

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6229366号
(P6229366)

(45) 発行日 平成29年11月15日 (2017.11.15)

(24) 登録日 平成29年10月27日 (2017.10.27)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 3 C 14/34 (2006.01)	C 2 3 C 14/34 A
C O 4 B 35/01 (2006.01)	C O 4 B 35/01
H O 1 B 5/14 (2006.01)	H O 1 B 5/14 A

請求項の数 17 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2013-164519 (P2013-164519)	(73) 特許権者	000003300
(22) 出願日	平成25年8月7日 (2013.8.7)		東ソー株式会社
(65) 公開番号	特開2014-194066 (P2014-194066A)		山口県周南市開成町4560番地
(43) 公開日	平成26年10月9日 (2014.10.9)	(72) 発明者	倉持 豪人
審査請求日	平成28年7月21日 (2016.7.21)		神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東ソ
(31) 優先権主張番号	特願2012-176398 (P2012-176398)		一株式会社 東京研究センター内
(32) 優先日	平成24年8月8日 (2012.8.8)	(72) 発明者	玉野 公章
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東ソ
(31) 優先権主張番号	特願2013-39515 (P2013-39515)		一株式会社 東京研究センター内
(32) 優先日	平成25年2月28日 (2013.2.28)	(72) 発明者	秋池 良
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東ソ
			一株式会社 東京研究センター内
		(72) 発明者	飯草 仁志
			神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東ソ
			一株式会社 東京研究センター内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合酸化物焼結体及び酸化物透明導電膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

構成元素としてインジウム、ジルコニウム、ハフニウム及び酸素を有する複合酸化物焼結体であって、当該焼結体を構成する元素の原子比が、インジウム、ジルコニウム及びハフニウムの含有量をそれぞれ $I n$ 、 $Z r$ 、 $H f$ としたときに、

$$Z r / (I n + Z r + H f) = 0 . 0 5 \sim 4 . 5 a t \%$$

$$H f / (I n + Z r + H f) = 0 . 0 0 0 2 \sim 0 . 1 5 a t \%$$

であり、インジウムの含有量が、金属元素の合計に対して $9 5 a t \%$ 以上であることを特徴とする複合酸化物焼結体。

【請求項2】

$$Z r / (I n + Z r + H f) = 0 . 7 \sim 3 . 0 a t \%$$

$$H f / (I n + Z r + H f) = 0 . 0 0 0 2 \sim 0 . 0 8 a t \%$$

であることを特徴とする請求項1に記載の複合酸化物焼結体。

【請求項3】

$$Z r / (I n + Z r + H f) = 0 . 7 \sim 2 . 1 a t \%$$

$$H f / (I n + Z r + H f) = 0 . 0 0 0 2 \sim 0 . 0 8 a t \%$$

であることを特徴とする請求項1に記載の複合酸化物焼結体。

【請求項4】

構成元素としてさらにタンタルを有する酸化物焼結体であって、当該焼結体を構成するタンタルの原子比が、タンタルの含有量を $T a$ としたときに、

10

20

$$Ta / (In + Zr + Hf + Ta) = 0.0002 \sim 1.5 \text{ at } \%$$

であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 いずれか一項に記載の複合酸化物焼結体。

【請求項 5】

構成元素としてさらにタンタルを有する酸化物焼結体であって、当該焼結体を構成するタンタルの原子比が、タンタルの含有量を Ta としたときに、

$$(Zr + Hf + Ta) / (In + Zr + Hf + Ta) = 0.06 \sim 2.0 \text{ at } \%$$

であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 いずれか一項に記載の複合酸化物焼結体。

【請求項 6】

複合酸化物焼結体がピクスバイト型酸化物構造の結晶相のみから構成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 5 いずれか一項に記載の複合酸化物焼結体。

10

【請求項 7】

相対密度が 97% 以上であり、かつ平均粒子径が $8 \mu m$ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 いずれか一項に記載の複合酸化物焼結体。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 いずれか一項に記載の複合酸化物焼結体を含んでなることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項 9】

請求項 8 に記載のスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングすることを特徴とする酸化物透明導電膜の製造方法。

【請求項 10】

20

構成元素としてインジウム、ジルコニウム、ハフニウム及び酸素を有する酸化物透明導電膜であって、当該酸化物透明導電膜を構成する元素の原子比が、

$$Zr / (In + Zr + Hf) = 0.05 \sim 4.5 \text{ at } \%$$

$$Hf / (In + Zr + Hf) = 0.0002 \sim 0.15 \text{ at } \%$$

であり、インジウムの含有量が、金属元素の合計に対して 95 at % 以上であることを特徴とする酸化物透明導電膜。

【請求項 11】

酸化物透明導電膜を構成する元素の原子比が、

$$Zr / (In + Zr + Hf) = 0.7 \sim 3.0 \text{ at } \%$$

$$Hf / (In + Zr + Hf) = 0.0002 \sim 0.08 \text{ at } \%$$

30

であることを特徴とする請求項 10 に記載の酸化物透明導電膜。

【請求項 12】

酸化物透明導電膜を構成する元素の原子比が、

$$Zr / (In + Zr + Hf) = 0.7 \sim 2.1 \text{ at } \%$$

$$Hf / (In + Zr + Hf) = 0.0002 \sim 0.08 \text{ at } \%$$

であることを特徴とする請求項 10 に記載の酸化物透明導電膜。

【請求項 13】

構成元素としてさらにタンタルを有する酸化物透明導電膜であって、当該酸化物透明導電膜を構成する元素の原子比が、

$$Ta / (In + Zr + Hf + Ta) = 0.0002 \sim 1.5 \text{ at } \%$$

40

であることを特徴とする請求項 10 乃至 12 いずれか一項に記載の酸化物透明導電膜。

【請求項 14】

構成元素としてさらにタンタルを有する酸化物透明導電膜であって、当該酸化物透明導電膜を構成する元素の原子比が、

$$(Zr + Hf + Ta) / (In + Zr + Hf + Ta) = 0.06 \sim 2.0 \text{ at } \%$$

であることを特徴とする請求項 10 乃至 13 いずれか一項に記載の酸化物透明導電膜。

【請求項 15】

請求項 10 乃至 14 いずれか一項に記載の酸化物透明導電膜と基材により構成されることを特徴とする酸化物透明導電膜を含む積層基材。

【請求項 16】

50

請求項 1 5 に記載の積層基材を用いることを特徴とする素子

【請求項 1 7】

請求項 1 6 に記載の素子を用いることを特徴とする電子機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化インジウムを主成分とする複合酸化物焼結体及び酸化物透明導電膜に関するものである。

【背景技術】

【0002】

酸化物透明導電膜は、低抵抗と可視光域での高い透過率を有し、液晶等の表示素子や太陽電池等の各種受光素子の電極に利用され、中でも錫を添加した酸化インジウム膜はITO (Indium Tin Oxide) 膜として広く利用されている。

【0003】

近年は、素子特性を最大限に引き出すための一手法として電気特性や光学特性を要求特性に合わせて改善することが極めて重要となっており、上述のITO膜においては、錫の添加量を調整することによって、電気特性や光学特性を調整することが試みられてきたが、両方を同時に改善することが困難であった。例えば、非特許文献1には In_2O_3 - SnO_2 系透明導電膜における電気光学特性の SnO_2 量依存性が開示されている。これによれば、 In_2O_3 - SnO_2 系透明導電膜は SnO_2 量が10wt%程度で最も抵抗が低くなる。しかし、このような SnO_2 量ではプラズマ波長が短波長側にシフトするため、赤外域で光吸収率が大きく、透過率が低下する。

【0004】

このような状況下において、酸化インジウムへの元素添加により、スパッタリングターゲットやそれにより得られる膜を所望の特性に改善しようとする試みがある。

【0005】

特許文献1には、インジウムと、複数の金属元素の中から少なくとも1種類の元素と、酸素と、から構成され、選択された金属元素が2.0~40at%である酸化物焼結体が開示されている。しかし、上記金属元素を単独で添加したものしか開示されていない。

【0006】

特許文献2には、インジウムと、複数の金属元素の中から少なくとも1種類の元素と、酸素と、から構成され、選択された金属元素が2.2~40at%である酸化物焼結体が開示されている。しかし、金属元素として、ジルコニウム、ハフニウム、タンタルが例示されているが、ジルコニウムのみを2.5at%添加した例、ハフニウムのみを2.5at%の添加した例、タンタルのみを2.5at%添加した例が記載されているにすぎない。

【0007】

特許文献3及び特許文献4には酸化インジウムに絶縁性酸化物が含有されているスパッタリングターゲットが開示され、絶縁性酸化物として、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウムが例示されている。しかしながら、いずれの文献も酸化ジルコニウムや酸化ハフニウムを添加した実施例については一切記載がない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平9-209134

【特許文献2】特開平9-150477

【特許文献3】特開2003-105532

【特許文献4】特開2004-149883

【非特許文献】

【0009】

10

20

30

40

50

【非特許文献1】T O S O H R e s e a r c h & T e c h n o l o g y R e v i e w、47、pp. 11 - 20 (2003)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、広い波長域に渡ってより低い光吸収特性を示し、かつ低抵抗の酸化物透明導電膜を得ることができる複合酸化物焼結体、及び酸化物透明導電膜を提供することを目的とする。

【0011】

また、本発明は、製膜や素子製造のプロセスの最高温度を低温に抑えた製造プロセスにおいて十分に低い抵抗率を有する酸化物透明導電膜と、基材により構成される積層基材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

このような背景に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、酸化インジウムに特定の元素を、特定の組成で添加することにより、低い光吸収特性と低抵抗を両立した酸化物透明導電膜を得ることが可能な複合酸化物焼結体が見出され、本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち、本発明は一つの側面においては、構成元素としてインジウム、ジルコニウム、ハフニウム及び酸素を有する複合酸化物焼結体であって、当該焼結体を構成する元素の原子比が、インジウム、ジルコニウム及びハフニウムの含有量をそれぞれ $I n$ 、 $Z r$ 、 $H f$ としたときに、

$$Z r / (I n + Z r + H f) = 0 . 0 5 \sim 4 . 5 \text{ a t } \%$$

$$H f / (I n + Z r + H f) = 0 . 0 0 0 2 \sim 0 . 1 5 \text{ a t } \%$$

である複合酸化物焼結体を提供する。当該焼結体を構成する元素の原子比は

$$Z r / (I n + Z r + H f) = 0 . 7 \sim 3 . 0 \text{ a t } \%$$

$$H f / (I n + Z r + H f) = 0 . 0 0 0 2 \sim 0 . 0 8 \text{ a t } \%$$

であることが好ましく、

$$Z r / (I n + Z r + H f) = 0 . 7 \sim 2 . 1 \text{ a t } \%$$

$$H f / (I n + Z r + H f) = 0 . 0 0 0 2 \sim 0 . 0 8 \text{ a t } \%$$

であることがより好ましい。

【0014】

なお、構成元素としてさらにタンタルを有する酸化物焼結体であって、当該焼結体を構成する元素の原子比が、タンタルの含有量を $T a$ としたときに、

$$T a / (I n + Z r + H f + T a) = 0 . 0 0 0 2 \sim 1 . 5 \text{ a t } \%$$

であることが好ましく、

$$(Z r + H f + T a) / (I n + Z r + H f + T a) = 0 . 0 6 \sim 2 . 0 \text{ a t } \%$$

であることがより好ましい。

【0015】

本発明の複合酸化物焼結体は、ピクスパイト型酸化物構造の結晶相のみから構成されていることが好ましい。

【0016】

本発明の複合酸化物焼結体は、相対密度が97%以上であり、かつ平均粒子径が8 μm 以下であることが好ましい。

【0017】

本発明は別の側面において、上述の複合酸化物焼結体を含んでなるスパッタリングターゲットを提供する。

【0018】

本発明はさらに別の側面において、上述のスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングする酸化物透明導電膜の製造方法を提供する。

10

20

30

40

50

【0019】

本発明はさらに別の側面において、構成元素としてインジウム、ジルコニウム、ハフニウム及び酸素を有する酸化物透明導電膜であって、当該酸化物透明導電膜を構成する元素の原子比が、

$$\text{Zr} / (\text{In} + \text{Zr} + \text{Hf}) = 0.05 \sim 4.5 \text{ at} \%$$

$$\text{Hf} / (\text{In} + \text{Zr} + \text{Hf}) = 0.0002 \sim 0.15 \text{ at} \%$$

である酸化物透明導電膜を提供する。当該酸化物透明導電膜を構成する元素の原子比は

$$\text{Zr} / (\text{In} + \text{Zr} + \text{Hf}) = 0.7 \sim 3.0 \text{ at} \%$$

$$\text{Hf} / (\text{In} + \text{Zr} + \text{Hf}) = 0.0002 \sim 0.08 \text{ at} \%$$

であることが好ましく、

$$\text{Zr} / (\text{In} + \text{Zr} + \text{Hf}) = 0.7 \sim 2.1 \text{ at} \%$$

$$\text{Hf} / (\text{In} + \text{Zr} + \text{Hf}) = 0.0002 \sim 0.08 \text{ at} \%$$

であることがより好ましい。

【0020】

なお、構成元素としてさらにタンタルを有する酸化物透明導電膜であって、当該酸化物透明導電膜を構成する元素の原子比が、

$$\text{Ta} / (\text{In} + \text{Zr} + \text{Hf} + \text{Ta}) = 0.0002 \sim 1.5 \text{ at} \%$$

であることが好ましく、

$$(\text{Zr} + \text{Hf} + \text{Ta}) / (\text{In} + \text{Zr} + \text{Hf} + \text{Ta}) = 0.06 \sim 2.0 \text{ at} \%$$

であることがより好ましい。

【0021】

本発明はさらに別の側面において、上述の酸化物透明導電膜と基材により構成される酸化物透明導電膜を含む積層基材、当該積層基材を用いることを特徴とする素子、当該素子を用いることを特徴とする電子機器を提供する。

【0022】

以下、本発明の好適な実施態様を詳細に説明する。

【0023】

本発明の複合酸化物焼結体は、構成元素としてインジウム、ジルコニウム、ハフニウム及び酸素を有する複合酸化物焼結体であって、当該焼結体を構成する元素の原子比が、インジウム、ジルコニウム及びハフニウムの含有量をそれぞれ In 、 Zr 、 Hf としたときに、

$$\text{Zr} / (\text{In} + \text{Zr} + \text{Hf}) = 0.05 \sim 4.5 \text{ at} \%$$

$$\text{Hf} / (\text{In} + \text{Zr} + \text{Hf}) = 0.0002 \sim 0.15 \text{ at} \%$$

であることを特徴とする。このような組成範囲とすることにより、低温の製膜プロセスで低抵抗の膜厚 $5 \sim 50 \text{ nm}$ 程度の非常に薄い酸化物透明導電膜を得ることが可能となる。ここで In 、 Zr 、 Hf は、それぞれインジウム、ジルコニウム、ハフニウムの含有量（原子％）を示す。

【0024】

焼結体を構成する元素の原子比としては、

$$\text{Zr} / (\text{In} + \text{Zr} + \text{Hf}) = 0.7 \sim 3.0 \text{ at} \%$$

$$\text{Hf} / (\text{In} + \text{Zr} + \text{Hf}) = 0.0002 \sim 0.08 \text{ at} \%$$

であることが好ましく、

$$\text{Zr} / (\text{In} + \text{Zr} + \text{Hf}) = 0.7 \sim 2.1 \text{ at} \%$$

$$\text{Hf} / (\text{In} + \text{Zr} + \text{Hf}) = 0.0002 \sim 0.08 \text{ at} \%$$

であることがより好ましい。

【0025】

このような組成範囲とすることにより、上述の特性に加えて、スパッタリングによる製膜時の異常放電現象を抑制することが可能であり、可視光領域から赤外領域の広い波長領域において低い光吸収特性を有する酸化物透明導電膜を得ることが可能となる。

【0026】

酸化物透明導電膜の抵抗率の低下及び光吸収率の低減の観点から、 $Zr / (In + Zr + Hf)$ の下限は、好ましくは $0.7 \text{ at } \%$ である。同様の観点から、 $Zr / (In + Zr + Hf)$ の上限は、好ましくは $3.0 \text{ at } \%$ であり、より好ましくは $2.1 \text{ at } \%$ である。

【0027】

同様の観点から、 $Hf / (In + Zr + Hf)$ の上限は、好ましくは $0.08 \text{ at } \%$ である。

【0028】

本発明の複合酸化物焼結体は構成元素としてタンタルを含んでいてもよく、当該焼結体を構成する元素の原子比が、インジウム、ジルコニウム、ハフニウム及びタンタルの含有量をそれぞれ In 、 Zr 、 Hf 、 Ta としたときに、

$$Ta / (In + Zr + Hf + Ta) = 0.0002 \sim 1.5 \text{ at } \%$$

であることがより一層好ましく、さらに、

$$(Zr + Hf + Ta) / (In + Zr + Hf + Ta) = 0.06 \sim 2.0 \text{ at } \%$$

であることが特に好ましい。

【0029】

このような組成範囲とすることにより、上述の特性に加えて、製膜や素子製造のプロセスの最高温度を低温に抑えた製造プロセスで十分に低い抵抗を実現した酸化物透明導電膜を形成することが可能となる。

【0030】

酸化物透明導電膜の、製膜や素子製造のプロセスの最高温度を低温に抑えた製造プロセスでの十分に低い抵抗の実現という観点から、 $Ta / (In + Zr + Hf + Ta)$ の上限は、好ましくは $1.0 \text{ at } \%$ 、より好ましくは $0.7 \text{ at } \%$ である。また、同様の観点から $(Zr + Hf + Ta) / (In + Zr + Hf + Ta)$ の下限は、好ましくは $0.7 \text{ at } \%$ 、より好ましくは $0.8 \text{ at } \%$ である。

【0031】

本発明の複合酸化物焼結体は、インジウム、ジルコニウム、ハフニウム及び酸素、必要に応じてタンタルを有する複合酸化物焼結体を含む。複合酸化物焼結体におけるインジウムの含有量は、金属元素の合計に対して、好ましくは $95 \text{ at } \%$ 以上であり、好ましくは $96 \text{ at } \%$ 以上であり、さらに好ましくは $97 \sim 99.4 \text{ at } \%$ である。複合酸化物焼結体は、酸化インジウムを主成分としても良い。

【0032】

なお、本実施形態の複合酸化物焼結体は、不可避免的な微量の不純物を含んでいてもよい。このような不純物としては、 In 、 Zr 、 Hf 、 Ta 以外の金属元素を有する酸化物などの化合物が挙げられる。複合酸化物焼結体におけるこれらの不純物の合計含有量は、金属元素に換算して、 In 、 Zr 、 Hf 及び Ta の合計に対し、好ましくは $1 \text{ at } \%$ 以下であり、より好ましくは $0.5 \text{ at } \%$ 以下であり、さらに好ましくは $0.1 \text{ at } \%$ 以下であり、特に好ましいのは $0.01 \text{ at } \%$ 以下である。

【0033】

本発明の複合酸化物焼結体は、ピックスバイト型酸化物構造の結晶相のみから構成されることが好ましい。

【0034】

このような特定の結晶相から構成される複合酸化物焼結体とすることにより、スパッタリングによる製膜時の異常放電現象を一層抑制することが可能となる。

【0035】

ここで、「ピックスバイト型酸化物構造の結晶相のみから構成される」とは、実施例に示す Cu を線源とする X 線回折試験の $2\theta = 20 \sim 60^\circ$ の範囲内に該当する結晶相以外の回折ピークが検出されないことを意味する。

【0036】

ピックスバイト型酸化物構造の結晶相とは、 Cu を線源とする X 線回折試験の $2\theta = 2$

10

20

30

40

50

0 ~ 60° の範囲内に検出される回折ピークが、JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) の 6-416 の酸化インジウム (In_2O_3) のピークパターンまたはそれに類似したピークパターン (シフトしたピークパターン) に指数付けできることで確認できる。

【0037】

本発明の複合酸化物焼結体は、相対密度が 97% 以上であり、かつ平均粒子径が 8 μm 以下であることが好ましい。複合酸化物焼結体の相対密度や平均粒子径をこのような範囲とすることにより、スパッタリングによる製膜時の異常放電現象を抑制することが可能となり、また酸化物焼結体の強度が高くなり、スパッタリングによる製膜時や取り扱い時の割れ等の破損を抑制することが可能となる。

10

【0038】

ここで、本発明の複合酸化物焼結体の相対密度は、以下のように算出されるものである。すなわち、 In 、 Zr 、 Hf 及び Ta を、それぞれ、 In_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 及び Ta_2O_5 の酸化物に換算して重量比率を求める。ここで、求めた In_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 及び Ta_2O_5 の重量比率を、それぞれ a (%)、 b (%)、 c (%) 及び d (%) とする。次に、真密度をそれぞれ、 In_2O_3 : 7.18 g/cm^3 、 ZrO_2 : 6.00 g/cm^3 、 HfO_2 : 9.68 g/cm^3 、 Ta_2O_5 : 8.7 g/cm^3 を用いて、理論密度 A (g/cm^3) を算出する。

$$A = (a + b + c + d) / ((a / 7.18) + (b / 6.00) + (c / 9.68) + (d / 8.7))$$

20

複合酸化物焼結体の焼結密度 B (g/cm^3) は、JIS - R1634 - 1998 に準拠してアルキメデス法で測定した。

【0039】

相対密度 (%) は、算術的に求めた理論密度 A (g/cm^3) に対する焼結密度 B (g/cm^3) の相対値として、下式により求めた。

$$\text{相対密度}(\%) = (B / A) \times 100$$

また、本発明における焼結体中の粒子の平均粒子径の測定は以下のように行う。すなわち、本発明の複合酸化物焼結体を適当な大きさに切断した後、観察面を表面研磨し、次に希塩酸溶液でケミカルエッチングを行い、粒界を明確化する。この試料を EPM A、SEM / EDS、XRD 等を用いて、焼結体の研磨面の観察写真を撮る。観察写真の粒子 500 個以上の長径を求め、その算術平均を平均粒子径とした。

30

【0040】

次に、本発明の複合酸化物焼結体の製造方法について説明する。本発明の複合酸化物焼結体の製造方法は、インジウム源となる粉末、ジルコニウム源となる粉末、ハフニウム源となる粉末及び必要に応じてタンタル源となる粉末を含む成形用の混合粉末を調製する混合工程と、混合粉末を成形して成形体を作製する成形工程と、成形体を焼成して複合酸化物焼結体を得る焼成工程と、を有する。以下、各工程を詳細に説明する。

【0041】

混合工程では、上述した粉末を含む成形用の混合粉末を調製する。原料粉末の混合方法には特に限定はなく、上述した粉末を同時に混合してもよく、又は一部を予備混合した後に、さらに残部を追加して混合してもよい。

40

【0042】

混合方法としては、まずジルコニウム源となる粉末、ハフニウム源となる粉末及び必要に応じてタンタル源となる粉末を予備混合し、仮焼することが好ましい。原料粉末は、特に限定されるものではなく、取り扱い性を考慮すると酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化タンタルが適するが、焼成により酸化物となるジルコニウム、ハフニウムやタンタルの硝酸塩、塩化物、炭酸塩、アルコキシド等も使用することができる。これら粉末の粒径は、取扱性を考慮すると平均 1 次粒径 1.5 μm 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 0.1 ~ 1.5 μm である。このような粉末を使用することにより、焼結体密度の改善効果が得られる。

50

【0043】

ここで、予備混合を行う場合、その方法は特に限定されるものではなく、ジルコニア、アルミナ、ナイロン樹脂等のボールやビーズを用いた乾式、湿式のメディア攪拌型ミルやメディアレスの容器回転式混合、機械攪拌式混合等の混合方法が例示される。具体的には、ボールミル、ビーズミル、アトライタ、振動ミル、遊星ミル、ジェットミル、V型混合機、パドル式混合機、二軸遊星攪拌式混合機等が挙げられる。なお、湿式法のボールミルやビーズミル、アトライタ、振動ミル、遊星ミル、ジェットミル等を用いる場合には、粉碎後のスラリーを乾燥する必要がある。この乾燥方法は特に限定されるものではないが、例えば、濾過乾燥、流動層乾燥、噴霧乾燥等が例示できる。また、金属塩溶液やアルコキシド溶液を原料として用いた場合には、溶液中から析出させた沈殿類を乾燥させておく。

10

【0044】

予備混合を行う場合、得られた予備混合粉末を、800～1400℃で仮焼することが好ましい。仮焼温度は1000～1400℃がより好ましく、時間は1～3時間で十分である。得られた仮焼粉末は、解砕処理等により、平均1次粒径を0.5μm以下にすることが好ましい。解砕等の処理方法は特に限定されるものではないが、上述した予備混合と同様の方法を用いることができる。

【0045】

次いで、最終組成となるように酸化インジウム粉末と解砕した仮焼粉末を混合し、成形用の混合粉末を得る。酸化インジウム粉末を用いることにより、工程の煩雑さや粉末処理等の付随作業を低減することが可能となる。インジウム源が酸化物以外の場合、例えば、硝酸塩、塩化物、炭酸塩等の場合には、仮焼して酸化物としてから使用する。これらの粉末の粒径は、取扱性を考慮すると平均1次粒径1.5μm以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.1～1.5μmである。このような粉末を使用することにより、焼結体密度の改善効果が得られる。

20

【0046】

ここで、酸化インジウム粉末と仮焼粉末の混合方法は特に限定されるものではないが、上述した予備混合と同様の方法を用いることができる。

【0047】

得られた成形用の混合粉末は平均1次粒径1.5μm以下、より好ましくは0.1～1.5μmとして成形用粉末とする。さらに造粒処理等により成形工程での操作性を改善しておくことも可能である。これらの操作は、成形性や焼結性の改善に効果を奏するものである。

30

【0048】

混合工程において、原料粉末の使用量は、成形用の混合粉末の組成（最終組成）を金属元素の原子比で表したとき、以下の範囲にあることが好ましい。すなわち、

$$\text{Zr} / (\text{In} + \text{Zr} + \text{Hf}) = 0.05 \sim 4.5 \text{ at} \%$$

$$\text{Hf} / (\text{In} + \text{Zr} + \text{Hf}) = 0.0002 \sim 0.15 \text{ at} \%$$

であり、

$$\text{Zr} / (\text{In} + \text{Zr} + \text{Hf}) = 0.7 \sim 3.0 \text{ at} \%$$

$$\text{Hf} / (\text{In} + \text{Zr} + \text{Hf}) = 0.0002 \sim 0.08 \text{ at} \%$$

40

であることが好ましく、

$$\text{Zr} / (\text{In} + \text{Zr} + \text{Hf}) = 0.7 \sim 2.1 \text{ at} \%$$

$$\text{Hf} / (\text{In} + \text{Zr} + \text{Hf}) = 0.0002 \sim 0.08 \text{ at} \%$$

であることがより好ましい。

【0049】

このような組成範囲とすることにより、本発明の特徴を有する酸化物透明導電膜を得ることが可能となる。すなわち、低温の製膜プロセスで低抵抗の膜厚5～50nm程度の非常に薄い酸化物透明導電膜を得ることができ、スパッタリングによる製膜時の異常放電現象を抑制することが可能であり、可視光領域から赤外領域の広い波長領域において低い光吸収特性を有する酸化物透明導電膜を得ることが可能となる。

50

【0050】

また、原料粉末の使用量が成形用の混合粉末の組成（最終組成）を金属元素の原子比で表したとき、以下の範囲にあることが好ましい。すなわち、

$$Ta / (In + Zr + Hf + Ta) = 0.0002 \sim 1.5 \text{ at } \%$$

であることが一層好ましい。さらに、

$$(Zr + Hf + Ta) / (In + Zr + Hf + Ta) = 0.06 \sim 2.0 \text{ at } \%$$

であることがより一層好ましい。

【0051】

このような組成範囲とすることにより、上述の特性に加えて、製膜や素子製造のプロセスの最高温度を低温に抑えた製造プロセスで十分に低い抵抗を実現した酸化物透明導電膜を形成することが可能となる。

10

【0052】

成形工程では、混合工程において得られた成形用の混合粉末を成形する。成形方法は、目的とした形状に成形できる成形方法を適宜選択することが可能であり、特に限定されるものではない。例えば、プレス成形法、鋳込み成形法等が例示できる。成形圧力はクラック等の発生がなく、かつ取り扱いが可能な成形体を作製できる範囲で適宜設定することが可能であり、特に限定されるものではない。成形体の成形密度は可能な限り、高い方が好ましい。そのために冷間静水圧成形（CIP）等の方法を用いることも可能である。この際、必要に応じ、成形性を改善するための有機系の添加剤を使用しても良い。

20

【0053】

成形の際に添加剤を使用する場合、成形体中に残存する水分や有機系の添加剤を除去するため、焼成工程の前に80～500の温度で加熱処理を施すことが好ましい。この処理温度は、残存する水分や添加剤の量や種類により適宜選択すればよい。

【0054】

焼成工程では、成形工程で得られた成形体を焼成する。昇温速度は特に限定されず、焼成時間の短縮と割れ防止の観点から、10～400/時間とするのが好ましい。焼成温度は、1400以上1650未満が好ましく、1500以上1640以下とすることがより好ましい。こうすることにより、高密度の焼結体を得ることができる。保持時間は1時間以上が好ましく、2～30時間がより好ましい。こうすることにより、高密度でかつ平均粒子径が小さい焼結体を得ることができる。降温速度については、通常範囲内で設定されれば特に限定されるものではなく、焼成時間の短縮と割れ防止の観点から、10～500/時間とするのが好ましい。

30

【0055】

焼成時の雰囲気は、酸素を含有する雰囲気であることが好ましく、特に酸素気流中が好ましく、さらに焼結時に炉内に酸素を導入する際の酸素流量（L/min）と成形体の重量（仕込量、kg）の比（成形体の重量/酸素流量）を、1.0以下とすることが好ましい。こうすることにより、高密度の焼結体を得ることができる。

【0056】

本発明の複合酸化物焼結体の製造方法は、上述の方法に限定されない。例えば、混合工程においては、予備混合及び仮焼を行わずに、原料粉末をまとめて混合して、成形用の混合粉末を調製してもよい。このようにして得られた複合酸化物焼結体の組成は、粉末の最終組成が反映される。

40

【0057】

本発明のスパッタリングターゲットは、上述の複合酸化物焼結体からなることを特徴とする。このようなスパッタリングターゲットは、スパッタリングによる製膜時の放電特性に優れ、異常放電が抑制され安定した製膜を可能とする。

【0058】

本発明においては、複合酸化物焼結体をそのままスパッタリングターゲットとして用いても良く、また複合酸化物焼結体を所定の形状に加工してスパッタリングターゲットとして用いても良い。

50

【 0 0 5 9 】

スパッタリングターゲットは、スパッタリング面の表面粗さが中心線平均粗さ（ R_a ）で $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。これにより、スパッタリングによる製膜時の異常放電の回数を一層抑制することが可能となり、安定した製膜を可能とする。中心線平均粗さは、複合酸化物焼結体のスパッタリング面を番手を変えた砥石等で機械加工する方法、サンドブラスト等で噴射加工する方法等により調整することが可能である。また中心線平均粗さは、例えば測定面を表面性状測定装置で評価することにより求めることができる。

【 0 0 6 0 】

本発明のスパッタリングターゲットを用いて、スパッタリング法により製膜することができる。特にスパッタリング法としては、DCスパッタリング法、RFスパッタリング法、ACスパッタリング法、DCマグネトロンスパッタリング法、RFマグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法等を適宜選択することができ、これらの中、大面積に均一に、かつ高速製膜可能な点でDCマグネトロンスパッタリング法、RFマグネトロンスパッタリング法が好ましい。

10

【 0 0 6 1 】

スパッタリング時の温度は特に限定されるものではないが、用いた基材の耐熱性に影響される。例えば、無アルカリガラスを基材とした場合は通常 250 以下、樹脂製のフィルムを基材とした場合は、通常 150 以下が好ましい。もちろん、石英、セラミックス、金属、耐熱性樹脂フィルム等の耐熱性に優れた基材を用いる場合には、それ以上の温度で製膜することも可能である。

20

【 0 0 6 2 】

スパッタリング時の雰囲気ガスは、通常、不活性ガス、例えばアルゴンガスを用いる。必要に応じて、酸素ガス、窒素ガス、水素ガス等を用いてもよい。

【 0 0 6 3 】

本発明のスパッタリングターゲットを用いたスパッタリングによって製膜された酸化物透明導電膜は、低温の製膜プロセスで低抵抗の膜厚 $5\sim 50\text{ nm}$ 程度の非常に薄い酸化物透明導電膜を得ることが可能となるとともに、さらには膜厚が 50 nm よりも厚い場合にも低抵抗であり、かつ可視光領域から赤外領域の広い波長領域において低い光吸収特性を有する酸化物透明導電膜を得ることが可能となる。

30

【 0 0 6 4 】

本実施形態の酸化物透明導電膜は、製膜や素子製造のプロセスの最高温度を 200 未満、特に 180 未満という低温に抑えた製造プロセスでより一層十分に低い抵抗を実現することが可能である。

【 0 0 6 5 】

また、このようにして得られた酸化物透明導電膜の組成は、スパッタリングに用いたターゲットの組成を反映される。すなわち、本発明のスパッタリングターゲットを用いることによって、 $Zr/(In+Zr+Hf)$ が $0.05\sim 4.5\text{ at}\%$ 、 $Hf/(In+Zr+Hf) = 0.0002\sim 0.15\text{ at}\%$ の組成を有し、タンタルを含む場合は $Ta/(In+Zr+Hf+Ta) = 0.0002\sim 1.5\text{ at}\%$ である酸化物透明導電膜が得られる。

40

【 0 0 6 6 】

したがって、酸化物透明導電膜は、構成元素として、インジウム、ジルコニウム、ハフニウム、必要に応じてタンタル、及び酸素を有する複合酸化物を含む。酸化物透明導電膜におけるインジウムの含有量、ジルコニウムの含有量、ハフニウムの含有量、及びタンタルの含有量の好ましい範囲は、本発明の酸化物焼結体と同様である。

【 0 0 6 7 】

酸化物透明導電膜の製膜時の異常放電回数の低減、抵抗率の低下及び光吸収率の低減の観点から、 $Zr/(In+Zr+Hf)$ の下限は、好ましくは $0.7\text{ at}\%$ である。同様の観点から、 $Zr/(In+Zr+Hf)$ の上限は、好ましくは $3.0\text{ at}\%$ であり、よ

50

り好ましくは2.1at%である。

【0068】

同様の観点から、 $Hf / (In + Zr + Hf)$ の上限は、好ましくは0.08at%である。

【0069】

酸化物透明導電膜の低い抵抗率と低い光吸収率を一層高い水準で両立させる観点から、酸化物透明導電膜は、 $Zr / (In + Zr + Hf)$ が0.7~3.0at%であることが好ましく、0.7~2.1at%であることがより好ましく、 $Hf / (In + Zr + Hf)$ が0.0002~0.08at%であることが好ましい。

【0070】

酸化物透明導電膜の、製膜や素子製造のプロセスの最高温度を低温に抑えた製造プロセスでの十分に低い抵抗の実現という観点から、 $Ta / (In + Zr + Hf + Ta) = 0.0002 \sim 1.5 \text{ at\%}$ であることが好ましく、 $0.0002 \sim 1.0 \text{ at\%}$ であることがより好ましく、 $0.0002 \sim 0.7 \text{ at\%}$ であることがより一層好ましい。

【0071】

同様の観点から、 $(Zr + Hf + Ta) / (In + Zr + Hf + Ta) = 0.06 \sim 2.0 \text{ at\%}$ であることが好ましく、 $0.7 \sim 2.0 \text{ at\%}$ であることがより好ましく、 $0.8 \sim 2.0 \text{ at\%}$ であることがさらに好ましい。

【0072】

本実施形態の酸化物透明導電膜は、不可避免的な微量の不純物を含んでいてもよい。このような不純物としては、In、Zr、Hf、Ta以外の金属元素を有する酸化物などの化合物が挙げられる。これらの不純物の合計含有量は、金属元素に換算して、In、Zr、Hf及びTaの合計に対し、好ましくは1at%以下であり、より好ましくは0.5at%以下であり、さらに好ましくは0.1at%以下であり、特に好ましいのは0.01at%以下である。

【0073】

上述した酸化物透明導電膜は、例えば太陽電池に用いることによって、従来よりも光学損失と、光吸収による発熱を抑制することが可能となる。なお、ここで言う太陽電池とは、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコンを用いたシリコン系太陽電池、 $CuInSe_2$ 、 $Cu(In, Ga)Se_2$ 、GaAs、CdTeなどの化合物系太陽電池、さらに色素増感型太陽電池等の酸化物透明導電膜を用いる太陽電池を例示できる。

【0074】

また、上述した酸化物透明導電膜は、主として用途により適切な膜厚として使用される。例えば、太陽電池等の各種受光素子の電極等に用いられる場合には、膜厚は100nm~300nm程度で用いられる場合が多い。また、液晶等の表示素子、特にタッチパネル用途では、樹脂フィルムを用いたフレキシブル基板が採用される場合も多く、膜厚は5~50nm程度と非常に薄い膜として用いられており、樹脂フィルムを用いるため、製膜プロセスの最高温度を低温に抑えることが必須であるため、好適に用いることができる。

【0075】

本発明の酸化物透明導電膜は、基材と構成される酸化物透明導電膜を含む積層基材として好適に用いることができる。

【0076】

ここで、基材とは無アルカリガラスや石英等を含むガラス基材、樹脂製の高分子フィルム基材、セラミックスや金属の基材等が挙げられる。特に表示素子向けの場合は視認性が極めて重要であるため、無アルカリガラスや石英等を含むガラス基材、樹脂製の高分子フィルム基材が好適である。

【0077】

このような積層基材は複数の機能部品と構成された素子として好適に用いられる。例えば、太陽電池等の光学素子、FPDやタッチパネル等の表示素子に好適である。特に上述の表示素子は電子機器内に組み込まれて好適に用いられ、モバイル機器のように小型高性

10

20

30

40

50

能電子機器には特に好適である。

【発明の効果】

【0078】

本発明の複合酸化物焼結体は、スパッタリングターゲットとして用いることができ本発明の酸化物透明導電膜を製造することができる。本発明は、低温の製膜プロセスで低抵抗の非常に薄い酸化物透明導電膜を得ることが可能であり、かつ可視光領域から赤外領域の広い波長領域において低い光吸収特性を有する酸化物透明導電膜を得ることが可能となる。

【実施例】

【0079】

本発明を以下の実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、使用した原料粉末及び評価方法は以下の通りである。

【0080】

[原料粉末]

酸化インジウム粉末	純度 99.99%	平均粒子径 0.5 μm
酸化ジルコニウム粉末	純度 99.99%	平均粒子径 0.2 μm
酸化ハフニウム粉末	純度 99.99%	平均粒子径 0.2 μm
酸化タンタル粉末	純度 99.99%	平均粒子径 0.2 μm
酸化錫粉末	純度 99.99%	平均粒子径 0.5 μm

[複合酸化物焼結体の評価]

(組成)

ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析) 装置により定量した。

(相対密度)

前述のように、理論密度に対する焼結密度の相対値として求めた。

(平均粒子径)

複合酸化物焼結体を構成する粒子の平均粒子径は、前述のようにして求めた。ただし、走査電子顕微鏡を用いて観察写真を得、平均粒子径は粒子 500 個から求めた。

(X線回折試験)

複合酸化物焼結体の結晶相は、X線回折試験で同定した。測定条件は以下の通りである。

。

- ・ X線源 : Cu K α
- ・ パワー : 40 kV、40 mA
- ・ 走査速度 : 1°/分

得られた回折パターンを解析し、1) ピックスバイト型酸化物相、及び 2) 前記の 1) 以外の他の結晶相とに分類し、1)、2) の結晶相のそれぞれにおいて同定された場合は「有」、同定されなかった場合は「無」とした。

【0081】

[スパッタリングターゲットの評価]

(放電特性)

下記スパッタリング条件下で 1 時間あたりに生じた異常放電回数を算出した。

スパッタリング条件

- ・ 装置 : DC マグネトロンスパッタリング装置 (アルバック社製)
- ・ 磁界強度 : 1000 Gauss (ターゲット直上、水平成分)
- ・ 基板温度 : 室温 (約 25°)
- ・ 到達真空度 : 5×10^{-5} Pa
- ・ スパッタリングガス : アルゴン + 酸素
(酸素 / (アルゴン + 酸素) = 0.02 (体積比))
- ・ スパッタリングガス圧 : 0.5 Pa
- ・ DC パワー : 200 W
- ・ スパッタリング時間 : 30 時間

10

20

30

40

50

〔酸化物透明導電膜の評価〕

(光学特性 : 光透過率、光吸収率)

基板を含めた光透過率、光反射率を分光光度計U-4100(日立製作所社製)で波長240nmから2600nmの範囲を測定した。得られた光透過率をT(%)、光反射率をR(%)としたとき、光吸収率A(%)を下式により求めた。

$$A(\%) = 100 - T - R$$

得られた光吸収率A(%)について、波長400~600nmでの平均値と、800~1200nmでの平均値を算出した。

(抵抗率)

薄膜の抵抗率は、HL5500(日本バイオ・ラッド ラボラトリーズ社製)を用いて測定した。

【0082】

〔実施例1〕

複合酸化物焼結体の作製

酸化ジルコニウム粉末及び酸化ハフニウム粉末を表1に記載の組成比となるように乾式ボールミルで混合し、1300 で2時間、大気中で仮焼した。得られた仮焼粉末は湿式ビーズミルで粉碎し、スプレードライヤで噴霧乾燥し、BET12m²/g、平均粒子径80μmの造粒粉末を得た。

【0083】

次に、酸化インジウム粉末と得られた造粒粉末を表1に記載の最終組成となるように秤量して乾式ボールミルで混合した。得られた粉末を直径150mmの金型を用いて、0.3ton/cm²で金型成形し、次いで3.0ton/cm²でCIP成形し、純酸素雰囲気焼結炉内に設置して、以下の条件で焼成した。

(焼成条件)

- ・昇温速度 : 50 / 時間
- ・焼成温度 : 1450
- ・焼成時間 : 10時間
- ・焼成雰囲気 : 昇温時の室温から降温時の100 まで純酸素ガスを炉内に導入
- ・降温速度 : 100 / 時間
- ・仕込重量/酸素流量 : 0.9

得られた焼結体を粉碎し、X線回折試験により生成相を同定したところ、ビックスバイト型酸化物相に起因する回折ピークとトレース程度に酸化ジルコニウムに起因する回折ピークが観察された。

【0084】

酸化物透明導電膜の作製

得られた複合酸化物焼結体を4インチφサイズに加工し、ターゲットのスパッタリング面となる面は、平面研削盤とダイヤモンド砥石を用い、砥石の番手を変えることにより、中心線平均粗さ(Ra)を調整し、ターゲットを作製した。

【0085】

得られたスパッタリングターゲットを用い、DCマグネトロンスパッタリング法により下記の条件で製膜した後、後処理を行って酸化物透明導電膜を得た。

(スパッタリング製膜条件)

- ・装置 : DCマグネトロンスパッタ装置
- ・磁界強度 : 1000 Gauss (ターゲット直上、水平成分)
- ・基板温度 : 室温(25)
- ・到達真空度 : 5×10^{-4} Pa
- ・スパッタリングガス : アルゴン + 酸素
(酸素/(アルゴン + 酸素)で表1に記載(体積比))
- ・スパッタリングガス圧 : 0.5 Pa
- ・DCパワー : 200 W

10

20

30

40

50

- ・膜厚 : 20 nm
- ・使用基板 : 無アルカリガラス (コーニング社製 EAGLE XG ガラス)
厚さ 0.7 mm

(製膜後の後処理条件)

基板上に製膜した試料を 170 で 60 分、大気中で熱処理を行った。

[実施例 2]

複合酸化物焼結体の作製

酸化インジウム粉末、酸化ジルコニウム粉末及び酸化ハフニウム粉末を表 1 に記載の最終組成となるように秤量して乾式ボールミルで混合し、1300 で 2 時間、大気中で仮焼した。得られた仮焼粉末は湿式ビーズミルで粉碎し、スプレードライヤで噴霧乾燥し、
BET 12 m² / g、平均粒子径 20 μm の造粒粉末を得た。その後、実施例 1 と同様の条件で成形・焼成を行った。

10

【0086】

得られた焼結体は実施例 1 と同様に評価した。

【0087】

酸化物透明導電膜の作製

実施例 1 と同様の条件で行った。

【0088】

[実施例 3 ~ 25]

複合酸化物焼結体の作製

20

酸化ジルコニウム粉末及び酸化ハフニウム粉末を表 1 に記載の組成比となるように実施例 1 と同様に混合・仮焼を行った後、造粒を行い BET 12 m² / g、平均粒子径 20 μm の造粒粉末を得た。

【0089】

次に、酸化インジウム粉末と得られた造粒粉末を表 1 に記載の最終組成となるようにした以外は実施例 1 と同様の方法で成形体を作製し、得られた成形体を焼成温度、焼成時間を表 1 に記載の条件とした以外は実施例 1 と同様の条件で焼成し、評価した。

【0090】

酸化物透明導電膜の作製

実施例 1 と同様の条件で行った。

30

[比較例 1]

複合酸化物焼結体の作製

酸化インジウム粉末を乾式ボールミルで圧密し、得られた粉末を実施例 1 と同様の条件で成形を行った後、焼成温度、焼成時間を表 1 に記載の条件とした以外は実施例 1 と同様の条件で焼成し、評価した。

【0091】

酸化物透明導電膜の作製

実施例 1 と同様の条件で行った。

【0092】

[比較例 2]

40

複合酸化物焼結体の作製

酸化ジルコニウム粉末を湿式ビーズミルで粉碎し、スプレードライヤで噴霧乾燥し、
BET 12 m² / g、平均粒子径 80 μm の造粒粉末を得た。

【0093】

次に、酸化インジウム粉末と得られた造粒粉末を表 1 に記載の組成比となるようにした以外は実施例 1 と同様の方法で成形体を作製し、得られた成形体を焼成温度、焼成時間を表 1 に記載の条件とした以外は実施例 1 と同様の条件で焼成し、評価した。

【0094】

酸化物透明導電膜の作製

実施例 1 と同様の条件で行った。

50

【 0 0 9 5 】

[比較例 3 ~ 7]

複合酸化物焼結体の作製

酸化ジルコニウム粉末を湿式ビーズミルで粉碎し、スプレードライヤで噴霧乾燥し、 $BE T 12 m^2 / g$ 、平均粒子径 $20 \mu m$ の造粒粉末を得た。

【 0 0 9 6 】

次に、酸化インジウム粉末と得られた造粒粉末を表 1 に記載の最終組成となるように秤量して乾式ボールミルで混合し、実施例 1 と同様の方法で成形体を作製し、得られた成形体を焼成温度、焼成時間を表 1 に記載の条件とした以外は実施例 1 と同様の条件で焼成し、評価した。

10

【 0 0 9 7 】

酸化物透明導電膜の作製

実施例 1 と同様の条件で行った。

【 0 0 9 8 】

[比較例 8 ~ 1 1]

複合酸化物焼結体の作製

原料粉末の組成を表 1 に記載の組成比となるようにした以外は実施例 3 と同様の方法で成形体を作製し、得られた成形体を焼成温度、焼成時間を表 1 に記載の条件とした以外は実施例 1 と同様の条件で焼成し、評価した。

【 0 0 9 9 】

酸化物透明導電膜の作製

実施例 1 と同様の条件で行った。

[参考例 1]

複合酸化物焼結体の作製

酸化インジウム粉末及び酸化錫粉末を 9 5 : 5 の重量比となるように秤量して乾式ボールミルで混合した。

20

【 0 1 0 0 】

次に、実施例 1 と同様の方法で成形体を作製し、得られた成形体を焼成温度、焼成時間を表 1 に記載の条件とした以外は実施例 1 と同様の条件で焼成し、評価した。

【 0 1 0 1 】

酸化物透明導電膜の作製

実施例 1 と同様の条件で行った。

【 0 1 0 2 】

実施例 1 ~ 2 5、比較例 1 ~ 1 1 及び参考例 1 の評価結果を表 1 に示す。

30

【 0 1 0 3 】

【表 1】

実施例	粉末の最終組成及び 焼結体の組成 (at%)			焼成温度 (℃)	焼成時間 (hr)	結晶相 (X線回折試験)		焼結体の 相対密度 (%)	焼結体の 平均粒径 (μm)	ターゲットの Ra (μm)	製膜雰囲気 (酸素/ アルゴン+ 酸素)	異常放電 回数 (回/時間)	膜厚 (nm)	抵抗率 (Ω・cm)
	In/ (In+Zr+Hf) (at%)	Zr/ (In+Zr+Hf) (at%)	Hf/ (In+Zr+Hf) (at%)			ピククス/バイト構造	他							
実施例1	98.39	1.6	0.0008	1450	10	有	有	90.2	2.8	0.51	0.0	92.5	20	2.5×10 ⁻⁴
実施例2	98.39	1.6	0.0008	1450	10	有	無	90.1	2.8	0.51	0.0	68.4	20	2.5×10 ⁻⁴
実施例3	98.39	1.6	0.0008	1600	10	有	無	99.2	5.7	0.53	0.0	3.1	20	2.5×10 ⁻⁴
実施例4	98.39	1.6	0.0008	1620	30	有	無	99.5	10.5	0.55	0.0	5.4	20	2.5×10 ⁻⁴
実施例5	99.89	0.1	0.0002	1620	30	有	無	99.3	12.2	0.56	0.0	5.7	20	3.5×10 ⁻⁴
実施例6	99.89	0.1	0.0002	1600	10	有	無	99.1	5.8	0.53	0.0	2.5	20	3.5×10 ⁻⁴
実施例7	99.88	0.1	0.02	1600	10	有	無	99.1	6.0	0.52	0.0	2.8	20	3.4×10 ⁻⁴
実施例8	99.18	0.8	0.02	1600	10	有	無	99.2	4.7	0.52	0.0	3.1	20	2.8×10 ⁻⁴
実施例9	97.96	2.0	0.04	1600	10	有	無	99.2	5.3	0.52	0.0	3.3	20	2.7×10 ⁻⁴
実施例10	97.88	2.1	0.02	1600	10	有	無	99.3	5.3	0.53	0.0	3.2	20	2.6×10 ⁻⁴
実施例11	97.18	2.8	0.02	1600	10	有	無	99.5	5.6	0.51	0.0	3.3	20	2.5×10 ⁻⁴
実施例12	96.38	3.6	0.02	1600	10	有	無	99.4	5.3	0.51	0.0	3.3	20	3.2×10 ⁻⁴
実施例13	95.97	4.0	0.03	1600	10	有	無	99.5	5.5	0.51	0.0	3.6	20	3.3×10 ⁻⁴
実施例14	95.57	4.4	0.03	1600	10	有	無	99.5	5.0	0.50	0.0	3.6	20	3.5×10 ⁻⁴
実施例15	99.12	0.8	0.08	1600	10	有	無	99.2	5.7	0.54	0.0	3.1	20	2.9×10 ⁻⁴
実施例16	97.92	2.0	0.08	1600	10	有	無	99.3	5.5	0.52	0.0	3.2	20	2.8×10 ⁻⁴
実施例17	96.32	3.6	0.08	1600	10	有	無	99.4	5.3	0.53	0.0	3.3	20	3.2×10 ⁻⁴
実施例18	99.06	0.8	0.12	1600	10	有	無	99.3	4.4	0.52	0.0	3.2	20	3.3×10 ⁻⁴
実施例19	97.88	2.0	0.12	1600	10	有	無	99.5	5.1	0.52	0.0	3.7	20	3.1×10 ⁻⁴
実施例20	96.28	3.6	0.12	1600	10	有	無	99.5	4.8	0.50	0.0	3.7	20	3.3×10 ⁻⁴
実施例21	99.59	0.4	0.0002	1600	10	有	無	99.1	5.4	0.53	0.0	3.1	20	3.2×10 ⁻⁴
実施例22	97.49	2.5	0.0014	1600	10	有	無	99.1	5.7	0.53	0.0	3.1	20	2.5×10 ⁻⁴
実施例23	99.09	0.8	0.11	1600	10	有	無	99.1	5.6	0.53	0.0	3.0	20	3.3×10 ⁻⁴
実施例24	98.31	1.8	0.09	1600	10	有	無	99.0	5.7	0.53	0.0	3.1	20	3.1×10 ⁻⁴
実施例25	97.91	2.0	0.09	1600	10	有	無	99.2	5.6	0.54	0.0	3.2	20	3.1×10 ⁻⁴
比較例1	99.99	0.0	0	1500	5	有	無	99.3	8.1	0.51	0.0	3.0	20	5.8×10 ⁻⁴
比較例2	97.2	2.8	0	1450	10	有	有	90.2	2.5	0.51	0.0	98.3	20	3.8×10 ⁻⁴
比較例3	97.2	2.8	0	1450	10	有	無	90.3	2.5	0.51	0.0	70.5	20	3.8×10 ⁻⁴
比較例4	97.2	2.8	0	1600	10	有	無	99.5	5.6	0.51	0.0	3.4	20	3.8×10 ⁻⁴
比較例5	99.9	0.1	0	1600	10	有	無	99.1	5.8	0.53	0.0	2.5	20	4.6×10 ⁻⁴
比較例6	99.2	0.8	0	1600	10	有	無	99.2	4.9	0.52	0.0	3.3	20	3.9×10 ⁻⁴
比較例7	95.2	4.8	0	1600	10	有	無	99.5	5.2	0.51	0.0	3.7	20	4.3×10 ⁻⁴
比較例8	95.17	4.8	0.03	1600	10	有	無	99.5	5.1	0.52	0.0	3.6	20	4.0×10 ⁻⁴
比較例9	95.02	4.8	0.18	1600	10	有	無	99.5	6.2	0.53	0.0	3.9	20	4.7×10 ⁻⁴
比較例10	99.96	0	0.02	1600	10	有	無	99.0	5.5	0.52	0.0	3.5	20	4.5×10 ⁻⁴
比較例11	99.82	0	0.08	1600	10	有	無	99.1	5.4	0.51	0.0	3.3	20	3.8×10 ⁻⁴
参考例1	95	—	—	1550	1	有	無	98.4	5.1	0.51	0.0	3.7	20	3.9×10 ⁻⁴

【実施例 2 6 ~ 4 4】

複合酸化物焼結体の作製

酸化インジウム粉末、酸化ジルコニウム粉末及び酸化ハフニウム粉末を表 2 に記載の最終組成となるように秤量して乾式ボールミルで混合して平均粒子径 0 . 2 μm の混合粉末を得た。得られた混合粉末を実施例 1 と同様の方法で成形体を作製し、得られた成形体を焼成温度、焼成時間を表 2 に記載の条件とした以外は実施例 1 と同様の条件で焼成し、評価した。

【0 1 0 4】

酸化物透明導電膜の作製

製膜雰囲気、膜厚を表 2 に記載の条件とした以外は実施例 1 と同様の条件で行った。製膜後に基板上に製膜した試料を 1 9 0 で 5 分、大気中で熱処理を行った。

【実施例 4 5 ~ 6 5】

複合酸化物焼結体の作製

原料粉末の組成を表 2 に記載の組成比となるようにした以外は実施例 3 と同様の方法で成形体を作製し、得られた成形体を焼成温度、焼成時間を表 2 に記載の条件とした以外は実施例 1 と同様の条件で焼成し、評価した。

【0 1 0 5】

酸化物透明導電膜の作製

実施例 2 6 と同様の条件で行い、評価した。

【0 1 0 6】

【比較例 1 2】

複合酸化物焼結体の作製

酸化インジウム粉末を乾式ボールミルで圧密し、比較例 1 と同様の条件で成形・焼成を行い、評価した。

酸化物透明導電膜の作製

実施例 2 6 と同様の条件で行い、評価した。

【 0 1 0 7 】

[比較例 1 3 ~ 1 6]

複合酸化物焼結体の作製

酸化インジウム粉末及び酸化ジルコニウム粉末を表 2 に記載の最終組成となるように秤量して、実施例 2 6 と同様の条件で焼結体を作製し、評価した。

10

【 0 1 0 8 】

酸化物透明導電膜の作製

実施例 2 6 と同様の条件で行い、評価した。

[比較例 1 7 ~ 1 9]

複合酸化物焼結体の作製

酸化インジウム粉末及び酸化ハフニウム粉末を表 2 に記載の最終組成となるように秤量して、実施例 2 6 と同様の条件で焼結体を作製し、評価した。

【 0 1 0 9 】

酸化物透明導電膜の作製

実施例 2 6 と同様の条件で行い、評価した。

20

【 0 1 1 0 】

[参考例 2]

複合酸化物焼結体の作製

酸化インジウム粉末及び酸化錫粉末を 9 7 : 3 の重量比となるように秤量して乾式ボールミルで混合した。

【 0 1 1 1 】

次に、実施例 1 と同様の方法で成形体を作製し、得られた成形体を焼成温度、焼成時間を表 2 に記載の条件とした以外は実施例 1 と同様の条件で焼成し、評価した。

【 0 1 1 2 】

酸化物透明導電膜の作製

製膜雰囲気を表 2 に記載の条件とした以外は実施例 2 6 と同様の条件で行い、評価した。

30

【 0 1 1 3 】

実施例 2 6 ~ 6 5 及び比較例 1 2 ~ 1 9 及び参考例 2 の評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 4 】

【表 2】

実施例	粉末の最終組成及び焼結体の組成 (at%)			焼成温度 (°C)	焼成時間 (hr)	結晶相 (X線回折試験)		焼結体の 相対密度 (%)	焼結体の 平均粒子径 (μm)	ターゲットの R _a (μm)	製膜雰囲気 (酸素/ アルゴン+ 酸素)	異常放電 回数 (回/時間)	膜厚 (nm)	抵抗率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	光吸収率(%)	
	In/ (In+Zr+Hf) (at%)	Zr/ (In+Zr+Hf) (at%)	Hf/ (In+Zr+Hf) (at%)			ビクスイナイト構造	他								波長 400- 800nm (%)	波長 800- 1200nm (%)
実施例26	98.39	1.6	0.0008	1550	5	有	無	95.5	3.5	0.54	0.02	49.8	150	2.6×10^{-4}	0.9	1.8
実施例27	98.39	1.6	0.0008	1550	10	有	無	96.2	3.7	0.54	0.02	27.4	150	2.6×10^{-4}	0.9	1.8
実施例28	98.39	1.6	0.0008	1560	5	有	無	96.5	4.8	0.53	0.02	4.7	150	2.6×10^{-4}	0.9	1.8
実施例29	98.39	1.6	0.0008	1580	10	有	無	98.7	4.9	0.54	0.02	4.2	150	2.6×10^{-4}	0.9	1.8
実施例30	98.39	1.6	0.0008	1600	5	有	無	99.1	5.4	0.54	0.02	3.1	150	2.6×10^{-4}	0.9	1.8
実施例31	98.39	1.6	0.0008	1600	10	有	無	99.2	5.7	0.53	0.02	3.1	150	2.6×10^{-4}	0.9	1.8
実施例32	98.39	1.6	0.0008	1620	5	有	無	99.1	7.1	0.54	0.02	3.2	150	2.6×10^{-4}	0.9	1.8
実施例33	98.39	1.6	0.0008	1640	5	有	無	99.3	7.5	0.54	0.02	3.2	150	2.6×10^{-4}	0.9	1.8
実施例34	98.29	0.7	0.0014	1600	10	有	無	99.2	7.5	0.54	0.02	3.1	150	3.0×10^{-4}	1.0	1.3
実施例35	99.19	0.8	0.0003	1600	10	有	無	99.2	5.8	0.54	0.02	3.2	150	3.0×10^{-4}	1.0	1.3
実施例36	99.19	0.8	0.0014	1600	10	有	無	99.0	5.7	0.53	0.02	3.1	150	3.0×10^{-4}	0.9	1.3
実施例37	99.12	0.8	0.08	1600	10	有	無	99.2	5.7	0.54	0.02	3.1	150	3.0×10^{-4}	1.0	1.7
実施例38	98.39	1.6	0.0002	1600	10	有	無	99.1	6.6	0.53	0.02	3.1	150	2.6×10^{-4}	0.9	1.7
実施例39	98.39	1.6	0.0013	1600	10	有	無	99.2	5.7	0.54	0.02	3.2	150	2.6×10^{-4}	0.9	1.9
実施例40	98.33	1.6	0.07	1600	10	有	無	99.2	5.7	0.54	0.02	3.2	150	3.0×10^{-4}	0.9	1.9
実施例41	97.99	2.0	0.0004	1600	10	有	無	99.2	5.7	0.53	0.02	3.2	150	2.8×10^{-4}	1.0	1.6
実施例42	97.99	2.0	0.001	1600	10	有	無	99.2	5.8	0.53	0.02	3.2	150	3.0×10^{-4}	1.0	1.6
実施例43	97.95	2.0	0.05	1600	10	有	無	99.3	5.7	0.53	0.02	3.2	150	3.0×10^{-4}	1.0	1.9
実施例44	97.99	2.1	0.0022	1600	10	有	無	99.3	5.8	0.54	0.02	3.3	150	3.0×10^{-4}	1.0	1.7
実施例45	98.39	1.6	0.0008	1620	30	有	無	99.5	10.5	0.55	0.02	5.4	150	2.6×10^{-4}	0.9	1.8
実施例46	98.89	0.1	0.0002	1620	30	有	無	99.3	12.2	0.56	0.02	5.7	150	2.4×10^{-4}	1.6	2.3
実施例47	98.89	0.1	0.0002	1600	10	有	無	99.1	5.8	0.53	0.02	2.5	150	2.4×10^{-4}	1.6	2.3
実施例48	98.88	0.1	0.02	1600	10	有	無	99.1	8.0	0.52	0.02	2.8	150	2.2×10^{-4}	1.6	2.2
実施例49	99.18	0.8	0.02	1600	10	有	無	99.2	4.7	0.52	0.02	3.1	150	2.8×10^{-4}	0.9	1.6
実施例50	97.98	2.0	0.04	1600	10	有	無	99.2	5.3	0.52	0.02	3.3	150	3.0×10^{-4}	1.0	1.9
実施例51	97.88	2.1	0.02	1600	10	有	無	99.3	5.3	0.53	0.02	3.2	150	2.9×10^{-4}	1.0	1.8
実施例52	97.18	2.8	0.02	1600	10	有	無	99.5	5.6	0.51	0.02	3.3	150	2.4×10^{-4}	1.3	2.1
実施例53	96.38	3.6	0.02	1600	10	有	無	99.4	5.3	0.51	0.02	3.3	150	2.4×10^{-4}	1.6	2.3
実施例54	95.87	4.0	0.03	1600	10	有	無	99.5	5.5	0.51	0.02	3.6	150	2.3×10^{-4}	1.6	2.3
実施例55	95.57	4.4	0.03	1600	10	有	無	99.5	5.0	0.50	0.02	3.6	150	2.3×10^{-4}	1.6	2.3
実施例56	97.82	2.0	0.08	1600	10	有	無	99.3	5.5	0.52	0.02	3.2	150	3.0×10^{-4}	0.9	1.8
実施例57	96.32	3.6	0.08	1600	10	有	無	99.4	5.3	0.53	0.02	3.3	150	2.3×10^{-4}	1.3	2.2
実施例58	99.08	0.8	0.12	1600	10	有	無	99.3	4.4	0.52	0.02	3.2	150	3.2×10^{-4}	1.7	2.6
実施例59	97.88	2.0	0.12	1600	10	有	無	99.5	5.1	0.52	0.02	3.7	150	3.6×10^{-4}	1.5	2.3
実施例60	96.28	3.6	0.12	1600	10	有	無	99.5	4.8	0.50	0.02	3.7	150	2.8×10^{-4}	1.3	2.4
実施例61	99.59	0.4	0.0002	1600	10	有	無	99.1	5.4	0.53	0.02	3.1	150	5.7×10^{-4}	1.2	1.7
実施例62	97.49	2.5	0.0014	1600	10	有	無	99.1	5.7	0.53	0.02	3.1	150	6.5×10^{-4}	1.5	2.5
実施例63	99.09	0.8	0.11	1600	10	有	無	99.1	5.6	0.53	0.02	3.0	150	3.2×10^{-4}	1.7	2.7
実施例64	98.31	1.6	0.09	1600	10	有	無	99.0	5.7	0.53	0.02	3.1	150	2.9×10^{-4}	1.8	2.6
実施例65	97.91	2.0	0.09	1600	10	有	無	99.2	5.6	0.54	0.02	3.2	150	3.8×10^{-4}	1.6	2.4
比較例12	100.0	0.0	0	1500	5	有	無	98.3	6.1	0.51	0.02	3.0	150	6.6×10^{-4}	1.3	1.4
比較例13	99.2	0.8	0	1600	10	有	無	99.0	5.7	0.54	0.02	3.1	150	3.1×10^{-4}	1.2	1.9
比較例14	98.4	1.6	0	1600	10	有	無	99.2	5.7	0.53	0.02	3.2	150	6.7×10^{-4}	1.7	2.4
比較例15	98	2.0	0	1600	10	有	無	99.2	5.7	0.53	0.02	3.3	150	6.3×10^{-4}	1.8	2.6
比較例16	97.5	2.5	0	1600	10	有	無	99.2	5.7	0.52	0.02	3.2	150	7.1×10^{-4}	2.1	3.0
比較例17	99.93	0	0.07	1600	10	有	無	99.0	5.6	0.54	0.02	3.1	150	3.2×10^{-4}	2.5	2.3
比較例18	98.8	0	1.2	1600	10	有	無	99.1	5.6	0.54	0.02	3.2	150	2.4×10^{-4}	1.9	2.9
比較例19	97.5	0	2.5	1600	10	有	無	98.0	5.8	0.54	0.02	3.1	150	2.2×10^{-4}	1.7	4.8
参考例2	97	—	—	1550	1	有	無	99.3	6.6	0.54	0.015	3.2	150	3.0×10^{-4}	1.1	5.2

【実施例 66 ~ 73】

複合酸化物焼結体の作製

酸化インジウム粉末、酸化ジルコニウム粉末、酸化ハフニウム粉末及び酸化タンタル粉末を表3に記載の最終組成となるように秤量して乾式ボールミルで混合し、1300 で2時間、大気中で仮焼した。得られた仮焼粉末は湿式ビーズミルで粉砕し、スプレードライヤで噴霧乾燥し、BET 12 m² / g、平均粒子径 20 μm の造粒粉末を得た。

【0115】

得られた造粒粉末を実施例1と同様の方法で成形し、得られた成形体を焼成温度、焼成時間を表3に記載の条件とした以外は実施例1と同様の条件で焼成し、評価した。

【0116】

酸化物透明導電膜の作製

実施例1と同様の条件で行い、評価した。

【比較例 20 ~ 21】

複合酸化物焼結体の作製

酸化インジウム粉末及び酸化タンタル粉末を表3に記載の最終組成となるように秤量して乾式ボールミルで混合し、1300 で2時間、大気中で仮焼した。得られた仮焼粉末は湿式ビーズミルで粉砕し、スプレードライヤで噴霧乾燥し、BET 12 m² / g、平均粒子径 20 μm の造粒粉末を得た。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 7 】

得られた造粒粉末を実施例 1 と同様の方法で成形し、得られた成形体を焼成温度、焼成時間を表 3 に記載の条件とした以外は実施例 1 と同様の条件で焼成し、評価した。

【 0 1 1 8 】

酸化物透明導電膜の作製

実施例 1 と同様の条件で行い、評価した。

【 0 1 1 9 】

実施例 6 6 ~ 7 3 及び比較例 2 0 ~ 2 1 の評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 0 】

【表 3】

10

	粉末の最終組成及び 焼結体の組成 (at%)				焼成温度 (°C)	焼成時間 (hr)	結晶相 (X線回折試験)		焼結体の 相対密度 (%)	焼結体の 平均粒子径 (μm)	ターゲットの R _a (μm)	製膜雰囲気 (酸素/アルゴン+ 酸素)	異常放電 回数 (回/時間)	膜厚 (nm)	抵抗率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)
	In/ (In+Zr+Hf+Ta) (at%)	Zr/ (In+Zr+Hf+Ta) (at%)	Hf/ (In+Zr+Hf+Ta) (at%)	Ta/ (In+Zr+Hf+Ta) (at%)			ピクソバイト構造	他							
実施例66	99.07	0.8	0.0002	0.12	1600	10	有	無	99.1	4.6	0.50	0.0	3.0	20	2.3×10^{-4}
実施例67	98.49	1.0	0.0002	0.5	1600	10	有	無	99.1	4.7	0.50	0.0	3.0	20	2.4×10^{-4}
実施例68	98.28	1.6	0.02	0.1	1600	10	有	無	99.2	4.7	0.50	0.0	3.0	20	2.3×10^{-4}
実施例69	98.18	1.6	0.02	0.2	1600	10	有	無	99.2	4.6	0.50	0.0	3.1	20	2.3×10^{-4}
実施例70	97.78	1.6	0.02	0.6	1600	10	有	無	99.3	4.6	0.50	0.0	3.1	20	2.5×10^{-4}
実施例71	99.07	0.8	0.0002	0.12	1600	5	有	無	99.0	5.4	0.52	0.0	2.9	20	2.3×10^{-4}
実施例72	98.49	1.0	0.0002	0.5	1600	5	有	無	99.0	5.0	0.50	0.0	2.9	20	2.4×10^{-4}
実施例73	98.18	1.6	0.02	0.2	1600	5	有	無	99.0	5.1	0.51	0.0	3.0	20	2.3×10^{-4}
比較例20	99.85	0	0	0.15	1600	10	有	無	99.0	5.6	0.52	0.0	3.4	20	4.4×10^{-4}
比較例21	98.4	0	0	1.6	1600	10	有	無	99.3	5.3	0.52	0.0	3.4	20	3.9×10^{-4}

実施例 1 ~ 2 5 と比較例 1 ~ 1 1 を比較すると、インジウム、ジルコニウム及びハフニウムを特定の組成範囲とすることにより、低温の製膜プロセスで低抵抗の非常に薄い酸化物透明導電膜を得ることが可能となることが分かる。参考例 1 には、低温の製膜プロセスで低抵抗の非常に薄い ITO 膜の場合を示したが、本発明の膜は ITO 膜に比べて、低温でより低抵抗化していることが分かる。

20

【 0 1 2 1 】

また、実施例 2 6 ~ 4 4 と比較例 1 2 ~ 1 9 を比較すると、低抵抗であり、かつ可視光領域から赤外領域の広い波長領域において低い光吸収特性を有する酸化物透明導電膜を得ることが可能となることが分かる。

【 0 1 2 2 】

実施例 6 6 ~ 7 3 から、組成範囲を制御することにより、低温の製膜プロセスでより一層の低抵抗の非常に薄い酸化物透明導電膜を得ることが可能となることが分かる。

30

フロントページの続き

審査官 宮崎 園子

(56)参考文献 特開2008-195554(JP, A)
国際公開第2011/043235(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 14/34
C04B 35/01
H01B 5/14