銦晶相及/或鎢酸銦化合物晶相且不含氧化鎢晶相之氧化物燒結體(實施例 29 至 32)為較佳。

此外，當將燒結體的 W/In 之原子數比改變為 0.001、0.01、0.03、0.07 或 0.15 且將 Sn/In 之原子數比依表 6 及表 7 之相同方式變化時，可觀察到確切相同的傾向。

於與本說明書中之沉積有關的實驗中，係根據採用 160 W 之 DC 功率所進行之濺鍍沉積來比較沉積速率，但當採用之 DC 功率增加至 300 W 及 500 W 時，亦可觀察到

相同的傾向。另外，當使用 RF 濺鍍法進行沉積時，可觀察到確切相同的傾向。

另外，頃已證實當使用離子鍍法進行沉積時，亦可獲得具有與實施例相同特性之氧化物為主的透明導電膜。

藉由使用本發明氧化物燒結體作為濺鍍用靶材或離子鍍片，因為該氧化物燒結體包括作為固溶體之含鎢的方鐵錳礦結構之三氧化二銻晶相及/或鎢酸銻化合物晶相，且不含氧化鎢晶相，所以可獲得能較習知靶材沉積更快之濺鍍用靶材或離子鍍片，且能製得低電阻之氧化物為主的透明導電膜。結果使用產業上利用之濺鍍法及離子鍍法，即可快速製得對可見光區及紅外光區皆具有優異之透光特性的低電阻氧化物為主之透明導電膜及具有光滑表面之低電阻氧化物為主之透明導電膜，因此可以低成本製得高效能之太陽電池及有機 EL 顯示器與高性能之 LCD，而本發明之產業價值乃為顯而易見。

伍、中文發明摘要：

一種氧化物燒結體，該氧化物燒結體主要係由銦所組成且含有鎢，該氧化物燒結體之電阻率不高於 $1\text{ k}\Omega\text{ cm}$ 。就 W/In 之原子數比而言，鎢含量較佳至少為 0.001 且不高於 0.17。該氧化物燒結體主要包括固溶體中含鎢的方鐵錳礦結構之三氧化二銦晶相及/或鎢酸銦化合物晶相，且無氧化鎢晶相存在，藉此提供一種作為濺鍍用靶材之氧化物燒結體，以形成具有低電阻且對紅外光區具有優異之透光特性之氧化物為主的透明導電膜。

陸、英文發明摘要：

An oxide sintered body is composed mainly of indium and containing tungsten, has a resistivity of no more than $1\text{ k}\Omega\text{ cm}$. The tungsten content in terms of the W/In atomic ratio is preferably at least 0.001 and no more than 0.17. The oxide sintered body comprise mainly a bixbyite structure indium oxide crystal phase containing tungsten in a solid solution and/or an indium tungstate compound crystal phase, with no tungsten oxide crystal phase present, whereby an oxide sintered body for use as a sputtering target is provided for an oxide based transparent conductive film with low resistance and excellent transmission characteristics for the infrared light region.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

本案無圖式

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

第 92113424 號專利申請案

申請專利範圍修正本

(94 年 1 月 31 日)

1. 一種氧化物燒結體，主要係由銦所組成且含有鎢，該氧化物燒結體之電阻率達 $1\text{k}\Omega\text{cm}$ ，其中，該氧化物燒結體主要包括固溶體中含鎢的方鐵錳礦結構之三氧化二銦晶相及/或鎢酸銦化合物晶相且其中不含氧化鎢晶相。
2. 如申請專利範圍第 1 項之氧化物燒結體，其中，該電阻率達 $50\Omega\text{cm}$ 。
3. 如申請專利範圍第 1 項之氧化物燒結體，其中，該電阻率達 $1\Omega\text{cm}$ 。
4. 如申請專利範圍第 1 項之氧化物燒結體，其中，該電阻率達 $1\times 10^{-2}\Omega\text{cm}$ 。
5. 如申請專利範圍第 1 項之氧化物燒結體，其中，該電阻率達 $1\times 10^{-3}\Omega\text{cm}$ 。
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之氧化物燒結體，其中，該鎢之含量係使 W/In 之原子數比為 0.001 至 0.17。
7. 一種氧化物燒結體，主要係由銦所組成且含有鎢及錫，該氧化物燒結體之電阻率達 $1\text{k}\Omega\text{cm}$ 其中，該氧化物燒結體主要包括固溶體中含鎢及錫的方鐵錳礦結構之三氧化二銦晶相及/或鎢酸銦化合物晶相及/或錫酸銦化合物晶相且其中不含氧化鎢晶相。

8. 如申請專利範圍第 7 項之氧化物燒結體，其中，該電阻率達 $60 \Omega \text{ cm}$ 。
9. 如申請專利範圍第 7 項之氧化物燒結體，其中，該電阻率達 $1 \Omega \text{ cm}$ 。
10. 如申請專利範圍第 7 項之氧化物燒結體，其中，該電阻率達 $1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 。
11. 如申請專利範圍第 7 項之氧化物燒結體，其中，該電阻率達 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 。
12. 如申請專利範圍第 7 至 11 項中任一項之氧化物燒結體，其中，該鎢之含量係使 W/In 之原子數比為 0.001 至 0.17，而其中該錫之含量係使 Sn/In 之原子數比為 0.001 至 0.15。