

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 2 月 4 日(04.02.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/017546 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/00 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/071125
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 24 日(24.07.2015)
- (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 2014-158007 2014 年 8 月 1 日(01.08.2014) JP
- (71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社(SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋 5 丁目 1 1 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 下山田 卓矢(SHIMOYAMADA, Takuya); 〒1988601 東京都青梅市末広町 1 - 6 - 1 住友金属鉱山株式会社 青梅事業所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人貴和特許事務所(KIWA INTERNATIONAL); 〒1050003 東京都港区西新橋 2 丁目 1 3 番 1 0 号 第 2 フレンドビル 5 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: INDIUM OXIDE-BASED OXIDE SINTERED COMPACT AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 酸化インジウム系酸化物焼結体とその製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide an indium oxide-based sputtering target which can form, by a direct current sputtering method, an optical film which has a high refractive index and in which an extinction coefficient is low on the short wavelength side of the visible region. [Solution] A sputtering target is formed using an oxide sintered compact in which the total content of indium oxide, gallium oxide, cerium oxide, tin oxide and titanium oxide is 98.5 mol.% or higher, (a) the In/(In+Ga+Ce) atom number ratio is 0.30-0.54, (b) the Ga/(In+Ga+Ce) atom number ratio is 0.30-0.52, (c) the Ce/(In+Ga+Ce) atom number ratio is 0.16-0.32, (d) the Sn/(In+Ga+Ce+Sn+Ti) atom number ratio is 0.04 or lower and (e) the Ti/(In+Ga+Ce+Sn+Ti) atom number ratio is 0.01 or lower, and the L*a*b* color difference (ΔE^*), as measured in the CIE 1976 space, is 5.0 or lower between the surface and the central position in the thickness direction of the sintered compact.

(57) 要約: 【課題】高い屈折率を有し、可視域短波長側の消光係数が低い光学膜を、直流スパッタリング法により成膜することが可能な酸化インジウム系スパッタリングターゲットを提供する。【解決手段】酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化セリウム、酸化スズおよび酸化チタンの合計含有量が、98.5モル%以上であり、(a) In/(In+Ga+Ce) 原子数比が0.30~0.54、(b) Ga/(In+Ga+Ce) 原子数比が0.30~0.52、(c) Ce/(In+Ga+Ce) 原子数比が0.16~0.32、(d) Sn/(In+Ga+Ce+Sn+Ti) 原子数比が0.04以下、(e) Ti/(In+Ga+Ce+Sn+Ti) 原子数比が0.01以下、であり、その表面と厚さ方向中心位置との間において、CIE 1976空間で測定されるL*a*b*色差: ΔE^* が5.0以下である酸化物焼結体を用いて、スパッタリングターゲットを形成する。

WO 2016/017546 A1

明 細 書

発明の名称：酸化インジウム系酸化物焼結体とその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、酸化インジウム系酸化物焼結体およびその製造方法に関する。
また、本発明は、この酸化インジウム系酸化物焼結体をターゲット材として用いた、スパッタリングターゲットに関する。

背景技術

- [0002] 透明導電酸化物膜は、高い導電性と、可視光領域での高い透過率を有するため、太陽電池、液晶表示素子、その他の各種受光素子の透明電極などに利用されている。また、自動車や建築物の窓ガラスなどの熱線反射膜、各種の帯電防止膜、冷凍ショーケースなどの防曇用の透明発熱体としても広く利用されている。
- [0003] 透明導電酸化物膜としては、主として、酸化インジウム系 ($\text{In}_2\text{O}_3 + \alpha$) の酸化物膜、酸化亜鉛系 ($\text{ZnO} + \alpha$) の酸化物膜、酸化スズ系 ($\text{SnO}_2 + \alpha$) の酸化物膜が広く知られている。これらのうち、酸化インジウム系の酸化物膜が最も多く使用されているが、その中でも酸化スズをドーパントとして含む酸化インジウム膜 ($\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Sn}$ 系膜) は、ITO (Indium Tin Oxide) 膜と称され、低抵抗の透明導電酸化物膜が容易に得られることから、広範に利用されている。
- [0004] 光学的に有効な酸化物膜も数多く知られており、それぞれの酸化物膜の特徴を的確に組み合わせた積層体としての応用がなされている。代表的な例としては、特定の波長の光が選択的に反射または透過するように設計された多層構造の反射防止膜が挙げられる。また、光学特性のみならず、帯電防止、電磁波遮蔽などの付加価値を付けた機能性多層膜 (光学膜) も提案されている。
- [0005] 多層構造の反射防止膜の分光特性は、各層の屈折率 (n)、消衰係数 (k)、および膜厚 (d) によって決定される。すなわち、積層体の構成の決定

は、多層膜を構成する各層の屈折率、消衰係数、および膜厚のデータに基づいた計算によって行われる。この場合、高屈折率膜と低屈折率膜を組み合わせることを基本とし、必要に応じて、中間屈折率膜も組み入れることによって、より優れた光学特性をもつ多層膜（光学膜）が実現される。

[0006] 一般に、高屈折率材料（ $n > 1.9$ ）としては、チタン（Ti）、セリウム（Ce）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）、ハフニウム（Hf）などの酸化物が、低屈折率材料としては、シリコン（Si）の酸化物が使用されている。

[0007] これらの酸化物膜を形成する方法としては、スパッタリング法、蒸着法、イオンプレーティング法などが挙げられる。これらの中でも、スパッタリング法は、蒸気圧の低い材料を成膜する場合や、精密な膜厚制御を必要とする場合に、有効な手段として知られている。

[0008] スパッタリング法は、プラズマの発生方法によって、高周波プラズマを用いる高周波スパッタリング法や、直流プラズマを用いる直流スパッタリング法などに分類される。このうち、直流スパッタリング法は、成膜速度が比較的速い、電源設備が安価である、成膜操作が簡単であるなどの理由で、工業的に広範に利用されている。

[0009] 直流スパッタリング法により酸化物膜を成膜する場合には、導電性を有し、かつ、抵抗が均一なスパッタリングターゲットを用いる必要がある。これは、導電性物質の母体中に高抵抗物質が含まれたスパッタリングターゲットを用いて直流スパッタリングを行うと、アルゴン陽イオンの照射により、ターゲットの高抵抗部が帯電し、アーク放電が発生するため、安定して成膜することができないためである。

[0010] ここで、高い屈折率を有する酸化物膜の材料となる酸化物は、いずれも導電性に乏しく、これらの酸化物のスパッタリングターゲットを用いた場合、直流スパッタリング法によって安定した成膜を行うことはできない。このため、直流スパッタリング法によって、高い屈折率を有する酸化物膜を成膜する場合、導電性を有する金属ターゲットを用いて、酸素を多く含む雰囲気

、金属粒子と酸素を反応させながらスパッタリングを行う、いわゆる反応性スパッタリング法が利用されている。しかしながら、反応性スパッタリング法は、成膜速度がきわめて遅く、生産性が低いという欠点がある。このため、製造コストを低減することが困難であり、反応性スパッタリング法を利用した成膜工程が、高い屈折率を有する酸化物膜の製造上の大きな問題となっている。

[0011] これに対して、特開平9-176841号公報には、酸化インジウム (In_2O_3) と酸化セリウム (Ce_2O_3) を主成分とし、微量の酸化スズ (SnO) および／または酸化チタン (TiO_2) を添加した酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲットが開示されている。このスパッタリングターゲットは、導電性に優れ、直流スパッタリングが可能であり、かつ、このターゲットより得られる透明導電酸化物膜は、高い屈折率 (2.3程度) を有する。しかしながら、この透明導電酸化物膜は、可視域短波長側の消衰係数が 5.0×10^{-2} 以上であり、多層構造の反射防止膜の構成材料としては、透過性が十分であるとはいえない。

[0012] また、特開平9-259640号公報や特開2010-10347号公報には、酸化インジウム (In_2O_3) を主成分とし、所定量のガリウム (Ga) を添加した、または、これらに加えて、スズ (Sn)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr) などを添加した酸化物焼結体が開示されている。この酸化物焼結体を成膜材料として用いることで、得られる透明導電酸化物薄膜の光透過性 (消衰係数) が改善される。しかしながら、これらの技術は、タッチパネルや薄膜太陽電池を対象としたものであり、反射防止膜などの光学膜を対象としたものではない。また、ガリウム添加量によっては、透明導電酸化物薄膜において十分な透過性が得られなかったり、酸化物焼結他の導電性が著しく低下し、直流スパッタリング法による成膜が不可能になったりする問題がある。

[0013] ところで、これらの従来技術では、ターゲットとして使用する酸化物焼結体を製造する際に、その中央部と周辺部、またはその表面と内部に色合いの

相違（色むら）が生じるという問題がある。この問題は、たとえば、短辺５インチ（１２．７ｃｍ）×長辺１５インチ（３８．１ｃｍ）×厚さ０．７インチ（１．８ｃｍ）以上である、大型の酸化物焼結体を製造する際に顕著に生じる。このような色むらが存在するターゲットは、色合いが異なる部分の導電率に差があり、材料の均一性が要求されるスパッタリングターゲットとしては好ましくない。このため、従来、このような色むらが存在する酸化物焼結体をスパッタリングターゲットとして使用する場合には、色むらが存在する部分を機械加工などによって予め削除することが必要とされており、ターゲットの製造工程の増加や、それに伴う製造コストの高騰といった問題を招いている。

[0014] 酸化物焼結体の色むらを防止する方法として、特開平９－１１１４４４号公報には、酸化インジウム－酸化亜鉛系焼結体ターゲットを製造するに際し、その原料となる酸化亜鉛粉末を４００℃～８００℃で仮焼し、この仮焼した酸化亜鉛粉末と酸化インジウム粉末とを混合し、次いで、この混合粉末をプレス成形した後、１２００℃～１４００℃で焼結する方法が開示されている。すなわち、この文献では、酸化物焼結体の色むらは、酸化亜鉛の酸素不定比性に起因すると考え、酸化亜鉛を予め仮焼することで、酸化亜鉛の粉体としての活性を低下させ、これによって色むらの発生を抑制している。

[0015] しかしながら、この方法では、酸化物焼結体の表面に、周辺部よりも色が薄く、径が０．５ｍｍ～５ｍｍ程度のホワイトスポット（白色斑点）が発生する場合がある。ホワイトスポットは周辺部よりも抵抗値が大きく、この酸化物焼結体をスパッタリングターゲットとして成膜した場合に、ホワイトスポットがアーキング（異常放電）やノジュールの起点となる。

[0016] また、特開２０１１－１１６１３号公報には、酸化インジウム－酸化亜鉛系ターゲットを製造するに際し、原料粉末に、酸化セリウムや酸化プラセオジムなどの希土類酸化物からなる色むら防止剤を添加する方法が開示されている。この方法によれば、ホワイトスポットが発生することはないが、色むら防止剤の添加によって、酸化物焼結体やこれをターゲットとして成膜され

る透明導電膜の特性が変化するおそれがある。

[0017] これらに対して、特開2010-150107号公報には、亜鉛化合物粉末と、Al、Ga、B、Nb、In、Y、Scから選ばれる元素の化合物を少なくとも1種以上含む粉末との混合粉末を、接粉部位を黒鉛系材料以外とした型内に充填し、希ガス雰囲気中、1000℃～1400℃の温度でホットプレスする、酸化亜鉛系酸化物焼結体の製造方法が開示されている。この方法によれば、焼き上がり面を除去した表面と中心部とのCIE1976空間で測定されるL*a*b*色差： ΔE^* を3.0以下とすることできるため、色むらが少なく、放電特性の安定性に優れた酸化物焼結体を得ることが可能となる。

[0018] しかしながら、この方法は、希ガス雰囲気中、ホットプレスすることが必須とされており、作業工程が煩雑となるばかりでなく、生産性に乏しく、目的とする酸化物焼結体を低コストで得ることができないという問題がある。

先行技術文献

特許文献

- [0019] 特許文献1：特開平9-176841号公報
特許文献2：特開平9-259640号公報
特許文献3：特開2010-10347号公報
特許文献4：特開平9-111444号公報
特許文献5：特開2001-11613号公報
特許文献6：特開2010-150107号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0020] 本発明は、高い屈折率を有し、可視域短波長側の消衰係数が低い光学膜を、アーキングの発生を抑制しつつ、安定して成膜することを可能とするスパッタリングターゲットを提供すること、および、このようなスパッタリングターゲットの提供を可能とするための、色むらが少なく、比抵抗の均一性に

優れた酸化物焼結体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

[0021] 本発明は、酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化セリウム、ならびに、酸化スズおよび／または酸化チタンを含有する酸化インジウム系酸化物焼結体に関する。

[0022] 特に、前記酸化物焼結体中において、酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化セリウム、酸化スズ、および酸化チタンの合計含有量が、98.5モル%以上、好ましくは99.0モル%以上、より好ましくは99.5モル%以上であることを特徴とする。

[0023] また、前記酸化物焼結体中の、In、Ga、およびCeの原子数の合計に対する、

(a) Inの原子数の比： $\text{In} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce})$ が0.30～0.54、好ましくは0.36～0.50、より好ましくは0.38～0.43、

(b) Gaの原子数の比： $\text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce})$ が0.30～0.52、好ましくは、0.32～0.50、より好ましくは0.35～0.48、

(c) Ceの原子数の比： $\text{Ce} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce})$ が0.16～0.32、好ましくは、0.16～0.30、より好ましくは0.17～0.28、

であり、

前記酸化物焼結体中の、In、Ga、Ce、Sn、およびTiの原子数の合計に対する、

(d) Snの原子数の比： $\text{Sn} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce} + \text{Sn} + \text{Ti})$ が0.04以下、好ましくは0.020～0.035、より好ましくは0.025～0.032、

(e) Tiの原子数の比： $\text{Ti} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce} + \text{Sn} + \text{Ti})$ が0.01以下、好ましくは0.001～0.008、より好ましくは0.00

3～0.005、

であることを特徴とする。

- [0024] さらに、前記酸化物焼結体の表面と厚さ方向中心位置との間において、CIE1976空間で測定される $L^*a^*b^*$ 色差： ΔE^* が、5.0以下、好ましくは4.0以下、より好ましくは3.0以下であることを特徴とする。なお、表面の径方向中央部と周辺部との間における、CIE1976空間で測定される $L^*a^*b^*$ 色差： ΔE^* が、5.0以下、好ましくは4.0以下、より好ましくは3.0以下であることが好ましい。
- [0025] 前記酸化物焼結体の表面と厚さ方向中心位置とにおける比抵抗が、いずれも $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましく、 $0.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがさらに好ましい。
- [0026] 前記酸化物焼結体の相対密度は、95.0%以上であることが好ましく、95.5%以上であることがより好ましく、96.0%以上であることがさらに好ましい。
- [0027] 本発明の酸化インジウム系酸化物焼結体を得るための製造方法は、酸化インジウム粉末、酸化ガリウム粉末、酸化セリウム粉末、ならびに、酸化スズ粉末および／または酸化チタン粉末を前記組成比となるように粉碎混合し、混合スラリーを得る混合工程と、前記混合スラリーを噴霧乾燥し、造粒粉末を得る造粒工程と、前記造粒粉末を加圧成形し、成形体を得る成形工程と、前記成形体を、不活性ガス雰囲気下で焼成し、酸化物焼結体を得る焼成工程とを備えることを特徴とする。
- [0028] 本発明のスパッタリングターゲットは、前記酸化物焼結体をターゲット材として用いることを特徴とする。

発明の効果

- [0029] 本発明によれば、色むらが少なく、比抵抗の均一性に優れた酸化物焼結体を得られる。このような酸化物焼結体をターゲット材として用いることで、高い屈折率を有し、可視域短波長側の消衰係数が低い光学膜を、アーキングの発生を抑制しつつ、安定して成膜することができるスパッタリングターゲット

ットを提供することができる。このため、本発明の工業的意義はきわめて大きい。

発明を実施するための形態

[0030] 本発明者らは、上述の問題に鑑みて、鋭意研究を重ねた結果、光学膜を成膜するためのスパッタリングターゲットの材料として用いられる酸化インジウム系酸化物焼結体に、所定量のガリウム（Ga）およびセリウム（Ce）を添加することにより、高い屈折率を有しながらも、可視域短波長側において消衰係数が低い光学膜を形成することができるとの知見を得た。

[0031] しかしながら、このように添加元素として亜鉛を含まない酸化インジウム系酸化物焼結体（In-Ga-Ce系酸化物焼結体）であっても、その表面および内部に色むらが生じることが確認された。本発明者らは、この点について研究を重ねた結果、In-Ga-Ce系酸化物焼結体に、スズ（Sn）やチタン（Ti）を添加するとともに、不活性ガス雰囲気下で焼成することで、上述した問題を解決することができるとの知見を得た。本発明は、これらの知見に基づき完成されたものである。

[0032] 以下、本発明について、「1. 酸化物焼結体」、「2. 酸化物焼結体の製造方法」、および「3. 光学膜」に分けて詳細する。なお、本発明の酸化物焼結体は、その大きさが制限されることはないが、主として、色むらの発生が問題となる、短辺5インチ（12.7cm）×長辺15インチ（38.1cm）×厚さ0.7インチ（1.8cm）以上である、大型の平板状酸化物焼結体を製造する場合を例に挙げて説明する。ただし、本発明は、このような大型の平板状酸化物焼結体への適用に限られず、種々の大きさの平板状、円板状、および円筒状の酸化物焼結体およびこれを用いたスパッタリングターゲットに適用可能である。このうち、外径が4インチ（10.2cm）以上で、厚さが0.7インチ（1.8cm）以上、全長が2インチ（5.0cm）以上である、大型の円筒形酸化物焼結体などには、本発明が好適に適用される。

[0033] 1. 酸化物焼結体

本発明は、酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化セリウム、ならびに、酸化スズおよび／または酸化チタンを含有する酸化インジウム系酸化物焼結体（以下、「酸化物焼結体」という）に関する。

[0034] この酸化物焼結体は、酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化セリウム、酸化スズ、および酸化チタンの合計含有量が、98.5モル%以上であることを特徴とする。

[0035] また、酸化物焼結体中の、インジウム（In）、ガリウム（Ga）、およびセリウム（Ce）の原子数の合計に対する、

（a）Inの原子数の比： $\text{In} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce})$ が0.30～0.54、

（b）Gaの原子数の比： $\text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce})$ が0.30～0.52、

（c）Ceの原子数の比： $\text{Ce} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce})$ が0.16～0.32、

であり、この酸化物焼結体中の、In、Ga、Ce、スズ（Sn）およびチタン（Ti）の原子数の合計に対する、

（d）Snの原子数の比： $\text{Sn} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce} + \text{Sn} + \text{Ti})$ が0.04以下、

（e）Tiの原子数の比： $\text{Ti} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce} + \text{Sn} + \text{Ti})$ が0.01以下、

であり、これらの構成成分が均一に分散していることを特徴とする。

[0036] さらに、本発明の酸化物焼結体は、その表面と中心部において、CIE 1976空間で測定されるL*a*b*色差： ΔE^* が5.0以下であることを特徴とする。

[0037] このような酸化物焼結体は、その表面と中心部において、抵抗のばらつきがきわめて少ない。したがって、この酸化物焼結体をターゲットとして用いた場合に、直流スパッタリング法によって、透明導電膜を成膜することが可能である。

[0038] (1) 組成

本発明の酸化物焼結体は、酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化セリウム、ならびに、酸化スズおよび／または酸化チタンから構成される。これらの構成成分以外の成分（添加成分および不可避免の不純物）を含むことも可能であるが、この場合、酸化物焼結体に含まれる酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化セリウム、酸化スズ、および酸化チタンの合計含有量は、98.5モル%以上、好ましくは99.0モル%以上、より好ましくは99.5モル%以上であることが必要となる。酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化セリウム、酸化スズ、および酸化チタンの合計含有量が、98.5モル%未満となる、すなわち、添加成分の含有量が1.5モル%を超えると、所望の効果を達成することができなくなる。

[0039] [Inの含有量]

酸化物焼結体中における、Inの含有量は、この酸化物焼結体を構成するIn、Ga、およびCeの原子数の合計に対する、Inの原子数の比： $\text{In} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce})$ （以下、「 $\text{In} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce})$ 原子数比」という）で、0.30～0.54、好ましくは0.36～0.50、より好ましくは0.38～0.43とすることが必要となる。 $\text{In} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce})$ 原子数比が0.36未満では、酸化物焼結体の導電性が著しく低下し、直流スパッタリング法による成膜が不可能となる。一方、 $\text{In} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce})$ 原子数比が0.54を超えると、他の構成成分の含有量との関係で、所望の効果を達成することができなくなる。

[0040] [Gaの含有量]

Gaは、酸化物焼結体をスパッタリングターゲットとして成膜することで得られる光学膜の可視域短波長側の消衰係数を低減させるために添加する元素である。Gaの含有量は、この酸化物焼結体を構成するIn、Ga、およびCeの原子数の合計に対する、Gaの原子数の比： $\text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce})$ （以下、「 $\text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce})$ 原子数比」という）で、0.30～0.52、好ましくは0.32～0.50、より好ましくは0.35

～0.48とすることが必要となる。 $Ga / (In + Ga + Ce)$ 原子数比が0.30未満では、消衰係数の低減効果を十分に得ることができない。一方、 $Ga / (In + Ga + Ce)$ 原子数比が0.48を超えると、消衰係数を低減することはできるものの、他の構成成分の含有量との関係で、所望の効果をを得ることができなくなる。

[0041] [Ceの含有量]

Ceは、酸化物焼結体をスパッタリングターゲットとして成膜することで得られる光学膜の屈折率を向上させるために添加する元素である。Ceの含有量は、この酸化物焼結体を構成するIn、Ga、およびCeの原子数の合計に対する、Ceの原子数の比： $Ce / (In + Ga + Ce)$ （以下、「 $Ce / (In + Ga + Ce)$ 原子数比」という）で、0.16～0.32、好ましくは0.16～0.30、より好ましくは0.17～0.28とすることが必要となる。 $Ce / (In + Ga + Ce)$ 原子数比が0.16未満では、屈折率を十分に向上させることができない。一方、 $Ce / (In + Ga + Ce)$ 原子数比が0.32を超えると、屈折率を向上させることはできるが、他の構成成分の含有量との関係で、所望の効果をを得ることができなくなる。

[0042] [SnおよびTiの含有量]

SnおよびTiは、酸化物焼結体の相対密度を向上させて、その比抵抗を低下させるために添加する元素である。SnおよびTiは、少なくともいずれか一方を添加すればよく、必ずしもSnおよびTiの両方を添加する必要はない。

[0043] Snの含有量は、この酸化物焼結体を構成するIn、Ga、Ce、Sn、およびTiの原子数の合計に対する、Snの原子数の比： $Sn / (In + Ga + Ce + Sn + Ti)$ （以下、「 $Sn / (In + Ga + Ce + Sn + Ti)$ 原子数比」という）で、0.040以下、好ましくは0.035以下、より好ましくは0.032以下とする。

[0044] また、Tiの含有量は、この酸化物焼結体を構成するIn、Ga、Ce、

Sn 、および Ti の原子数の合計に対する、 Ti の原子数の比： $\text{Ti} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce} + \text{Sn} + \text{Ti})$ （以下、「 $\text{Ti} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce} + \text{Sn} + \text{Ti})$ 原子数比」という）で、 0.010 以下、好ましくは 0.008 以下、より好ましくは 0.005 以下とする。 $\text{Sn} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce} + \text{Sn} + \text{Ti})$ 原子数比が 0.040 を超え、または、 $\text{Ti} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce} + \text{Sn} + \text{Ti})$ 原子数比が 0.010 を超えると、 In 、 Ga 、および Ce の含有量が上述した範囲内にあっても、所望の効果を得ることができなくなる。

[0045] なお、 Sn および Ti の含有量の下限は特に制限されるべきものではないが、相対密度を向上させるという効果を安定して得るためには、 $\text{Sn} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce} + \text{Sn} + \text{Ti})$ 原子数比を 0.020 以上、 $\text{Ti} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce} + \text{Sn} + \text{Ti})$ 原子数比を 0.001 以上とすることが好ましく、 $\text{Sn} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce} + \text{Sn} + \text{Ti})$ 原子数比を 0.025 以上、 $\text{Ti} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce} + \text{Sn} + \text{Ti})$ 原子数比を 0.003 以上とすることがより好ましい。

[0046] (2) 色差

[表面と厚さ方向中心位置との間における $L^*a^*b^*$ 色差： ΔE^*]

本発明の酸化物焼結体は、焼き上がり面を除去した後の表面と、この酸化物焼結体の厚さ方向中心位置との間において、 $\text{CIE } 1976$ 空間で測定される L^* 値、 a^* 値および b^* 値に基づき、下記の式(1)から求められる $L^*a^*b^*$ 色差： ΔE^* 値が、 5.0 以下、好ましくは 4.5 以下、より好ましくは 4.0 以下、さらに好ましくは 3.0 以下であることを特徴とする。

[0047] $\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)} \quad \dots (1)$

[0048] ここで、 $L^*a^*b^*$ とは、国際照明委員会(CIE)が策定した、 xyz 表色系に基づく色空間であり、 L^* 値は明るさ(明度)を表し、 a^*b^* 値は色相および彩度を表す。 L^* 値は、 $L=0$ (黒)から $L=100$ (白)までの値を取り、この値が大きいほど白く明るいことを意味する。一方、 a

*値は、赤／マゼンダと緑の位置（ $a^* < 0$ ：緑寄りの位置、 $a^* > 0$ ：正マゼンダ寄りの位置）を表す。また、 b^* 値は、黄色と青の位置（ $b^* < 0$ ：青寄りの位置、 $b^* > 0$ ：黄色寄りの位置）を表す。 L^* 値、 a^* 値、および b^* 値は、分光測色計により測定することができる。

[0049] ΔE^* 値が3.0を超えると、酸化物焼結体の表面と厚さ方向中心位置との色むらが視覚的に認識されるようになり、 ΔE^* 値が5.0を超えると、この色むらが明確に認識されるようになる。このような明確な色むらが存在する部分では、バルク抵抗が不均一となるため、異常放電（アーキング）の発生が誘発され、得られる透明導電膜の品質が悪化する。なお、 ΔE^* 値は、小さいほど好ましく、その下限値は制限されることはない。

[0050] 電気炉や電磁波加熱炉などで焼成することにより得られる酸化物焼結体は、その表面に焼き上がり面が形成される。この焼き上がり面は表面が粗く、そのままの状態では、 L^* 値、 a^* 値、および b^* 値を正確に測定することは困難である。このため、本発明では、焼成後、酸化物焼結体から焼き上がり面を0.05mm～0.1mm程度研削除去し、好ましくは算術平均粗さ R_a （JIS B0601）を0.9μm以下の面とした上で、 L^* 値、 a^* 値、および b^* 値を測定する。なお、この表面がスパッタリング時にスパッタリング面となる。

[0051] また、厚さ方向中心位置における L^* 値、 a^* 値、および b^* 値の測定は、酸化物焼結体のサンプルを厚さ方向に切断し、同様に、その断面を0.05mm～0.1mm程度研削除去し、好ましくは算術平均粗さ R_a （JIS B0601）を0.9μm以下の面とした上で、断面厚さ方向の中心位置において、 L^* 値、 a^* 値、および b^* 値を測定する。

[0052] なお、表面と厚さ方向中心位置との間における $L^* a^* b^*$ 色差： ΔE^* について、好ましくは、平板状の酸化物焼結体の場合、平面における中央部とそれぞれの角部付近で測定し、また、円板状の酸化物焼結体の場合、平面における径方向中心部と外周部のうちの周方向4箇所で測定し、さらに、円筒状の酸化物焼結体の場合、外周面における周方向4箇所で、高さに応じて

、少なくとも軸方向中央部と軸方向両端部付近のそれぞれについて測定し、その最大値を採用する。

[0053] [表面の径方向中央部と周辺部との間における $L * a * b$ 色差 : ΔE^* *]

本発明の酸化物焼結体は、スパッタリング時にスパッタリング面となる表面の径方向中央部と周辺部との間における $L * a * b$ 色差 : ΔE^* * が、5.0 以下であることが好ましく、4.0 以下であることがより好ましく、3.0 以下であることがさらに好ましい。表面と厚さ方向中心位置における $L * a * b$ 色差 : ΔE^* * ばかりでなく、表面の径方向中央部と周辺部における $L * a * b$ 色差 : ΔE^* * をこのような範囲に制御することにより、酸化物焼結体のバルク抵抗をより均一なものとすることができ、アーキングの発生を確実に防止することができる。

[0054] なお、表面の径方向中央部と周辺部との間における $L * a * b$ 色差 : ΔE^* * について、好ましくは、平板状の酸化物焼結体の場合、平面における中央部とそれぞれの角部付近で測定して比較し、また、円板状の酸化物焼結体の場合、平面における径方向中心部と外周部のうちの周方向4箇所を測定して比較し、さらに、円筒状の酸化物焼結体の場合、外周面における周方向4箇所、軸方向中央部と軸方向両端部付近のそれぞれについて測定して比較し、その最大値を採用する。

[0055] (3) 比抵抗の均一性

上述のように、本発明の酸化物焼結体は、スパッタリング時にスパッタリング面となる表面と厚さ方向中心位置との間において、色むらがほとんど存在せず、好ましくは、さらにこの表面の径方向中央部と周辺部との間においても、色むらがほとんど存在しないため、極端に抵抗値が高い部分（高抵抗部）がなく、抵抗の均一性に優れているといえることができる。このため、本発明の酸化物焼結体をターゲットとしてスパッタリング法により成膜した場合に、アーキングの発生を効果的に抑制することができ、工業規模の生産においても、効率的に光学膜を形成することが可能となる。

[0056] より具体的には、本発明の酸化物焼結体は、その表面と厚さ方向中心位置とにおいて、四端子法により測定される比抵抗が、いずれも、 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましく、 $0.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがより好ましい。

[0057] なお、表面と厚さ方向中心位置とにおける比抵抗について、好ましくは、平板状の酸化物焼結体の場合、平面における中央部とそれぞれの角部付近で測定し、また、円板状の酸化物焼結体の場合、平面における径方向中心部と外周部のうちの周方向4箇所 で測定し、さらに、円筒状の酸化物焼結体の場合、外周面における周方向4箇所 で、高さに応じて、少なくとも軸方向中央部と軸方向両端部付近のそれぞれについて測定しその最大値を採用する。

[0058] 上述した酸化物焼結体の表面と厚さ方向中心位置における、好ましくは、さらにその表面の径方向中央部と周辺部における、 $L * a * b * \text{色差} : \Delta E *$ が5.0以下であり、かつ、酸化物焼結体の表面および厚さ方向中心位置における比抵抗が、いずれも $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である場合には、この酸化物焼結体は、高抵抗部が存在せず、かつ、抵抗が均一であると評価できる。

[0059] (4) 相対密度

本発明の酸化物焼結体の相対密度は、95.0%以上であることが好ましく、95.5%以上であることがより好ましく、96.0%以上であることがさらに好ましい。これにより酸化物焼結体の強度および導電性を向上させることができ、この酸化物焼結体をターゲットとして成膜した場合に、ターゲットの割れやアーキングの発生を効果的に防止することができる。

[0060] なお、酸化物焼結体の相対密度は、それぞれの構成成分の密度（酸化インジウム： 7.18 g/cm^3 、酸化ガリウム： 6.16 g/cm^3 、酸化セリウム： 7.18 g/cm^3 、酸化スズ： 6.91 g/cm^3 、酸化チタン： 4.26 g/cm^3 ）に基づき加重平均密度（理論密度）を算出した上で、アルキメデス法などで実測した酸化インジウム系酸化物焼結体の密度（実密度）を、理論密度で除することにより求めることができる。

[0061] (5) 大きさおよび形状

本発明は、任意の大きさおよび形状（平板状、円板状、もしくは円筒形）の酸化物焼結体に適用することが可能である。ただし、本発明は特に大型の平板状酸化物焼結体もしくは円筒形酸化物焼結体に適用された場合に、その効果が得られる。平板状酸化物焼結体の場合、短辺５インチ（１２．７ｃｍ）×長辺１５インチ（３８．１ｃｍ）×厚さ０．７インチ（１．８ｃｍ）以上である酸化物焼結体に対して、本発明は特に好適に適用される。また、円筒形酸化物焼結体の場合、外径が４インチ（１０．２ｃｍ）以上、厚さが０．７インチ（１．８ｃｍ）以上、全長が２インチ（５．０ｃｍ）以上である酸化物焼結体に対して、本発明は特に好適に適用される。

[0062] ２．酸化物焼結体の製造方法

本発明の酸化物焼結体の製造方法は、上述した酸化物焼結体を製造することができる限り、特に制限されることはない。しかしながら、工業規模の製造を前提とした場合、原料粉末を所定の割合で粉砕し、混合スラリーを得る混合工程と、混合スラリーを噴霧乾燥し、造粒粉末を得る造粒工程と、造粒粉末を加圧成形し、成形体を得る成形工程と、成形体を不活性ガス雰囲気下で焼成し、酸化物焼結体を得る焼成工程を備える製造方法によって製造することが好ましい。

[0063] (1) 原料粉末

本発明の酸化物焼結体の原料粉末としては、酸化インジウム粉末、酸化ガリウム粉末、酸化セリウム粉末、ならびに、酸化スズ粉末および／または酸化チタン粉末を使用することができる。なお、これらの原料粉末は、金属酸化物の酸化数などによって制限されることはない。

[0064] これらの原料粉末の平均粒径は、いずれも０．１μｍ～３．０μｍであることが好ましく、０．４μｍ～２．０μｍであることがより好ましい。特に、酸化インジウム粉末、酸化ガリウム粉末、および酸化セリウム粉末については、平均粒径が０．４μｍ～１．０μｍであることが好ましい。原料粉末の平均粒径が０．１μｍ未満では、混合時に、原料粉末が凝集し、均一な混

合スラリーを形成することができない。一方、平均粒径が $3.0\mu\text{m}$ を超えると、得られる酸化物焼結体において、相対密度を 95.0% 以上とすることが困難となる。なお、本発明において、原料粉末の平均粒径とは、メディアン径を意味し、粒度分布計によって測定することができる。

[0065] (2) 混合工程

混合工程は、酸化インジウム粉末、酸化ガリウム粉末、酸化セリウム粉末、ならびに、酸化スズ粉末および／または酸化チタン粉末を、上述した酸化物焼結体の組成比となるように秤量し、これらの原料粉末を、水やバインダとともに樹脂製のポットに入れ、粉砕および混合して、混合スラリーを得る工程である。

[0066] 本発明において、混合方法は制限されることはなく、ボールミルやビーズミルなどの公知の手段を用いることができる。ただし、作業効率や品質を向上させる観点から、ビーズミルにより粉砕および混合することが好ましい。この際、ビーズやボールとして、硬質のジルコニア (ZrO_2) 製のものを使用することが好ましい。

[0067] また、バインダとしては、後述する脱バインダ工程において焼失または気化するものであれば制限されることはないが、たとえば、ポリビニルアルコール (PVA) などの水溶性バインダを好適に使用することができる。なお、バインダの添加量は、原料粉末の総量に対して、 $0.5\text{質量}\% \sim 1.5\text{質量}\%$ とすることが好ましい。

[0068] 本発明の混合工程では、混合スラリーに含まれる原料粉末の平均粒径が $0.50\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.48\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.45\mu\text{m}$ 以下となるまで、粉砕および混合を継続することが必要となる。これにより、得られる酸化物焼結体の相対密度を、容易に 95.0% 以上とすることができる。

[0069] なお、混合時間は、混合方法や使用する装置の特性に応じて適宜調整されるべきものであり、原料粉末の平均粒径を上述した範囲とすることができる限り、特に制限されることはない。たとえば、ボールミルの場合は 15 時間

～28時間程度、ビーズミルの場合には、3パス～7パス程度とすることが好ましい。いずれにしても、混合時間が不足すると、得られる酸化物焼結体において、それぞれの構成成分を均一に分散させることができなくなる。一方、混合時間が長すぎると、生産性が悪化するばかりか、ボールやビーズに起因する微粉が、不純物として取り込まれてしまうおそれがある。

[0070] (3) 造粒工程

造粒工程は、混合工程で得られた混合スラリーを噴霧乾燥し、造粒粉末を得る工程である。この際、混合スラリーを噴霧乾燥する方法は、特に制限されることはなく、たとえば、スプレードライヤなどの公知の手段を用いることができる。

[0071] なお、造粒工程における条件は、使用する装置の特性などに応じて適宜選択する必要があるが、概ね、スラリー濃度を55%～70%に調整した上で、乾燥温度（熱風温度）を140℃～160℃として噴霧乾燥することが好ましい。

[0072] このような造粒工程で得られる造粒粉末は、その平均粒径が10μm～80μmに制御することが好ましく、30μm～60μmに制御することがより好ましい。これにより、得られる酸化物焼結体の相対密度を、容易に95.0%以上とすることができる。

[0073] (4) 成形工程

成形工程は、造粒粉末を成形型に充填し、加圧成形することにより成形体を得る工程である。加圧成形の方法としては、特に制限されることはないが、生産性の観点から、冷間静水圧プレス（CIP）により加圧成形することが好ましい。この場合、加圧力は250MPa～350MPa程度とすることが好ましい。

[0074] (5) 焼成工程

焼成工程は、成形工程で得られた成形体を比較的低温で焼成し、この成形体中に含まれる有機成分（バインダ）を除去する脱バインダ過程と、脱バインダ過程よりも高温で焼成することにより、酸化物焼結体を得る焼成過程と

から構成される。

[0075] なお、焼成工程で使用する焼結炉は、特に制限されることはなく、電気炉や電磁波加熱炉などを使用することができる。

[0076] [脱バインダ過程]

脱バインダ過程では、成形体中の有機成分を容易に除去できる範囲、たとえば、室温から有機成分の除去が完全に完了する500℃までの昇温時間を、好ましくは15時間～25時間、より好ましくは18時間～23時間、さらに好ましくは20時間程度とする。なお、脱バインダ過程における雰囲気は、特に制限されることはなく、酸化性雰囲気や真空雰囲気のいずれでもよい。ただし、生産コストの観点から、大気雰囲気とすることが好ましい。

[0077] [焼成過程]

a) 焼成温度

焼成過程における温度（焼成温度）は、1400℃～1500℃、好ましくは1400℃～1450℃とする。焼成温度が1400℃未満では、得られる酸化物焼結体の相対密度が低下する。一方、焼成温度が1500℃を超えると、原料成分の揮発により、得られる酸化物焼結体の相対密度の低下や組成ずれが生じる。また、焼成過程に、原料成分が溶融することで、成形体に変形し、所望の形状の酸化物焼結体を得ることができない場合がある。

[0078] b) 焼成時間

焼成温度での保持時間（焼成時間）は、15時間～30時間、好ましくは15時間～20時間とする。焼成時間がこの範囲であれば、エネルギー（電力）の使用量を抑制しつつ、高い生産性をもって、高品質の酸化物焼結体を得ることができる。

[0079] c) 焼成雰囲気

本発明のような酸化インジウム系酸化物焼結体、より具体的には、In-Ga-Ce-Sn/Ti系酸化物焼結体において、添加成分として亜鉛を含まないにも拘わらず、上述した色むらが発生する理由は必ずしも明らかではない。しかしながら、本発明者らの知見によれば、その理由の一つは、この

酸化物焼結体に含まれる、酸化セリウムの酸素不定比性に関係していると考えられる。

[0080] すなわち、従来、スパッタリングターゲットとして用いられる酸化物焼結体は、成膜時の割れやアーキングを防止する観点から高密度であることが要求される。このため、その製造段階においては、成形体を酸化性雰囲気で焼成することが必要とされている。しかしながら、 In-Ga-Ge 系酸化物焼結体においては、これを構成する酸化セリウムの酸素不定比性に起因して、その製造段階において、成形体を酸化性雰囲気で焼成した場合には、この成形体の表面およびその近傍の酸素の出入りが激しくなり、これによって色むらが引き起こされることが考えられる。

[0081] これに対して、本発明では、組成中に、所定量の Sn および／または Ti を添加するとともに、焼成工程における雰囲気として、不活性ガス雰囲気を採用している。これにより、焼成時における成形体の表面およびその近傍における酸素の出入りが緩和され、酸化セリウムの酸素不定比性を見かけ上消失させることができると考えられる。また、厚さが 20 mm を超えるような肉厚な酸化物焼結体であっても、相対密度を低下させることなく、その表面と厚さ方向中心位置との色むらを抑制することが可能となる。

[0082] 不活性ガス雰囲気を形成するための不活性ガスとしては、希ガスや窒素ガスまたはこれらの混合ガスを使用することができる。希ガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴンなどを使用することができるが、比較的安価なアルゴンが好ましい。なお、不活性ガス雰囲気中における不活性ガス濃度は、必ずしも 100 体積％である必要はなく、酸化物焼結体に色むらが生じない程度であれば、酸素を含んでもよい。具体的には、不活性ガス雰囲気中に、 10 体積 ppm 未満の酸素が含有されていることは許容される。

[0083] このような不活性ガス雰囲気は、脱バインダ過程の終了後に、たとえば、焼成炉内の雰囲気を不活性ガス雰囲気に置換することにより、または、焼成炉内に不活性ガスを流通させることにより形成することができる。

[0084] 3. 光学膜

(1) 光学膜

本発明の光学膜は、上述した酸化物焼結体をターゲットとしてスパッタリング法で成膜することにより得られる。この光学膜は、高い屈折率を有しながらも、可視域短波長側における消衰係数を低いものとすることができる。

[0085] 具体的には、可視分光光度計で測定される300nm～1000nmの可視光を用いて、分光エリプソメトリにより測定した場合に、波長500nmにおける屈折率を2.1以上、好ましくは2.15以上とすることができる。また、波長380nmにおける消衰係数を 4.08×10^{-2} 以下、好ましくは 3.5×10^{-2} 以下、より好ましくは 3.0×10^{-2} 以下とすることができる。

[0086] なお、光学膜の組成は、成膜条件に依存する場合もあるが、以下で説明するような適切な条件で成膜する限り、スパッタリングターゲットとして使用する酸化物焼結体の組成が引き継がれることとなる。

[0087] (2) 成膜方法

上述した光学膜の成膜方法は、スパッタリングターゲットとして、本発明の酸化物焼結体を使用すること以外、特に制限されることはなく、公知の手段を利用することができる。しかしながら、量産性の観点から、直流スパッタリング法、特に、直流マグネトロンスパッタリング装置を用いて成膜することが好ましい。

[0088] また、成膜条件も特に制限されることはなく、一般的な条件とすることができる。たとえば、直流マグネトロンスパッタリング装置により成膜する場合には、ターゲットー基板間距離を35mm～120mm、基板温度を室温～300℃、到達真空度を 1×10^{-3} Pa以下とした上で、スパッタリングガスとして10体積%以下の酸素ガスを含むアルゴンガスを、ガス圧が0.1Pa～1.0Paとなるように導入し、投入電力を0.5W/cm²～5.50W/cm²として成膜することができる。

実施例

[0089] 以下、実施例および比較例を用いて、本発明をさらに詳細に説明する。な

お、以下の実施例および比較例では、得られた酸化物焼結体の（a）相対密度、（b）色差、（c）比抵抗、（d）放電特性、ならびに、この酸化物焼結体をスパッタリングターゲットとして成膜した光学膜の（e）屈折率および消衰係数について、次の方法により評価した。

[0090] （a）相対密度

実施例1～9および比較例1～13で得られた酸化物焼結体の実密度を、アルキメデス法により測定するとともに、各サンプルの組成比およびその構成成分の密度（酸化インジウム：7.18 g/cm³、酸化ガリウム：6.16 g/cm³、酸化セリウム：7.18 g/cm³、酸化スズ：6.91 g/cm³、酸化チタン：4.26 g/cm³）に基づき、加重平均密度（理論密度）を算出し、実密度を理論密度で除することにより、相対密度を求めた。

[0091] （b）色差

はじめに、実施例1～9および比較例1～13で得られたサンプルを厚さ方向に切断し、その表面および断面を、0.07 mm程度研磨するとともに、表面粗さが、算術平均粗さで0.9 μm以下となるように調整した。次に、それぞれのサンプルの表面および厚さ方向中心位置（厚さ方向において表面から酸化物焼結体の厚さの1/2となる位置）のL*値、a*値およびb*値を、径方向中心部と外周部の周方向4箇所について、携帯型分光測色計（ビックケミー・ジャパン株式会社製、ガードナー・スペクトロガイド）を用いて測定し、下記の式（1）より、表面と厚さ方向中心位置との間におけるL*a*b*色差：ΔE*を算出し、その最大値を採用することにより、その評価を行った。

[0092]
$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)} \quad (1)$$

[0093] また、実施例1～9および比較例1～13で得られた別のサンプルについて、その表面を、0.07 mm程度研磨するとともに、表面粗さが、算術平均粗さで0.9 μm以下となるように調整した。次に、それぞれのサンプルの表面の径方向中央部（径方向中心位置）と外周部の周方向4箇所について、それぞれL*値、a*値およびb*値を、携帯型分光測色計（ビックケミ

ー・ジャパン株式会社製、ガードナー・スペクトロガイド）を用いて測定し、式（１）と同様の式により、表面の径方向中央部と周辺部との間における $L \times a \times b \times \text{色差} : \Delta E^*$ を算出し、その最大値を採用することにより、その評価を行った。

[0094] （ｃ）比抵抗

同様に、実施例１～９および比較例１～１３で得られたサンプルを厚さ方向に切断し、その表面と断面を研磨したうえで、その表面および厚さ方向中心部の比抵抗を、径方向中心部と外周部の周方向４箇所について、四端子法抵抗計（株式会社三菱化学アナリテック製、ロレスタＧＰ ＭＣＰ－Ｔ６１０型）を用いて測定した。この結果、測定した径方向中心部と外周部の周方向４箇所についてのサンプルの表面および厚さ方向中心部の比抵抗が、いずれも $5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものを「優（◎）」、 $5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ を超えて $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものを「良（○）」、 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ を超えるものを「不良（×）」と評価した。

[0095] （ｄ）放電特性

実施例１～９および比較例１～１３により得られた酸化物焼結体をターゲットとして直流スパッタリング法で成膜する際、目視により、アーキングなどの有無を観察することで、その放電特性を評価した。具体的には、アーキングなどが発生せず、安定して成膜できた場合を「優（◎）」、若干のアーキングが発生したものの、実用上問題がなかったものを「良（○）」、アーキングが発生し、かつ、実用上問題があったものを「不良（×）」として評価した。

[0096] （ｅ）屈折率および消衰係数

実施例１～９および比較例１～１３により得られた光学膜に対して、可視分光光度計（日本分光株式会社製、Ubest V-570iRM/DS）で測定する可視光を用いて、分光エリプソメトリ装置（J. A. Woollam社製、VASE）により、波長 550 nm における屈折率、および波長 380 nm における消衰係数の測定をすることにより評価した。具体的には

、屈折率が2.1以上のものを「良（○）」、2.1未満のものを「不良（×）」と評価した。また、消衰係数が 4.08×10^{-2} 以下のものを「良（○）」、 4.08×10^{-2} を超えるものを「不良（×）」と評価した。

[0097] （実施例1）

〔酸化物焼結体およびスパッタリングターゲットの作製〕

原料粉末として、酸化インジウム粉末（平均粒径： $0.4 \mu\text{m}$ 、比表面積： $11.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、酸化ガリウム粉末（平均粒径： $0.5 \mu\text{m}$ 、比表面積： $13.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、酸化セリウム粉末（平均粒径： $0.9 \mu\text{m}$ 、比表面積： $12.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、酸化スズ粉末（平均粒径： $1.7 \mu\text{m}$ 、比表面積： $11.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、および酸化チタン粉末（平均粒径： $0.9 \mu\text{m}$ 、比表面積： $6.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を用意した。

[0098] これらの原料粉末を、 $\text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce})$ 原子数比が0.311、 $\text{Ce} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce})$ 原子数比が0.174、 $\text{Sn} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce} + \text{Sn} + \text{Ti})$ 原子数比が0.031、 $\text{Ti} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Ce} + \text{Sn} + \text{Ti})$ 原子数比が0.005となるように秤量し、この原料粉末の総量に対して1.4質量%となるように秤量した水溶性バインダ（PVA）および純水とともに、樹脂製のポットに投入した。さらに、硬質のジルコニアボールを投入し、樹脂製のポットの蓋を閉めた後、ボールミル架台に載置し、24時間かけて粉碎および混合することで、原料粉末の平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下であり、スラリー濃度が55%～70%である混合スラリーを作製した。

[0099] この混合スラリーを、スプレードライヤ（中部熱工業株式会社製、CNK-P-SDD-2）を用いて、下記条件に従い噴霧乾燥し、平均粒径が $50 \mu\text{m}$ の造粒粉末を得た。

[0100] （噴霧乾燥条件）

スラリー濃度 : $1.95 \text{ g} / \text{cm}^3$

スラリー供給量 : $250 \text{ ml} / \text{分}$

排風量 : $8 \text{ Nm}^3 / \text{分}$

乾燥温度 : 170℃

[0101] 続いて、この造粒粉末を、直径216mm、厚さ10mmの成形型（ゴム型）に充填し、294MPa（3ton/cm²）の圧力で、冷間静水圧プレスにより加圧成形し、成形体を得た。

[0102] この成形体を、電気炉（株式会社モトヤマ製）を用いて焼成した。具体的には、大気雰囲気、室温から500℃までを20時間かけて昇温した。続いて、炉内のアルゴンガス濃度が100体積%となるまでアルゴンガスを導入し、1400℃まで昇温した後、この温度で20時間保持した。このようにして得られた酸化物焼結体を室温まで冷却し、電気炉から酸化物焼結体を取り出した後、研削加工することで、直径6インチ（152.4mm）、厚さ5mmのスパッタリングターゲットのサンプルを得た。

[0103] [評価]

はじめに、上述のようにして得られたスパッタリングターゲット（酸化物焼結体）のサンプルの組成を、ICP発光分光測定装置（株式会社島津製作所製、ICPS8100）を用いて分析した。この結果、このスパッタリングターゲットのサンプルの組成は、原料粉末の混合比と同一であることが確認された。なお、酸化物焼結体中において、酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化セリウム、酸化スズ、および酸化チタンの合計含有量は、99.2モル%であった。

[0104] また、このスパッタリングターゲットのサンプルに対して、（a）相対密度、（b）色差、および（c）比抵抗についての評価を行った。

[0105] 次に、このスパッタリングターゲットのサンプルを無酸素銅製のバックイングプレートにメタルボンディングし、直流電源を用いたマグネトロンスパッタリング装置（株式会社トッキ製）にセットし、下記の条件で、ガラス基板上に厚さ200nmの光学膜を成膜するとともに、このスパッタリングターゲットのサンプルに対して、（d）放電特性についての評価を行った。

[0106] （スパッタリング条件）

ターゲットー基板間距離：60mm

基板温度	: 200℃
到達真空度	: 1×10^{-3} Pa 以下
スパッタリングガス	: 10%以下のO ₂ ガスを含むArガス
ガス圧	: 0.5 Pa
投入電力	: 直流200W/cm ²

[0107] なお、ICP発光分光測定装置による組成分析の結果、得られた光学膜の組成は、原料粉末の混合比と同一であることが確認された。

[0108] 最後に、このようにして得られた光学膜に対して、(e) 屈折率および消衰係数についての評価を行った。これらの結果を表1および表2に示す。

[0109] (実施例2～9および比較例1～13)

表1に示すように、原料粉末の混合比(酸化物焼結体における組成比)、焼成雰囲気、ならびに焼成温度を変更したこと以外は、実施例1と同様に、酸化インジウム系スパッタリングターゲットのサンプルを得るとともに、このスパッタリングターゲットのサンプルに対して、(a) 相対密度、(b) 色差、および(c) 比抵抗についての評価を行った。

[0110] 続いて、このスパッタリングターゲットのサンプルを用いて、実施例1と同様に、光学膜を成膜した。この際、このスパッタリングターゲットのサンプルに対して、(d) 放電特性についての評価を行うとともに、得られた光学膜に対して、(e) 屈折率および消衰係数の評価を行った。これらの結果を表1および表2に示す。

[0111] なお、上述のようにして得られたスパッタリングターゲットのサンプルおよび光学膜に対して、ICP発光分光測定装置による組成分析を行った結果、いずれも、原料粉末の混合比と同一であることが確認された。

[0112]

[表1]

	組成*					焼成条件(焼成過程)	
	In/M1	Ga/M1	Ce/M1	Sn/M2	Ti/M2	焼成 雰囲気	焼成温度 (°C)
実施例1	0.515	0.311	0.174	0.031	0.005	Ar	1400
実施例2	0.411	0.415	0.174	0.031	0.005	Ar	1400
実施例3	0.307	0.519	0.174	0.031	0.005	Ar	1400
実施例4	0.307	0.390	0.303	0.031	0.005	Ar	1400
実施例5	0.411	0.390	0.303	0.038	0.005	Ar	1400
実施例6	0.411	0.390	0.303	0.031	0.008	Ar	1400
実施例7	0.411	0.390	0.303	—	0.008	Ar	1400
実施例8	0.411	0.390	0.303	0.031	—	Ar	1400
実施例9	0.411	0.415	0.174	0.031	0.005	Ar	1500
比較例1	0.515	0.311	0.174	0.031	0.005	O ₂	1400
比較例2	0.411	0.415	0.174	0.031	0.005	O ₂	1400
比較例3	0.307	0.519	0.174	0.031	0.005	O ₂	1400
比較例4	0.515	0.311	0.174	0.031	0.005	大気	1400
比較例5	0.411	0.415	0.174	0.031	0.005	大気	1400
比較例6	0.307	0.519	0.174	0.031	0.02	大気	1400
比較例7	0.243	0.454	0.303	0.031	0.005	Ar	1400
比較例8	0.616	0.211	0.173	0.031	0.005	Ar	1400
比較例9	0.470	0.227	0.303	0.031	0.005	Ar	1400
比較例10	0.293	0.594	0.113	0.031	0.005	Ar	1400
比較例11	0.243	0.334	0.423	0.031	0.005	Ar	1400
比較例12	0.411	0.415	0.174	—	—	Ar	1400
比較例13	0.411	0.415	0.174	0.031	0.005	Ar	1600

*. 組成：M1は、In、GaおよびCeの原子数の合計 (In+Ga+Ce)を示し、
M2は、In、Ga、Ce、SnおよびTiの原子数の合計 (In+Ga+Ce+Sn+Ti)を示す。

[0113]

[表2]

	焼結体					光学膜	
	相対密度 (%)	色差： ΔE^*	色差： $\Delta E'^*$	比抵抗	放電特性	屈折率	消衰係数
実施例1	96.1	3.9	0.2	◎	◎	○	○
実施例2	96.8	3.8	1.0	◎	◎	○	○
実施例3	95.3	4.3	2.2	◎	◎	○	○
実施例4	96.7	4.2	2.0	◎	◎	○	○
実施例5	96.9	3.9	2.0	◎	◎	○	○
実施例6	95.8	3.8	2.0	◎	◎	○	○
実施例7	96.3	4.1	2.0	◎	◎	○	○
実施例8	95.9	3.8	2.0	◎	◎	○	○
実施例9	96.2	3.9	1.0	◎	◎	○	○
比較例1	96.8	10.7	0.2	×	×	○	○
比較例2	98.8	16.5	1.0	×	×	○	○
比較例3	97.3	15.3	2.2	×	×	○	○
比較例4	96.1	12.8	0.2	×	×	○	○
比較例5	98.3	16.5	1.0	×	×	○	○
比較例6	97.5	19.3	2.2	×	×	○	○
比較例7	95.6	3.8	1.0	×	○	○	○
比較例8	96.2	3.7	0.7	○	○	○	×
比較例9	95.2	3.8	0.2	○	○	○	×
比較例10	96.3	3.9	0.6	×	○	×	○
比較例11	96.1	4.1	0.5	×	○	○	○
比較例12	94.3	4.2	1.0	×	×	○	○
比較例13	94.1	4.9	1.0	×	×	×	×

[0114] [総合評価]

表1および表2より、本発明の範囲に属する実施例1～9の酸化物焼結体は、いずれも、表面と厚さ方向中心部において、CIE1976空間で測定される $L^*a^*b^*$ 色差： ΔE^* が5.0以下、 $L^*a^*b^*$ 色差： $\Delta E'^*$ が5.0以下、比抵抗が $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、かつ、相対密度が95.0%以上であることが確認された。また、これらの酸化物焼結体をターゲットして直流スパッタリング法により成膜した場合には、放電時にアーキングがほとんど発生しないことが確認された。さらに、これらの実施例における光学膜は、屈折率：2.1以上、消衰係数： 4.08×10^{-2} 以下を達成しており、反射防止膜などの用途に適用可能であることが確認された。

[0115] これに対して、比較例1～13は、酸化物焼結体の組成、焼成雰囲気、および焼成温度のいずれか1つ以上が本発明の範囲から外れる例である。このため、これらの比較例は、 $L^*a^*b^*$ 色差： ΔE^* 、 $L^*a^*b^*$ 色差： $\Delta E'^*$ や比抵抗などの値が規定範囲になく、安定的に継続して成膜をする

ことができなかった

産業上の利用可能性

[0116] 本発明の酸化物焼結体は、色むらが少なく、比抵抗の均一性に優れ、かつ、高い相対密度を備える。このため、この酸化物焼結体をターゲットとして用いることで、アーキングなどをほとんど発生させずに、直流スパッタリング法により、高い屈折率を有し、かつ、可視域短波長側における消衰係数が低い光学膜を成膜することが可能となる。このような光学膜は、反射防止膜や機能性多層膜（光学膜）の屈折率制御に用いられる高屈折率膜として、広く適用される。

請求の範囲

[請求項1]

酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化セリウム、ならびに、酸化スズおよび／または酸化チタンを含有する酸化インジウム系酸化物焼結体であって、

前記酸化物焼結体中において、酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化セリウム、酸化スズおよび酸化チタンの合計含有量が、98.5モル％以上であり、

前記酸化物焼結体中の、 $I n$ 、 $G a$ および $C e$ の原子数の合計に対する、

(a) $I n$ の原子数の比： $I n / (I n + G a + C e)$ が0.30～0.54、

(b) $G a$ の原子数の比： $G a / (I n + G a + C e)$ が0.30～0.52、

(c) $C e$ の原子数の比： $C e / (I n + G a + C e)$ が0.16～0.32、

であり、

前記酸化物焼結体中の、 $I n$ 、 $G a$ 、 $C e$ 、 $S n$ 、および $T i$ の原子数の合計に対する、

(d) $S n$ の原子数の比： $S n / (I n + G a + C e + S n + T i)$ が0.04以下、

(e) $T i$ の原子数の比： $T i / (I n + G a + C e + S n + T i)$ が0.01以下、

であり、かつ、

前記酸化物焼結体の表面と厚さ方向中心位置との間において、CIE 1976空間で測定される $L^*a^*b^*$ 色差： ΔE^* が5.0以下である、

酸化インジウム系酸化物焼結体。

[請求項2]

前記酸化物焼結体の表面の径方向中央部と周辺部との間における、

CIE 1976空間で測定される $L^*a^*b^*$ 色差： ΔE^* が、5.0以下である、請求項1に記載の酸化インジウム系酸化物焼結体。

[請求項3] 前記酸化物焼結体の表面と厚さ方向中心位置における比抵抗が、いずれも $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である、請求項1または2に記載の酸化インジウム系酸化物焼結体。

[請求項4] 相対密度が95.0%以上である、請求項1～3のいずれかに記載の酸化インジウム系酸化物焼結体。

[請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の酸化インジウム系酸化物焼結体の製造方法であって、

酸化インジウム粉末、酸化ガリウム粉末、酸化セリウム粉末、ならびに、酸化スズ粉末および／または酸化チタン粉末を前記組成比となるように粉碎混合し、混合スラリーを得る混合工程と、

前記混合スラリーを噴霧乾燥し、造粒粉末を得る造粒工程と、

前記造粒粉末を加圧成形し、成形体を得る成形工程と、

前記成形体を、不活性ガス雰囲気下で焼成し、酸化物焼結体を得る焼成工程と、

を備える、酸化インジウム系酸化物焼結体の製造方法。

[請求項6] 請求項1～4のいずれかに記載の酸化物焼結体を用いた、酸化インジウム系スパッタリングターゲット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071125

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

C04B35/00-35/22, C23C14/00-14/58, H01B5/00-5/16

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

JSTPlus/JSTChina/JST7580(JDreamIII), Japio-GPG/FX,
CAplus/REGISTRY/INSPEC(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-176841 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 08 July 1997 (08.07.1997), claims; paragraphs [0053] to [0065] (Family: none)	1-6
A	JP 2005-320192 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 17 November 2005 (17.11.2005), claims (Family: none)	1-6
A	JP 9-259640 A (Tadatsugu MINAMI), 03 October 1997 (03.10.1997), claims; paragraphs [0008] to [0012] (Family: none)	1-6

☒ 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
28 September 2015 (28.09.15)

Date of mailing of the international search report
06 October 2015 (06.10.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071125

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-10347 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 14 January 2010 (14.01.2010), claims; table 1 (Family: none)	1-6
P,X	JP 2015-124145 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 06 July 2015 (06.07.2015), claims 2 to 7; paragraphs [0075] to [0083]; table 2 (Family: none)	1-6
P,A	WO 2015/098060 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 02 July 2015 (02.07.2015), claims; tables 1, 2 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C04B35/00(2006.01)i, C23C14/34(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 (I P C))

Int.Cl. C04B35/00-35/22, C23C14/00-14/58, H01B5/00-5/16

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII), Japio-GPG/FX, CAplus/REGISTRY/INSPEC (STN)

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 請求項の番号
A	JP 9-176841 A (凸版印刷株式会社) 1997. 07. 08, [特許請求の範囲], [0 0 5 3] - [0 0 6 5] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2005-320192 A (住友金属鉱山株式会社) 2005. 11. 17, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

立木 林

4 T

5 7 9 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

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 請求項の番号
A	JP 9-259640 A (南 内嗣) 1997. 10. 03, [特許請求の範囲], [0008] - [0012] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2010-10347 A (住友金属鉱山株式会社) 2010. 01. 14, [特許請求の範囲], [表1] (ファミリーなし)	1-6
P, X	JP 2015-124145 A (住友金属鉱山株式会社) 2015. 07. 06, 請求項2 - 7, [0075] - [0083], [表2] (ファミリーなし)	1-6
P, A	WO 2015/098060 A1 (出光興産株式会社) 2015. 07. 02, [特許請求の範囲], [表1], [表2] (ファミリーなし)	1-6