

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-70796

(P2010-70796A)

(43) 公開日 平成22年4月2日(2010.4.2)

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

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2008-238751 (P2008-238751)	(71) 出願人	000006183
(22) 出願日	平成20年9月17日 (2008.9.17)		三井金属鉱業株式会社
(11) 特許番号	特許第4295811号 (P4295811)		東京都品川区大崎1丁目11番1号
(45) 特許公報発行日	平成21年7月15日 (2009.7.15)	(74) 代理人	100101236
			弁理士 栗原 浩之
		(74) 代理人	100128532
			弁理士 村中 克年
		(72) 発明者	高橋 誠一郎
			埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属
			鉱業株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	森内 誠治
			埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属
			鉱業株式会社総合研究所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛系ターゲット

(57) 【要約】

【課題】 耐環境性に優れた酸化亜鉛系ターゲットを提供することを課題とする。

【解決手段】 酸化亜鉛を主成分とし、チタン (T i) 及びガリウム (G a) の両元素を含有し、両元素がチタン 1. 1 a t % 以上又はガリウム 4. 5 a t % 以上の範囲で含有されている。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化亜鉛を主成分とし、チタン (Ti) 及びガリウム (Ga) の両元素を含有し、両元素がチタン 1.1 at % 以上又はガリウム 4.5 at % 以上の範囲で含有されている酸化物焼結体を具備することを特徴とする酸化亜鉛系ターゲット。

【請求項 2】

請求項 1 記載の酸化亜鉛系ターゲットにおいて、ガリウムの含有量 y (at %) が、チタンの含有量 x (at %) で表される値 $(-2x + 10.4)$ 以下の範囲で且つチタンの含有量 x (at %) で表される値 $(-0.5x + 1.1)$ 以上の範囲にあることを特徴とする酸化亜鉛系ターゲット。

10

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の酸化亜鉛系ターゲットにおいて、ガリウムの含有量 y (at %) が、チタンの含有量 x (at %) で表される値 $(-x + 3.4)$ 以下、 $(x - 0.9)$ 以下、または $(-2.3x + 10.1)$ 以上の範囲にあることを特徴とする酸化亜鉛系ターゲット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化亜鉛を主成分とする酸化亜鉛系ターゲットに関する。

【背景技術】

20

【0002】

透明導電膜は、赤外線遮蔽板や静電遮蔽板の用途、面発熱体やタッチスイッチなどの導電膜、ディスプレイ装置などの透明電極の需要が高まっている。このような透明導電膜としては、従来、錫をドーブした酸化インジウム膜 (ITO) が利用されているが、ITO は価格の高いものであるため、安価な透明導電膜の出現が待望されている。

【0003】

そこで、ITO より安価な膜である酸化亜鉛系透明導電膜が注目され、酸化亜鉛に酸化アルミニウムを添加した AZO や酸化ガリウムを添加した GZO などが市販されている。

【0004】

しかしながら、これらの酸化亜鉛系透明導電膜は、ITO と比較して導電性や耐久性に劣るものであり、高導電性や安定化を求めて各種元素を添加したものが検討されている (特許文献 1～4 など参照)。また、特に、添加元素として Ga を添加したものが検討されている (特許文献 5～7 など参照)。

30

【0005】

しかしながら、このような酸化亜鉛系透明導電膜は、この膜を実用化するには、エッチングレートが速すぎて、パターニングし難いという問題があり、また、耐環境性に劣るという問題がある。

【0006】

【特許文献 1】特開昭 62-154411 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 2】特開平 9-45140 号公報 (特許請求の範囲)

40

【特許文献 3】特開 2002-75061 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 4】特開 2002-75062 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 5】特開平 10-306367 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 6】特開平 11-256320 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 7】特開平 11-322332 号公報 (特許請求の範囲)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上述した事情に鑑み、耐環境性に優れた酸化亜鉛系透明導電膜を形成することができる酸化亜鉛系ターゲットを提供することを課題とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記課題を解決する本発明の第1の態様は、酸化亜鉛を主成分とし、チタン（Ti）及びガリウム（Ga）の両元素を含有し、両元素がチタン1.1at%以上又はガリウム4.5at%以上の範囲で含有されている酸化物焼結体を具備することを特徴とする酸化亜鉛系ターゲットにある。

【0009】

かかる第1の態様では、チタン（Ti）及びガリウム（Ga）の両元素を所定範囲で含有することにより、耐環境性に優れた膜を形成することができる酸化亜鉛系ターゲットとなる。

10

【0010】

本発明の第2の態様は、第1の態様に記載の酸化亜鉛系ターゲットにおいて、ガリウムの含有量 y （at%）が、チタンの含有量 x （at%）で表される値 $(-2x + 10.4)$ 以下の範囲で且つチタンの含有量 x （at%）で表される値 $(-0.5x + 1.1)$ 以上の範囲にあることを特徴とする酸化亜鉛系ターゲットにある。

【0011】

かかる第2の態様では、チタン及びガリウムを所望範囲とすることにより、膜の比抵抗がより小さく、電気導電性がより良好な酸化亜鉛系透明導電膜を形成できる酸化亜鉛系ターゲットとなる。

【0012】

本発明の第3の態様は、第1又は2の態様に記載の酸化亜鉛系ターゲットにおいて、ガリウムの含有量 y （at%）が、チタンの含有量 x （at%）で表される値 $(-x + 3.4)$ 以下、 $(x - 0.9)$ 以下、または $(-2.3x + 10.1)$ 以上の範囲にあることを特徴とする酸化亜鉛系ターゲットにある。

20

【0013】

かかる第3の態様では、チタン及びガリウムを所望範囲とすることにより、キャリア密度が特に小さくなり、近赤外領域に相当する長波長の光の透過性がより向上し、特に太陽電池用途に好適な膜を形成できる酸化亜鉛系ターゲットとなる。

【発明の効果】

【0014】

本発明の酸化亜鉛系ターゲットは、チタン（Ti）及びガリウム（Ga）の両元素を所定範囲で含有することにより、耐環境性に優れた膜を形成できるという効果を奏する。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の酸化亜鉛系ターゲットは、酸化亜鉛を主成分とし、ガリウムと共にチタンを添加した焼結体とすると、耐環境性が著しく向上する酸化亜鉛系透明導電膜が形成できるという知見に基づいて完成されたものである。

【0016】

本発明の酸化亜鉛系ターゲットは、チタン（Ti）及びガリウム（Ga）の両元素を添加元素として含有する酸化物焼結体を具備するものであるが、両元素がチタン1.1at%以上又はガリウム4.5at%以上の範囲、すなわち、チタン1.1at%未満且つガリウム4.5at%未満の範囲を除く範囲で含有されるものである。これらの範囲で両元素が含有されていれば、耐環境性が向上した膜が形成でき、範囲外では耐環境性が向上した膜が形成できるという効果が顕著に得られないからである。

40

【0017】

ここで、酸化亜鉛系ターゲットとは、酸化亜鉛系焼結体を具備するターゲットであり、スパッタリングによる透明導電膜の成膜に使用されるスパッタリングターゲットの他、イオンプレーティングによる透明導電膜の成膜に使用されるイオンプレーティング用ターゲット（ペレットともいう）を含むものである。

【0018】

50

すなわち、本発明の範囲では、後述するように、耐環境試験の結果、比抵抗の変化が10%以下と小さく、実用に耐え得る耐環境性を有する膜を形成できるターゲットとなる。

【0019】

なお、本件出願において、各金属元素の含有量(at%)は全金属元素のモル数に対するTiおよびGaのモル数の比率($Ti / (Zn + Ti + Ga)$ 、 $Ga / (Zn + Ti + Ga)$)で表わされる。

【0020】

ここで、耐環境試験は、60℃、相対湿度90%の環境下に250時間放置した際の前後の比抵抗の変化を測定するものである。比抵抗の変化(増加)が7%以内であれば、デバイス設計上、大きな問題を生じないで、実用に耐え得ると判断される。

10

【0021】

ここで、比抵抗の変化率(%)は、以下の式で表される。なお、比抵抗が減少する場合には、デバイス設計上、大きな問題とはならないので、変化が7%以下の条件を満足するものとする。

【0022】

比抵抗の変化率(%)= $[(\text{耐環境試験後の比抵抗} / \text{耐環境試験前の比抵抗}) - 1] \times 100$

【0023】

また、特に、ガリウムの含有量y(at%)が、チタンの含有量x(at%)で表される値($-2x + 10.4$)以下の範囲で且つチタンの含有量x(at%)で表される値($-0.5x + 1.1$)以上の範囲にある酸化亜鉛系ターゲットとするのが好ましい。

20

【0024】

また、特に、ガリウムの含有量y(at%)が、チタンの含有量x(at%)で表される値($-2.5x + 9.8$)以下で且つ($-0.5x + 1.1$)以上の範囲で比抵抗 $1.5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 以下になり、さらに良好な膜を形成できるターゲットとなる。

【0025】

このような範囲でガリウム及びチタンを含有することにより、特に比抵抗が、 $2.5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 以下又は $1.5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 以下と小さくなり、電気導電性がより優れた膜を形成することができるターゲットとなるからである。

【0026】

比抵抗が、 $2.5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 以下又は $1.5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 以下が好ましいとしたのは、例えば、液晶ディスプレイのアレイ側電極では $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 程度であれば使用可能といわれているためであり、実用上好ましいからである。

30

【0027】

さらに、特に、ガリウムの含有量y(at%)が、チタンの含有量x(at%)で表される値($-x + 3.4$)以下、($x - 0.9$)以下、または($-2.3x + 10.1$)以上の範囲にあることを特徴とする酸化亜鉛系ターゲットとするのが好ましい。

【0028】

このような範囲でガリウム及びチタンを含有することにより、キャリア密度がより小さくなり、近赤外領域に相当する長波長の光を透過させ易い膜となるので、例えば、太陽電池用途に好適な透明導電膜を形成できるものとなる。

40

【0029】

上述した好適な範囲とすると、キャリア密度は $4.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 以下となり、太陽電池用途に好ましいものとなる。

【0030】

ここで、近赤外領域に相当する長波長側の透過率は、光の吸収・反射を引き起こす自由電子のプラズマ振動が長波長側にある方が高くなる。プラズマ振動を引き起こすプラズマ波長は以下の式で表わされ、キャリア密度が少ないほどプラズマ波長が長波長側になる。

【0031】

【数 1】

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\sqrt{\frac{4\pi n_e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon m^*} - \left(\frac{e}{300 \mu m^*}\right)^2}}$$

【0032】

ここで、 c ：光速 3.0×10^{10} [cm/s]、 e ：電子電荷 4.8×10^{-10} esu、 n_e ：キャリア密度 [cm⁻³]、 $\varepsilon_0 = \pi/4$ 、 ε ：誘電率（＝屈折率の自乗、 $n^2 = 2.0^2 = 4.0$ ）、 m^* ：酸化亜鉛の電子の有効質量（ $0.28 \times 9.1 \times 10^{-28}$ [g]）、 μ ：移動度 [cm²/V・s] である。

【0033】

キャリア密度が 4×10^{20} cm⁻³ の場合、プラズマ波長は 1650 nm 程度であり、長波長の光も十分透過することとなる。

【0034】

本発明の対象となる酸化亜鉛系ターゲットの製造方法について説明するが、これは単に例示したものであり、製造方法は特に限定されるものではない。

【0035】

まず、本発明のターゲットを構成する出発原料としては、一般的に酸化亜鉛（ZnO）、酸化ガリウム（Ga₂O₃）、酸化チタン（TiO₂）の粉末であるが、これらの単体、化合物、複合酸化物等を原料としてもよい。単体、化合物を使う場合はあらかじめ酸化物にするようなプロセスを通すようにする。

【0036】

これらの原料粉を、所望の配合率で混合し、成形する方法は特に限定されず、従来から公知の各種湿式法又は乾式法を用いることができる。

【0037】

乾式法としては、コールドプレス（Cold Press）法やホットプレス（Hot Press）法等を挙げることができる。コールドプレス法では、混合粉を成型型に充填して成型体を作製し、焼成させる。ホットプレス法では、混合粉を成型型内で焼成、焼結させる。

【0038】

湿式法としては、例えば、濾過式成形法（特開平 11-286002 号公報参照）を用いるのが好ましい。この濾過式成形法は、セラミックス原料スラリーから水分を減圧排水して成型体を得るための非水溶性材料からなる濾過式成型型であって、1 個以上の水抜き孔を有する成型用下型と、この成型用下型の上に載置した通水性を有するフィルターと、このフィルターをシールするためのシール材を介して上面側から挟持する成型用型枠となり、前記成型用下型、成型用型枠、シール材、およびフィルターが各々分解できるように組立てられており、該フィルター面側からのみスラリー中の水分を減圧排水する濾過式成型型を用い、混合粉、イオン交換水と有機添加剤からなるスラリーを調製し、このスラリーを濾過式成型型に注入し、該フィルター面側からのみスラリー中の水分を減圧排水して成型体を作製し、得られたセラミックス成型体を乾燥脱脂後、焼成する。

【0039】

コールドプレス法や湿式法で成形したものの焼成温度は、1000～1500℃が好ましく、さらに好ましくは、1000～1300℃であり、その雰囲気は大気雰囲気、酸素雰囲気、非酸化性雰囲気、または真空雰囲気などである。一方、ホットプレス法の場合は、900～1300℃で焼結させることが好ましく、その雰囲気は、非酸化性雰囲気や真空雰囲気などである。なお、各方法において焼成した後には、所定寸法に成形・加工のための機械加工を施しターゲットとする。

【実施例】

【0040】

以下、本発明をスパッタリングターゲットを例とした実施例に基づいて説明するが、これに限定されるものではない。

【0041】

(スパッタリングターゲット製造例1～50)

BET = 3.59 m²/g の ZnO 粉、BET = 7.10 m²/g の TiO₂ 粉および BET = 13.45 m²/g の Ga₂O₃ 粉を全金属元素のモル数に対する Ti および Ga のモル数の比率 (Ti / (Zn + Ti + Ga)、Ga / (Zn + Ti + Ga)) が下記表1及び表2にサンプル A1～A50 として表すモル比に相当するような比率で全量約 1.0 kg 用意し、これをボールミルで混合した。その後、バインダーとして 4 wt % ポリビニルアルコール水溶液を混合粉末に対し 6.6 wt % 添加して混合し、コールドプレスして成形体を得た。

10

【0042】

この成形体を、大気中 60 °C/h の昇温で昇温し 600 °C で 10 時間脱脂した。次いで、大気中で室温から 1300 °C まで 100 °C/h で昇温した後、1300 °C で 8 時間焼成し、その後室温まで 100 °C/h で冷却することで焼結体を得た。得られた焼結体は平面研削を施し、φ100 mm × 6 mm t のターゲットを得た。

【0043】

なお、得られた焼結体を ICP で分析したところ原料配合組成とほぼ同一であることが確認された。

20

【0044】

(AZOスパッタリングターゲット製造例)

BET = 3.59 m²/g の ZnO 粉、BET = 3.89 m²/g の Al₂O₃ 粉を全金属元素のモル数に対する Al のモル数の比率 (Al / (Zn + Al)) が 2.4 at % に相当するような比率で全量約 1.0 kg 用意し、これをボールミルで混合した。その後、バインダーとして 4 wt % ポリビニルアルコール水溶液を混合粉末に対し 6.6 wt % 添加して混合し、コールドプレスして成形体を得た。

【0045】

この成形体を、大気中 60 °C/h で昇温し 600 °C で 10 時間脱脂した。次いで、大気中で室温から 1300 °C まで 100 °C/h で昇温した後、1300 °C で 8 時間焼成し、その後室温まで 100 °C/h で冷却することで焼結体を得た。得られた焼結体は平面研削を施し、φ100 mm × 6 mm t のターゲットを得た。

30

【0046】

(成膜例)

4 インチカソードの DC マグネトロンスパッタ装置に各製造例のスパッタリングターゲット及び AZO スパッタリングターゲットをそれぞれ装着し、基板温度 250 °C、酸素分圧を 0～2.0 sccm で 0.5 sccm 刻みで変化させながら (0～6.6 × 10⁻³ Pa に相当)、透明導電膜を得た。

【0047】

このようにして得られた透明導電膜は、スパッタリングした透明導電膜用スパッタリングターゲットの組成と同一組成の酸化亜鉛系透明導電膜である。このような酸化亜鉛系透明導電膜の組成分析は、単膜を全量溶解し ICP で分析してもよい。また、膜自体が素子構成をなしている場合などは、必要に応じて FIB 等により該当する部分の断面を切り出し、SEM や TEM 等に付属している元素分析装置 (EDS や WDS、オージェ分析など) を用いても特定することが可能である。

40

【0048】

スパッタの条件は、以下の通りとし、厚さ 1200 Å の膜を得た。

ターゲット寸法 : φ = 100 mm、t = 6 mm

スパッタ方式 : DC マグネトロンスパッタ

50

排気装置 : ロータリーポンプ+クライオポンプ
 到達真空度 : 3×10^{-5} Pa 以下
 Ar 圧力 : 4.0×10^{-1} Pa
 酸素圧力 : $0 \sim 6.6 \times 10^{-3}$ Pa
 基板温度 : 250°C
 スパッタ電力 : 130W (電力密度 $1.6\text{W}/\text{cm}^2$)
 使用基板 : コーニング#1737 (液晶ディスプレイ用ガラス)
 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.8\text{mm}$

【0049】

酸素分圧を変化させて成膜した透明導電膜をそれぞれ $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ の大きさに切り出し、Van der Pauw 法によって (東陽テクニカ製, ホール係数測定装置 ResiTest 8300) 比抵抗をそれぞれ測定した。 10

【0050】

図1(b)に比較例であるアルミニウム (Al) を $2.4\text{at}\%$ ドープした ZnO (AZO) 膜の比抵抗の酸素分圧依存性を示す。このように比抵抗は酸素分圧が0の場合に比抵抗が最も低い。また、Ti を $2\text{at}\%$ および Ga を $1\text{at}\%$ ドープした ZnO 膜 (サンプル A24) の比抵抗の酸素分圧依存性を図1(a)に示す。サンプル A24 の酸素分圧依存性は、AZO 膜と同様な特性を示す。その他のサンプル組成における Ti Ga 系 ZnO 膜も全て同様な特性を示す。そこで、表1及び表2に示した特性値は、全て酸素分圧が0の時のデータとした。 20

【0051】

試験例1 (耐環境性試験)

酸素分圧が0で成膜した各透明導電膜を、それぞれ $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ の大きさに切り出し、まず比抵抗を Van der Pauw 法 (東陽テクニカ製, ホール係数測定装置 ResiTest 8300) によって測定し、その後恒温恒湿器内 (ESPEC 製 PR-2KP) に封入し、 60°C 90% RH 雰囲気中に 250 時間放置した後、再度比抵抗を測定し、放置前後における比抵抗の変化率を算出した。なお、恒温恒湿器内を昇降温させる際、温度と湿度をコントロールすることでサンプルが結露しないようにした。

この結果を表1及び表2に示す。

【0052】

この結果、チタン $1.1\text{at}\%$ 未満で且つガリウム $4.5\text{at}\%$ 未満の範囲のサンプル A1~A10 並びにガリウムが0%のサンプル A16、A22 では、比抵抗の変化率が7%を超えたが、それ以外の範囲のサンプルでは、変化率が7%以下であった。すなわち、表1のデータからはチタンが $1.2\text{at}\%$ 以上では比抵抗の変化率が7%以下となること明らかとなったが、比抵抗の変化率が7%以下となるのはチタンが $1.1\text{at}\%$ 以上、ガリウムが $4.5\text{at}\%$ 以上であることは表1、2に示した以外のデータの傾向で明らかとなった。 30

【0053】

図2には、耐環境性試験結果が7%以内のサンプルを○、7%を超えたサンプルを●で示す。 40

【0054】

試験例2 (比抵抗測定)

酸素分圧が0で成膜した各透明導電膜を、それぞれ $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ の大きさに切り出し、比抵抗を Van der Pauw 法 (東陽テクニカ製, ホール係数測定装置 ResiTest 8300) によって測定した。

この結果を表1及び表2に示す。

【0055】

この結果、ガリウムの含有量 y (at%) が、チタンの含有量 x (at%) で表される値 $(-2x + 10.4)$ 以下の範囲で且つチタンの含有量 x (at%) で表される値 $(-0.5x + 1.1)$ 以上の範囲にある透明導電膜で、比抵抗 $2.5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 以下と 50

なることがわかった。一方、この範囲を外れたサンプルでは、比抵抗が $2.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ より大きいことがわかった。なお、比抵抗 $2.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以下となるチタンの含有量 x (at %) で表される値 ($-2x + 10.4$) 以下となる範囲の境界が、ガリウムの含有量 y (at %) が、チタンの含有量 x (at %) で表される値 ($-0.5x + 1.1$) 以上の範囲であることは、表 1、2 に示した以外のデータを含めて総合的に判断した結果明らかになった。

【0056】

図 3 には、耐環境性試験結果が 7 % 以内のもので、比抵抗が $2.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以下のサンプルを□、比抵抗が $2.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ を超えるサンプルを■、耐環境性試験結果が 7 % を超えるサンプルを●で示す。

10

【0057】

また、特に、ガリウムの含有量 y (at %) が、チタンの含有量 x (at %) で表される値 ($-2.5x + 9.8$) 以下で且つ ($-0.5x + 1.1$) 以上の範囲のサンプルで比抵抗が $1.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以下になることがわかった。なお、比抵抗 $1.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以下となるチタンの含有量 x (at %) で表される値 ($-2x + 10.4$) 以下となる範囲の境界が、ガリウムの含有量 y (at %) が、チタンの含有量 x (at %) で表される値 ($-2.5x + 9.8$) 以下で且つ ($-0.5x + 1.1$) 以上の範囲であることは、表 1、2 に示した以外のデータを含めて総合的に判断した結果明らかになった。

【0058】

図 4 には、図 3 の中で比抵抗が $1.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以下になるサンプルを◇として示す。

20

【0059】

試験例 3 (ホール係数測定)

酸素分圧が 0 で成膜した各透明導電膜を切り出し、Van der Pauw 法によるホール係数測定 (東陽テクニカ製、ホール係数測定装置 ResiTest 8300) から、各膜のキャリア密度およびキャリア移動度をそれぞれ測定した。

この結果を表 1 及び表 2 に示す。

【0060】

この結果、ガリウムの含有量 y (at %) が、チタンの含有量 x (at %) で表される値 ($-x + 3.4$) 以下、($x - 0.9$) 以下、または ($-2.3x + 10.1$) 以上の範囲にあるサンプルでキャリア密度は $4.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下になることがわかった。一方、これを以外の範囲にあるサンプルではキャリア密度が $4.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ より大きいことがわかった。なお、キャリア密度が $4.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下となる範囲が、ガリウムの含有量 y (at %) が、チタンの含有量 x (at %) で表される値 ($-x + 3.4$) 以下、($x - 0.9$) 以下、または ($-2.3x + 10.1$) 以上の範囲であることは、表 1、2 に示した以外のデータを含めて総合的に判断した結果明らかになった。

30

【0061】

図 5 には、耐環境性試験結果が 7 % 以内のもので、キャリア密度が $4.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下のサンプルを△、キャリア密度が $4.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を超えるサンプルを▲、耐環境性試験結果が 7 % を超えたサンプルを●で示す。

40

【0062】

【表 1】

	Ti添加量 (at%)	Ga添加量 (at%)	耐環境性 試験結果 (%)	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	キャリア密 度 (cm^{-3})
A 1	0	2.5	52.4	7.9E-04	4.8E+20
A 2	0	3	45.7	8.3E-04	4.1E+20
A 3	0.1	3	30	8.4E-04	4.1E+20
A 4	0.5	1	9.8	1.7E-03	2.0E+20
A 5	1	0	8.1	8.7E-03	7.9E+19
A 6	1	0.5	8.1	3.3E-03	1.3E+20
A 7	1	1	7.9	1.4E-03	2.4E+20
A 8	1	2.5	7.2	9.1E-04	4.2E+20
A 9	1	3	7.4	8.2E-04	4.9E+20
A 1 0	1	4	7.1	7.2E-04	6.3E+20
A 1 1	1	4.5	6.0	7.1E-04	6.5E+20
A 1 2	1	6	4.6	7.9E-04	6.8E+20
A 1 3	1	7	4.3	1.5E-03	4.3E+20
A 1 4	1	8	4.0	2.5E-03	3.0E+20
A 1 5	1	8.5	3.8	4.0E-03	2.0E+20
A 1 6	1.2	0	7.9	7.9E-03	8.0E+19
A 1 7	1.2	1	6.8	1.2E-03	3.0E+20
A 1 8	1.2	2	7.0	9.9E-04	3.7E+20
A 1 9	1.5	0.5	7.0	1.1E-03	2.5E+20
A 2 0	1.5	1	6.9	1.1E-03	3.0E+20
A 2 1	1.5	3	6.9	1.2E-03	4.2E+20
A 2 2	2	0	7.2	4.2E-03	1.2E+20
A 2 3	2	0.5	6.8	1.0E-03	2.8E+20
A 2 4	2	1	6.5	8.5E-04	3.8E+20
A 2 5	2	1.5	6.2	8.7E-04	4.2E+20
A 2 6	2	2	5.4	9.9E-04	4.6E+20
A 2 7	2	4	4.8	1.3E-03	5.3E+20
A 2 8	2	5.5	3.7	2.1E-03	4.2E+20
A 2 9	2	6	3.6	2.5E-03	3.9E+20
A 3 0	2.5	1.5	5.7	1.1E-03	4.0E+20

【 0 0 6 3 】

【表 2】

	Ti添加量 (at%)	Ga添加量 (at%)	耐環境性 試験結果 (%)	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	キャリア密 度 (cm^{-3})
A 3 1	3	0.5	5.7	1.3E-03	3.3E+20
A 3 2	3	1	4.3	1.1E-03	3.6E+20
A 3 3	3	1.5	5.1	1.2E-03	3.8E+20
A 3 4	3	2	4.6	1.4E-03	3.8E+20
A 3 5	3	2.5	4.5	1.6E-03	4.1E+20
A 3 6	3	3	4.5	1.6E-03	4.3E+20
A 3 7	3	3.5	4.2	2.0E-03	3.8E+20
A 3 8	3	4	4.1	2.5E-03	3.5E+20
A 3 9	3	4.5	3.9	3.3E-03	2.9E+20
A 4 0	3	6	3.5	6.9E-03	2.0E+20
A 4 1	3.5	1.5	4.6	1.6E-03	3.5E+20
A 4 2	4	0.5	3.9	1.6E-03	2.9E+20
A 4 3	4	1.5	3.4	1.9E-03	3.1E+20
A 4 4	4	1	3.9	1.8E-03	2.9E+20
A 4 5	4	2	4.0	2.1E-03	3.2E+20
A 4 6	5	0.5	3.9	2.9E-03	2.3E+20
A 4 7	5	1	3.9	3.2E-03	2.2E+20
A 4 8	6	1	4.2	9.0E-03	1.3E+20
A 4 9	6	2	3.5	1.3E-02	1.2E+20
A 5 0	6	3	3.4	2.0E-02	1.0E+20

【図面の簡単な説明】

【0064】

【図 1】 図 1 は実施例及び比較例で成膜された膜の比抵抗の酸素分圧依存性を示すグラフである。

【図 2】 図 2 は、耐環境性試験の測定結果を示すグラフである。

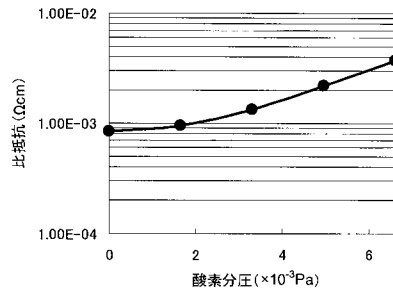
【図 3】 図 3 は、耐環境性試験及び比抵抗の測定結果を示すグラフである。

【図 4】 図 4 は、耐環境性試験及び比抵抗の測定結果を示すグラフである。

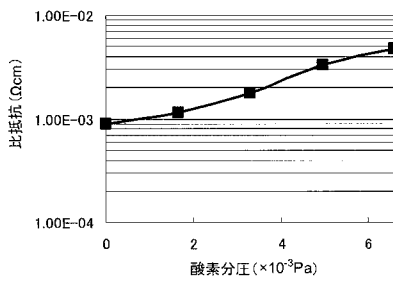
【図 5】 図 5 は、耐環境性試験及びキャリア密度の測定結果を示すグラフである。

【図 1】

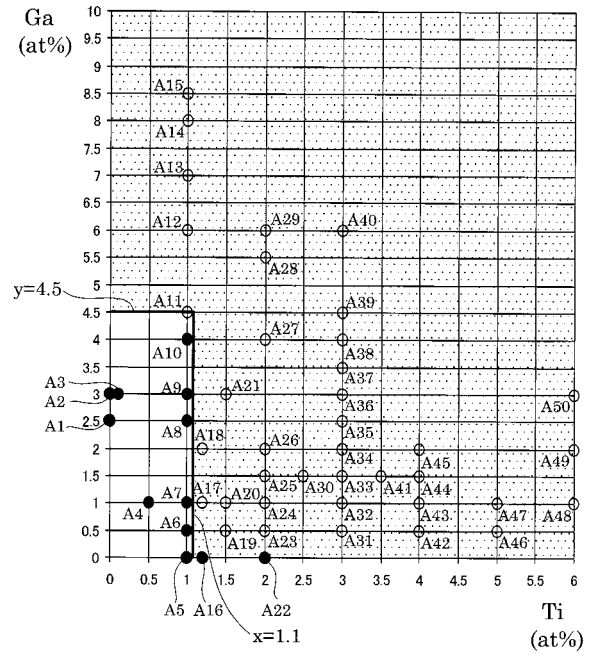
(a)



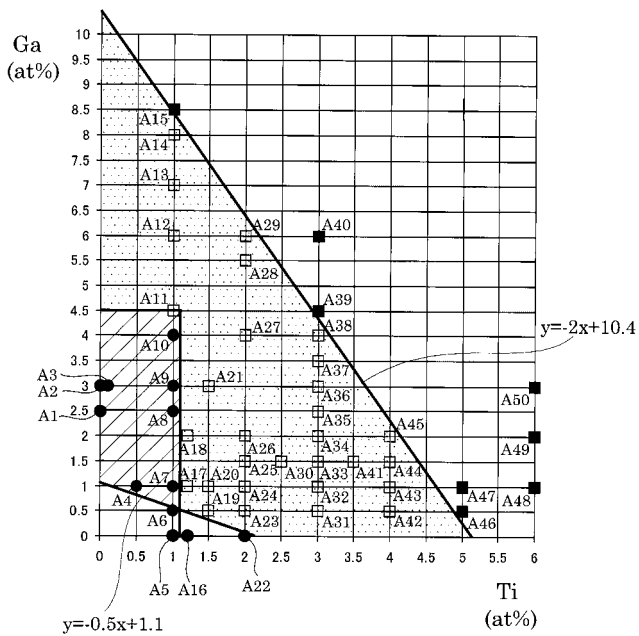
(b)



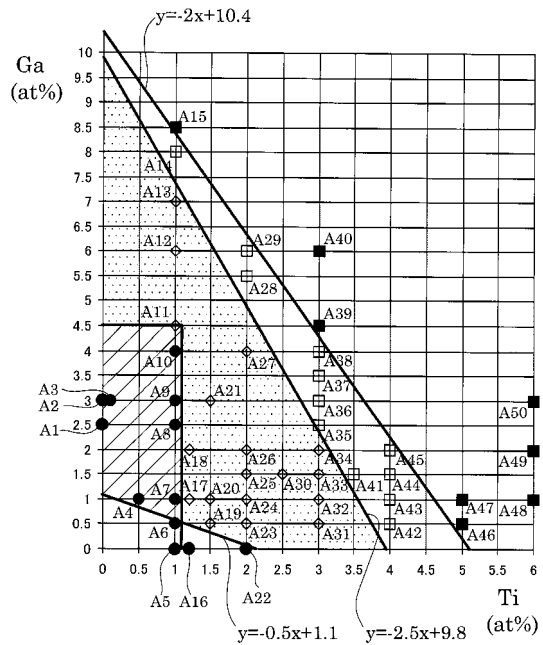
【図 2】



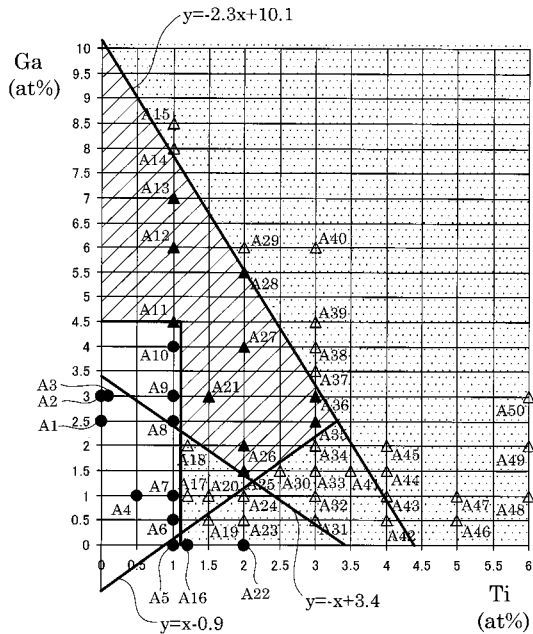
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【手続補正書】

【提出日】平成21年2月20日(2009.2.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化亜鉛を主成分とし、チタン（Ti）及びガリウム（Ga）の両元素を含有し、両元素がチタン1.1at%以上又はガリウム4.5at%以上の範囲で且つガリウムの含有量 y （at%）が、チタンの含有量 x （at%）で表される値 $(-2.5x + 9.8)$ 以下の範囲で且つチタンの含有量 x （at%）で表される値 $(-0.5x + 1.1)$ 以上の範囲で且つチタン又はガリウムが0（at%）の範囲を除く範囲にあることを特徴とする酸化亜鉛系スパッタリングターゲット又は酸化亜鉛系イオンプレーティング用ターゲット。

【請求項2】

請求項1記載の酸化亜鉛系スパッタリングターゲット又は酸化亜鉛系イオンプレーティング用ターゲットにおいて、ガリウムの含有量 y （at%）が、チタンの含有量 x （at%）で表される値 $(-x + 3.4)$ 以下、 $(x - 0.9)$ 以下の範囲にあることを特徴とする酸化亜鉛系スパッタリングターゲット又は酸化亜鉛系イオンプレーティング用ターゲット。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

前記課題を解決する本発明の第1の態様は、酸化亜鉛を主成分とし、チタン（Ti）及びガリウム（Ga）の両元素を含有し、両元素がチタン1.1at%以上又はガリウム4.5at%以上の範囲で且つガリウムの含有量y（at%）が、チタンの含有量x（at%）で表される値（ $-2.5x + 9.8$ ）以下の範囲で且つチタンの含有量x（at%）で表される値（ $-0.5x + 1.1$ ）以上の範囲で且つチタン又はガリウムが0（at%）の範囲を除く範囲にあることを特徴とする酸化亜鉛系スパッタリングターゲット又は酸化亜鉛系イオンプレーティング用ターゲットにある。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

かかる第1の態様では、チタン（Ti）及びガリウム（Ga）の両元素を所定範囲で含有することにより、耐環境性に優れた膜を形成することができ、膜の比抵抗がより小さく、電気導電性がより良好な酸化亜鉛系透明導電膜を形成できる酸化亜鉛系スパッタリングターゲット又は酸化亜鉛系イオンプレーティング用ターゲットとなる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

本発明の第2の態様は、第1の態様に記載の酸化亜鉛系スパッタリングターゲット又は酸化亜鉛系イオンプレーティング用ターゲットにおいて、ガリウムの含有量y（at%）が、チタンの含有量x（at%）で表される値（ $-x + 3.4$ ）以下、（ $x - 0.9$ ）以下の範囲にあることを特徴とする酸化亜鉛系スパッタリングターゲット又は酸化亜鉛系イオンプレーティング用ターゲットにある。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

かかる第2の態様では、チタン及びガリウムを所望範囲とすることにより、キャリア密度が特に小さくなり、近赤外領域に相当する長波長の光の透過性がより向上し、特に太陽電池用途に好適な膜を形成できる酸化亜鉛系スパッタリングターゲット又は酸化亜鉛系イオンプレーティング用ターゲットとなる。

フロントページの続き

(72)発明者 宮下 徳彦

埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内

(72)発明者 池田 真

埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内

F ターム(参考) 4G030 AA16 AA32 AA34 BA02 GA04 GA14 GA22 GA25 GA27

4K029 BA49 BC09 DC05 DC09