



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК  
*C23C 14/34* (2006.01)  
*C04B 35/01* (2006.01)

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21), (22) Заявка: 2008122925/02, 17.11.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
17.11.2006(30) Конвенционный приоритет:  
08.12.2005 JP 2005-354918

(43) Дата публикации заявки: 20.12.2009

(45) Опубликовано: 20.05.2010 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: JP 2000-195101 A, 14.07.2000. RU 2039846  
C1, 20.07.1995. RU 2019576 C1, 15.09.1994. JP  
10306367 A, 17.11.1998. JP 2005-219982 A,  
18.08.2005.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную  
фазу: 06.06.2008(86) Заявка РСТ:  
JP 2006/322944 (17.11.2006)(87) Публикация РСТ:  
WO 2007/066490 (14.06.2007)

Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городиский и  
Партнеры", А.В.Мицу

(72) Автор(ы):  
ОСАДА Кодзо (JP)(73) Патентообладатель(и):  
НИППОН МАЙНИНГ ЭНД МЕТАЛЗ КО.,  
ЛТД. (JP)**(54) ГАЛЛИЙОКСИД/ЦИНКОКСИДНАЯ РАСПЫЛЯЕМАЯ МИШЕНЬ, СПОСОБ  
ФОРМИРОВАНИЯ ПРОЗРАЧНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОЙ ПЛЕНКИ И ПРОЗРАЧНАЯ  
ЭЛЕКТРОПРОВОДНАЯ ПЛЕНКА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к галлийоксид-цинкоксидной распыляемой мишени для получения прозрачной электропроводной пленки. Высокоплотная галлийоксид-цинкоксидная спеченная распыляемая мишень для формирования прозрачной электропроводной пленки содержит  $20 \text{ млн}^{-1}$  по массе или более каждого из оксида циркония и оксида алюминия, при этом общее содержание таковых составляет менее чем 250

$\text{млн}^{-1}$ , а величина объемного сопротивления мишени составляет 3,0 мОм·см или менее. Прозрачная электропроводная пленка сформирована на стеклянном субстрате путем напыления с использованием галлийоксид-цинкоксидной мишени. Пленка содержит оксид циркония и оксид алюминия, количество каждого из которых составляет  $20 \text{ млн}^{-1}$  по массе или более, а общее содержание - менее чем  $250 \text{ млн}^{-1}$ . Способ формирования прозрачной электропроводной пленки

включает проведение напыления с использованием галлийоксид-цинкоксидной мишени. Получается прозрачная электропроводная пленка, способная

поддерживать предпочтительный коэффициент пропускания в оптической области и электрическую проводимость. 3 н. и 4 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 3 8 9 8 2 4 C 2

RU 2 3 8 9 8 2 4 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
*C23C 14/34* (2006.01)  
*C04B 35/01* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2008122925/02, 17.11.2006**

(24) Effective date for property rights:  
**17.11.2006**

(30) Priority:  
**08.12.2005 JP 2005-354918**

(43) Application published: **20.12.2009**

(45) Date of publication: **20.05.2010 Bull. 14**

(85) Commencement of national phase: **06.06.2008**

(86) PCT application:  
**JP 2006/322944 (17.11.2006)**

(87) PCT publication:  
**WO 2007/066490 (14.06.2007)**

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO  
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",  
A.V.Mitsu**

(72) Inventor(s):  
**OSADA Kodzo (JP)**

(73) Proprietor(s):  
**NIPPON MAJNING EhND METALZ KO., LTD.  
(JP)**

**(54) GALLIUM OXIDE/ZINC OXIDE SPUTTERING TARGET, METHOD OF FORMING TRANSPARENT ELECTRO-CONDUCTIVE FILM AND TRANSPARENT ELECTRO-CONDUCTIVE FILM**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: high density gallium oxide-zinc oxide sintered sputtering target for forming transparent electro-conductive film contains 20 mln<sup>-1</sup> by weight or more of each of oxides of zirconium and oxide of aluminium, at that common contents are less than 250 mln<sup>-1</sup>, also value of volume resistance of target is 3.0 mOhm cy or less. Transparent electro-conductive film is formed on glass substrate by means of sputtering with implementation of gallium oxide-zinc oxide target.

Film contains zirconium oxide and aluminium oxide, amount of each is 20 mln<sup>-1</sup> by weight or more, while common contents are less, than 250 mln<sup>-1</sup>. Method of forming transparent electro-conductive film includes sputtering with implementation of gallium oxide-zinc oxide target.

EFFECT: production of transparent electro-conductive film capable to maintain preferable coefficient of transmission in optic region and electric conductivity.

7 cl, 1 tbl, 10 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение касается галлийоксид( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )/цинкоксидной ( $\text{ZnO}$ ) распыляемой мишени (GZO-мишени) для получения прозрачной электропроводной пленки, способной поддерживать predetermined коэффициент пропускания в оптической области и электрическую проводимость. Далее оно касается способа формирования прозрачной электропроводной пленки с применением мишени и касается формируемой таким образом прозрачной электропроводной пленки.

Уровень техники

Общепринято, что в качестве прозрачной электропроводной пленки лучшей по прозрачности и электрической проводимости является ITO-пленка (то есть пленка из оксида индия, легированного оловом), которая широко применяется как прозрачный электрод (пленка) в устройствах отображения, таких как жидкокристаллический монитор и электролюминесцентный дисплей, а также в солнечных батареях. Тем не менее, ввиду высокой стоимости индия, который представляет собой главный компонент в ITO, существует проблема возрастания производственных затрат.

По вышеизложенным причинам предлагается использование GZO-пленки в качестве заменителя для ITO-пленки. Преимущество этой GZO-пленки состоит в ее невысокой стоимости, поскольку она представляет собой пленку из оксида цинка, в которой сочетание оксида галлия ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) и оксида цинка ( $\text{ZnO}$ ) представляет собой ее главный компонент. GZO-пленка известна неожиданным проявлением эффекта увеличения электрической проводимости, обусловленного кислородными дефектами в оксиде цинка ( $\text{ZnO}$ ), который является главным ее компонентом, и такая GZO-пленка может найти возрастающее применение, если такие характеристики пленки, как электрическая проводимость и оптическая прозрачность, смогут приблизительно сравниться с характеристиками ITO-пленки.

В качестве способа формирования GZO-пленки главным образом употребляется способ напыления и, в частности, напыление с постоянным током (DC), радиочастотное (RF) напыление или магнетронное напыление используются с точки зрения их удобства, простоты использования и стабильности пленки.

Формирование пленки, основанное на способе напыления, проводится путем физического столкновения положительно заряженных ионов, таких как ионы аргона (Ar), с мишенью, размещенной на отрицательном электроде, с использованием энергии такого столкновения для выноса материала, составляющего мишень, и наложения пленки, имеющей примерно такой же состав, как и материал мишени, на субстрате, расположенном на положительном электроде напротив мишени.

Технология нанесения покрытия, основанная на вышеназванном способе напыления, характеризуется способностью формировать от тонкой пленки с толщиной, измеряемой ангстремами, до толстой пленки толщиной в несколько десятков микрон, со стабильной скоростью осаждения при возможности регулирования времени обработки и мощности энергоснабжения.

Несколько предложений было выдвинуто в отношении спеченной распыляемой мишени для формирования такого рода GZO-пленки и формируемой таким образом прозрачной электропроводной пленки.

Например, Патентный Документ 1 предлагает как часть изобретения спеченную мишень из оксида цинка, которая не генерирует аномальный электрический разряд и способна формировать стабильную тонкую пленку. В Патентном Документе 1 спеченный прессованный порошковый брикет из  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  для мишени используется как часть материала мишени и оксид цинка, в который избирательно добавлены оксид

титана, оксид германия, оксид алюминия, оксид магния, оксид индия и оксид олова в количестве от 1 до 5 весовых процентов, применяется в качестве главного компонента.

Патентный Документ 2 предлагает спеченную распыляемую GZO-мишень, которая не генерирует аномальный электрический разряд и способна формировать стабильную тонкую пленку. В Патентном Документе 2 предлагается технология для повышения плотности путем тонкого диспергирования порошков оксида цинка и оксида галлия до зерен с размером частиц 1 мкм или меньше, регулирования температуры спекания от 1300 до 1550°C и выполнения спекания с одновременным введением кислорода.

Патентный Документ 3 предлагает спеченную распыляемую GZO-мишень с высоким коэффициентом пропускания и низкой величиной сопротивления, в которой возникновение аномального электрического разряда является редким в течение длительного периода времени. В Патентном Документе 3 предлагается спеченный прессованный порошковый брикет из оксида цинка (ZnO), к которому добавляется галлий (Ga) в количестве от 3 до 7 атомных процентов, и третий элемент, выбранный из алюминия (Al), бора (B), индия (In), германия (Ge), кремния (Si), олова (Sn) и титана (Ti), добавляется в количестве от 0,3 до 3 атомных процентов.

Патентный Документ 4 предлагает технологию проведения напыления в атмосфере газообразного водорода и инертного газа, чтобы предотвратить изменения электрических характеристик и оптических характеристик, обусловленные реакцией оксида цинка с влагой.

Вообще говоря, главная проблема в формировании GZO-пленки состоит в том, что мелкие выступы, называемые зернами, возникают в местах эрозии поверхности мишени вследствие распыления, крупные зерна (частицы) свободно перемещаются в распылительную камеру под воздействием аномального электрического разряда и дают брызги из-за этих зерен, и такие частицы прилипают к формируемой пленке и вызывают ухудшение ее качества. Далее вышеназванный аномальный электрический разряд вызывает неустойчивый плазменный разряд, и возникает проблема невозможности проведения стабильного осаждения.

Поэтому при формировании электропроводной пленки на субстрате необходимо периодически удалять зерна, возникающие на распыляемой мишени, что создает проблему значительного снижения производительности. Таким образом, есть потребность в мишени, которая не образует зерен и не проявляет эффекта аномального электрического разряда.

В частности, с недавних пор возникла тенденция увеличения размеров экрана дисплеев, и требуется осаждение на большой площади. Таким образом, в особенности требуется мишень, способная обеспечивать стабильное осаждение.

В вышеназванных Патентных Документах отмечается проблема аномального электрического разряда. Патентный Документ 1, описанный выше, предполагает, что оксид титана, оксид германия, оксид алюминия, оксид магния, оксид индия и оксид олова избирательно добавляются в количестве от 1 до 5 весовых процентов в качестве меры подавления такого аномального электрического разряда. Патентный Документ 3 предлагает добавлять третий элемент, выбранный из алюминия (Al), бора (B), индия (In), германия (Ge), кремния (Si), олова (Sn) и титана (Ti) в количестве от 0,3 до 3 атомных процентов.

Каждое изобретение из вышеназванных документов пытается предотвратить аномальный электрический разряд путем повышения плотности спеченного прессованного порошкового брикета и устранения раковин в спеченном

прессованном порошковом брикете. Тем не менее, даже при использовании этих добавочных материалов существует проблема того, что плотность спеченного изделия не может быть в достаточной мере повышена, и величина объемного (в объеме) сопротивления остается высокой.

5 Далее, хотя есть возможность усовершенствовать процесс производства мишени, усложненная производственная технология будет иметь результатом возрастание расходов. Кроме того, при попытках повысить плотность путем усовершенствования способа спекания или оборудования возникает проблема необходимости укрупнения  
10 производственного оборудования, и это не может рассматриваться как эффективный в промышленном отношении способ.

Кроме того, слабой стороной спеченной GZO-мишени является то, что в зависимости от условий спекания могут существенно меняться величина объемного сопротивления и плотность и утрачиваться стабильность, а композиционный состав  
15 может изменяться вследствие легкой реакции мишени с обжиговой формой или тому подобным во время спекания.

В целом при добавлении следовых количеств элементов или при изменении состава компонентов спеченного GZO-прессованного порошкового брикета есть возможность  
20 улучшить плотность мишени, предотвратить формирование зерен и подавить эффект аномального электрического разряда и образования частиц, и это могло бы быть простым и действенным способом. Тем не менее, поскольку изменение состава компонентов будет ухудшать величину объемного сопротивления мишени и не обязательно будет вносить вклад в улучшение плотности спеченного изделия,  
25 существует проблема того, что примеры, описанные в вышеназванных Патентных Документах, недостаточны в качестве средств преодоления традиционных проблем.

[Патентный Документ 1] Японская Выложенная Патентная Публикация №Н10-306367.

30 [Патентный Документ 2] Японская Выложенная Патентная Публикация №Н10-297964.

[Патентный Документ 3] Японская Выложенная Патентная Публикация №Н11-256320.

35 [Патентный Документ 4] Японская Выложенная Патентная Публикация №2002-363732.

#### Раскрытие изобретения

В свете вышеназванных проблем общеупотребительной технологии галлийоксид( $Ga_2O_3$ )/цинкоксидная (ZnO) распыляемая мишень (GZO-мишень) согласно  
40 настоящему изобретению улучшает электрическую проводимость и плотность путем добавления следовых количеств определенных элементов. Другими словами, настоящее изобретение представляет мишень, имеющую высокую плотность, низкое объемное сопротивление и минимальные отклонения композиционного состава путем усовершенствования состава компонентов, чтобы повысить спекаемость GZO-мишени.

45 Тем самым есть возможность получать мишень, способную подавлять формирование зерен и предотвращать генерирование аномального электрического разряда и частиц. Настоящее изобретение далее представляет способ формирования прозрачной электропроводной пленки с использованием мишени и формируемую  
50 таким способом прозрачную электропроводную пленку.

Основываясь на вышеизложенном, настоящее изобретение представляет:

1) Галлийоксид/цинкоксидную спеченную распыляемую мишень высокой плотности, содержащую  $20 \text{ млн}^{-1}$  по массе или больше каждого из оксида циркония и

оксида алюминия, в которой общее содержание таковых составляет менее чем  $250 \text{ млн}^{-1}$ ;

2) Галлийоксид/цинкоксидную спеченную распыляемую мишень высокой плотности согласно вышеприведенному абзацу 1), в которой концентрация галлия в оксиде цинка составляет от 1 до 7 мас.% в пересчете на оксид галлия;

3) Галлийоксид/цинкоксидную спеченную распыляемую мишень высокой плотности согласно вышеприведенным абзацу 1) или абзацу 2), в которой спеченная плотность составляет  $5,45 \text{ г/см}^3$  или больше; и

4) Галлийоксид/цинкоксидную спеченную распыляемую мишень высокой плотности согласно любому из вышеприведенных абзацев 1)-3), в которой величина объемного сопротивления мишени составляет  $3,0 \text{ мОм}\cdot\text{см}$  или менее.

Настоящее изобретение дополнительно представляет:

5) Способ формирования прозрачной электропроводной пленки для формирования тонкой пленки, состоящей из комбинации оксида галлия/оксида цинка, содержащей  $20 \text{ млн}^{-1}$  по массе или больше каждого из оксида циркония и оксида алюминия, в которой общее содержание таковых составляет менее чем  $250 \text{ млн}^{-1}$ , на субстрате путем выполнения распыления с использованием галлийоксид/цинкоксидной мишени, содержащей  $20 \text{ млн}^{-1}$  по массе или больше каждого из оксида циркония и оксида алюминия, в которой общее содержание таковых составляет менее чем  $250 \text{ млн}^{-1}$ ; и

6) Способ формирования прозрачной электропроводной пленки согласно вышеприведенному абзацу 5), в котором концентрация галлия в оксиде цинка составляет от 1 до 7 мас.% в пересчете на оксид галлия.

Настоящее изобретение далее представляет:

7) Прозрачную электропроводную пленку, превосходную по электрической проводимости, состоящую из оксида галлия/оксида цинка, в которой галлийоксид/цинкоксидная прозрачная электропроводная пленка, сформированная на субстрате путем распыления, содержит  $20 \text{ млн}^{-1}$  по массе или больше каждого из оксида циркония и оксида алюминия, и общее содержание таковых составляет менее чем  $250 \text{ млн}^{-1}$ ;

и

8) Прозрачную электропроводную пленку, превосходную по электрической проводимости, согласно вышеприведенному абзацу 7), в которой концентрация галлия в оксиде цинка составляет от 1 до 7 мас.% в пересчете на оксид галлия.

Галлийоксид( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )/цинкоксидная ( $\text{ZnO}$ ) распыляемая мишень (GZO-мишень) согласно настоящему изобретению содержит  $20 \text{ млн}^{-1}$  по массе или больше каждого из оксида циркония и оксида алюминия, и общее содержание таковых составляет менее чем  $250 \text{ млн}^{-1}$ . Тем самым есть возможность получать мишень, имеющую высокую плотность, низкое объемное сопротивление и минимальное отклонение от композиционного состава путем повышения спекаемости GZO-мишени. Кроме того, она обеспечивает стабильное осаждение GZO-пленки путем распыления с использованием этой мишени. В результате настоящее изобретение достигает прекрасного эффекта, будучи в состоянии получать мишень, которая подавляет образование зерен в ходе осаждения распылением, сокращает аномальный электрический разряд в течение длительного периода времени и предотвращает генерирование частиц.

Далее в результате применения вышеназванной мишени настоящее изобретение достигает значительного эффекта в обеспечении возможности формировать

прозрачную электропроводную пленку, имеющую высокий коэффициент пропускания и низкую величину сопротивления, и представляет формируемую таким образом прозрачную электропроводную пленку.

Осуществление изобретения

5 Вообще говоря, электрическая проводимость прозрачной электропроводной пленки представляется как удельное поверхностное сопротивление слоя (измеряется в Ом/квадрат), и обычно требуется поверхностное удельное сопротивление слоя приблизительно 5 Ом/квадрат. В описанном выше применении для экрана жидкокристаллического монитора требуются более высокое разрешение жидкокристаллического экрана и более низкое поверхностное удельное сопротивление слоя. Поверхностное удельное сопротивление слоя представляется как величина, получаемая делением удельного сопротивления на толщину прозрачной электропроводной пленки.

15 Поверхностная удельная электрическая проводимость прозрачной электропроводной пленки представляется как произведение удельной электрической проводимости (обратной удельному сопротивлению) на толщину пленки, и эта удельная электрическая проводимость  $\sigma$  ( $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) представляется как произведение величины заряда  $e$  (в Кулонах) носителя (электронной дырки или электрона), содержащегося в пленке, на подвижность заряда  $\mu$  ( $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$ ) и концентрацию носителя  $n$  ( $\text{см}^{-3}$ ) ( $\sigma(\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1})=e\cdot\mu\cdot n$ ).

25 Поэтому, чтобы улучшить удельную электрическую проводимость прозрачной электропроводной пленки и снизить удельное сопротивление (также называемое как удельное электрическое сопротивление) и удельное поверхностное сопротивление слоя, необходимо увеличить подвижность носителя  $\mu$  ( $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$ ) и/или концентрацию носителя  $n$  ( $\text{см}^{-3}$ ).

30 Галлийоксид/цинкоксидная спеченная распыляемая мишень согласно настоящему изобретению превосходна в качестве мишени для формирования прозрачной электропроводной пленки, имеющей такие характеристики пленки. Желательно, чтобы содержание галлия в оксиде цинка составляло от 1 до 7 мас.% в пересчете на оксид галлия.

35 Фактором, который влияет на характеристики пленки в ходе распыления, является описанная выше плотность мишени. Чем выше плотность мишени, тем меньше образование зерен. Кроме того, генерирование аномального электрического разряда и частиц может быть подавлено в течение длительного периода времени и может быть получена пленка со стабильными и предпочтительными характеристиками распыления.

40 В то же время, поскольку величина объемного сопротивления мишени непосредственно отражается на электрическом удельном сопротивлении прозрачной электропроводной пленки, необходимо подавлять повышение величины объемного сопротивления в такой степени, насколько это возможно.

45 Было выяснено, что в качестве легирующих добавок, применимых для достижения высокой степени уплотнения галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишени, согласно настоящему изобретению в наибольшей мере эффективны оксид циркония ( $\text{ZrO}_2$ ) и оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). GZO-мишень согласно настоящему изобретению содержит  $20 \text{ млн}^{-1}$  по массе или более каждого из оксида циркония ( $\text{ZrO}_2$ ) и оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), и общее содержание таковых составляет менее чем  $250 \text{ млн}^{-1}$ .

Далее оксид циркония и оксид алюминия имеют характерную особенность растворяться в GZO и поддерживать величину объемного сопротивления на низких уровнях, как описывается далее. Добавление таких оксида циркония и оксида алюминия является наиболее важным аспектом настоящего изобретения.

5 Если оксид циркония и оксид алюминия составляют соответственно менее чем 20 млн<sup>-1</sup> по массе, становится невозможным достичь высокой степени уплотнения мишени. Поэтому оксид циркония и оксид алюминия соответственно добавляются в количестве 20 млн<sup>-1</sup> по массе или более. В то же время, если общее содержание оксида циркония и оксида алюминия превышает 250 млн<sup>-1</sup> по массе, плотность будет ухудшаться, и величина объемного сопротивления будет повышаться. Избыточное добавление оксида циркония и оксида алюминия также будет создавать проблему растрескивания мишени. Поэтому необходимо поддерживать общее содержание оксида циркония и оксида алюминия на уровне 250 млн<sup>-1</sup> по массе или менее.

10 Далее спеченная плотность высокоплотной галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишени согласно настоящему изобретению может быть доведена до значения 5,45 г/см<sup>3</sup> или выше, и даже 5,50 г/см<sup>3</sup> или выше, в зависимости от условий спекания.

20 Более того, величина объемного сопротивления высокоплотной галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишени согласно настоящему изобретению может быть доведена до значения 3,0 МОм·см или менее. Общеупотребительная галлийоксид/цинкоксидная спеченная распыляемая мишень не в состоянии одновременно достичь высокой степени уплотнения, где спеченная плотность составляет 5,55 г/см<sup>3</sup> или выше, и величины объемного сопротивления 3,0 МОм·см или менее.

30 Поскольку величина объемного сопротивления мишени непосредственно отражается на электрическом удельном сопротивлении прозрачной электропроводной пленки, возможно получение галлийоксид/цинкоксидной прозрачной электропроводной пленки, которая содержит от 1 до 7 мас.% оксида галлия и превосходит по удельной электрической проводимости и оптической прозрачности.

35 Нет каких-то конкретных ограничений относительно способа приготовления GZO-мишени согласно настоящему изобретению и готовят порошок с предписанным количеством (от 1 до 7 мас.%) порошкообразного оксида галлия (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), в котором общее содержание следовых количеств порошкообразного оксида циркония (ZrO<sub>2</sub>) и следовых количеств порошкообразного оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) составляет от 20 до 40 менее чем 250 млн<sup>-1</sup> по массе, и остальное количество составляет порошкообразный оксид цинка (ZnO).

45 Вообще говоря, чтобы улучшить плотность мишени, было бы предпочтительным, чтобы порошок перед формованием был измельченным настолько тонко, насколько возможно. Тем не менее, в настоящем изобретении, поскольку вышеназванный оксид циркония (двуокись циркония) используется как легирующая присадка, добавляемая к GZO, оксид циркония может быть применен как среда для приготовления порошка. Другими словами, для приготовления порошка могут быть применены гранулы из двуокиси циркония или резервуар, облицованный двуокисью циркония, и есть 50 преимущество в том, что среда для измельчения в порошок сама по себе не становится источником загрязнения (источником засорения).

Тем самым, есть существенное преимущество в том, что уровень измельчения в порошок может быть улучшен, и может быть получена распыляемая мишень,

имеющая более высокую чистоту и более высокую плотность по сравнению с общеупотребительной технологией.

Например, смешанная порошковая суспензия, имеющая зернистость со средним размером 0,8 мкм, может быть получена при выполнении смешения и измельчения в порошок с использованием мельницы тонкого помола. Эта суспензия гранулируется для получения сферически гранулированного порошка. Далее гранулированный порошок может быть подвергнут прессованию в пресс-форме, и далее подвергнут СІР (холодному изостатическому прессованию). Затем этот прессованный порошковый брикет подвергается спеканию в кислородной атмосфере при температуре от 1000 до 1600°C в течение приблизительно от 1 до 5 часов с образованием спеченной прессовки.

Между прочим, условия спекания могут быть произвольно изменены, и способ приготовления порошка может отличаться от вышеописанного способа. Конкретного ограничения в этом отношении нет. Соответственно этому возможно достижение спеченной плотности 5,45 г/см<sup>3</sup> или выше, и даже 5,50 г/см<sup>3</sup> или выше путем подбора температуры спекания.

Эту спеченную прессовку подвергают размалыванию и фракционированию и перерабатывают в распыляемую мишень предписанной формы. Тем самым получается галлийоксид/цинкоксидная спеченная распыляемая мишень, содержащая от 1 до 7 мас.% оксида галлия.

Затем спеченную распыляемую мишень используют для выполнения напыления с постоянным током (DC), радиочастотного (RF) напыления или магнетронного напыления на стеклянный субстрат, чтобы сформировать прозрачную электродную пленку. Хотя в качестве субстрата обычно применяется оптически прозрачное стекло, нет конкретного ограничения для изготовления субстрата из стекла.

Поскольку галлийоксид/цинкоксидная спеченная мишень имеет электрическую проводимость, она может быть легко подвергнута осаждению с использованием напыления с постоянным током (DC). Поэтому является предпочтительным применение напыления с постоянным током (DC) для выполнения осаждения, поскольку таковое является простым, высоконадежным и наиболее стабильным. Показательные примеры условий напыления с постоянным током (DC) показаны ниже.

Условия напыления могут быть произвольно изменены.

Газ для напыления: аргон (Ar): от 90 до 100%, кислород (O<sub>2</sub>): от 0 до 10%

Давление газа для напыления: от 0,1 до 5 Па

Электрическая энергия: от 0,2 до 6 Вт/см<sup>2</sup>

Скорость осаждения: приблизительно от 100 до 300 Å/мин

Температура субстрата: от комнатной температуры до 300°C

[Примеры]

Теперь разъясняются примеры настоящего изобретения. Следует отметить, что эти примеры являются исключительно иллюстративными, и настоящее изобретение никоим образом не должно ограничиваться таковыми. Другими словами, настоящее изобретение должно быть ограничено только рамками сего и должно включать разнообразные модификации, иные, чем Примеры этого изобретения.

(Пример 1)

Порошкообразный оксид циркония (ZrO<sub>2</sub>), имеющий средний размер зерен 1 мкм или менее, отвешивали в количестве 50 млн<sup>-1</sup> по массе, порошкообразный оксид алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), имеющий средний размер зерен 1 мкм или менее, отвешивали в

количестве  $20 \text{ млн}^{-1}$  по массе, и эти порошки далее отвешивали так, чтобы количество оксида галлия ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) составляло 5 мас.%, и остальное количество составлял оксид цинка ( $\text{ZnO}$ ).

Эти порошки были смешаны и измельчены в мельнице тонкого помола с шариками или бусинками из оксида циркония ( $\text{ZrO}_2$ ) в качестве среды для измельчения в порошок для получения смешанной порошковой суспензии, имеющей зернистость со средним размером частиц 0,8 мкм.

Эту суспензию гранулировали для получения сферически гранулированного порошка. Гранулированный порошок подвергали прессованию в пресс-форме и далее подвергали ИСР (холодному изостатическому прессованию). Полученный прессованный брикет спекали в атмосфере при температурах 1450 и 1500°C в течение 5 часов, соответственно, для получения спеченной прессовки. Спеченную прессовку размалывали и фракционировали, и она была переработана в распыляемую мишень предписанной формы.

Были измерены плотность и величина объемного сопротивления полученной спеченной мишени. Результаты показаны в Таблице. Оксид циркония ( $\text{ZrO}_2$ ) и оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), содержащиеся в мишени, были определены измерением количества циркония и алюминия методом ИСР (методом спектрометрии с индуктивно связанной плазмой), чтобы рассчитать приведенное количество оксида циркония ( $\text{ZrO}_2$ ) относительно общего количества мишени. Количество оксида циркония ( $\text{ZrO}_2$ ), содержащегося в мишени, было приблизительно таким же, как количество добавки перед спеканием.

Плотность мишени была определена по методу Архимеда. Далее величина объемного сопротивления была получена измерениями в пяти наугад выбранных точках на всей зеркально отполированной мишени, и было использовано измерение такой величины с применением четырехзондового метода в положении на глубине 2 мм от поверхности в плоскости сечения мишени с усреднением этой величины.

Спекание при 1500°C

Пример	Содержание $\text{ZrO}_2$ , млн <sup>-1</sup>	Содержание $\text{Al}_2\text{O}_3$ , млн <sup>-1</sup>	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Объемное сопротивление, МОм·см	Масштаб заполнения зерен %	Подсчет аномального электрического разряда (спустя 10 часов)
1	50	20	5,55	2,32	0,377	222
2	100	20	5,57	2,23	0,325	202
3	20	50	5,55	2,26	0,389	231
4	20	100	5,55	2,26	0,380	224
5	50	100	5,55	2,25	0,372	218
6	100	50	5,58	2,21	0,293	187
7	100	100	5,56	2,29	0,358	217
8	20	200	5,55	2,40	0,374	220
9	200	20	5,60	2,11	0,228	156
10	50	180	5,55	2,41	0,388	231
Сравнительный 1	0	0	5,52	3,00	0,420	250
Сравнительный 2	200	50	5,48	2,32	0,631	350
Сравнительный 3	50	1000	5,47	2,70	0,665	367

Спекание при 1450°C

Пример	Содержание ZrO <sub>2</sub> , млн <sup>-1</sup>	Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , млн <sup>-1</sup>	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Объемное сопротивление, МОм·см	Масштаб заполнения зерен, %	Подсчет аномального электрического разряда (спустя 10 час)
1	50	20	5,45	2,57	0,731	398
2	100	20	5,47	2,73	0,665	368
3	20	50	5,46	2,60	0,698	383
4	20	100	5,42	2,57	0,831	445
5	50	100	5,49	2,41	0,598	335
6	100	50	5,45	2,50	0,731	398
7	100	100	5,47	2,51	0,665	367
8	20	200	5,44	2,68	0,765	414
9	200	20	5,49	2,35	0,598	335
10	50	180	5,43	2,64	0,798	430
Сравнительный 1	0	0	5,39	3,17	0,925	483
Сравнительный 2	200	50	5,35	2,94	1,068	557
Сравнительный 3	50	1000	5,36	3,25	1,034	542

Как показано в Таблице, проявляется тенденция к возрастанию плотности и снижению величины объемного сопротивления по мере повышения температуры спекания от 1450 до 1500°C.

Тем не менее, когда температура спекания растет, материал начинает испаряться (улетучиваться), и существует возможность, что будет возникать отклонение в составе, так как количество испаренного материала варьирует в зависимости от компонента, составляющего мишень. В частности, оксид цинка частично испаряется с поверхности мишени, и это становится все более заметным по мере повышения температуры.

Необходимо удалять слой, подвергшийся изменению состава. Если слои, на поверхности которых имеет место изменение композиционного состава, увеличиваются вследствие спекания при высоких температурах, возникает проблема увеличения количества материала, который должен быть срезан, и это вызывает снижение выхода пригодных изделий. Тем самым, если возможно, желательно выполнять спекание при более низкой температуре.

Поэтому, хотя спекание при низкой температуре является желательным, оно все-таки будет иметь результатом низкую плотность и высокое объемное сопротивление, и тем самым было бы идеальным решением найти приемлемый компромисс между ними и подобрать температуру согласно требуемым условиям плотности и объемного сопротивления в мишени.

Таблица показывает пример спекания при 1450°C, и высокоплотная галлийоксид/цинкоксидная спеченная распыляемая мишень Примера 1, в которой были добавлены 50 млн<sup>-1</sup> по массе оксида циркония и 20 млн<sup>-1</sup> по массе оксида алюминия, обнаружила существенные улучшения плотности и величины объемного сопротивления по сравнению с галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишенью без добавления ZrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Сравнительный Пример 1, описанный ниже). Другими словами, мишень Примера 1 имела плотность 5,45 г/см<sup>3</sup> и величину объемного сопротивления 2,57 МОм·см, и, очевидно, что были получены предпочтительные высокая плотность и низкая величина объемного сопротивления.

Подобным образом, как показано в Таблице, в случае спекания при температуре 1500°C, высокоплотная галлийоксид/цинкоксидная спеченная распыляемая мишень Примера 1, в которой были добавлены 50 млн<sup>-1</sup> по массе оксида циркония и 20 млн<sup>-1</sup> по массе оксида алюминия, проявила существенные улучшения плотности и величины объемного сопротивления по сравнению с галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишенью без добавления ZrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Сравнительный Пример 1, описанный ниже).

Другими словами, мишень Примера 1 имела плотность 5,55 г/см<sup>3</sup> и величину объемного сопротивления 2,32 мОм·см, и, очевидно, что были получены предпочтительные высокая плотность и низкая величина объемного сопротивления.

5 Затем распыляемая мишень была использована для выполнения напыления с постоянным током (DC) на стеклянный субстрат при следующих условиях, были измерены и наблюдались формирование (коэффициент заполнения) зерен и аномальный электрический разряд. Формирование (коэффициент заполнения) зерен было измерено в расчете на поверхностное измерение через 1 час после начала  
10 напыления, и аномальный электрический разряд был измерен в расчете на аномальный электрический разряд через 10 часов после напыления. Условия напыления показаны ниже.

Газ для напыления: аргон (Ar) (100%)

15 Давление газа для напыления: 0,6 Па

Электрическая энергия: 1500 Вт

Скорость осаждения: 120 Å/мин

В результате коэффициент заполнения зерен был низким при 0,731% в случае спекания при 1450°C, и коэффициент заполнения зерен был также низким при 0,377% в  
20 случае спекания при 1500°C. Когда наблюдалось количество аномальных электрических разрядов, которые происходили через 10 часов после напыления, подсчет показал 398 раз в случае спекания при температуре 1450°C и 222 раза в случае спекания при температуре 1500°C. Было подтверждено, что количество аномальных  
25 электрических разрядов было меньшим по сравнению со Сравнительным Примером, описанным ниже.

Далее были испытаны удельное электрическое сопротивление (Ом·см) осажденного материала и характеристики пленки в отношении коэффициента пропускания в процентах при длине волны 550 нм, но таковые были сравнимыми со стандартной ИТО-  
30 пленкой, и проявили предпочтительный коэффициент пропускания в оптической области и высокую удельную электрическую проводимость. В вышеприведенном Примере, хотя ситуация была показана на образце галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишени, в которой добавленное количество Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляло 5 мас.% те же эффекты могут быть получены, пока оксид галлия  
35 добавляется в количестве, варьирующем от 1 до 7 мас.%

(Примеры 2-10)

Что касается Примеров 2-10, те же компоненты, как в Примере 1, были подвергнуты спеканию при тех же условиях, как в Примере 1, с изменением  
40 соотношения компонентов, и были измерены плотность и величина объемного сопротивления. В дополнение, были также измерены коэффициент заполнения зерен и количество аномальных электрических разрядов при приготовлении мишени и выполнении напыления с использованием этой мишени. Способ приготовления мишени и различные измерительные методы являются такими же, как использованные  
45 в Примере 1. Результаты также показаны в Таблице.

(Оценка Результатов Примера 2)

Как показано в Таблице, с высокоплотной галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишенью Примера 2, в которой были добавлены 100 млн<sup>-1</sup> по массе  
50 оксида циркония и 20 млн<sup>-1</sup> по массе оксида алюминия (в этой связи, количество добавленного оксида галлия (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) составляло 5 мас.%, и остальное количество приходилось на оксид цинка (ZnO), так же, как в Примере 1, и это описание опущено в изложении нижеследующих Примеров), плотность и величина объемного

сопротивления были существенно улучшены, когда спекание проводилось при температуре 1450°C. Другими словами, мишень Примера 2 имела плотность 5,47 г/см<sup>3</sup> и величину объемного сопротивления 2,73 мОм·см, и, очевидно, что были получены даже более предпочтительные высокая плотность и низкая величина объемного сопротивления.

Когда спекание проводилось при температуре 1500°C, мишень Примера 2 имела плотность 5,57 г/см<sup>3</sup> и величину объемного сопротивления 2,23 мОм·см, и, очевидно, что были получены даже более предпочтительные высокая плотность и низкая величина объемного сопротивления.

Затем эта распыляемая мишень была использована для выполнения напыления с постоянным током (DC) на стеклянный субстрат при вышеуказанных условиях, и были измерены и наблюдались формирование (коэффициент заполнения) зерен и аномальный электрический разряд.

В результате коэффициент заполнения зерен был низким при 0,665% в случае спекания при 1450°C, и коэффициент заполнения зерен был также низким при 0,325% в случае спекания при 1500°C. Когда наблюдалось количество аномальных электрических разрядов, которые происходили через 10 часов после напыления, подсчет показал 368 раз в случае спекания при температуре 1450°C и 202 раза в случае спекания при температуре 1500°C, и оно было существенно снижено.

Как описано выше, было подтверждено, что спеченная мишень Примера 2 представляет собой предпочтительную мишень, в которой коэффициент заполнения зерен и количество аномальных электрических разрядов были более низкими по сравнению со Сравнительными Примерами, описанными позже.

Далее были испытаны удельное электрическое сопротивление (Ом·см) осажденного материала и характеристики пленки в отношении коэффициента пропускания в процентах при длине волны 550 нм, но таковые были сравнимыми со стандартной ИТО-пленкой и проявили предпочтительный коэффициент пропускания в оптической области и высокую удельную электрическую проводимость. В вышеприведенном Примере, хотя ситуация была показана на образце галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишени, в которой добавленное количество Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляло 5 мас.%, те же эффекты могут быть получены, пока оксид галлия добавляется в количестве, варьирующем от 1 до 7 мас.%.

#### (Оценка Результатов Примера 3)

Как показано в Таблице, с высокоплотной галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишенью Примера 3, в которой были добавлены 20 млн<sup>-1</sup> по массе оксида циркония и 50 млн<sup>-1</sup> по массе оксида алюминия, плотность и величина объемного сопротивления были существенно улучшены, когда спекание проводилось при температуре 1450°C. Другими словами, мишень Примера 3 имела плотность 5,46 г/см<sup>3</sup> и величину объемного сопротивления 2,60 мОм·см, и, очевидно, что были получены предпочтительные высокая плотность и низкая величина объемного сопротивления.

Когда спекание проводилось при температуре 1500°C, мишень Примера 3 имела плотность 5,55 г/см<sup>3</sup> и величину объемного сопротивления 2,26 мОм·см, и, очевидно, что были получены даже более предпочтительные высокая плотность и низкая величина объемного сопротивления.

Затем эта распыляемая мишень была использована для выполнения напыления с постоянным током (DC) на стеклянный субстрат при вышеуказанных условиях, и

были измерены и наблюдались формирование (коэффициент заполнения) зерен и аномальный электрический разряд.

В результате коэффициент заполнения зерен был низким при 0,698% в случае спекания при 1450°C, и коэффициент заполнения зерен был также низким при 0,389% в случае спекания при 1500°C. Когда наблюдалось количество аномальных электрических разрядов, которые происходили через 10 часов после напыления, подсчет показал 383 раза в случае спекания при температуре 1450°C и 231 раз в случае спекания при температуре 1500°C, и оно было существенно снижено.

Как описано выше, было подтверждено, что спеченная мишень Примера 3 представляет собой предпочтительную мишень, в которой коэффициент заполнения зерен и количество аномальных электрических разрядов были более низкими по сравнению со Сравнительными Примерами, описанными позже.

Далее были испытаны удельное электрическое сопротивление (Ом·см) осажденного материала и характеристики пленки в отношении коэффициента пропускания в процентах при длине волны 550 нм, но таковые были сравнимыми со стандартной ИТО-пленкой и проявили предпочтительный коэффициент пропускания в оптической области и высокую удельную электрическую проводимость. В вышеприведенном Примере, хотя ситуация была показана на образце галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишени, в которой добавленное количество Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляло 5 мас.%, те же эффекты могут быть получены, пока оксид галлия добавляется в количестве, варьирующем от 1 до 7 мас.%.

(Оценка Результатов Примера 4)

Как показано в Таблице, с высокоплотной галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишенью Примера 4, в которой были добавлены 20 млн<sup>-1</sup> по массе оксида циркония и 100 млн<sup>-1</sup> по массе оксида алюминия, плотность и величина объемного сопротивления были существенно улучшены, когда спекание проводилось при температуре 1450°C. Другими словами, мишень Примера 4 имела плотность 5,42 г/см<sup>3</sup> и величину объемного сопротивления 2,57 мОм·см, и, очевидно, что были получены предпочтительные высокая плотность и низкая величина объемного сопротивления.

Когда спекание проводилось при температуре 1500°C, мишень Примера 4 имела плотность 5,55 г/см<sup>3</sup> и величину объемного сопротивления 2,26 мОм·см, и, очевидно, что были получены даже более предпочтительные высокая плотность и низкая величина объемного сопротивления.

Затем эта распыляемая мишень была использована для выполнения напыления с постоянным током (DC) на стеклянный субстрат при вышеуказанных условиях, были измерены и наблюдались формирование (коэффициент заполнения) зерен и аномальный электрический разряд.

В результате коэффициент заполнения зерен был низким при 0,831% в случае спекания при 1450°C, и коэффициент заполнения зерен был также низким при 0,380% в случае спекания при 1500°C. Когда наблюдалось количество аномальных электрических разрядов, которые происходили через 10 часов после напыления, подсчет показал 445 раз в случае спекания при температуре 1450°C и 224 раза в случае спекания при температуре 1500°C, и оно было существенно снижено.

Как описано выше, было подтверждено, что спеченная мишень Примера 4 представляет собой предпочтительную мишень, в которой коэффициент заполнения зерен и количество аномальных электрических разрядов были более низкими по сравнению со Сравнительными Примерами, описанными позже.

Далее были испытаны удельное электрическое сопротивление (Ом·см) осажденного материала и характеристики пленки в отношении коэффициента пропускания в процентах при длине волны 550 нм, но таковые были сравнимыми со стандартной ИТО-пленкой, и проявили предпочтительный коэффициент пропускания в оптической области и высокую удельную электрическую проводимость. В вышеприведенном Примере, хотя ситуация была показана на образце галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишени, в которой добавленное количество Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляло 5 мас.%, те же эффекты могут быть получены, пока оксид галлия добавляется в количестве, варьирующем от 1 до 7 мас.%.

(Оценка Результатов Примера 5)

Как показано в Таблице, с высокоплотной галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишенью Примера 5, в которой были добавлены 50 млн<sup>-1</sup> по массе оксида циркония и 100 млн<sup>-1</sup> по массе оксида алюминия, плотность и величина объемного сопротивления были существенно улучшены, когда спекание проводилось при температуре 1450°C. Другими словами, мишень Примера 5 имела плотность 5,49 г/см<sup>3</sup> и величину объемного сопротивления 2,41 мОм·см, и, очевидно, что были получены предпочтительные высокая плотность и низкая величина объемного сопротивления.

Когда спекание проводилось при температуре 1500°C, мишень Примера 5 имела плотность 5,55 г/см<sup>3</sup> и величину объемного сопротивления 2,25 мОм·см, и, очевидно, что были получены даже более предпочтительные высокая плотность и низкая величина объемного сопротивления.

Затем эта распыляемая мишень была использована для выполнения напыления с постоянным током (DC) на стеклянный субстрат при вышеуказанных условиях, и были измерены и наблюдались формирование (коэффициент заполнения) зерен и аномальный электрический разряд.

В результате коэффициент заполнения зерен был низким при 0,598% в случае спекания при 1450°C, и коэффициент заполнения зерен был также низким при 0,372% в случае спекания при 1500°C. Когда наблюдалось количество аномальных электрических разрядов, которые происходили через 10 часов после напыления, подсчет показал 335 раз в случае спекания при температуре 1450°C и 218 раз в случае спекания при температуре 1500°C, и оно было существенно снижено.

Как описано выше, было подтверждено, что спеченная мишень Примера 5 представляет собой предпочтительную мишень, в которой коэффициент заполнения зерен и количество аномальных электрических разрядов были более низкими по сравнению со Сравнительными Примерами, описанными позже.

Далее были испытаны удельное электрическое сопротивление (Ом·см) осажденного материала и характеристики пленки в отношении коэффициента пропускания в процентах при длине волны 550 нм, но таковые были сравнимыми со стандартной ИТО-пленкой, проявили предпочтительный коэффициент пропускания в оптической области и высокую удельную электрическую проводимость. В вышеприведенном Примере, хотя ситуация была показана на образце галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишени, в которой добавленное количество Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляло 5 мас.%, те же эффекты могут быть получены, пока оксид галлия добавляется в количестве, варьирующем от 1 до 7 мас.%.

(Оценка Результатов Примера 6)

Как показано в Таблице, с высокоплотной галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишенью Примера 6, в которой были добавлены 100 млн<sup>-1</sup> по массе

оксида циркония и  $50 \text{ млн}^{-1}$  по массе оксида алюминия, плотность и величина объемного сопротивления были существенно улучшены, когда спекание проводилось при температуре  $1450^\circ\text{C}$ . Другими словами, мишень Примера 6 имела плотность  $5,45 \text{ г/см}^3$  и величину объемного сопротивления  $2,50 \text{ мОм}\cdot\text{см}$ , и, очевидно, что были получены предпочтительные высокая плотность и низкая величина объемного сопротивления.

Когда спекание проводилось при температуре  $1500^\circ\text{C}$ , мишень Примера 6 имела плотность  $5,58 \text{ г/см}^3$  и величину объемного сопротивления  $2,21 \text{ мОм}\cdot\text{см}$ , и, очевидно, что были получены даже более предпочтительные высокая плотность и низкая величина объемного сопротивления.

Затем эта распыляемая мишень была использована для выполнения напыления с постоянным током (DC) на стеклянный субстрат при вышеуказанных условиях, и были измерены и наблюдались формирование (коэффициент заполнения) зерен и аномальный электрический разряд.

В результате коэффициент заполнения зерен был низким при  $0,731\%$  в случае спекания при  $1450^\circ\text{C}$ , и коэффициент заполнения зерен был также низким при  $0,293\%$  в случае спекания при  $1500^\circ\text{C}$ . Когда наблюдалось количество аномальных электрических разрядов, которые происходили через 10 часов после напыления, подсчет показал 398 раз в случае спекания при температуре  $1450^\circ\text{C}$  и 187 раз в случае спекания при температуре  $1500^\circ\text{C}$ , и оно было существенно снижено.

Как описано выше, было подтверждено, что спеченная мишень Примера 6 представляет собой предпочтительную мишень, в которой коэффициент заполнения зерен и количество аномальных электрических разрядов были более низкими по сравнению со Сравнительными Примерами, описанными позже.

Далее были испытаны удельное электрическое сопротивление ( $\text{Ом}\cdot\text{см}$ ) осажденного материала и характеристики пленки в отношении коэффициента пропускания в процентах при длине волны  $550 \text{ нм}$ , но таковые были сравнимыми со стандартной ИТО-пленкой, и проявили предпочтительный коэффициент пропускания в оптической области и высокую удельную электрическую проводимость. В вышеприведенном Примере, хотя ситуация была показана на образце галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишени, в которой добавленное количество  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  составляло  $5 \text{ мас.}\%$ , те же эффекты могут быть получены пока оксид галлия добавляется в количестве, варьирующем от  $1$  до  $7 \text{ мас.}\%$ .

(Оценка Результатов Примера 7)

Как показано в Таблице, с высокоплотной галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишенью Примера 7, в которой были добавлены  $100 \text{ млн}^{-1}$  по массе оксида циркония и  $100 \text{ млн}^{-1}$  по массе оксида алюминия, плотность и величина объемного сопротивления были существенно улучшены, когда спекание проводилось при температуре  $1450^\circ\text{C}$ . Другими словами, мишень Примера 7 имела плотность  $5,47 \text{ г/см}^3$  и величину объемного сопротивления  $2,51 \text{ мОм}\cdot\text{см}$ , и, очевидно, что были получены предпочтительные высокая плотность и низкая величина объемного сопротивления.

Когда спекание проводилось при температуре  $1500^\circ\text{C}$ , мишень Примера 7 имела плотность  $5,56 \text{ г/см}^3$  и величину объемного сопротивления  $2,29 \text{ мОм}\cdot\text{см}$ , и, очевидно, что были получены даже более предпочтительные высокая плотность и низкая величина объемного сопротивления.

Затем эта распыляемая мишень была использована для выполнения напыления с

постоянным током (DC) на стеклянный субстрат при вышеуказанных условиях, и были измерены и наблюдались формирование (коэффициент заполнения) зерен и аномальный электрический разряд.

5 В результате коэффициент заполнения зерен был низким при 0,665% в случае спекания при 1450°C, и коэффициент заполнения зерен был также низким при 0,358% в случае спекания при 1500°C. Когда наблюдалось количество аномальных электрических разрядов, которые происходили через 10 часов после напыления, подсчет показал 367 раз в случае спекания при температуре 1450°C и 217 раз в случае спекания при температуре 1500°C, и оно было существенно снижено.

10 Как описано выше, было подтверждено, что спеченная мишень Примера 7 представляет собой предпочтительную мишень, в которой коэффициент заполнения зерен и количество аномальных электрических разрядов были более низкими по сравнению со Сравнительными Примерами, описанными позже.

15 Далее были испытаны удельное электрическое сопротивление (Ом·см) осажденного материала и характеристики пленки в отношении коэффициента пропускания в процентах при длине волны 550 нм, но таковые были сравнимыми со стандартной ИТО-пленкой, и проявили предпочтительный коэффициент пропускания в оптической области и высокую удельную электрическую проводимость. В вышеприведенном Примере, хотя ситуация была показана на образце галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишени, в которой добавленное количество Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляло 5 мас.%, те же эффекты могут быть получены, пока оксид галлия добавляется в количестве, варьирующем от 1 до 7 мас.%.

25 (Оценка Результатов Примера 8)

Как показано в Таблице, с высокоплотной галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишенью Примера 8, в которой были добавлены 20 млн<sup>-1</sup> по массе оксида циркония и 200 млн<sup>-1</sup> по массе оксида алюминия, плотность и величина 30 объемного сопротивления были существенно улучшены, когда спекание проводилось при температуре 1450°C. Другими словами, мишень Примера 8 имела плотность 5,44 г/см<sup>3</sup> и величину объемного сопротивления 2,68 мОм·см, и очевидно, что были получены предпочтительные высокая плотность и низкая величина объемного сопротивления.

35 Когда спекание проводилось при температуре 1500°C, мишень Примера 8 имела плотность 5,55 г/см<sup>3</sup> и величину объемного сопротивления 2,40 мОм·см, и, очевидно, что были получены даже более предпочтительные высокая плотность и низкая величина объемного сопротивления.

40 Затем эта распыляемая мишень была использована для выполнения напыления с постоянным током (DC) на стеклянный субстрат при вышеуказанных условиях, и были измерены и наблюдались формирование (коэффициент заполнения) зерен и аномальный электрический разряд.

45 В результате коэффициент заполнения зерен был низким при 0,765% в случае спекания при 1450°C, и коэффициент заполнения зерен был также низким при 0,374% в случае спекания при 1500°C. Когда наблюдалось количество аномальных электрических разрядов, которые происходили через 10 часов после напыления, подсчет показал 414 раз в случае спекания при температуре 1450°C и 220 раз в случае спекания при температуре 1500°C, и оно было существенно снижено.

50 Как описано выше, было подтверждено, что спеченная мишень Примера 8 представляет собой предпочтительную мишень, в которой коэффициент заполнения зерен и количество аномальных электрических разрядов были более низкими по

сравнению со Сравнительными Примерами, описанными позже.

Далее были испытаны удельное электрическое сопротивление (Ом·см) осажденного материала и характеристики пленки в отношении коэффициента пропускания в процентах при длине волны 550 нм, но таковые были сравнимыми со стандартной ИТО-пленкой, и проявили предпочтительный коэффициент пропускания в оптической области и высокую удельную электрическую проводимость. В вышеприведенном Примере, хотя ситуация была показана на образце галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишени, в которой добавленное количество Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляло 5 мас.%, те же эффекты могут быть получены, пока оксид галлия добавляется в количестве, варьирующем от 1 до 7 мас.%.

(Оценка Результатов Примера 9)

Как показано в Таблице, с высокоплотной галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишенью Примера 9, в которой были добавлены 200 млн<sup>-1</sup> по массе оксида циркония и 200 млн<sup>-1</sup> по массе оксида алюминия, плотность и величина объемного сопротивления были существенно улучшены, когда спекание проводилось при температуре 1450°C. Другими словами, мишень Примера 9 имела плотность 5,49 г/см<sup>3</sup> и величину объемного сопротивления 2,35 мОм·см, и, очевидно, что были получены предпочтительные высокая плотность и низкая величина объемного сопротивления.

Когда спекание проводилось при температуре 1500°C, мишень Примера 9 имела плотность 5,60 г/см<sup>3</sup> и величину объемного сопротивления 2,11 мОм·см, и, очевидно, что были получены даже более предпочтительные высокая плотность и низкая величина объемного сопротивления.

Затем эта распыляемая мишень была использована для выполнения напыления с постоянным током (DC) на стеклянный субстрат при вышеуказанных условиях, и были измерены и наблюдались формирование (коэффициент заполнения) зерен и аномальный электрический разряд.

В результате коэффициент заполнения зерен был низким при 0,598% в случае спекания при 1450°C, и коэффициент заполнения зерен был также низким при 0,228% в случае спекания при 1500°C. Когда наблюдалось количество аномальных электрических разрядов, которые происходили через 10 часов после напыления, подсчет показал 335 раз в случае спекания при температуре 1450°C и 156 раз в случае спекания при температуре 1500°C, и оно было существенно снижено.

Как описано выше, было подтверждено, что спеченная мишень Примера 9 представляет собой предпочтительную мишень, в которой коэффициент заполнения зерен и количество аномальных электрических разрядов были более низкими по сравнению со Сравнительными Примерами, описанными позже.

Далее были испытаны удельное электрическое сопротивление (Ом·см) осажденного материала и характеристики пленки в отношении коэффициента пропускания в процентах при длине волны 550 нм, но таковые были сравнимыми со стандартной ИТО-пленкой и проявили предпочтительный коэффициент пропускания в оптической области и высокую удельную электрическую проводимость. В вышеприведенном Примере, хотя ситуация была показана на образце галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишени, в которой добавленное количество Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляло 5 мас.%, те же эффекты могут быть получены, пока оксид галлия добавляется в количестве, варьирующем от 1 до 7 мас.%.

(Оценка Результатов Примера 10)

Как показано в Таблице, с высокоплотной галлийоксид/цинкоксидной спеченной

распыляемой мишенью Примера 10, в которой были добавлены  $50 \text{ млн}^{-1}$  по массе оксида циркония и  $180 \text{ млн}^{-1}$  по массе оксида алюминия, плотность и величина объемного сопротивления были существенно улучшены, когда спекание проводилось при температуре  $1450^\circ\text{C}$ . Другими словами, мишень Примера 10 имела плотность  $5,43 \text{ г/см}^3$  и величину объемного сопротивления  $2,64 \text{ мОм}\cdot\text{см}$ , и, очевидно, что были получены предпочтительные высокая плотность и низкая величина объемного сопротивления.

Когда спекание проводилось при температуре  $1500^\circ\text{C}$ , мишень Примера 10 имела плотность  $5,55 \text{ г/см}^3$  и величину объемного сопротивления  $2,41 \text{ мОм}\cdot\text{см}$ , и, очевидно, что были получены даже более предпочтительные высокая плотность и низкая величина объемного сопротивления.

Затем эта распыляемая мишень была использована для выполнения напыления с постоянным током (DC) на стеклянный субстрат при вышеуказанных условиях, и были измерены и наблюдались формирование (коэффициент заполнения) зерен и аномальный электрический разряд.

В результате коэффициент заполнения зерен был низким при  $0,798\%$  в случае спекания при  $1450^\circ\text{C}$ , и коэффициент заполнения зерен был также низким при  $0,388\%$  в случае спекания при  $1500^\circ\text{C}$ . Когда наблюдалось количество аномальных электрических разрядов, которые происходили через 10 часов после напыления, подсчет показал 430 раз в случае спекания при температуре  $1450^\circ\text{C}$  и 231 раз в случае спекания при температуре  $1500^\circ\text{C}$ , и оно было существенно снижено.

Как описано выше, было подтверждено, что спеченная мишень Примера 10 представляет собой предпочтительную мишень, в которой коэффициент заполнения зерен и количество аномальных электрических разрядов были более низкими по сравнению со Сравнительными Примерами, описанными позже.

Далее были испытаны удельное электрическое сопротивление ( $\text{Ом}\cdot\text{см}$ ) осажденного материала и характеристики пленки в отношении коэффициента пропускания в процентах при длине волны  $550 \text{ нм}$ , но таковые были сравнимыми со стандартной ИТО-пленкой, и проявили предпочтительный коэффициент пропускания в оптической области и высокую удельную электрическую проводимость. В вышеприведенном Примере, хотя ситуация была показана на образце галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишени, в которой добавленное количество  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  составляло  $5 \text{ мас.}\%$ , те же эффекты могут быть получены, пока оксид галлия добавляется в количестве, варьирующем от  $1$  до  $7 \text{ мас.}\%$ .

(Сравнительные Примеры 1-3)

В каждом случае, когда оксид циркония и оксид алюминия не добавляли (Сравнительный Пример 1), отвешивали и добавляли порошкообразный  $\text{ZrO}_2$  и порошкообразный оксид алюминия, имеющие средний размер зерен  $1 \text{ мкм}$  или менее, соответственно в количествах  $200 \text{ млн}^{-1}$  по массе и  $50 \text{ млн}^{-1}$  по массе (Сравнительный Пример 2), и отвешивали и добавляли порошкообразный  $\text{ZrO}_2$  и порошкообразный оксид алюминия, имеющие средний размер зерен  $1 \text{ мкм}$  или менее, соответственно в количествах  $50 \text{ млн}^{-1}$  по массе и  $1000 \text{ млн}^{-1}$  по массе (Сравнительный Пример 3), эти порошки далее взвешивали так, что оксид галлия ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) составлял  $5 \text{ мас.}\%$ , и остальное количество составлял оксид цинка ( $\text{ZnO}$ ).

Эти порошки были смешаны и измельчены в мельнице тонкого помола с шариками или бусинками из оксида циркония ( $\text{ZrO}_2$ ) в качестве среды для измельчения в порошок, для получения смешанной порошковой суспензии, имеющей средний размер

частиц 0,8 мкм. Эту суспензию гранулировали для получения сферически гранулированного порошка.

Гранулированный порошок подвергали прессованию в пресс-форме, и далее подвергали СІР (холодному изостатическому прессованию). Полученный  
5 прессованный брикет спекали в атмосфере при температурах 1450°С и 1500°С в течение 5 часов, соответственно, для получения спеченной прессовки. Спеченную прессовку размалывали и фракционировали, и она была переработана в распыляемую мишень предписанной формы.

10 Были измерены плотность и величина объемного сопротивления полученной спеченной мишени. Результаты также показаны в Таблице. Количество оксида циркония ( $ZrO_2$ ) и оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ), содержащихся в мишени, плотность мишени и величина ее объемного сопротивления были измерены с использованием тех же методов, как в Примерах.

15 Как показано в Таблице, в случае Сравнительного Примера 1, который представляет собой галлийоксид/цинкоксидную спеченную распыляемую мишень без добавления  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$ , мишень имела спеченную плотность 5,39 г/см<sup>3</sup> и величину объемного сопротивления 3,17 мОм·см, когда спекание проводилось при  
20 температуре 1450°С, и спеченную плотность 5,52 г/см<sup>3</sup>, и величину объемного сопротивления 3,00 мОм·см, когда спекание проводилось при температуре 1500°С.

Как показано выше, при тех же условиях спекания, Сравнительные Примеры показали более низкую плотность и более высокую величину объемного  
25 сопротивления по сравнению с Примерами, и, очевидно, что Сравнительные Примеры не отвечают требованиям, предъявляемым к галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишени.

Мишень, показанная в Сравнительном Примере 2, представляет собой  
30 галлийоксид/цинкоксидную спеченную распыляемую мишень, содержащую 200 млн<sup>-1</sup> по массе оксида циркония и 50 млн<sup>-1</sup> по массе оксида алюминия (общее содержание этих добавок составляло 250 млн<sup>-1</sup> по массе).

Общее содержание добавок оксида циркония и оксида алюминия в мишени Сравнительного Примера 2 превышает верхний предел согласно настоящему  
35 изобретению, но является подобным. Поэтому существенного различия в характеристиках по сравнению с Примерами нет. Тем не менее, когда спекание проводилось при температуре 1450°С, плотность ухудшилась до 5,35 г/см<sup>3</sup>, и величина объемного сопротивления повысилась до 2,94 мОм·см. Когда спекание проводилось  
40 при температуре 1500°С, плотность ухудшилась до 5,48 г/см<sup>3</sup>, и величина объемного сопротивления составляла 2,32 мОм·см по сравнению с Примерами. Таким образом, очевидно, что это нежелательная мишень, так как плотность ухудшилась по сравнению с Примерами.

Мишень, показанная в Сравнительном Примере 3, представляет собой  
45 галлийоксид/цинкоксидную спеченную распыляемую мишень, содержащую 50 млн<sup>-1</sup> по массе оксида циркония и 1000 млн<sup>-1</sup> по массе оксида алюминия (общее содержание этих добавок составляло 1050 млн<sup>-1</sup> по массе).

Общее содержание добавок оксида циркония и оксида алюминия в мишени  
50 Сравнительного Примера 3 значительно превышает верхний предел согласно настоящему изобретению. Когда спекание проводилось при температуре 1450°С, плотность ухудшилась до 5,36 г/см<sup>3</sup>, и величина объемного сопротивления повысилась до 3,25 мОм·см. Когда спекание проводилось при температуре 1500°С, плотность

ухудшилась до  $5,47 \text{ г/см}^3$ , и величина объемного сопротивления повысилась до  $2,70 \text{ МОм}\cdot\text{см}$ . Таким образом, очевидно, что это нежелательная мишень, так как плотность ухудшилась и величина объемного сопротивления повысилась по сравнению с

Примерами.

Затем при таких же условиях, как в Примерах, эти распыляемые мишени были использованы для выполнения напыления с постоянным током (DC) на стеклянный субстрат, чтобы сформировать прозрачную электродную пленку.

Как и в Примерах, было измерено формирование (коэффициент заполнения) зерен в расчете на поверхностное измерение через 1 час после начала напыления, и аномальный электрический разряд был измерен в расчете на аномальный электрический разряд через 10 часов после напыления. Результаты также показаны в Таблице.

Галлийоксид/цинкоксидная спеченная распыляемая мишень без добавления оксида циркония в Сравнительном Примере 1, которая была подвергнута спеканию при температурах  $1450^\circ\text{C}$  и  $1500^\circ\text{C}$ , могла бы быть использована для напыления с постоянным током (DC), но коэффициенты заполнения зернами составляли соответственно  $0,925$  и  $0,420\%$ , и количества аномальных электрических разрядов составляли соответственно  $483$  и  $250$  раз. Эти значения были более высокими и худшими, чем в Примерах.

Для галлийоксид/цинкоксидной спеченной распыляемой мишени, содержащей  $200 \text{ млн}^{-1}$  по массе оксида циркония и  $50 \text{ млн}^{-1}$  по массе оксида алюминия, показанной в Сравнительном Примере 2, коэффициенты заполнения зернами, когда спекание проводилось при температурах  $1450^\circ\text{C}$  и  $1500^\circ\text{C}$ , составляли соответственно  $1,068$  и  $0,631\%$ , и количества аномальных электрических разрядов составляли соответственно  $557$  и  $350$  раз. Эти значения были более высокими, чем в Примерах. По сравнению с Примерами, коэффициент заполнения зернами и количество аномальных электрических разрядов повысились и были худшими.

Для мишени, содержащей  $50 \text{ млн}^{-1}$  по массе оксида циркония и  $1000 \text{ млн}^{-1}$  по массе оксида алюминия, показанной в Сравнительном Примере 3, коэффициенты заполнения зернами, когда спекание проводилось при температурах  $1450^\circ\text{C}$  и  $1500^\circ\text{C}$ , составляли соответственно  $1,034$  и  $0,665\%$ , и количества аномальных электрических разрядов составляли соответственно  $542$  и  $367$  раз. Эти значения были более высокими, чем в Примерах. По сравнению с Примерами, коэффициент заполнения зернами и количество аномальных электрических разрядов повысились и были худшими.

Как описано выше, добавление должного количества оксида циркония способно улучшить характеристики напыления; в особенности возможно ингибирование коэффициента заполнения зернами, подавление возникновения аномальных электрических разрядов, вызываемых такими зернами, подавление генерирования частиц, вызываемого брызгами, и эффективное противодействие ухудшению качества электропроводной пленки.

Тем не менее, эти эффекты не могут быть достигнуты, если количество добавляемого оксида циркония и количество добавляемого оксида алюминия являются соответственно меньшими, чем  $20 \text{ млн}^{-1}$  по массе. Более того, если общее количество добавляемых оксида циркония и оксида алюминия превышает  $250 \text{ млн}^{-1}$  по массе, возникают проблемы с тем, что величина объемного сопротивления будет повышаться, спеченная плотность не может быть улучшена, и будут возникать трещины. Таким образом, надлежит установить верхний предел общего количества

добавляемых оксида циркония и оксида алюминия на уровне менее чем  $250 \text{ млн}^{-1}$  по массе.

Далее оксид циркония может быть также применен в качестве среды для  
5 измельчения в порошок. Другими словами, зерна из диоксида циркония или облицовка резервуара из диоксида циркония могут быть применены для приготовления порошка, и это представляет собой преимущество в том, что сама по себе среда для измельчения в порошок не становится источником загрязнения (источником засорения).

Соответственно этому добавление должного количества (следовых количеств) оксида  
10 циркония является исключительно эффективным в улучшении характеристик напыления.

### ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРИМЕНИМОСТЬ

Галлийоксид( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )/цинкоксидная ( $\text{ZnO}$ ) распыляемая мишень (GZO-мишень)  
15 согласно настоящему изобретению содержит  $20 \text{ млн}^{-1}$  по массе или более каждого из оксида циркония и оксида алюминия, и общее содержание таковых составляет менее чем  $250 \text{ млн}^{-1}$ . Тем самым возможно стабилизировать спекаемость GZO-мишени и получать мишень, имеющую высокую плотность, низкую величину объемного сопротивления и минимальные вариации композиционного состава.

Настоящее изобретение также обеспечивает действенность стабильного  
20 осаждения GZO-пленки путем распыления вышеназванной мишени. В результате настоящее изобретение способно ингибировать формирование зерен во время осаждения напылением, снизить аномальный электрический разряд в течение  
25 длительного периода времени и предотвратить генерирование частиц. Поэтому можно получать прозрачную электропроводную пленку, способную поддерживать предпочтительный коэффициент пропускания в оптической области и электрическую проводимость.

Соответственно этому настоящее изобретение может быть широко использовано  
30 как прозрачный электрод (пленка) для устройств отображения, таких как жидкокристаллический дисплей и электролюминесцентный дисплей, а также в солнечных батареях.

### Формула изобретения

35 1. Высокоплотная галлийоксид-цинкоксидная спеченная распыляемая мишень для формирования прозрачной электропроводной пленки, содержащая  $20 \text{ млн}^{-1}$  по массе или более каждого из оксида циркония и оксида алюминия, в которой общее  
40 содержание таковых составляет менее чем  $250 \text{ млн}^{-1}$ , а величина объемного сопротивления мишени составляет  $3,0 \text{ МОм}\cdot\text{см}$  или менее.

2. Мишень по п.1, в которой концентрация галлия в распыляемой мишени в пересчете на оксид галлия составляет от 1 до 7 мас. %.

3. Мишень по п.1 или 2, в которой плотность спекания составляет  $5,45 \text{ г/см}^3$  или  
45 больше.

4. Способ формирования прозрачной электропроводной пленки для формирования тонкой пленки, состоящей из оксида галлия-оксида цинка, содержащей оксид циркония и оксид алюминия, количество каждого из которых составляет  $20 \text{ млн}^{-1}$  по массе или  
50 более, а общее содержание - менее чем  $250 \text{ млн}^{-1}$  на стеклянном субстрате, включающий проведение напыления с использованием галлийоксид-цинкоксидной мишени, содержащей оксид циркония и оксид алюминия, содержание каждого из которых составляет  $20 \text{ млн}^{-1}$  по массе или более, а общее содержание - менее чем 250

млн<sup>-1</sup>, и имеющей величину объемного сопротивления 3,0 мОм·см или менее.

5. Способ по п.4, в которой концентрация галлия в пленке в пересчете на оксид галлия составляет от 1 до 7 мас.%.  
5

6. Прозрачная электропроводная пленка, состоящая из оксида галлия-оксида цинка, которая сформирована на стеклянном субстрате путем напыления с использованием галлийоксид-цинкоксидной мишени, содержащей оксид циркония и оксид алюминия, количество каждого из которых составляет 20 млн<sup>-1</sup> по массе или более, а общее содержание - менее чем 250 млн<sup>-1</sup>, и имеющей объемное сопротивление мишени 3,0  
10 мОм·см или менее, содержащая оксид циркония и оксид алюминия, количество каждого из которых составляет 20 млн<sup>-1</sup> по массе или более, а общее содержание - менее чем 250 млн<sup>-1</sup>.

7. Пленка по п.6, в которой концентрация галлия в пленке в пересчете на оксид  
15 галлия составляет от 1 до 7 мас.%.  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50