



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I564267 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 01 日

(21) 申請案號：102110220

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 22 日

(51) Int. Cl. : C04B35/453 (2006.01)

C23C14/08 (2006.01)

C23C14/34 (2006.01)

(30) 優先權：2012/03/28 日本

JP2012-073549

(71) 申請人：J X 日鑛日石金屬股份有限公司 (日本) JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：奈良淳史 NARA, ATSUSHI (JP)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

(56) 參考文獻：

TW 201144468A1

TW 201209849A1

審查人員：黃鐘輝

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：3 共 24 頁

(54) 名稱

低折射率膜形成用燒結體及其製造方法

(57) 摘要

本發明之燒結體係由鋅(Zn)、鎂(Mg)、氧(O)、氟(F)構成者，其特徵在於：含有以 Mg 之元素量換算計 1.0~27mol% 之鎂(Mg)之氟化物。基於該燒結體，提供一種可用於形成薄膜時之燒結體，且該薄膜係軟性顯示器用、有機 EL 電視用、觸控面板用電極用、形成光資訊記錄媒體之保護層、反射層或半透射層之光學薄膜用、硬碟之籽晶層用。藉此，可提供一種非晶質且消光係數為 0.01 以下(波長 450nm)之良好之可見光透射率與折射率為 2.0 以下之低折射率的最適於上述用途之薄膜。

指定代表圖：

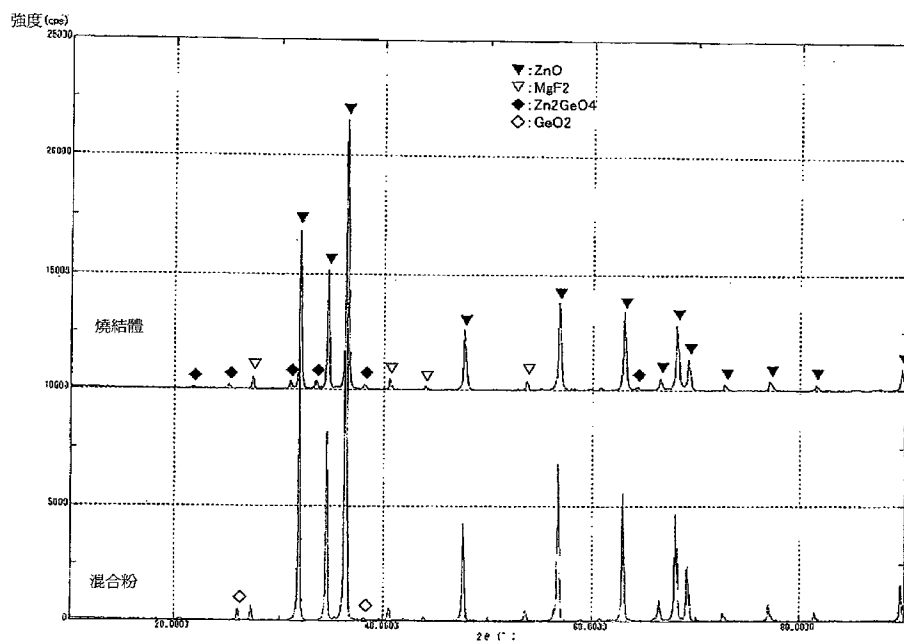


圖1

發明摘要

※ 申請案號：102110220

※ 申請日：102-03-22

※IPC 分類：

C04B 35/453 (2006.01)

C23C 14/08 (2006.01)

14/34 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

低折射率膜形成用燒結體及其製造方法

【中文】

本發明之燒結體係由鋅 (Zn)、鎂 (Mg)、氧 (O)、氟 (F) 構成者，其特徵在於：含有以 Mg 之元素量換算計 1.0~27 mol%之鎂 (Mg) 之氟化物。基於該燒結體，提供一種可用於形成薄膜時之燒結體，且該薄膜係軟性顯示器用、有機 EL 電視用、觸控面板用電極用、形成光資訊記錄媒體之保護層、反射層或半透射層之光學薄膜用、硬碟之籽晶層用。藉此，可提供一種非晶質且消光係數為 0.01 以下（波長 450 nm）之良好之可見光透射率與折射率為 2.0 以下之低折射率的最適於上述用途之薄膜。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

(80.3008) **【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

低折射率膜形成用燒結體及其製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種非晶質且低折射率膜形成用燒結體及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，於如顯示器或太陽電池、觸控面板般處理光之領域中進行軟性化之研究。於在顯示器等中利用光之情形時，尤佳為於可見光區域之全域內為高透射率。又，若折射率較高則光損耗變大或者使顯示器之視野角依存性惡化，因此，期待有低折射率、或者用以提高膜之龜裂或蝕刻性能之非晶質膜。

【0003】 非晶質膜之應力較小且與結晶膜相比難以發生龜裂，故而可認為，今後，面向軟性化而謀求有非晶質膜。

例如，作為透明導電膜，氧化銦中添加錫而成之膜、即 ITO (Indium-Tin-Oxide) 膜透明且導電性優異，從而被用於各種顯示器等廣泛範圍之用途中。然而，該 ITO 必需結晶化以提高低電阻值或透射率，若為非晶質狀態則於短波長區域內具有吸收而不會成為透明膜，故而不適於軟性用途。

【0004】 作為其他透明導電膜材料，已知有 IZO (Indium-Zinc-Oxide)、AZO (Aluminium-Zinc-Oxide)、GZO (Gallium-Zinc-Oxide) 等 (專利文獻 1~3)。然而，IZO 雖可製成低電阻之非晶質膜，但有於短波長區域內具有吸收之問題。

又，AZO、GZO 成爲 ZnO 之 c 軸配向結晶膜，故而有應力較大、膜剝離或膜破裂等問題，故而不適於軟性用途。進而，ITO、IZO、AZO、GZO 之折射率均爲 2.0 以上，故而要求有低折射率、高透射率且成爲非晶質膜之材料。

【0005】 本發明之課題在於提供一種能夠獲得可維持良好之可見光透射率與折射率 2.0 以下之低折射率之薄膜、進而非晶質膜的燒結體。該薄膜之透射率較高、折射率較低且爲非晶質膜，故而作爲顯示器或太陽電池、觸控面板之透明導電膜或保護層而有用。

【0006】 又，於專利文獻 4 中，揭示有透光性導電性材料，其以 ZnO 與氟化鹼土金屬化合物作爲主成分且實現廣泛之折射率。然而，此係結晶化膜，而無法獲得下述本發明般之非晶質膜之效果。又，於專利文獻 5 中，揭示有折射率較小且比電阻較小、進而非晶質之透明導電膜，但組成系統與本發明不同，從而有無法一起調整折射率與電阻值之問題。

【0007】 專利文獻 1：日本特開 2007-008780 號公報

專利文獻 2：日本特開 2009-184876 號公報

專利文獻 3：日本特開 2007-238375 號公報

專利文獻 4：日本特開 2005-219982 號公報

專利文獻 5：日本特開 2007-035342 號公報

【發明內容】

【0008】 本發明之課題在於提供一種能夠獲得可維持良好之可見光透射率(消光係數 0.01 以下(波長 450 nm))與折射率 2.0 以下(波長 550 nm)之低折射率之薄膜、進而非晶質膜的燒結體。該薄膜之透射率較高、折射率較低且爲非晶質膜，故而作爲顯示器或太陽電池、觸控面板之透明導電膜或保護層而有用。

【0009】 為解決上述課題，本發明人等進行了潛心研究，結果獲得如下見解：藉由製成以鋅（Zn）、鎂（Mg）、氧（O）、氟（F）作為主成分且鎂（Mg）含量以鎂之氟化物（ MgF_2 ）換算計含有 1.0~27 mol% 的燒結體，而能夠形成如下薄膜，該薄膜可確保成膜後之薄膜之非晶質穩定性，且維持良好之可見光透射率（消光係數 0.01 以下（波長 450 nm））與折射率 2.0 以下（波長 550 nm）之低折射率。進而，獲得如下見解：實現未達 $10 \Omega \cdot cm$ 之低體電阻，可進行利用 DC（直流）濺鍍之高速成膜，又，視需要可實施離子鍍、RF 濺鍍。

【0010】 又，於使用離子鍍法形成低折射率膜之情形時，若離子鍍用之蒸發原料與膜之組成一致，則可直接使用該蒸發原料進行離子鍍，因此，存在可更簡便地進行操作之優點。然而，於作為副成分添加之氧化物之蒸氣壓與成為主要成分之氧化鋅（ZnO）大幅不同之情形時，若為離子鍍法則有未形成相同組成之薄膜之情形，因此，必需進行某種程度之調整。

【0011】 本發明係基於該見解，提供下述發明。

1) 一種燒結體，由鋅（Zn）、鎂（Mg）、氧（O）、氟（F）構成，其特徵在於：鎂（Mg）含量以鎂之氟化物（ MgF_2 ）換算計含有 1.0~27 mol%。

2) 如上述 1) 之燒結體，其中 X 射線繞射中氟化鎂（ MgF_2 ）之峰強度相對於背景強度之比（氟化鎂峰強度／背景強度）為 1.50 以上。

3) 如上述 1) 或 2) 之燒結體，其進而含有以各元素之氧化物換算計 0.2~10 mol% 之選自鎵（Ga）、硼（B）、鍺（Ge）、銦（In）、錫（Sn）之 1 種以上之元素。

4) 如上述 1) 至 3) 中任一項之燒結體，其進而含有以氧化物重量換算計 0.1~5 wt% 之形成熔點為 $1000^\circ C$ 以下之氧化物之金屬。

5) 如上述 4) 之燒結體，其中上述熔點為 $1000^\circ C$ 以下之氧化物係選自 B_2O_3 、 P_2O_5 、 K_2O 、 V_2O_5 、 Sb_2O_3 、 TeO_2 、 Ti_2O_3 、 PbO 、 Bi_2O_3 、 MoO_3 之群中之

一種以上之氧化物。

6) 如上述 1) 至 5) 中任一項之燒結體，其相對密度為 90% 以上。

7) 如上述 1) 至 6) 中任一項之燒結體，其體電阻未達 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

8) 如上述 1) 至 7) 中任一項之燒結體，其係濺鍍靶或離子鍍用材料。

【0012】 9) 一種薄膜，由鋅 (Zn)、鎂 (Mg)、氧 (O)、氟 (F) 構成，其特徵在於：鎂 (Mg) 含量以鎂之氟化物 (MgF_2) 換算計含有 1.0~27 mol%。

10) 如上述 9) 之薄膜，其進而含有以各元素之氧化物換算計 0.2~10 mol% 之選自鎵 (Ga)、硼 (B)、鍺 (Ge)、銦 (In)、錫 (Sn) 之 1 種以上之元素。

11) 如上述 9) 或 10) 之薄膜，其進而含有以氧化物重量換算計 0.1~5 wt% 之形成熔點為 1000°C 以下之氧化物之金屬。

12) 如上述 11) 之薄膜，其中上述熔點為 1000°C 以下之氧化物係選自 B_2O_3 、 P_2O_5 、 K_2O 、 V_2O_5 、 Sb_2O_3 、 TeO_2 、 Ti_2O_3 、 PbO 、 Bi_2O_3 、 MoO_3 之群中之一種以上之氧化物。

13) 如上述 9) 至 12) 中任一項之薄膜，其係非晶質。

14) 如上述 9) 至 13) 中任一項之薄膜，其折射率為 2.0 以下 (波長 550 nm)。

15) 如上述 9) 至 14) 中任一項之薄膜，其消光係數為 0.01 以下 (波長 450 nm)。

16) 如上述 9) 至 15) 中任一項之薄膜，其中膜之電阻值為 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

17) 如上述 9) 至 16) 中任一項之薄膜，其係藉由濺鍍或離子鍍而形成。

【0013】 18) 一種燒結體之製造方法，用於製造上述 1) 至 5) 中任一項之燒結體，其係於惰性環境下進行燒結。

19) 一種離子鍍用材料之製造方法，其係將上述 1) 至 5) 中任一項之燒結體粉碎而製成粉末或粒狀。

【0014】 根據上述，藉由形成以鋅 (Zn)、鎂 (Mg)、氧 (O)、氟 (F) 作為主成分且鎂 (Mg) 含量以鎂之氟化物 (MgF_2) 換算計含有 1.0~27 mol% 的燒結體，而獲得如下優異之效果：可形成良好之可見光透射率（消光係數 0.01 以下（波長 450 nm））與折射率 2.0 以下（波長 550 nm）之低折射率之非晶質薄膜。進而，實現未達 $10 \Omega \cdot cm$ 之低體電阻，可進行利用 DC（直流）濺鍍之高速成膜，又，視需要可實施離子鍍、RF 濺鍍。

【0015】 又，若為離子鍍，則可避免作為副成分添加之氧化物之蒸發速度與成為主要成分之氧化鋅 (ZnO) 大幅不同之問題，因此，其結果為，具有如下效果：可形成與離子鍍用原料大致相同組成之薄膜，且能夠高速成膜。

【圖式簡單說明】

【0016】 圖 1 係表示 MgF_2 之峰強度相對於背景強度之比（ MgF_2 峰強度／背景強度）的測定結果之圖。

圖 2 係表示與 ZnO 對比之各氧化物及氟化物之蒸氣壓曲線之圖。

圖 3 係表示與 ZnO 對比之 Al_2O_3 、MgO、 SiO_2 之氧化物之蒸氣壓曲線之圖。

【實施方式】

【0017】 本發明之燒結體由鋅 (Zn)、鎂 (Mg)、氧 (O)、氟 (F) 構成，其特徵在於：鎂 (Mg) 含量以鎂之氟化物 (MgF_2) 換算計含有 1.0~27 mol%。

又，本發明之燒結體之特徵之一在於：X 射線繞射中氟化鎂 (MgF_2)

之峰強度相對於背景強度之比（氟化鎂峰強度／背景強度）為 1.50 以上。

【0018】 進而，本發明之燒結體可含有以各元素之氧化物換算計 0.2 ~ 10 mol%之選自鎵 (Ga)、硼 (B)、鍺 (Ge)、銦 (In)、錫 (Sn) 之 1 種以上之元素。

又，本發明之燒結體可含有以氧化物重量換算計 0.1~5 wt%之形成熔點為 1000°C 以下之氧化物之金屬。作為該熔點為 1000°C 以下之氧化物，使用選自 B₂O₃、P₂O₅、K₂O、V₂O₅、Sb₂O₃、TeO₂、Ti₂O₃、PbO、Bi₂O₃、MoO₃ 之群中之一種以上之氧化物即可。

【0019】 以上添加元素（氧化物）可任意選擇，且可提高依據各自之添加元素之特性。該等燒結體係作為濺鍍靶、進而作為離子鍍材料而有用。以下，對應用本發明之燒結體之情形進行詳細說明。

【0020】 本發明之燒結體由鋅 (Zn)、鎂 (Mg)、氧 (O)、氟 (F) 構成，且鎂 (Mg) 含量以鎂之氟化物 (MgF₂) 換算計含有 1.0~27 mol%。

於調整原料時，將各氧化物及氟化物之比率以其合計成為 100 mol%之組成之方式進行調整，雖將剩餘部分設為 ZnO，但 Zn 含量可根據該剩餘部分之 ZnO 換算而求出。藉由設為此種組成，而可製作良好之可見光之透射率與低折射率之非晶質膜，從而可獲得本發明之上述效果。

【0021】 再者，於本發明中，雖以氧化物換算或氟化物換算計規定燒結體中之各金屬含量，但燒結體中之各金屬之一部分係以複合氧化物之形式存在。又，於通常使用之燒結體之成分分析中，並非氧化物或氟化物而是以金屬之形式，測定各自之含量。因此，藉由根據燒結體中之各金屬之分析值換算成各氧化物、氟化物量而求出各組成範圍。

該氟化鎂對膜之非晶質化及低折射率化有效。若未達 1.0 mol%則無添加之效果，若超過 27 mol%，則產生膜之高電阻率化之問題，故而設為上述數值範圍。

【0022】 該燒結體中之氟化鎂 (MgF_2) 之存在可利用 X 射線繞射進行確認。即，將 X 射線繞射中氟化鎂 (MgF_2) 之峰強度相對於背景強度之比 (氟化鎂峰強度/背景強度) 設為 1.50 以上。

【0023】 於 MgF_2 之峰強度之測定中，利用將製造而成之濺鍍靶切斷者或將濺鍍靶粉碎之粉末並藉由 X 射線繞射法進行測定。即，測定 MgF_2 之(110)面之峰出現之 2θ : 27.3° 附近之強度並且測定背景強度 ($28.0\sim 29.0^\circ$ 之強度之平均值)。

藉此，求出 MgF_2 之峰強度相對於背景強度之比 (MgF_2 峰強度/背景強度)。為此，可使用 Rigaku 公司製造之 UltimalV 作為測定裝置。

【0024】 如上所述，作為進而添加之元素，有選自鎵 (Ga)、硼 (B)、鍺 (Ge)、銦 (In)、錫 (Sn) 之 1 種以上之元素，且可含有 0.2~10 at% 之該等元素。藉由添加以元素量換算計 0.2~10 mol% 之該等元素之氧化物，而可賦予導電性。

該等元素之氧化物之添加量若以元素量換算計未達 0.2 mol%，則其效果較少，於超過 10 mol% 之情形時，效果飽和，故而最理想為設為上述範圍。

【0025】 又，鍺氧化物、硼氧化物亦為玻璃形成氧化物，而對膜之非晶質化及低折射率化有效。若以元素量換算計未達 0.2 mol% 則無添加之效果，若超過 10 mol%，則產生膜高電阻率化之問題，故而設為上述數值範圍。

【0026】 進而有效的是，本發明之燒結體含有形成熔點為 1000°C 以下之氧化物 (低熔點氧化物) 之金屬。氧化鋅 (ZnO) 較易還原、蒸發，故而會有無法那樣程度地提昇燒結溫度且難以提高燒結體之密度的情況。然而，藉由添加此種低熔點氧化物，而具有不那樣程度地提昇燒結溫度便可達成高密度化之效果。

作為上述低熔點氧化物，例如可列舉： B_2O_3 、 P_2O_5 、 K_2O 、 V_2O_5 、 Sb_2O_3 、 TeO_2 、 Ti_2O_3 、 PbO 、 Bi_2O_3 、 MoO_3 。該等氧化物可各自單獨添加及複合添加，

且可達成本案發明之目的。

【0027】 形成上述低熔點氧化物之金屬較佳為含有以氧化物重量換算計 0.1~5 wt%。若未達 0.1 wt%，則無法充分發揮其效果，又，若超過 5 wt%，則有特性根據組成發生變動之虞，故而欠佳。

於將本發明之燒結體用作濺鍍靶之情形時，相對密度較佳為設為 90% 以上。較理想為設為相對密度 92% 以上、進而設為相對密度 99% 以上。本案發明可獲得此種高密度之靶。

密度之提高具有如下效果：提高濺鍍膜之均勻性，又，可抑制濺鍍時之微粒之產生。

【0028】 該燒結體係用以工業性地製造尤其良好之可見光之透射率（消光係數 0.01 以下（波長 450 nm））與折射率 2.0（波長 550 nm）以下之低折射率的薄膜。進而，可使上述消光係數達成 < 0.005 （波長 450 nm）。此種良好之可見光之透射率與低折射率之薄膜係尤其作為軟性顯示器用、有機 EL 電視用、觸控面板用電極用、光資訊記錄媒體之保護層之薄膜而有用。

【0029】 本發明中，如此使用以鋅（Zn）、鎂（Mg）、氧（O）、氟（F）作為主成分且鎂（Mg）含量以鎂之氟化物（ MgF_2 ）換算計含有 1.0~27 mol% 之燒結體而形成之薄膜係確保薄膜之非晶質穩定性，進而可形成如下薄膜：可維持良好之可見光之透射率（消光係數 0.01 以下（波長 450 nm））與折射率 2.0 以下（波長 550 nm）之低折射率。

【0030】 本發明之燒結體可藉由在惰性環境下，對平均粒徑為 $5 \mu m$ 以下之各構成元素之粉末進行常壓燒結或高溫加壓燒結而製造。

進而，藉由使用本發明之燒結體，而具有如下顯著之效果：可獲得生產性得到提高、品質優異之材料，且能夠以低成本且穩定地製造良好之可見光之透射率（消光係數 0.01 以下（波長 450 nm））與折射率 2.0 以下（波長 550 nm）之低折射率薄膜。

【0031】 進而，該燒結體實現未達 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 之低體電阻，且可進行利用 DC（直流）濺鍍之高速成膜。又，DC 濺鍍裝置具有如下優點：價格便宜，容易控制，電力之消耗量亦不多便可。再者，於本發明中，根據製造條件及材料之選擇，亦存在必需進行離子鍍、RF 濺鍍之情形，但即便於該情形時亦有成膜速度之提高。

【0032】 繼而，對將本案發明之燒結體用於離子鍍之情形進行說明。於本發明之低折射率膜形成用離子鍍用材料中，選自鎵（Ga）、硼（B）、鍺（Ge）、銦（In）、錫（Sn）之 1 種以上之元素之氧化物（ Ga_2O_3 、 B_2O_3 、 GeO_2 、 In_2O_3 、 SnO_2 ）及氟化鎂（ MgF_2 ）具有與氧化鋅類似之蒸氣壓，故而可無問題地用作離子鍍用材料。將與 ZnO 對比之各氧化物及氟化物之蒸氣壓曲線示於圖 1。

【0033】 為進行對比，而將與 ZnO 對比之 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 之氧化物之蒸氣壓曲線示於圖 3。由圖 2 與圖 3 明確可確認，圖 3 所示之氧化物係與 ZnO 相比，於蒸氣壓上存在較大之差異。

圖 2 所示之 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 之氧化物係添加於 ZnO 中作為濺鍍靶材者，但於蒸氣壓上存在較大之不同，因此，可認為稍微不適合作為離子鍍用材料。關於此種材料，製作濺鍍用靶並使用即可。

【0034】 於製作離子鍍用材料時，於成為主成分之氧化鋅（ZnO）中添加氟化鎂（ MgF_2 ）之原料粉末，或者於成為主成分之氧化鋅（ZnO）中添加選自鎵（Ga）、硼（B）、鍺（Ge）、銦（In）、錫（Sn）之 1 種以上之元素之氧化物（ Ga_2O_3 、 B_2O_3 、 GeO_2 、 In_2O_3 、 SnO_2 ）之原料粉末，並將該等預先混合、燒結而一體化，製成燒結體，又，將其進而粉碎而製成粉末或粒狀，從而可用於離子鍍之材料。

【0035】 離子鍍之材料之成分組成可根據成膜之目的而任意進行調節。例如，可用於軟性顯示器、有機 EL 電視、觸控面板用電極、形成光資

訊記錄媒體之保護層。如上所述，由於在蒸氣壓中無較大之變化，故而可使離子鍍用材料之成分組成反映為低折射率膜之成分組成。因此，能夠高速成膜，可具有穩定之非晶質性、且透射率較高之優異之特性。

實施例

【0036】 以下，基於實施例及比較例進行說明。再者，本實施例僅為一例，並不受該例任何限制。即，本發明係僅由申請專利範圍所限制者，且包含本發明中所包含之實施例以外之各種變形。

【0037】 (實施例 1)

準備 3 N 當量且平均粒徑 5 μm 以下之 ZnO 粉、3 N 當量且平均粒徑 5 μm 以下之 MgF_2 粉、及 3 N 當量且平均粒徑 5 μm 以下之 GeO_2 粉。繼而，將 ZnO 粉、 MgF_2 粉及 GeO_2 粉調和成 $\text{ZnO}:\text{MgF}_2:\text{GeO}_2=85.0:13.6:1.4$ mol% 之摻合比，並將其混合後，於 900°C、Ar 環境中、250 kgf/cm² 之壓力下對粉末材料進行熱壓燒結。利用機械加工，將該燒結體最後加工成靶形狀。

【0038】 以上之結果為，實施例 1 之濺鍍靶之相對密度成為 92.0%，又，體電阻值成為 1.2 $\Omega\cdot\text{cm}$ ，且可進行穩定之 DC 濺鍍。成膜速度為 2.6 $\text{\AA}/\text{sec}$ ，成膜速度良好。折射率成為 1.90 (波長 633 nm)，顯示非晶質性。又，比電阻值成為 $1\times 10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ ，消光係數 ($\gamma=450\text{ nm}$) 成為 <0.005 。

將該結果示於表 1 與表 2。

【0039】 [表 1]

燒結體	成分組成 (原料) / mol%		低熔點氧化物 / wt%	燒結溫度 °C	壓力 kgf/cm ²	燒結環境	體電阻 Ω·cm	相對密度 %	氣相燒 結法	MgF ₂ 峰 強度比	
	ZnO	MgF ₂									第 3 成分
實施例 1	85.0	13.6	GeO ₂ : 1.4	—	900	250	Ar	1.2	92.0	濺鍍	19.5
實施例 2	82.0	9.8	GeO ₂ : 8.2	—	800	—	大氣	—	—	IP	16.3
實施例 3	73.5	16.8	Ga ₂ O ₃ : 4.1	GeO ₂ : 5.6	1100	250	Ar	4×10 ³	99.6	濺鍍	24.1
實施例 4	83.5	8.1	SnO ₂ : 8.4	—	1050	250	Ar	6×10 ³	99.2	濺鍍	14.2
實施例 5	83.9	6.1	In ₂ O ₃ : 2.77	GeO ₂ : 7.2	1050	250	Ar	3×10 ³	99.3	濺鍍	9.8
比較例 1	99.2	0.8	—	—	1100	250	Ar	2×10 ³	98.0	濺鍍	1.7
比較例 2	69.2	29.0	Ga ₂ O ₃ : 1.8	—	1050	250	Ar	> 10	97.6	濺鍍	36.4

於 IP (離子鍍材) 之情形時, 體電阻、相對密度未特別測定。

【0040】 [表 2]

薄膜	非晶質性	折射率	比電阻值 $\Omega \cdot \text{cm}$	消光係數 ($\gamma = 450 \text{ nm}$)
實施例 1	○	1.90	1×10^6	< 0.005
實施例 2	○	1.92	1×10^5	< 0.005
實施例 3	○	1.84	1×10^{-1}	< 0.005
實施例 4	○	1.96	1×10^{-2}	0.008
實施例 5	○	1.93	1×10^{-1}	< 0.005
比較例 1	×	2.01	1×10^{-2}	< 0.005
比較例 2	○	1.78	$> 1 \times 10^9$	< 0.005

非晶質性（非晶性）：基於屬於 ZnO 之 X 射線繞射峰之有無判斷非晶質性。

【0041】 MgF_2 之 XRD 峰強度係將所獲得之濺鍍靶粉碎，並藉由粉末 X 射線繞射法進行測定。即，於 $2\theta : 27.3^\circ$ 附近出現之峰強度成爲 553，又，測定背景強度（ $28.0 \sim 29.0^\circ$ 之強度之平均值）。

MgF_2 之峰強度相對於背景強度之比（ MgF_2 峰強度 / 背景強度）成爲 19.5。將該結果示於圖 1。

再者，使用 Rigaku 公司製造之 UltimalV 作為測定裝置，測定條件係設爲管電壓 40 kv、管電流 30 mA、掃描速度 $8^\circ / \text{min}$ 、步距角 0.02° 。

【0042】 （實施例 2）

準備 3 N 當量且平均粒徑 $5 \mu\text{m}$ 以下之 ZnO 粉、3 N 當量且平均粒徑 $5 \mu\text{m}$ 以下之 MgF_2 粉、及 3 N 當量且平均粒徑 $5 \mu\text{m}$ 以下之 GeO_2 粉。繼而，將 ZnO 粉、 MgF_2 粉及 GeO_2 粉調合成 $\text{ZnO} : \text{MgF}_2 : \text{GeO}_2 = 82.0 : 9.8 : 8.2 \text{ mol}\%$ 之摻合比，並將其混合後，於 800°C 、大氣中對粉末材料進行熱壓燒結。將該燒結體粉碎並製成粒徑 1~6 mm 尺寸之粒狀體而製成離子鍍材料。

【0043】 繼而，使用該離子鍍材料實施離子鍍，結果可確認，如下述比較例 1 般，於坩堝內未確認到未蒸發殘留物，幾乎無因離子鍍時之 ZnO 與 MgF_2 、 GeO_2 之蒸氣壓差所致之差異。實施例 2 之離子鍍材料可進行穩定之離子鍍，製作而成之膜之透射率達到 86.6%（405 nm），折射率成爲 1.92，

顯示非晶質性。又，比電阻值成爲 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ，消光係數 ($\lambda = 450 \text{ nm}$) 成爲 < 0.005 。將該結果示於表 1 與表 2。

【0044】 MgF_2 之峰強度係將所獲得之離子鍍材料粉碎，並藉由粉末 X 射線繞射法進行測定。即，於 $2\theta : 27.3^\circ$ 附近出現之峰強度成爲 553，又，測定背景強度 ($28.0 \sim 29.0^\circ$ 之強度之平均值)。

MgF_2 之峰強度相對於背景強度之比 (MgF_2 峰強度 / 背景強度) 成爲 16.3。將該結果示於圖 3。

再者，使用 Rigaku 公司製造之 UltimalV 作爲測定裝置，測定條件係設爲管電壓 40 kv、管電流 30 mA、掃描速度 $8^\circ / \text{min}$ 、步距角 0.02° 。

【0045】 (實施例 3)

準備 3 N 當量且平均粒徑 $5 \mu\text{m}$ 以下之 ZnO 粉、3 N 當量且平均粒徑 $5 \mu\text{m}$ 以下之 MgF_2 粉、3 N 當量且平均粒徑 $5 \mu\text{m}$ 以下之 GeO_2 粉、3 N 當量且平均粒徑 $5 \mu\text{m}$ 以下之 Ga_2O_3 粉。繼而，將 ZnO 粉、 MgF_2 粉、 Ga_2O_3 粉及 GeO_2 粉調合成 $\text{ZnO} : \text{MgF}_2 : \text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{GeO}_2 = 73.5 : 16.8 : 4.1 : 5.6 \text{ mol}\%$ 之摻合比，並將其混合後，於 1100°C 、Ar 環境中、 $250 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ 之壓力下對粉末材料進行熱壓燒結。利用機械加工，將該燒結體最後加工成靶形狀。

【0046】 以上之結果爲，實施例 3 之濺鍍靶之相對密度成爲 99.6%，又，體電阻值成爲 $4 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ，且可進行穩定之 DC 濺鍍。折射率成爲 1.84 (波長 633 nm)，顯示非晶質性。又，比電阻值成爲 $1 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ ，消光係數 ($\lambda = 450 \text{ nm}$) 成爲 < 0.005 。將該結果示於表 1 與表 2。

【0047】 MgF_2 之 XRD 峰強度係將所獲得之濺鍍靶粉碎，並藉由粉末 X 射線繞射法進行測定。即，於 $2\theta : 27.3^\circ$ 附近出現之峰強度成爲 553，又，測定背景強度 ($28.0 \sim 29.0^\circ$ 之強度之平均值)。

MgF_2 之峰強度相對於背景強度之比 (MgF_2 峰強度 / 背景強度) 成爲 24.1。

再者，使用 Rigaku 公司製造之 UltimalV 作為測定裝置，測定條件係設為管電壓 40 kv、管電流 30 mA、掃描速度 $8^\circ/\text{min}$ 、步距角 0.02° 。

【0048】 （實施例 4）

準備 3 N 當量且平均粒徑 $5\ \mu\text{m}$ 以下之 ZnO 粉、3 N 當量且平均粒徑 $5\ \mu\text{m}$ 以下之 MgF_2 粉、及 3 N 當量且平均粒徑 $5\ \mu\text{m}$ 以下之 SnO_2 粉。繼而，將 ZnO 粉、 MgF_2 粉及 SnO_2 粉調合成 $\text{ZnO}:\text{MgF}_2:\text{SnO}_2$ 粉 = 83.5 : 8.1 : 4.1 : 8.4 mol% 之摻合比，並將其混合後，於 1050°C 、Ar 環境中、 $250\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ 之壓力下對粉末材料進行熱壓燒結。利用機械加工，將該燒結體最後加工成靶形狀。

【0049】 以上之結果為，實施例 4 之濺鍍靶之相對密度成為 99.2%，又，體電阻值成為 $6 \times 10^3\ \Omega \cdot \text{cm}$ ，且可進行穩定之 DC 濺鍍。折射率成為 1.96（波長 633 nm），顯示非晶質性。又，比電阻值成為 $1 \times 10^2\ \Omega \cdot \text{cm}$ ，消光係數（ $\lambda = 450\ \text{nm}$ ）成為 0.008。將該結果示於表 1 與表 2。

【0050】 MgF_2 之 XRD 峰強度係將所獲得之濺鍍靶粉碎，並藉由粉末 X 射線繞射法進行測定。即，於 $2\theta : 27.3^\circ$ 附近出現之峰強度成為 553，又，測定背景強度（ $28.0 \sim 29.0^\circ$ 之強度之平均值）。

MgF_2 之峰強度相對於背景強度之比（ MgF_2 峰強度 / 背景強度）成為 14.2。

再者，使用 Rigaku 公司製造之 UltimalV 作為測定裝置，測定條件係設為管電壓 40 kv、管電流 30 mA、掃描速度 $8^\circ/\text{min}$ 、步距角 0.02° 。

【0051】 （實施例 5）

準備 3 N 當量且平均粒徑 $5\ \mu\text{m}$ 以下之 ZnO 粉、3 N 當量且平均粒徑 $5\ \mu\text{m}$ 以下之 MgF_2 粉、3 N 當量且平均粒徑 $5\ \mu\text{m}$ 以下之 In_2O_3 粉、及 3 N 當量且平均粒徑 $5\ \mu\text{m}$ 以下之 GeO_2 粉。繼而，將 ZnO 粉、 MgF_2 粉、 In_2O_3 粉及 GeO_2 粉調合成 $\text{ZnO}:\text{MgF}_2:\text{In}_2\text{O}_3:\text{GeO}_2 = 83.9 : 6.1 : 2.77 : 7.2$ mol% 之摻合

比，並將其混合後，於 1050°C、Ar 環境中、250 kgf/cm²之壓力下對粉末材料進行熱壓燒結。利用機械加工，將該燒結體最後加工成靶形狀。

【0052】 以上之結果為，實施例 5 之濺鍍靶之相對密度成爲 99.3%，又，體電阻值成爲 $3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ，且可進行穩定之 DC 濺鍍。折射率成爲 1.93（波長 633 nm），顯示非晶質性。又，比電阻值成爲 $1 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ ，消光係數（ $\lambda = 450 \text{ nm}$ ）成爲 < 0.005 。將該結果示於表 1 與表 2。

【0053】 MgF_2 之 XRD 峰強度係將所獲得之濺鍍靶粉碎，並藉由粉末 X 射線繞射法進行測定。即，於 $2\theta : 27.3^\circ$ 附近出現之峰強度成爲 553，又，測定背景強度（ $28.0 \sim 29.0^\circ$ 之強度之平均值）。

MgF_2 之峰強度相對於背景強度之比（ MgF_2 峰強度 / 背景強度）成爲 9.8。

再者，使用 Rigaku 公司製造之 UltimalV 作為測定裝置，測定條件係設爲管電壓 40 kv、管電流 30 mA、掃描速度 $8^\circ / \text{min}$ 、步距角 0.02° 。

【0054】 （比較例 1）

準備 3 N 當量且平均粒徑 $5 \mu\text{m}$ 以下之 ZnO 粉、及 3 N 當量且平均粒徑 $5 \mu\text{m}$ 以下之 MgF_2 粉。繼而，將 ZnO 粉與 MgF_2 粉調合成 $\text{ZnO} : \text{MgF}_2 = 99.2 : 0.8 \text{ mol\%}$ 之摻合比，並將其混合後，於 1100°C、Ar 環境中、250 kgf/cm² 之壓力下對粉末材料進行熱壓燒結。利用機械加工，將該燒結體最後加工成靶形狀。 MgF_2 量未達到設爲本案發明之目標之量。

【0055】 以上之結果為，比較例 1 之濺鍍靶之相對密度成爲 98.0%，又，體電阻值成爲 $2 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ，且可進行穩定之 DC 濺鍍。折射率爲 2.01（波長 633 nm）而不充分，未顯示非晶質性。又，比電阻值成爲 $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ，消光係數（ $\lambda = 450 \text{ nm}$ ）成爲 < 0.005 。將該結果示於表 1 與表 2。

【0056】 MgF_2 之 XRD 峰強度係將所獲得之濺鍍靶粉碎，並藉由粉末 X 射線繞射法進行測定。即，於 $2\theta : 27.3^\circ$ 附近出現之峰強度成爲 553，又，測定背景強度（ $28.0 \sim 29.0^\circ$ 之強度之平均值）。

MgF₂之峰強度相對於背景強度之比(MgF₂峰強度/背景強度)成爲 1.7。

再者，使用 Rigaku 公司製造之 UltimalV 作爲測定裝置，測定條件係設爲管電壓 40 kv、管電流 30 mA、掃描速度 8°/min、步距角 0.02°。

【0057】 (比較例 2)

準備 3 N 當量且平均粒徑 5 μm 以下之 ZnO 粉、3 N 當量且平均粒徑 5 μm 以下之 MgF₂粉、及 3 N 當量且平均粒徑 5 μm 以下之 Ga₂O₃粉。繼而，將 ZnO 粉、MgF₂粉及 Ga₂O₃粉調合成 ZnO:MgF₂:Ga₂O₃=69.2:29.0:1.8 mol% 之摻合比，並將其混合後，於 1050°C、Ar 環境中、250 kgf/cm²之壓力下對粉末材料進行熱壓燒結。利用機械加工，將該燒結體最後加工成靶形狀。

【0058】 以上之結果爲，比較例 2 之濺鍍靶之相對密度成爲 97.6%，又，體電阻值成爲 >10 Ω·cm，且無法進行穩定之 DC 濺鍍。折射率成爲 1.78 (波長 633 nm)，顯示非晶質性。又，比電阻值成爲 >1×10⁹ Ω·cm，消光係數 (λ=450 nm) 成爲 <0.005。將該結果示於表 1 與表 2。

【0059】 MgF₂之 XRD 峰強度係將所獲得之濺鍍靶粉碎，並藉由粉末 X 射線繞射法進行測定。即，於 2θ:27.3°附近出現之峰強度成爲 553，又，測定背景強度 (28.0~29.0°之強度之平均值)。

MgF₂之峰強度相對於背景強度之比 (MgF₂峰強度/背景強度) 成爲 36.4。將該結果示於圖 1。

再者，使用 Rigaku 公司製造之 UltimalV 作爲測定裝置，測定條件係設爲管電壓 40 kv、管電流 30 mA、掃描速度 8°/min、步距角 0.02°。

[產業上之可利用性]

【0060】 使用本發明之燒結體而形成之薄膜可提供如下燒結體，該燒結體能夠獲得可維持消光係數 0.01 以下 (波長 450 nm) 之良好之可見光之透射率與折射率 2.0 以下之低折射率的薄膜、進而非晶質膜。該薄膜之透射率較高、折射率較低且爲非晶質膜，故而作爲顯示器或太陽電池、觸控面

板之透明導電膜或保護層而有用。例如，可用於軟性顯示器、有機 EL 電視、觸控面板用電極、形成光資訊記錄媒體之保護層。

【0061】 進而，本發明之較大之特徵為：減少靶體電阻值，賦予導電性，根據材料可進行穩定之 DC 濺鍍。而且，具有作為該 DC 濺鍍之特徵的可使濺鍍之控制性容易並提高成膜速度且提高濺鍍效率之明顯之效果。雖視需要實施離子鍍、RF 濺鍍，但於該情形時亦可看到成膜速度之提高。

如此，具有如下明顯之效果：能夠以低成本且穩定地製造可維持良好之可見光之透射率與折射率 2.0 以下之低折射率的薄膜。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種燒結體，由鋅 (Zn)、鎂 (Mg)、氧 (O)、氟 (F) 構成，其特徵在於：鎂 (Mg) 含量以鎂之氟化物 (MgF_2) 換算計含有 1.0~27mol%，且，該燒結體進一步含有以各元素之氧化物換算計 0.2~10mol%之選自鎵 (Ga)、硼 (B)、鍺 (Ge)、銦 (In)、錫 (Sn) 之 1 種以上的元素。
2. 如申請專利範圍第 1 項之燒結體，其中，X 射線繞射中氟化鎂 (MgF_2) 之峰強度相對於背景強度之比 (氟化鎂峰強度/背景強度) 為 1.50 以上。
3. 如申請專利範圍第 1 項之燒結體，其進一步含有以氧化物重量換算計 0.1~5wt%之形成熔點為 1000°C 以下之氧化物的金屬。
4. 如申請專利範圍第 2 項之燒結體，其進一步含有以氧化物重量換算計 0.1~5wt%之形成熔點為 1000°C 以下之氧化物的金屬。
5. 如申請專利範圍第 3 或 4 項之燒結體，其中，該熔點為 1000°C 以下之氧化物係選自 B_2O_3 、 P_2O_5 、 K_2O 、 V_2O_5 、 Sb_2O_3 、 TeO_2 、 Ti_2O_3 、 PbO 、 Bi_2O_3 、 MoO_3 之群中之一種以上的氧化物。
6. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之燒結體，其相對密度為 90% 以上。
7. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之燒結體，其體電阻未達 $10\Omega \cdot cm$ 。
8. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之燒結體，其係濺鍍靶或離子鍍用材料。
9. 一種薄膜，由鋅 (Zn)、鎂 (Mg)、氧 (O)、氟 (F) 構成，其特徵在於：鎂 (Mg) 含量以鎂之氟化物 (MgF_2) 換算計含有 1.0~27mol%，且該薄膜進一步含有以各元素之氧化物換算計 0.2~10 mol%之選自鎵 (Ga)、硼 (B)、鍺 (Ge)、銦 (In)、錫 (Sn) 之 1 種以上的元素。

10. 如申請專利範圍第 9 項之薄膜，其進一步含有以氧化物重量換算計 0.1 ~ 5wt% 之形成熔點為 1000°C 以下之氧化物的金屬。
11. 如申請專利範圍第 10 項之薄膜，其中，該熔點為 1000°C 以下之氧化物係選自 B_2O_3 、 P_2O_5 、 K_2O 、 V_2O_5 、 Sb_2O_3 、 TeO_2 、 Ti_2O_3 、 PbO 、 Bi_2O_3 、 MoO_3 之群中之一種以上的氧化物。
12. 如申請專利範圍第 9 或 10 項之薄膜，其係非晶質膜。
13. 如申請專利範圍第 9 或 10 項之薄膜，其折射率為 2.0 以下(波長 550nm)。
14. 如申請專利範圍第 9 或 10 項之薄膜，其消光係數為 0.01 以下(波長 450nm)。
15. 如申請專利範圍第 9 或 10 項之薄膜，其中，膜之電阻值為 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot cm$ 。
16. 如申請專利範圍第 9 或 10 項之薄膜，其係藉由濺鍍或離子鍍而形成之膜。
17. 一種燒結體之製造方法，用於製造申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之燒結體，其係於惰性環境下進行燒結。
18. 一種離子鍍用材料之製造方法，其係將申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之燒結體粉碎而製成粉末或粒狀。

圖式

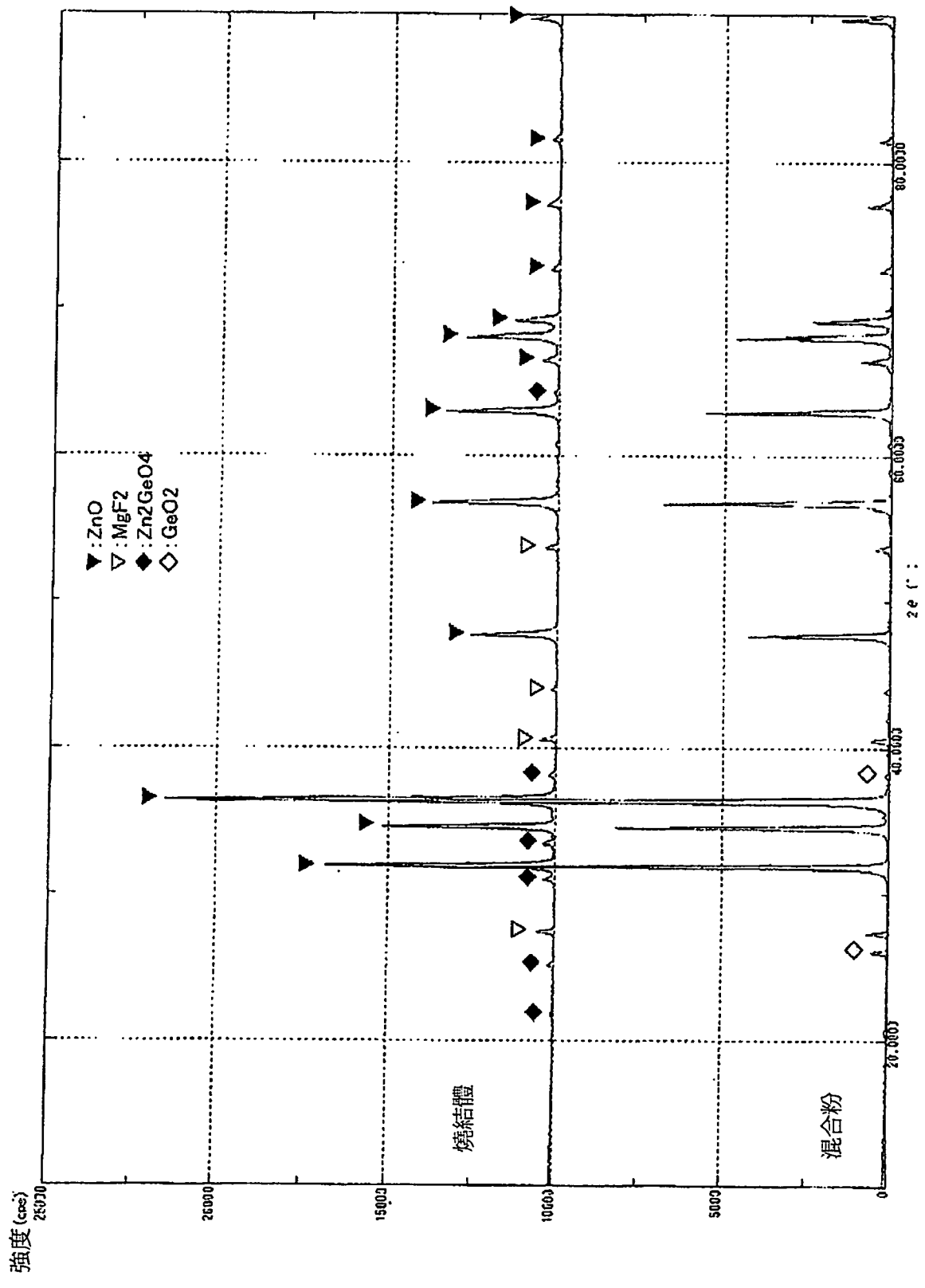


圖1

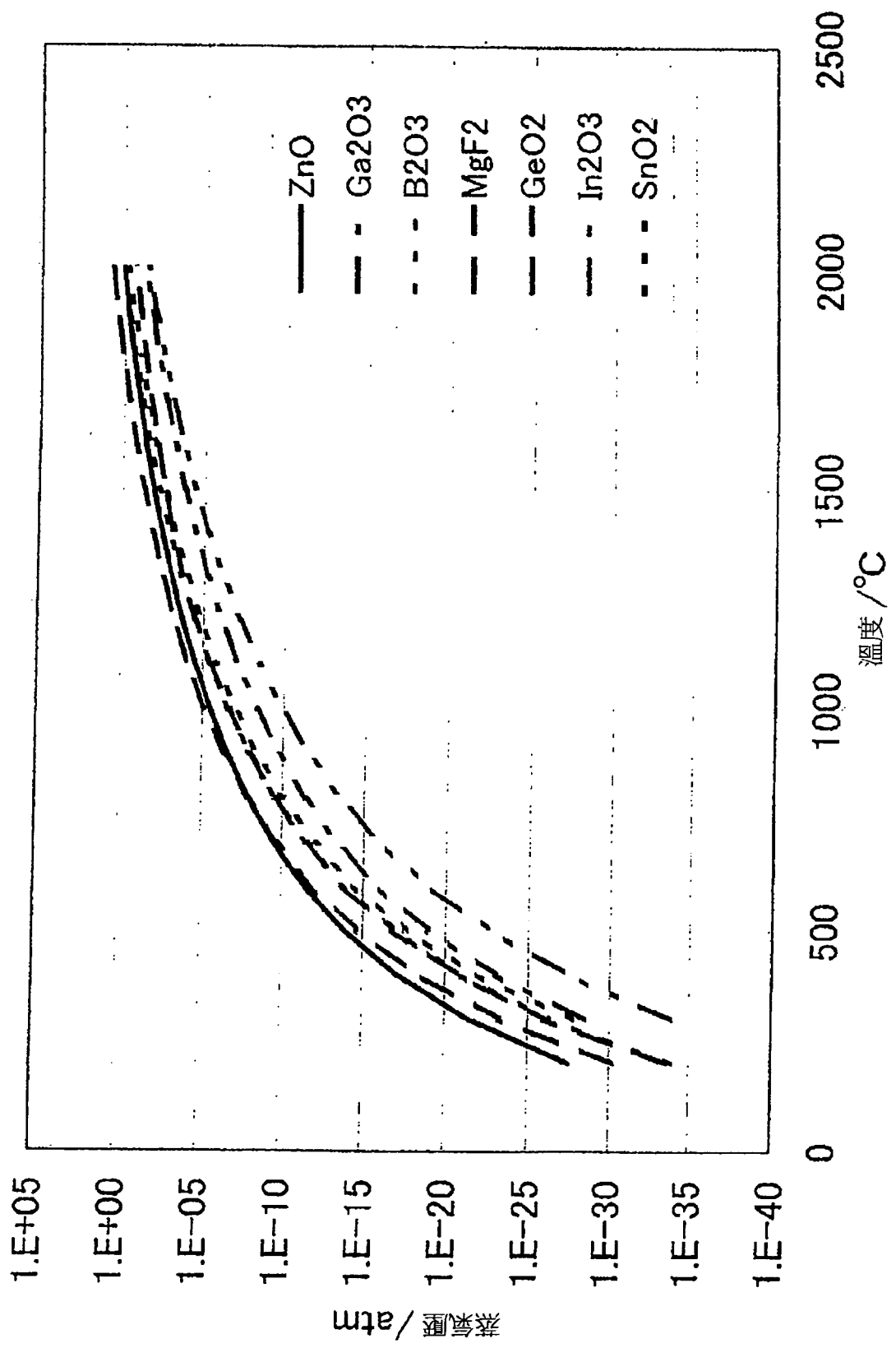


圖2

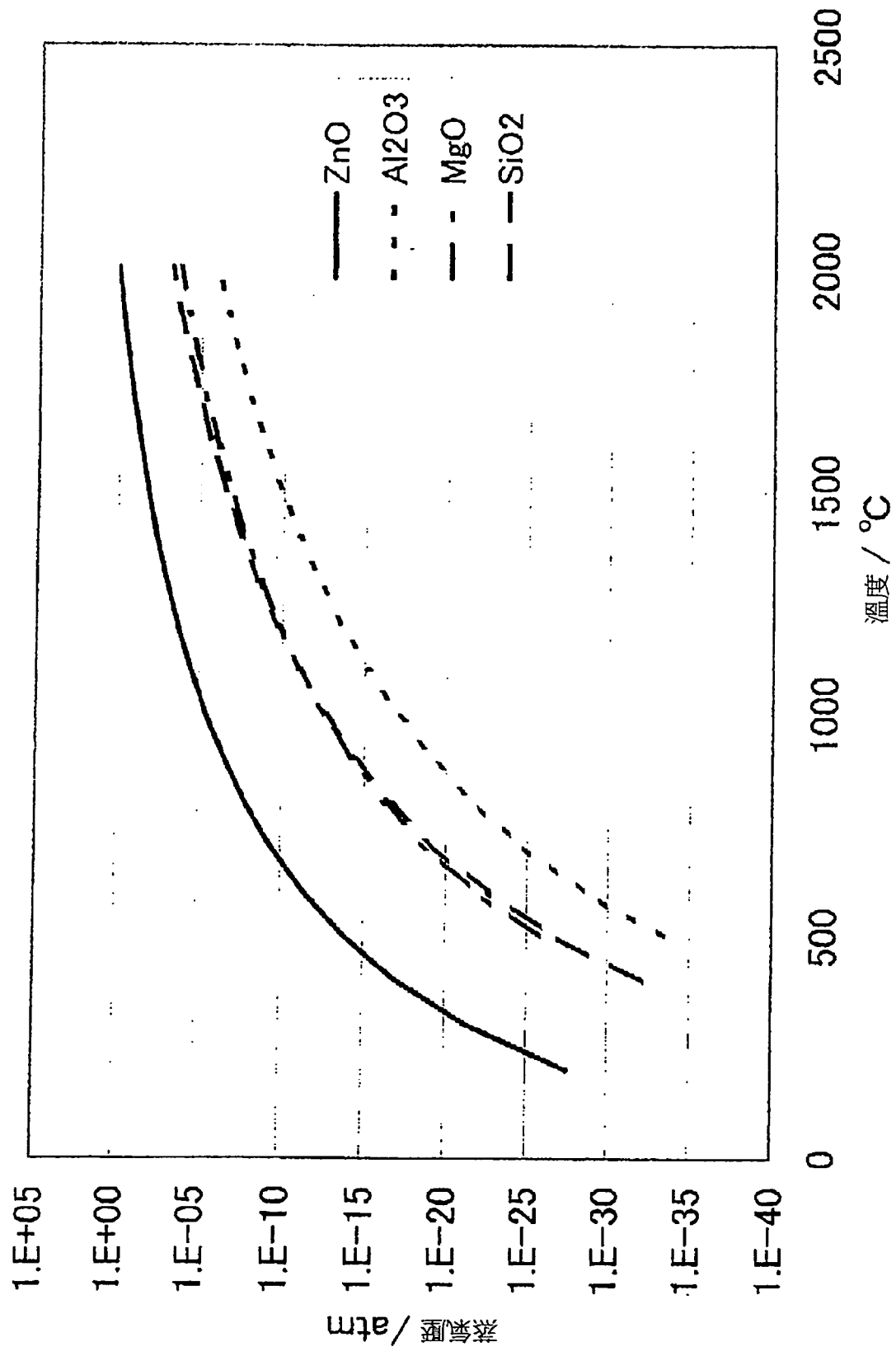


圖3