

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年2月14日 (14.02.2008)

PCT

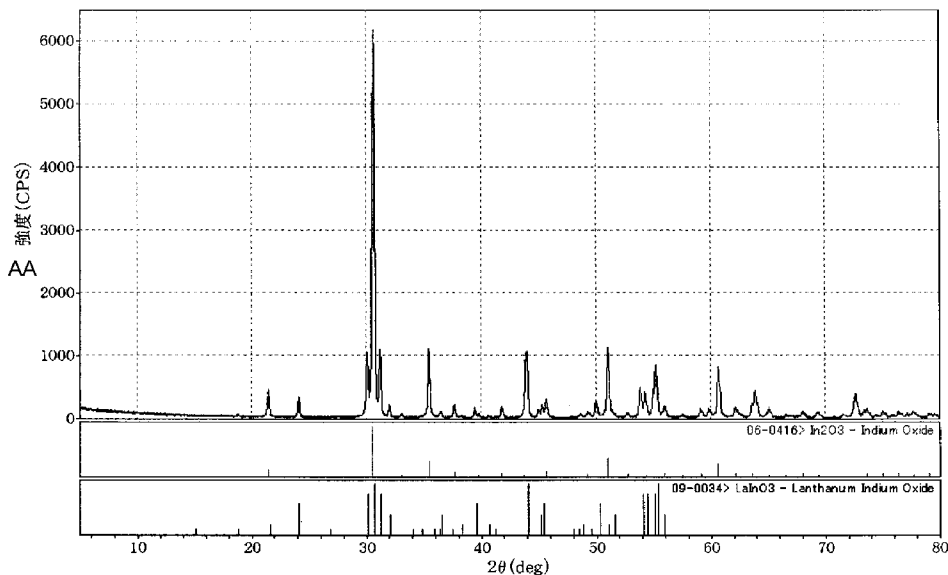
(10) 国際公開番号  
WO 2008/018403 A1

- (51) 国際特許分類:  
C23C 14/34 (2006.01) C04B 35/50 (2006.01)  
C04B 35/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/065346
- (22) 国際出願日: 2007年8月6日 (06.08.2007)
- (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2006-218014 2006年8月10日 (10.08.2006) JP  
特願2006-218034 2006年8月10日 (10.08.2006) JP  
特願2006-226340 2006年8月23日 (23.08.2006) JP  
特願2006-255381 2006年9月21日 (21.09.2006) JP  
特願2006-255385 2006年9月21日 (21.09.2006) JP  
特願2006-255390 2006年9月21日 (21.09.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1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): 井上一吉 (INOUE, Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 田中信夫 (TANAKA, Nobuo) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 渡辺喜平 (WATANABE, Kihei); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目26番芝信神田ビル3階 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,

[ 続葉有 ]

(54) Title: LANTHANOID-CONTAINING OXIDE TARGET

(54) 発明の名称: ランタノイド含有酸化物ターゲット



AA INTENSITY

(57) Abstract: Provided is an oxide target which includes indium (In) and an element (A) selected from among a group A stated below. The oxide target is characterized in including an oxide expressed as  $AInO_3$ . Group A: lanthanum (La), neodymium (Nd), ytterbium (Yb), erbium (Er) and dysprosium (Dy).

(57) 要約: インジウム (In) と、下記A群より選択される元素 (A) を含有する酸化物のターゲットであつて、 $AInO_3$  で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。 A群: ランタン (La)、ネオジウム (Nd)、イッテルビウム (Yb)、エルビウム (

[ 続葉有 ]

WO 2008/018403 A1



DM, DO, 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, ME, 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.

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).

(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,

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

## 明 細 書

## ランタノイド含有酸化物ターゲット

## 技術分野

[0001] 本発明は導電膜又は半導体を形成するとき使用する酸化物のターゲットに関する。さらに詳しくは、ランタノイドを含有する酸化物焼結体からなる酸化物ターゲットに関する。

## 背景技術

[0002] インジウムを主成分とする透明導電膜では、スズをドーブした酸化インジウム(ITO)が、一般的に使用されている。これは、スズのドーピングによりキャリアの濃度を向上し、導電性に優れた透明導電膜が得られるためである。

しかしながら、ITO膜は、エッチング加工には強酸(例えば、王水等)を用いる必要があり、TFT液晶用の電極に用いた場合、下地層の金属配線を腐食することがある等の難点を有している。さらに、スパッタリングによりITO膜を作製する際に用いるITOターゲットは還元により黒化し易いため、その特性の経時変化が問題となっている。

[0003] ITO膜よりもエッチングに優れると共に、ITO膜と同等の導電性及び光透過率を有する透明導電膜及びそれを得るために好適なスパッタリングターゲットとして、酸化インジウムと酸化亜鉛からなるターゲットや透明導電膜が提案されている(特許文献1、2)。しかしながら、これら酸化インジウムと酸化亜鉛からなる透明導電膜は、弱酸でのエッチング速度が高いため、金属薄膜のエッチング液でもエッチングされ得る。従って、透明導電膜上に形成した金属薄膜をエッチングする場合、酸化インジウムと酸化亜鉛からなる透明導電膜も同時にエッチングされてしまうことがあり、透明導電膜上の金属薄膜だけを選択的にエッチングする場合には不適であった。

尚、酸化インジウムと酸化亜鉛からなる透明薄膜は、スパッタリング法による成膜中に大量の酸素の存在により酸化物半導体としても利用できることが知られている(特許文献3)。

[0004] また、インジウムとランタノイド元素を含む透明導電膜は、有機EL用電極や、半透

過・半反射LCD電極として有用であることが報告されている(特許文献4-12)。

しかしながら、ランタノイド系元素の酸化物は導電性がなく、これら酸化物を酸化インジウムに混合してターゲットを作製した場合、絶縁性の粒子がそのままターゲット中に存在し、スパッタリング中に異常放電を起こしたり、ターゲット表面が黒化したりして、スパッタ速度が低下する等の不都合が生じるおそれがあった。

特許文献1:特開平6-234565号公報

特許文献2:特開平7-235219号公報

特許文献3:米国公開2005/199959

特許文献4:特開2004-68054号公報

特許文献5:特開2004-119272号公報

特許文献6:特開2004-139780号公報

特許文献7:特開2004-146136号公報

特許文献8:特開2004-158315号公報

特許文献9:特開2004-240091号公報

特許文献10:特開2004-294630号公報

特許文献11:特開2004-333882号公報

特許文献12:特開2005-314734号公報

## 発明の開示

[0005] 本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、異常放電やターゲットの表面黒化のない酸化物ターゲットを提供することを目的とする。また、導電性が高い酸化物ターゲットを提供することを目的とする。

[0006] 本発明によれば、以下の酸化物ターゲット(以下、単にターゲットという)等が提供される。

1. インジウム(In)と、下記A群より選択される元素(A)を含有する酸化物のターゲットであって、 $\text{AlInO}_3$ で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。

A群:ランタン(La)、ネオジウム(Nd)、イッテルビウム(Yb)、エルビウム(Er)及びジスプロシウム(Dy)

2. スズ(Sn)と、下記A群より選択される元素(A)を含有する酸化物のターゲットであ

って、 $A_2 Sn_2 O_7$  で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。

A群:ランタン(La)、ネオジウム(Nd)、イッテルビウム(Yb)、エルビウム(Er)及びジスプロシウム(Dy)

3. インジウム(In)及びスズ(Sn)と、下記B群より選択される元素(B)を含有する酸化物のターゲットであって、 $B_2 Sn_2 O_7$  で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。

B群:ランタン(La)、ガドリニウム(Gd)、ネオジウム(Nd)、イッテルビウム(Yb)、エルビウム(Er)及びジスプロシウム(Dy)

4. 前記元素(B)がGdであり、In、Sn及びGdの含有量の合計に対するGdの割合[Gd/(Gd+Sn+In):原子比]が0.001~0.5であることを特徴とする3に記載の酸化物ターゲット。

5. 全カチオン金属元素に対するSnの含有量[Sn/(全カチオン金属元素):原子比]が、元素(B)の含有量[B/(全カチオン金属元素):原子比]より多いことを特徴とする3又は4に記載の酸化物ターゲット。

6. 前記元素(A)が、Nd、Yb及びDyのいずれかであり、前記元素(B)が、Gd、Nd、Yb及びDyのいずれかであり、密度が $6.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることを特徴とする1~5のいずれかに記載の酸化物ターゲット。

7. 前記元素(A)がLaであり、InとLaの含有量の合計に対するLaの割合[La/(La+In):原子比]が0.001~0.5であることを特徴とする1に記載の酸化物ターゲット。

8. 前記元素(A)がLaであり、SnとLaの含有量の合計に対するLaの割合[La/(La+Sn):原子比]が0.001~0.5であることを特徴とする2に記載の酸化物ターゲット。

9. 前記元素(B)がLaであり、In、Sn及びLaの含有量の合計に対するLaの割合[La/(La+Sn+In):原子比]が0.001~0.5であることを特徴とする3に記載の酸化物ターゲット。

10. 前記元素(A)又は元素(B)がLaであり、密度が $6.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることを特徴とする1~3、5、7~9のいずれかに記載の酸化物ターゲット。

11. 前記元素(A)又は元素(B)がLaであり、バルク抵抗が $1\ \Omega\text{cm}$ 以下であることを

特徴とする1～3、5、7～10のいずれかに記載の酸化物ターゲット。

12. 前記元素(A)又は元素(B)がGdであり、バルク抵抗が $1 \Omega \text{ cm}$ 以下であることを特徴とする3～6のいずれかに記載の酸化物ターゲット。

13. 前記元素(A)又は(B)がErであり、密度が $4.5 \text{ g/cm}^3$ 以上であることを特徴とする1～3、5のいずれかに記載の酸化物ターゲット。

[0007] 尚、上記の発明は、下記の各ランタノイドを含有する酸化物ターゲットを含むものである。

[ランタン(La)]

1. インジウム(In)及びランタン(La)を含有する酸化物のターゲットであって、 $\text{LaInO}_3$ で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。

2. 前記InとLaの含有量の合計に対するLaの割合 $[\text{La}/(\text{La} + \text{In})]$ :原子比]が0.001～0.5であることを特徴とする1に記載の酸化物ターゲット。

3. スズ(Sn)及びランタン(La)を含有する酸化物のターゲットであって、 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。

4. 前記SnとLaの含有量の合計に対するLaの割合 $[\text{La}/(\text{La} + \text{Sn})]$ :原子比]が0.001～0.5であることを特徴とする3に記載の酸化物ターゲット。

5. インジウム(In)、スズ(Sn)及びランタン(La)を含有する酸化物のターゲットであって、 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 及び/又は $\text{LaInO}_3$ で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。

6. 前記In、Sn及びLaの含有量の合計に対するLaの割合 $[\text{La}/(\text{La} + \text{Sn} + \text{In})]$ :原子比]が0.001～0.5であることを特徴とする5に記載の酸化物ターゲット。

7. 密度が $6.5 \text{ g/cm}^3$ 以上であることを特徴とする1～6のいずれかに記載の酸化物ターゲット。

8. バルク抵抗が $1 \Omega \text{ cm}$ 以下であることを特徴とする1～7のいずれかに記載の酸化物ターゲット。

[ガドリニウム(Gd)]

1. インジウム(In)、スズ(Sn)及びガドリニウム(Gd)を含有する酸化物のターゲットであって、 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 及び/又は $\text{GdInO}_3$ で表される酸化物を含有することを特徴とす

る酸化物ターゲット。

2. 前記In、Sn及びGdの含有量の合計に対するGdの割合 $[Gd / (Gd + Sn + In) : \text{原子比}]$ が0.001～0.5であることを特徴とする2に記載の酸化物ターゲット。

3. In、Sn及びGdの含有量の合計に対するSnの割合 $[Sn / (Gd + Sn + In) : \text{原子比}]$ と、Gdの割合 $[Gd / (Gd + Sn + In) : \text{原子比}]$ が下記の関係式を満たすことを特徴とする1及び2に記載の酸化物ターゲット。

$$[Sn / (Gd + Sn + In)] > [Gd / (Gd + Sn + In)]$$

4. 密度が $6.5 \text{ g/cm}^3$ 以上であることを特徴とする1～3のいずれかに記載の酸化物ターゲット。

5. バルク抵抗が $1 \Omega \text{ cm}$ 以下であることを特徴とする1～4のいずれかに記載の酸化物ターゲット。

[ネオジウム(Nd)]

1. インジウム(In)及びネオジウム(Nd)を含有する酸化物のターゲットであって、 $\text{NdInO}_3$ で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。

2. スズ(Sn)及びネオジウム(Nd)を含有する酸化物のターゲットであって、 $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。

3. インジウム(In)、スズ(Sn)及びネオジウム(Nd)を含有する酸化物のターゲットであって、 $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 及び/又は $\text{NdInO}_3$ で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。

4. 全カチオン金属元素に対するSnの含有量 $[Sn / (\text{全カチオン金属元素}) : \text{原子比}]$ が、Ndの含有量 $[Nd / (\text{全カチオン金属元素}) : \text{原子比}]$ より多いことを特徴とする3に記載の酸化物ターゲット。

5. 密度が $6.5 \text{ g/cm}^3$ 以上であることを特徴とする1～4のいずれかに記載の酸化物ターゲット。

[イッテルビウム(Yb)]

1. インジウム(In)及びを含有する酸化物のターゲットであって、 $\text{YbInO}_3$ で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。

2. スズ(Sn)及びイッテルビウム(Yb)を含有する酸化物のターゲットであって、 $\text{Yb}_2\text{Sn}_2$

$O_7$  で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。

3. インジウム(In)、スズ(Sn)及びイッテルビウム(Yb)を含有する酸化物のターゲットであって、 $Yb_2 Sn_2 O_7$  で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。

4. 全カチオン金属元素に対するSnの含有量[Sn/(全カチオン金属元素):原子比]が、Ybの含有量[Yb/(全カチオン金属元素):原子比]より多いことを特徴とする3に記載の酸化物ターゲット。

5. 密度が $6.5g/cm^3$ 以上であることを特徴とする1~4のいずれかに記載の酸化物ターゲット。

[エルビウム(Er)]

1. インジウム(In)及びエルビウム(Er)を含有する酸化物のターゲットであって、 $ErInO_3$  で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。

2. スズ(Sn)及びエルビウム(Er)を含有する酸化物のターゲットであって、 $Er_2 Sn_2 O_7$  で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。

3. インジウム(In)、スズ(Sn)及びエルビウム(Er)を含有する酸化物のターゲットであって、 $Er_2 Sn_2 O_7$  で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。

4. 全カチオン金属元素に対するSnの含有量[Sn/(全カチオン金属元素):原子比]が、Erの含有量[Er/(全カチオン金属元素):原子比]より多いことを特徴とする3に記載の酸化物ターゲット。

5. 密度が $4.5g/cm^3$ 以上であることを特徴とする1~4のいずれかに記載の酸化物ターゲット。

[ジスプロシウム(Dy)]

1. インジウム(In)及びジスプロシウム(Dy)を含有する酸化物のターゲットであって、 $DyInO_3$  で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。

2. スズ(Sn)及びジスプロシウム(Dy)を含有する酸化物のターゲットであって、 $Dy_2 Sn_2 O_7$  で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。

3. インジウム(In)、スズ(Sn)及びジスプロシウム(Dy)を含有する酸化物のターゲットであって、 $Dy_2 Sn_2 O_7$  で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。

ト。

4. 全カチオン金属元素に対するSnの含有量[Sn/(全カチオン金属元素):原子比]が、Dyの含有量[Dy/(全カチオン金属元素):原子比]より多いことを特徴とする3に記載の酸化物ターゲット。

5. 密度が $6.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることを特徴とする1~4のいずれかに記載の酸化物ターゲット。

[0008] 本発明の酸化物ターゲットは、ランタノイドを含む所定構造の酸化物が含まれているため導電性に優れることから、異常放電のない酸化物ターゲットとなる。この酸化物ターゲットは、スパッタリングターゲット、エレクトロンビーム用ターゲット、又はイオンプレーティング用ターゲットとして利用され、薄膜形成用原料となる。

#### 図面の簡単な説明

- [0009] [図1]実施例1-1で作製したターゲットのX線チャートである。  
[図2]実施例1-2で作製したターゲットのX線チャートである。  
[図3]実施例1-3で作製したターゲットのX線チャートである。  
[図4]実施例1-4で作製したターゲットのX線チャートである。  
[図5]実施例1-5で作製したターゲットのX線チャートである。  
[図6]実施例1-6で作製したターゲットのX線チャートである。  
[図7]実施例1-7で作製したターゲットのX線チャートである。  
[図8]実施例1-8で作製したターゲットのX線チャートである。  
[図9]実施例1-9で作製したターゲットのX線チャートである。  
[図10]実施例1-10で作製したターゲットのX線チャートである。  
[図11]実施例1-11で作製したターゲットのX線チャートである。  
[図12]実施例1-12で作製したターゲットのX線チャートである。  
[図13]比較例1-1で作製した焼結体のX線チャートである。  
[図14]実施例2-1で作製したターゲットのX線チャートである。  
[図15]実施例2-2で作製したターゲットのX線チャートである。  
[図16]実施例2-3で作製したターゲットのX線チャートである。  
[図17]実施例2-4で作製したターゲットのX線チャートである。

- [図18]実施例2-5で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図19]実施例2-6で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図20]実施例2-7で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図21]実施例2-8で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図22]実施例2-9で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図23]実施例2-10で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図24]実施例3-1で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図25]実施例3-3で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図26]実施例3-5で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図27]実施例3-6で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図28]実施例3-7で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図29]実施例3-8で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図30]実施例3-9で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図31]実施例4-1で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図32]実施例4-2で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図33]実施例4-3で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図34]実施例4-4で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図35]実施例4-5で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図36]実施例4-6で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図37]実施例4-7で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図38]実施例4-8で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図39]実施例4-9で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図40]実施例5-1で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図41]実施例5-2で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図42]実施例5-3で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図43]実施例5-4で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図44]実施例5-5で作製したターゲットのX線チャートである。
- [図45]実施例5-6で作製したターゲットのX線チャートである。

[図46]実施例5-7で作製したターゲットのX線チャートである。

[図47]実施例5-8で作製したターゲットのX線チャートである。

[図48]実施例5-9で作製したターゲットのX線チャートである。

[図49]実施例5-10で作製したターゲットのX線チャートである。

[図50]実施例5-11で作製したターゲットのX線チャートである。

[図51]実施例5-12で作製したターゲットのX線チャートである。

[図52]実施例6-1で作製したターゲットのX線チャートである。

[図53]実施例6-2で作製したターゲットのX線チャートである。

[図54]実施例6-3で作製したターゲットのX線チャートである。

[図55]実施例6-4で作製したターゲットのX線チャートである。

[図56]実施例6-5で作製したターゲットのX線チャートである。

[図57]実施例6-6で作製したターゲットのX線チャートである。

[図58]実施例6-7で作製したターゲットのX線チャートである。

[図59]実施例6-8で作製したターゲットのX線チャートである。

[図60]実施例6-9で作製したターゲットのX線チャートである。

[図61]実施例6-10で作製したターゲットのX線チャートである。

[図62]実施例6-11で作製したターゲットのX線チャートである。

### 発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明の酸化物ターゲットは、以下の1~3の要件を満たすことを特徴とする。

1. インジウム(In)と、ランタン(La)、ネオジウム(Nd)、イッテルビウム(Yb)、エルビウム(Er)及びジスプロシウム(Dy)よりなる群(A群)から選択される元素(A)を含有する酸化物のターゲットであって、 $AInO_3$ で表される酸化物を含有する(ターゲットI)。

2. スズ(Sn)と、上記A群より選択される元素(A)を含有する酸化物のターゲットであって、 $A_2Sn_2O_7$ で表される酸化物を含有する(ターゲットII)。

3. インジウム(In)及びスズ(Sn)と、ランタン(La)、ガドリニウム(Gd)、ネオジウム(Nd)、イッテルビウム(Yb)、エルビウム(Er)及びジスプロシウム(Dy)からなる群(B群)より選択される元素(B)を含有する酸化物のターゲットであって、 $B_2Sn_2O_7$ で表される

酸化物を含有する(ターゲットIII)。

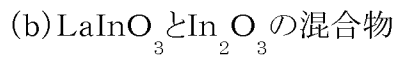
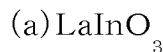
以下、A群又はB群を構成するランタノイドごとに、本発明を説明する。

[0011] [ランタン(La)]

本発明の酸化物ターゲットの第一の態様は、インジウム(In)及びランタン(La)を含有する酸化物の焼結体からなるターゲットであつて、 $\text{LaInO}_3$  で表される酸化物を含有することを特徴とする(ターゲットI)。

このターゲットIを用いた場合、単に $\text{In}_2\text{O}_3$  及び $\text{La}_2\text{O}_3$  からなるターゲットの場合に比べ、ターゲットの導電性が高く、また、ターゲット表面の黒化が少なくスパッタリング中の異常放電もなく安定したスパッタリング状態が保たれる。これにより、ITO膜と同等の光透過率を有する透明導電膜が安定して得られる。

[0012] ターゲットIは、 $\text{LaInO}_3$  で表される形態の酸化物を含んでいるものであり、ターゲットを構成する酸化物の好ましい例としては、以下のものが挙げられる。



これらのうち、(b)の焼結体が好ましい。尚、ターゲット中の酸化物の構造は、X線回折測定により得られるチャートから同定する。後述するターゲットII、III及び他のランタノイド含有酸化物ターゲットも同様である。

[0013] このターゲットにおいて、LaとInの合計に占めるLaの割合(原子比:  $\text{La}/(\text{La}+\text{In})$ )は、好ましくは0.001~0.5、より好ましくは、0.01~0.2、特に好ましくは、0.01~0.15である。0.001未満では、La原子の添加効果が得られなくなるおそれがあり、0.5を超えると、 $\text{La}_2\text{O}_3$  が単独で存在するようになり、ターゲットの抵抗値が大きくなりすぎて、スパッタリング時に異常放電等の問題を起こす場合がある。また、ターゲット自体の強度が低下し、ターゲット製造工程の中の焼結工程で割れたり、変形したりする問題がある。

[0014] ターゲットにおけるLaとInの原子比は、焼結前の原料であるインジウム化合物とランタン化合物の混合比を調整することにより制御できる。焼結前の混合比により、化学量論比率に見合うインジウム化合物とランタン化合物からなる $\text{LaInO}_3$  等のランタン・

インジウム化合物が生成し、残りのインジウム化合物が結晶性物質又は非晶質物質等として存在するものと推定される。

[0015] ターゲットIの製造方法としては、例えば、原料物質としてインジウム原子を含む化合物とランタン原子を含む化合物を使用して、これらの混合物を焼結する方法が挙げられる。

インジウム原子を含む化合物としては、酸化インジウム、水酸化インジウム等が挙げられる。好ましくは、酸化インジウムである。

ランタン原子を含む化合物としては、酸化ランタン、水酸化ランタン等が挙げられる。好ましくは、酸化ランタンである。

[0016] 上記の出発原料は、ビーズミル等により粉碎混合することが好ましい。これにより、原料を均一に混合でき、また、原料の粒径を小さくできる。

原料の平均粒径は、最大でも $3\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $0.8\mu\text{m}$ 以下である。 $3\mu\text{m}$ 超になると、例えば、 $\text{La}_2\text{O}_3$ がそのままターゲット中に絶縁性の粒子として存在するので、異常放電の原因となる場合がある。 $\text{LaInO}_3$ の生成は、X線回折により確認できる。

原料粉体を所定の形状に成形したものを焼成する。焼成条件は、 $1000\sim 1600^\circ\text{C}$ である。好ましくは、 $1200\sim 1500^\circ\text{C}$ 、より好ましくは、 $1250\sim 1450^\circ\text{C}$ である。 $1000^\circ\text{C}$ 未満では、 $\text{La}_2\text{O}_3$ の反応性が低く、 $\text{LaInO}_3$ が生成しない場合がある。 $1600^\circ\text{C}$ 超では、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の昇華や熱分解が起こり組成が変化したり、生成した $\text{LaInO}_3$ が分解したりする場合がある。

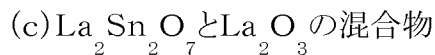
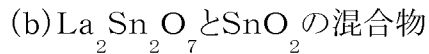
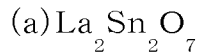
本発明では、焼結体が $\text{LaInO}_3$ を含有するが、この形態の酸化物は、上記の焼結によって形成することができる。生成される $\text{LaInO}_3$ の粒径は、EPMAのマッピングにより測定することができる。 $\text{LaInO}_3$ の粒径は $10\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下がよい。 $10\mu\text{m}$ 超の $\text{LaInO}_3$ の粒子が存在する場合、粒子周辺の導電性の差により異常放電を起こす場合がある。 $10\mu\text{m}$ 以下では、これら異常放電が抑えられ、安定したスパッタリングができるようになる。

[0017] 本発明の酸化物ターゲットの第二の態様は、スズ(Sn)及びランタン(La)を含有する酸化物の焼結体からなるターゲットであって、 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ で表される酸化物を含有

することを特徴とする(ターゲットII)。

このターゲットIIを用いた場合、単に $\text{SnO}_2$ 及び $\text{La}_2\text{O}_3$ からなるターゲットの場合に比べ、ターゲット表面の黒化がなくスパッタリング中の異常放電もなく安定したスパッタリング状態が保たれる。

[0018] ターゲットIIIは、 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ で表される形態の酸化物を含んでいるものであり、ターゲットを構成する酸化物の好ましい例としては、以下のものが挙げられる。



上記のうち、(b)の焼結体が好ましい。

[0019] このターゲットにおいて、LaとSnの合計に占めるLaの割合(原子比:  $\text{La}/(\text{La}+\text{Sn})$ )は、好ましくは0.001~0.5であり、より好ましくは0.01~0.2、特に好ましくは、0.01~0.15である。0.001未満では、Laの添加効果が得られないおそれがあり、0.5を超えると、 $\text{La}_2\text{O}_3$ が単独で存在するようになり、ターゲット中に絶縁性の粒子が存在することになり、スパッタリング時に異常放電等の問題を起こす場合がある。

[0020] 上記のLaとSnの原子比は焼結前のスズ化合物とランタン化合物の混合比を調整することにより制御できる。焼結前に混合比により、化学量論比率に見合うスズ化合物とランタン化合物からなる $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の酸化物が生成し、残りのスズ化合物が結晶性物質又は非晶質物質等として存在するものと推定される。

[0021] ターゲットIIの製造方法としては、例えば、原料物質としてスズ原子を含む化合物とランタン原子を含む化合物を使用して、これらの混合物を焼結する方法が挙げられる。

スズ原子を含む化合物としては、酸化スズ(酸化第一スズ、酸化第二スズ)、メタスズ酸、等が挙げられる。好ましくは、酸化スズ(酸化第二スズ)である。

上記の出発原料は、ビーズミル等により粉碎混合することが好ましい。これにより、原料を均一に混合でき、また、原料の粒径を小さくできる。

原料の平均粒径は、最大でも $3\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $0.8\mu\text{m}$ 以下である。 $3\mu\text{m}$ 超になると、例えば、 $\text{La}_2\text{O}_3$ がそのままターゲット中に絶縁

性の粒子として存在するので、異常放電の原因となる場合がある。 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の生成は、X線回折により確認できる。

[0022] 原料粉体を所定の形状に成形したものを焼成する。焼成条件は、1000～1600℃である。好ましくは、1200～1500℃、より好ましくは、1250～1450℃である。1000℃未満では、 $\text{La}_2\text{O}_3$ の反応性が低く、 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の生成が見られない場合がある。1600℃超では、 $\text{La}_2\text{O}_3$ の昇華や熱分解が起こり組成が変化したり、生成した $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ が分解したりする場合がある。

本発明では、焼結体が $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ を含有するが、この形態の酸化物は、上記の焼結によって形成することができる。生成される $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の粒径は、EPMAのマッピングにより測定することができる。 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の粒径は、10 μm以下であり、好ましくは5 μm以下がよい。10 μm超の $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の粒子が存在する場合、粒子周辺の導電性の差により異常放電を起こしたりする場合がある。10 μm以下では、これら異常放電が抑えられ、安定したスパッタリングができるようになる。

[0023] 本発明の酸化物ターゲットの第三の態様は、インジウム(In)、スズ(Sn)及びランタン(La)を含有する酸化物の焼結体からなるターゲットであって、 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 及び/又は $\text{LaInO}_3$ で表される酸化物を含有することを特徴とする(ターゲットIII)。

このターゲットIIIを用いた場合、単に $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 及び $\text{La}_2\text{O}_3$ からなるターゲットの場合に比べ、ターゲットの導電性が高く、また、ターゲット表面の黒化がなくスパッタリング中の異常放電もなく安定したスパッタリング状態が保たれる。

[0024] ターゲットIIIは、 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 及び/又は $\text{LaInO}_3$ で表される形態の酸化物を含んでいるものであり、ターゲットを構成する酸化物の好ましい例としては、以下のものが挙げられる。

(a)  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ の混合物

(b)  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}_2$ の混合物

(c)  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と $\text{LaInO}_3$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ の混合物

(d)  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と $\text{LaInO}_3$ と $\text{SnO}_2$ の混合物

上記のうち、(a)、(b)又は(c)からなる焼結体が好ましい。

[0025] このターゲットにおいて、Laの原子比(La/(La+In+Sn))は、好ましくは0.001

～0.5であり、より好ましくは0.01～0.3、特に好ましくは0.01～0.25である。0.001未満では、Laの添加効果が得られないおそれがあり、0.5を超えると、 $\text{La}_2\text{O}_3$ が単独で存在するようになり、ターゲットの強度が小さくなりすぎて、スパッタリング時の熱による応力により割れを発生する場合がある。また、ターゲット自体の強度が低下し、ターゲット製造工程中で割れる等の問題が発生する場合もある。

[0026] また、ターゲットにおけるLaとSnの含有量の比(原子比)は、下記式の関係を満たすことが好ましい。

$$\text{La} / (\text{La} + \text{In} + \text{Sn} = \text{全カチオン金属元素}) < \text{Sn} / (\text{La} + \text{In} + \text{Sn})$$

これは、LaとSnは反応しやすいため、 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ が生成しやすいことによる。即ち、LaがSnより過剰に存在する場合は、Snのほぼ全てがLaにより消費されることから、主に $\text{LaInO}_3$ が生成される。その結果、 $\text{In}_2\text{O}_3$ へのSnのドーピング量が減少するため、ターゲットのバルク抵抗が上昇する場合がある。

一方、上記式を満たすようにLaの含有量をSnの含有量より少なくした場合、LaはSnにより消費されるが、過剰のSnは $\text{In}_2\text{O}_3$ にドーピングされる。これにより、ターゲットの抵抗値は小さくなり、安定したスパッタリングの状態が保てるようになる。

[0027] 尚、Snの含有量[原子比： $\text{Sn} / (\text{La} + \text{In} + \text{Sn})$ ]は、上述した関係を満たし、かつ、0.03～0.45の範囲が好ましく、特に0.05～0.3の範囲が好ましい。

[0028] 上記のLa、In及びSnの原子比は、焼結前のインジウム化合物とスズ化合物とランタン化合物の混合比を調整することにより得られる。焼結前に混合比により、化学量論比率に見合うスズ化合物とランタン化合物からなる $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 化合物が生成し、インジウム化合物とランタン化合物からなる $\text{LaInO}_3$ 化合物を生成し、残りのインジウム化合物とスズ化合物が結晶性物質又は非晶質物質等として存在するものと推定される。

[0029] ターゲットIIIの製造方法としては、例えば、原料物質としてインジウム原子を含む化合物、スズ原子を含む化合物及びランタン原子を含む化合物を使用して、これらの混合物を焼結する方法が挙げられる。

インジウム原子を含む化合物、スズ原子を含む化合物及びランタン原子を含む化合物の具体例は、上述したターゲットI又はIIと同様である。

[0030] 原料粉末を所定の形状に成形したものを焼成する。焼成条件は、1000～1600℃である。好ましくは1200～1500℃、より好ましくは1250～1450℃である。1000℃未満では、 $\text{La}_2\text{O}_3$ の反応性が低く、 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の生成や $\text{LaInO}_3$ の生成が見られない場合がある。1600℃超では、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の昇華や熱分解が起こり組成が変化したり、生成した $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{LaInO}_3$ が分解したりする場合がある。

本発明では、焼結体が $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 及び／又は $\text{LaInO}_3$ を含有するが、この形態の酸化物は、焼結反応(熱反応)によって、形成することができる。

[0031] 本発明のターゲットを構成する焼結体はスパッタリング中の黒化が少なく、導電性が高い。具体的には、焼結体のバルク抵抗を1Ωcm以下にすることができる。さらに、0.1Ωcm以下も可能である。本発明においては、特に、 $\text{La}/(\text{La}+\text{Sn}+\text{In}) < \text{Sn}/(\text{La}+\text{Sn}+\text{In})$ の組成にすることによりバルク抵抗を小さくすることができる。

[0032] [ガドリニウム(Gd)]

本発明の酸化物ターゲットは、インジウム(In)、スズ(Sn)及びガドリニウム(Gd)を含有する酸化物の焼結体からなるターゲットであって、 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 及び／又は $\text{GdInO}_3$ で表される酸化物を含有することを特徴とする(ターゲットIII)。

このターゲットを用いた場合、単に $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 及び $\text{Gd}_2\text{O}_3$ からなるターゲットの場合に比べ、ターゲットの導電性が高く、また、ターゲット表面の黒化がなくスパッタリング中の異常放電もなく安定したスパッタリング状態が保たれる。

[0033] 本発明のターゲットは、 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 及び／又は $\text{GdInO}_3$ で表される形態の酸化物を含んでいるものであり、ターゲットを構成する酸化物の好ましい例としては、以下のものが挙げられる。

(a)  $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ の混合物

(b)  $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}_2$ の混合物

(c)  $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と $\text{GdInO}_3$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ の混合物

(d)  $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と $\text{GdInO}_3$ と $\text{SnO}_2$ の混合物

上記のうち、(a)、(b)又は(c)からなる焼結体が好ましい。

[0034] このターゲットにおいて、Gdの原子比( $\text{Gd}/(\text{Gd}+\text{In}+\text{Sn})$ )は、好ましくは0.001～0.5であり、より好ましくは0.01～0.3、特に好ましくは0.01～0.25である。0

. 001未満では、Gdの添加効果が得られないおそれがあり、0.5を超えると、 $Gd_2O_3$ が単独で存在するようになり、ターゲットの強度が小さくなりすぎて、スパッタリング時の熱による応力により割れを発生する場合がある。また、ターゲット自体の強度が低下し、ターゲット製造工程中で割れる等の問題が発生する場合もある。

[0035] また、ターゲットにおけるGdとSnの含有量の比(原子比)は、下記式の関係を満たすことが好ましい。

$$Sn / (Gd + In + Sn = \text{全カチオン金属元素}) > Gd / (Gd + In + Sn)$$

これは、GdとSnは反応しやすいため、 $Gd_2Sn_2O_7$ が生成しやすいことによる。即ち、GdがSnより過剰に存在する場合は、Snのほぼ全てがGdにより消費されることから、主に $GdInO_3$ が生成される。その結果、 $In_2O_3$ へのSnのドーピング量が減少するため、ターゲットのバルク抵抗が上昇する場合がある。

一方、上記式を満たすようにGdの含有量をSnの含有量より少なくした場合、GdはSnにより消費されるが、過剰のSnは $In_2O_3$ にドーピングされる。これにより、ターゲットの抵抗値は小さくなり、安定したスパッタリングの状態が保てるようになる。

[0036] 尚、Snの含有量[原子比:  $Sn / (Gd + In + Sn)$ ]は、上述した関係を満たし、かつ、0.03~0.45の範囲が好ましく、特に0.05~0.4の範囲が好ましい。

[0037] 上記のGd、In及びSnの原子比は、焼結前のインジウム化合物とスズ化合物とガドリニウム化合物の混合比を調整することにより得られる。焼結前に混合比により、化学量論比率に見合うスズ化合物とガドリニウム化合物からなる $Gd_2Sn_2O_7$ 化合物が生成し、インジウム化合物とガドリニウム化合物からなる $GdInO_3$ 化合物を生成し、残りのインジウム化合物とスズ化合物が結晶性物質又は非晶質物質等として存在するものと推定される。

[0038] ターゲットの製造方法としては、例えば、原料物質としてインジウム原子を含む化合物、スズ原子を含む化合物及びガドリニウム原子を含む化合物を使用して、これらの混合物を焼結する方法が挙げられる。

インジウム原子を含む化合物としては、酸化インジウム、水酸化インジウム等が挙げられる。好ましくは、酸化インジウムである。

ガドリニウム原子を含む化合物としては、酸化ガドリニウム、水酸化ガドリニウム等が

挙げられる。好ましくは、酸化ガドリニウムである。

スズ原子を含む化合物としては、酸化スズ(酸化第一スズ、酸化第二スズ)、メタスズ酸、等が挙げられる。好ましくは、酸化スズ(酸化第二スズ)である。

[0039] 上記の出発原料は、ビーズミル等により粉碎混合することが好ましい。これにより、原料を均一に混合でき、また、原料の粒径を小さくできる。

原料の平均粒径は、最大でも $3\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $0.8\mu\text{m}$ 以下である。 $3\mu\text{m}$ 超になると、例えば、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ がそのままターゲット中に絶縁性の粒子として存在するので、異常放電の原因となる場合がある。 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の生成は、X線回折により確認できる。

[0040] 原料粉体を所定の形状に成形したものを焼成する。焼成条件は、 $1000\sim 1600^\circ\text{C}$ である。好ましくは $1200\sim 1500^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $1250\sim 1450^\circ\text{C}$ である。 $1000^\circ\text{C}$ 未満では、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ の反応性が低く、 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の生成や $\text{GdInO}_3$ の生成が見られない場合がある。 $1600^\circ\text{C}$ 超では、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の昇華や熱分解が起こり組成が変化したり、生成した $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{GdInO}_3$ が分解したりする場合がある。

本発明では、焼結体が $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 及び/又は $\text{GdInO}_3$ を含有するが、この形態の酸化物は、焼結反応(熱反応)によって、形成することができる。

[0041] 本発明のターゲットを構成する焼結体はスパッタリング中の黒化が少なく、導電性が高い。具体的には、焼結体のバルク抵抗を $1\Omega\text{cm}$ 以下にすることができる。さらに、 $0.1\Omega\text{cm}$ 以下も可能である。本発明においては、特に、 $\text{Gd}/(\text{Gd}+\text{Sn}+\text{In}) < \text{Sn}/(\text{Gd}+\text{Sn}+\text{In})$ の組成にすることによりバルク抵抗を小さくすることができる。

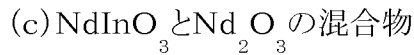
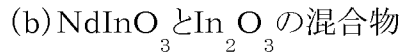
[0042] [ネオジウム(Nd)]

本発明の酸化物ターゲットの第一の態様は、インジウム(In)及びネオジウム(Nd)を含有する酸化物の焼結体からなるターゲットであって、 $\text{NdInO}_3$ で表される酸化物を含有することを特徴とする(ターゲットI)。

このターゲットIを用いた場合、単に $\text{In}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Nd}_2\text{O}_3$ からなるターゲットの場合に比べ、ターゲットの導電性が高く、また、ターゲット表面の黒化が少なくスパッタリング中の異常放電もなく安定したスパッタリング状態が保たれる。これにより、ITO膜と同等の光透過率を有する透明導電膜や、酸化インジウム・酸化亜鉛からなる酸化物半導

体膜と同等の光透過性を有する酸化物半導体膜が安定して得られる。

[0043] ターゲットIは、 $\text{NdInO}_3$  で表される形態の酸化物を含んでいるものであり、ターゲットを構成する焼結体の好ましい例としては、以下のものが挙げられる。



これらのうち、(b)の焼結体が好ましい。

[0044] このターゲットにおいて、NdとInの合計に占めるNdの割合(原子比:  $\text{Nd}/(\text{Nd}+\text{In})$ )は、好ましくは0.001~0.5、より好ましくは、0.01~0.2、特に好ましくは、0.01~0.15である。0.001未満では、Nd原子の添加効果が得られなくなるおそれがあり、0.5を超えると、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  が単独で存在するようになり、ターゲット中に絶縁物である $\text{Nd}_2\text{O}_3$  が粒状に存在するようになり抵抗値が大きくなりすぎて、スパッタリング時に異常放電等の問題を起こす場合がある。また、ターゲット自体の強度が低下し、ターゲット製造工程の中の焼結工程で割れたり、変形したりする問題がある。

[0045] ターゲットにおけるNdとInの原子比は、焼結前の原料であるインジウム化合物とネオジウム化合物の混合比を調整することにより制御できる。焼結前の混合比により、化学量論比率に見合うインジウム化合物とネオジウム化合物からなる $\text{NdInO}_3$  等のネオジウム・インジウム化合物が生成し、残りのインジウム化合物が結晶性物質又は非晶質物質等として存在するものと推定される。

[0046] ターゲットIの製造方法としては、例えば、原料物質としてインジウム原子を含む化合物とネオジウム原子を含む化合物を使用して、これらの混合物を焼結する方法が挙げられる。

インジウム原子を含む化合物としては、酸化インジウム、水酸化インジウム等が挙げられる。好ましくは、酸化インジウムである。

ネオジウム原子を含む化合物としては、酸化ネオジウム、炭酸ネオジウム、塩化ネオジウム、硝酸ネオジウム、硫酸ネオジウム等が挙げられる。好ましくは、酸化ネオジウムである。

[0047] 上記の出発原料は、ビーズミル等により粉碎混合することが好ましい。これにより、

原料を均一に混合でき、また、原料の粒径を小さくできる。

原料の平均粒径は、最大でも $3\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $0.8\mu\text{m}$ 以下である。 $3\mu\text{m}$ 超になると、例えば、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ がそのままターゲット中に絶縁性の粒子として存在するので、異常放電の原因となる場合がある。 $\text{NdInO}_3$ の生成は、X線回折により確認できる。

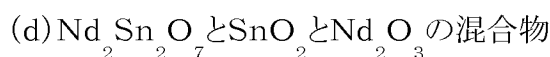
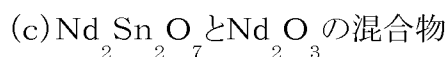
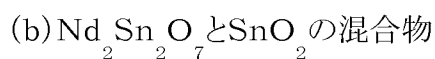
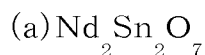
原料粉末を所定の形状に成形したものを焼成する。焼成条件は、 $1000\sim 1600^\circ\text{C}$ である。好ましくは、 $1200\sim 1500^\circ\text{C}$ 、より好ましくは、 $1250\sim 1450^\circ\text{C}$ である。 $1000^\circ\text{C}$ 未満では、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ の反応性が低く、 $\text{NdInO}_3$ が生成しない場合がある。 $1600^\circ\text{C}$ 超では、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の昇華や熱分解が起こり組成が変化したり、生成した $\text{NdInO}_3$ が分解したりする場合がある。

本発明では、焼結体が $\text{NdInO}_3$ を含有するが、この形態の酸化物は、上記の焼結によって形成することができる。生成される $\text{NdInO}_3$ の粒径は、EPMAのマッピングにより測定することができる。 $\text{NdInO}_3$ の粒径は $10\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下がよい。 $10\mu\text{m}$ 超の $\text{NdInO}_3$ の粒子が存在する場合、粒子周辺の導電性の差により異常放電を起こす場合がある。 $10\mu\text{m}$ 以下では、これら異常放電が抑えられ、安定したスパッタリングができるようになる。

[0048] 本発明の酸化物ターゲットの第二の態様は、スズ(Sn)及びネオジウム(Nd)を含有する酸化物の焼結体からなるターゲットであって、 $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ で表される酸化物を含有することを特徴とする(ターゲットII)。

このターゲットIIを用いた場合、単に $\text{SnO}_2$ 及び $\text{Nd}_2\text{O}_3$ からなるターゲットの場合に比べ、スパッタリング中の異常放電もなくターゲット表面の黒化がなく安定したスパッタリング状態が保たれる。

[0049] ターゲットIIIは、 $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ で表される形態の酸化物を含んでいるものであり、ターゲットを構成する焼結体の好ましい例としては、以下のものが挙げられる。



上記のうち、(b)の焼結体が好ましい。

[0050] このターゲットにおいて、NdとSnの合計に占めるNdの割合(原子比:Nd/(Nd+Sn))は、好ましくは0.001~0.5であり、より好ましくは0.01~0.2、特に好ましくは、0.01~0.15である。0.001未満では、Ndの添加効果が得られないおそれがあり、0.5を超えると、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が単独で存在するようになり、ターゲットの抵抗値が大きくなりすぎて、スパッタリング時に異常放電等の問題を起こす場合がある。尚、そのような場合には、RFスパッタリング法を採用することにより、異常放電を抑えることができる場合がある。

[0051] 上記のNdとSnの原子比は焼結前のスズ化合物とネオジウム化合物の混合比を調整することにより制御できる。焼結前に混合比により、化学量論比率に見合うスズ化合物とネオジウム化合物からなるNd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の酸化物が生成し、残りのスズ化合物が結晶性物質又は非晶質物質等として存在するものと推定される。

[0052] ターゲットIIの製造方法としては、例えば、原料物質としてスズ原子を含む化合物とネオジウム原子を含む化合物を使用して、これらの混合物を焼結する方法が挙げられる。

スズ原子を含む化合物としては、酸化スズ(酸化第一スズ、酸化第二スズ)、メタスズ酸等が挙げられる。好ましくは、酸化スズ(酸化第二スズ)である。

ネオジウム原子を含む化合物は、上述したターゲットIと同様である。

[0053] 上記の出発原料は、ビーズミル等により粉碎混合することが好ましい。これにより、原料を均一に混合でき、また、原料の粒径を小さくできる。

原料の平均粒径は、最大でも3μm以下、好ましくは1μm以下、より好ましくは、0.8μm以下である。3μm超になると、例えばNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がそのままターゲット中に絶縁性の粒子として存在するので、異常放電の原因となる場合がある。Nd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の生成は、X線回折により確認できる。

[0054] 原料粉体を所定の形状に成形したものを焼成する。焼成条件は、1000~1600°Cである。好ましくは、1200~1500°C、より好ましくは、1250~1450°Cである。1000°C未満では、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の反応性が低く、Nd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の生成が見られない場合がある。1600°C超では、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の昇華や熱分解が起こり組成が変化したり、生成したNd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

$O_7$  が分解したりする場合がある。

本発明では、焼結体が  $Nd_2 Sn_2 O_7$  を含有するが、この形態の酸化物は、上記の焼結によって形成することができる。生成される  $Nd_2 Sn_2 O_7$  の粒径は、EPMAのマッピングにより測定することができる。 $Nd_2 Sn_2 O_7$  の粒径は、 $10 \mu m$  以下であり、好ましくは  $5 \mu m$  以下がよい。 $10 \mu m$  超の  $Nd_2 Sn_2 O_7$  の粒子が存在する場合、粒子周辺の導電性の差により異常放電を起こしたりする場合がある。 $10 \mu m$  以下では、これら異常放電が抑えられ、安定したスパッタリングができるようになる。

[0055] 本発明の酸化物ターゲットの第三の態様は、インジウム(In)、スズ(Sn)及びネオジウム(Nd)を含有する酸化物の焼結体からなるターゲットであって、 $Nd_2 Sn_2 O_7$  及び/又は  $NdInO_3$  で表される酸化物を含有することを特徴とする(ターゲットIII)。

このターゲットIIIを用いた場合、単に  $In_2 O_3$ 、 $SnO_2$  及び  $Nd_2 O_3$  からなるターゲットの場合に比べ、ターゲットの導電性が高く、また、スパッタリング中の異常放電もなく、さらにターゲット表面の黒化がなく安定したスパッタリング状態が保たれる。

[0056] ターゲットIIIは、 $Nd_2 Sn_2 O_7$  及び/又は  $NdInO_3$  で表される形態の酸化物を含んでいるものであり、ターゲットを構成する焼結体の好ましい例としては、以下のものが挙げられる。

(a)  $Nd_2 Sn_2 O_7$  と  $In_2 O_3$  の混合物

(b)  $Nd_2 Sn_2 O_7$  と  $In_2 O_3$  と  $SnO_2$  の混合物

(c)  $Nd_2 Sn_2 O_7$  と  $NdInO_3$  と  $In_2 O_3$  の混合物

(d)  $Nd_2 Sn_2 O_7$  と  $NdInO_3$  と  $SnO_2$  の混合物

上記のうち、(a)、(b)又は(c)からなる焼結体が好ましい。より好ましくは、(a)からなる焼結体である。

[0057] このターゲットにおいて、Ndの原子比( $Nd / (Nd + In + Sn)$ )は、好ましくは0.001~0.5であり、より好ましくは0.01~0.2、特に好ましくは0.01~0.15である。0.001未満では、Ndの添加効果が得られないおそれがあり、0.5を超えると、 $Nd_2 O_3$  が単独で存在するようになり、ターゲットの抵抗値が大きくなりすぎて、スパッタリング時に異常放電等の問題を起こす場合がある。また、ターゲット自体の強度が低下し、スパッタリング時にターゲットが割れる等の問題が発生する場合もある。

[0058] また、全カチオン金属元素に対するSnの含有量[Sn/(全カチオン金属):原子比]が、全カチオン金属元素に対するNdの含有量[Nd/(全カチオン金属):原子比]より多いことが好ましい。即ち、下記式の関係を満たすことが好ましい。

$$\text{Nd}/(\text{全カチオン金属元素}) < \text{Sn}/(\text{全カチオン金属元素})$$

これは、NdとSnは反応しやすいため、 $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ が生成しやすいことによる。即ち、NdがSnより過剰に存在する場合は、Snのほぼ全てがNdにより消費されることから、主に $\text{NdInO}_3$ が生成される。その結果、 $\text{In}_2\text{O}_3$ へのSnのドーピング量が減少するため、ターゲットのバルク抵抗が上昇する場合がある。

一方、上記式を満たすようにNdの含有量をSnの含有量より少なくした場合、NdはSnにより消費されるが、過剰のSnは $\text{In}_2\text{O}_3$ にドーピングされる。これにより、ターゲットの抵抗値は小さくなり、安定したスパッタリングの状態が保てるようになる。

[0059] 尚、Snの含有量[原子比:Sn/(Nd+In+Sn)]は、上述した関係を満たし、かつ、0.03~0.45の範囲が好ましく、特に0.05~0.3の範囲が好ましい。

[0060] 上記のNd、In及びSnの原子比は、焼結前のインジウム化合物とスズ化合物とネオジウム化合物の混合比を調整することにより得られる。焼結前に混合比により、化学量論比率に見合うスズ化合物とネオジウム化合物からなる $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 等のネオジウム・スズ化合物が生成し、インジウム化合物とネオジウム化合物からなる $\text{NdInO}_3$ 化合物を生成し、残りのインジウム化合物とスズ化合物が結晶性物質又は非晶質物質等として存在するものと推定される。

[0061] ターゲットIIIの製造方法としては、例えば、原料物質としてインジウム原子を含む化合物、スズ原子を含む化合物及びネオジウム原子を含む化合物を使用して、これらの混合物を焼結する方法が挙げられる。

インジウム原子を含む化合物、スズ原子を含む化合物及びネオジウム原子を含む化合物の具体例は、上述したターゲットI又はIIと同様である。

[0062] 原料粉体を所定の形状に成形したものを焼成する。焼成条件は、1000~1600°Cである。好ましくは、1200~1500°C、より好ましくは、1250~1450°Cである。1000°C未満では、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ の反応性が低く、 $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の生成や $\text{NdInO}_3$ の生成が見られない場合がある。1600°C超では、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の昇華や熱分解が起こり組成が変化したり、

生成した $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{NdInO}_3$ が分解したりする場合がある。

本発明では、焼結体が $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 及び／又は $\text{NdInO}_3$ を含有するが、この形態の酸化物は、焼結反応(熱反応)によって、形成することができる。

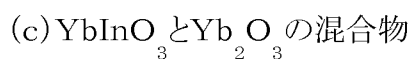
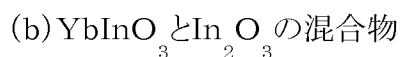
[0063] 本発明のターゲットを構成する焼結体は導電性が高い。特に上述したターゲットI及びターゲットIIIは高い導電性を有する。具体的に、ターゲットI及びターゲットIIIでは、バルク抵抗を $5\ \Omega\text{cm}$ 以下にすることができる。さらに、 $1\ \Omega\text{cm}$ 以下も可能である。本発明においては、特に、本発明においては、特に、 $\text{Nd}/(\text{Nd}+\text{Sn}+\text{In}) < \text{Sn}/(\text{Nd}+\text{Sn}+\text{In})$ の組成にすることによりバルク抵抗を小さくすることができる。

[0064] [イッテルビウム(Yb)]

本発明の酸化物ターゲットの第一の態様は、インジウム(In)及びイッテルビウム(Yb)を含有する酸化物の焼結体からなるターゲットであって、 $\text{YbInO}_3$ で表される酸化物を含有することを特徴とする(ターゲットI)。

このターゲットIを用いた場合、単に $\text{In}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Yb}_2\text{O}_3$ からなるターゲットの場合に比べ、ターゲットの導電性が高く、また、ターゲット表面の黒化が少なくスパッタリング中の異常放電もなく安定したスパッタリング状態が保たれる。これにより、ITO膜と同等の光透過率を有する透明導電膜や、酸化インジウム・酸化亜鉛からなる酸化物半導体膜と同等の光透過性を有する酸化物半導体膜が安定して得られる。

[0065] ターゲットIは、 $\text{YbInO}_3$ で表される形態の酸化物を含んでいるものであり、ターゲットを構成する焼結体の好ましい例としては、以下のものが挙げられる。



これらのうち、(a)、(b)の焼結体が好ましい。この場合、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ が単独で存在することがなく、スパッタリング中の異常放電を抑えることが出来る。(c)の場合、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ が単独で存在するようになり、異常放電を発生する場合がある。

[0066] このターゲットにおいて、YbとInの合計に占めるYbの割合(原子比: $\text{Yb}/(\text{Yb}+\text{In})$ )は、好ましくは $0.001\sim 0.5$ 、より好ましくは、 $0.01\sim 0.2$ 、特に好ましくは、 $0.01\sim 0.15$ である。 $0.001$ 未満では、Yb原子の添加効果が得られなくなるおそれがある。

あり、0.5を超えると、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ が単独で存在するようになり、ターゲット中に絶縁物である $\text{Yb}_2\text{O}_3$ が粒状に存在するようになり、ターゲットの抵抗値が大きくなりすぎて、スパッタリング時に異常放電等の問題を起こす場合がある。また、ターゲット自体の強度が低下し、ターゲット製造工程の中の焼結工程で割れたり、変形したりする問題がある。

[0067] ターゲットにおけるYbとInの原子比は、焼結前の原料であるインジウム化合物とイッテルビウム化合物の混合比を調整することにより制御できる。焼結前の混合比により、化学量論比率に見合うインジウム化合物とイッテルビウム化合物からなる $\text{YbInO}_3$ 等のイッテルビウム・インジウム化合物が生成し、残りのインジウム化合物が結晶性物質又は非晶質物質等として存在するものと推定される。

[0068] ターゲットIの製造方法としては、例えば、原料物質としてインジウム原子を含む化合物とイッテルビウム原子を含む化合物を使用して、これらの混合物を焼結する方法が挙げられる。

インジウム原子を含む化合物としては、酸化インジウム、水酸化インジウム等が挙げられる。好ましくは、酸化インジウムである。

イッテルビウム原子を含む化合物としては、酸化イッテルビウム、硝酸イッテルビウム等が挙げられる。好ましくは、酸化イッテルビウムである。

[0069] 上記の出発原料は、ビーズミル等により粉碎混合することが好ましい。これにより、原料を均一に混合でき、また、原料の粒径を小さくできる。

原料の平均粒径は、 $3\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $0.8\mu\text{m}$ 以下である。 $3\mu\text{m}$ 超になると、例えば、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ がそのままターゲット中に絶縁性の粒子として存在するので、異常放電の原因となる場合がある。 $\text{YbInO}_3$ の生成は、X線回折により確認できる。

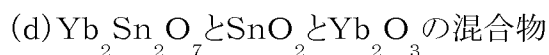
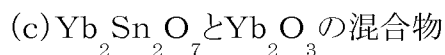
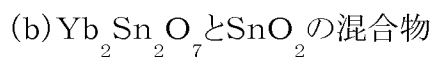
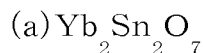
原料粉体を所定の形状に成形したものを焼成する。焼成条件は、 $1000\sim 1600^\circ\text{C}$ である。好ましくは、 $1200\sim 1500^\circ\text{C}$ 、より好ましくは、 $1250\sim 1450^\circ\text{C}$ である。 $1000^\circ\text{C}$ 未満では、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ の反応性が低く、 $\text{YbInO}_3$ が生成しない場合がある。 $1600^\circ\text{C}$ 超では、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の昇華や熱分解が起こり組成が変化したり、生成した $\text{YbInO}_3$ が分解したりする場合がある。

本発明では、焼結体が $\text{YbInO}_3$ を含有するが、この形態の酸化物は、上記の焼結によって形成することができる。生成される $\text{YbInO}_3$ の粒径は、EPMAのマッピングにより測定することができる。 $\text{YbInO}_3$ の粒径は $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以下がよい。 $10\ \mu\text{m}$ 超の $\text{YbInO}_3$ の粒子が存在する場合、粒子周辺の導電性の差により異常放電を起こす場合がある。 $10\ \mu\text{m}$ 以下では異常放電が抑えられ、安定したスパッタリングができるようになる。

[0070] 本発明の酸化物ターゲットの第二の態様は、スズ(Sn)及びイッテルビウム(Yb)を含有する酸化物の焼結体からなるターゲットであって、 $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ で表される酸化物を含有することを特徴とする(ターゲットII)。

このターゲットIIを用いた場合、単に $\text{SnO}_2$ 及び $\text{Yb}_2\text{O}_3$ からなるターゲットの場合に比べ、ターゲット表面の黒化がなくスパッタリング中の異常放電もなく安定したスパッタリング状態が保たれる。

[0071] ターゲットIIIは、 $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ で表される形態の酸化物を含んでいるものであり、ターゲットを構成する焼結体の好ましい例としては、以下のものが挙げられる。



上記のうち、(b)の焼結体が好ましい。

[0072] このターゲットにおいて、YbとSnの合計に占めるYbの割合(原子比:  $\text{Yb}/(\text{Yb} + \text{Sn})$ )は、好ましくは $0.001 \sim 0.5$ であり、より好ましくは $0.01 \sim 0.2$ 、特に好ましくは、 $0.01 \sim 0.15$ である。 $0.001$ 未満では、Ybの添加効果が得られないおそれがあり、 $0.5$ を超えると、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ が単独で存在するようになり、ターゲットの抵抗値が大きくなりすぎて、スパッタリング時に異常放電等の問題を起こす場合がある。

[0073] 上記のYbとSnの原子比は焼結前のスズ化合物とイッテルビウム化合物の混合比を調整することにより制御できる。焼結前に混合比により、化学量論比率に見合うスズ化合物とイッテルビウム化合物からなる $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 等のイッテルビウム・スズの酸化物が生成し、残りのスズ化合物が結晶性物質又は非晶質物質等として存在するものと

推定される。

[0074] ターゲットIIの製造方法としては、例えば、原料物質としてスズ原子を含む化合物とイッテルビウム原子を含む化合物を使用して、これらの混合物を焼結する方法が挙げられる。

スズ原子を含む化合物としては、酸化スズ(酸化第一スズ、酸化第二スズ)、メタスズ酸等が挙げられる。好ましくは、酸化スズ(酸化第二スズ)である。

イッテルビウム原子を含む化合物は、上述したターゲットIと同様である。

[0075] 上記の出発原料は、ビーズミル等により粉碎混合することが好ましい。これにより、原料を均一に混合でき、また、原料の粒径を小さくできる。

原料の平均粒径は、 $3\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $0.8\mu\text{m}$ 以下である。 $3\mu\text{m}$ 超になると、例えば $\text{Yb}_2\text{O}_3$ がそのままターゲット中に絶縁性の粒子として存在するので、異常放電の原因となる場合がある。 $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の生成は、X線回折により確認できる。

[0076] 原料粉体を所定の形状に成形したものを焼成する。焼成条件は、 $1000\sim 1600^\circ\text{C}$ である。好ましくは、 $1200\sim 1500^\circ\text{C}$ 、より好ましくは、 $1250\sim 1450^\circ\text{C}$ である。 $1000^\circ\text{C}$ 未満では、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ の反応性が低く、 $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の生成が見られない場合がある。 $1600^\circ\text{C}$ 超では、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ の昇華や熱分解が起こり組成が変化したり、生成した $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ が分解したりする場合がある。

本発明では、焼結体が $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ を含有するが、この形態の酸化物は、上記の焼結によって形成することができる。生成される $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の粒径は、EPMAのマッピングにより測定することができる。 $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の粒径は、 $10\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下がよい。 $10\mu\text{m}$ 超の $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の粒子が存在する場合、粒子周辺の導電性の差により異常放電を起こしたりする場合がある。 $10\mu\text{m}$ 以下では異常放電が抑えられ、安定したスパッタリングができるようになる。

[0077] 本発明の酸化物ターゲットの第三の態様は、インジウム(In)、スズ(Sn)及びイッテルビウム(Yb)を含有する酸化物の焼結体からなるターゲットであって、 $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ で表される酸化物を含有することを特徴とする(ターゲットIII)。

このターゲットIIIを用いた場合、単に $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 及び $\text{Yb}_2\text{O}_3$ からなるターゲットの

場合に比べ、ターゲットの導電性が高く、また、スパッタリング中の異常放電もなく、さらにターゲット表面の黒化がなく安定したスパッタリング状態が保たれる。

[0078] ターゲットIIIは、 $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ で表される形態の酸化物を含んでいるものであり、ターゲットを構成する焼結体の好ましい例としては、以下のものが挙げられる。

(a)  $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ の混合物

(b)  $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}_2$ の混合物

(c)  $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と $\text{YbInO}_3$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ の混合物

(d)  $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と $\text{YbInO}_3$ と $\text{SnO}_2$ の混合物

上記のうち、(a)又は(b)からなる焼結体が好ましい。

[0079] このターゲットにおいて、Ybの原子比( $\text{Yb}/(\text{Yb}+\text{In}+\text{Sn})$ )は、好ましくは0.001~0.5であり、より好ましくは0.01~0.2、特に好ましくは0.01~0.15である。0.001未満では、Ybの添加効果が得られないおそれがあり、0.5を超えると、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ が単独で存在するようになり、ターゲットの抵抗値が大きくなりすぎて、スパッタリング時に異常放電等の問題を起こす場合がある。また、ターゲット自体の強度が低下し、スパッタリング時にターゲットが割れる等の問題が発生する場合もある。

[0080] また、全カチオン金属元素に対するSnの含有量[ $\text{Sn}/(\text{全カチオン金属})$ :原子比]が、全カチオン金属元素に対するYbの含有量[ $\text{Yb}/(\text{全カチオン金属})$ :原子比]より多いことが好ましい。即ち、下記式の関係を満たすことが好ましい。

$$\text{Yb}/(\text{全カチオン金属元素}) < \text{Sn}/(\text{全カチオン金属元素})$$

これは、YbとSnは反応しやすいため、 $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ が生成しやすいことによる。即ち、YbがSnより過剰に存在する場合は、Snのほぼ全てがYbにより消費されることから、主に $\text{YbInO}_3$ が生成される。その結果、 $\text{In}_2\text{O}_3$ へのSnのドーピング量が減少するため、ターゲットのバルク抵抗が上昇する場合がある。

一方、上記式を満たすようにYbの含有量をSnの含有量より少なくした場合、YbはSnにより消費されるが、過剰のSnは $\text{In}_2\text{O}_3$ にドーピングされる。これにより、ターゲットの抵抗値は小さくなり、安定したスパッタリングの状態が保てるようになる。

[0081] 尚、Snの含有量[原子比: $\text{Sn}/(\text{Yb}+\text{In}+\text{Sn})$ ]は、上述した関係を満たし、かつ、0.03~0.45の範囲が好ましく、特に0.05~0.3の範囲が好ましい。

[0082] 上記のYb、In及びSnの原子比は、焼結前のインジウム化合物とスズ化合物とイッテルビウム化合物の混合比を調整することにより得られる。焼結前に混合比により、化学量論比率に見合うスズ化合物とイッテルビウム化合物からなる $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 等のイッテルビウム・スズ化合物が生成し、残りのインジウム化合物とスズ化合物が結晶性物質又は非晶質物質等として存在するものと推定される。

[0083] ターゲットIIIの製造方法としては、例えば、原料物質としてインジウム原子を含む化合物、スズ原子を含む化合物及びイッテルビウム原子を含む化合物を使用して、これらの混合物を焼結する方法が挙げられる。

インジウム原子を含む化合物、スズ原子を含む化合物及びイッテルビウム原子を含む化合物の具体例は、上述したターゲットI又はIIと同様である。

[0084] 原料粉体を所定の形状に成形したものを焼成する。焼成条件は、1000～1600℃である。好ましくは、1200～1500℃、より好ましくは、1250～1450℃である。1000℃未満では、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ の反応性が低く、 $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の生成が見られない場合がある。1600℃超では、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の昇華や熱分解が起こり組成が変化したり、生成した $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ が分解したりする場合がある。

本発明では、焼結体が $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ を含有するが、この形態の酸化物は、焼結反応(熱反応)によって、形成することができる。

生成される $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の粒径は、EPMAのマッピングにより測定することができる。 $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の粒径は、10 μm以下であり、好ましくは5 μm以下がよい。10 μm超の $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の粒子が存在する場合、粒子周辺の導電性の差により異常放電を起こしたりする場合がある。10 μm以下では異常放電が抑えられ、安定したスパッタリングができるようになる。

[0085] 本発明のターゲットを構成する焼結体は導電性が高い。具体的に、バルク抵抗を5 Ωcm以下にすることができる。さらに、1 Ωcm以下も可能である。本発明においては、特に、本発明においては、特に、 $\text{Yb}/(\text{Yb}+\text{Sn}+\text{In}) < \text{Sn}/(\text{Yb}+\text{Sn}+\text{In})$ の組成にすることによりバルク抵抗を小さくすることができる。

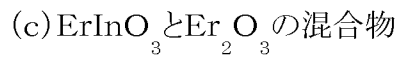
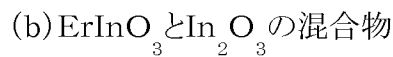
尚、異常放電等のトラブルを低減するために、バルク抵抗は2MΩcm未満であることが好ましい。

[0086] [エルビウム(Er)]

本発明の酸化物ターゲットの第一の態様は、インジウム(In)及びエルビウム(Er)を含有する酸化物の焼結体からなるターゲットであって、 $\text{ErInO}_3$  で表される酸化物を含有することを特徴とする(ターゲットI)。

このターゲットIを用いた場合、単に $\text{In}_2\text{O}_3$  及び $\text{Er}_2\text{O}_3$  からなるターゲットの場合に比べ、ターゲットの導電性が高く、また、ターゲット表面の黒化が少なくスパッタリング中の異常放電もなく安定したスパッタリング状態が保たれる。これにより、ITO膜と同等の光透過率を有する透明導電膜や、酸化インジウム・酸化亜鉛からなる酸化物半導体膜と同等の光透過性を有する酸化物半導体膜が安定して得られる。

[0087] ターゲットIは、 $\text{ErInO}_3$  で表される形態の酸化物を含んでいるものであり、ターゲットを構成する焼結体の好ましい例としては、以下のものが挙げられる。



これらのうち、(a)、(b)の焼結体が好ましい。この場合、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  が単独で存在することがなく、スパッタリング中の異常放電を抑えることが出来る。(c)の場合、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  が単独で存在するようになり、異常放電を発生する場合がある。

[0088] このターゲットにおいて、ErとInの合計に占めるErの割合(原子比:  $\text{Er}/(\text{Er}+\text{In})$ )は、好ましくは0.001~0.5、より好ましくは、0.01~0.2、特に好ましくは、0.01~0.15である。0.001未満では、Er原子の添加効果が得られなくなるおそれがあり、0.5を超えると、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  が単独で存在するようになり、ターゲット中に絶縁物である $\text{Er}_2\text{O}_3$  が粒状に存在するようになり、ターゲットの抵抗値が大きくなりすぎて、スパッタリング時に異常放電等の問題を起こす場合がある。また、ターゲット自体の強度が低下し、ターゲット製造工程の中の焼結工程で割れたり、変形したりする問題がある。

[0089] ターゲットにおけるErとInの原子比は、焼結前の原料であるインジウム化合物とエルビウム化合物の混合比を調整することにより制御できる。焼結前の混合比により、化学量論比率に見合うインジウム化合物とエルビウム化合物からなる $\text{ErInO}_3$  等のエルビウム・インジウム化合物が生成し、残りのインジウム化合物が結晶性物質又は非

晶質物質等として存在するものと推定される。

[0090] ターゲットIの製造方法としては、例えば、原料物質としてインジウム原子を含む化合物とエルビウム原子を含む化合物を使用して、これらの混合物を焼結する方法が挙げられる。

インジウム原子を含む化合物としては、酸化インジウム、水酸化インジウム等が挙げられる。好ましくは、酸化インジウムである。

エルビウム原子を含む化合物としては、酸化エルビウム、蔞酸エルビウム、硝酸エルビウム等が挙げられる。好ましくは、酸化エルビウムである。

[0091] 上記の出発原料は、ビーズミル等により粉碎混合することが好ましい。これにより、原料を均一に混合でき、また、原料の粒径を小さくできる。

原料の平均粒径は、 $3\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $0.8\mu\text{m}$ 以下である。 $3\mu\text{m}$ 超になると、例えば、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ がそのままターゲット中に絶縁性の粒子として存在するので、異常放電の原因となる場合がある。 $\text{ErInO}_3$ の生成は、X線回折により確認できる。

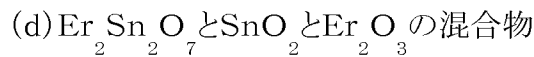
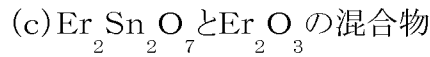
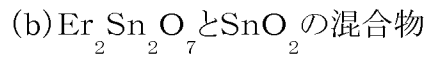
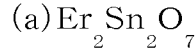
原料粉体を所定の形状に成形したものを焼成する。焼成条件は、 $1000\sim 1600^\circ\text{C}$ である。好ましくは、 $1200\sim 1500^\circ\text{C}$ 、より好ましくは、 $1250\sim 1450^\circ\text{C}$ である。 $1000^\circ\text{C}$ 未満では、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ の反応性が低く、 $\text{ErInO}_3$ が生成しない場合がある。 $1600^\circ\text{C}$ 超では、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の昇華や熱分解が起こり組成が変化したり、生成した $\text{ErInO}_3$ が分解したりする場合がある。

本発明では、焼結体が $\text{ErInO}_3$ を含有するが、この形態の酸化物は、上記の焼結によって形成することができる。生成される $\text{ErInO}_3$ の粒径は、EPMAのマッピングにより測定することができる。 $\text{ErInO}_3$ の粒径は $10\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下がよい。 $10\mu\text{m}$ 超の $\text{ErInO}_3$ の粒子が存在する場合、粒子周辺の導電性の差により異常放電を起こす場合がある。 $10\mu\text{m}$ 以下では異常放電が抑えられ、安定したスパッタリングができるようになる。

[0092] 本発明の酸化物ターゲットの第二の態様は、スズ(Sn)及びエルビウム(Er)を含有する酸化物の焼結体からなるターゲットであって、 $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ で表される酸化物を含有することを特徴とする(ターゲットII)。

このターゲットIIを用いた場合、単に $\text{SnO}_2$ 及び $\text{Er}_2\text{O}_3$ からなるターゲットの場合に比べ、ターゲット表面の黒化がなくスパッタリング中の異常放電もなく安定したスパッタリング状態が保たれる。

[0093] ターゲットIIは、 $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ で表される形態の酸化物を含んでいるものであり、ターゲットを構成する焼結体の好ましい例としては、以下のものが挙げられる。



上記のうち、(a)、(b)の焼結体が好ましい。

[0094] このターゲットにおいて、ErとSnの合計に占めるErの割合(原子比:  $\text{Er}/(\text{Er} + \text{Sn})$ )は、好ましくは0.001~0.5であり、より好ましくは0.01~0.2、特に好ましくは、0.01~0.15である。0.001未満では、Erの添加効果が得られないおそれがあり、0.5を超えると、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ が単独で存在するようになり、ターゲットの抵抗値が大きくなりすぎて、スパッタリング時に異常放電等の問題を起こす場合がある。

[0095] 上記のErとSnの原子比は焼結前のスズ化合物とエルビウム化合物の混合比を調整することにより制御できる。焼結前に混合比により、化学量論比率に見合うスズ化合物とエルビウム化合物からなる $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 等のエルビウム・スズの酸化物が生成し、残りのスズ化合物が結晶性物質又は非晶質物質等として存在するものと推定される。

[0096] ターゲットIIの製造方法としては、例えば、原料物質としてスズ原子を含む化合物とエルビウム原子を含む化合物を使用して、これらの混合物を焼結する方法が挙げられる。

スズ原子を含む化合物としては、酸化スズ(酸化第一スズ、酸化第二スズ)、メタスズ酸等が挙げられる。好ましくは、酸化スズ(酸化第二スズ)である。

エルビウム原子を含む化合物は、上述したターゲットIと同様である。

[0097] 上記の出発原料は、ビーズミル等により粉碎混合することが好ましい。これにより、原料を均一に混合でき、また、原料の粒径を小さくできる。

原料の平均粒径は、 $3\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $0.8\mu\text{m}$ 以下である。 $3\mu\text{m}$ 超になると、例えば $\text{Er}_2\text{O}_3$ がそのままターゲット中に絶縁性の粒子として存在するので、異常放電の原因となる場合がある。 $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の生成は、X線回折により確認できる。

[0098] 原料粉体を所定の形状に成形したものを焼成する。焼成条件は、 $1000\sim 1600^\circ\text{C}$ である。好ましくは、 $1200\sim 1500^\circ\text{C}$ 、より好ましくは、 $1250\sim 1450^\circ\text{C}$ である。 $1000^\circ\text{C}$ 未満では、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ の反応性が低く、 $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の生成が見られない場合がある。 $1600^\circ\text{C}$ 超では、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ の昇華や熱分解が起こり組成が変化したり、生成した $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ が分解したりする場合がある。

本発明では、焼結体が $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ を含有するが、この形態の酸化物は、上記の焼結によって形成することができる。生成される $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の粒径は、EPMAのマッピングにより測定することができる。 $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の粒径は、 $10\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下がよい。 $10\mu\text{m}$ 超の $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の粒子が存在する場合、粒子周辺の導電性の差により異常放電を起こしたりする場合がある。 $10\mu\text{m}$ 以下では異常放電が抑えられ、安定したスパッタリングができるようになる。

[0099] 本発明の酸化物ターゲットの第三の態様は、インジウム(In)、スズ(Sn)及びエルビウム(Er)を含有する酸化物の焼結体からなるターゲットであって、 $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ で表される酸化物を含有することを特徴とする(ターゲットIII)。

このターゲットIIIを用いた場合、単に $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 及び $\text{Er}_2\text{O}_3$ からなるターゲットの場合に比べ、ターゲットの導電性が高く、また、スパッタリング中の異常放電もなく、さらにターゲット表面の黒化がなく安定したスパッタリング状態が保たれる。

[0100] ターゲットIIIは、 $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ で表される形態の酸化物を含んでいるものであり、ターゲットを構成する焼結体の好ましい例としては、以下のものが挙げられる。

- (a)  $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ の混合物
- (b)  $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}_2$ の混合物
- (c)  $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と $\text{ErInO}_3$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ の混合物
- (d)  $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と $\text{ErInO}_3$ と $\text{SnO}_2$ の混合物

上記のうち、(a)又は(b)からなる焼結体が好ましい。

[0101] このターゲットにおいて、Erの原子比( $\text{Er}/(\text{Er}+\text{In}+\text{Sn})$ )は、好ましくは0.001～0.5であり、より好ましくは0.01～0.2、特に好ましくは0.01～0.15である。0.001未満では、Erの添加効果が得られないおそれがあり、0.5を超えると、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ が単独で存在するようになり、ターゲットの抵抗値が大きくなりすぎて、スパッタリング時に異常放電等の問題を起こす場合がある。また、ターゲット自体の強度が低下し、スパッタリング時にターゲットが割れる等の問題が発生する場合もある。

[0102] また、全カチオン金属元素に対するSnの含有量[ $\text{Sn}/(\text{全カチオン金属})$ :原子比]が、全カチオン金属元素に対するErの含有量[ $\text{Er}/(\text{全カチオン金属})$ :原子比]より多いことが好ましい。即ち、下記式の関係を満たすことが好ましい。

$$\text{Er}/(\text{全カチオン金属元素}) < \text{Sn}/(\text{全カチオン金属元素})$$

これは、ErとSnは反応しやすいため、 $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ が生成しやすいことによる。即ち、ErがSnより過剰に存在する場合は、Snのほぼ全てがErにより消費されることから、主に $\text{ErInO}_3$ が生成される。その結果、 $\text{In}_2\text{O}_3$ へのSnのドーピング量が減少するため、ターゲットのバルク抵抗が上昇する場合がある。

一方、上記式を満たすようにErの含有量をSnの含有量より少なくした場合、ErはSnにより消費されるが、過剰のSnは $\text{In}_2\text{O}_3$ にドーピングされる。これにより、ターゲットの抵抗値は小さくなり、安定したスパッタリングの状態が保てるようになる。

[0103] 尚、Snの含有量[原子比: $\text{Sn}/(\text{Er}+\text{In}+\text{Sn})$ ]は、上述した関係を満たし、かつ、0.03～0.45の範囲が好ましく、特に0.05～0.3の範囲が好ましい。

[0104] 上記のEr、In及びSnの原子比は、焼結前のインジウム化合物とスズ化合物とエルビウム化合物の混合比を調整することにより得られる。焼結前に混合比により、化学量論比率に見合うスズ化合物とエルビウム化合物からなる $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 等のエルビウム・スズ化合物が生成し、残りのインジウム化合物とスズ化合物が結晶性物質又は非晶質物質等として存在するものと推定される。

[0105] ターゲットIIIの製造方法としては、例えば、原料物質としてインジウム原子を含む化合物、スズ原子を含む化合物及びエルビウム原子を含む化合物を使用して、これらの混合物を焼結する方法が挙げられる。

インジウム原子を含む化合物、スズ原子を含む化合物及びエルビウム原子を含む

化合物の具体例は、上述したターゲットI又はIIと同様である。

[0106] 原料粉末を所定の形状に成形したものを焼成する。焼成条件は、1000～1600℃である。好ましくは、1200～1500℃、より好ましくは、1250～1450℃である。1000℃未満では、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ の反応性が低く、 $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の生成が見られない場合がある。1600℃超では、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の昇華や熱分解が起こり組成が変化したり、生成した $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ が分解したりする場合がある。

本発明では、焼結体が $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ を含有するが、この形態の酸化物は、焼結反応(熱反応)によって、形成することができる。

生成される $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の粒径は、EPMAのマッピングにより測定することができる。 $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の粒径は、10 μm以下であり、好ましくは5 μm以下がよい。10 μm超の $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の粒子が存在する場合、粒子周辺の導電性の差により異常放電を起こしたりする場合がある。10 μm以下では異常放電が抑えられ、安定したスパッタリングができるようになる。

[0107] 本発明のターゲットを構成する焼結体は導電性が高い。具体的に、バルク抵抗を5 Ωcm以下にすることができる。さらに、1 Ωcm以下も可能である。本発明においては、特に、本発明においては、特に、 $\text{Er}/(\text{Er}+\text{Sn}+\text{In}) < \text{Sn}/(\text{Er}+\text{Sn}+\text{In})$ の組成にすることによりバルク抵抗を小さくすることができる。

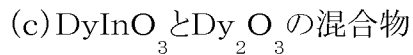
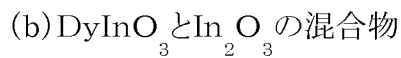
尚、異常放電等のトラブルを低減するために、バルク抵抗は2MΩcm未満であることが好ましい。

[0108] [ジスプロシウム(Dy)]

本発明の酸化物ターゲットの第一の態様は、インジウム(In)及びジスプロシウム(Dy)を含有する酸化物の焼結体からなるターゲットであって、 $\text{DyInO}_3$ で表される酸化物を含有することを特徴とする(ターゲットI)。

このターゲットIを用いた場合、単に $\text{In}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Dy}_2\text{O}_3$ からなるターゲットの場合に比べ、ターゲットの導電性が高く、また、ターゲット表面の黒化が少なくスパッタリング中の異常放電もなく安定したスパッタリング状態が保たれる。これにより、ITO膜と同等の光透過率を有する透明導電膜や、酸化インジウム・酸化亜鉛からなる酸化物半導体膜と同等の光透過性を有する酸化物半導体膜が安定して得られる。

[0109] ターゲットIは、 $\text{DyInO}_3$  で表される形態の酸化物を含んでいるものであり、ターゲットを構成する焼結体の好ましい例としては、以下のものが挙げられる。



これらのうち、(a)、(b)の焼結体が好ましい。この場合、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$  が単独で存在することがなく、スパッタリング中の異常放電を抑えることが出来る。(c)の場合、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$  が単独で存在するようになり、異常放電を発生する場合がある。

[0110] このターゲットにおいて、DyとInの合計に占めるDyの割合(原子比: $\text{Dy}/(\text{Dy}+\text{In})$ )は、好ましくは0.001~0.5、より好ましくは、0.01~0.2、特に好ましくは、0.01~0.15である。0.001未満では、Dy原子の添加効果が得られなくなるおそれがあり、0.5を超えると、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$  が単独で存在するようになり、ターゲット中に絶縁物である $\text{Dy}_2\text{O}_3$  が粒状に存在するようになり、ターゲットの抵抗値が大きくなりすぎて、スパッタリング時に異常放電等の問題を起こす場合がある。また、ターゲット自体の強度が低下し、ターゲット製造工程の中の焼結工程で割れたり、変形したりする問題がある。

[0111] ターゲットにおけるDyとInの原子比は、焼結前の原料であるインジウム化合物とジスプロシウム化合物の混合比を調整することにより制御できる。焼結前の混合比により、化学量論比率に見合うインジウム化合物とジスプロシウム化合物からなる $\text{DyInO}_3$  等のジスプロシウム・インジウム化合物が生成し、残りのインジウム化合物が結晶性物質又は非晶質物質等として存在するものと推定される。

[0112] ターゲットIの製造方法としては、例えば、原料物質としてインジウム原子を含む化合物とジスプロシウム原子を含む化合物を使用して、これらの混合物を焼結する方法が挙げられる。

インジウム原子を含む化合物としては、酸化インジウム、水酸化インジウム等が挙げられる。好ましくは、酸化インジウムである。

ジスプロシウム原子を含む化合物としては、酸化ジスプロシウム、蔞酸ジスプロシウム、炭酸ジスプロシウム、硝酸ジスプロシウム等が挙げられる。好ましくは、酸化ジスプロシウムである。

ロシウム、炭酸ジスプロシウムである。

[0113] 上記の出発原料は、ビーズミル等により粉碎混合することが好ましい。これにより、原料を均一に混合でき、また、原料の粒径を小さくできる。

原料の平均粒径は、 $3\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $0.8\mu\text{m}$ 以下である。 $3\mu\text{m}$ 超になると、例えば、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ がそのままターゲット中に絶縁性の粒子として存在するので、異常放電の原因となる場合がある。 $\text{DyInO}_3$ の生成は、X線回折により確認できる。

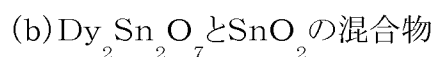
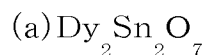
原料粉体を所定の形状に成形したものを焼成する。焼成条件は、 $1000\sim 1600^\circ\text{C}$ である。好ましくは、 $1200\sim 1500^\circ\text{C}$ 、より好ましくは、 $1250\sim 1450^\circ\text{C}$ である。 $1000^\circ\text{C}$ 未満では、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ の反応性が低く、 $\text{DyInO}_3$ が生成しない場合がある。 $1600^\circ\text{C}$ 超では、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の昇華や熱分解が起こり組成が変化したり、生成した $\text{DyInO}_3$ が分解したりする場合がある。

本発明では、焼結体が $\text{DyInO}_3$ を含有するが、この形態の酸化物は、上記の焼結によって形成することができる。生成される $\text{DyInO}_3$ の粒径は、EPMAのマッピングにより測定することができる。 $\text{DyInO}_3$ の粒径は $10\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下がよい。 $10\mu\text{m}$ 超の $\text{DyInO}_3$ の粒子が存在する場合、粒子周辺の導電性の差により異常放電を起こす場合がある。 $10\mu\text{m}$ 以下では異常放電が抑えられ、安定したスパッタリングができるようになる。

[0114] 本発明の酸化物ターゲットの第二の態様は、スズ(Sn)及びジスプロシウム(Dy)を含有する酸化物の焼結体からなるターゲットであって、 $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ で表される酸化物を含有することを特徴とする(ターゲットII)。

このターゲットIIを用いた場合、単に $\text{SnO}_2$ 及び $\text{Dy}_2\text{O}_3$ からなるターゲットの場合に比べ、ターゲット表面の黒化がなくスパッタリング中の異常放電もなく安定したスパッタリング状態が保たれる。

[0115] ターゲットIIIは、 $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ で表される形態の酸化物を含んでいるものであり、ターゲットを構成する焼結体の好ましい例としては、以下のものが挙げられる。



(c)  $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  と  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  の混合物

(d)  $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  と  $\text{SnO}_2$  と  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  の混合物

上記のうち、(b)の焼結体が好ましい。

[0116] このターゲットにおいて、DyとSnの合計に占めるDyの割合(原子比:  $\text{Dy}/(\text{Dy}+\text{Sn})$ )は、好ましくは0.001~0.5であり、より好ましくは0.01~0.2、特に好ましくは、0.01~0.15である。0.001未満では、Dyの添加効果が得られないおそれがあり、0.5を超えると、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$  が単独で存在するようになり、ターゲットの抵抗値が大きくなりすぎて、スパッタリング時に異常放電等の問題を起こす場合がある。尚、そのような場合には、RFスパッタリング法を採用することにより、異常放電を抑えることができる場合がある。

[0117] 上記のDyとSnの原子比は焼結前のスズ化合物とジスプロシウム化合物の混合比を調整することにより制御できる。焼結前に混合比により、化学量論比率に見合うスズ化合物とジスプロシウム化合物からなる $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 等のジスプロシウム・スズの酸化物が生成し、残りのスズ化合物が結晶性物質又は非晶質物質等として存在するものと推定される。

[0118] ターゲットIIの製造方法としては、例えば、原料物質としてスズ原子を含む化合物とジスプロシウム原子を含む化合物を使用して、これらの混合物を焼結する方法が挙げられる。

スズ原子を含む化合物としては、酸化スズ(酸化第一スズ、酸化第二スズ)、メタスズ酸等が挙げられる。好ましくは、酸化スズ(酸化第二スズ)である。

ジスプロシウム原子を含む化合物は、上述したターゲットIと同様である。

[0119] 上記の出発原料は、ビーズミル等により粉碎混合することが好ましい。これにより、原料を均一に混合でき、また、原料の粒径を小さくできる。

原料の平均粒径は、 $3\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $0.8\mu\text{m}$ 以下である。 $3\mu\text{m}$ 超になると、例えば $\text{Dy}_2\text{O}_3$ がそのままターゲット中に絶縁性の粒子として存在するので、異常放電の原因となる場合がある。 $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の生成は、X線回折により確認できる。

[0120] 原料粉体を所定の形状に成形したものを焼成する。焼成条件は、 $1000\sim 1600^\circ\text{C}$

である。好ましくは、1200～1500℃、より好ましくは、1250～1450℃である。1000℃未満では、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ の反応性が低く、 $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の生成が見られない場合がある。1600℃超では、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ の昇華や熱分解が起こり組成が変化したり、生成した $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ が分解したりする場合がある。

本発明では、焼結体が $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ を含有するが、この形態の酸化物は、上記の焼結によって形成することができる。生成される $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の粒径は、EPMAのマッピングにより測定することができる。 $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の粒径は、10μm以下であり、好ましくは5μm以下がよい。10μm超の $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の粒子が存在する場合、粒子周辺の導電性の差により異常放電を起こしたりする場合がある。10μm以下では異常放電が抑えられ、安定したスパッタリングができるようになる。

[0121] 本発明の酸化物ターゲットの第三の態様は、インジウム(In)、スズ(Sn)及びジスプロシウム(Dy)を含有する酸化物の焼結体からなるターゲットであって、 $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ で表される酸化物を含有することを特徴とする(ターゲットIII)。

このターゲットIIIを用いた場合、単に $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 及び $\text{Dy}_2\text{O}_3$ からなるターゲットの場合に比べ、ターゲットの導電性が高く、また、スパッタリング中の異常放電もなく、さらにターゲット表面の黒化がなく安定したスパッタリング状態が保たれる。

[0122] ターゲットIIIは、 $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ で表される形態の酸化物を含んでいるものであり、ターゲットを構成する焼結体の好ましい例としては、以下のものが挙げられる。

- (a)  $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ の混合物
- (b)  $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}_2$ の混合物
- (c)  $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と $\text{DyInO}_3$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ の混合物
- (d)  $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と $\text{DyInO}_3$ と $\text{SnO}_2$ の混合物

上記のうち、(a)又は(b)からなる焼結体が好ましい。

[0123] このターゲットにおいて、Dyの原子比( $\text{Dy}/(\text{Dy}+\text{In}+\text{Sn})$ )は、好ましくは0.001～0.5であり、より好ましくは0.01～0.2、特に好ましくは0.01～0.15である。0.001未満では、Dyの添加効果が得られないおそれがあり、0.5を超えると、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ が単独で存在するようになり、ターゲットの抵抗値が大きくなりすぎて、スパッタリング時に異常放電等の問題を起こす場合がある。また、ターゲット自体の強度が低下し、

スパッタリング時にターゲットが割れる等の問題が発生する場合もある。

- [0124] また、全カチオン金属元素に対するSnの含有量[Sn/(全カチオン金属):原子比]が、全カチオン金属元素に対するDyの含有量[Dy/(全カチオン金属):原子比]より多いことが好ましい。即ち、下記式の関係を満たすことが好ましい。

$$\text{Dy}/(\text{全カチオン金属元素}) < \text{Sn}/(\text{全カチオン金属元素})$$

これは、DyとSnは反応しやすいため、 $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ が生成しやすいことによる。即ち、DyがSnより過剰に存在する場合は、Snのほぼ全てがDyにより消費されることから、主に $\text{DyInO}_3$ が生成される。その結果、 $\text{In}_2\text{O}_3$ へのSnのドーピング量が減少するため、ターゲットのバルク抵抗が上昇する場合がある。

一方、上記式を満たすようにDyの含有量をSnの含有量より少なくした場合、DyはSnにより消費されるが、過剰のSnは $\text{In}_2\text{O}_3$ にドーピングされる。これにより、ターゲットの抵抗値は小さくなり、安定したスパッタリングの状態が保てるようになる。

- [0125] 尚、Snの含有量[原子比:Sn/(Dy+In+Sn)]は、上述した関係を満たし、かつ、0.03~0.45の範囲が好ましく、特に0.05~0.3の範囲が好ましい。

- [0126] 上記のDy、In及びSnの原子比は、焼結前のインジウム化合物とスズ化合物とジスプロシウム化合物の混合比を調整することにより得られる。焼結前に混合比により、化学量論比率に見合うスズ化合物とジスプロシウム化合物からなる $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 等のジスプロシウム・スズ化合物が生成し、残りのインジウム化合物とスズ化合物が結晶性物質又は非晶質物質等として存在するものと推定される。

- [0127] ターゲットIIIの製造方法としては、例えば、原料物質としてインジウム原子を含む化合物、スズ原子を含む化合物及びジスプロシウム原子を含む化合物を使用して、これらの混合物を焼結する方法が挙げられる。

インジウム原子を含む化合物、スズ原子を含む化合物及びジスプロシウム原子を含む化合物の具体例は、上述したターゲットI又はIIと同様である。

- [0128] 原料粉体を所定の形状に成形したものを焼成する。焼成条件は、1000~1600°Cである。好ましくは、1200~1500°C、より好ましくは、1250~1450°Cである。1000°C未満では、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ の反応性が低く、 $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の生成が見られない場合がある。1600°C超では、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の昇華や熱分解が起こり組成が変化したり、生成した $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

$O_7$ が分解したりする場合がある。

本発明では、焼結体が $Dy_2Sn_2O_7$ を含有するが、この形態の酸化物は、焼結反応(熱反応)によって、形成することができる。

生成される $Dy_2Sn_2O_7$ の粒径は、EPMAのマッピングにより測定することができる。 $Dy_2Sn_2O_7$ の粒径は、 $10\mu m$ 以下であり、好ましくは $5\mu m$ 以下がよい。 $10\mu m$ 超の $Dy_2Sn_2O_7$ の粒子が存在する場合、粒子周辺の導電性の差により異常放電を起こしたりする場合がある。 $10\mu m$ 以下では異常放電が抑えられ、安定したスパッタリングができるようになる。

[0129] 本発明のターゲットを構成する焼結体は導電性が高い。具体的に、バルク抵抗を $5\Omega cm$ 以下にすることができる。さらに、 $1\Omega cm$ 以下も可能である。本発明においては、特に、本発明においては、特に、 $Dy/(Dy+Sn+In) < Sn/(Dy+Sn+In)$ の組成にすることによりバルク抵抗を小さくすることができる。

尚、異常放電等のトラブルを低減するために、バルク抵抗は $2M\Omega cm$ 未満であることが好ましい。

[0130] 上述した本発明のターゲットI~IIIでは、A群又はB群の元素がErである場合を除き、ターゲットを構成する焼結体の密度が、好ましくは $6.5g/cm^3$ 以上、より好ましくは $6.6\sim 7.2g/cm^3$ である。焼結体の密度が $6.5g/cm^3$ 未満では、ターゲット表面が黒化したりして異常放電が発生したりする場合がある。

A群又はB群の元素がErである場合、密度は好ましくは $4.5g/cm^3$ 以上、より好ましくは $4.6\sim 7.0g/cm^3$ である。焼結体の密度が $4.5g/cm^3$ 未満では、ターゲット表面が黒化したりして異常放電が発生したりする場合がある。

密度の高い焼結体を得るには、焼成前の成形工程に冷間静水圧(CIP)等で成形したり、熱間静水圧(HIP)等により焼結することが好ましい。

[0131] 上述した本発明のターゲットを使用して導電性膜を成膜できる。成膜の方法としては、RFマグネトロンスパッタリング法、DCマグネトロンスパッタリング法、エレクトロンビーム蒸着法、イオンプレーティング法等が使用できる。なかでもRFマグネトロンスパッタリング法が好適に使用される。ターゲットのバルク抵抗が $1\Omega cm$ を超える場合、RFマグネトロンスパッタリング法を採用すれば、異常放電なしに安定したスパッタリング状態が

保たれる。尚、ターゲットのバルク抵抗が $1\ \Omega\text{cm}$ 以下である場合には、工業的に有利なDCマグネトロンスパッタリング法を採用することもできる。

これにより、異常放電なしに安定したスパッタリング状態が保たれ、工業的に連続して安定な成膜が可能となる。

- [0132] 尚、酸化インジウムと酸化亜鉛からなる透明薄膜は、スパッタリングによる成膜中に大量の酸素を存在させることで酸化物半導体として利用できることが知られている(米国公開2005/199959)。本発明においても、スパッタリング成膜中に大量の酸素を存在させることにより、その薄膜中のキャリア密度を制御することができるため、酸化物半導体としての利用が可能である。

#### [実施例]

- [0133] 実施例及び比較例で作製したターゲットの特性の測定方法を以下に示す。

##### (1)密度

一定の大きさに切り出したターゲットの、重量と外形寸法より算出した。

##### (2)ターゲット中の各元素の原子比

ICP(Inductively Coupled Plasma)測定により、各元素の存在量を測定した。

##### (3)ターゲットのバルク抵抗

抵抗率計(三菱油化製、ロレスタ)を使用し四探針法により測定した。

##### (4)ターゲット中に存在する酸化物の構造

X線回折により得られたチャート进行分析することにより酸化物の構造を同定した。X線回折の測定は以下の条件で行った。

- ・装置:(株)リガク製Ultima-III
- ・X線:Cu-K $\alpha$ 線(波長 $1.5406\ \text{\AA}$ 、グラファイトモノクロメータで単色化)
- ・ $2\theta - \theta$ 反射法、連続スキャン( $1.0^\circ$  /分) ・サンプリング間隔: $0.02^\circ$
- ・スリット DS、SS: $2/3^\circ$ 、RS: $0.6\text{mm}$

- [0134] [ランタン(La)]

#### 実施例1-1

純度99.99%以上の酸化インジウム700gと純度99.99%以上の酸化ランタン300gとを混合させて、ドライビーズミルにて約5時間粉碎・混合した。

次いで、上記で得られた粉末を10mm φの金型に挿入し、金型プレス成形機により100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で予備成形を行った。次に、冷間静水圧プレス成形機により4t/cm<sup>2</sup>の圧力で圧密化した後、1350°Cで10時間焼成して焼結体を得た。この焼結体をターゲット(研削、研磨、バッキングプレートへの貼り付け)に加工した。

[0135] 得られたターゲットについて、X線回折測定を行った結果、 $\text{LaInO}_3$  及び  $\text{In}_2\text{O}_3$  を主成分とする酸化物からなることが確認された。

図1に、ターゲットのX線チャートを示す。

ICP分析の結果、原子比 $[\text{La}/(\text{La}+\text{In})]$ は0.27であった。

EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)による焼結体の面内の元素分布測定により、In、Laの分散状態を確認した。その結果、その組成は実質的に均一であった。

また、ターゲットの密度は、6.78g/cm<sup>3</sup>であり、バルク抵抗は、260Ωcmであった。

。

[0136] 実施例1-2

酸化スズ900gと酸化ランタン100gとを混合させて、ドライビーズミルにて約5時間粉砕・混合した。

次いで、得られた粉末を10mm φの金型に挿入し、金型プレス成形機により100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で予備成形を行った。次に、冷間静水圧プレス成形機により4t/cm<sup>2</sup>の圧力で圧密化した後、1350°Cで10時間焼成して焼結体としターゲットに加工した。

。

[0137] この様にして得られたターゲットは、X線回折測定の結果、 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  及び  $\text{SnO}_2$  を主成分とする酸化物からなることが確認された。

図2に、ターゲットのX線チャートを示す。

ICP分析の結果、原子比 $[\text{La}/(\text{La}+\text{Sn})]$ は0.09であった。

EPMAによる焼結体の面内の元素分布測定により、Sn、Laの分散状態を確認したが、その組成は実質的に均一であった。また、ターゲットの密度は、6.64g/cm<sup>3</sup>であり、バルク抵抗は、950Ωcmであった。

[0138] 実施例1-3~1-12

酸化インジウム、酸化スズ及び酸化ランタンの各粉末を、表1の組成となるように各々混合させて、ドライビーズミルにて約5時間粉碎・混合した。

次いで、得られた粉末を10mm φ の金型に挿入し、金型プレス成形機により100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で予備成形を行った。次に、冷間静水圧プレス成形機により4t/cm<sup>2</sup>の圧力で圧密化した後、1350°Cで10時間焼成して焼結体としターゲットに加工した。

[0139] [表1]

実施例	原料仕込み量 w t %		
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1-3	80	10	10
1-4	70	10	20
1-5	70	20	10
1-6	60	10	30
1-7	60	20	20
1-8	60	30	10
1-9	50	10	40
1-10	50	20	30
1-11	50	30	20
1-12	50	40	10

[0140] この様にして得られたターゲットは、X線回折測定の結果、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びLa<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、LaInO<sub>3</sub>を主成分とする酸化物からなることが確認された。図3-12に、それぞれ実施例1-3~1-12で作製したターゲットのX線チャートを示す。

表2にターゲットのICP分析の結果、EPMAによる面内の元素分布測定結果、密度及びバルク抵抗を示す。

[0141] [表2]

実施例	ICP 分析結果*1			X 線回折結果*2						EPMA	密度 g/cm <sup>3</sup>	抵抗 Ω cm
	In	Sn	La	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	LaInO <sub>3</sub>	X 線パターン			
1-3	0.82	0.09	0.09	○	×	×	○	△	図3	良好	6.71	0.014
1-4	0.72	0.09	0.19	○	×	×	○	○	図4	良好	6.62	0.027
1-5	0.72	0.19	0.09	○	×	×	○	×	図5	良好	6.68	0.003
1-6	0.61	0.09	0.30	○	×	×	○	×	図6	良好	6.87	0.016
1-7	0.60	0.21	0.19	○	×	×	○	○	図7	良好	6.66	0.090
1-8	0.60	0.29	0.11	○	×	×	○	×	図8	良好	6.68	0.008
1-9	0.50	0.11	0.39	○	×	×	○	○	図9	良好	6.84	0.065
1-10	0.49	0.19	0.32	○	×	×	○	○	図10	良好	6.82	0.085
1-11	0.50	0.30	0.20	○	×	×	○	×	図11	良好	6.65	0.024
1-12	0.51	0.38	0.11	○	×	×	○	×	図12	良好	6.63	0.012

\*1：表中の値は (In+Sn+La) に対する各原子の比率 (原子量比)

\*2：X 線回折結果：○化合物を同定、△：微小ピークを観察、×：ピーク観察されず

## [0142] 比較例1-1

酸化インジウム400gと酸化ランタン600gとを混合させて、ドライビーズミルにて約5時間粉碎・混合した。

次いで、上記で得られた粉末を10mm φの金型に挿入し、金型プレス成形機により100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で予備成形を行った。次に、冷間静水圧プレス成形機により4t/cm<sup>2</sup>の圧力で圧密化した後、1350°Cで10時間焼成した。

[0143] 炉から取出した状態の焼結体には、多くのクラックが発生し、また、割れが観測され、ターゲット(研削、研磨、バックングプレートへの貼り付け)加工が実施できなかった。

この焼結体は、X線回折測定の結果、 $\text{LaInO}_3$  及び $\text{La}_2\text{O}_3$  を主成分とする酸化物からなる焼結体であることが確認された。

図13に、この焼結体のX線チャートを示す。

ICP分析の結果、原子比 $[\text{La}/(\text{La}+\text{In})]$ は0.56であった。

EPMAによる焼結体の面内の元素分布測定により、In、Laの分散状態を確認した結果、その組成は実質的に不均一であった。また、バルク抵抗は2MΩcm以上であり、ほぼ絶縁材料であった。

## [0144] [ガドリニウム(Gd)]

## 実施例2-1~2-10

表3に示す配合比にて、純度99.9%以上の酸化インジウムと純度99.9%以上の酸化ガドリニウムと純度99.9%以上の酸化スズを混合させて、ドライビーズミルにて約5時間粉碎・混合した。

次いで、上記で得られた粉末を10mm φの金型に挿入し、金型プレス成形機により100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で予備成形を行った。次に、冷間静水圧プレス成形機により4t/cm<sup>2</sup>の圧力で圧密化した後、1350°Cで10時間焼成して焼結体を得た。この焼結体をターゲット(研削、研磨、バックングプレートへの貼り付け)に加工した。

## [0145] [表3]

実施例	原料仕込み量 w t %		
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2-1	80	5	15
2-2	70	10	20
2-3	70	20	10
2-4	60	10	30
2-5	60	20	20
2-6	60	30	10
2-7	50	10	40
2-8	50	20	30
2-9	50	30	20
2-10	50	40	10

[0146] この様にして得られたターゲットは、X線回折測定の結果、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びGd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、GdInO<sub>3</sub>を主成分とする酸化物からなることが確認された。図14-23に、それぞれ実施例2-1～2-10で作製したターゲットのX線チャートを示す。

表4に、X線回折、ターゲットのICP分析の結果、EPMAによる焼結体の面内の元素分布測定により、In、Gdの分散状態を確認した結果、密度及びバルク抵抗を示す。

[0147] [表4]

実施例	ICP 分析結果*1			X線回折結果*2								EPMA	密度 g/cm <sup>3</sup>	抵抗 Ω cm
	In	Sn	Gd	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	GdInO <sub>3</sub>	X線チャート					
2-1	0.82	0.05	0.12	○	×	×	○	○	○	図14	均一性	6.68	0.0003	
2-2	0.72	0.09	0.19	○	×	×	○	○	○	図15	良好	6.61	0.55	
2-3	0.72	0.19	0.09	○	×	×	○	×	×	図16	良好	6.63	0.0014	
2-4	0.61	0.09	0.30	○	×	×	○	×	×	図17	良好	6.78	0.0038	
2-5	0.60	0.21	0.19	○	×	×	○	○	○	図18	良好	6.62	0.0024	
2-6	0.60	0.29	0.11	○	×	×	○	×	×	図19	良好	6.63	0.82	
2-7	0.50	0.11	0.39	○	×	×	○	○	○	図20	良好	6.82	0.025	
2-8	0.49	0.19	0.32	○	×	×	○	○	○	図21	良好	6.71	0.0065	
2-9	0.50	0.30	0.20	○	×	×	○	×	×	図22	良好	6.63	0.26	
2-10	0.51	0.38	0.11	○	×	×	○	×	×	図23	良好	6.68	0.88	

\*1 : 表中の値は (In+Sn+Gd) に対する各原子の比率 (原子量比)

\*2 : X線回折結果 : ○化合物を同定、△：微小ピークを観察、×：ピーク観察されず

## [0148] 比較例2-1

酸化インジウム400gと酸化ガドリニウム600gとを混合させて、ドライビーズミルにて約5時間粉碎・混合した。

次いで、上記で得られた粉末を10mm φの金型に挿入し、金型プレス成形機により100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で予備成形を行った。次に、冷間静水圧プレス成形機により4t/cm<sup>2</sup>の圧力で圧密化した後、1350°Cで10時間焼成した。

[0149] 炉から取出した状態の焼結体には、多くのクラックが発生し、また、割れが観測され、ターゲット(研削、研磨、バックングプレートへの貼り付け)加工が実施できなかった。

この焼結体は、X線回折測定の結果、 $GdInO_3$  及び $Gd_2O_3$  を主成分とする酸化物からなる焼結体であることが確認された。

ICP分析の結果、原子比[Gd/(Gd+In)]は0.56であった。

EPMAによる焼結体の面内の元素分布測定により、In、Gdの分散状態を確認した結果、その組成は実質的に不均一であった。また、バルク抵抗は2MΩcm以上であり、ほぼ絶縁材料であった。

## [0150] [ネオジウム(Nd)]

## 実施例3-1

酸化インジウム460gと酸化ネオジウム540gとを混合させて、ドライビーズミルにて約5時間粉碎・混合した。

次いで、上記で得られた粉末を10mm φの金型に挿入し、金型プレス成形機により100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で予備成形を行った。次に、冷間静水圧プレス成形機により4t/cm<sup>2</sup>の圧力で圧密化した後、1350°Cで10時間焼成して焼結体を得た。この焼結体をターゲット(研削、研磨、バックングプレートへの貼り付け)に加工した。

[0151] 得られたターゲットについて、X線回折測定を行った結果、 $NdInO_3$  及び $In_2O_3$  を主成分とする酸化物からなることが確認された。図24に、作製したターゲットのX線チャートを示す。

ICP分析の結果、原子比[Nd/(Nd+In)]は0.49であった。

EPMAによるターゲットの面内の元素分布測定により、In、Ndの分散状態を確認

した。その結果、その組成は実質的に均一であった。

また、ターゲットの密度は、 $6.86\text{g}/\text{cm}^3$ であり、バルク抵抗は、 $2\text{M}\Omega\text{cm}$ 以上であった。

[0152] 実施例3-2

酸化インジウム950gと酸化ネオジウム50gとを混合した他は、実施例3-1と同様にしてターゲットを作製した。

得られたターゲットについて、X線回折測定を行った結果、 $\text{NdInO}_3$ 及び $\text{In}_2\text{O}_3$ を主成分とする酸化物からなることが確認された。

ICP分析の結果、原子比 $[\text{Nd}/(\text{Nd}+\text{In})]$ は0.04であった。

EPMAによるターゲットの面内の元素分布測定により、In、Ndの分散状態を確認した。その結果、その組成は実質的に均一であった。

また、ターゲットの密度は、 $6.54\text{g}/\text{cm}^3$ であり、バルク抵抗は、 $0.026\Omega\text{cm}$ であった。

[0153] 実施例3-3

酸化スズ480gと酸化ネオジウム520gとを混合させて、ドライビーズミルにて約5時間粉碎・混合した。

次いで、得られた粉末を10mmφの金型に挿入し、金型プレス成形機により $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で予備成形を行った。次に、冷間静水圧プレス成形機により $4\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で圧密化した後、 $1350^\circ\text{C}$ で10時間焼成して焼結体としターゲットに加工した。

[0154] この様にして得られたターゲットは、X線回折測定の結果、 $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ を主成分とし、 $\text{SnO}_2$ と微量の $\text{Nd}_2\text{O}_3$ からなることが確認された。図25に、作製したターゲットのX線チャートを示す。

ICP分析の結果、原子比 $[\text{Nd}/(\text{Nd}+\text{Sn})]$ は0.49であった。

EPMAによるターゲットの面内の元素分布測定により、Sn、Ndの分散状態を確認したが、その組成は実質的に均一であった。また、ターゲットの密度は、 $6.96\text{g}/\text{cm}^3$ であり、バルク抵抗は、 $2\text{M}\Omega\text{cm}$ 以上であった。

[0155] 実施例3-4~3-9

酸化インジウム、酸化スズ及び酸化ネオジウムの各粉末を、それぞれ表5に示す配合量にて混合し、ドライビーズミルにて約5時間粉碎・混合した。

次いで、得られた粉末を10mm φ の金型に挿入し、金型プレス成形機により100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で予備成形を行った。次に、冷間静水圧プレス成形機により4t/cm<sup>2</sup>の圧力で圧密化した後、1350°Cで10時間焼成して焼結体としターゲットに加工した。

[0156] [表5]

実施例	ターゲット組成 (仕込み) wt%		
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3-4	80.0	10.0	10.0
3-5	70.0	20.0	10.0
3-6	70.0	10.0	20.0
3-7	60.0	30.0	10.0
3-8	60.0	20.0	20.0
3-9	60.0	10.0	30.0

[0157] この様にして得られたターゲットは、X線回折測定の結果、Nd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>及びIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とし、NdInO<sub>3</sub>を含むことが確認された。

図26-30に、それぞれ実施例3-5～3-9で作製したターゲットのX線チャートを示す。

表6にターゲットのICP分析の結果、EPMAによる面内の元素分布測定結果、密度及びバルク抵抗を示す。

[0158] [表6]

実施例	ICP 分析結果*1			X線回折結果*2							EPMA	密度 g/cm <sup>3</sup>	抵抗 Ω cm
	In	Sn	Nd	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	NdInO <sub>3</sub>	X線チャート				
3-4	0.82	0.095	0.085	○	×	×	○	×	×	—	良好	6.91	0.005
3-5	0.72	0.19	0.09	○	×	×	○	×	×	図 26	良好	6.85	0.002
3-6	0.73	0.10	0.17	○	×	×	○	×	○	図 27	良好	6.88	0.068
3-7	0.61	0.29	0.09	○	×	×	○	×	×	図 28	良好	6.78	0.006
3-8	0.63	0.20	0.17	○	×	×	○	×	×	図 29	良好	6.86	0.003
3-9	0.64	0.10	0.26	○	×	×	○	×	○	図 30	良好	6.81	0.028

\*1 : 表中の値は (In+Sn+Nd) に対する各原子の比率 (原子量比)

\*2 : X線回折結果 : ○化合物を同定、△ : 微小ピークを観察、× : ピーク観察されず

酸化インジウム150g、酸化スズ150g及び酸化ネオジウム700gの各粉末を、それぞれ混合し、ドライビーズミルにて約5時間粉碎・混合した。

次いで、得られた粉末を10mmφの金型に挿入し、金型プレス成形機により100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で予備成形を行った。次に、冷間静水圧プレス成形機により4t/cm<sup>2</sup>の圧力で圧密化した後、1350°Cで10時間焼成して焼結体としたが、焼結体が割れてターゲットに加工出来なかった。

[0160] 得られた焼結体について、X線回折測定を行った結果、NdInO<sub>3</sub>及びNd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とする酸化物からなることが確認された。

ICP分析の結果、原子比[Nd/(Nd+In)]は0.67であった。

EPMAによる焼結体の面内の元素分布測定により、In、Ndの分散状態を確認した。その結果、その組成は実質的に不均一であった。

また、焼結体の密度は、5.64g/cm<sup>3</sup>であり、バルク抵抗は、測定限界以上であった。

[0161] [イッテルビウム(Yb)]

実施例4-1~4-9

酸化インジウム、酸化スズ及び酸化イッテルビウムの各粉末を、それぞれ表7に示す配合量にて混合し、ドライビーズミルにて約5時間粉碎・混合した。

次いで、得られた粉末を10mmφの金型に挿入し、金型プレス成形機により100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で予備成形を行った。次に、冷間静水圧プレス成形機により4t/cm<sup>2</sup>の圧力で圧密化した後、1350°Cで10時間焼成して焼結体としターゲットに加工した。

[0162] [表7]

実施例	ターゲット組成 (仕込み) w t %		
	$\text{In}_2\text{O}_3$	$\text{SnO}_2$	$\text{Yb}_2\text{O}_3$
4-1	70.0	10.0	20.0
4-2	70.0	20.0	10.0
4-3	60.0	10.0	30.0
4-4	60.0	20.0	20.0
4-5	60.0	30.0	10.0
4-6	50.0	10.0	40.0
4-7	50.0	20.0	30.0
4-8	50.0	30.0	20.0
4-9	50.0	40.0	10.0

[0163] この様にして得られたターゲットは、X線回折測定の結果、 $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  及び  $\text{In}_2\text{O}_3$  を主成分とすることが確認された。

図31-39に、それぞれ実施例4-1~4-9で作製したターゲットのX線チャートを示す。

表8にターゲットのICP分析の結果、EPMAによる面内の元素分布測定結果、密度及びバルク抵抗を示す。

[0164] [表8]

実施例	ICP 分析結果*1			X 線回折結果*2							EPMA	密度 g/cm <sup>3</sup>	抵抗 Ωcm
	In	Sn	Yb	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	YbInO <sub>3</sub>	X 線パターン				
4-1	0.75	0.10	0.15	○	×	×	○	×	×	図 31	良好	6.56	0.2
4-2	0.73	0.19	0.08	○	×	×	○	×	×	図 32	良好	6.62	0.011
4-3	0.66	0.10	0.24	○	×	×	○	×	×	図 33	良好	6.58	2.2
4-4	0.65	0.20	0.15	○	×	×	○	×	×	図 34	良好	6.75	0.048
4-5	0.63	0.29	0.08	○	×	×	○	×	×	図 35	良好	6.76	0.037
4-6	0.57	0.11	0.32	○	×	×	○	×	×	図 36	良好	6.68	1M
4-7	0.56	0.21	0.23	○	×	×	○	×	×	図 37	良好	6.62	0.3
4-8	0.54	0.30	0.16	○	×	×	○	×	×	図 38	良好	6.57	0.072
4-9	0.53	0.39	0.08	○	×	×	○	×	×	図 39	良好	6.56	0.22

\* 1 : 表中の値は (In+Sn+Yb) に対する各原子の比率 (原子量比)

\* 2 : X 線回折結果 : ○化合物を同定、× : ピーク観察されず

## [0165] 比較例4-1

酸化インジウム150gと酸化イッテルビウム850gとを混合させて、湿式ビーズミルにて約5時間粉碎・混合後、スプレードライヤーにて乾燥した。

次いで、上記で得られた粉末を10mm φの金型に挿入し、金型プレス成形機により100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で予備成形を行った。次に、冷間静水圧プレス成形機により4t/cm<sup>2</sup>の圧力で圧密化した後、1350°Cで10時間焼成した。

[0166] 炉から取出した状態の焼結体には、多くのクラックが発生し、また、割れが観測され、ターゲット(研削、研磨、バックングプレートへの貼り付け)加工が実施できなかった。

この焼結体は、X線回折測定の結果、酸化イッテウビウム(Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を主成分とする焼結体であることが確認された。

ICP分析の結果、原子比[Yb/(Yb+In)]は0.81であった。

EPMAによる焼結体の面内の元素分布測定により、In、Ybの分散状態を確認した結果、その組成は実質的に不均一であった。また、バルク抵抗は2MΩcm以上であり、絶縁体と判断された。

## [0167] [エルビウム(Er)]

## 実施例5-1

酸化インジウム450gと酸化エルビウム550gとを混合させて、湿式ビーズミルにて約5時間粉碎・混合した後、乾燥造粒し、φ0.1~数mmの粉体を得た。

次いで、上記で得られた粉末を10mm φの金型に挿入し、金型プレス成形機により100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で予備成形を行った。次に、冷間静水圧プレス成形機により4t/cm<sup>2</sup>の圧力で圧密化した後、1350°Cで10時間焼成して焼結体を得た。この焼結体をターゲット(研削、研磨、バックングプレートへの貼り付け)に加工した。

[0168] 得られたターゲットについて、X線回折測定を行った結果、ErInO<sub>3</sub>及びIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とする酸化物からなることが確認された。

図40に、ターゲットのX線チャートを示す。

ICP分析の結果、原子比[Er/(Er+In)]は0.47であった。

EPMAによる焼結体の面内の元素分布測定により、In、Erの分散状態を確認した

。その結果、その組成は実質的に均一であった。

また、ターゲットの密度は、 $4.63\text{g}/\text{cm}^3$ であり、バルク抵抗は、 $1.8\text{M}\Omega\text{cm}$ であった。

[0169] 実施例5-2

酸化スズ450gと酸化エルビウム550gとを混合させて、湿式ビーズミルにて約5時間粉碎・混合し、乾燥造粒した。

次いで、得られた粉末を10mm  $\phi$  の金型に挿入し、金型プレス成形機により $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で予備成形を行った。次に、冷間静水圧プレス成形機により $4\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で圧密化した後、 $1350^\circ\text{C}$ で10時間焼成して焼結体としターゲットに加工した。

[0170] この様にして得られたターゲットは、X線回折測定の結果、 $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 及び $\text{SnO}_2$ を主成分とする酸化物からなることが確認された。

図41に、ターゲットのX線チャートを示す。

ICP分析の結果、原子比 $[\text{Er}/(\text{Er}+\text{Sn})]$ は0.49であった。

EPMAによる焼結体の面内の元素分布測定により、Sn、Erの分散状態を確認したが、その組成は実質的に均一であった。また、ターゲットの密度は、 $4.52\text{g}/\text{cm}^3$ であり、バルク抵抗は、 $1.9\text{M}\Omega\text{cm}$ であった。

[0171] 実施例5-3～5-12

酸化インジウム、酸化スズ及び酸化エルビウムの各粉末を、それぞれ表9に示す配合量にて混合し、湿式ビーズミルにて約5時間粉碎・混合し、乾燥造粒した。

次いで、得られた粉末を10mm  $\phi$  の金型に挿入し、金型プレス成形機により $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で予備成形を行った。次に、冷間静水圧プレス成形機により $4\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で圧密化した後、 $1350^\circ\text{C}$ で10時間焼成して焼結体としターゲットに加工した。

[0172] [表9]

実施例	ターゲット組成 (仕込み) w t %		
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5-1	45.0	0.0	55.0
5-2	0.0	45.0	55.0
5-3	80.0	5.0	15.0
5-4	70.0	10.0	20.0
5-5	70.0	20.0	10.0
5-6	60.0	10.0	30.0
5-7	60.0	20.0	20.0
5-8	60.0	30.0	10.0
5-9	50.0	10.0	40.0
5-10	50.0	20.0	30.0
5-11	50.0	30.0	20.0
5-12	50.0	40.0	10.0

[0173] この様にして得られたターゲットは、X線回折測定の結果、Er<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>及びIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とすることが確認された。

図42-51に、それぞれ実施例5-3~5-12で作製したターゲットのX線チャートを示す。

表10にターゲットのICP分析の結果、EPMAによる面内の元素分布測定結果、密度及びバルク抵抗を示す。

[0174] [表10]

実施例	ICP 分析結果*1			X線回折結果*2							EPMA 均一性	密度 g/cm <sup>3</sup>	抵抗 Ωcm
	In	Sn	Er	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	ErInO <sub>3</sub>	X線ファクト				
5-1	0.53	0.0	0.47	○	×	×	×	○	○	図40	良好	4.63	1.8M
5-2	0.0	0.51	0.49	×	○	△	○	×	×	図41	良好	4.52	1.9M
5-3	0.85	0.04	0.11	○	×	×	○	×	×	図42	良好	5.26	1.3
5-4	0.75	0.10	0.15	○	×	×	○	×	×	図43	良好	5.51	0.072
5-5	0.73	0.19	0.08	○	×	×	○	×	×	図44	良好	5.61	0.006
5-6	0.66	0.10	0.24	○	×	×	○	×	×	図45	良好	5.54	0.290
5-7	0.64	0.20	0.16	○	×	×	○	×	×	図46	良好	5.62	0.005
5-8	0.63	0.29	0.08	○	×	×	○	×	×	図47	良好	5.77	0.060
5-9	0.57	0.10	0.33	○	×	×	○	×	×	図48	良好	5.69	1.7
5-10	0.55	0.20	0.25	○	×	×	○	×	×	図49	良好	5.62	1.0
5-11	0.54	0.30	0.16	○	×	×	○	×	×	図50	良好	5.71	0.048
5-12	0.53	0.39	0.08	○	×	×	○	×	×	図51	良好	5.65	0.085

\*1：表中の値は (In+Sn+Er) に対する各原子の比率 (原子量比)

\*2：X線回折結果：○化合物を同定、△：微小ピークを観察、×：ピーク観察されず

## [0175] 比較例5-1

酸化インジウム100g、酸化スズ100g及び酸化エルビウム800gを混合させて、ドライビーズミルにて約5時間粉碎・混合した。

次いで、上記で得られた粉末を10mm φの金型に挿入し、金型プレス成形機により100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で予備成形を行った。次に、冷間静水圧プレス成形機により4t/cm<sup>2</sup>の圧力で圧密化した後、1350°Cで10時間焼成した。

[0176] 炉から取出した状態の焼結体には、多くのクラックが発生し、また、割れが観測され、ターゲット(研削、研磨、バックングプレートへの貼り付け)加工が実施できなかった。

この焼結体は、X線回折測定の結果、酸化エルビウムを主成分とする酸化物からなる焼結体であることが確認された。

ICP分析の結果、原子比[Er/(Er+Sn+In)]は0.75であった。

EPMAによる焼結体の面内の元素分布測定により、In、Sn、Erの分散状態を確認した結果、その組成は実質的に不均一であった。また、バルク抵抗は2MΩcm以上であり、絶縁体と判断された。

## [0177] [ジスプロシウム(Dy)]

## 実施例6-1

酸化インジウム450gと酸化ジスプロシウム550gとを混合させて、湿式ビーズミルにて約5時間粉碎・混合した後、乾燥造粒し、φ0.1~数mmの粉体を得た。

次いで、上記で得られた粉末を10mm φの金型に挿入し、金型プレス成形機により100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で予備成形を行った。次に、冷間静水圧プレス成形機により4t/cm<sup>2</sup>の圧力で圧密化した後、1350°Cで10時間焼成して焼結体を得た。この焼結体をターゲット(研削、研磨、バックングプレートへの貼り付け)に加工した。

[0178] 得られたターゲットについて、X線回折測定を行った結果、DyInO<sub>3</sub>及びIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とする酸化物からなることが確認された。

図52に、ターゲットのX線チャートを示す。

ICP分析の結果、原子比[Dy/(Dy+In)]は0.47であった。

EPMAによる焼結体の面内の元素分布測定により、In、Dyの分散状態を確認した

。その結果、その組成は実質的に均一であった。

また、ターゲットの密度は、 $6.94\text{g}/\text{cm}^3$ であり、バルク抵抗は $1.6\text{M}\Omega\text{cm}$ であった。

[0179] 実施例6-2

酸化スズ450gと酸化ジスプロシウム550gとを混合させて、湿式ビーズミルにて約5時間粉碎・混合し、乾燥造粒した。

次いで、得られた粉末を10mm  $\phi$  の金型に挿入し、金型プレス成形機により $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で予備成形を行った。次に、冷間静水圧プレス成形機により $4\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で圧密化した後、 $1350^\circ\text{C}$ で10時間焼成して焼結体としターゲットに加工した。

[0180] この様にして得られたターゲットは、X線回折測定の結果、 $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 及び $\text{SnO}_2$ を主成分とする酸化物からなることが確認された。

図53に、ターゲットのX線チャートを示す。

ICP分析の結果、原子比 $[\text{Dy}/(\text{Dy}+\text{Sn})]$ は0.49であった。

EPMAによる焼結体の面内の元素分布測定により、Sn、Dyの分散状態を確認したが、その組成は実質的に均一であった。また、ターゲットの密度は、 $6.87\text{g}/\text{cm}^3$ であり、バルク抵抗は $1.2\text{M}\Omega\text{cm}$ であった。

[0181] 実施例6-3~6-11

酸化インジウム、酸化スズ及び酸化ジスプロシウムの各粉末を、それぞれ表11に示す配合量にて混合し、湿式ビーズミルにて約5時間粉碎・混合し、乾燥造粒した。

次いで、得られた粉末を10mm  $\phi$  の金型に挿入し、金型プレス成形機により $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で予備成形を行った。次に、冷間静水圧プレス成形機により $4\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で圧密化した後、 $1350^\circ\text{C}$ で10時間焼成して焼結体としターゲットに加工した。

[0182] [表11]

実施例	ターゲット組成 (仕込み) w t %		
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6-1	45.0	0.0	55.0
6-2	0.0	45.0	55.0
6-3	80.0	5.0	15.0
6-4	70.0	5.0	25.0
6-5	70.0	10.0	20.0
6-6	70.0	20.0	10.0
6-7	60.0	10.0	30.0
6-8	60.0	20.0	20.0
6-9	60.0	30.0	10.0
6-10	50.0	20.0	30.0
6-11	50.0	30.0	20.0

[0183] この様にして得られたターゲットは、X線回折測定の結果、 $\text{Dy}_{2/2} \text{Sn}_{2/2} \text{O}_{7/7}$  及び  $\text{In}_{2/2} \text{O}_{3/3}$  を主成分とすることが確認された。

図54-62に、それぞれ実施例6-3~6-11で作製したターゲットのX線チャートを示す。

表12にターゲットのICP分析の結果、EPMAによる面内の元素分布測定結果、密度及びバルク抵抗を示す。

[0184] [表12]

実施例	ICP分析結果*1			X線回折結果*2						EPMA	密度 g/cm <sup>3</sup>	抵抗 Ω·cm
	In	Sn	Dy	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	DyInO <sub>3</sub>	X線パターン			
6-1	0.53	0.0	0.47	○	×	×	×	○	図52	良好	6.94	1.6M
6-2	0.0	0.51	0.49	×	○	×	○	×	図53	良好	6.87	1.2M
6-3	0.83	0.05	0.12	○	×	×	○	×	図54	良好	6.68	0.134
6-4	0.75	0.05	0.20	○	×	×	○	○	図55	良好	6.79	5.3
6-5	0.74	0.10	0.16	○	×	×	○	×	図56	良好	6.74	0.039
6-6	0.73	0.19	0.08	○	×	×	○	×	図57	良好	6.68	0.003
6-7	0.65	0.10	0.25	○	×	×	○	×	図58	良好	6.81	0.4
6-8	0.64	0.20	0.16	○	×	×	○	×	図59	良好	6.76	0.005
6-9	0.63	0.29	0.08	○	×	×	○	×	図60	良好	6.71	0.057
6-10	0.55	0.20	0.25	○	×	×	○	×	図61	良好	6.73	0.087
6-11	0.54	0.30	0.16	○	×	×	○	×	図62	良好	6.70	0.066

\*1：表中の値は (In+Sn+Dy) に対する各原子の比率 (原子量比)

\*2：X線回折結果：○化合物を同定、×：ピーク観察されず

## [0185] 比較例6-1

酸化インジウム100g、酸化スズ100g及び酸化ジスプロシウム800gを混合させて、ドライビーズミルにて約5時間粉碎・混合後、スプレードライヤーにて乾燥した。

次いで、上記で得られた粉末を10mm φの金型に挿入し、金型プレス成形機により100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で予備成形を行った。次に、冷間静水圧プレス成形機により4t/cm<sup>2</sup>の圧力で圧密化した後、1350°Cで10時間焼成した。

[0186] 炉から取出した状態の焼結体には、多くのクラックが発生し、また、割れが観測され、ターゲット(研削、研磨、バックングプレートへの貼り付け)加工が実施できなかった。

この焼結体は、X線回折測定の結果、酸化ジスプロシウムを主成分とする酸化物からなる焼結体であることが確認された。

ICP分析の結果、原子比[Dy/(Dy+Sn+In)]は0.76であった。

EPMAによる焼結体の面内の元素分布測定により、In、Sn、Dyの分散状態を確認した結果、その組成は実質的に不均一であった。また、バルク抵抗は2MΩcm以上であった。

#### 産業上の利用可能性

[0187] 本発明のターゲットは、液晶表示装置(LCD)用透明導電膜、エレクトロルミネッセンス(EL)表示素子用透明導電膜、太陽電池用透明導電膜等、種々の用途の透明導電膜、酸化物半導体膜をスパッタリング法により得るためのターゲットとして好適である。例えば、有機EL素子の電極や、半透過・半反射LCD用の透明導電膜、液晶駆動用酸化物半導体膜、有機EL素子駆動用酸化物半導体膜を得ることができる。

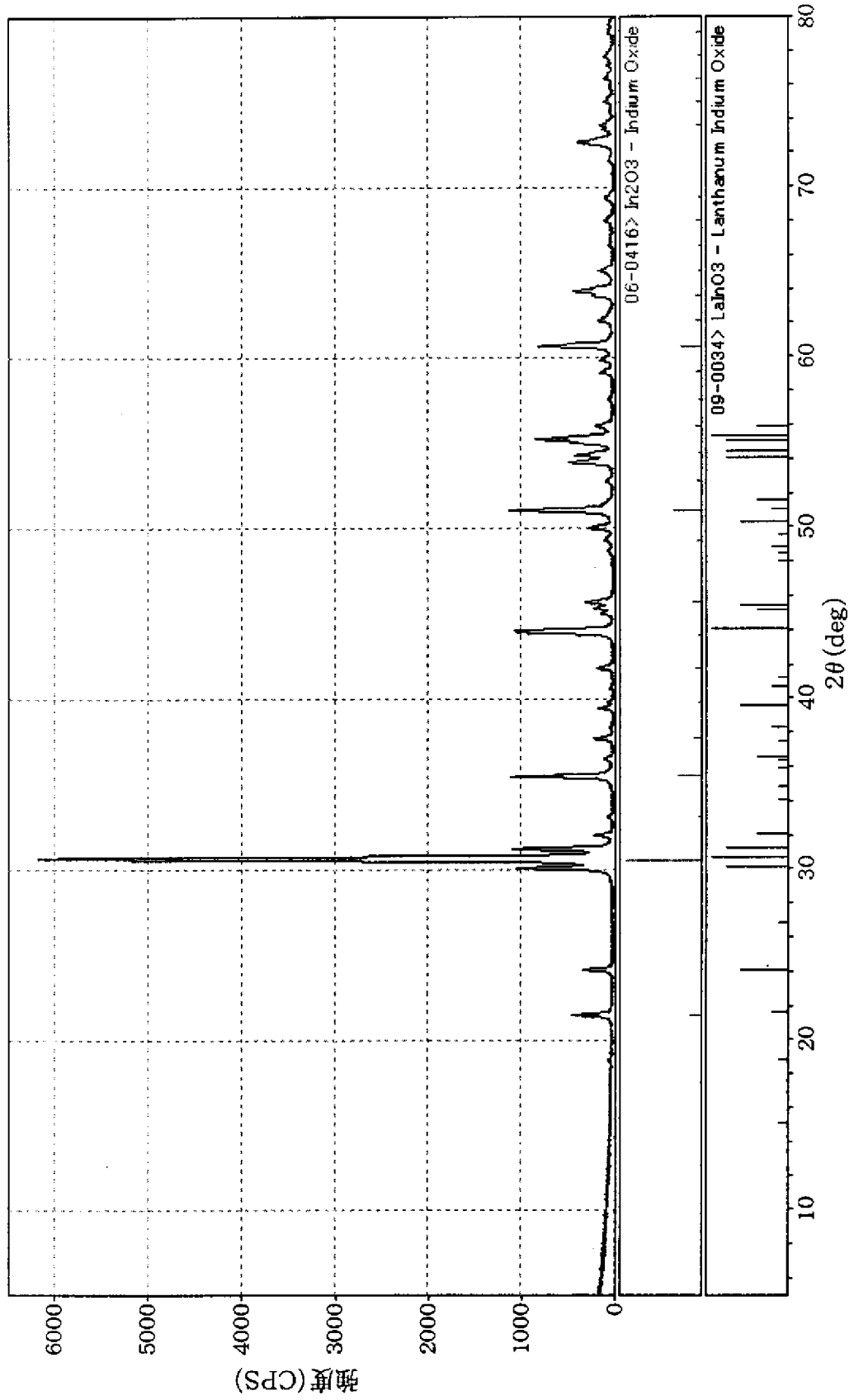
## 請求の範囲

- [1] インジウム(In)と、  
 下記A群より選択される元素(A)を含有する酸化物のターゲットであって、  
 $AInO_3$ で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。  
 A群:ランタン(La)、ネオジウム(Nd)、イッテルビウム(Yb)、エルビウム(Er)及び  
 ジスプロシウム(Dy)
- [2] スズ(Sn)と、  
 下記A群より選択される元素(A)を含有する酸化物のターゲットであって、  
 $A_2Sn_2O_7$ で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。  
 A群:ランタン(La)、ネオジウム(Nd)、イッテルビウム(Yb)、エルビウム(Er)及び  
 ジスプロシウム(Dy)
- [3] インジウム(In)及びスズ(Sn)と、  
 下記B群より選択される元素(B)を含有する酸化物のターゲットであって、  
 $B_2Sn_2O_7$ で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。  
 B群:ランタン(La)、ガドリニウム(Gd)、ネオジウム(Nd)、イッテルビウム(Yb)、エ  
 ルビウム(Er)及びジスプロシウム(Dy)
- [4] 前記元素(B)がGdであり、In、Sn及びGdの含有量の合計に対するGdの割合[Gd  
 / (Gd+Sn+In):原子比]が0.001~0.5であることを特徴とする請求項3に記載  
 の酸化物ターゲット。
- [5] 全カチオン金属元素に対するSnの含有量[Sn/(全カチオン金属元素):原子比]  
 が、元素(B)の含有量[B/(全カチオン金属元素):原子比]より多いことを特徴とす  
 る請求項3又は4に記載の酸化物ターゲット。
- [6] 前記元素(A)が、Nd、Yb及びDyのいずれかであり、  
 前記元素(B)が、Gd、Nd、Yb及びDyのいずれかであり、  
 密度が $6.5g/cm^3$ 以上であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の  
 酸化物ターゲット。
- [7] 前記元素(A)がLaであり、InとLaの含有量の合計に対するLaの割合[La/(La+  
 In):原子比]が0.001~0.5であることを特徴とする請求項1に記載の酸化物ター

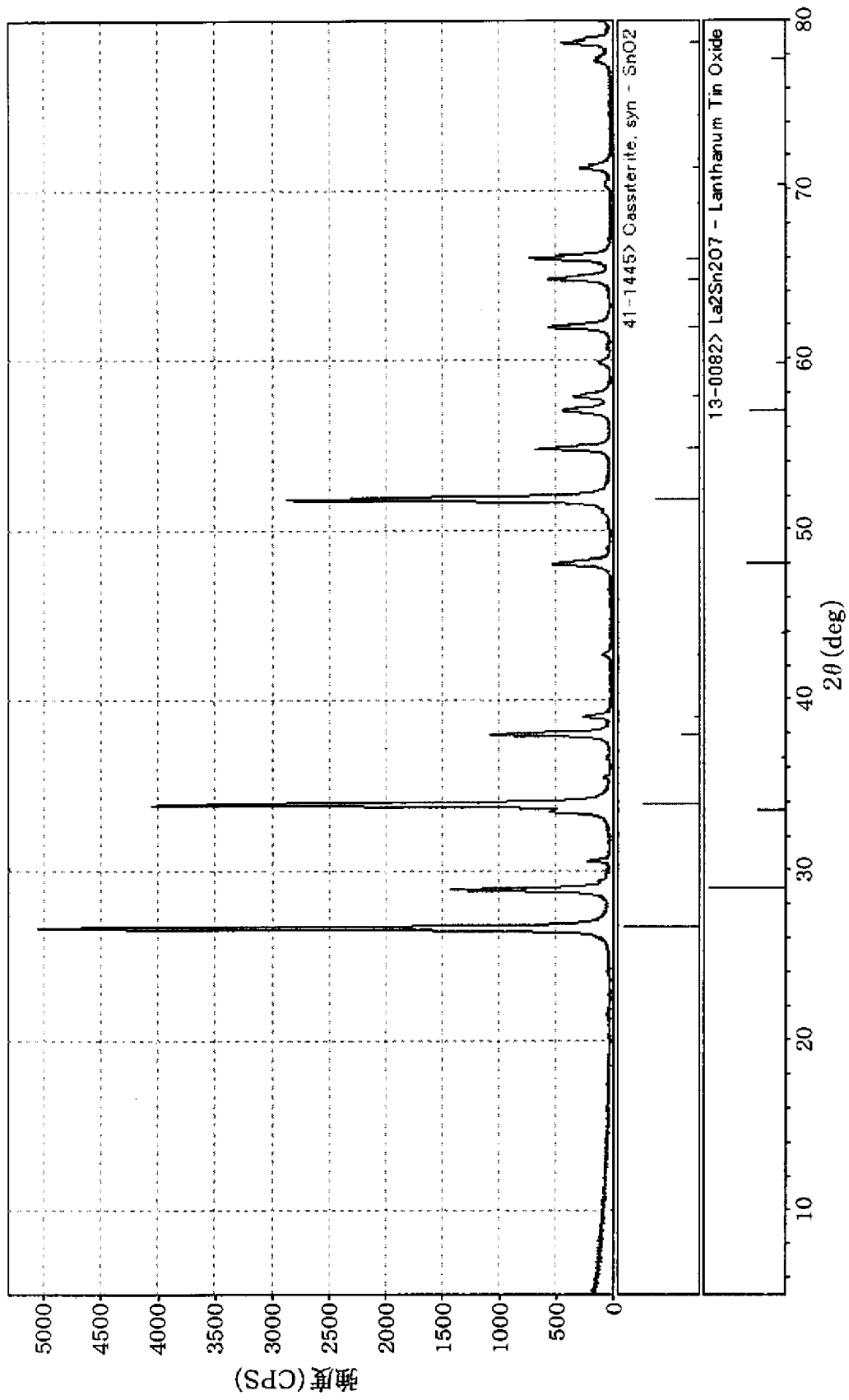
ゲット。

- [8] 前記元素(A)がLaであり、SnとLaの含有量の合計に対するLaの割合 $[La / (La + Sn) : \text{原子比}]$ が0.001~0.5であることを特徴とする請求項2に記載の酸化物ターゲット。
- [9] 前記元素(B)がLaであり、In、Sn及びLaの含有量の合計に対するLaの割合 $[La / (La + Sn + In) : \text{原子比}]$ が0.001~0.5であることを特徴とする請求項3に記載の酸化物ターゲット。
- [10] 前記元素(A)又は元素(B)がLaであり、密度が $6.5 \text{g/cm}^3$ 以上であることを特徴とする請求項1~3、5、7~9のいずれかに記載の酸化物ターゲット。
- [11] 前記元素(A)又は元素(B)がLaであり、バルク抵抗が $1 \Omega \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1~3、5、7~10のいずれかに記載の酸化物ターゲット。
- [12] 前記元素(A)又は元素(B)がGdであり、バルク抵抗が $1 \Omega \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項3~6のいずれかに記載の酸化物ターゲット。
- [13] 前記元素(A)又は(B)がErであり、密度が $4.5 \text{g/cm}^3$ 以上であることを特徴とする請求項1~3、5のいずれかに記載の酸化物ターゲット。

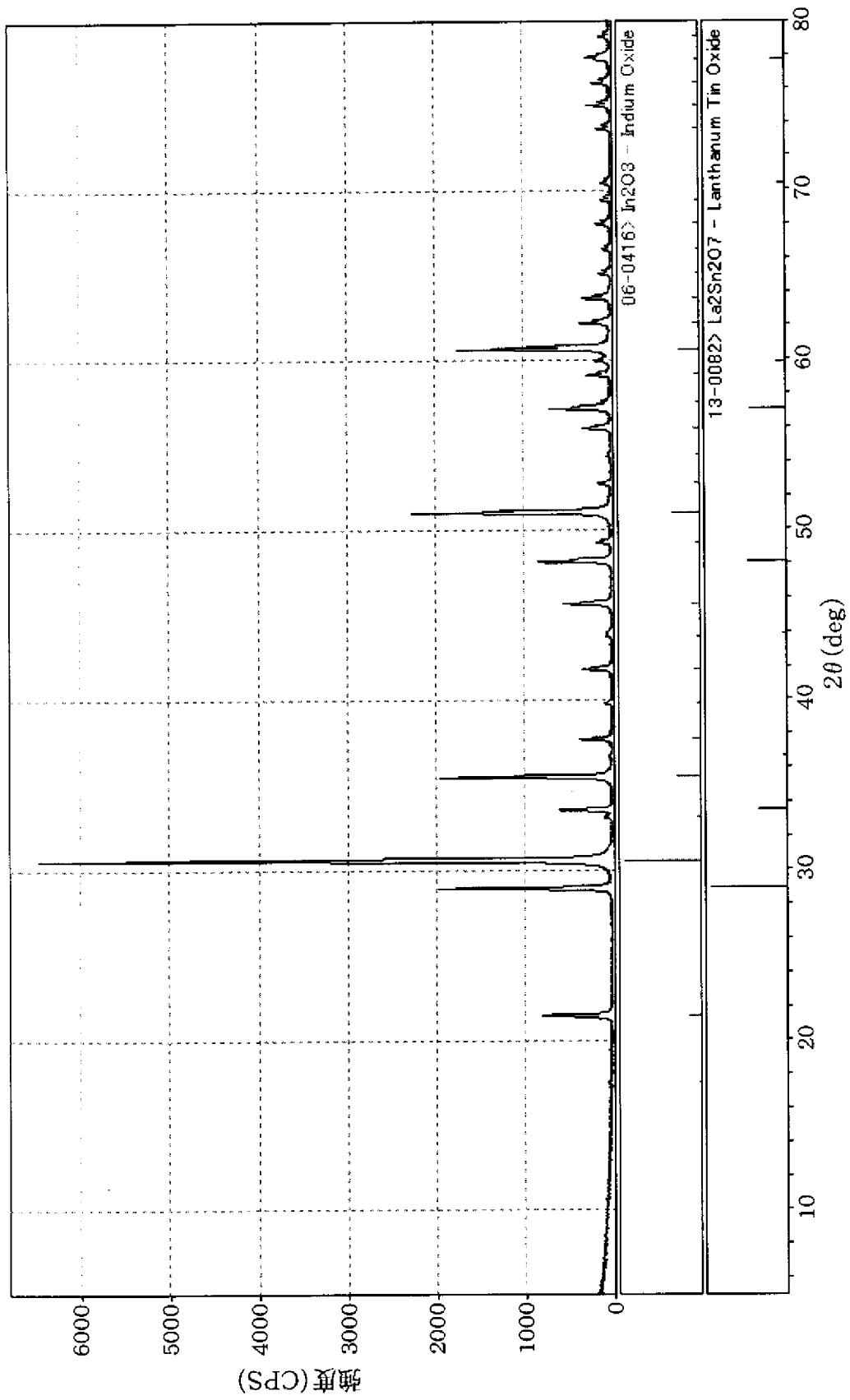
[図1]



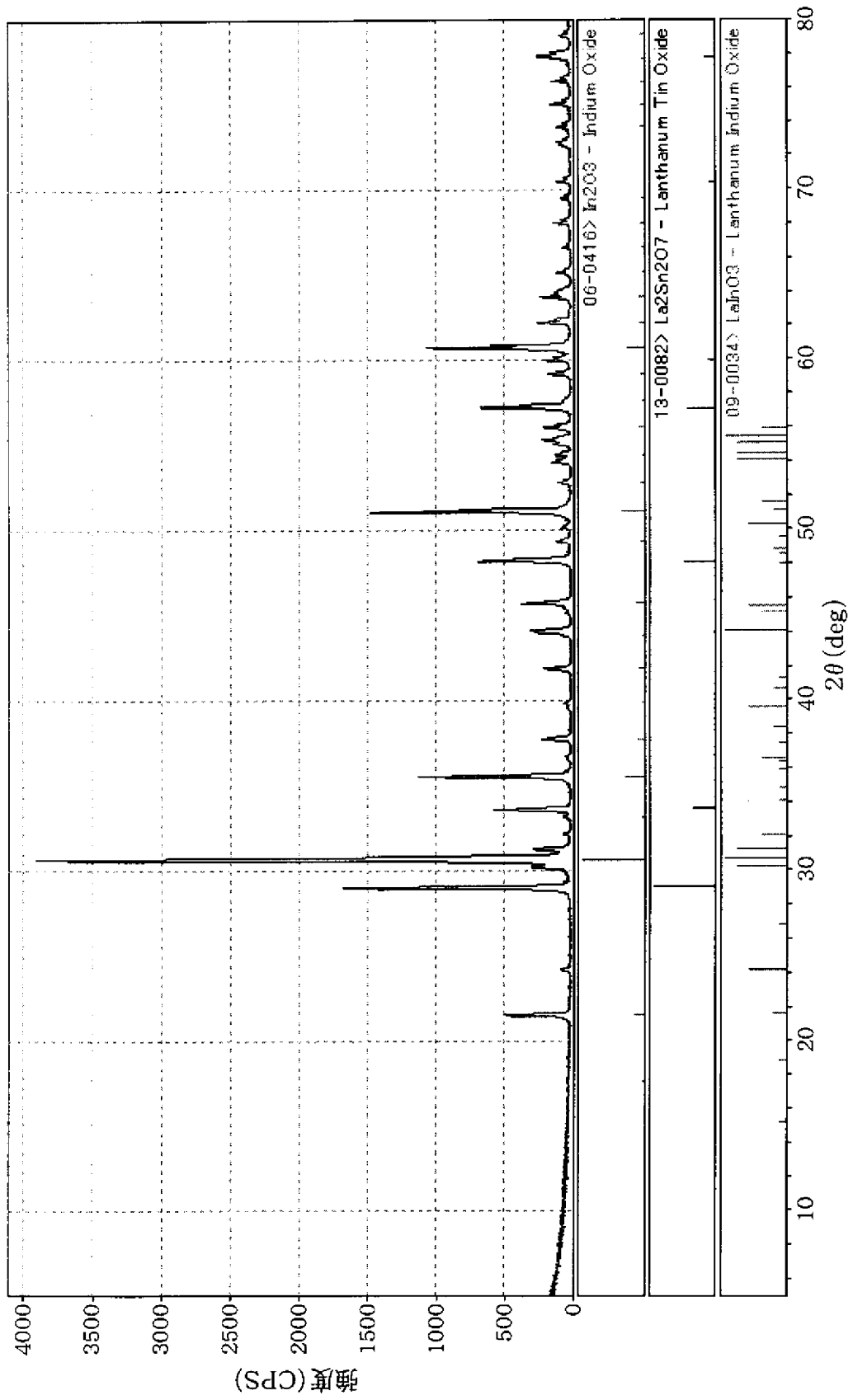
[図2]



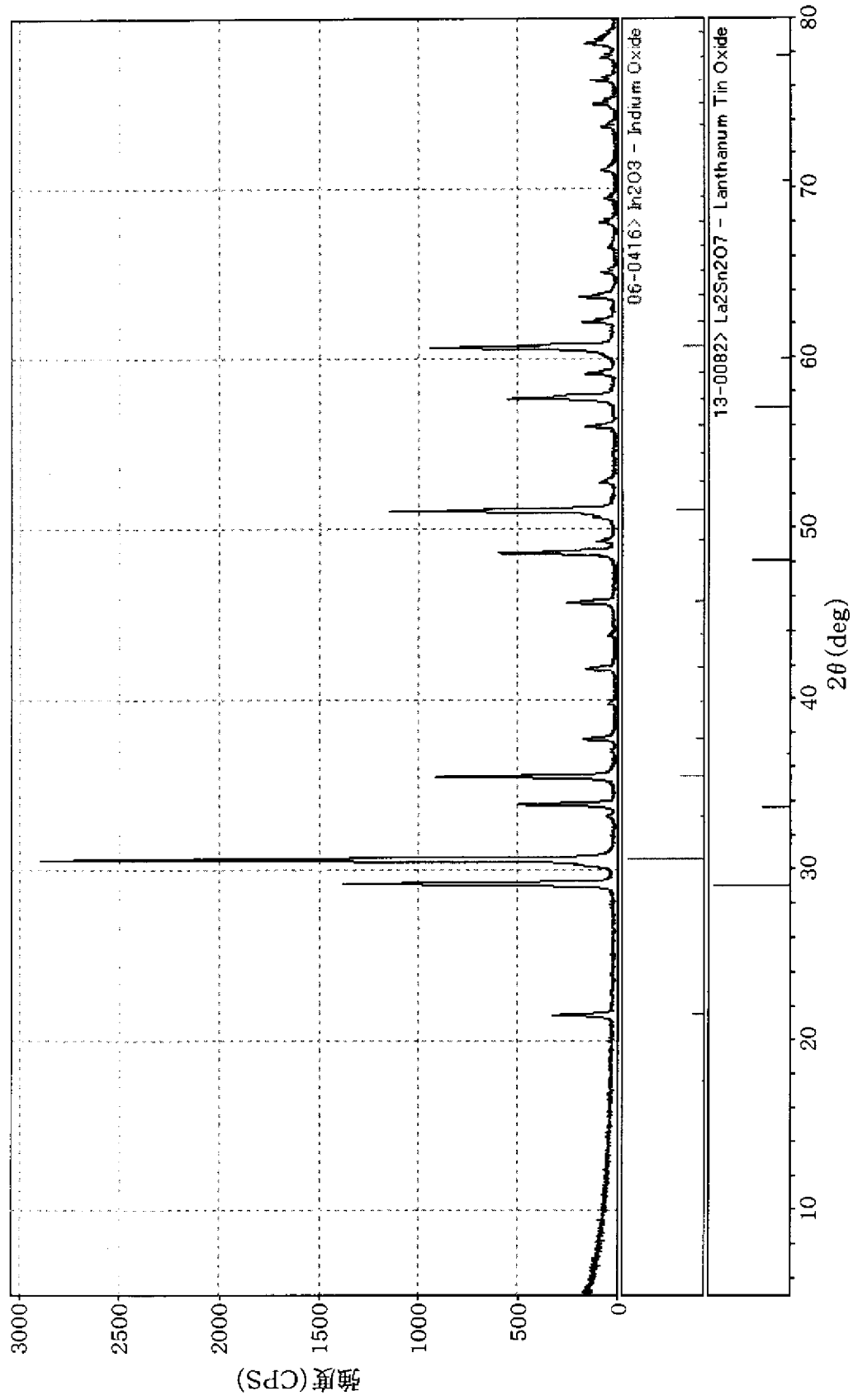
[図3]



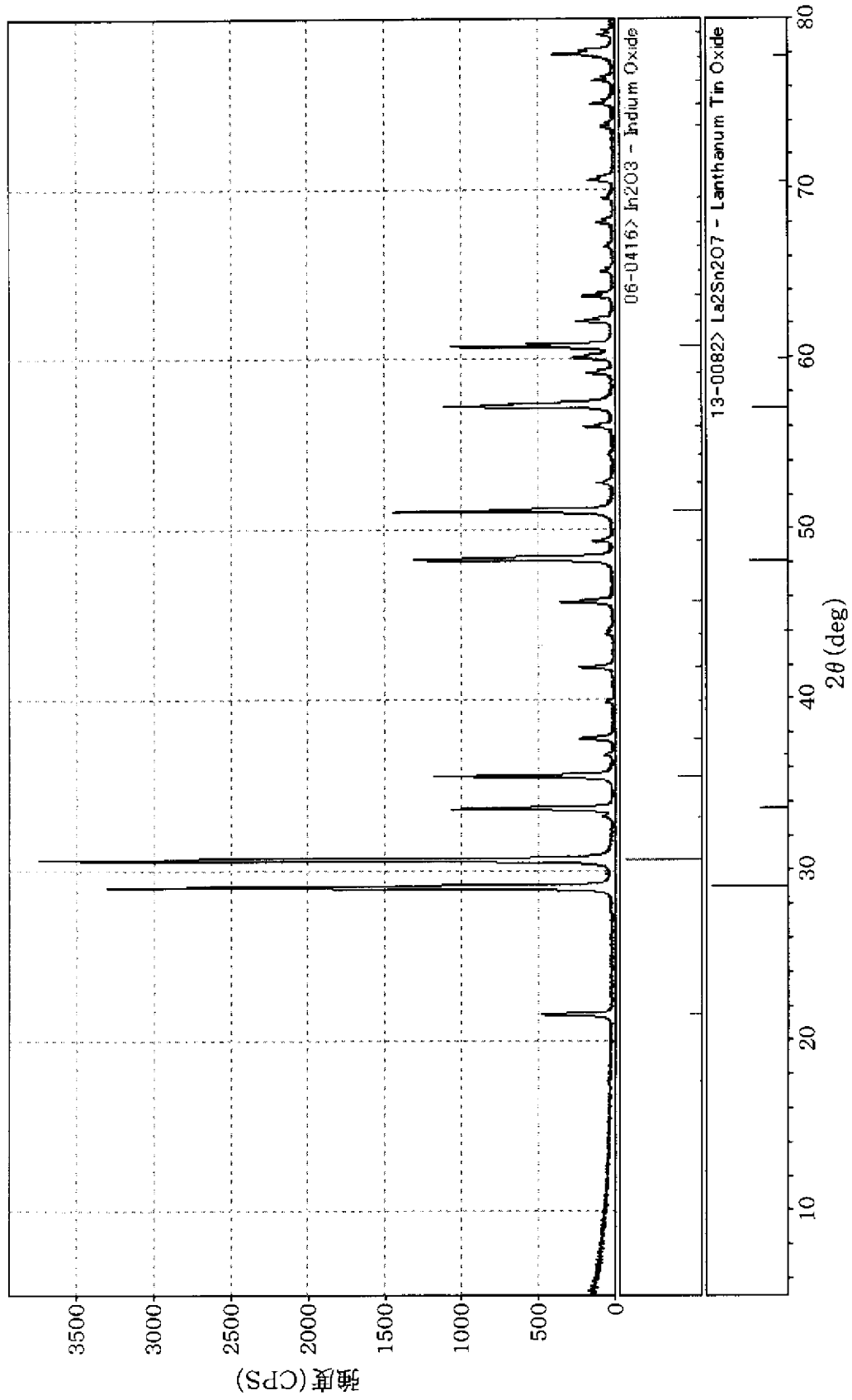
[図4]



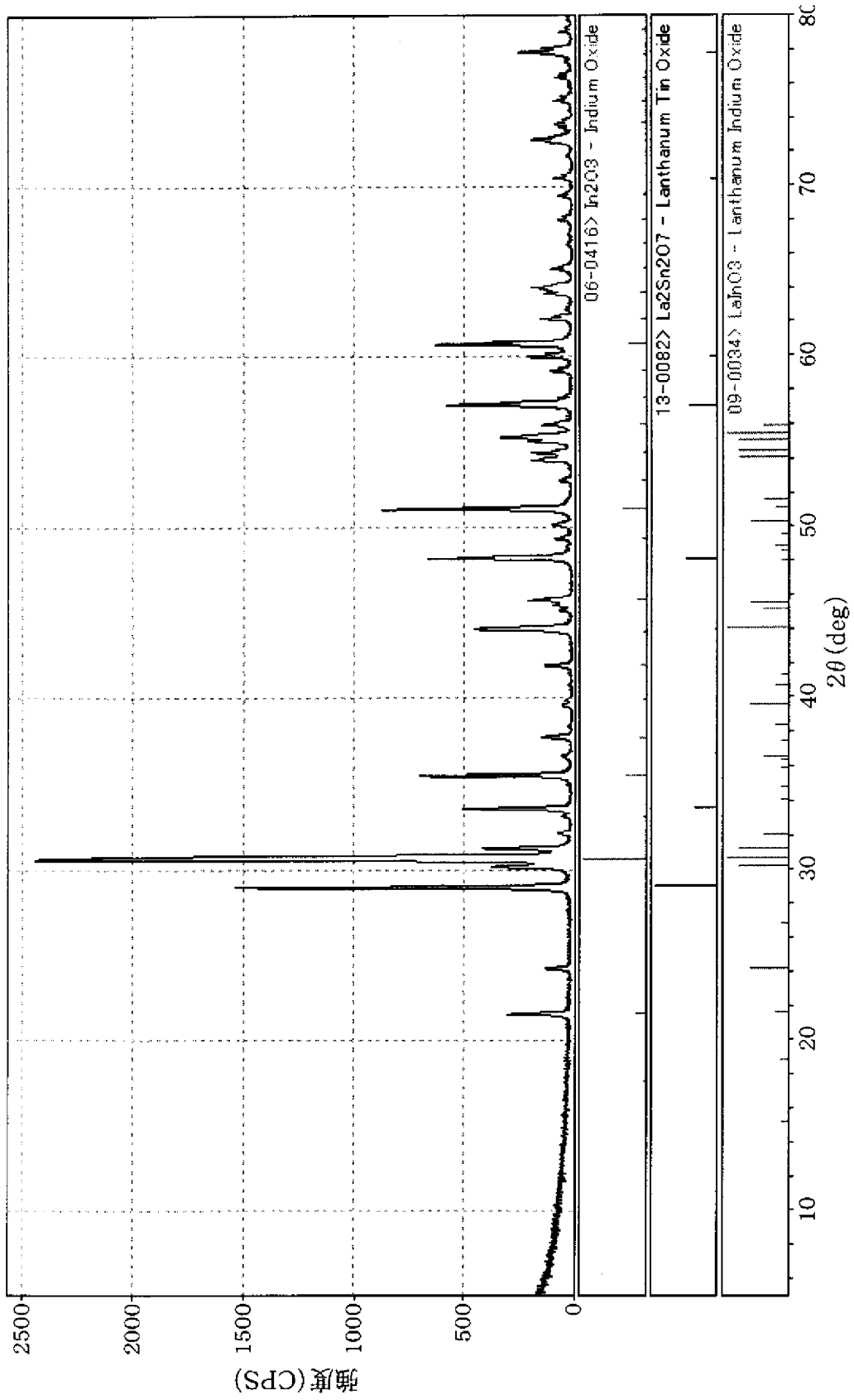
[図5]



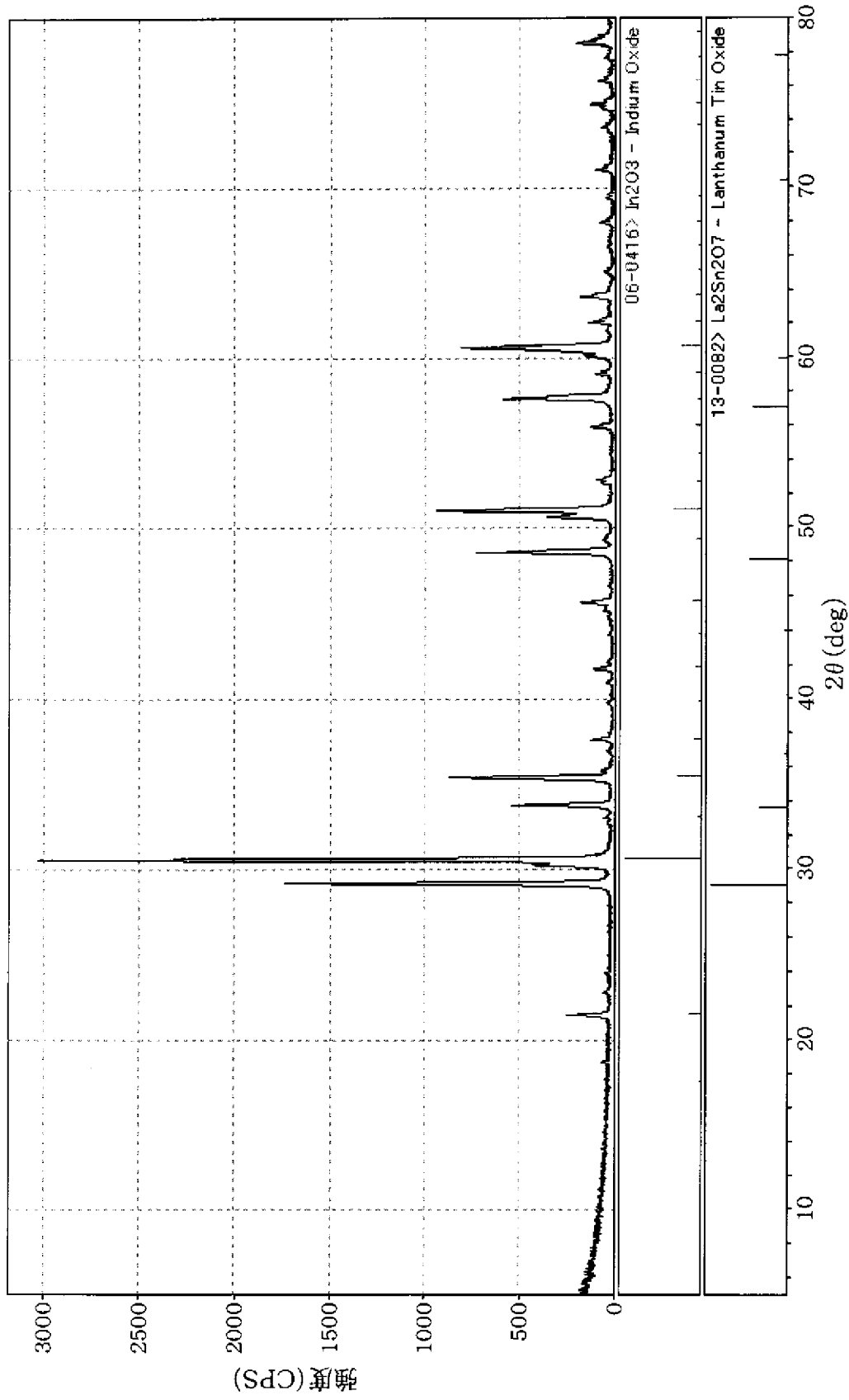
[図6]



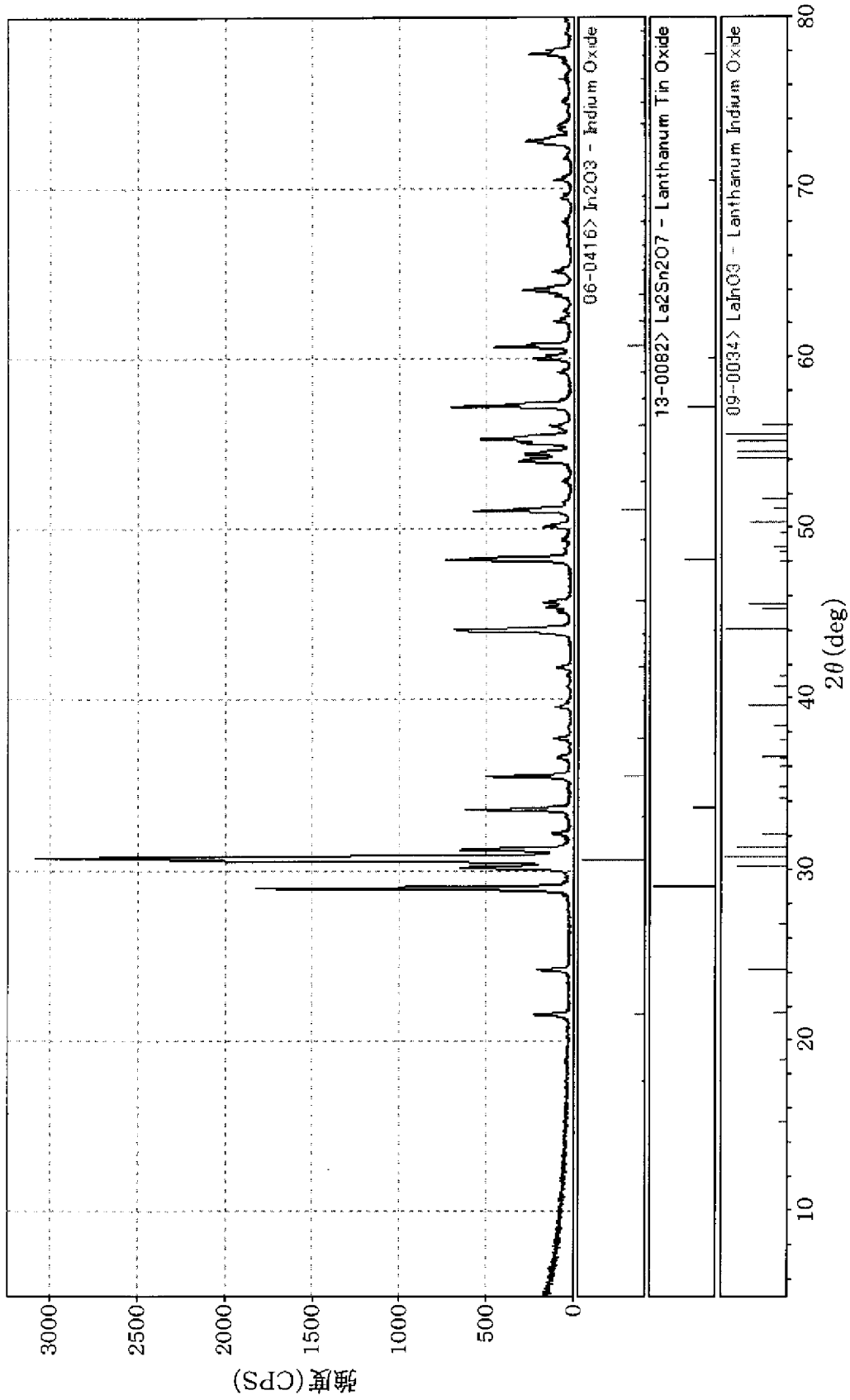
[図7]



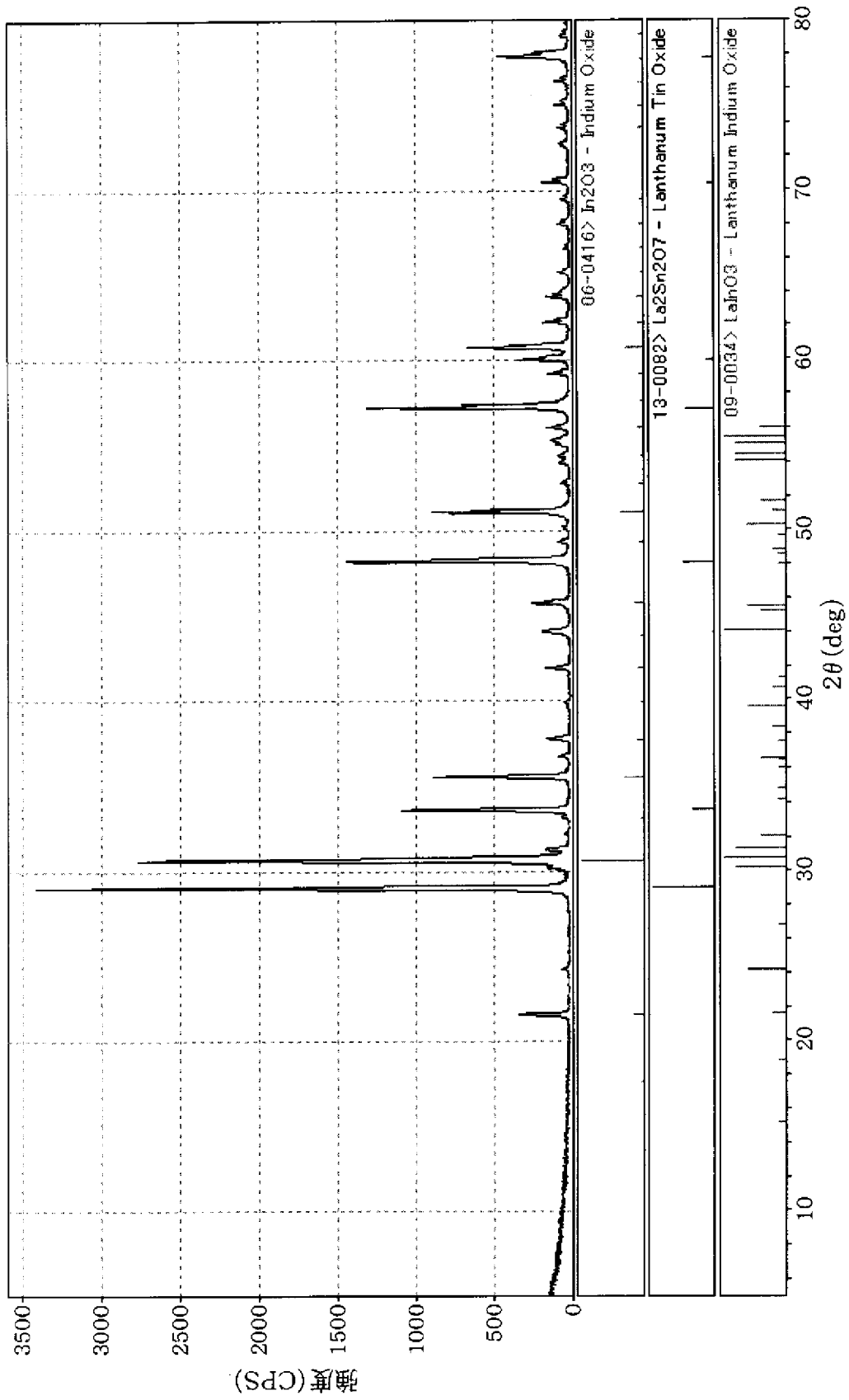
[図8]



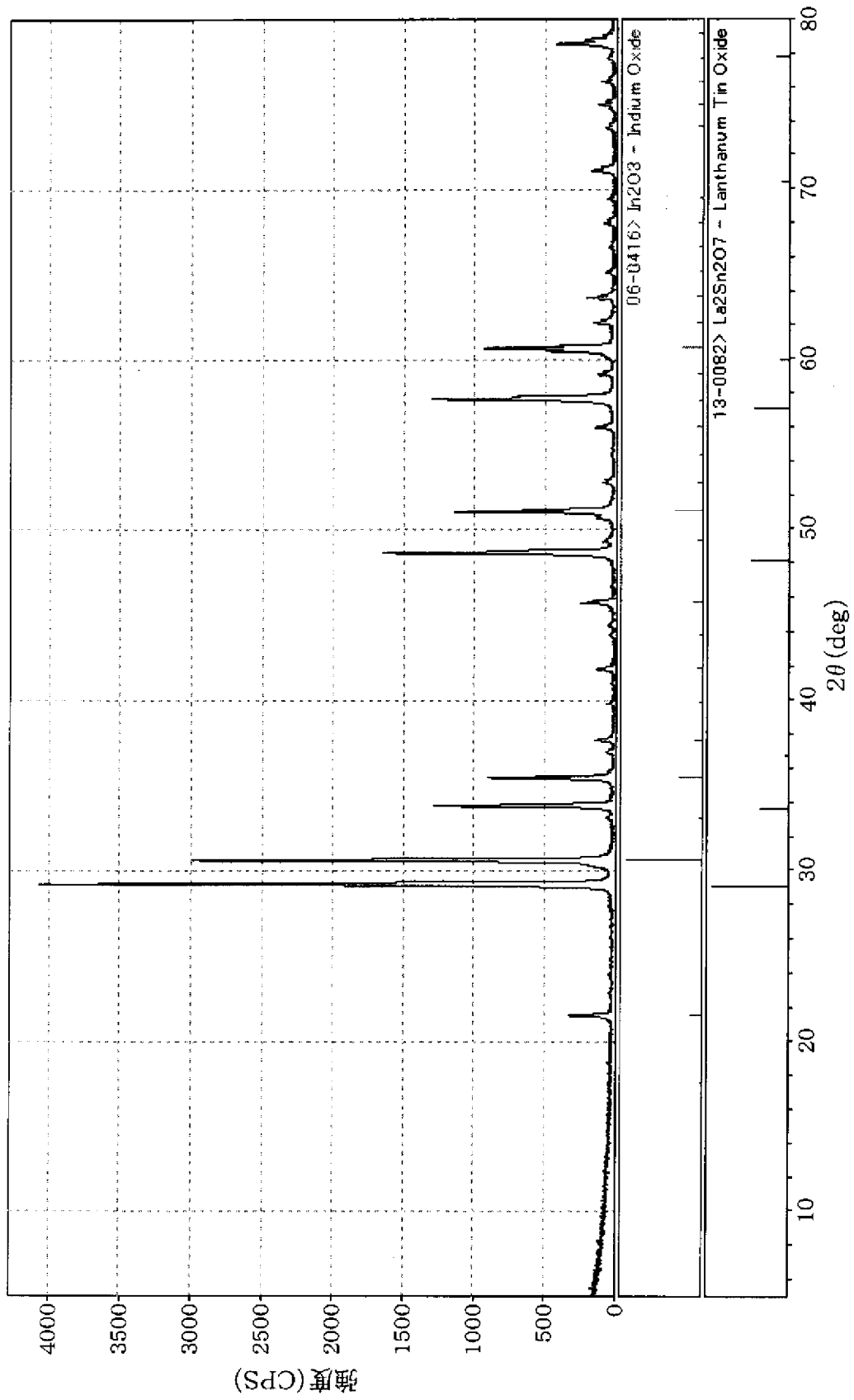
[図9]



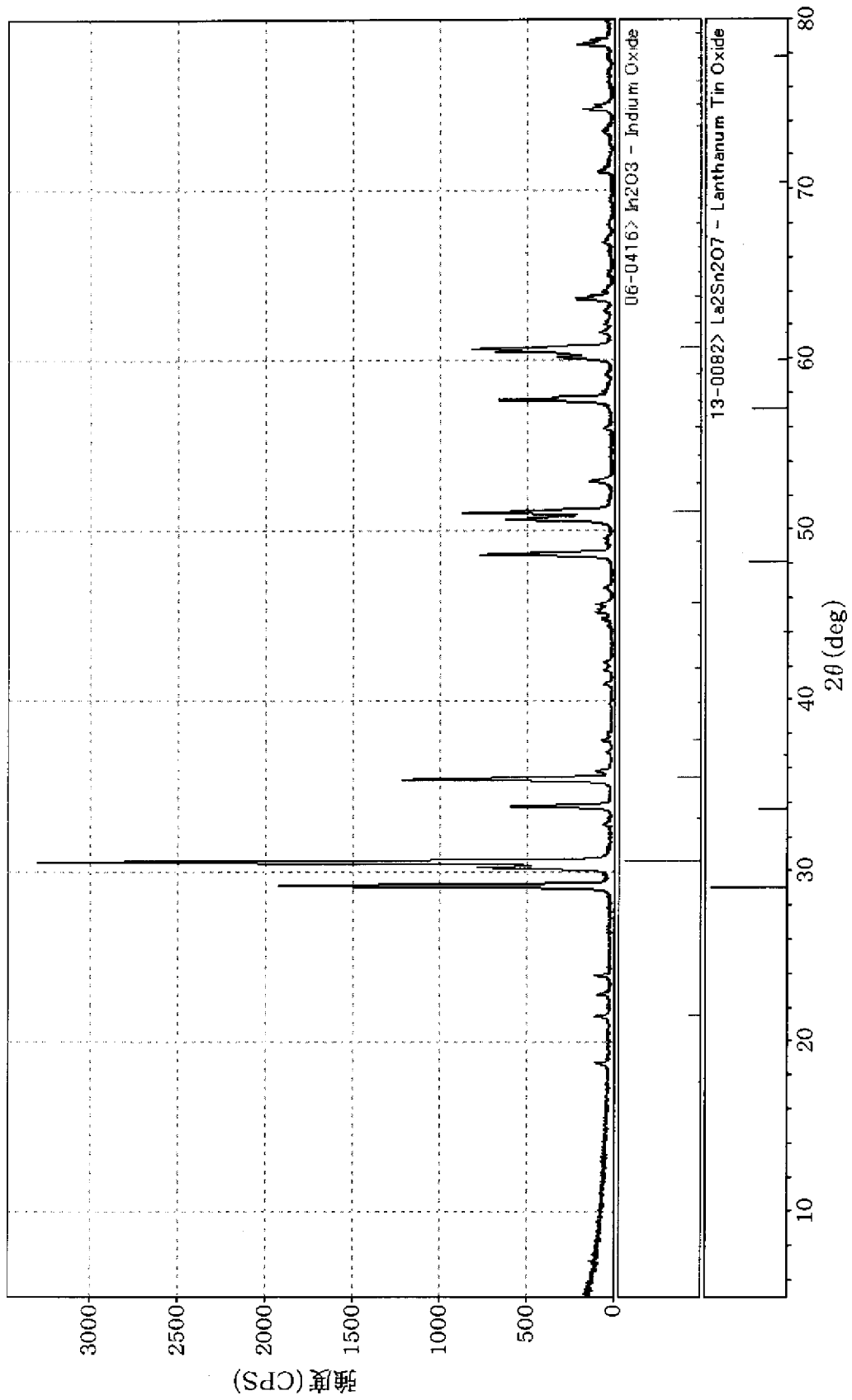
[図10]



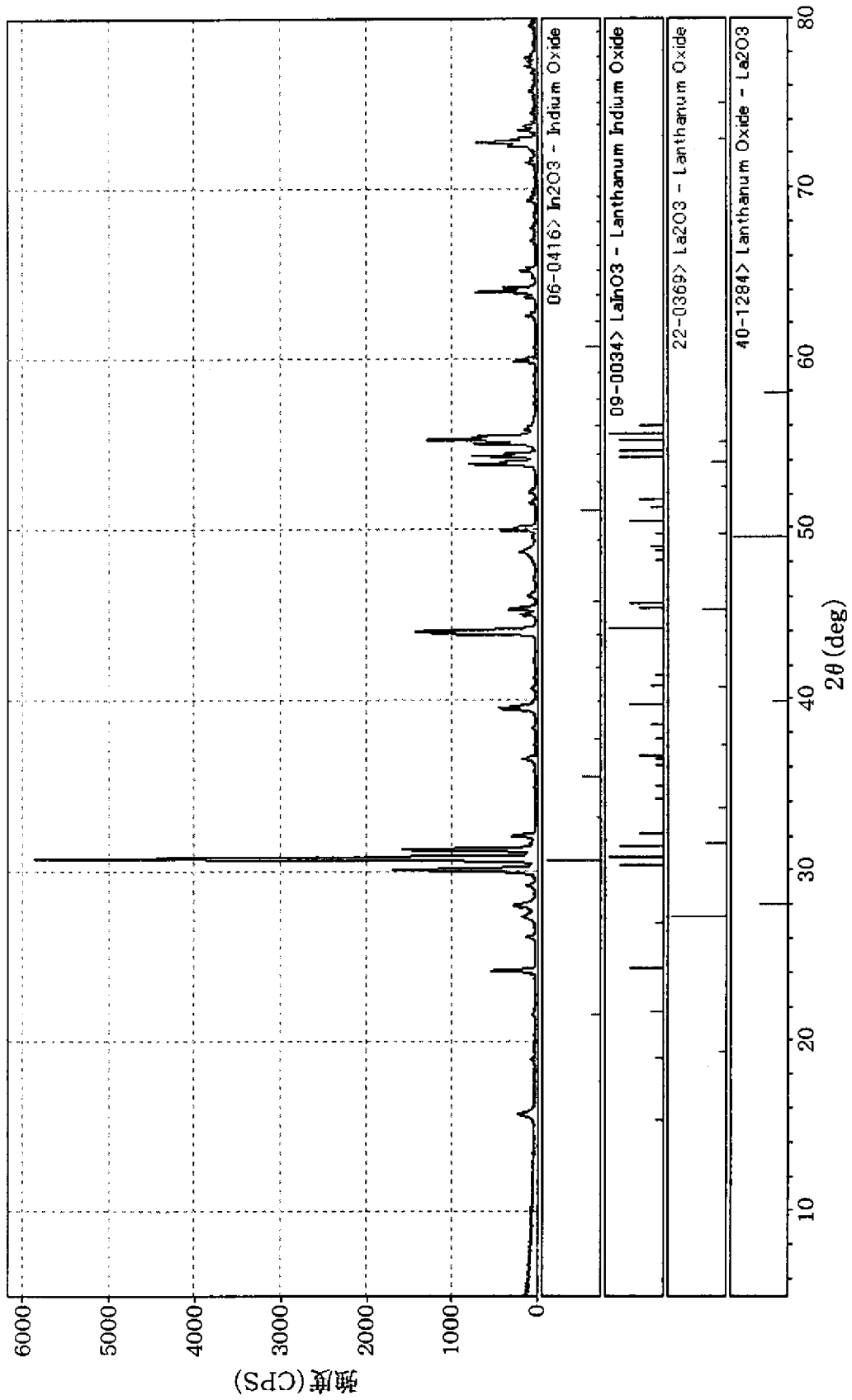
[図11]



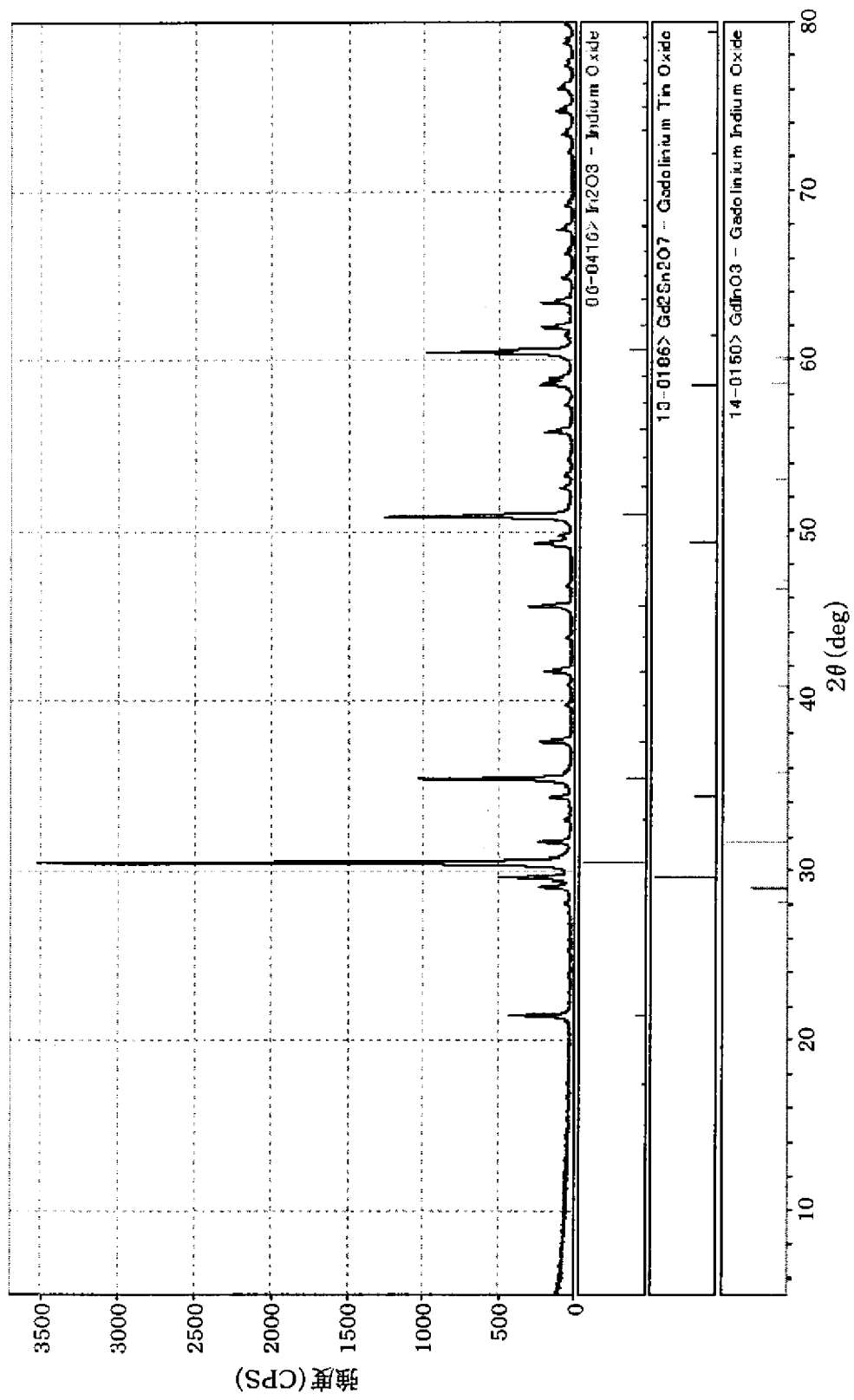
[図12]



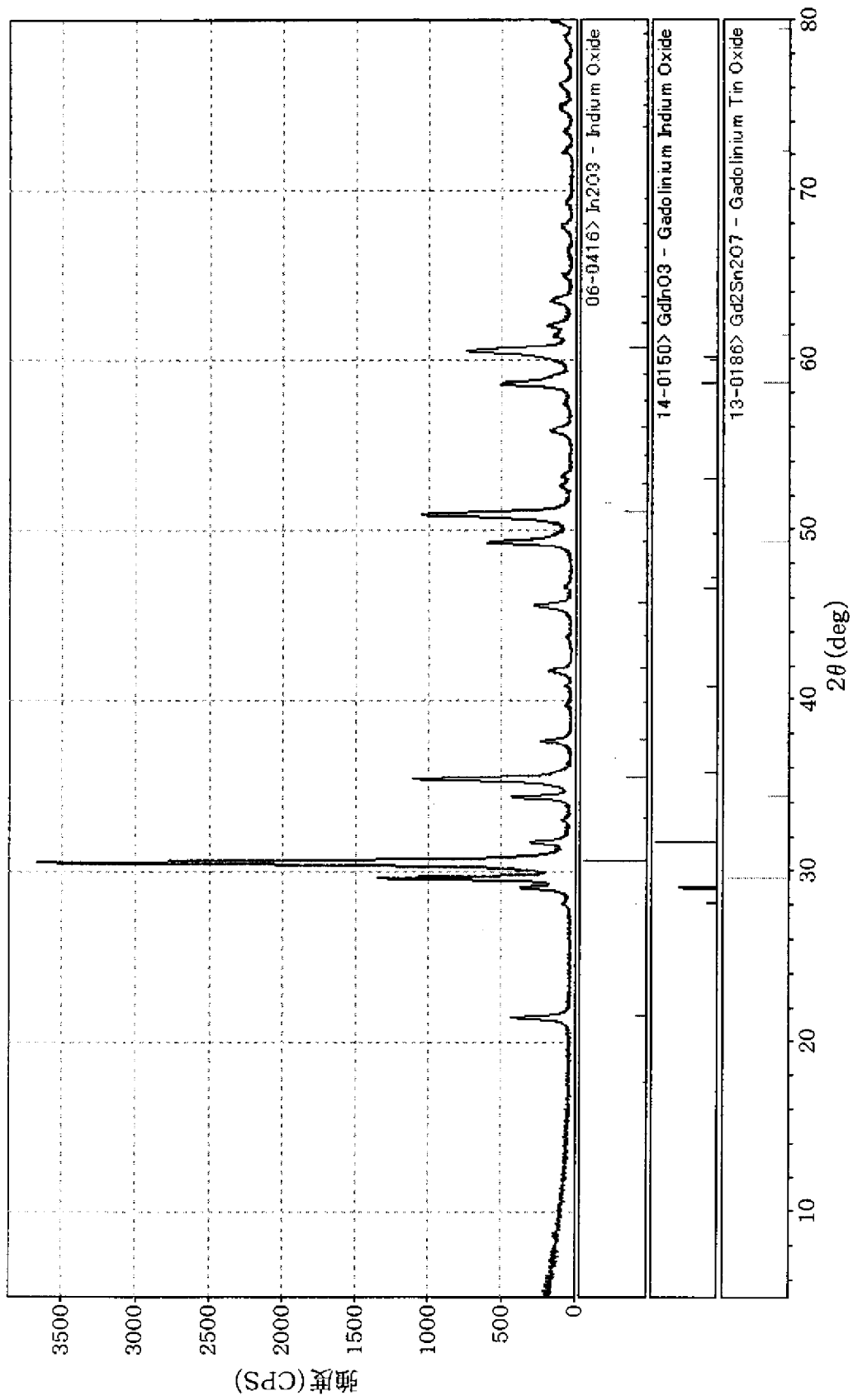
[図13]



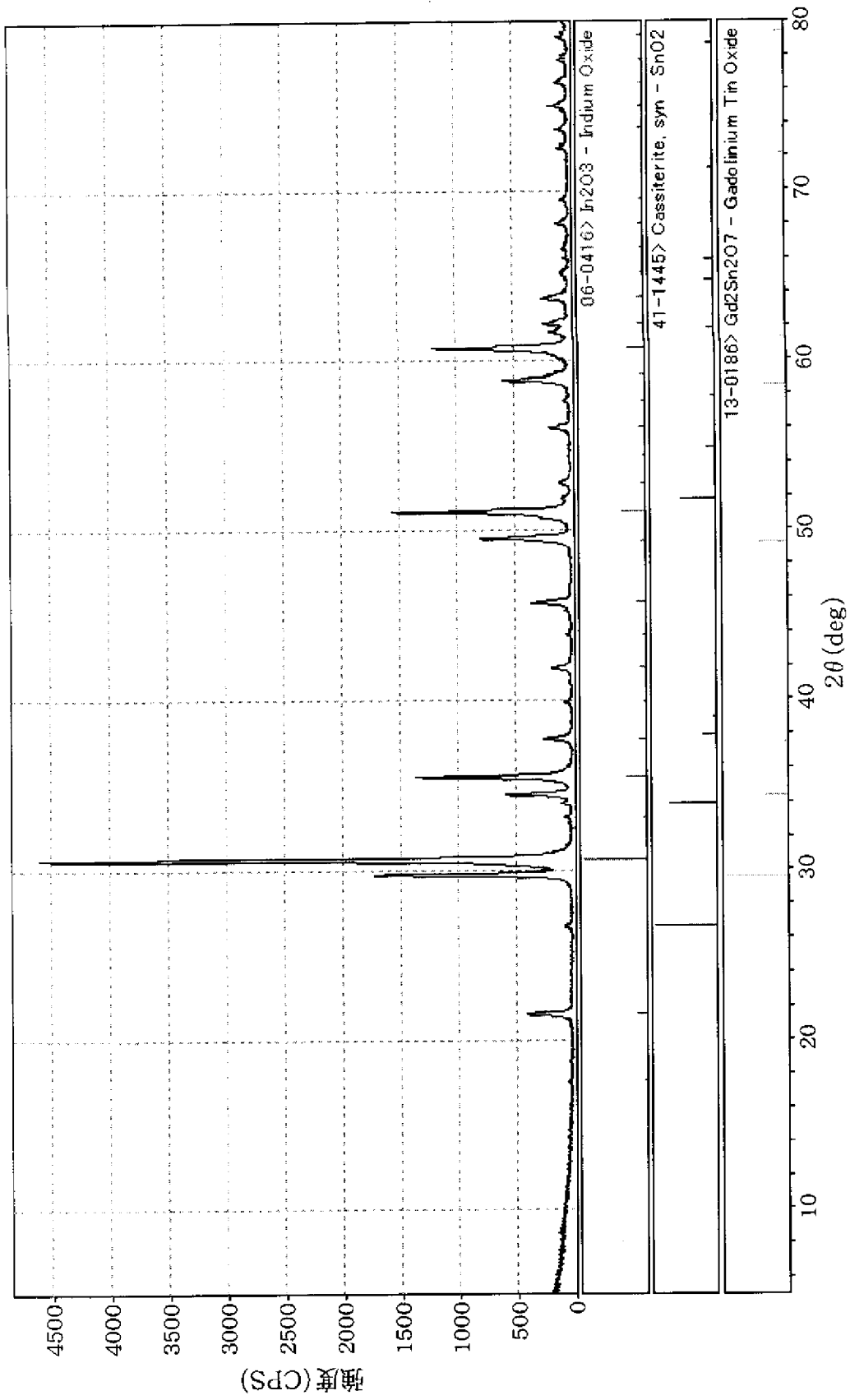
[図14]



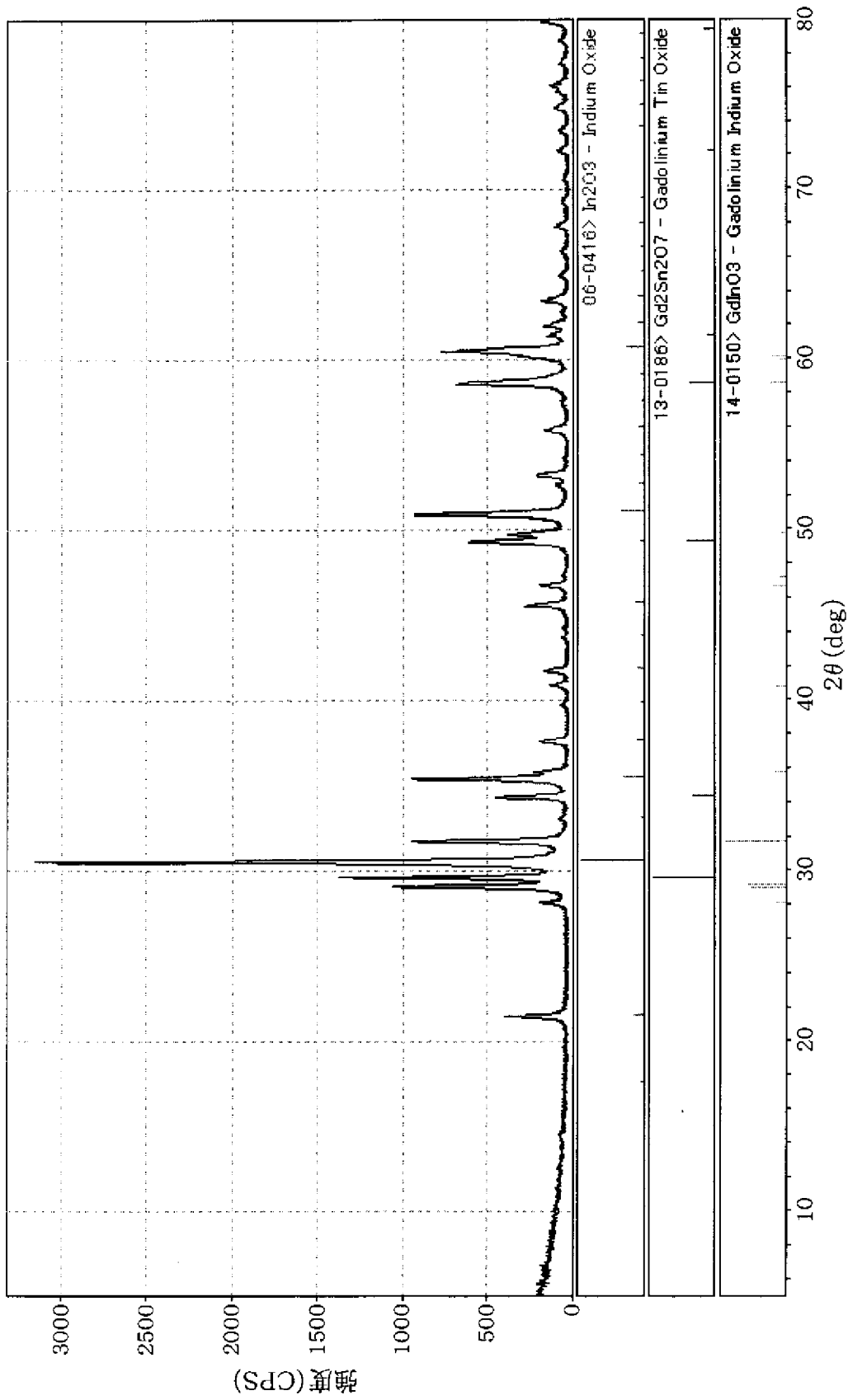
[図15]



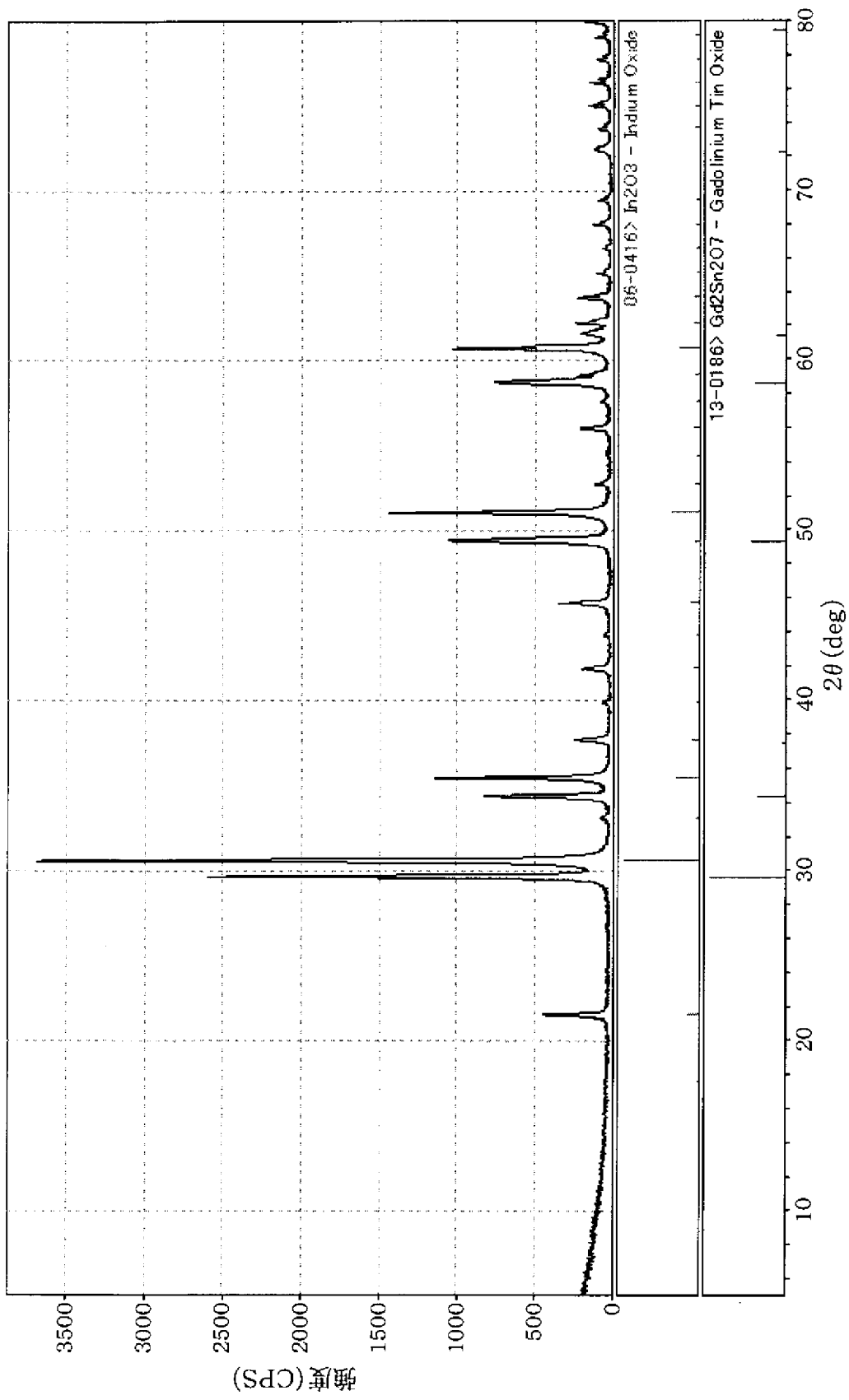
[図16]



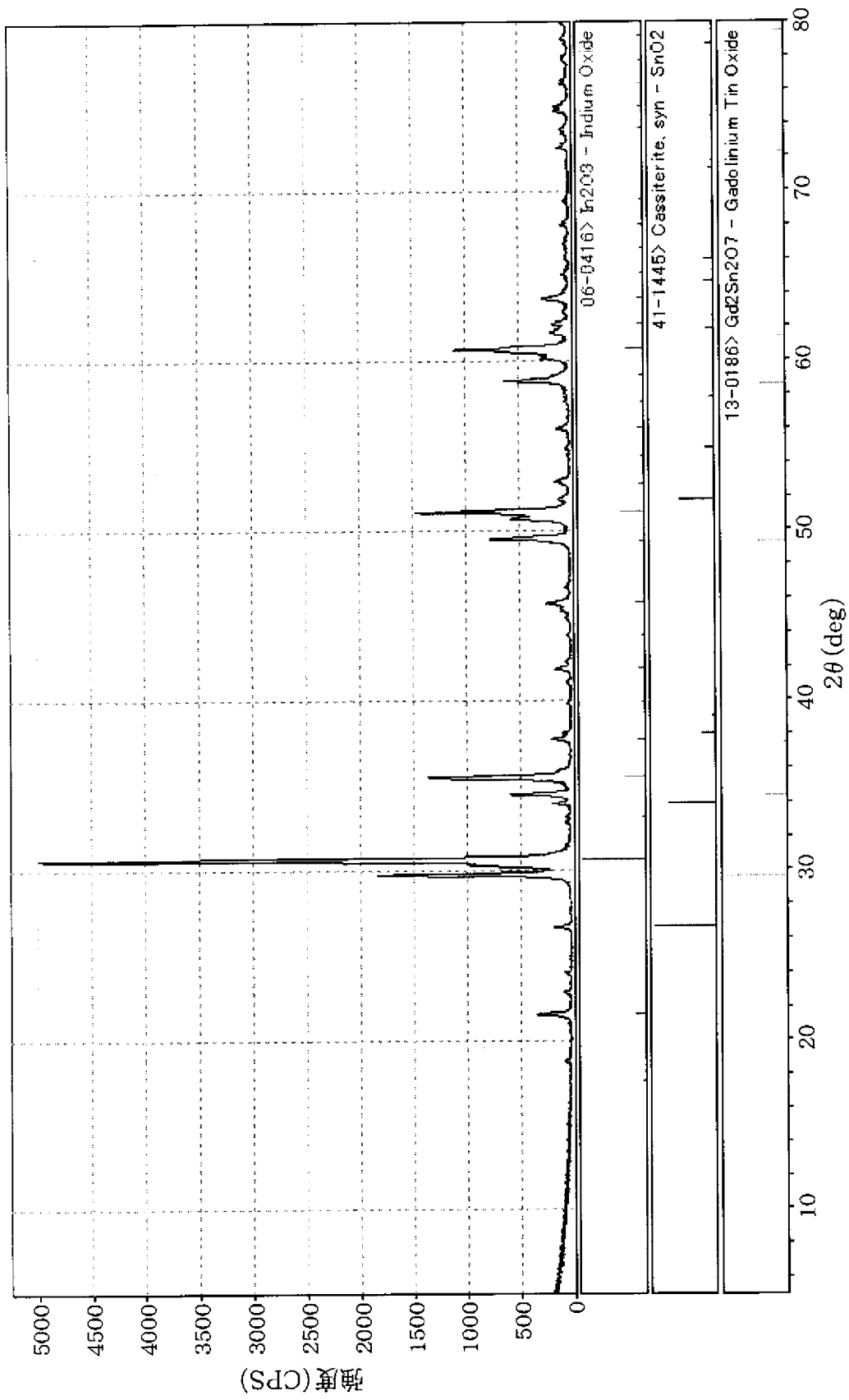
[図17]



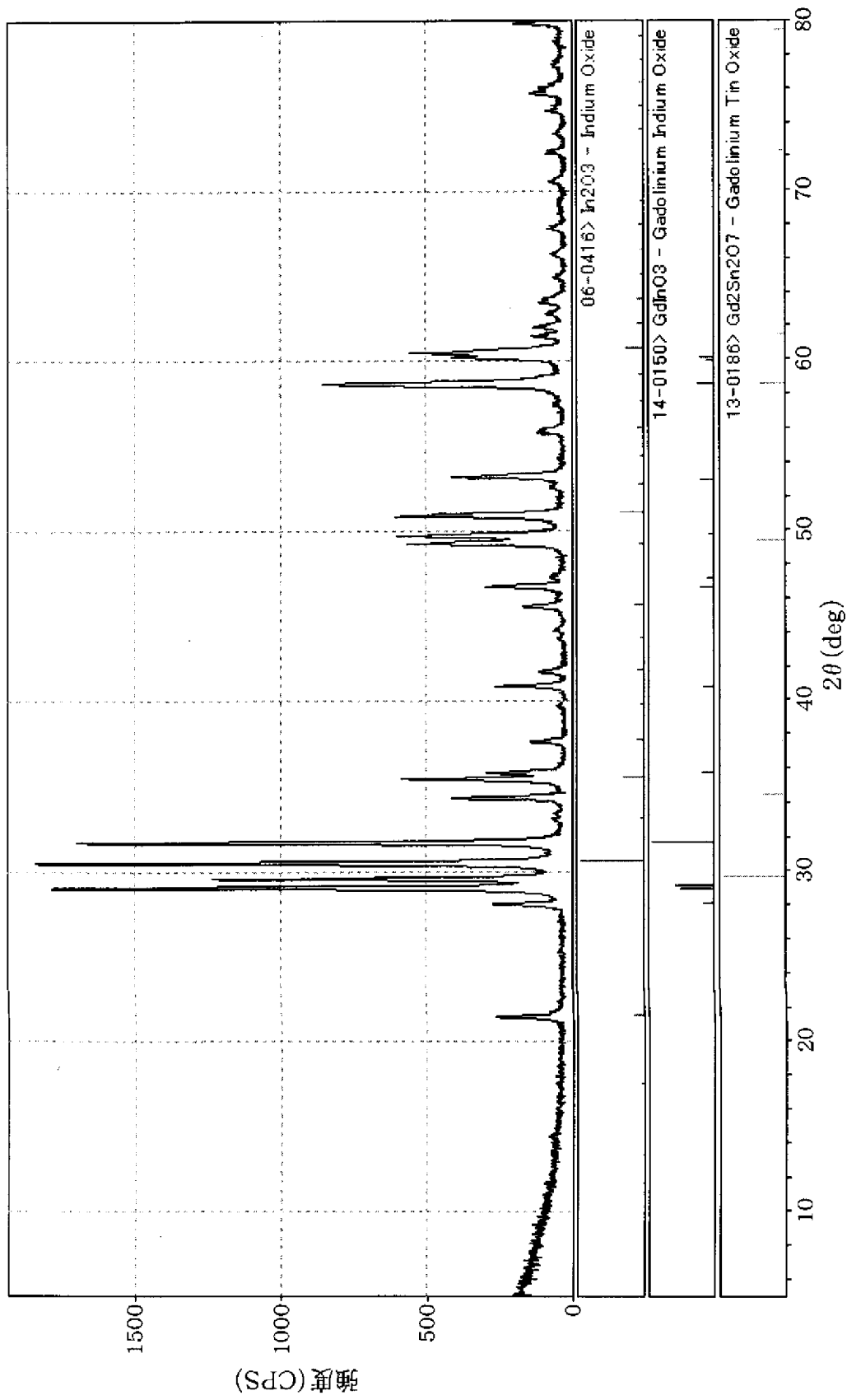
[図18]



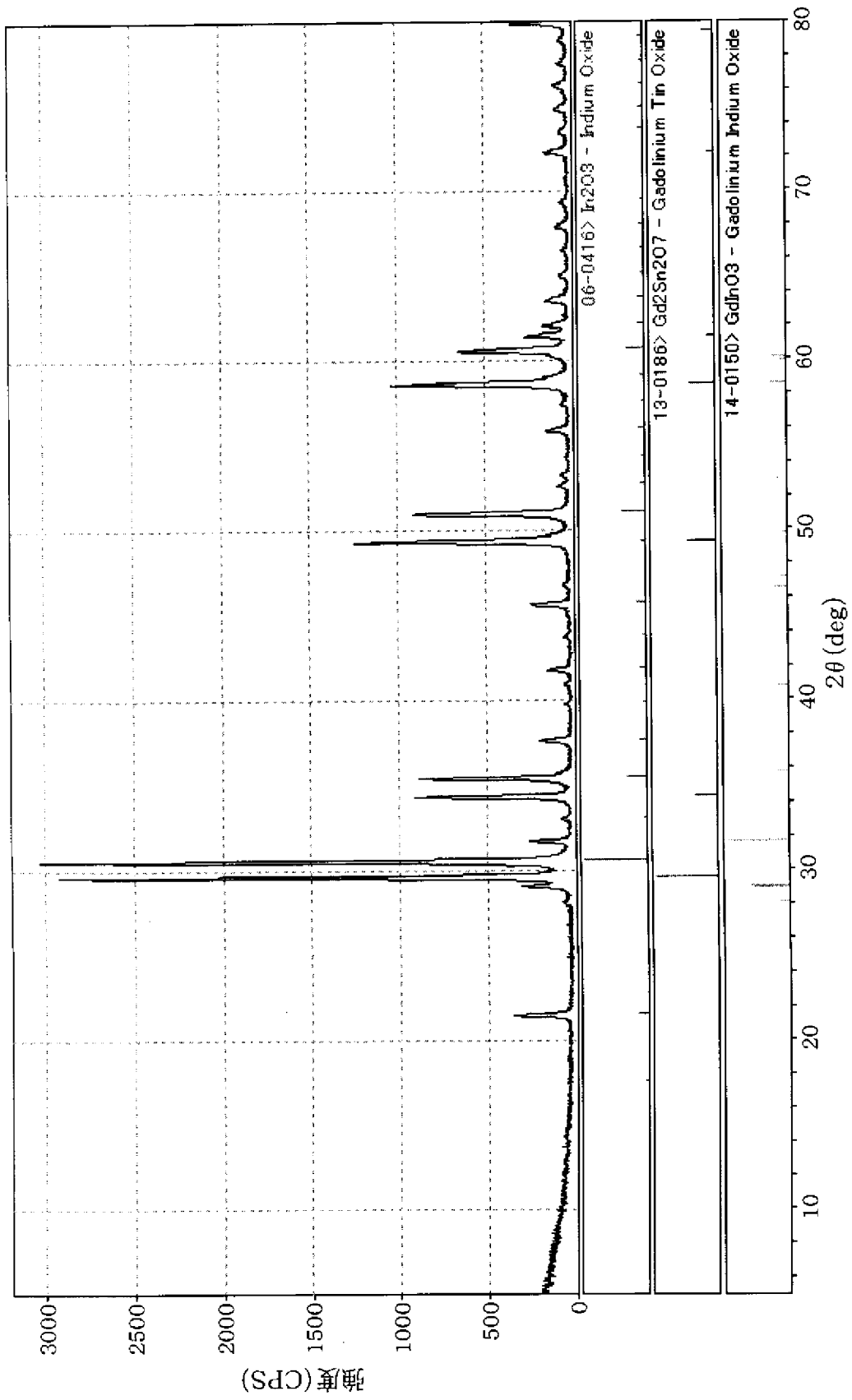
[図19]



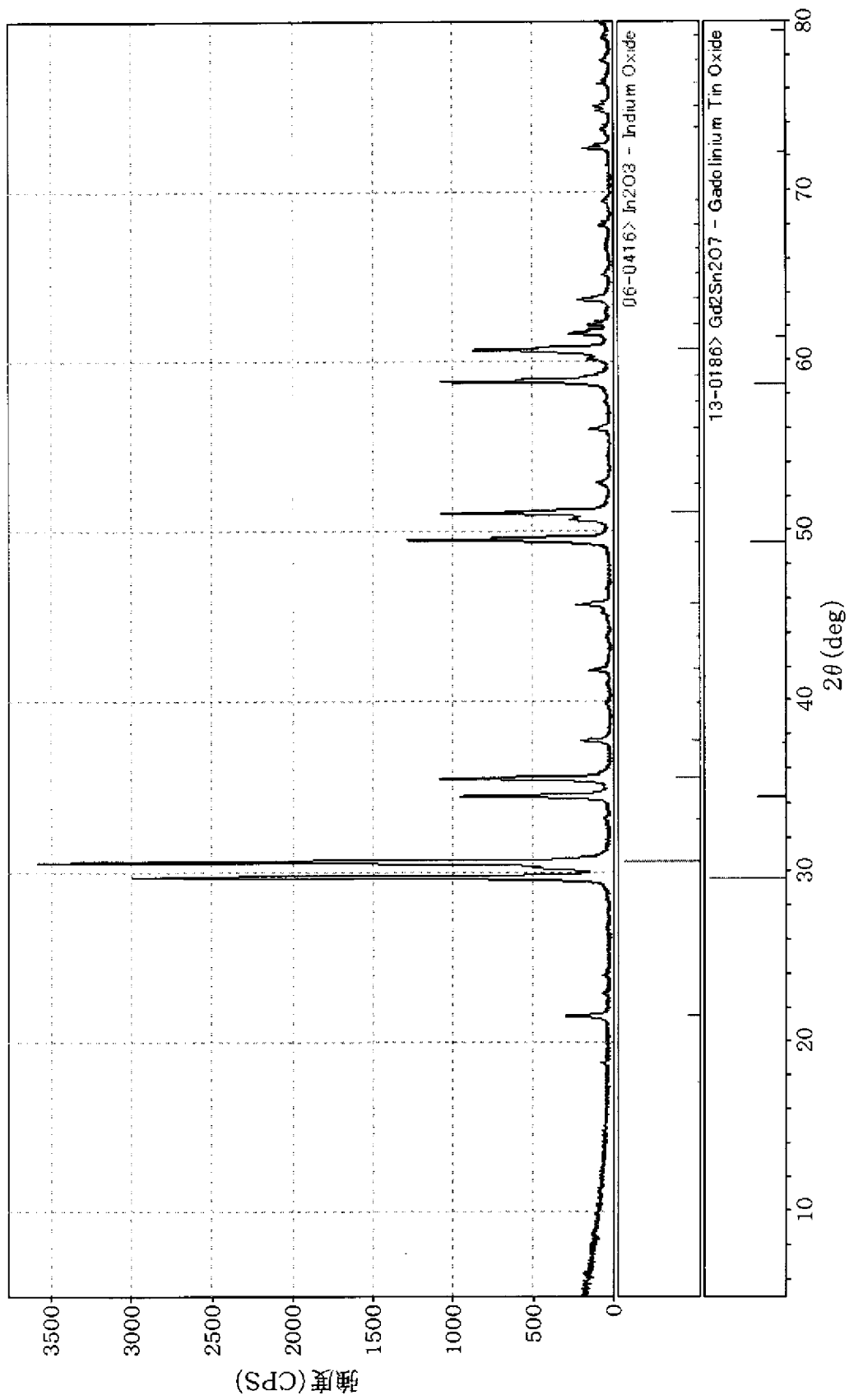
[図20]



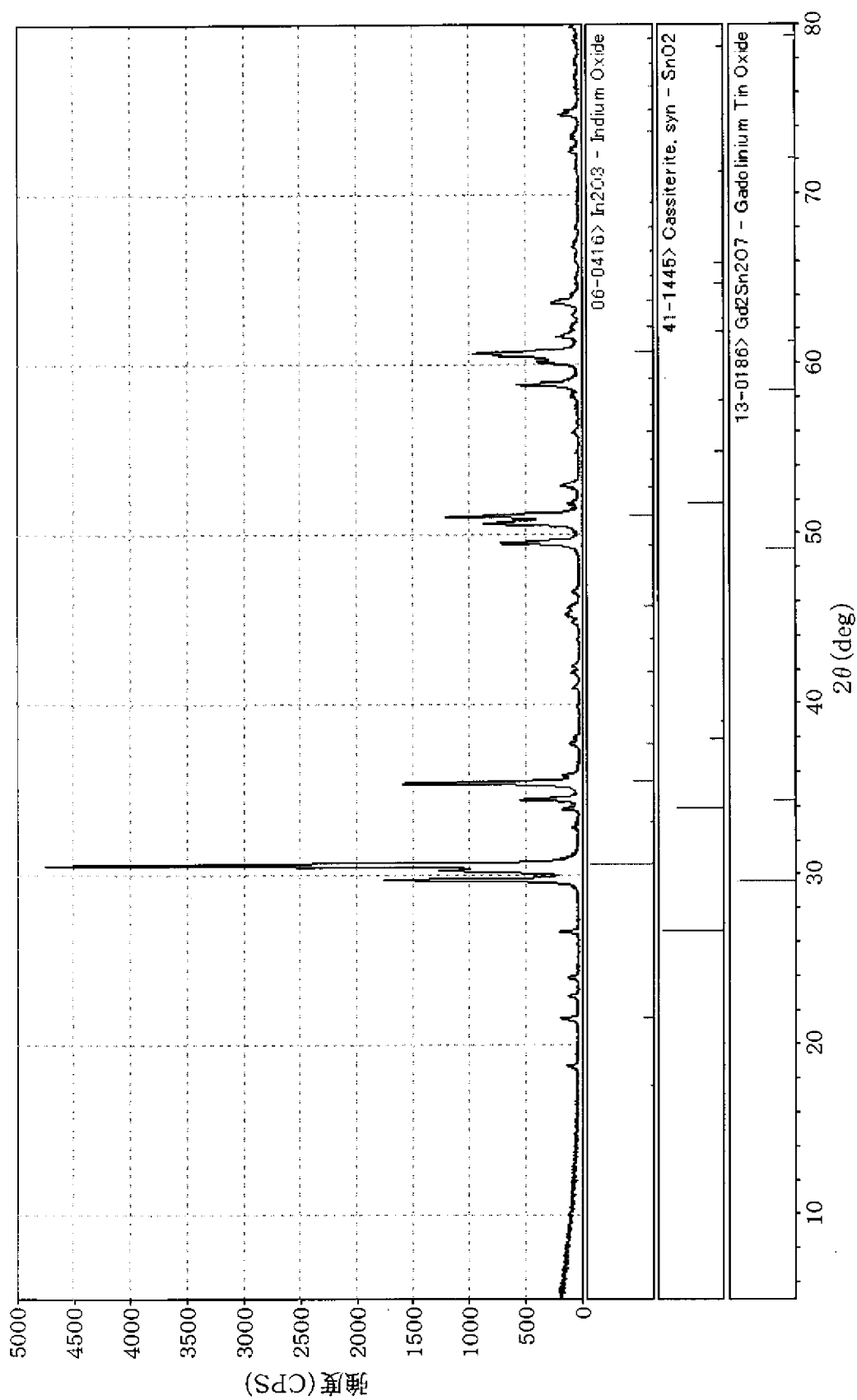
[図21]



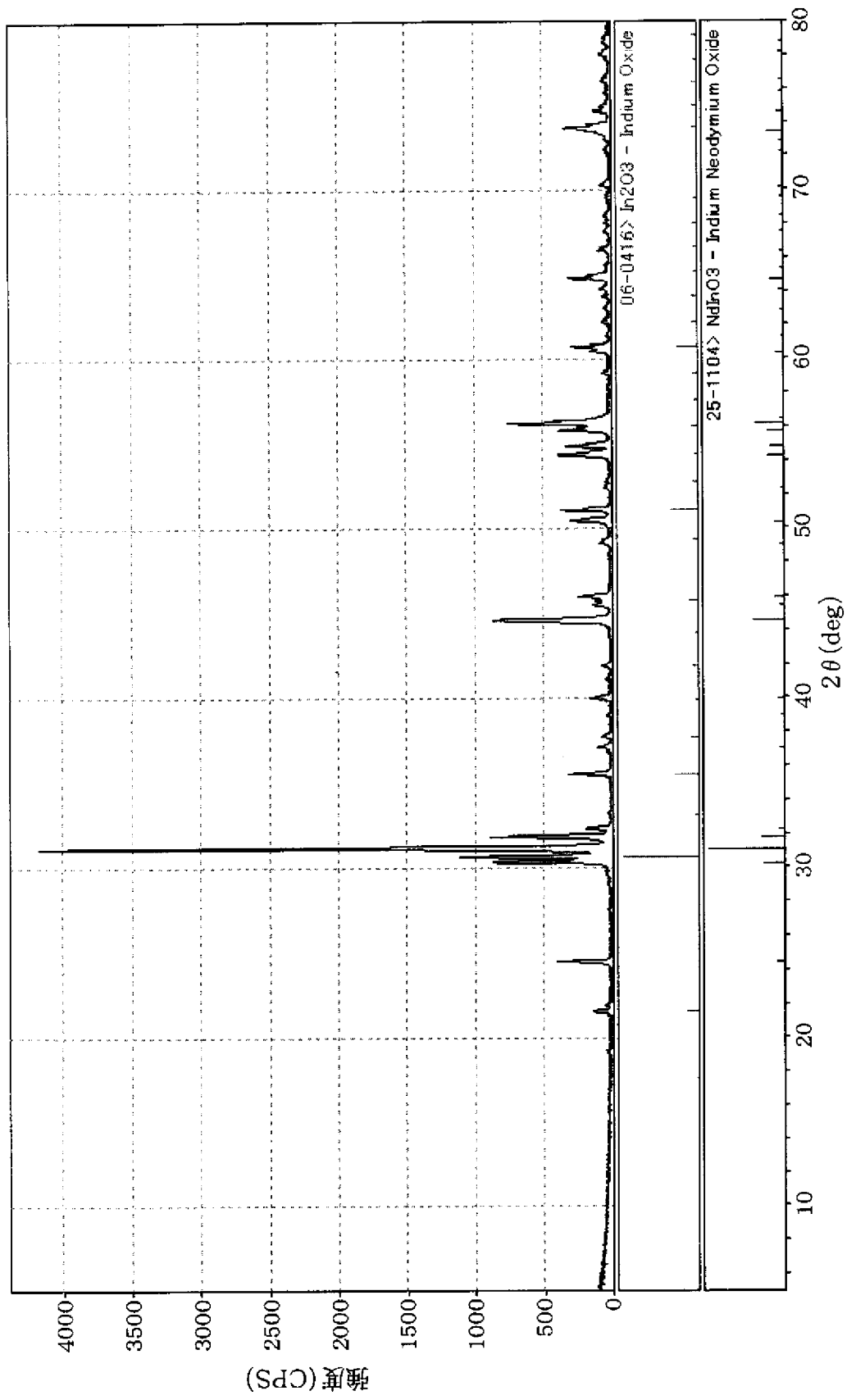
[図22]



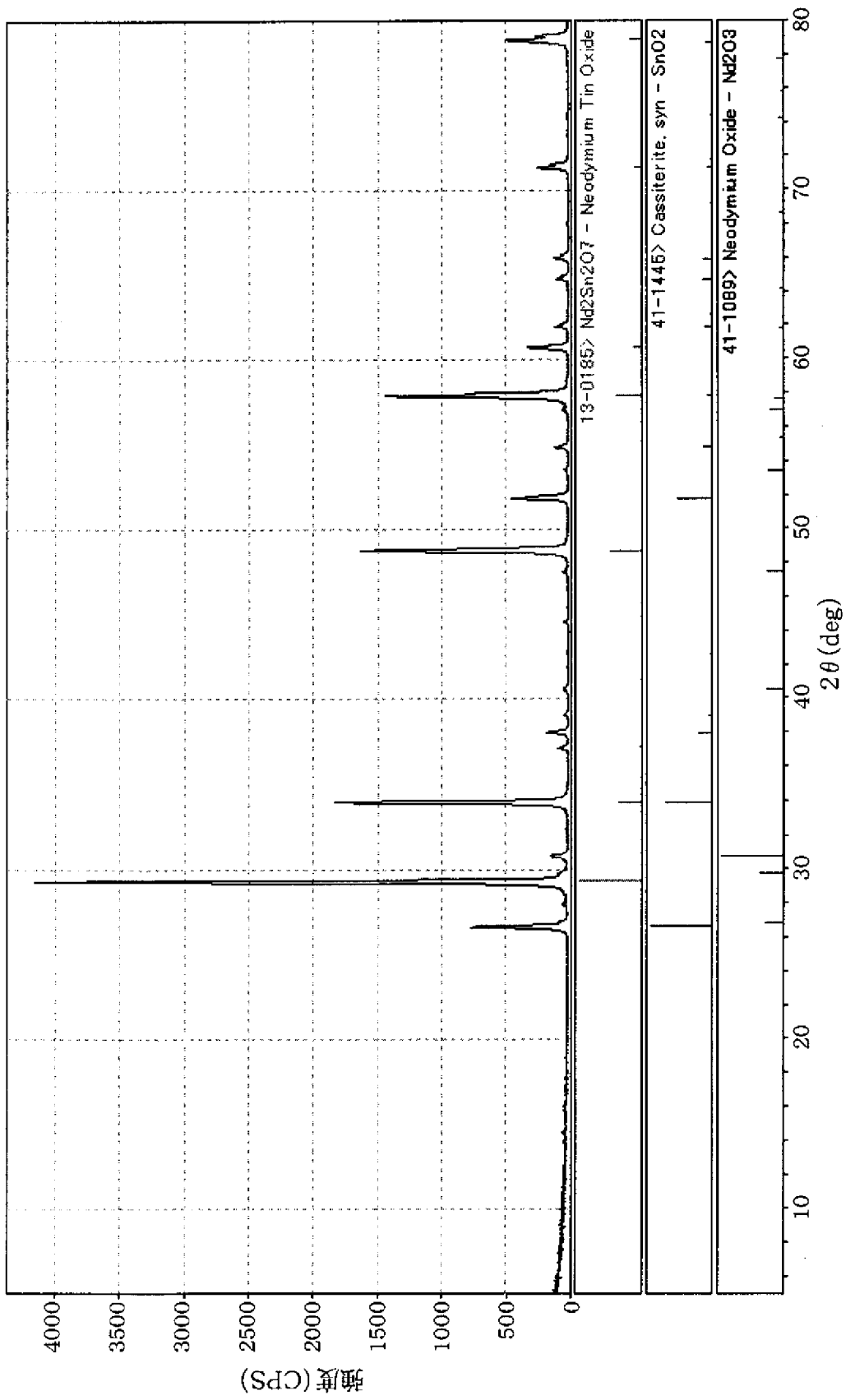
[図23]



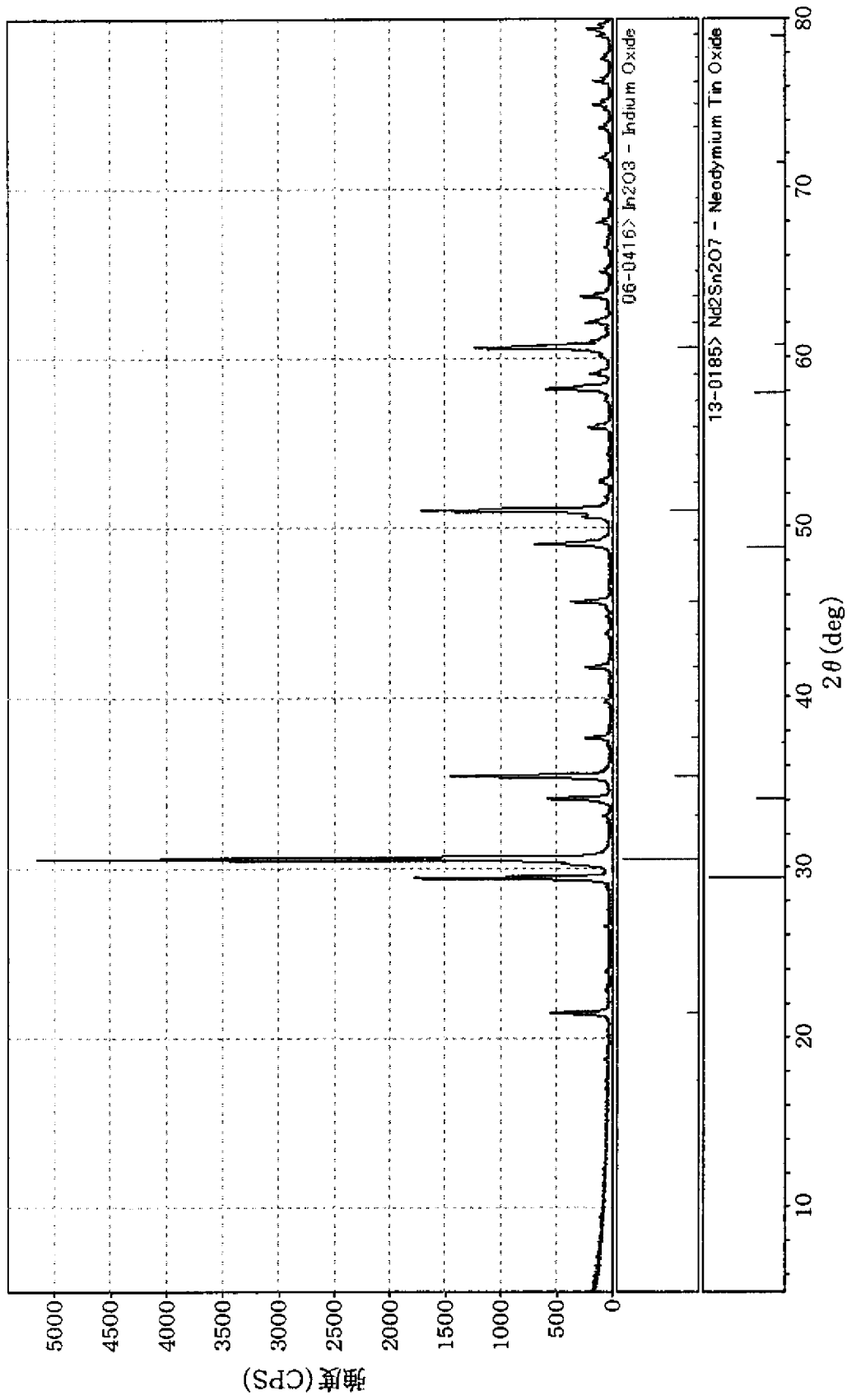
[図24]



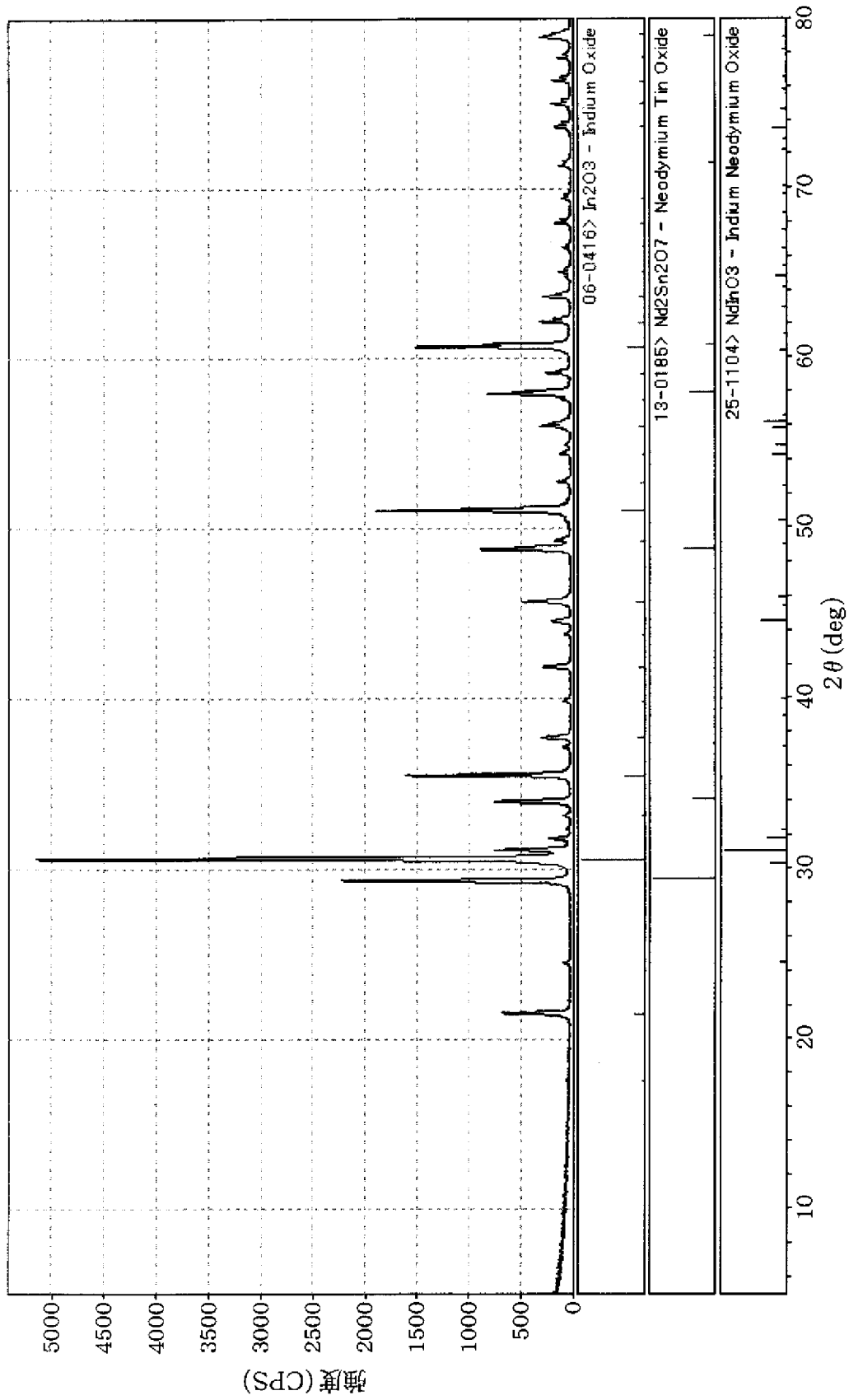
[図25]



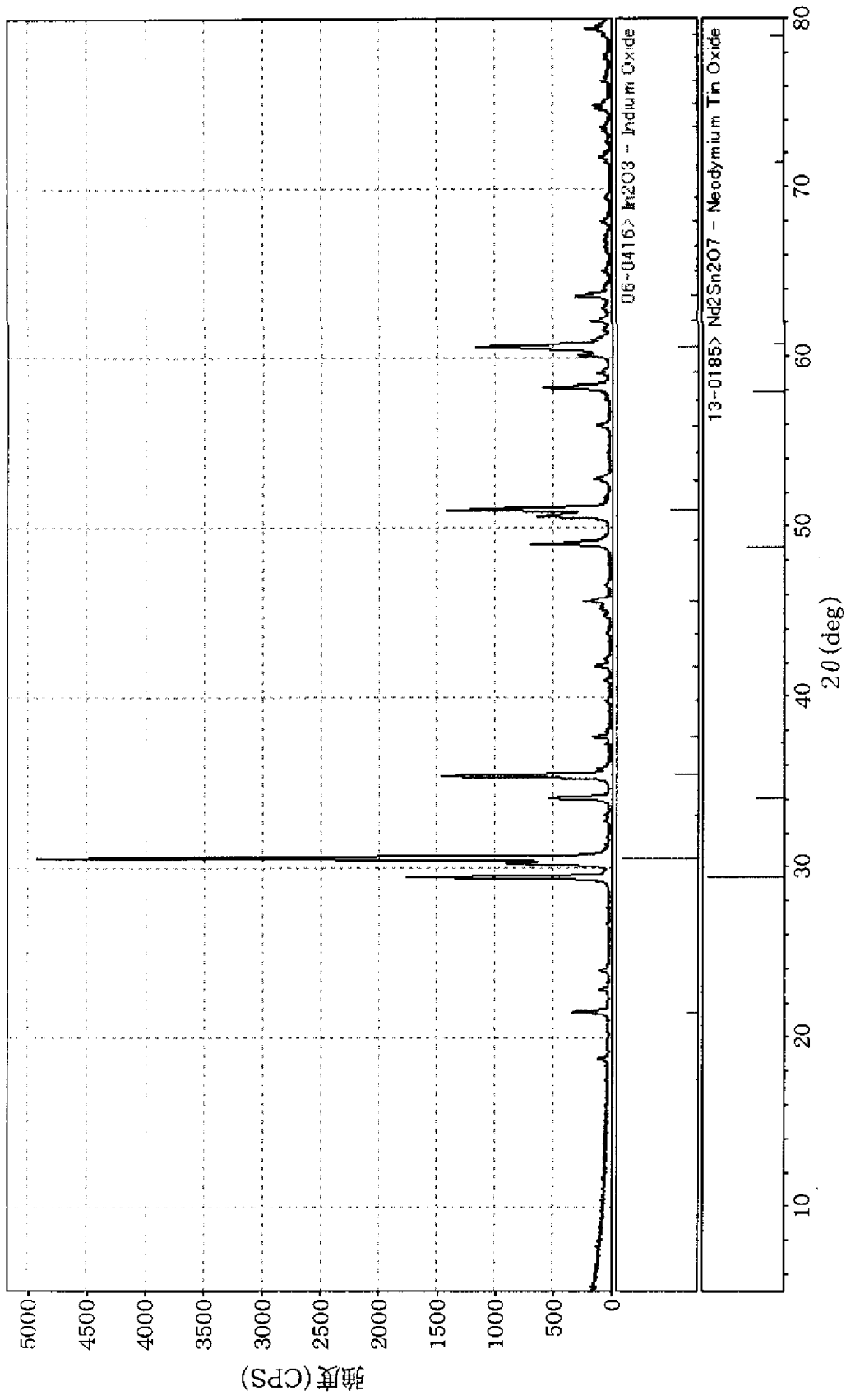
[図26]



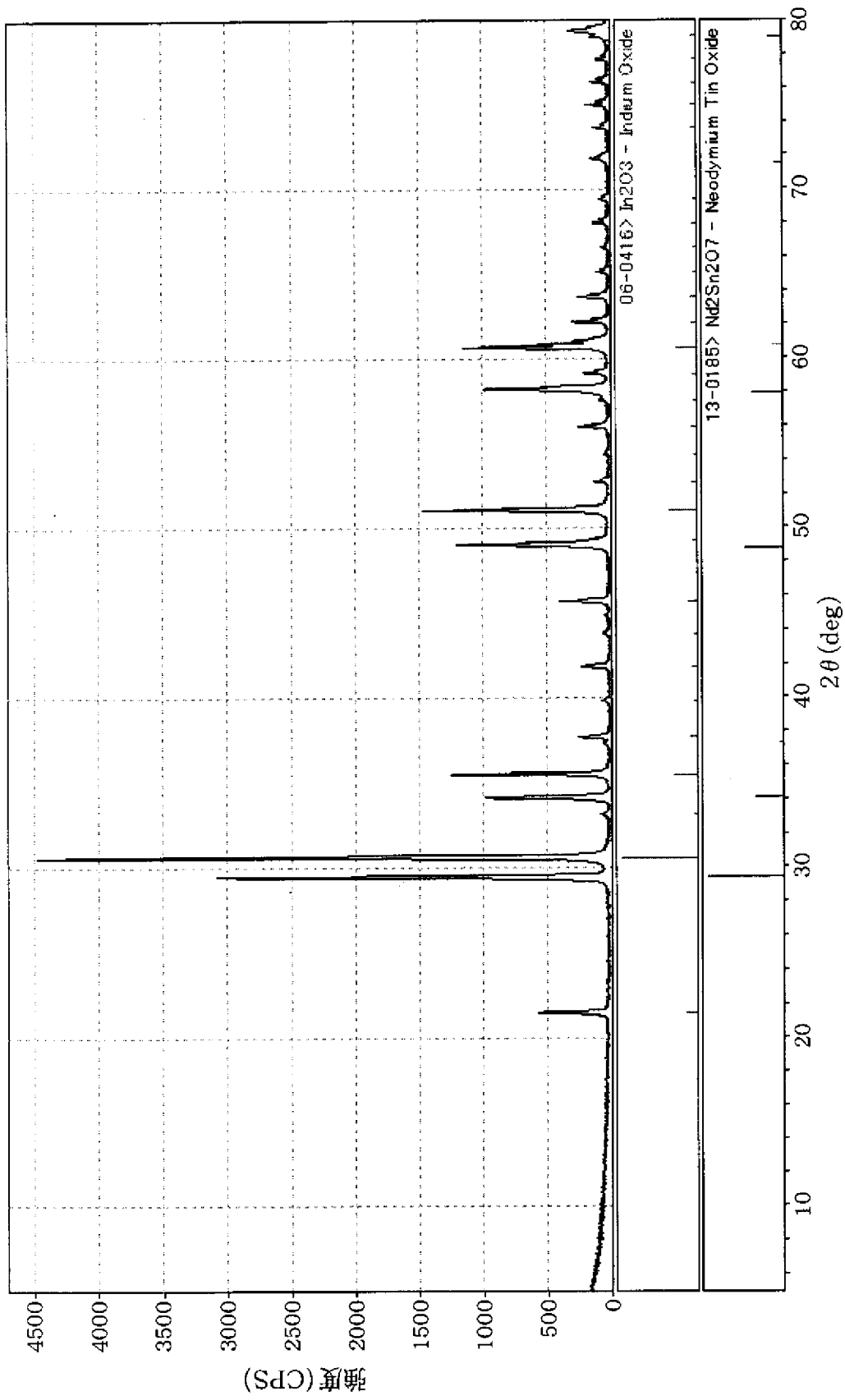
[図27]



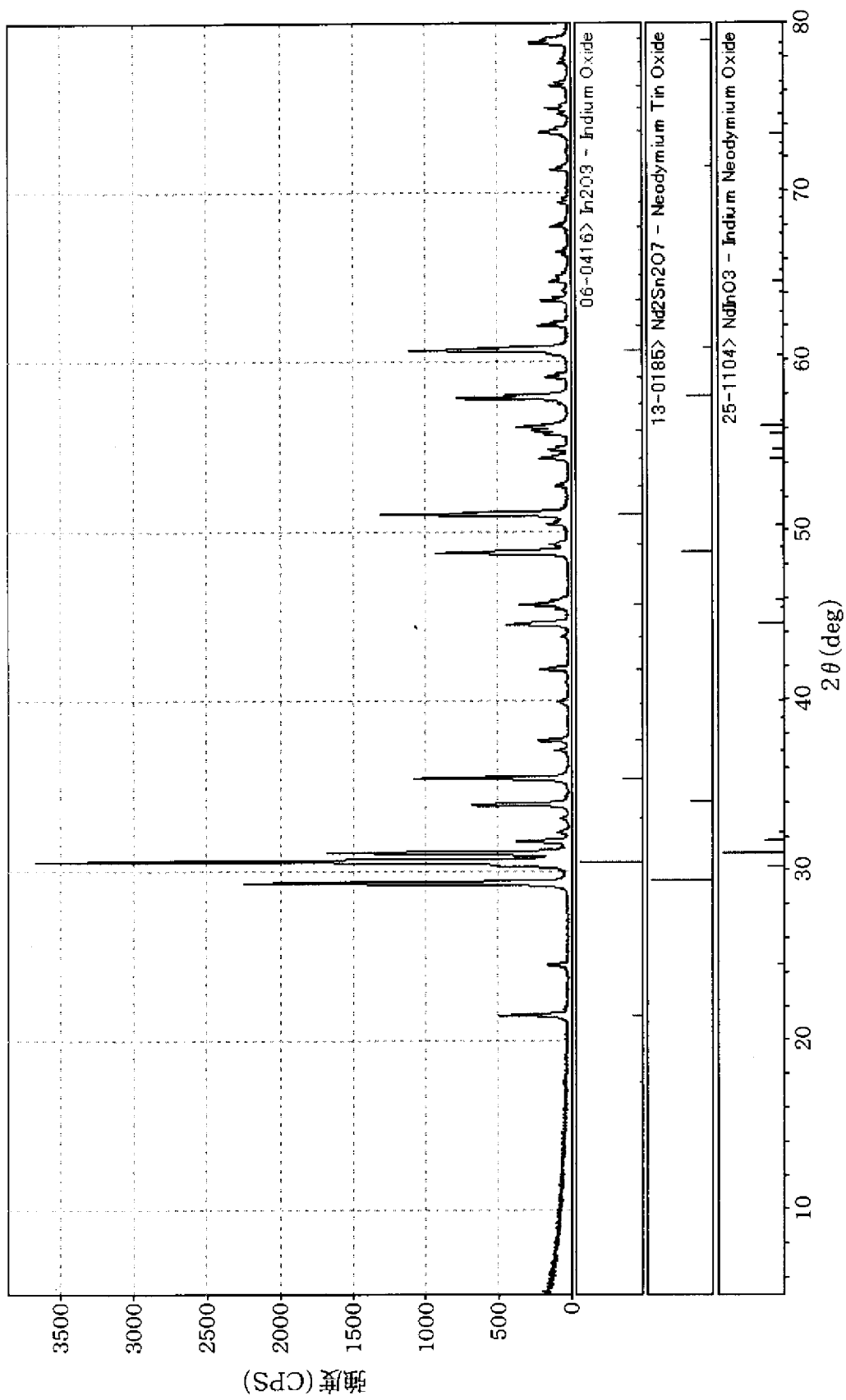
[図28]



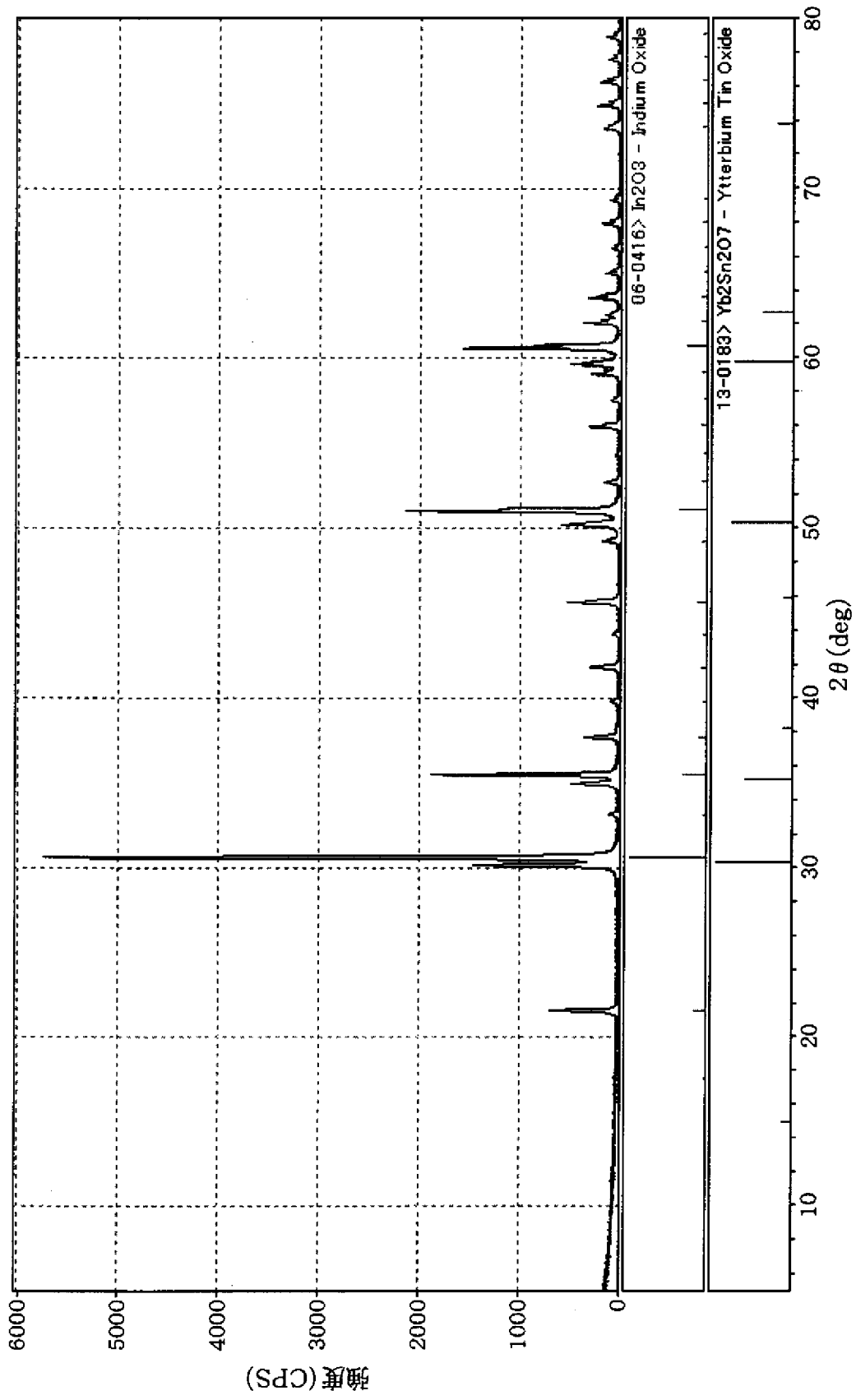
[図29]



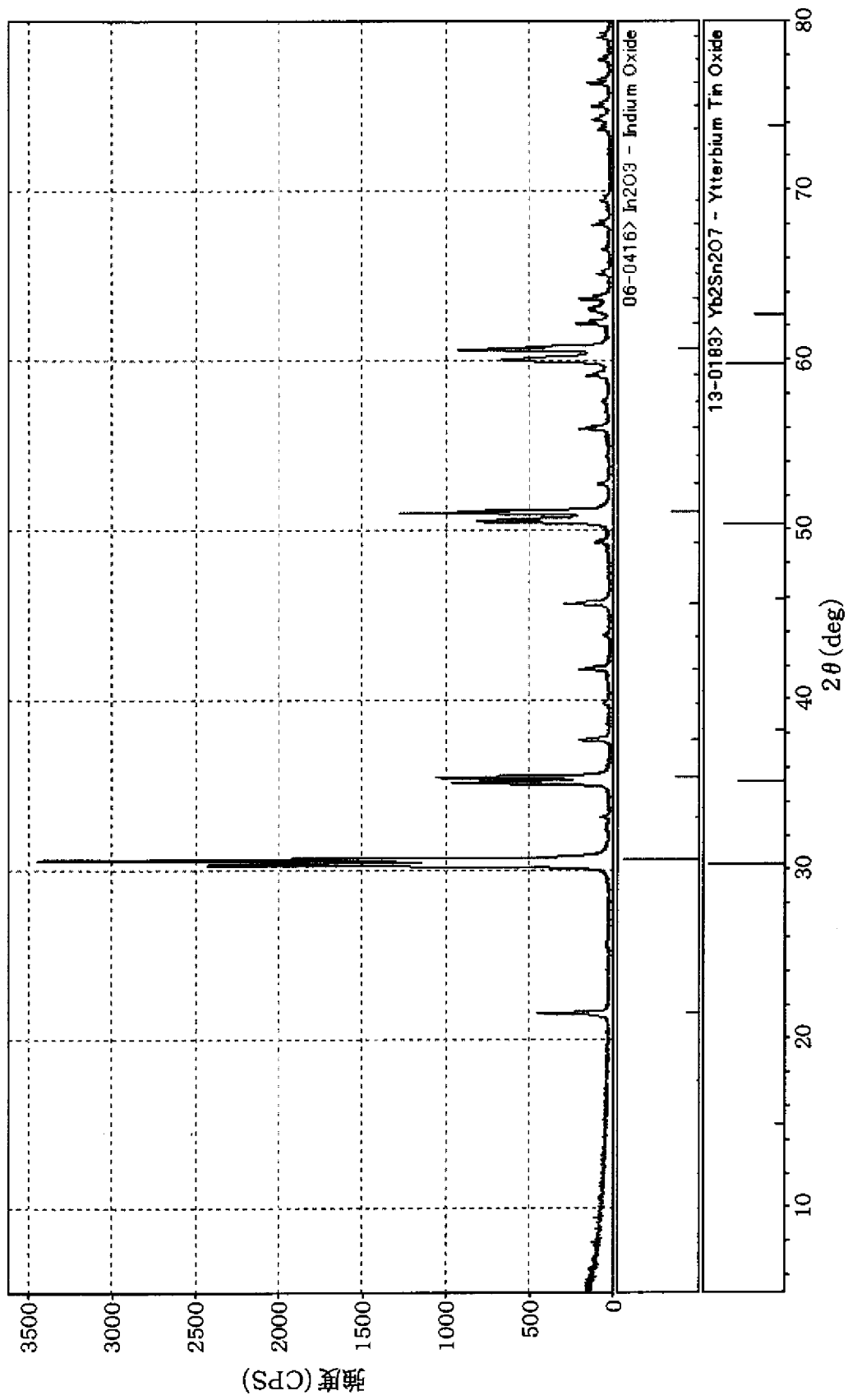
[図30]



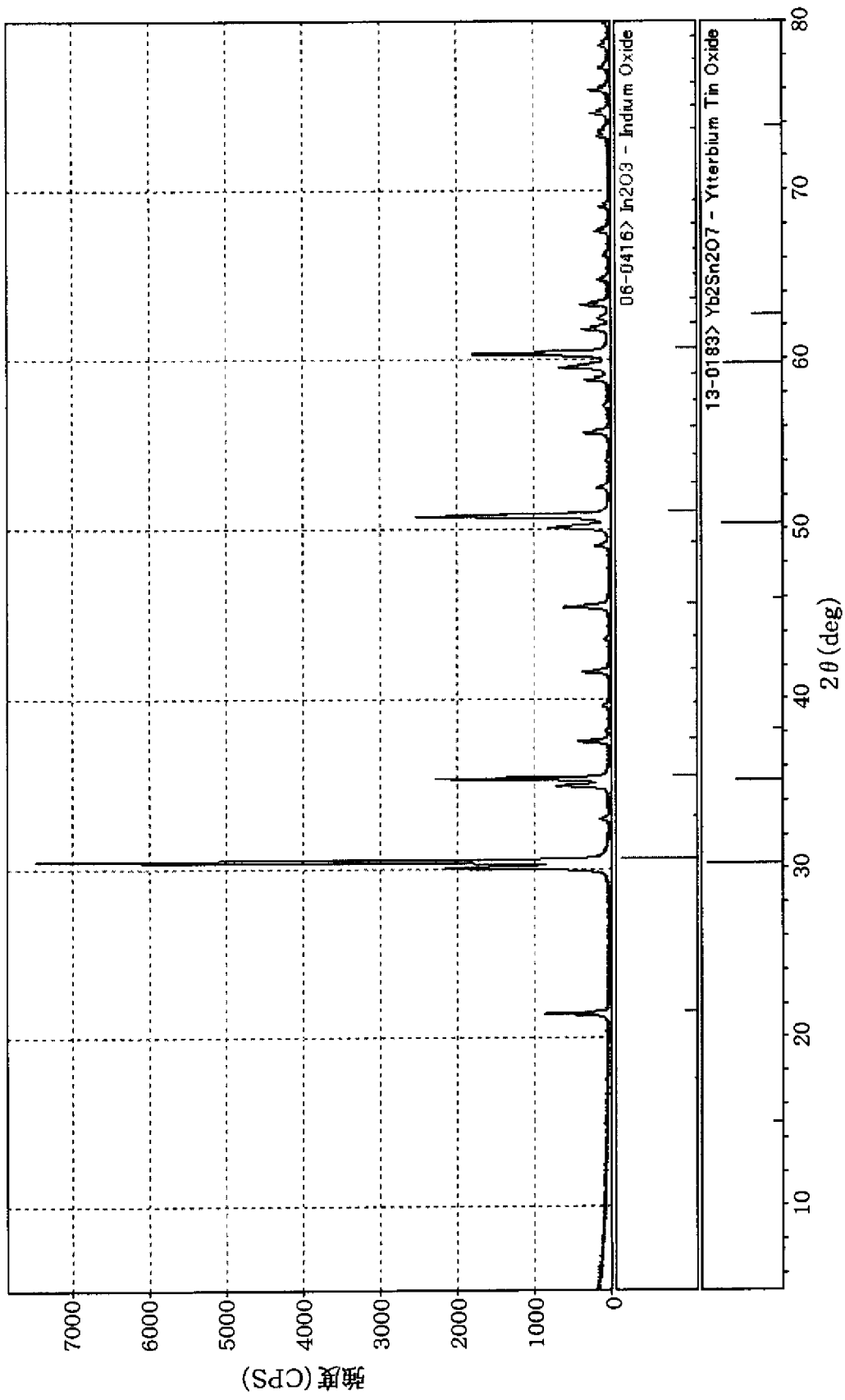
[図31]



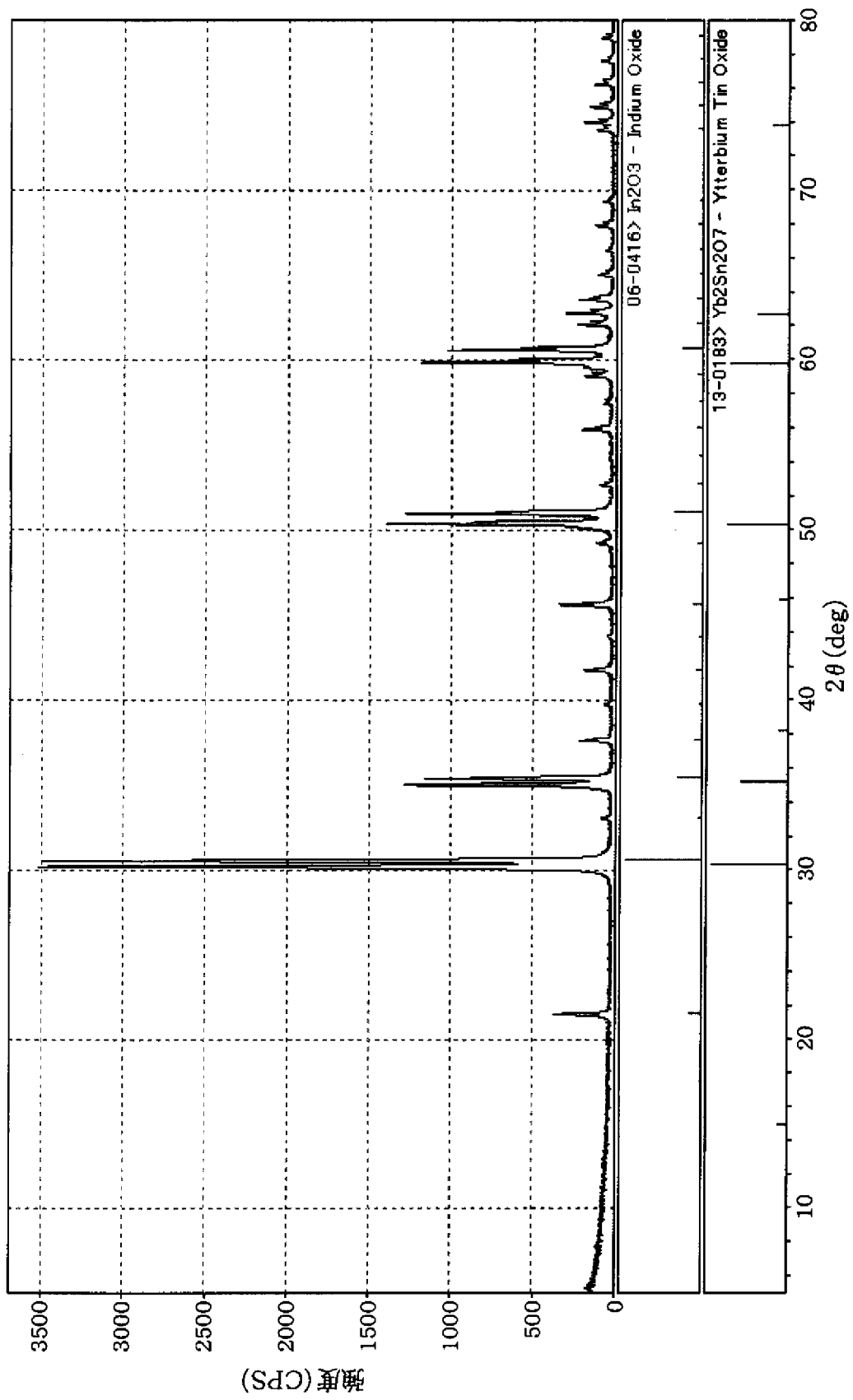
[図32]



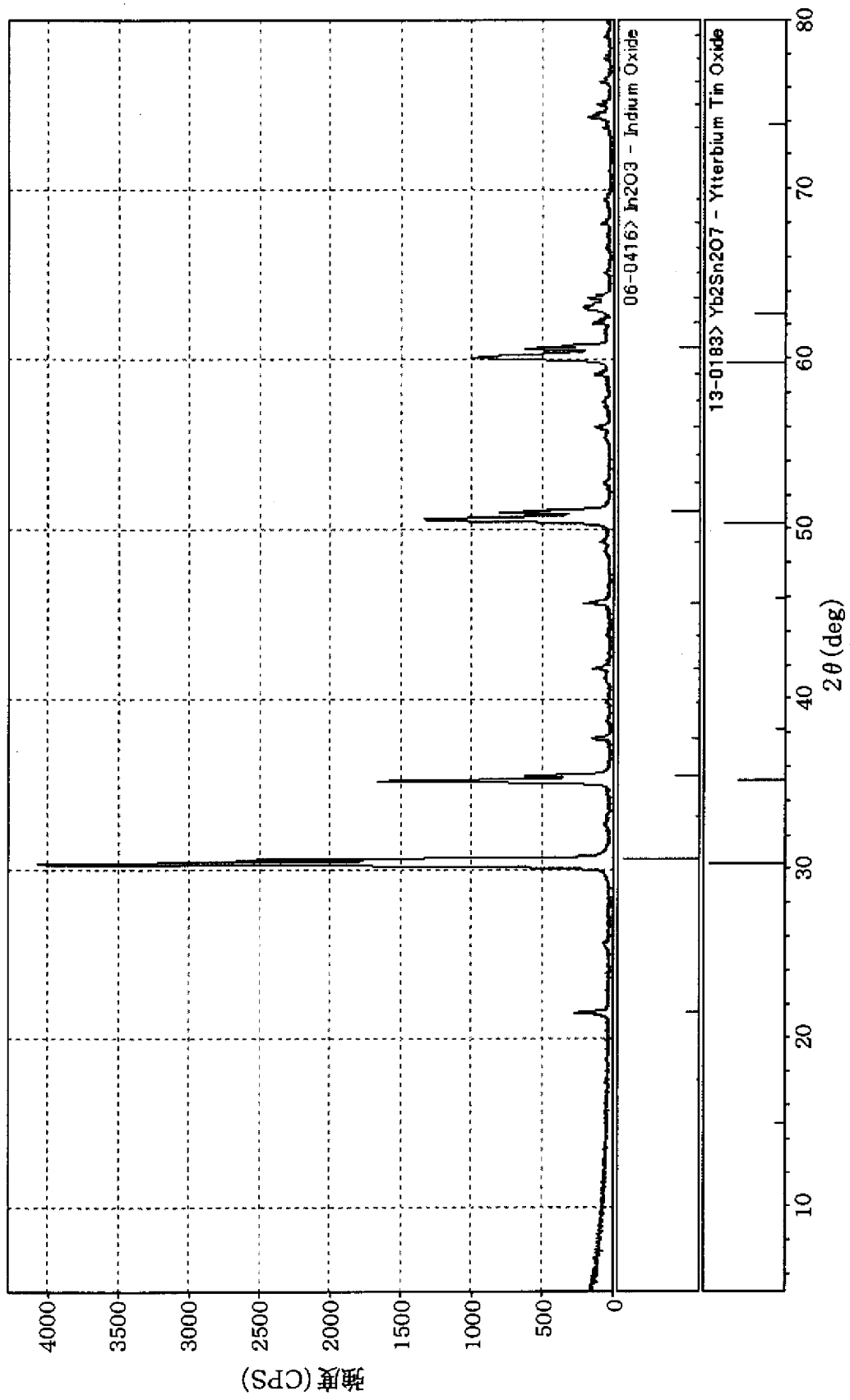
[図33]



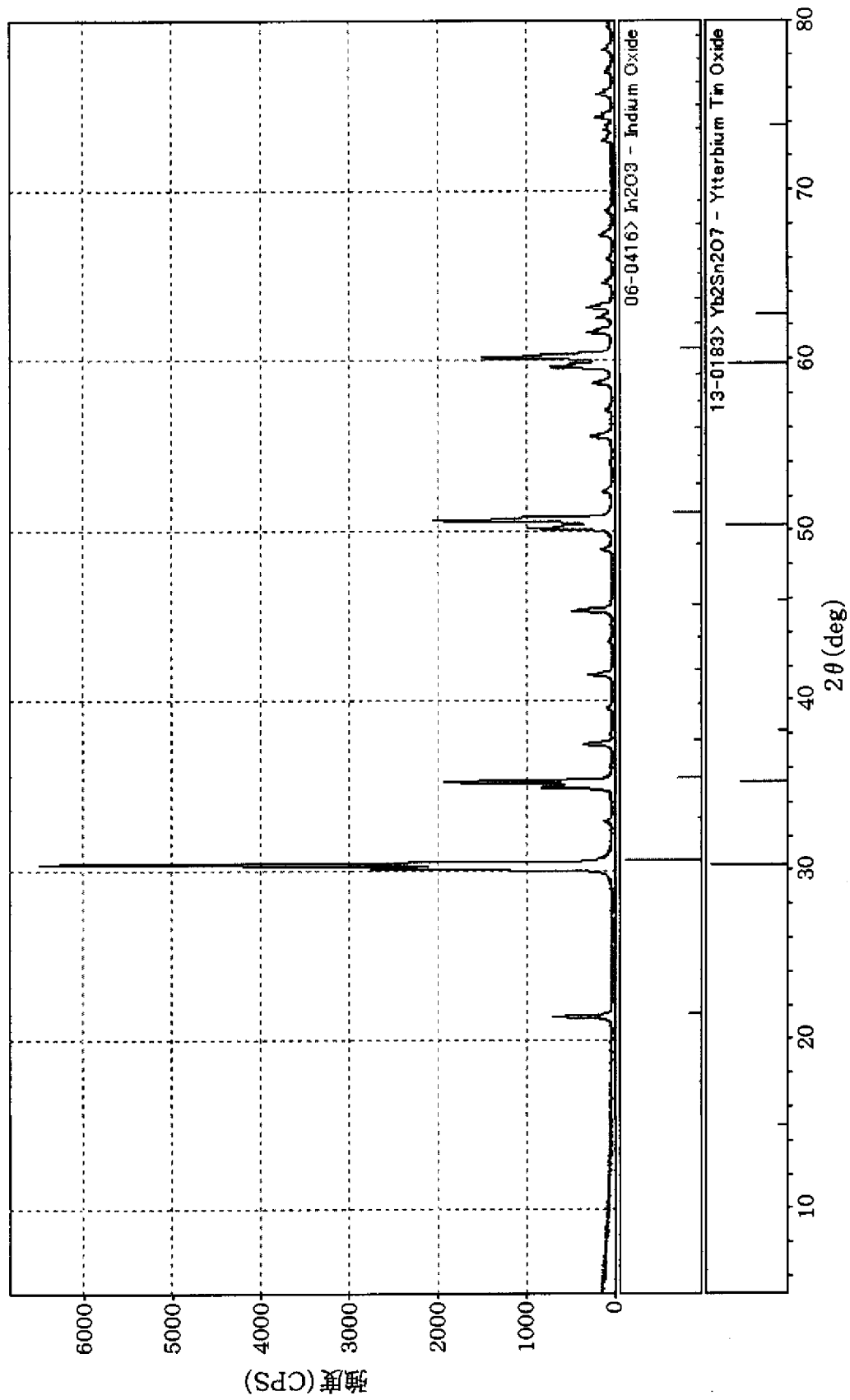
[図34]



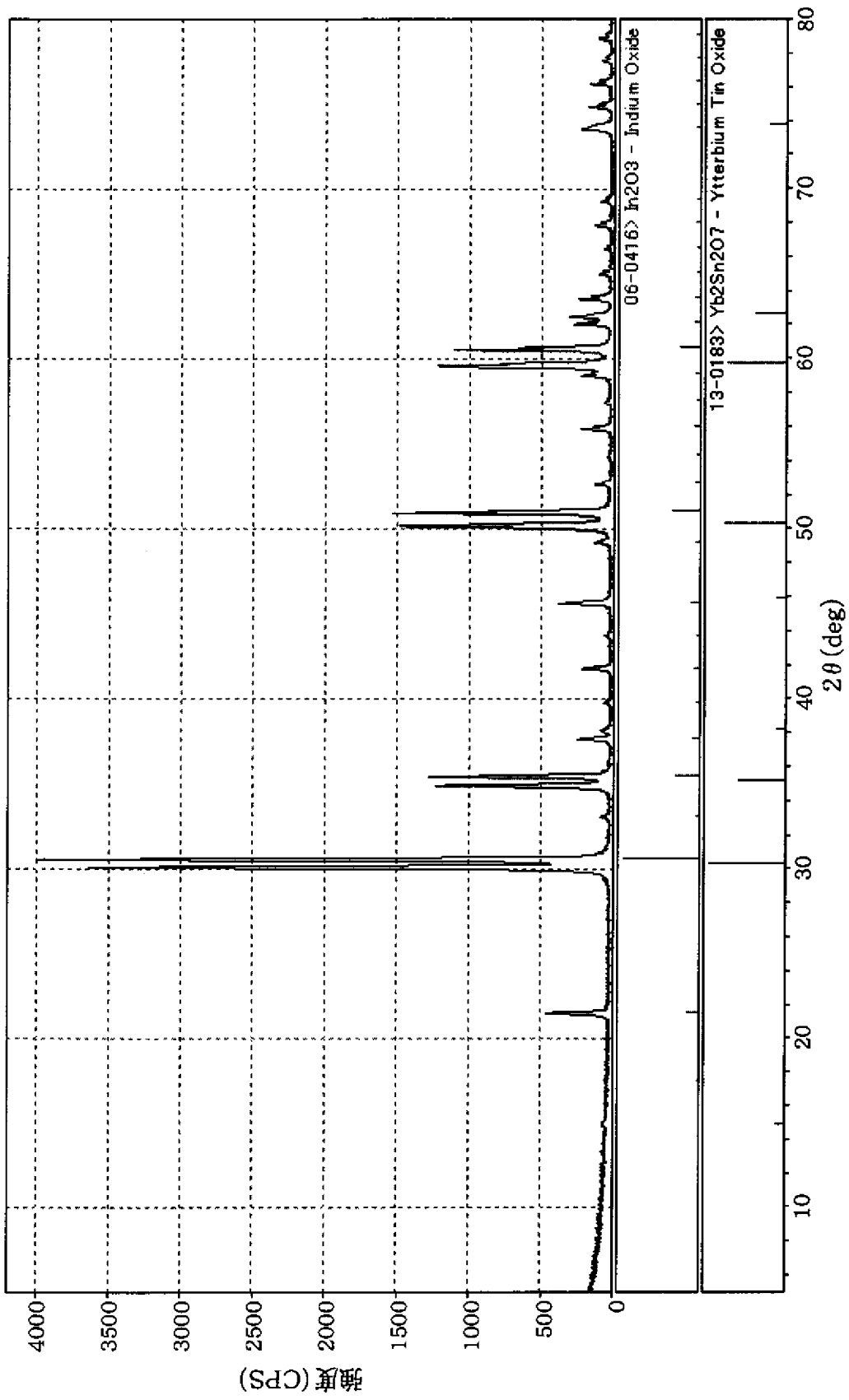
[図35]



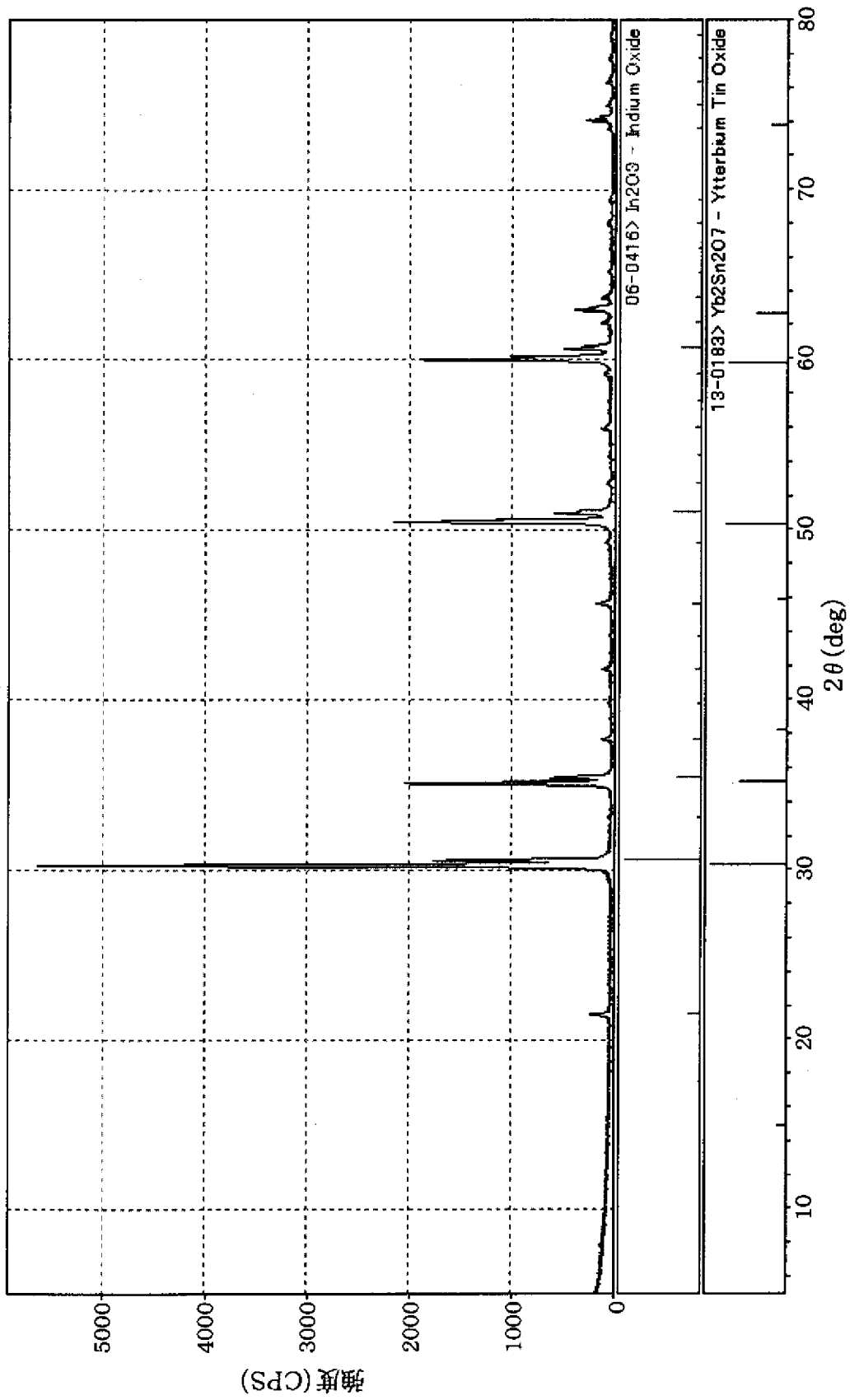
[図36]



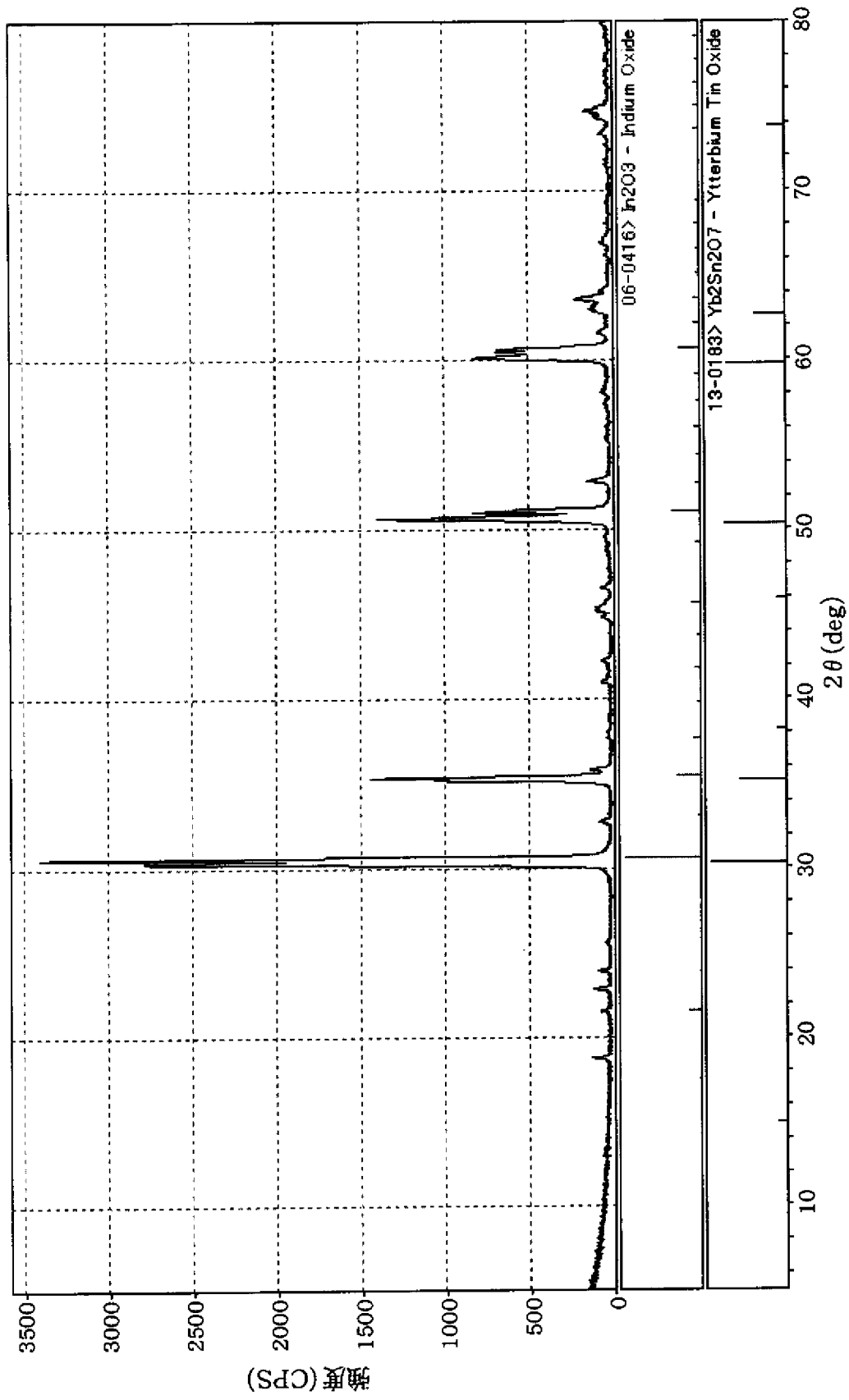
[図37]



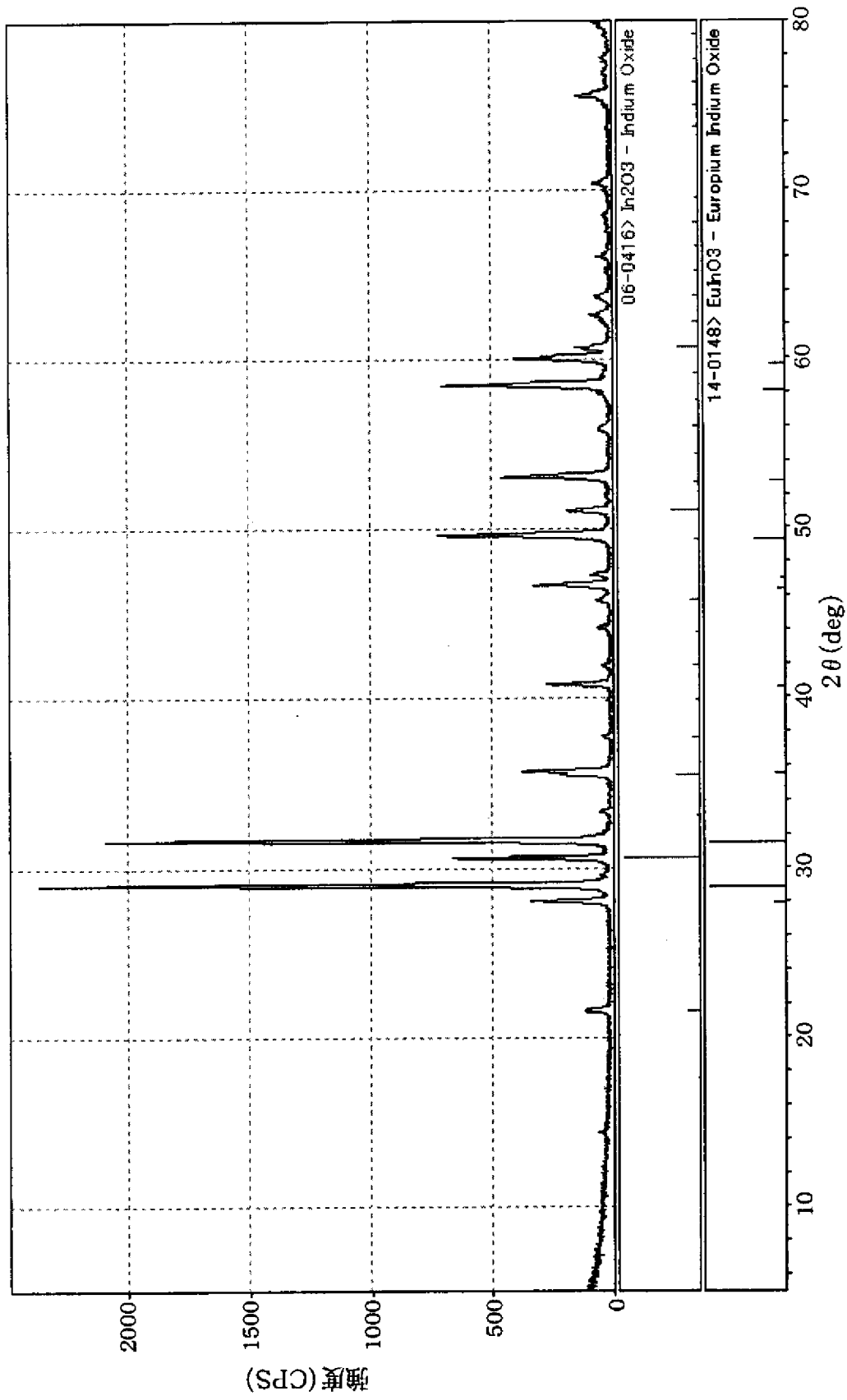
[図38]



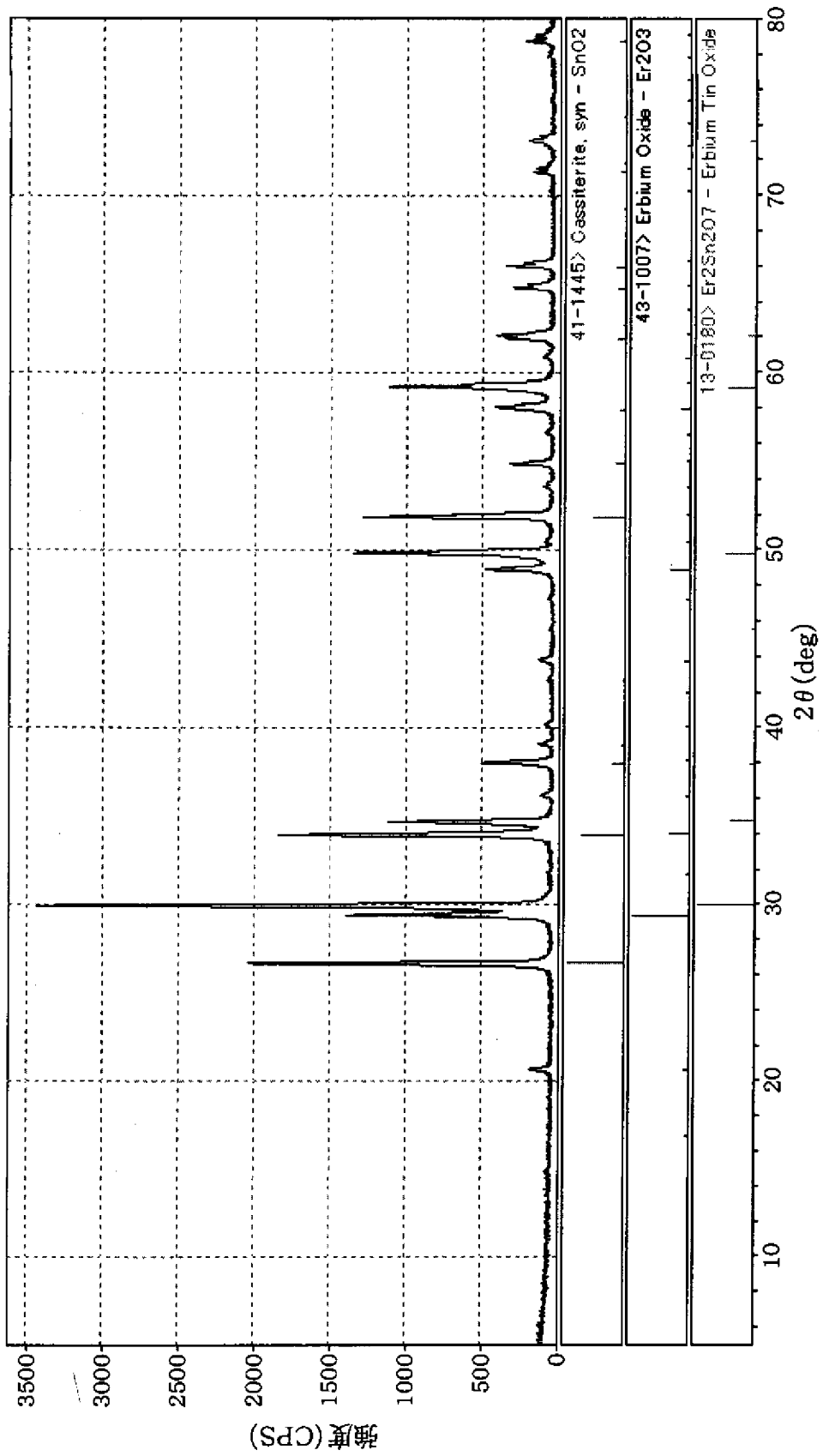
[図39]



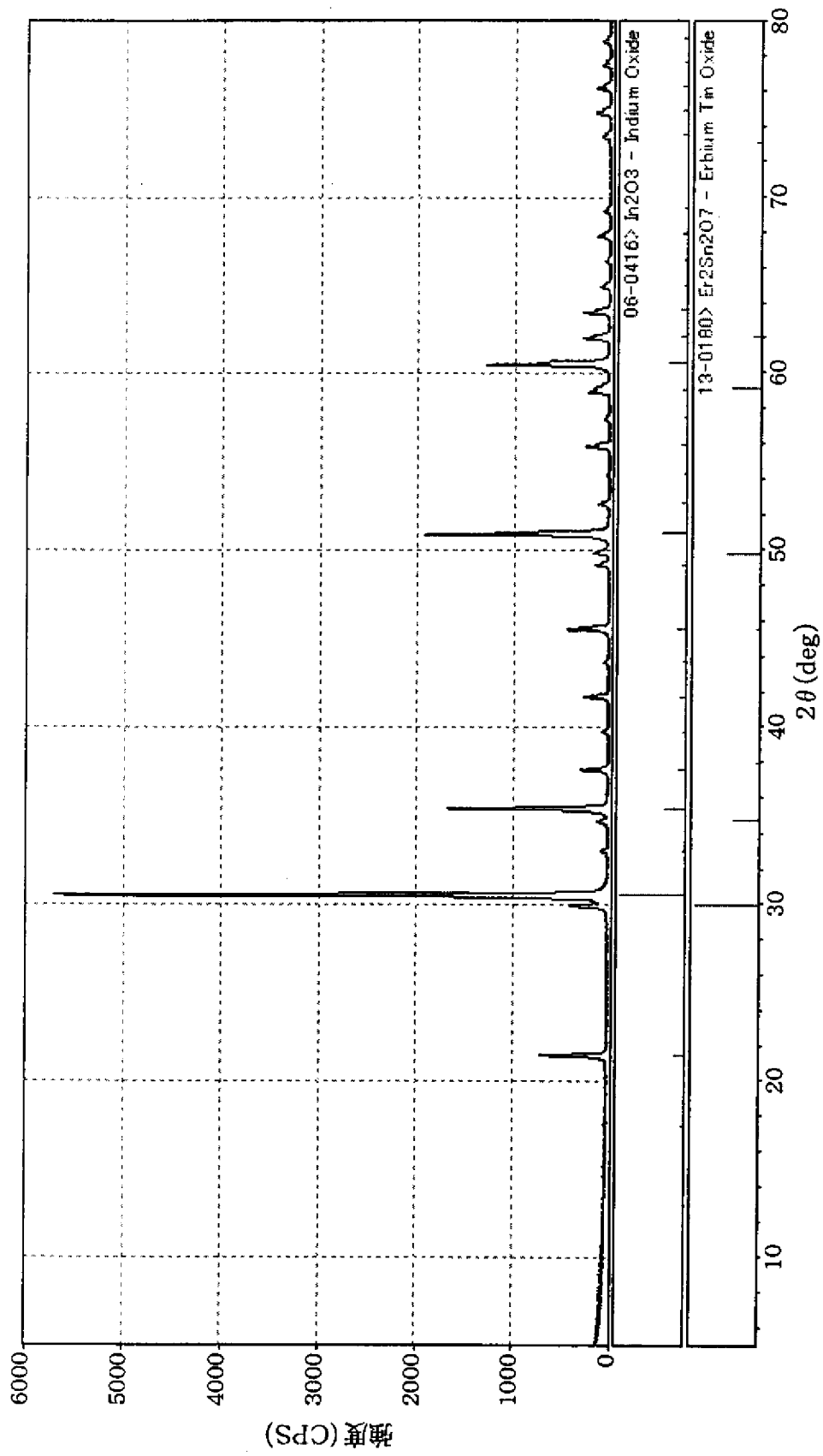
[図40]



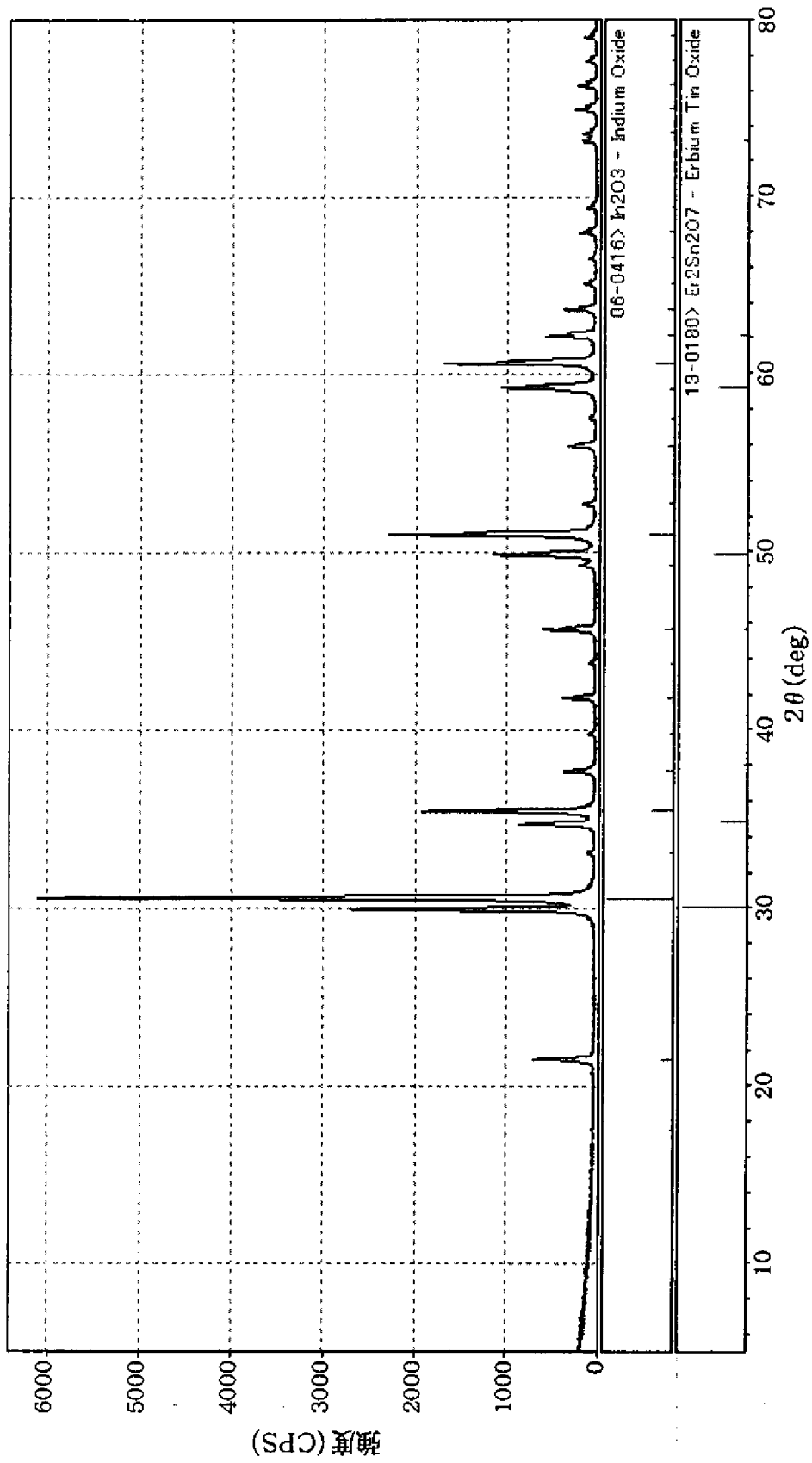
[図41]



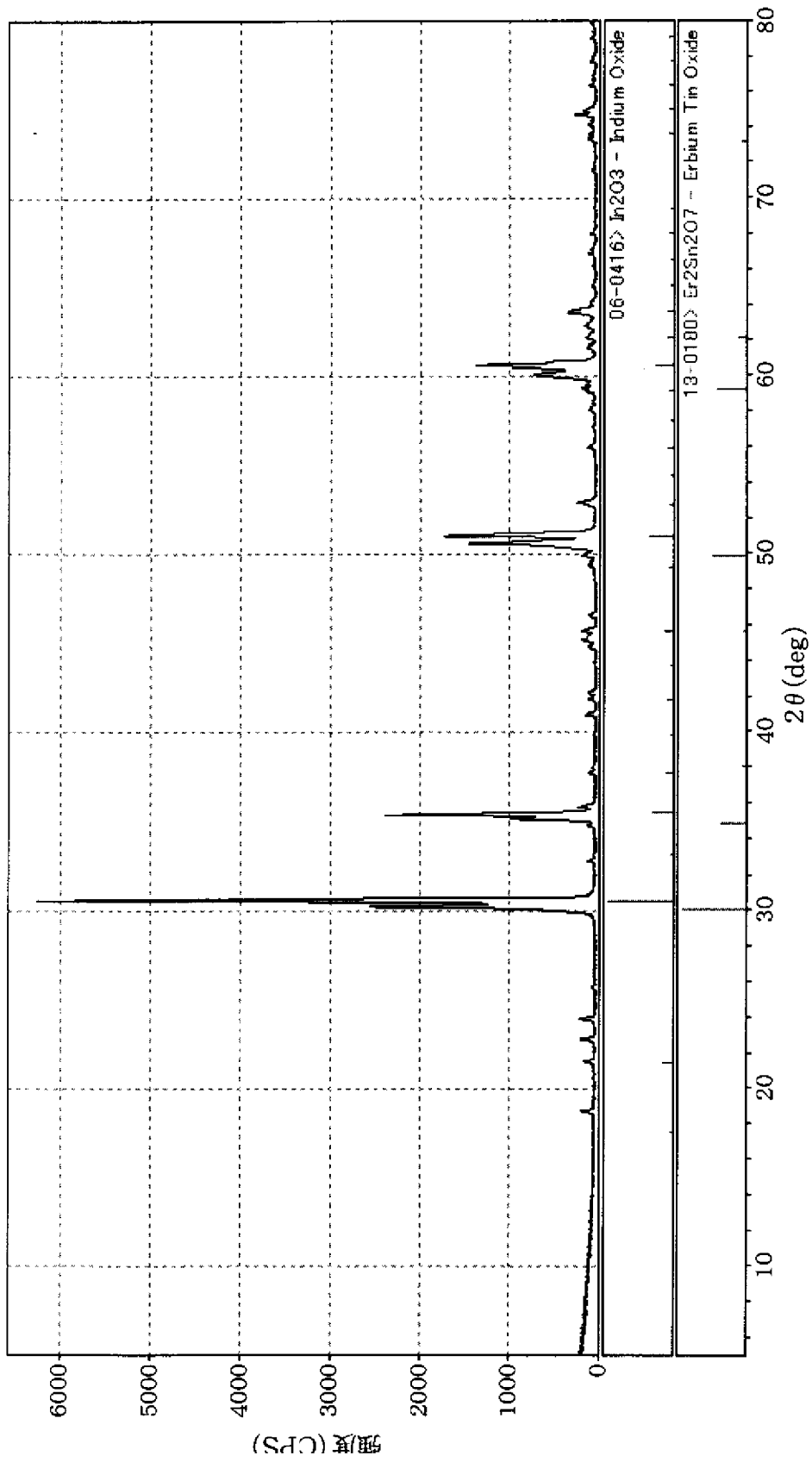
[図42]



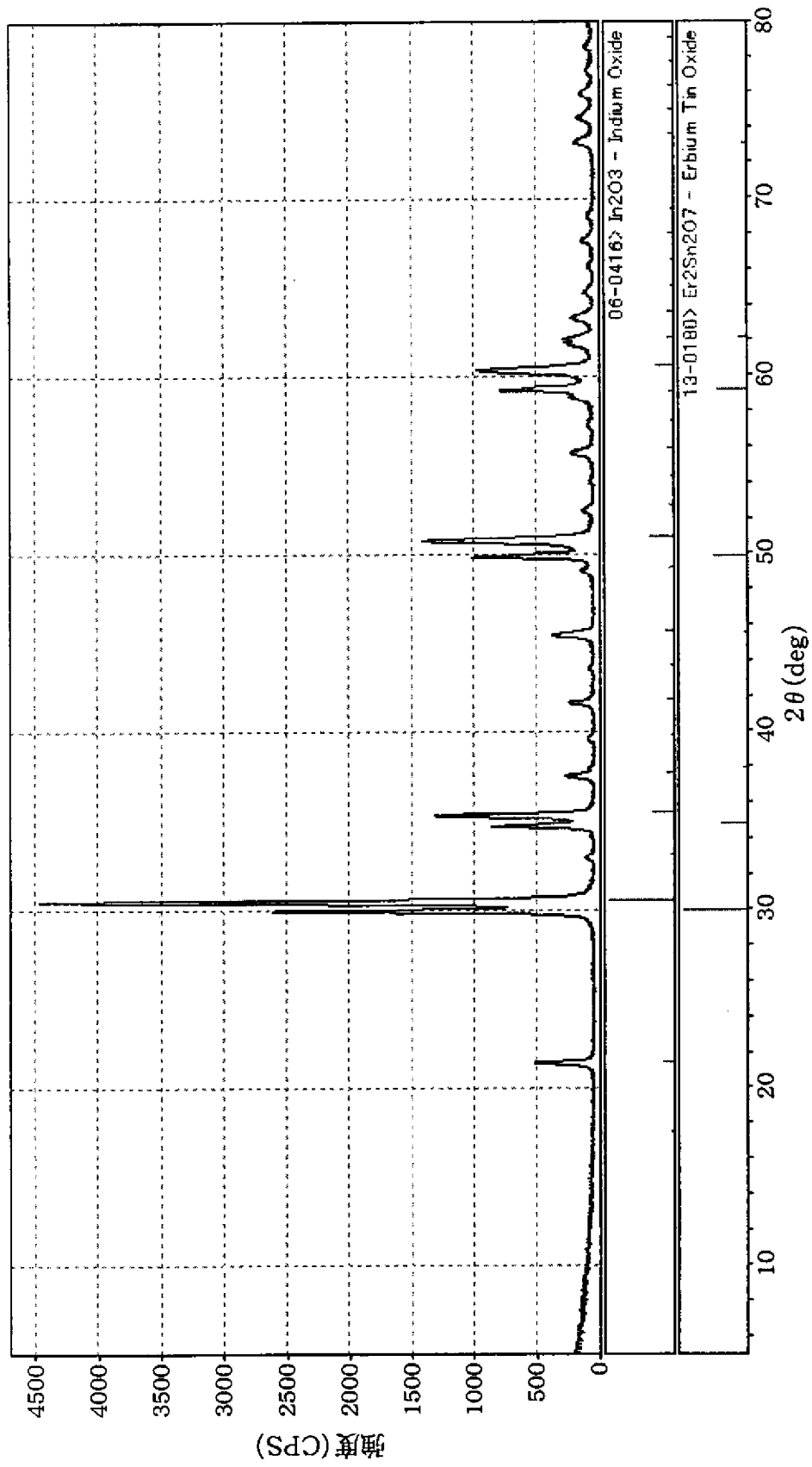
[図43]



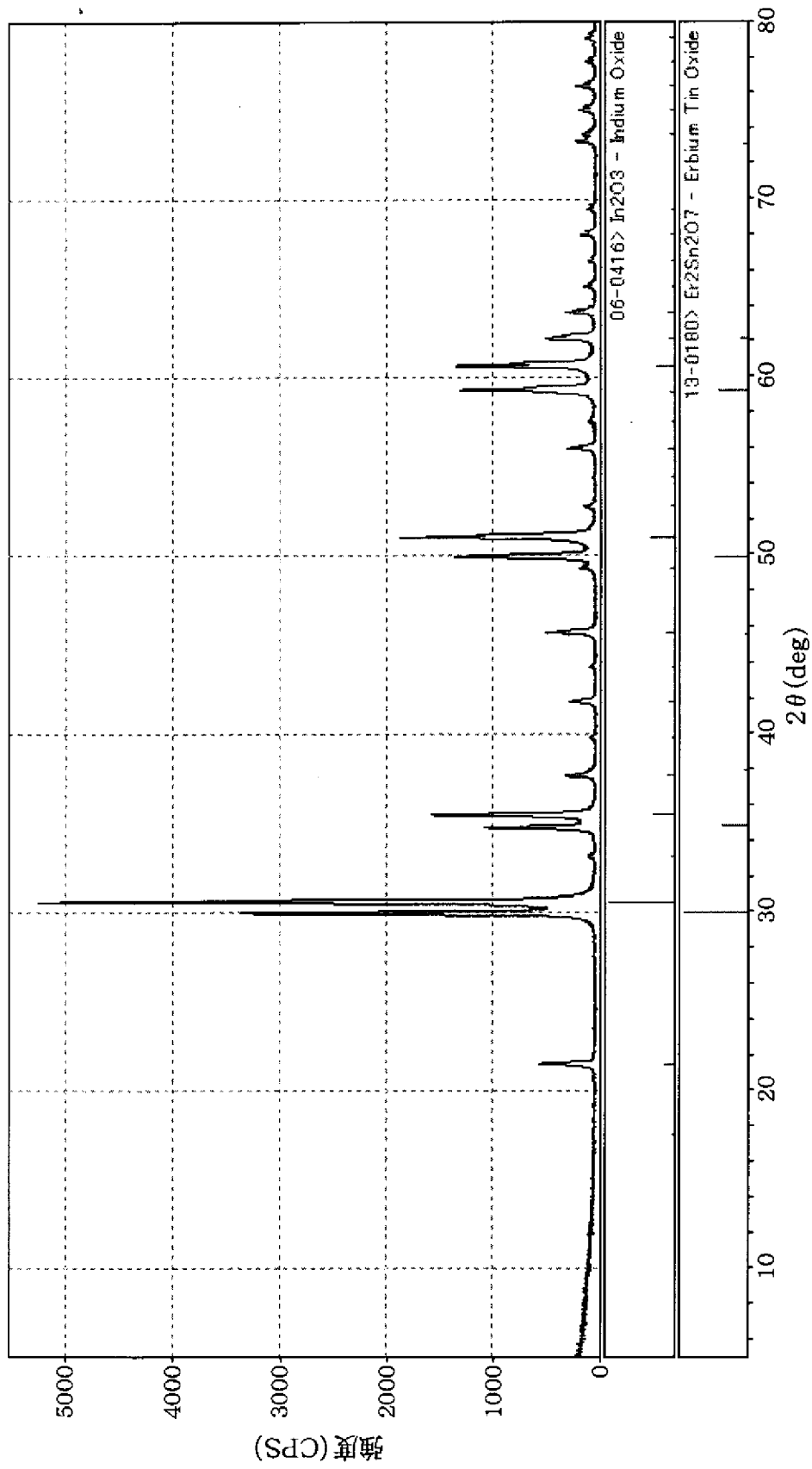
[図44]



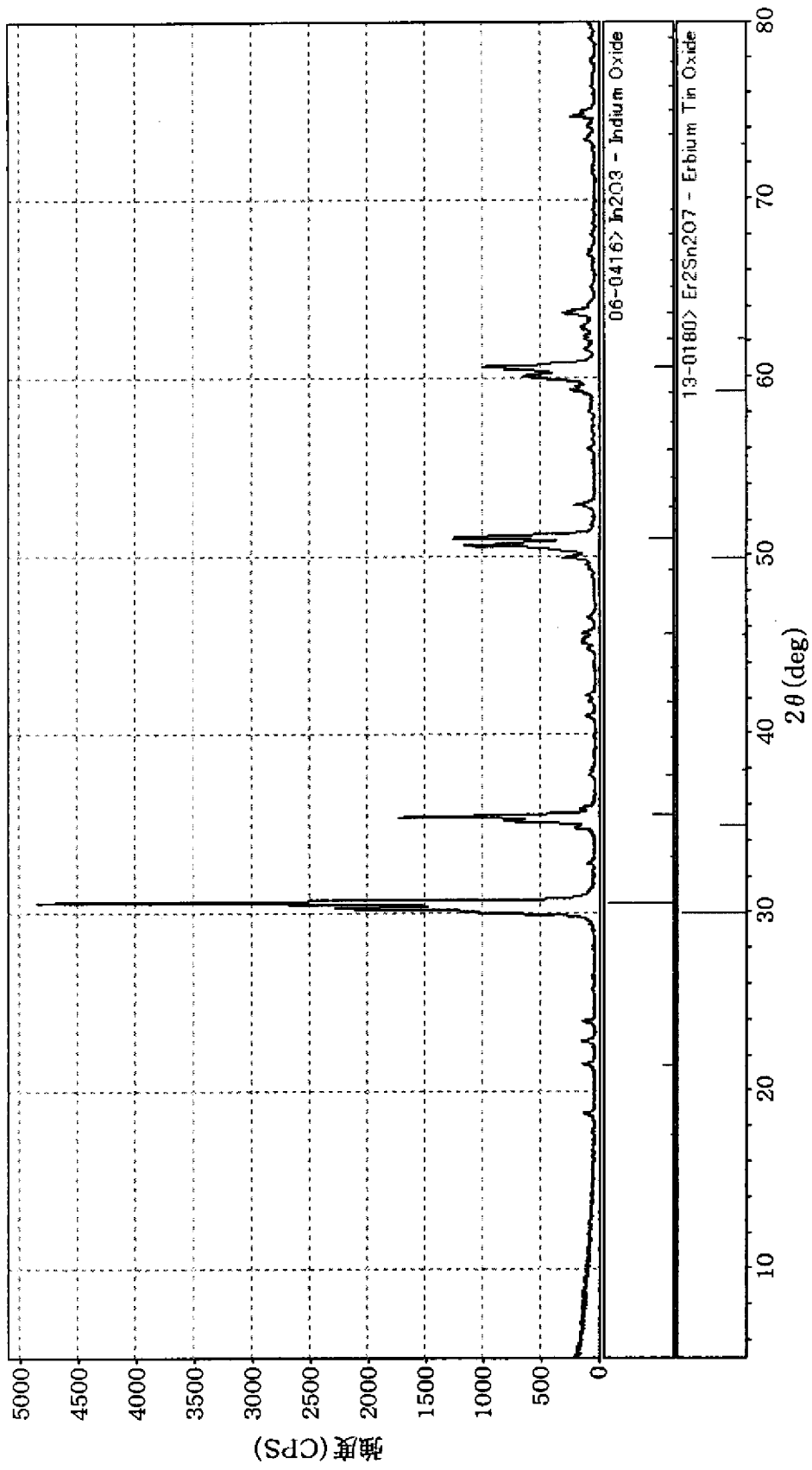
[図45]



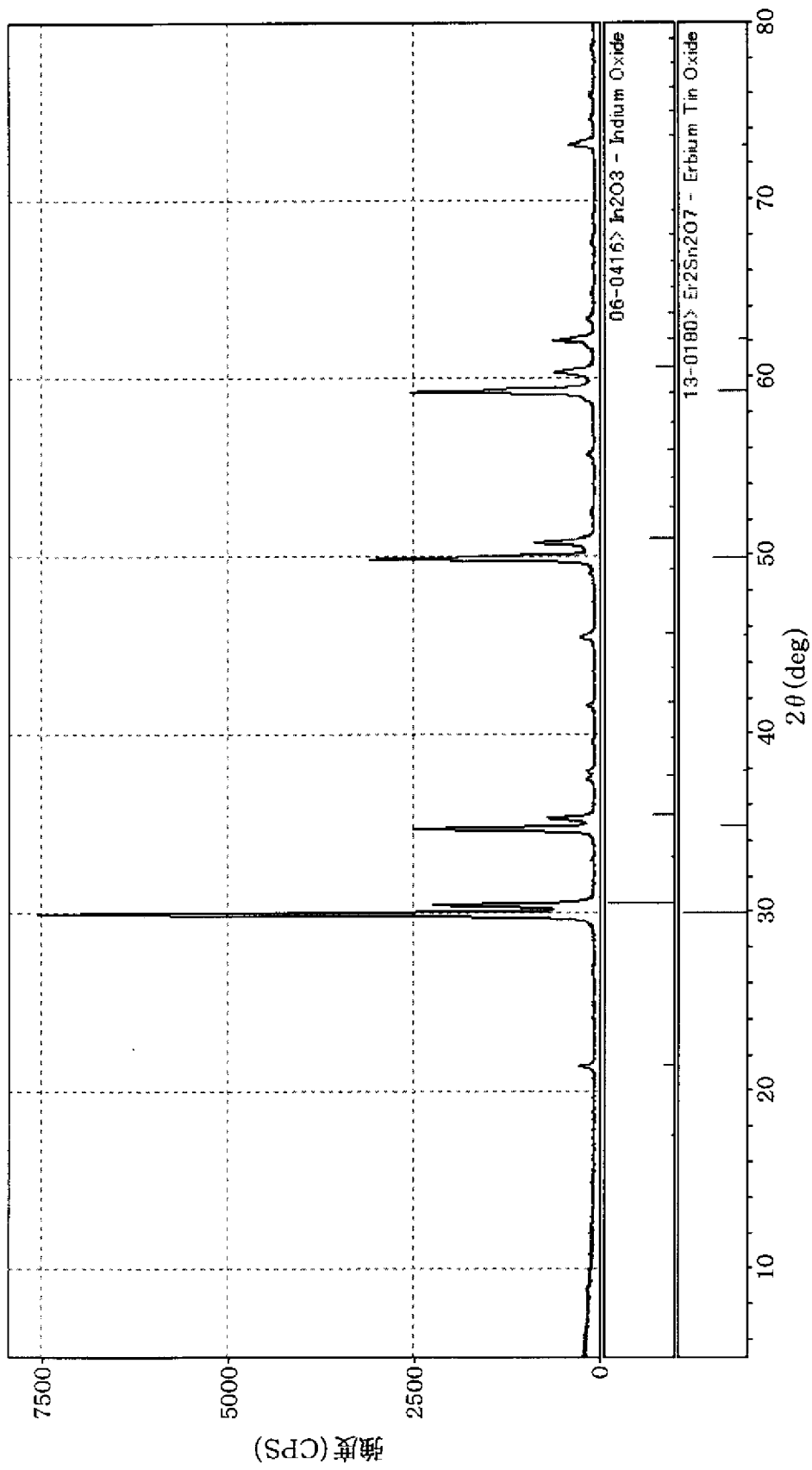
[図46]



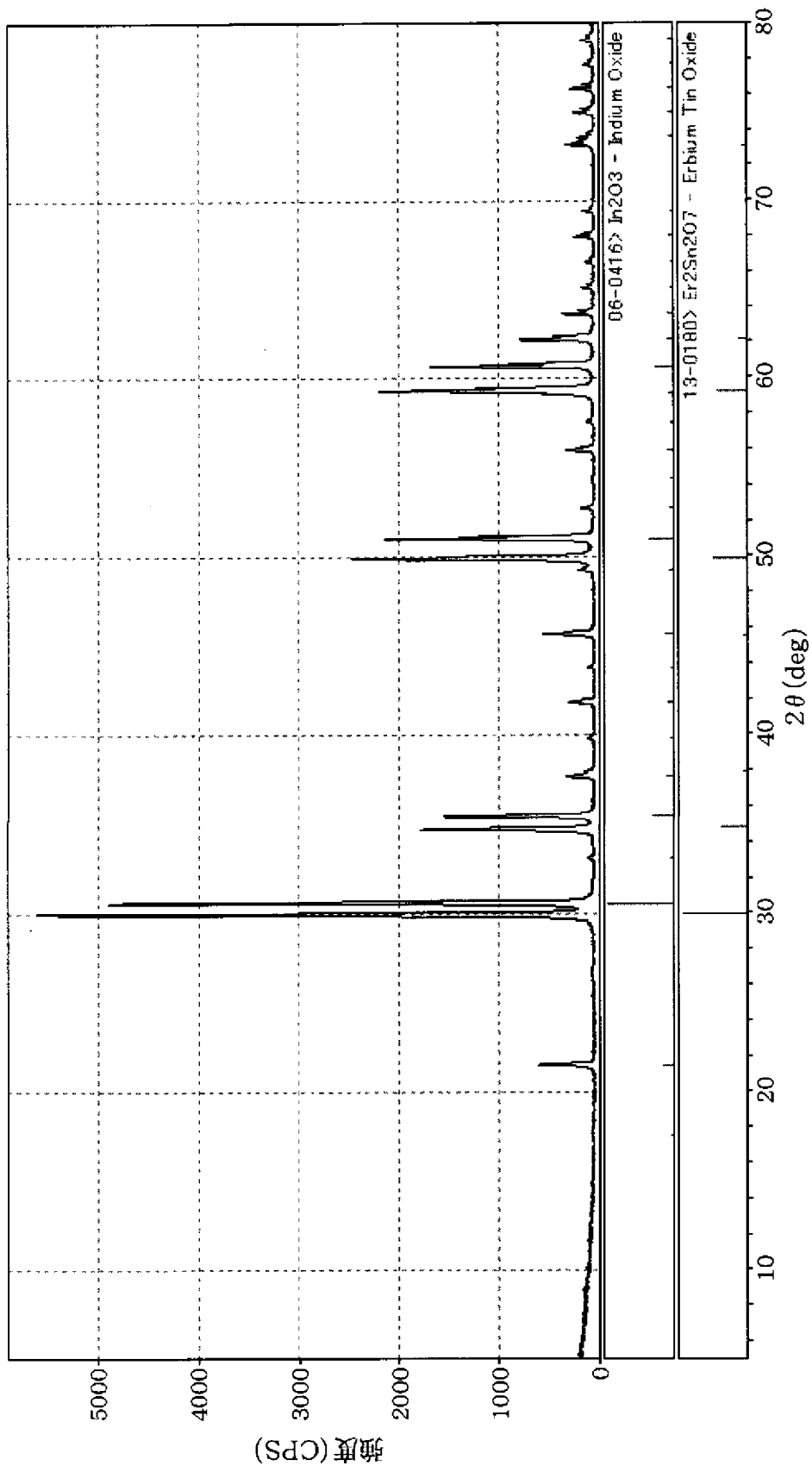
[図47]



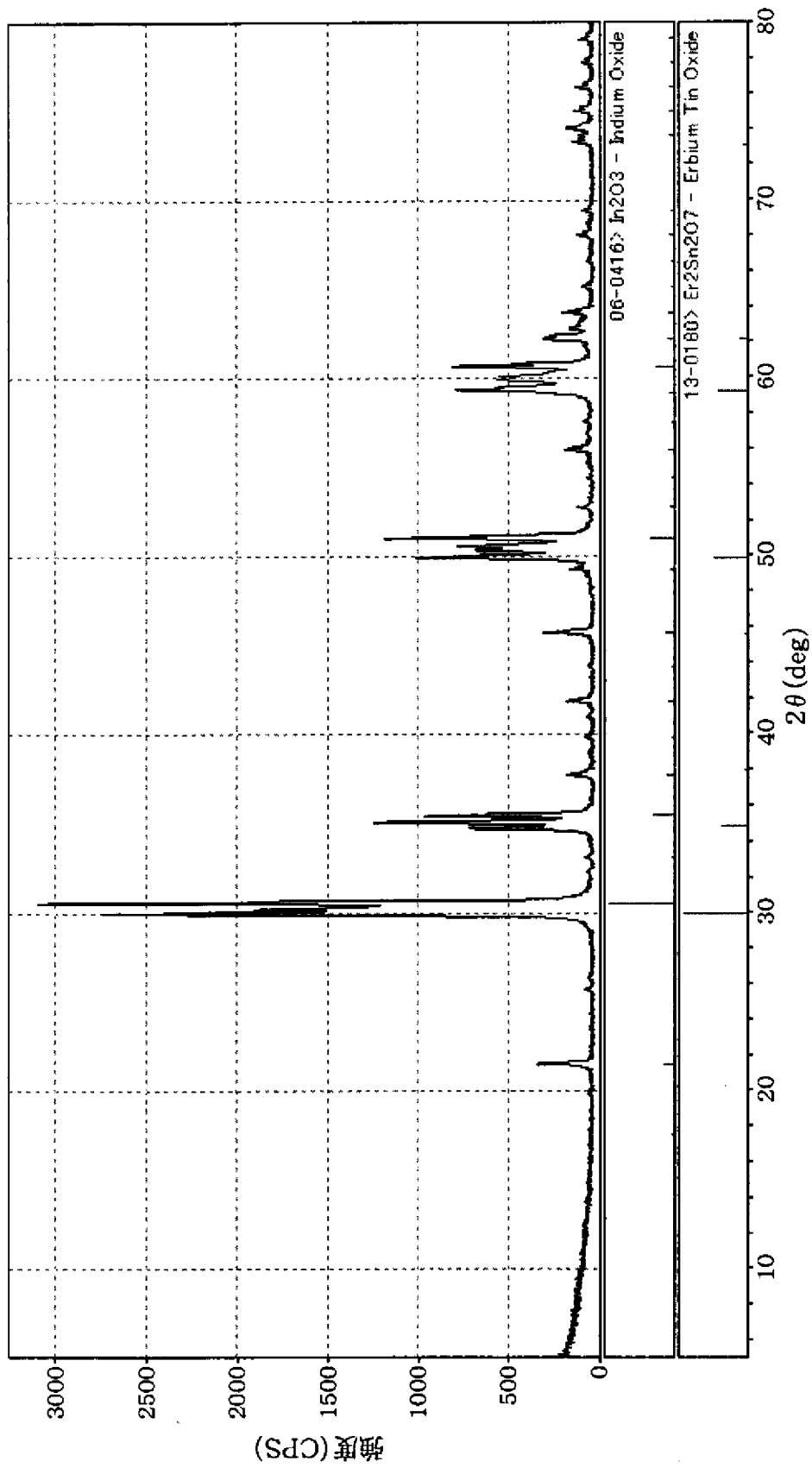
[図48]



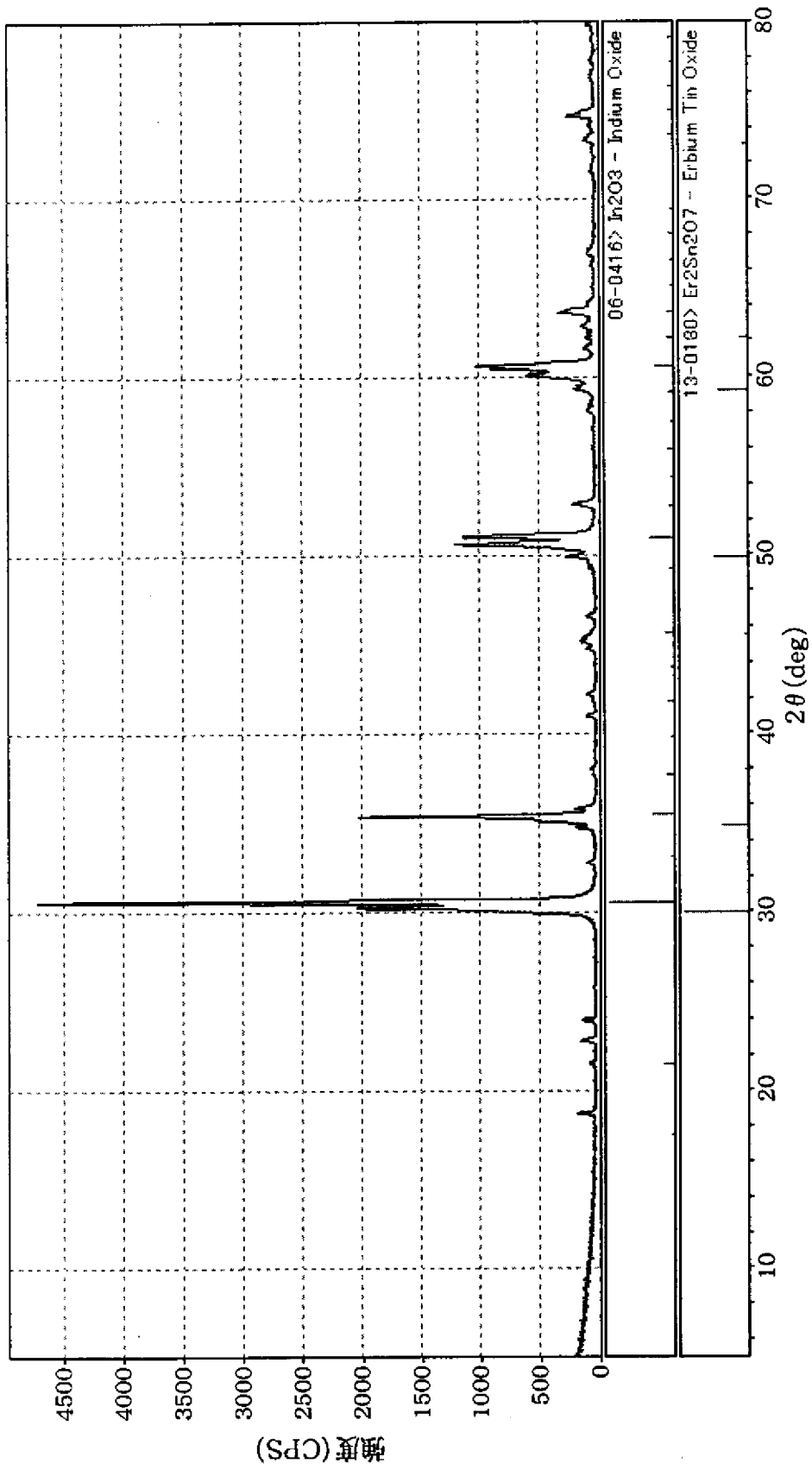
[図49]



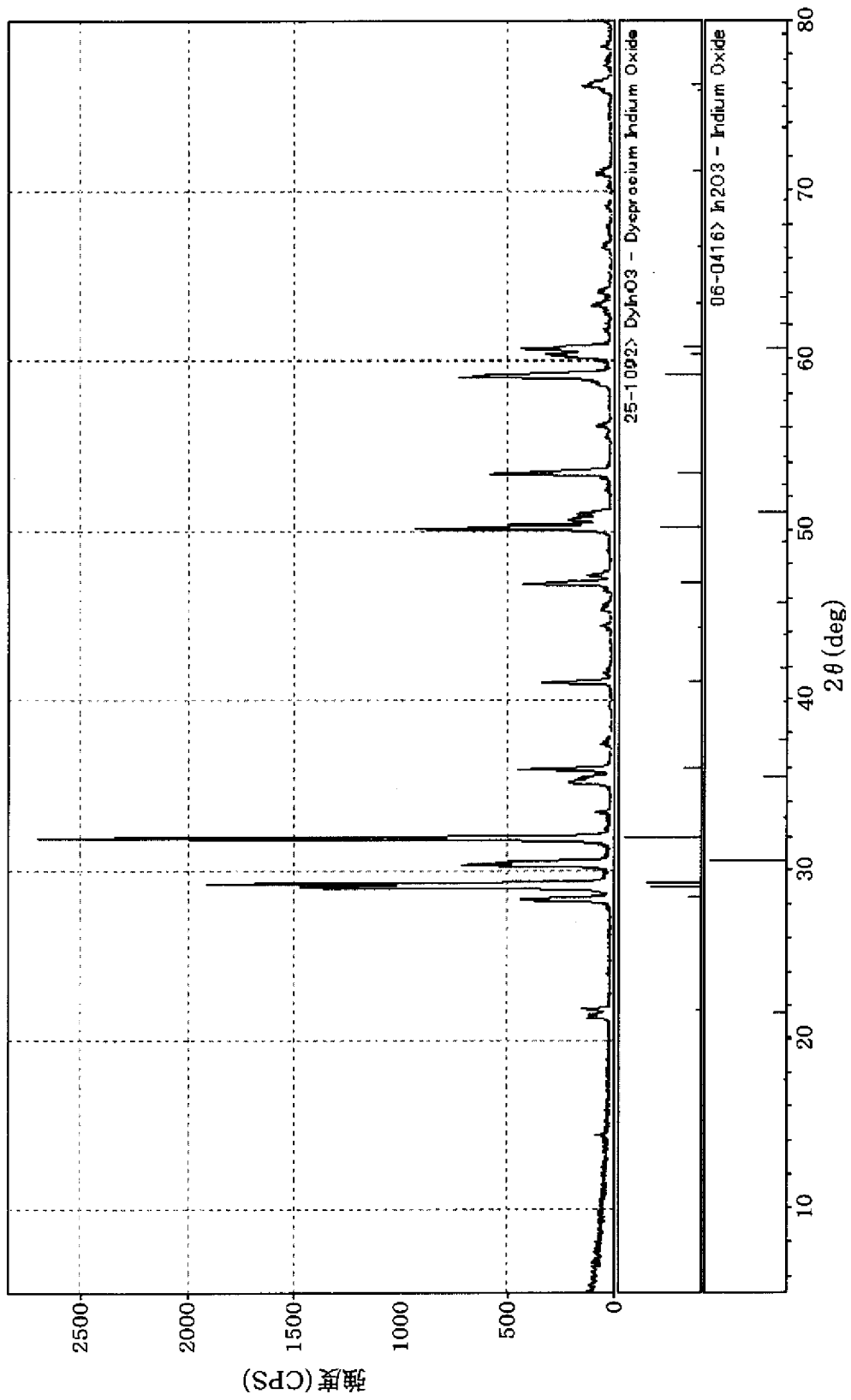
[図50]



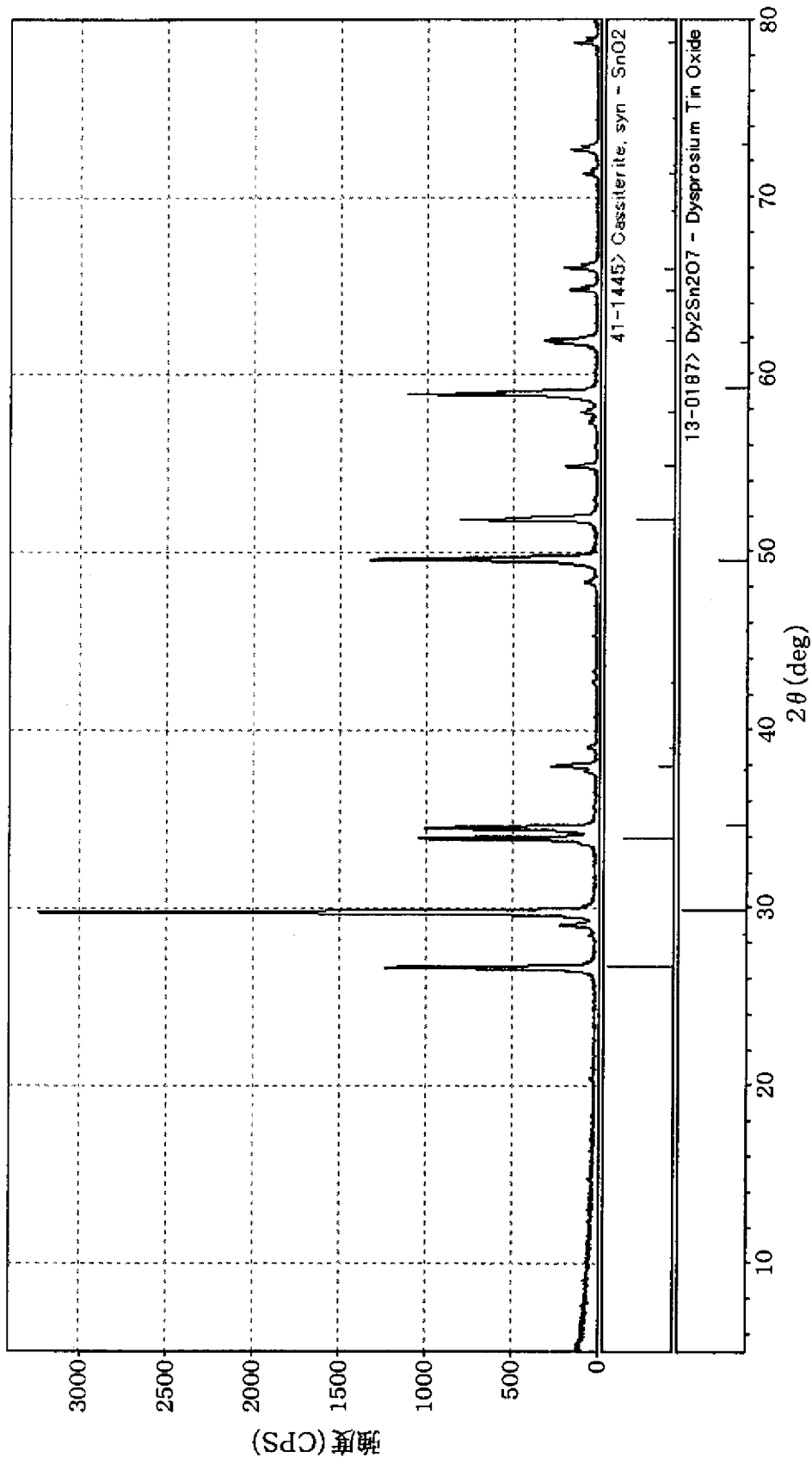
[図51]



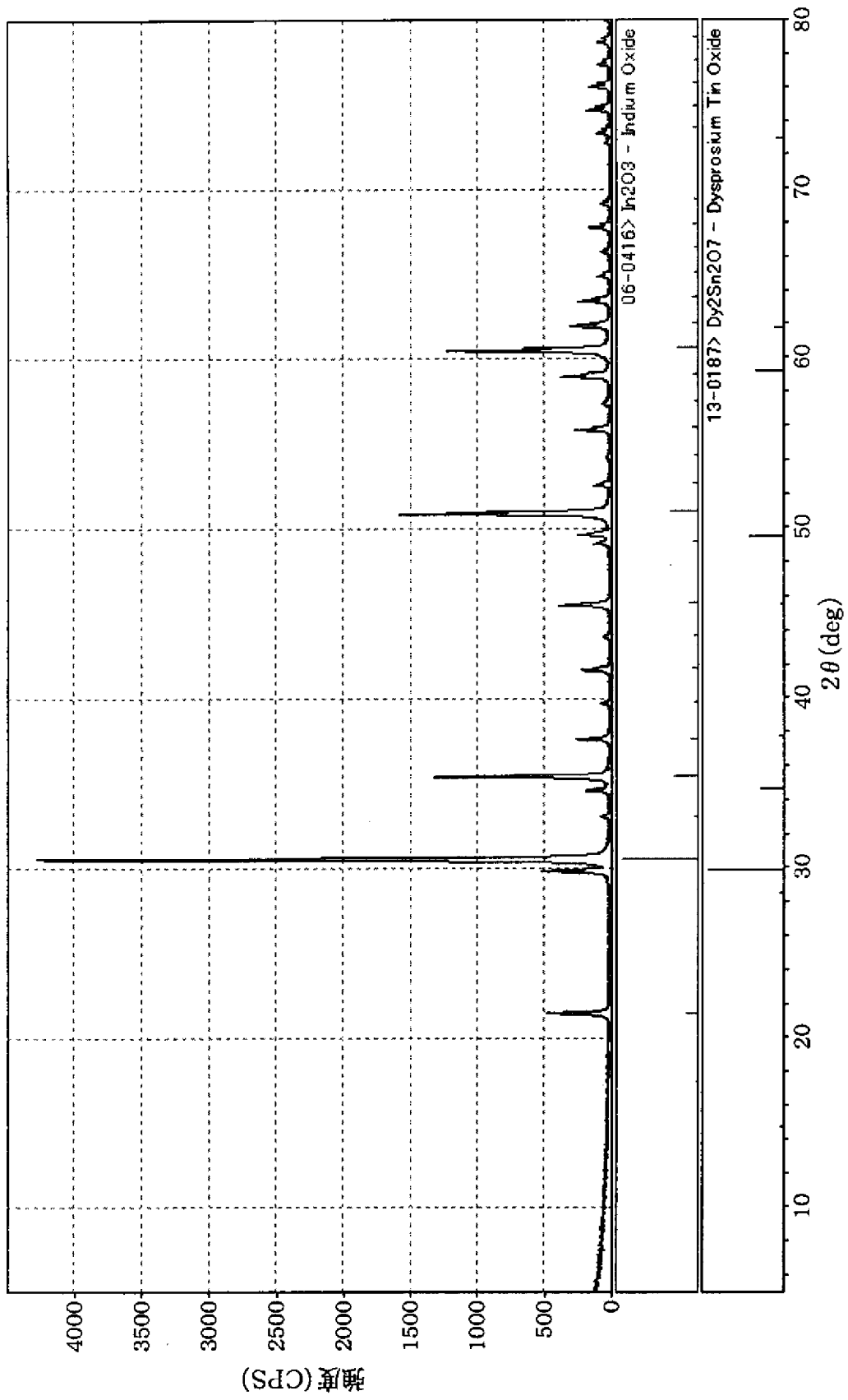
[図52]



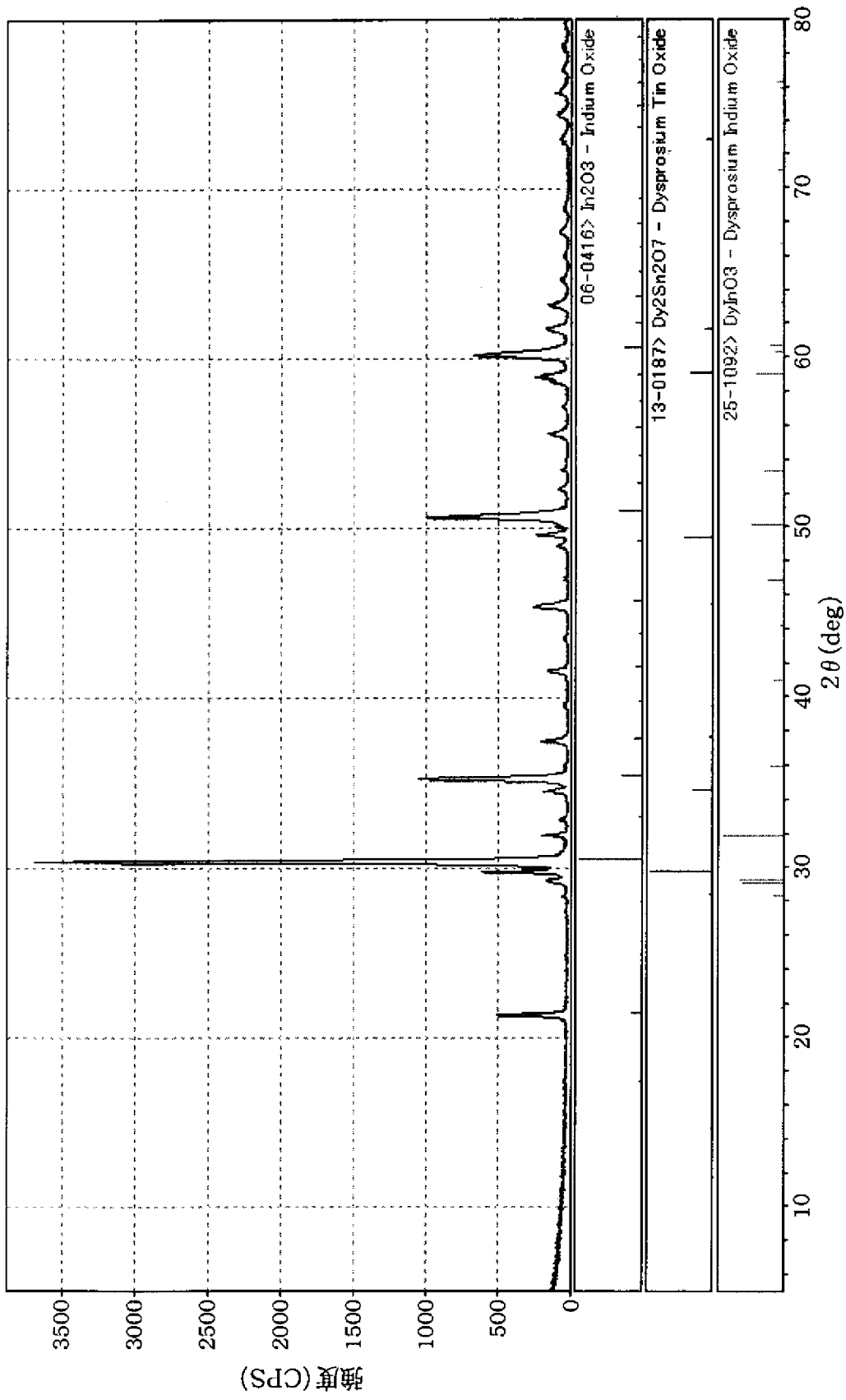
[図53]



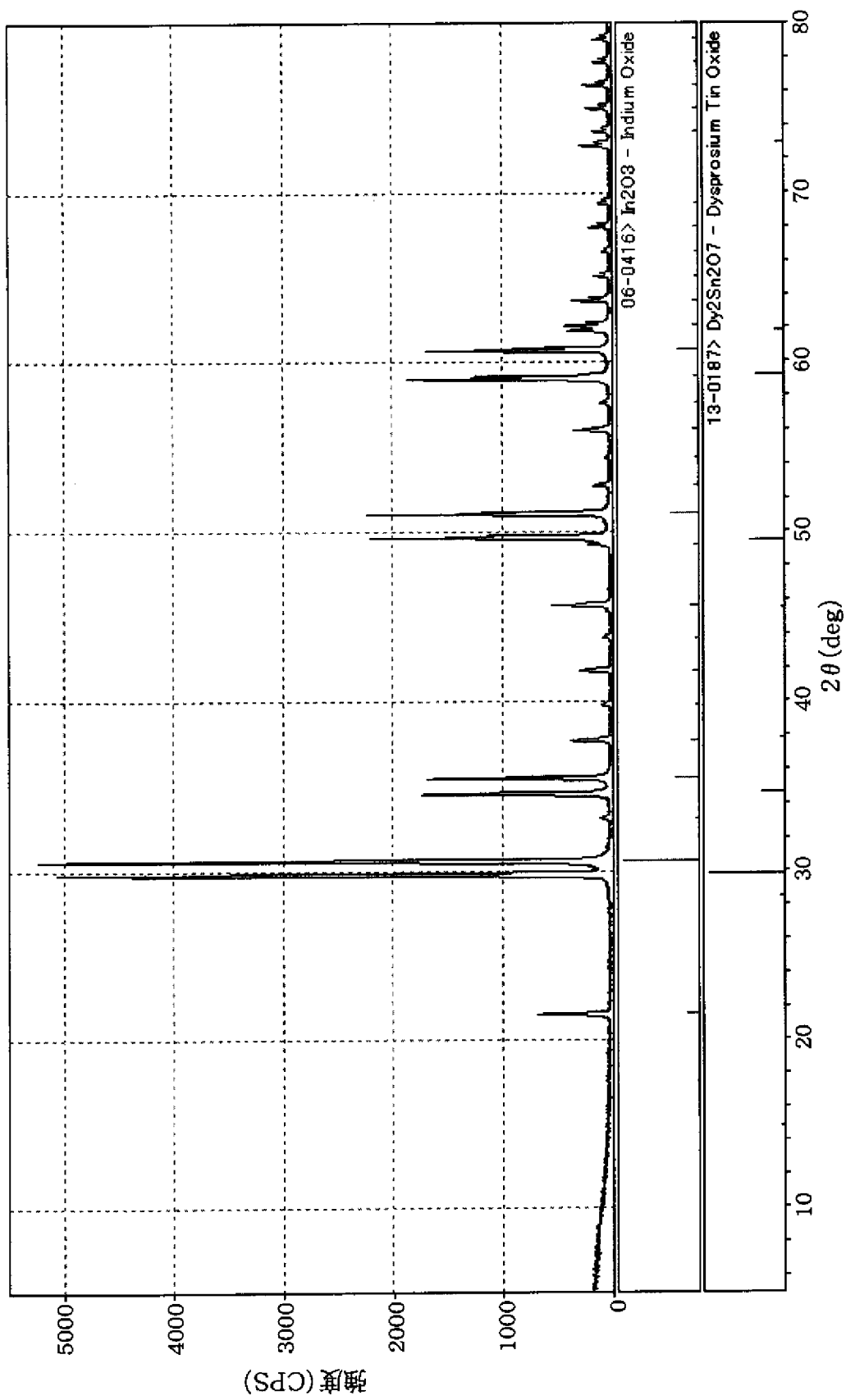
[図54]



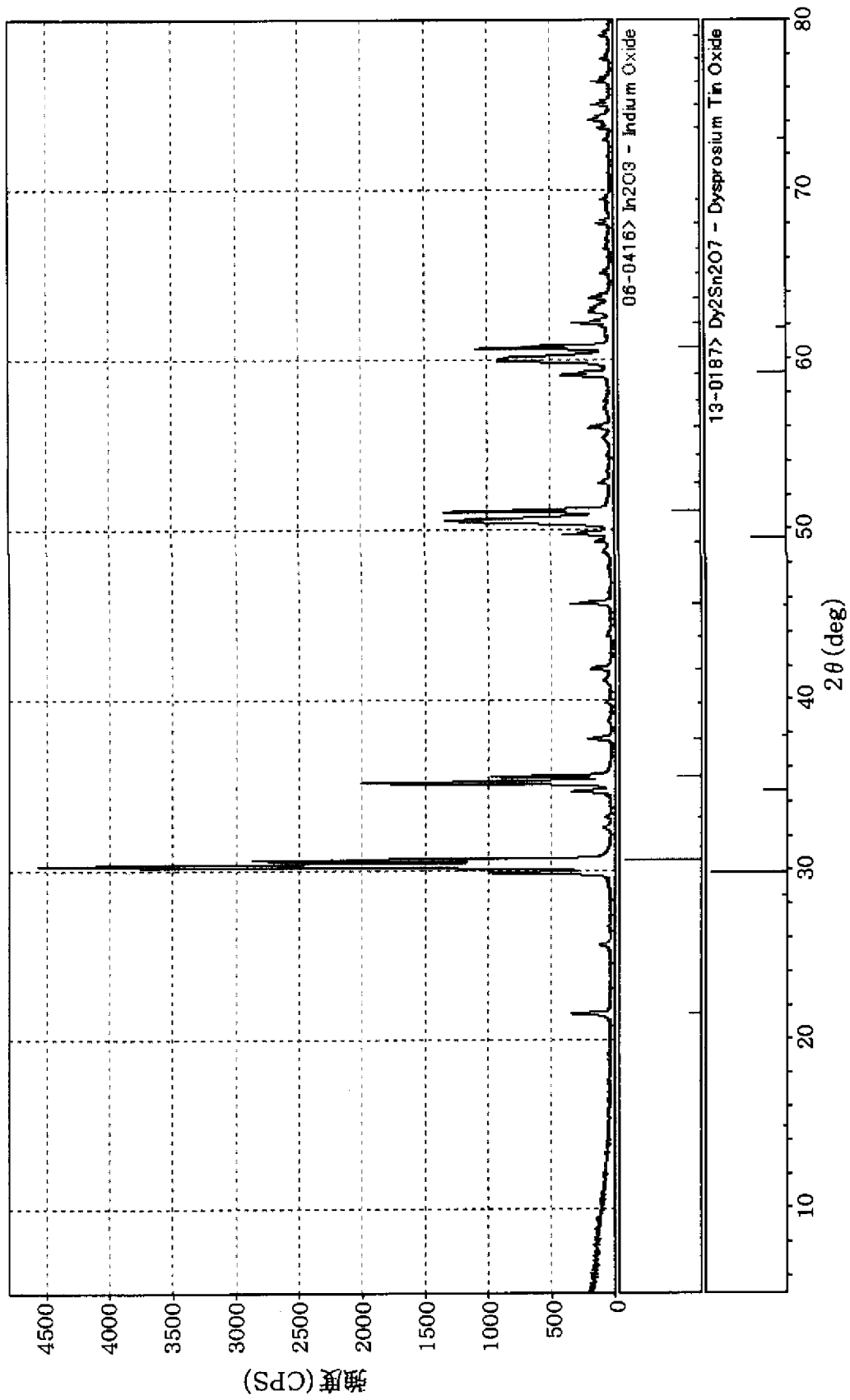
[図55]



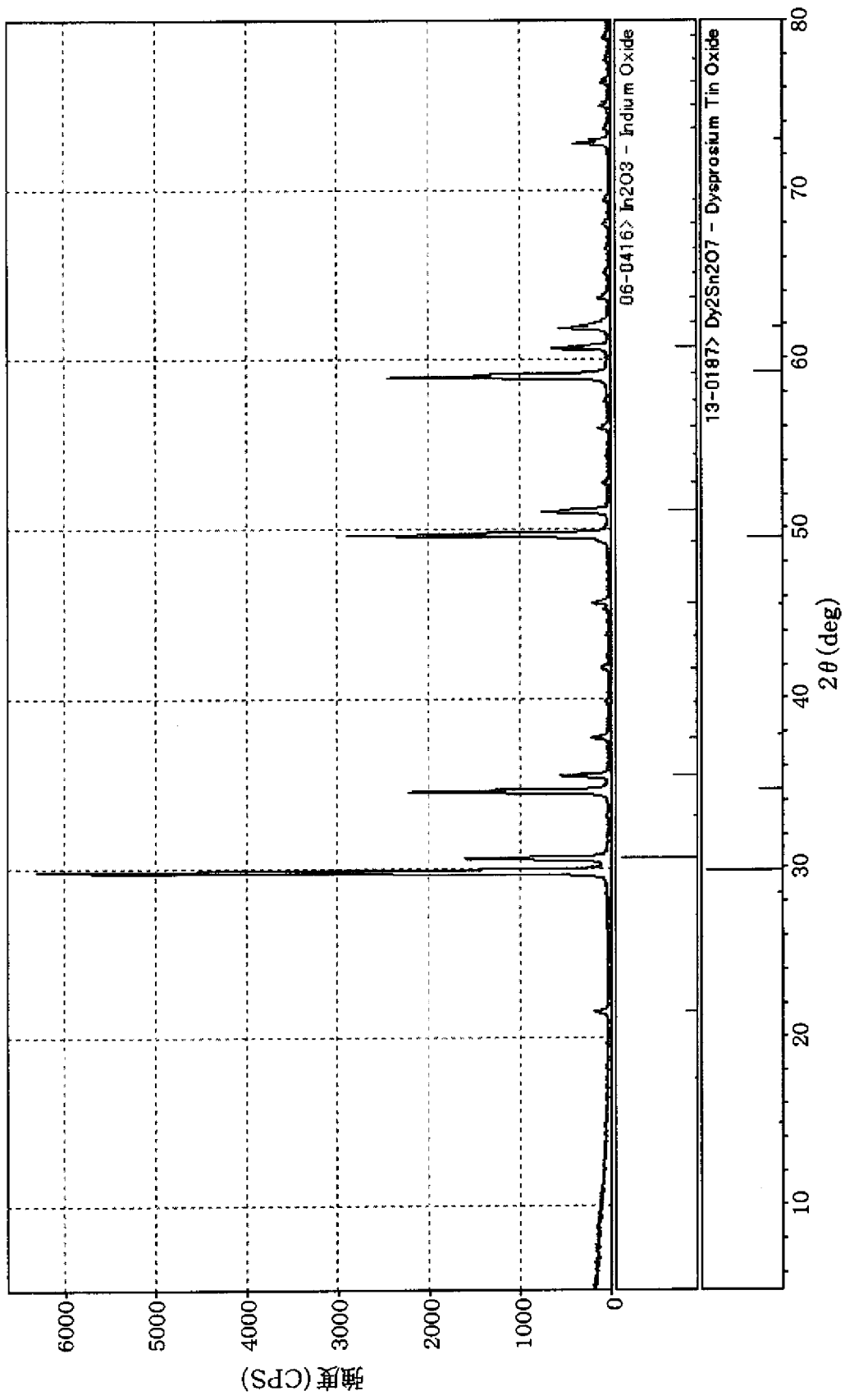
[図56]



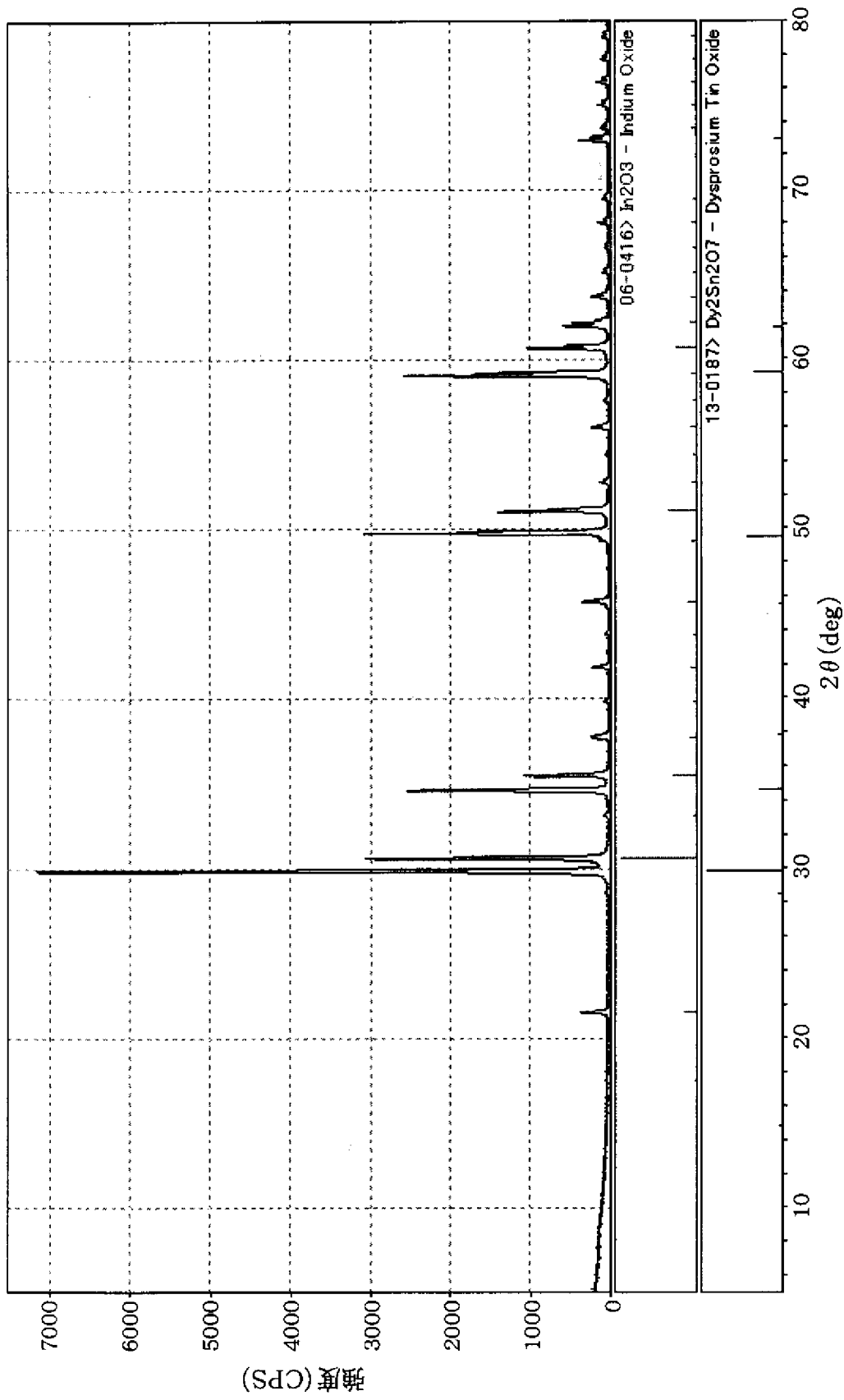
[図57]



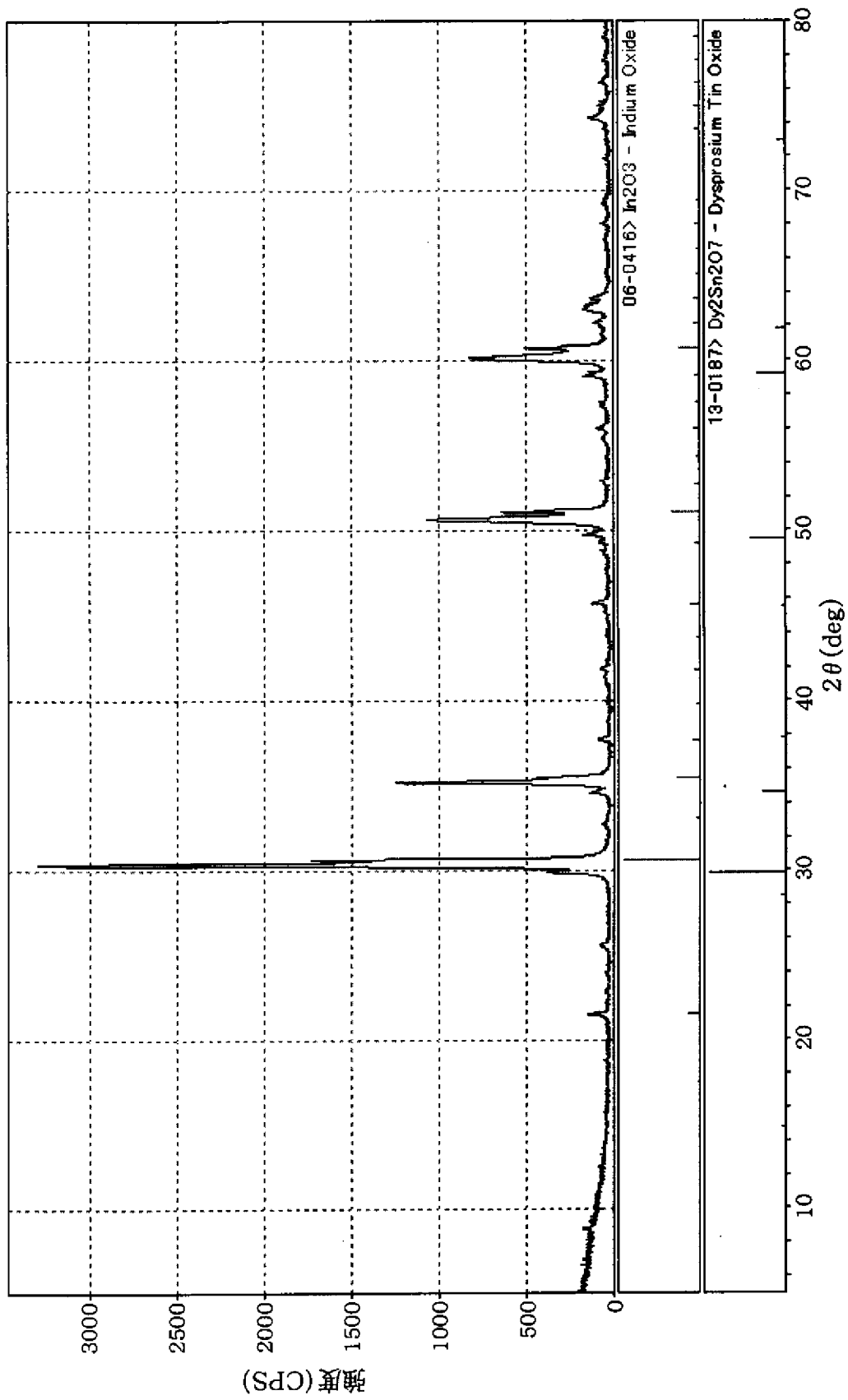
[図58]



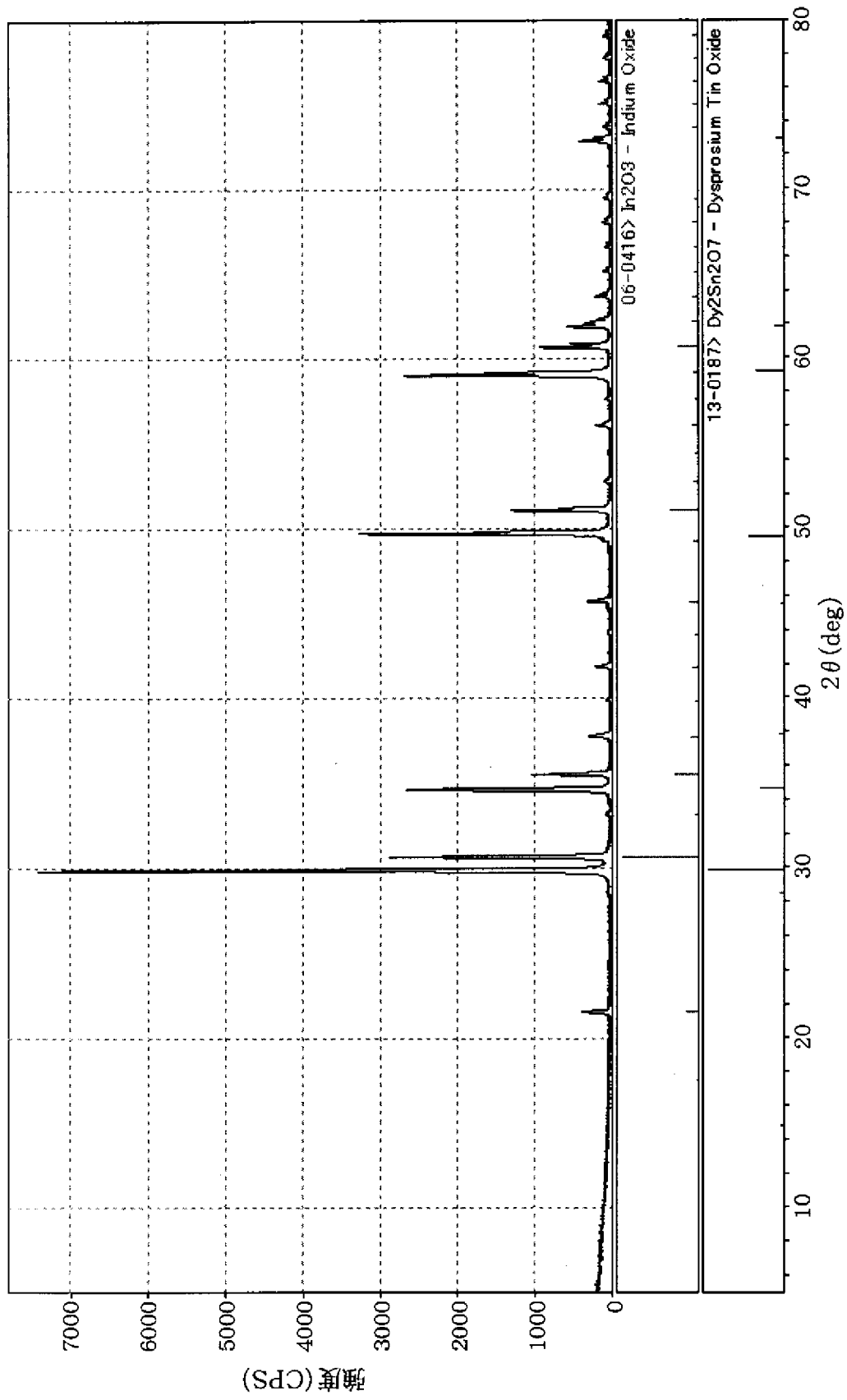
[図59]



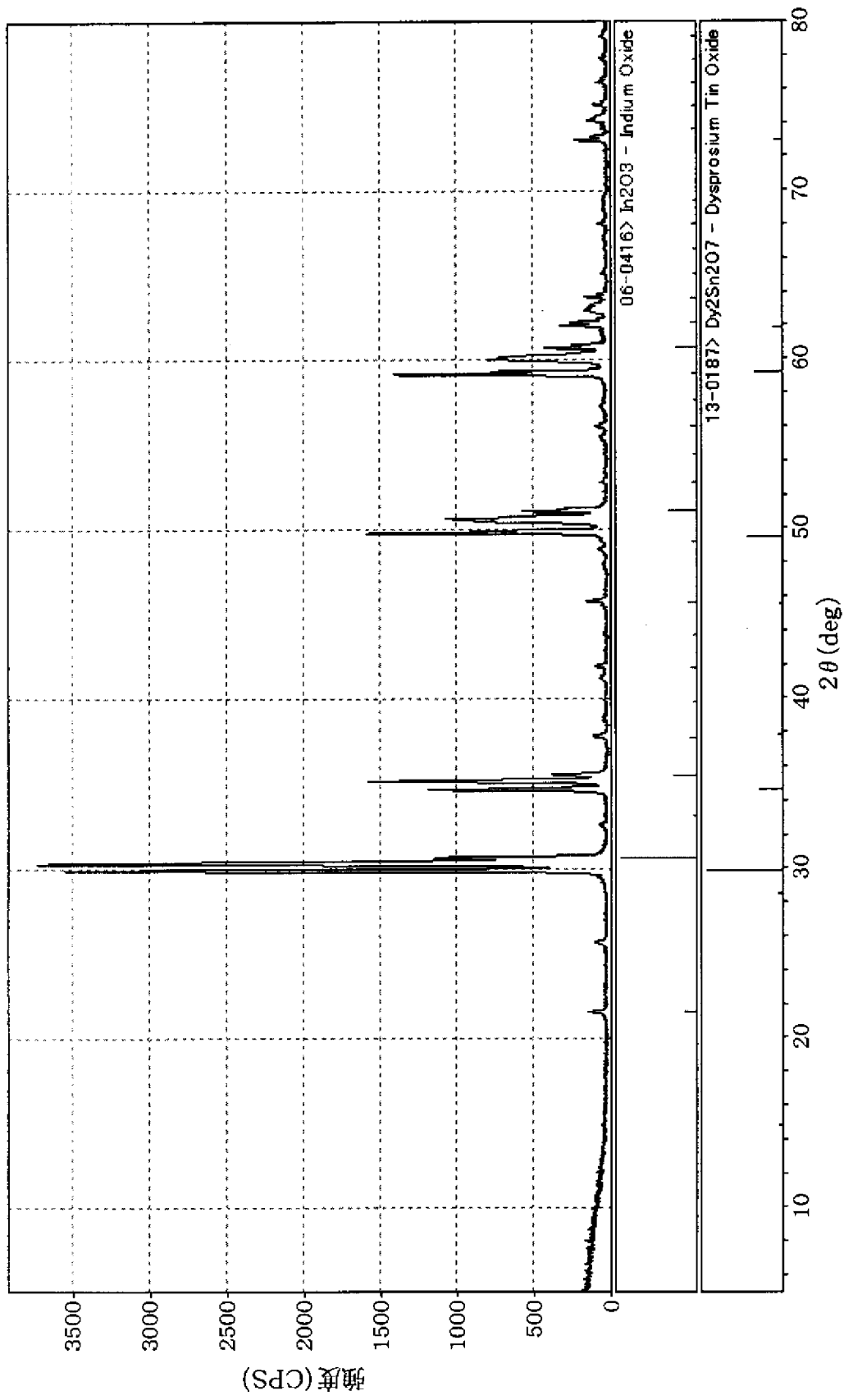
[図60]



[図61]



[図62]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/065346

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C23C14/34(2006.01) i, C04B35/00(2006.01) i, C04B35/50(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)

C23C14/34, C04B35/00, C04B35/50, H01B5/14

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)

Science Direct, 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	WO 2005/086179 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 15 September, 2005 (15.09.05), Par. Nos. [0177] to [0180] & EP 1722377 A1	1, 13
X	Masanobu KIMURA, Shin NISHIYAMA, Takeo HATTORI, "Junsui Oyobi Shushu no Ganso de Bubun Chikan shita LaInO <sub>3</sub> Shoketsutai no Denkiteki Seishitsu", The Ceramic Society of Japan Nenkai Koen Yokoshu, 21 March, 2000 (21.03.00), Vol.2000, page 213, [2F27]	1, 3, 7, 9, 10, 11
A		4-6, 12
X	NISHIYAMA S, KIMURA M, HATTORI T, P-type Electrical Conduction of LaInO <sub>3</sub> Based Ceramics and Calculation of Its Density of States, Key Eng Mater, Vol.216, 2002, Page.65-68	1, 3, 7, 9, 10, 11
A		4-6, 12

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  
29 October, 2007 (29.10.07)

Date of mailing of the international search report  
13 November, 2007 (13.11.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/065346

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZUCA S, TERZI M, ZAHARESCU M, Contribution to the study of SnO <sub>2</sub> -based ceramics. Part II. Effect of various oxide additives on the sintering capacity and electrical conductivity of SnO <sub>2</sub> , J Mater Sci, Vol.26, No.6, 1991.03.15, Page.1673-1676	2,8,10,11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/065346

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

This international application includes three inventions not satisfying the requirement of unity of invention. The reasons are stated below.

Main invention: Claims 1, 6, 7, 10, 11 and 13

Second invention: Claims 2, 6, 8, 10, 11 and 13

Third invention: Claims 3-6 and 9-13

(Continued to extra sheet.)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**  
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/065346

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

The main invention is of a target having In as an essential component and containing  $\text{AlInO}_3$  oxide.

The second invention is of a target having Sn as an essential component and containing  $\text{A}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  oxide.

The third invention is of a target having In and Sn as essential components and containing  $\text{B}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  oxide.

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, C04B35/50(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. C23C14/34, C04B35/00, C04B35/50, H01B5/14			
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) Science Direct, 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	WO 2005/086179 A1 (出光興産株式会社) 2005.09.15, 【0177】 - 【0180】段落 & EP 1722377 A1	1, 13	
X A	木村雅宜, 西山伸, 服部豪夫, 純粋および種々の元素で部分置換した LaInO <sub>3</sub> 焼結体の電気的性質, 日本セラミックス協会年会講演予稿集, 2000.03.21, Vol.2000, Page.213, [2F27]	1, 3, 7, 9, 10, 11 4-6, 12	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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、一般的な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 29. 10. 2007		国際調査報告の発送日 13. 11. 2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 吉田 直裕	4G   3028 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
X A	NISHIYAMA S, KIMURA M, HATTORI T, P-type Electrical Conduction of $\text{LaInO}_3$ Based Ceramics and Calculation of Its Density of States, Key Eng Mater, Vol.216, 2002, Page.65-68	1, 3, 7, 9, 10, 11 4-6, 12
X	ZUCA S, TERZI M, ZAHARESCU M, Contribution to the study of $\text{SnO}_2$ -based ceramics. Part II. Effect of various oxide additives on the sintering capacity and electrical conductivity of $\text{SnO}_2$ , J Mater Sci, Vol.26, No.6, 1991.03.15, Page.1673-1676	2, 8, 10, 11

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

以下の理由により、この国際出願は、発明の単一性の要件を満たさない3つの発明を含む。

主発明 : 請求の範囲 1、6、7、10、11、13

第2発明 : 請求の範囲 2、6、8、10、11、13

第3発明 : 請求の範囲 3-6、9-13

主発明は、Inを必須成分とし、 $Al_nO_3$ 酸化物を含有するターゲットの発明である。

第2発明は、Snを必須成分とし、 $A_2Sn_2O_7$ 酸化物を含有するターゲットの発明である。

第3発明は、In及びSnを必須成分とし、 $B_2Sn_2O_7$ 酸化物を含有するターゲットの発明である。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。