

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年10月11日 (11.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/114429 A1

(51) 国際特許分類:

H01B 5/14 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)

C04B 35/00 (2006.01)

H01B 13/00 (2006.01)

CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2007/057401

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 誠一郎 (TAKAHASHI, Seichiro) [JP/JP]; 〒3620021 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 Saitama (JP). 宮下 徳彦 (MIYASHITA, Norihiko) [JP/JP]; 〒3620021 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 Saitama (JP).

(22) 国際出願日:

2007年4月2日 (02.04.2007)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2006-101203 2006年3月31日 (31.03.2006) JP

特願2007-095783 2007年3月30日 (30.03.2007) JP

(74) 代理人: 栗原浩之, 外 (KURIHARA, Hiroyuki et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾1丁目3番15号 岩崎ビル6階 栗原国際特許事務所 Tokyo (JP).

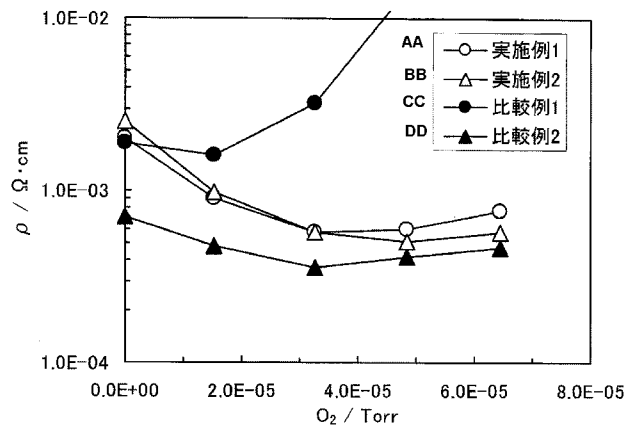
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: INDIUM OXIDE TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 酸化インジウム系透明導電膜及びその製造方法



AA PRACTICAL EXAMPLE 1
 BB PRACTICAL EXAMPLE 2
 CC COMPARATIVE EXAMPLE 1
 DD COMPARATIVE EXAMPLE 2

(57) Abstract: Provided is a transparent conductive film, which has low resistivity and excellent transparency, can be relatively easily patterned in amorphous state by weak acid etching and relatively easily crystallized. A method for manufacturing such conductive film is also provided. The transparent conductive film is formed by using a sputtering target provided with an oxide sintered body containing indium oxide, tin, if needed, and barium. The transparent conductive film contains indium oxide, tin, if needed, and barium.

(57) 要約: 低抵抗で透明性に優れ、アモルファスで弱酸エッチングにより比較的容易にパターンニングでき且つ比較的容易に結晶化できる透明導電膜及びその製造方法を提供する。酸化インジウムと必要に応じて錫を含有すると共にバリウムを含有する酸化物焼結体を具備するスパッタリングターゲットを用いて成膜された透明導電膜であって、酸化インジウムと必

[続葉有]

WO 2007/114429 A1



DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

酸化インジウム系透明導電膜及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、アモルファス膜で弱酸エッチングにより容易にパターニングでき、さらに低抵抗で且つ透過率が高く、またさらに容易に結晶化できる透明導電膜及びその製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 酸化インジウム－酸化錫(In_2O_3 － SnO_2 の複合酸化物、以下、「ITO」という)膜は、可視光透過性が高く、かつ導電性が高いので透明導電膜として液晶表示装置やガラスの結露防止用発熱膜、赤外線反射膜等に幅広く用いられているが、アモルファスな膜とするのが困難であるという問題がある。
- [0003] 一方、アモルファスな膜となるものとして、酸化インジウム－酸化亜鉛(IZO)透明導電膜が知られているが、かかる膜はITO膜より透明性に劣り、黄色みがかかるという問題がある。
- [0004] そこで、本出願人は、透明導電膜としてITO膜に珪素を添加して所定の条件で成膜したアモルファスな透明導電膜を先に提案した(特許文献1参照)が、珪素を添加すると高抵抗化の傾向があるという問題があった。

- [0005] 特許文献1:特開2005－135649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

- [0006] 本発明は、このような事情に鑑み、アモルファス膜で弱酸エッチングにより容易にパターニングでき、さらに低抵抗で且つ透過率が高く、またさらに容易に結晶化できる透明導電膜及びその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明は上述した課題を解決するために種々検討を重ねた結果、バリウムを添加した酸化インジウム系透明導電膜が、低抵抗で透明性に優れたアモルファスな膜で弱酸エッチングにより容易にパターニングでき、またさらに容易に結晶化できることを

知見し、本発明を完成した。

- [0008] 前記課題を解決する本発明の第1の態様は、酸化インジウムと必要に応じて錫を含有すると共にバリウムを含有する酸化物焼結体を具備するスパッタリングターゲットを用いて成膜された透明導電膜であって、酸化インジウムと必要に応じて錫を含有すると共にバリウムを含有することを特徴とする透明導電膜にある。
- [0009] かかる第1の態様では、バリウムを含有する酸化インジウム系透明導電膜とすることにより、低抵抗で透明性に優れ、成膜時にはアモルファスな膜で弱酸性のエッチャントでのエッチングが可能なものとなる。
- [0010] 本発明の第2の態様は、第1の態様に記載の透明導電膜において、バリウムがインジウム1モルに対して0.00001モル以上0.10モル未満含有されているスパッタリングターゲットを用いて成膜されたことを特徴とする透明導電膜にある。
- [0011] かかる第2の態様では、所定量のバリウムの添加により、特に低抵抗で透明性に優れたアモルファスな膜で弱酸性のエッチャントでのエッチングが可能な透明導電膜となる。
- [0012] 本発明の第3の態様は、第1又は2の態様に記載の透明導電膜において、錫がインジウム1モルに対して0～0.3モル含有されてスパッタリングターゲットを用いて成膜されたことを特徴とする透明導電膜にある。
- [0013] かかる第3の態様では、酸化インジウムを主体とし、必要に応じて錫を含有する透明導電膜となる。
- [0014] 本発明の第4の態様は、第1～3の何れかの態様に記載の透明導電膜において、抵抗率が $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ であることを特徴とする透明導電膜にある。
- [0015] かかる第4の態様では、所定の抵抗率を有する透明導電膜となる。
- [0016] 本発明の第5の態様は、第1～4の何れかの態様に記載の透明導電膜において、アモルファスな膜として成膜されたことを特徴とする透明導電膜にある。
- [0017] かかる第5の態様では、成膜時にはアモルファスな膜で弱酸でエッチング可能である。
- [0018] 本発明の第6の態様は、第1～5の何れかの態様に記載の透明導電膜において、アモルファスな膜として成膜された後、アニールによる結晶化されたことを特徴とする

透明導電膜にある。

- [0019] かかる第6の態様では、アモルファスな膜として成膜された後、アニールにより容易に結晶化でき、耐弱酸性を付与することができる。
- [0020] 本発明の第7の態様は、第6の態様に記載の透明導電膜において、前記アニールによる結晶化が100～400℃でされたことを特徴とする透明導電膜にある。
- [0021] かかる第7の態様では、アモルファスな膜は、100～400℃で容易に結晶化される。
- [0022] 本発明の第8の態様は、第6又は7の態様に記載の透明導電膜において、前記アニールにより結晶化された後の波長400～500nmの平均透過率が85%以上であることを特徴とする透明導電膜にある。
- [0023] かかる第8の態様では、結晶化された後、所定の平均透過率を有し、透明性に優れたものである。
- [0024] 本発明の第9の態様は、第1～8の何れかの態様に記載の透明導電膜において、インジウム1モルに対しての錫のモル比 y が、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x で表される $(-2.9 \times 10^{-2} \text{Ln}(x) - 6.7 \times 10^{-2})$ の値以上であり、 $(-2.0 \times 10^{-1} \text{Ln}(x) - 4.6 \times 10^{-1})$ の値以下で $y=0$ を除く範囲にあることを特徴とする透明導電膜にある。
- [0025] かかる第9の態様では、成膜したアモルファス膜の抵抗率が最も低くなる酸素分圧である最適酸素分圧と、アニール後の結晶化膜の抵抗率が最も低抵抗となる酸素分圧(又はアニール温度で成膜した際の最適酸素分圧)とが異なるので、アニール後に低抵抗となる酸素分圧でアモルファスな膜を成膜し、その後、アニールすることにより、低抵抗で透明性の高い膜を得ることができる。また、これによって後工程での耐腐食性や耐湿性、耐環境性を向上させることができる。
- [0026] 本発明の第10の態様では、第1～8の何れかの態様に記載の透明導電膜において、インジウム1モルに対しての錫のモル比 y が、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x で表される $(-2.9 \times 10^{-2} \text{Ln}(x) - 6.7 \times 10^{-2})$ の値以上であり、 $(-2.0 \times 10^{-1} \text{Ln}(x) - 4.6 \times 10^{-1})$ の値以下で $y=0$ を除く範囲であり、且つ0.22以下の範囲にあることを特徴とする透明導電膜にある。

- [0027] かかる第10の態様では、アモルファスな膜のエッチングレートが特に高く、パターンニングに有利な膜となる。
- [0028] 本発明の第11の態様は、第10の態様に記載の透明導電膜において、インジウム1モルに対しての錫のモル比 y が、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x で表される $(5.9 \times 10^{-2} \text{Ln}(x) + 4.9 \times 10^{-1})$ の値以下の範囲にあることを特徴とする透明導電膜にある。
- [0029] かかる第11の態様では、アモルファスな膜のエッチングレートがさらに高く、パターンニングに有利な膜となる。
- [0030] 本発明の第12の態様は、第11の態様に記載の透明導電膜において、インジウム1モルに対しての錫のモル比 y が0.08以上であり、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x が0.025以下の範囲にあることを特徴とする透明導電膜にある。
- [0031] かかる第12の態様では、アニール後の抵抗率が非常に低く、抵抗率が $3.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 以下と低抵抗の膜とすることができる。
- [0032] 本発明の第13の態様は、酸化インジウムと必要に応じて錫を含有すると共にバリウムを含有する酸化物焼結体を具備するスパッタリングターゲットを用いて膜を成膜し、酸化インジウムと必要に応じて錫を含有すると共にバリウムを含有し且つアモルファスな透明導電膜を得ることを特徴とする透明導電膜の製造方法にある。
- [0033] かかる第13の態様では、酸化インジウムと必要に応じて錫を含有すると共にバリウムを含有する酸化物焼結体を用いて成膜することにより、バリウムを含有する酸化インジウム系透明導電膜で、透明性に優れ、成膜時にはアモルファスな膜で弱酸性のエッチャントでのエッチングが可能な膜を得ることができる。
- [0034] 本発明の第14の態様は、第13の態様に記載の透明導電膜の製造方法において、アモルファス膜を成膜後、アニールすることにより結晶化した透明導電膜とすることを特徴とする透明導電膜の製造方法にある。
- [0035] かかる第14の態様では、アモルファスな膜として成膜した後、アニールにより、比較的簡単に結晶化させることができる。
- [0036] 本発明の第15の態様は、第14の態様に記載の透明導電膜の製造方法において、前記アモルファス膜を弱酸性のエッチャントでエッチングした後、アニールして結晶

化させることを特徴とする透明導電膜の製造方法にある。

- [0037] かかる第15の態様では、アモルファスな膜として成膜した後、弱酸性のエッチャントでエッチングした後、アニールして結晶化させ、耐弱酸性を付与することができる。
- [0038] 本発明の第16の態様は、第14又は15の態様に記載の透明導電膜の製造方法において、前記アニールによる結晶化を100～400℃で行うことを特徴とする透明導電膜の製造方法にある。
- [0039] かかる第16の態様は、アモルファスな膜は、100～400℃で容易に結晶化することができる。
- [0040] 本発明の第17の態様は、第14～16の何れかの態様に記載の透明導電膜の製造方法において、前記アニールによる結晶化された後の波長400～500nmの平均透過率が85%以上であることを特徴とする透明導電膜の製造方法にある。
- [0041] かかる第17の態様では、結晶化された後、短波長側の透過率が向上し、所定の平均透過率を有し、透明性に優れた膜を得ることができる。
- [0042] 本発明の第18の態様は、第14～17の何れかの態様に記載の透明導電膜の製造方法において、前記透明導電膜の抵抗率が $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ であることを特徴とする透明導電膜の製造方法にある。
- [0043] かかる第18の態様では、所定の抵抗率の透明導電膜を得ることができる。
- [0044] 本発明の第19の態様は、第13～18の何れかの態様に記載の透明導電膜の製造方法において、インジウム1モルに対しての錫のモル比 y が、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x で表される $(-2.9 \times 10^{-2} \text{Ln}(x) - 6.7 \times 10^{-2})$ の値以上であり、 $(-2.0 \times 10^{-1} \text{Ln}(x) - 4.6 \times 10^{-1})$ の値以下で $y=0$ を除く範囲にあるスパッタリングターゲットを用いて成膜することを特徴とする透明導電膜の製造方法にある。
- [0045] かかる第19の態様では、成膜したアモルファス膜の抵抗率が最も低くなる酸素分圧である最適酸素分圧と、アニール後の結晶化膜の抵抗率が最も低抵抗となる酸素分圧(又はアニール温度で成膜した際の最適酸素分圧)とが異なるので、アニール後に低抵抗となる酸素分圧でアモルファスな膜を成膜し、その後、アニールすることにより、低抵抗で透明性の高い膜を得ることができる。また、これによって後工程での耐腐食性や耐湿性、耐環境性を向上させることができる。

- [0046] 本発明の第20の態様は、第13～18の何れかの態様に記載の透明導電膜の製造方法において、インジウム1モルに対しての錫のモル比 y が、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x で表される $(-2.9 \times 10^{-2} \text{Ln}(x) - 6.7 \times 10^{-2})$ の値以上であり、 $(-2.0 \times 10^{-1} \text{Ln}(x) - 4.6 \times 10^{-1})$ の値以下で $y=0$ を除く範囲であり、且つ0.22以下の範囲にあるスパッタリングターゲットを用いて成膜することを特徴とする透明導電膜の製造方法にある。
- [0047] かかる第20の態様では、アモルファスな膜のエッチングレートが特に高く、パターニングに有利である。
- [0048] 本発明の第21の態様は、第20の態様に記載の透明導電膜の製造方法において、インジウム1モルに対しての錫のモル比 y が、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x で表される $(5.9 \times 10^{-2} \text{Ln}(x) + 4.9 \times 10^{-1})$ の値以下の範囲にあるスパッタリングターゲットを用いて成膜することを特徴とする透明導電膜の製造方法にある。
- [0049] かかる第21の態様では、アモルファスな膜のエッチングレートがさらに高く、パターニングにさらに有利となる。
- [0050] 本発明の第22の態様は、第21の態様に記載の透明導電膜の製造方法において、インジウム1モルに対しての錫のモル比 y が0.08以上であり、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x が0.025以下の範囲にあるスパッタリングターゲットを用いて成膜することを特徴とする透明導電膜の製造方法にある。
- [0051] かかる第22の態様では、アニール後の抵抗率が非常に低く、抵抗率が $3.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 以下と低抵抗な膜を得ることができる。
- [0052] 本発明の第23の態様は、第19～22の何れかの態様に記載の透明導電膜の製造方法において、成膜時の酸素分圧とアニール後の抵抗率との関係から最も低抵抗となる酸素分圧を求め、当該酸素分圧で成膜することを特徴とする透明導電膜の製造方法にある。
- [0053] かかる第23の態様では、アニール後に最も低抵抗となる酸素分圧で成膜してアモルファスな膜とし、その後、アニールにより結晶化することにより、低抵抗の透明導電膜を得ることができる。

発明の効果

[0054] 本発明によれば、酸化インジウムにバリウムを添加した膜とすることにより、アモルファス膜で弱酸エッチングにより容易にパターニングでき、さらに低抵抗で且つ透過率が高くまたさらに容易に結晶化できる透明導電性膜とすることができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0055] [図1]本発明の実施例1、2及び比較例1、2の酸素分圧と比抵抗の関係を示す図である。

[図2]本発明の実施例1のアニール前後の薄膜XRDパターンを示す図である。

[図3]本発明の実施例2のアニール前後の薄膜XRDパターンを示す図である。

[図4]本発明の比較例1のアニール前後の薄膜XRDパターンを示す図である。

[図5]本発明の比較例2のアニール前後の薄膜XRDパターンを示す図である。

[図6]本発明の実施例1のアニール前後の透過スペクトルを示す図である。

[図7]本発明の実施例2のアニール前後の透過スペクトルを示す図である。

[図8]本発明の比較例1のアニール前後の透過スペクトルを示す図である。

[図9]本発明の比較例2のアニール前後の透過スペクトルを示す図である。

[図10]本発明の試験実施例A32の組成における各温度の薄膜XRD結果を示す図である。

[図11]本発明の試験例5の結果を示す図である。

[図12]本発明の試験実施例A7の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図13]本発明の試験実施例A9の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図14]本発明の試験実施例A13の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図15]本発明の試験実施例A20の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図16]本発明の試験実施例A21の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図17]本発明の試験実施例A22の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図18]本発明の試験実施例A23の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図19]本発明の試験実施例A31の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図20]本発明の試験実施例A32の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図21]本発明の試験実施例A33の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図22]本発明の試験実施例A40の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図23]本発明の試験実施例A42の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図24]本発明の試験実施例A43の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図25]本発明の試験実施例A58の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図26]本発明の試験実施例A59の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図27]本発明の試験実施例A60の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図28]本発明の試験実施例A4、A6、A35の室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

[図29]本発明の試験例6の結果を示す図である。

[図30]本発明の試験例5及び試験例6の結果を示す図である。

[図31]本発明の試験例7の結果を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0056] 本発明の酸化インジウム系透明導電膜を形成するために用いる透明導電膜用スパッタリングターゲットは、酸化インジウムを主体とし、必要に応じて錫を含有するもので、且つバリウムを含有する酸化物焼結体であり、バリウムは、その酸化物のまま、あるいは複合酸化物として、あるいは固溶体として存在していればよく、特に限定されない。
- [0057] バリウムの含有量は、インジウム1モルに対して0.00001モル以上0.10モル未満含有されているスパッタリングターゲットを用いて形成した範囲とするのが望ましい。これより少ないと添加の効果は顕著ではなく、また、これより多くなると、形成される透明導電膜の抵抗が高くなる傾向と色味が悪化する傾向になるからである。なお、上述したスパッタリングターゲットにより形成された透明導電膜中のバリウム含有量は、使用したスパッタリングターゲット中の含有量と同一の含有量となる。
- [0058] また、錫の含有量は、インジウム1モルに対して0～0.3モル含有するスパッタリングターゲットを用いて成膜した範囲とする。錫が含有される場合には、インジウム1モルに対して0.001～0.3モルの範囲で含有されるスパッタリングターゲットを用いて成膜されるのが望ましい。この範囲内であれば、スパッタリングターゲットのキャリア電子の密度並びに移動度を適切にコントロールして導電性を良好な範囲に保つことができる。また、この範囲を越えて添加すると、スパッタリングターゲットのキャリア電子の移動度を低下させると共に導電性を劣化させる方向に働くので好ましくない。なお、上述したスパッタリングターゲットにより形成された透明導電膜中の錫の含有量は、使用したスパッタリングターゲット中の含有量と同一の含有量となる。
- [0059] このようなスパッタリングターゲットは、DCマグネトロンスパッタリングでスパッタリング可能な程度の抵抗値を有しているので、比較的安価なDCマグネトロンスパッタリングでスパッタリング可能であるが、勿論、高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いてもよい。
- [0060] このような透明導電膜用スパッタリングターゲットを用いることにより、同一組成の酸化インジウム系透明導電膜が形成できる。このような酸化インジウム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。

- [0061] このような本発明の酸化インジウム系透明導電膜は、バリウムが所定量含有されているので、バリウムの含有量によっても異なるが、成膜を室温以上で結晶化温度より低い温度条件、例えば、200℃より低い温度条件、好ましくは150℃より低い条件、さらに好ましくは100℃より低い温度条件で行うことにより、アモルファス状の状態で成膜される。また、このようなアモルファスな膜は、弱酸性のエッチャントでのエッチングを行うことができるという利点がある。ここで、本件明細書では、エッチングは、パターンニング工程に含まれるもので、所定のパターンを得るためのものである。
- [0062] また、得られる透明導電膜の抵抗率はバリウムの含有量によっても異なるが、抵抗率が $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ である。
- [0063] さらに、成膜した膜の結晶化温度は含有されるバリウムの含有量によって異なり、含有量が上昇するほど上昇するが、100℃～400℃の温度条件でアニールすることにより、結晶化させることができる。このような温度領域は通常の半導体製造プロセスで使用されているので、このようなプロセスの中で結晶化させることもできる。なお、この温度範囲の中で、100℃～300℃で結晶化するものが好ましく、150℃～250℃で結晶化するものがさらに好ましく、200℃～250℃で結晶化するものが最も好ましい。
- [0064] ここで、アニールとは、大気中、雰囲気中、真空中などにおいて、所望の温度にて一定時間加熱することをさす。その一定時間とは、一般に数分から数時間程度であるが、工業的には効果が同じであれば短い時間が好まれる。
- [0065] このようにアニールによる結晶化された後の透明導電膜は、短波長側の透過率が向上し、例えば、波長400～500nmの平均透過率が85%以上となる。また、これによって、IZOで問題となっているような黄色みがかかる膜という問題もない。なお、一般に短波長側の透過率は、高ければ高い方が好まれる。
- [0066] 一方、結晶化された透明導電膜は、エッチング耐性が向上し、アモルファスな膜ではエッチングが可能な弱酸性のエッチャントではエッチングできなくなる。これによって後工程での耐腐食性や、デバイス自体の耐環境性が向上する。
- [0067] このように本発明では、バリウムの含有量を変化させることにより、成膜後の結晶化

温度を所望の温度に設定できるので、成膜後、結晶化温度以上の温度の熱処理を受けないようにして、アモルファス状態を維持するようにしてもよいし、成膜後パターンニングした後、結晶化する温度以上の温度で熱処理して結晶化し、耐エッチング特性を変化させるようにしてもよい。

- [0068] さらに、バリウムを含有した酸化インジウム系透明導電膜を成膜するに際し、スパッタリングターゲットの組成範囲によって、温度によって最適酸素分圧が変化し、アニール後に低抵抗となる温度酸素分圧でアモルファスな膜を成膜し、その後、アニールして結晶化することにより、低抵抗の透明導電膜となるということを知見した。
- [0069] すなわち、インジウム1モルに対しての錫のモル比 y が、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x で表される $(-2.9 \times 10^{-2} \text{Ln}(x) - 6.7 \times 10^{-2})$ の値以上であり、 $(-2.0 \times 10^{-1} \text{Ln}(x) - 4.6 \times 10^{-1})$ の値以下で $y=0$ を除く範囲にあると、成膜したアモルファス膜の抵抗率が最も低くなる酸素分圧である最適酸素分圧と、アニール後の結晶化膜の抵抗率が最も低抵抗となる酸素分圧(又はアニール温度で成膜した際の最適酸素分圧)とが異なることを知見した。したがって、この範囲では、アニール後に低抵抗となる酸素分圧で成膜した方が、低抵抗の透明導電膜が得られるか、又は抵抗は同じであっても低酸素濃度での成膜が可能となるかの利益を得ることができる。
- [0070] また、組成によって、エッチングレートが異なり、インジウム1モルに対しての錫のモル比 y が、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x で表される $(-2.9 \times 10^{-2} \text{Ln}(x) - 6.7 \times 10^{-2})$ の値以上であり、 $(-2.0 \times 10^{-1} \text{Ln}(x) - 4.6 \times 10^{-1})$ の値以下で $y=0$ を除く範囲であり、且つ0.22以下の範囲にある場合には、エッチングレートが特に高く、例えば、詳細は後述するが、シュウ酸濃度が50g/Lの溶液を30℃に加温したエッチャントを用いた場合のエッチングレートが3 Å/sec以上となる。さらに、この中でも、錫のモル比 y が、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x で表される $(5.9 \times 10^{-2} \text{Ln}(x) + 4.9 \times 10^{-1})$ の値以下の範囲がさらにエッチングレートが高くなり、シュウ酸濃度が50g/Lの溶液を30℃に加温したエッチャントを用いた場合のエッチングレートが4 Å/sec以上となる。このようなエッチングレートの領域では、パターンニングの際に良好なパターンが得られる。なお、エッチングレートの上限值は

一般的には $30 \text{ \AA} / \text{sec}$ 程度といわれている。

[0071] また、このようなエッチングレートが高い組成範囲において、特に低抵抗となる範囲があることを知見した。すなわち、エッチングレートが高い範囲において、インジウム1モルに対しての錫のモル比 y が0.08以上であり、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x が0.025以下の範囲では、抵抗率が $3.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下の透明度電膜となり、好ましいことが知見された。

[0072] よって、このような組成範囲のスパッタリングターゲットを用い、また、このような組成範囲の透明導電膜を成膜することにより、成膜時はアモルファス状態でエッチングレートが高く、成膜後は結晶化して耐エッチング性に優れ且つ低抵抗である透明導電膜となる。

[0073] 次に、本発明で用いるスパッタリング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。

[0074] まず、本発明のスパッタリングターゲットを構成する出発原料としては、一般的に In_2O_3 、 SnO_2 、 BaCO_3 の粉末であるが、 In_2O_3 と BaCO_3 とを予め仮焼して BaIn_2O_4 とし、これに In_2O_3 および SnO_2 を混合して用いるのが好ましい。 BaCO_3 の分解によるガス発生に起因した気孔の発生を防止するためである。なお、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。

[0075] 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。

[0076] 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、混合粉を成形型に充填して成形体を作製し、焼成させる。ホットプレス法では、混合粉を成形型内で焼成、焼結させる。

[0077] 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形体を得るための非水溶性材料からなる濾過式成形型であって、1個以上の水抜き孔を有する成形用下型と、この成形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

する成形用型枠からなり、前記成形用下型、成形用型枠、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形型を用い、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形型に注入し、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形体を製作し、得られたセラミックス成形体を乾燥脱脂後、焼成する。

- [0078] 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、1300～1650℃が好ましく、さらに好ましくは、1500～1650℃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、1200℃付近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

- [0079] 以下、本発明を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。

- [0080] (スパッタリングターゲット製造例1)

純度>99.99%の In_2O_3 粉、 SnO_2 粉、および純度>99.9%の BaCO_3 粉を用意した。

- [0081] まず、 $\text{BET}=27\text{m}^2/\text{g}$ の In_2O_3 粉58.5wt%及び、 $\text{BET}=1.3\text{m}^2/\text{g}$ の BaCO_3 粉41.4wt%の比率で、全量200g用意し、乾燥状態でボールミルで混合し、大気中1100℃で3時間仮焼し、 BaIn_2O_4 粉を得た。

- [0082] 次いで上記 BaIn_2O_4 粉5.5wt%、 $\text{BET}=15\text{m}^2/\text{g}$ の In_2O_3 粉84.7wt%および $\text{BET}=1.5\text{m}^2/\text{g}$ の SnO_2 粉9.8wt%の比率で全量で約1.0kg用意し(In1モルに対して、Baは約0.02モルに相当し、Snは約0.10モルに相当する)、これをボールミルで混合した。その後バインダーとしてPVA水溶液を添加して混合、乾燥し、コールドプレスして成形体を得た。この成形体を、大気中600℃で10時間、60℃/hの昇温で脱脂し、次いで、酸素雰囲気下で1600℃で8時間焼成して焼結体を得た。焼成条件は具体的には、室温から800℃まで100℃/hで昇温し、800℃から1600℃まで400℃/hで昇温し、8時間保持した後、1600℃から室温まで100℃/hの

条件で冷却という条件である。その後、この焼結体を加工し、密度 $6.20\text{g}/\text{cm}^3$ のターゲットを得た。このターゲットのバルク抵抗率は $3.18 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であった。

[0083] (スパッタリングターゲット製造例2)

BaIn_2O_4 粉2.5wt%、 $\text{BET}=15\text{m}^2/\text{g}$ の In_2O_3 粉83.6wt%および $\text{BET}=1.5\text{m}^2/\text{g}$ の SnO_2 粉13.9wt%の比率(In1モルに対して、Baは約0.01モルに相当し、Snは約0.15モルに相当する)とした以外は、製造例1と同様にターゲットを作製し、さらに、同様に成膜した。なお、このターゲットの密度は $6.74\text{g}/\text{cm}^3$ であり、バルク抵抗率は $2.92 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であった。

[0084] (スパッタリングターゲット比較製造例1)

BaIn_2O_4 粉25.4wt%、 $\text{BET}=4.7\text{m}^2/\text{g}$ の In_2O_3 粉65.5wt%および $\text{BET}=1.5\text{m}^2/\text{g}$ の SnO_2 粉9.1wt%の比率(In1モルに対して、Baは約0.10モルに相当し、Snは約0.10モルに相当する)とした以外は、製造例1と同様にターゲットを作製し、さらに、同様に成膜した。なお、このターゲットの密度は $6.81\text{g}/\text{cm}^3$ であり、バルク抵抗率は $5.62 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であった。

[0085] (スパッタリングターゲット比較製造例2)

$\text{BET}=1.5\text{m}^2/\text{g}$ の SnO_2 粉0.07wt%、純度99.5%、 $\text{BET}=3.5\text{m}^2/\text{g}$ の ZnO 粉10.7wt%、 $\text{BET}=4.7\text{m}^2/\text{g}$ の In_2O_3 粉89.2wt%の比率で全量で約1.0kg用意し(In1モルに対して、Snは0.03モルに相当し、Znは0.82モルに相当する)、これを特許第3721080号公報に準じ、混合乾燥してプレスして成形体とし、さらに焼結して焼結体を得た。なお、このターゲットの理論密度 $6.97\text{g}/\text{cm}^3$ に対する相対密度は98.3%であり、バルク抵抗率は $3.4 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であった。

[0086] (実施例1、2及び比較例1、2)

4インチの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をそれぞれ装着し、基板温度 100°C 、酸素分圧を $0 \sim 2.0\text{sccm}$ で 0.5sccm 刻みで変化させながら($0 \sim 6.46 \times 10^{-5} \text{Torr}$ に相当)、バリウム含有酸化インジウム系膜(ITO—BaO)及びIZO膜を成膜し、実施例1、2及び比較例1、2の透明導電膜を得た。

[0087] スパッタの条件は、以下の通りとし、厚さ $1200 \text{\AA}$ の膜を得た。

[0088] ターゲット寸法 : $\phi = 4\text{in.}$ $t = 6\text{mm}$

スパッタ方式 : DCマグネトロンスパッタ

排気装置 : ロータリーポンプ+クライオポンプ

到達真空度 : 4.0×10^{-8} [Torr] (5.3×10^{-6} [Pa])

Ar圧力 : 3.0×10^{-3} [Torr] (4.0×10^{-1} [Pa])

酸素圧力 : $0 \sim 6.6 \times 10^{-5}$ [Torr] ($0 \sim 1.1 \times 10^{-2}$ [Pa])

基板温度 : 100°C

スパッタ電力 : 130W (電力密度 1.6 W/cm^2)

使用基板 : コーニング #1737 (液晶ディスプレイ用ガラス) $t=0.8 \text{ mm}$

[0089] 酸素分圧 (Torr) と成膜した各透明導電膜の比抵抗 ρ ($\Omega \text{ cm}$) との関係を図1に示す。

[0090] この結果から何れの場合にも最適酸素分圧が存在することがわかった。また、実施例1、2の最適酸素分圧の抵抗率は、比較例2のIZOのそれと比較してほぼ同等である。しかしながら、比較例1のようにバリウムの添加量が増大すると、最適酸素分圧時の抵抗率は大きくなってしまふことがわかった。

[0091] (試験例1)

実施例1、2及び比較例1、2において、100°C成膜における最適酸素分圧にて製造した透明導電膜を、それぞれ13mm角の大きさに切り出し、これらのサンプルを大気中にて300°Cで1時間アニールした。アニール前後の薄膜XRDパターンを図2～図5に示す。

[0092] この結果、アニール前の薄膜XRDパターンにより、実施例1及び実施例2の場合、成膜時にはアモルファスな膜であるが、300°Cで1時間のアニールで結晶化することが確認された。一方、比較例1及びIZOの比較例2の場合には、成膜時もアニール後もアモルファスな膜のままであることが確認された。

[0093] (試験例2)

成膜した各透明導電膜の、100°C成膜における最適酸素分圧成膜時の抵抗率 ρ ($\Omega \text{ cm}$) を測定した。また、試験例1のアニール後のサンプルについて測定した抵抗率も測定した。これらの結果を表1に示す。

[0094] この結果、実施例1、2の場合には、最適酸素分圧がIZOとほぼ同等で抵抗率が1

0⁻⁴台であるが、比較例1の場合には、抵抗率が著しく高くなることがわかった。

[0095] また、実施例1、2のサンプルでは300℃で1時間のアニールにおいても抵抗率はほとんど変化なく、むしろ若干小さくなったが、比較例1及びIZOの比較例2ではアニールにより抵抗率が上昇し、耐熱性に問題があることがわかった。

[0096] (試験例3)

実施例1、2及び比較例1、2において、100℃成膜において、最適酸素分圧にて製造した透明導電膜を、それぞれ13mm角の大きさに切り出し、透過スペクトルを測定した。また、試験例1のアニール後の膜についても同様に透過スペクトルを測定した。これらの結果を図6～図9に示す。また、各サンプルの平均透過率を表1に示す。

[0097] これらの結果より、成膜してアニール前における透過スペクトルは比較例2のIZOと同等の透過性を示すが、300℃で1時間のアニールにより、吸収端が低波長側にシフトして色味が改善することがわかった。なお、比較例1ではアニールにより結晶化しないので、同等な透過性を示すが、比較例2のIZOでは300℃で1時間のアニールにより透過性が劣化し、耐熱性に問題があることがわかった。

[0098] (試験例4)

実施例1、2および比較例1、2において、100℃成膜における最適酸素分圧にて製造した透明導電膜を、それぞれ10×50mmの大きさに切り出し、エッチング液としてITO-05N(シュウ酸系、関東化学(株)製)(シュウ酸濃度50g/L)を用い、温度30℃で、エッチングが可能か否かについて確認した。また、試験例1のアニール後のサンプルについても同様に確認した。これらの結果を、エッチング可を「○」、エッチング不可を「×」として表1に示す。

[0099] この結果、実施例1、2では、アモルファスであるから、弱酸性のエッチャントでエッチング可能であるが、アニール後には結晶化したため、エッチングができないことがわかった。また、比較例1及びIZOの比較例2の場合には、アニール前後においてアモルファスな膜であるため、何れもエッチング可能であることが確認された。

[0100] [表1]

	試料名	組成(原子数比)				成膜後(アニール前)			300°Cアニール後		
		In	Sn	Ba	Zn	抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	平均 透過率 [%]	エッチング	抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	平均 透過率 [%]	エッチング
実施例 1	ITO-BaO	1.00	0.10	0.02	-	5.76×10^{-4}	89.0	○	4.52×10^{-4}	90.5	×
実施例 2	ITO-BaO	1.00	0.15	0.01	-	5.04×10^{-4}	89.0	○	4.25×10^{-4}	90.5	×
比較例 1	ITO-BaO	1.00	0.10	0.10	-	1.61×10^{-3}	86.7	○	6.56×10^{-2}	80.0	○
比較例 2	IZO	1.00	0.03	-	0.82	3.61×10^{-4}	93.4	○	1.46×10^{-3}	82.5	○

[0101] (スパッタリングターゲット製造例A1～A60)

純度>99.99%の In_2O_3 粉、 SnO_2 粉、および純度>99.9%の BaCO_3 粉を用意した。

[0102] まず、 $\text{BET}=27\text{m}^2/\text{g}$ の In_2O_3 粉58.5wt%及び、 $\text{BET}=1.3\text{m}^2/\text{g}$ の BaCO_3 粉41.4wt%の比率で、全量200g用意し、乾燥状態でボールミルで混合し、大気中1100℃で3時間仮焼し、 BaIn_2O_4 粉を得た。

[0103] 次いで上記 BaIn_2O_4 粉、 $\text{BET}=5\text{m}^2/\text{g}$ の In_2O_3 粉%および $\text{BET}=1.5\text{m}^2/\text{g}$ の SnO_2 粉をIn1モルに対してBa及びSnが下記表2および表3に占めるモルに相当するような比率で全量で約1.0kg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PVA水溶液を添加して混合、乾燥し、コールドプレスして成形体を得た。この成形体を、大気中600℃で10時間、60℃/hの昇温で脱脂し、次いで、酸素雰囲気下で1600℃で8時間焼成して焼結体を得た。焼成条件は具体的には、室温から800℃まで100℃/hで昇温し、800℃から1600℃まで400℃/hで昇温し、8時間保持した後、1600℃から室温まで100℃/hの条件で冷却という条件である。その後、この焼結体を加工しターゲットを得た。このときの密度とバルク抵抗率は、例えばA32の組成では、それぞれ $6.88\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.81 \times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ であり、A22の組成では、それぞれ $6.96\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.87 \times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ であった。

[0104] (試験実施例A1～A60)

4インチのDCマグネトロンスパッタ装置に各製造例A1～A60のスパッタリングターゲットをそれぞれ装着し、基板温度を室温(約20℃)、酸素分圧を0～3.0sccmの間で変化させながら($0 \sim 1.1 \times 10^{-2}\text{Pa}$ に相当)、試験実施例A1～A60の透明導電膜を得た。

[0105] スパッタの条件は、以下の通りとし、厚さ1200Åの膜を得た。

[0106] ターゲット寸法 : $\phi = 4\text{in.}$ $t = 6\text{mm}$

スパッタ方式 : DCマグネトロンスパッタ

排気装置 : ロータリーポンプ+クライオポンプ

到達真空度 : $5.3 \times 10^{-6}[\text{Pa}]$

Ar圧力 : $4.0 \times 10^{-1}[\text{Pa}]$

酸素圧力: $0 \sim 1.1 \times 10^{-2} [\text{Pa}]$

基板温度: 室温

スパッタ電力 : 130W (電力密度 1.6 W/cm^2)

使用基板 : コーニング # 1737 (液晶ディスプレイ用ガラス) $t = 0.8 \text{ mm}$

- [0107] 試験実施例A1～A60については、室温成膜における酸素分圧と抵抗率との関係を求めると共に、成膜されたアモルファス膜のエッチングレート、250℃アニール後の抵抗率と成膜時の酸素分圧との関係、およびそれらの平均透過率などを測定した。
- [0108] 下記表2および表3には、各サンプルのIn1モルに対して、Ba及びSnのモル比、室温成膜での結晶状態(アモルファス膜をa、結晶化膜をcとして表記する)を示すと共に、アモルファス膜の結晶化温度を示した。
- [0109] 表2および表3において成膜時抵抗率とは、室温成膜時の最適酸素分圧における膜の抵抗率をさす(試験例5参照)。エッチングレートとは、室温成膜したアモルファス膜をITO-05N(シュウ酸濃度 50 g/L) 液温 30°C にてエッチングしたときの膜のエッチングレートをさす(試験例6参照)。さらにアニール後抵抗率とは、250℃アニールした後に最も低抵抗になる酸素分圧で成膜し、250℃アニールを施した時の膜の抵抗率をさす(試験例5参照)。またさらにアニール後の平均透過率とは、250℃アニールした後に最も低抵抗になる酸素分圧で成膜し、250℃アニールを施した時の膜の波長 $400 \sim 500 \text{ nm}$ の平均透過率を示す。
- [0110] また、表2および表3に示した結晶化温度は、以下のように求めた。250℃アニールした後に最も低抵抗になる酸素分圧で室温成膜した膜を、 100°C から 300°C (必要であれば 450°C) まで 50°C 刻みで大気中1時間アニールを行い、その膜を薄膜XRDで分析した。室温成膜したアモルファス膜を示すハローピークについてアニール温度が高くなることによって回折線が検出される。その初めての温度を結晶化温度と定めた。その一例として、A32の組成における各温度の薄膜XRD結果を図10に示す。図10は、下から、 100°C 、 150°C 、 200°C 、 250°C 、 300°C の薄膜XRDを表したものであり、この場合の結晶化温度は 200°C である。なお、結晶化温度のその他の求め方として、高温薄膜XRD法を使うこともできる。

[0111] [表2]

サンプル No	Sn 比	Ba 比	結晶状態	結晶化温度	成膜時抵抗率 ($\times 10^{-4}$ Ω cm)	エッチングレート ($\text{\AA}/\text{sec}$)	アニール後抵抗率 ($\times 10^{-4}$ Ω cm)	アニール後の平均透過率(%)
A 1	0	0.1	a	>450℃	19.0	22.3	21.4	79.3
A 2	0.025	0.07	a	400℃	12.5	18.2	14.3	84.2
A 3	0.025	0.1	a	>450℃	15.2	19.8	17.5	82.8
A 4	0.05	0.002	c	<100℃	4.1	×	3.0	94.3
A 5	0.05	0.005	c	<100℃	4.1	×	3.1	90.0
A 6	0.05	0.01	c	<100℃	4.2	×	3.4	88.6
A 7	0.05	0.02	a	150℃	5.0	7.4	4.9	90.9
A 8	0.05	0.03	a	200℃	7.5	10	6.2	91.2
A 9	0.05	0.05	a	400℃	8.2	13.2	9.2	91.5
A 10	0.075	0.002	c	<100℃	3.3	×	2.1	92.4
A 11	0.075	0.005	c	<100℃	3.3	×	2.1	92.5
A 12	0.075	0.01	a	100℃	4.2	6.7	3.1	90.0
A 13	0.075	0.02	a	150℃	5.1	7.5	3.5	95.5
A 14	0.075	0.03	a	250℃	6.7	8	5.1	91.8
A 15	0.1	0.0001	c	<100℃	4.3	×	1.8	95.2
A 16	0.1	0.0002	c	<100℃	4.3	×	1.8	95.2
A 17	0.1	0.0005	c	<100℃	4.3	×	1.8	95.3
A 18	0.1	0.001	c	<100℃	4.3	×	1.8	95.2
A 19	0.1	0.002	c	<100℃	4.3	×	1.8	94.8
A 20	0.1	0.005	a	100℃	4.3	4.9	1.8	94.0
A 21	0.1	0.01	a	150℃	4.7	5.4	2.3	92.2
A 22	0.1	0.02	a	200℃	5.5	6.2	2.7	93.8
A 23	0.1	0.03	a	250℃	6.1	6.7	4.6	92.5
A 24	0.1	0.05	a	400℃	8.6	8	10.0	86.7
A 25	0.1	0.1	a	>450℃	14.2	10.6	15.3	83.2
A 26	0.15	0.0001	c	<100℃	4.6	×	1.8	94.5
A 27	0.15	0.0002	c	<100℃	4.6	×	1.8	94.5
A 28	0.15	0.0005	c	<100℃	4.6	×	1.8	94.6
A 29	0.15	0.001	a	150℃	4.6	3.9	1.8	94.5
A 30	0.15	0.002	a	150℃	4.6	3.9	1.8	92.3

[0112] [表3]

サンプル No	Sn 比	Ba 比	結晶状態	結晶化温度	成膜時抵抗率 ($\times 10^{-4}$ Ω cm)	エッチングレート ($\text{\AA}/\text{sec}$)	アニール後抵抗率 ($\times 10^{-4}$ Ω cm)	アニール後の平均透過率(%)
A 3 1	0.15	0.005	a	150℃	4.6	4	1.8	92.1
A 3 2	0.15	0.01	a	200℃	5.0	4.1	2.1	93.2
A 3 3	0.15	0.02	a	250℃	6.0	4.4	2.6	91.4
A 3 4	0.15	0.03	a	350℃	6.9	4.7	5.9	91.5
A 3 5	0.15	0.05	a	>450℃	8.6	4.9	8.1	84.7
A 3 6	0.2	0.00006	c	<100℃	4.8	×	1.9	94.5
A 3 7	0.2	0.0001	a	150℃	4.8	3.5	1.9	93.4
A 3 8	0.2	0.0002	a	150℃	4.8	3.5	1.9	93.2
A 3 9	0.2	0.0005	a	150℃	4.8	3.5	1.9	93.8
A 4 0	0.2	0.001	a	200℃	4.8	3.5	1.9	94.4
A 4 1	0.2	0.002	a	200℃	4.8	3.5	1.9	93.6
A 4 2	0.2	0.005	a	200℃	5.2	3.6	1.9	93.4
A 4 3	0.2	0.01	a	200℃	5.8	4	2.4	93.5
A 4 4	0.2	0.02	a	250℃	6.7	4.2	3.0	93.0
A 4 5	0.2	0.03	a	400℃	8.0	4.5	6.2	92.0
A 4 6	0.2	0.05	a	>450℃	10.1	4.7	9.8	83.5
A 4 7	0.22	0.00005	a	100℃	4.9	3	2.0	94.3
A 4 8	0.22	0.033	a	400℃	8.1	4.6	6.3	89.6
A 4 9	0.25	0.0001	a	250℃	4.7	2.3	2.1	95.0
A 5 0	0.25	0.0002	a	250℃	4.7	2.3	2.1	93.9
A 5 1	0.25	0.0005	a	250℃	4.7	2.3	2.1	94.9
A 5 2	0.25	0.001	a	250℃	4.7	2.3	3.6	93.2
A 5 3	0.3	0.0001	a	300℃	5.3	1.2	4.3	89.0
A 5 4	0.3	0.0002	a	300℃	5.3	1.2	4.3	89.0
A 5 5	0.3	0.0005	a	300℃	5.3	1.2	4.3	89.0
A 5 6	0.3	0.001	a	300℃	5.3	1.2	4.3	88.9
A 5 7	0.3	0.002	a	300℃	5.4	1.2	4.4	87.8
A 5 8	0.3	0.005	a	350℃	5.7	1.3	4.7	88.9
A 5 9	0.3	0.01	a	400℃	6.2	1.7	5.1	95.7
A 6 0	0.3	0.02	a	450℃	7.8	1.9	6.0	94.5

[0113] (試験例5)

各製造例A1～A60のスputタリングターゲットを用い、室温(約20℃)での酸素分圧とその分圧で成膜された膜の抵抗率との関係を求めて最適酸素分圧を求めると共

に、各酸素分圧で成膜した膜を250℃でアニールした後の抵抗率と成膜酸素分圧との関係からアニール後の抵抗率が最も低抵抗となる酸素分圧を250℃での成膜をする際の最適酸素分圧とし、両者の最適酸素分圧が異なるか否かを判断し、異なるものを●、ほぼ同じものを▲とし、図11に表した。

[0114] この結果、インジウム1モルに対しての錫のモル比 y が、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x で表される $(-2.9 \times 10^{-2} \text{Ln}(x) - 6.7 \times 10^{-2})$ の値以上であり、 $(-2.0 \times 10^{-1} \text{Ln}(x) - 4.6 \times 10^{-1})$ の値以下で $y=0$ を除く範囲にある場合に、成膜後のアモルファス膜が低抵抗となる成膜酸素分圧と、アニール後の膜が低抵抗となる成膜酸素分圧とが異なる、又は250℃における最適酸素分圧が室温での最適酸素分圧と異なることがわかった。すなわち、これらの組成範囲では、成膜直後の抵抗率から求めた最適酸素分圧ではなく、アニール後の結晶化した膜が最も低抵抗となる酸素分圧で成膜した方が、アニール後の膜の抵抗率が低くなり、より好ましいことになる。

[0115] ここで、このような範囲内の試験実施例となるA7、A9、A13、A20、A21、A22、A23、A31、A32、A33、A40、A42、A43、A58、A59、A60についての室温で成膜した際の酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフを図12～図27に示す。なお、グラフにおいて、○は成膜直後の膜の抵抗率を示し、●は250℃でアニールした後の抵抗率を示す。大部分のサンプルについては、250℃でのアニール後の膜が低抵抗になる酸素分圧が室温のそれよりも低く、低酸素分圧での成膜が好ましいことがわかるが、A58～A60については250℃でのアニール後の膜が低抵抗となる酸素分圧が室温のそれよりも高く、高酸素分圧での成膜した方が低抵抗の透明導電膜が得られ、好ましいことがわかる。

[0116] また、A2、A9、A24など、結晶化温度が高いサンプルに関しては、250℃アニールを行っても結晶化していないためか、室温成膜の最適酸素分圧での抵抗率より、250℃でアニールを行ったとき最も低い抵抗率の方が高くなっている。室温成膜の最適酸素分圧で成膜したものを250℃アニールを行うと、さらに抵抗が高くなってしまう。よって、アニール温度で最も低抵抗となる酸素分圧で室温成膜したものをアニールした方が結果的に最も低抵抗となる。なお、これらについては、結晶化温度、例えば

400℃でアニールする場合には、アニール後の抵抗率が最も低くなる酸素分圧で成膜するのが好ましいことはいうまでもない。この場合を考慮すると、バリウムのモル比 x は0.05未満が好ましい。

[0117] かかる試験例5における250℃アニール後の膜が低抵抗となる酸素分圧は、250℃成膜における最適酸素分圧とほぼ一致すると考えられる。

[0118] なお、成膜直後の膜が低抵抗となる酸素分圧と250℃アニール後の膜が低抵抗となる酸素分圧とが同一である例として、A4、A6、A35のグラフを図28に示す。なお、これらについては、室温成膜における最適酸素分圧と250℃成膜における最適酸素分圧とが同一であると考えられる。

[0119] (試験例6)

試験例4と同様にして、室温成膜における最適酸素分圧にて製造した透明導電膜を、それぞれ10×50mmの大きさに切り出し、エッチング液としてITO-05N(シュウ酸系、関東化学(株)製)(シュウ酸濃度50g/L)を用い、温度30℃で、エッチングレートを測定し、3Å/sec未満を「▲」、3Å/sec以上4Å/sec未満を●、4Å/sec以上を○とし、結果を図29に示す。

[0120] この結果より、インジウム1モルに対しての錫のモル比 y が、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x で表される $(-2.9 \times 10^{-2} \ln(x) - 6.7 \times 10^{-2})$ の値以上であり、且つ0.22以下の範囲では3Å/sec以上であり、特に、 $(5.9 \times 10^{-2} \ln(x) + 4.9 \times 10^{-1})$ の値以下の範囲では4Å/sec以上となることがわかった。

[0121] よって、試験例5の結果と合わせた結果を図30に示す。すなわち、この結果より、インジウム1モルに対しての錫のモル比 y が、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x で表される $(-2.9 \times 10^{-2} \ln(x) - 6.7 \times 10^{-2})$ の値以上であり、 $(-2.0 \times 10^{-1} \ln(x) - 4.6 \times 10^{-1})$ の値以下で $y=0$ を除く範囲であり、且つ0.22以下の範囲では、室温とアニール温度である250℃での最適酸素分圧が異なり、且つエッチングレートが3Å/sec以上であり、特に、 $(5.9 \times 10^{-2} \ln(x) + 4.9 \times 10^{-1})$ の値以下の範囲ではエッチングレートが4Å/sec以上になることがわかった。

[0122] (試験例7)

図30の好ましい範囲内の試験実施例のサンプルについて、アニール後に低抵抗と

なる酸素分圧でアモルファスな膜を成膜し、その後、アニールして結晶化した透明導電膜の抵抗率を測定し、 $3.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 以下のものを◎、それより大きいものを○として表した。この結果を図31に示す。

- [0123] この結果、インジウム1モルに対しての錫のモル比 y が0.08以上であり、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x が0.025以下の範囲のものが抵抗率が極めて低く、 $3.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 以下であることがわかった。また、試験例5の結果を合わせてみると、アニール温度、例えば、250℃の最適酸素分圧で室温成膜し、その後アニールして結晶化させた膜についても抵抗率が $3.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 以下であることが明らかである。

請求の範囲

- [1] 酸化インジウムと必要に応じて錫を含有すると共にバリウムを含有する酸化物焼結体を具備するスパッタリングターゲットを用いて成膜された透明導電膜であって、酸化インジウムと必要に応じて錫を含有すると共にバリウムを含有することを特徴とする透明導電膜。
- [2] 請求項1に記載の透明導電膜において、バリウムがインジウム1モルに対して0.00001モル以上0.10モル未満含有されているスパッタリングターゲットを用いて成膜されたことを特徴とする透明導電膜。
- [3] 請求項1又は2に記載の透明導電膜において、錫がインジウム1モルに対して0～0.3モル含有されているスパッタリングターゲットを用いて成膜されたことを特徴とする透明導電膜。
- [4] 請求項1～3の何れかに記載の透明導電膜において、抵抗率が $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ であることを特徴とする透明導電膜。
- [5] 請求項1～4の何れかに記載の透明導電膜において、アモルファスな膜として成膜されたことを特徴とする透明導電膜。
- [6] 請求項1～5の何れかに記載の透明導電膜において、アモルファスな膜として成膜された後、アニールによる結晶化されたことを特徴とする透明導電膜。
- [7] 請求項6に記載の透明導電膜において、前記アニールによる結晶化が100～400℃でされたことを特徴とする透明導電膜。
- [8] 請求項6又は7に記載の透明導電膜において、前記アニールによる結晶化された後の波長400～500nmの平均透過率が85%以上であることを特徴とする透明導電膜。
- [9] 請求項1～8の何れかに記載の透明導電膜において、インジウム1モルに対しての錫のモル比 y が、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x で表される $(-2.9 \times 10^{-2} \ln(x) - 6.7 \times 10^{-2})$ の値以上であり、 $(-2.0 \times 10^{-1} \ln(x) - 4.6 \times 10^{-1})$ の値以下で $y=0$ を除く範囲にあることを特徴とする透明導電膜。
- [10] 請求項1～8の何れかに記載の透明導電膜において、インジウム1モルに対しての錫のモル比 y が、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x で表される $(-2.9 \times 10^{-2}$

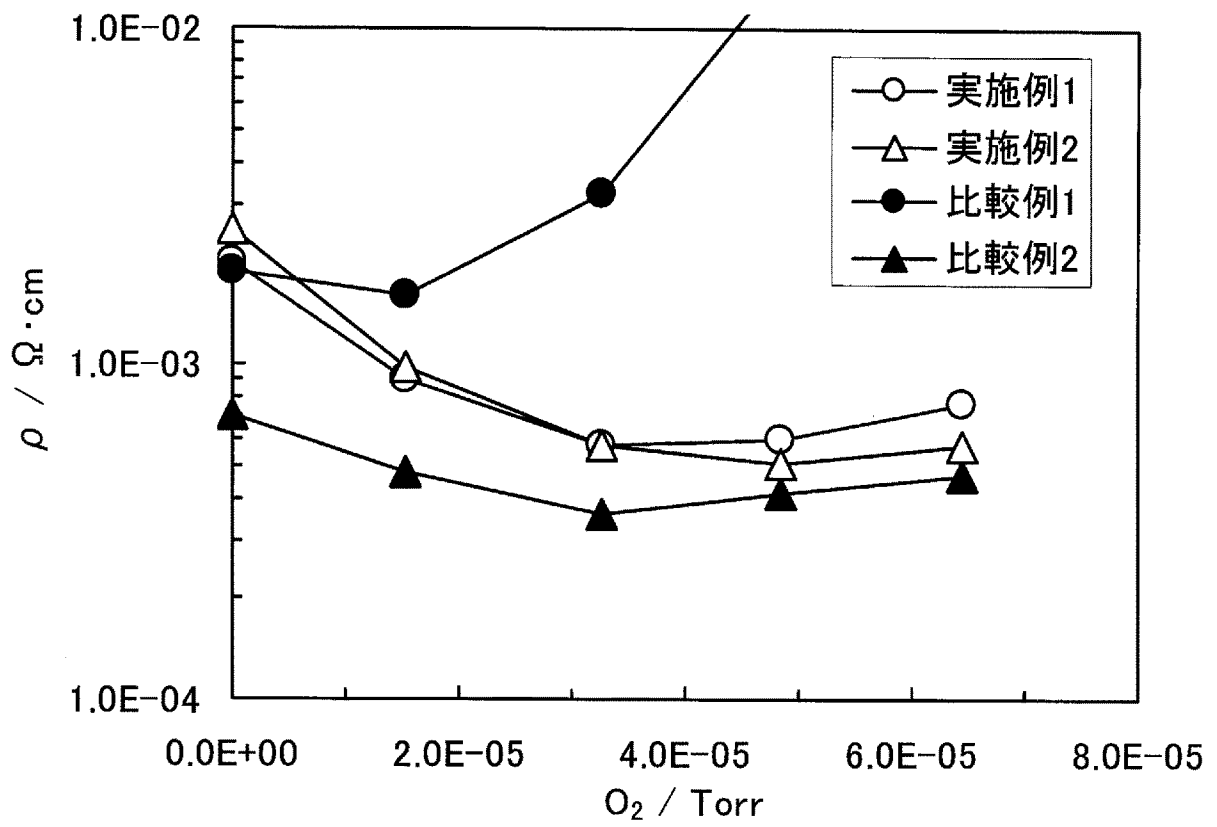
${}^2\text{Ln}(x) - 6.7 \times 10^{-2}$)の値以上であり、 $(-2.0 \times 10^{-1}\text{Ln}(x) - 4.6 \times 10^{-1})$ の値以下で $y=0$ を除く範囲であり、且つ0.22以下の範囲にあることを特徴とする透明導電膜。

- [11] 請求項10に記載の透明導電膜において、インジウム1モルに対しての錫のモル比 y が、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x で表される $(5.9 \times 10^{-2}\text{Ln}(x) + 4.9 \times 10^{-1})$ の値以下の範囲にあることを特徴とする透明導電膜。
- [12] 請求項11に記載の透明導電膜において、インジウム1モルに対しての錫のモル比 y が0.08以上であり、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x が0.025以下の範囲にあることを特徴とする透明導電膜。
- [13] 酸化インジウムと必要に応じて錫を含有すると共にバリウムを含有する酸化物焼結体を具備するスパッタリングターゲットを用いて膜を成膜し、酸化インジウムと必要に応じて錫を含有すると共にバリウムを含有し且つアモルファスな透明導電膜を得ることを特徴とする透明導電膜の製造方法。
- [14] 請求項13に記載の透明導電膜の製造方法において、アモルファス膜を成膜後、アニールすることにより結晶化した透明導電膜とすることを特徴とする透明導電膜の製造方法。
- [15] 請求項14に記載の透明導電膜の製造方法において、前記アモルファス膜を弱酸性のエッチャントでエッチングした後、アニールして結晶化させることを特徴とする透明導電膜の製造方法。
- [16] 請求項14又は15に記載の透明導電膜の製造方法において、前記アニールによる結晶化を100～400℃で行うことを特徴とする透明導電膜の製造方法。
- [17] 請求項14～16の何れかに記載の透明導電膜の製造方法において、前記アニールによる結晶化された後の波長400～500nmの平均透過率が85%以上であることを特徴とする透明導電膜の製造方法。
- [18] 請求項14～17の何れかに記載の透明導電膜の製造方法において、前記透明導電膜の抵抗率が $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であることを特徴とする透明導電膜の製造方法。
- [19] 請求項13～18の何れかに記載の透明導電膜の製造方法において、インジウム1モ

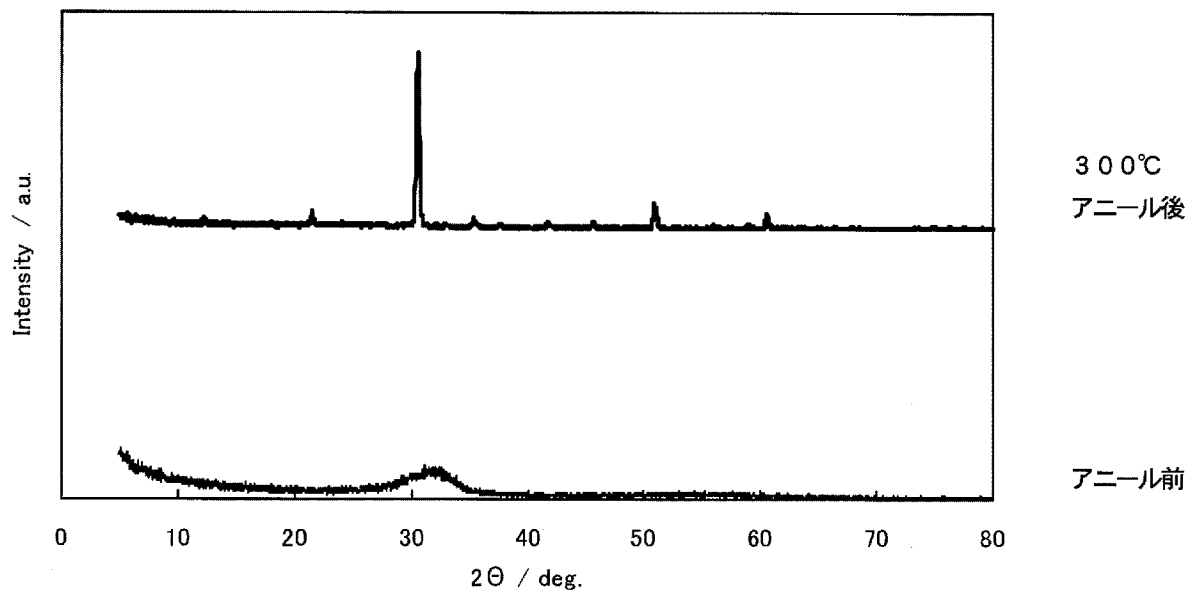
ルに対しての錫のモル比 y が、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x で表される $(-2.9 \times 10^{-2} \ln(x) - 6.7 \times 10^{-2})$ の値以上であり、 $(-2.0 \times 10^{-1} \ln(x) - 4.6 \times 10^{-1})$ の値以下で $y=0$ を除く範囲にあるスパッタリングターゲットを用いて成膜することを特徴とする透明導電膜の製造方法。

- [20] 請求項13～18の何れかに記載の透明導電膜の製造方法において、インジウム1モルに対しての錫のモル比 y が、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x で表される $(-2.9 \times 10^{-2} \ln(x) - 6.7 \times 10^{-2})$ の値以上であり、 $(-2.0 \times 10^{-1} \ln(x) - 4.6 \times 10^{-1})$ の値以下で $y=0$ を除く範囲であり、且つ0.22以下の範囲にあるスパッタリングターゲットを用いて成膜することを特徴とする透明導電膜の製造方法。
- [21] 請求項20に記載の透明導電膜の製造方法において、インジウム1モルに対しての錫のモル比 y が、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x で表される $(5.9 \times 10^{-2} \ln(x) + 4.9 \times 10^{-1})$ の値以下の範囲にあるスパッタリングターゲットを用いて成膜することを特徴とする透明導電膜の製造方法。
- [22] 請求項21に記載の透明導電膜の製造方法において、インジウム1モルに対しての錫のモル比 y が0.08以上であり、インジウム1モルに対するバリウムのモル比 x が0.025以下の範囲にあるスパッタリングターゲットを用いて成膜することを特徴とする透明導電膜の製造方法。
- [23] 請求項19～22の何れかに記載の透明導電膜の製造方法において、成膜時の酸素分圧とアニール後の抵抗率との関係から最も低抵抗となる酸素分圧を求め、当該酸素分圧で成膜することを特徴とする透明導電膜の製造方法。

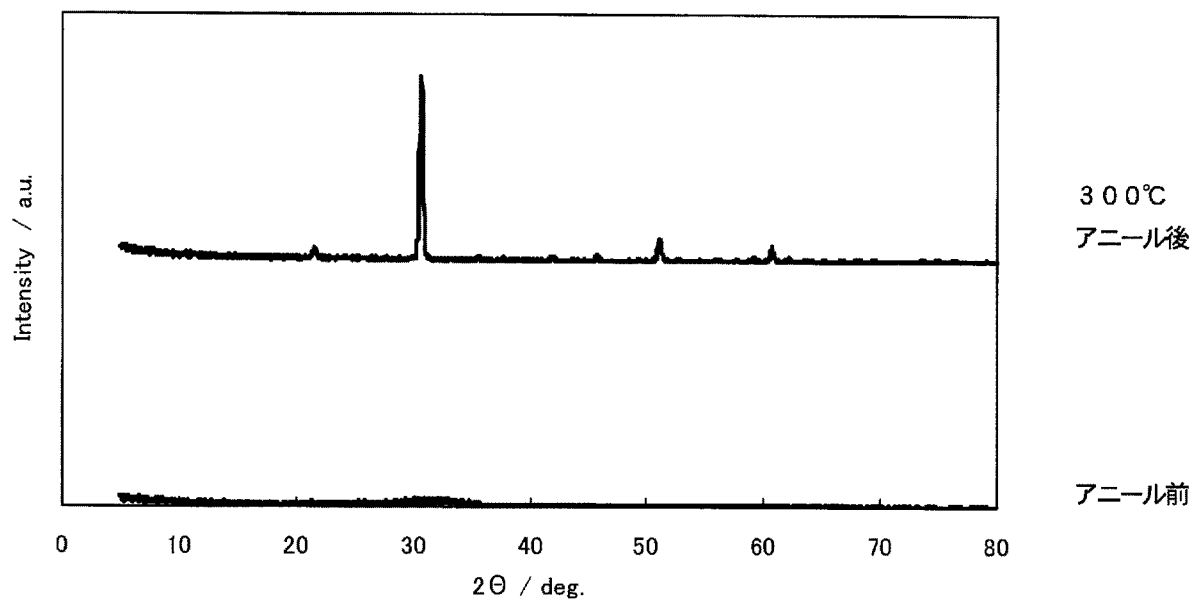
[図1]



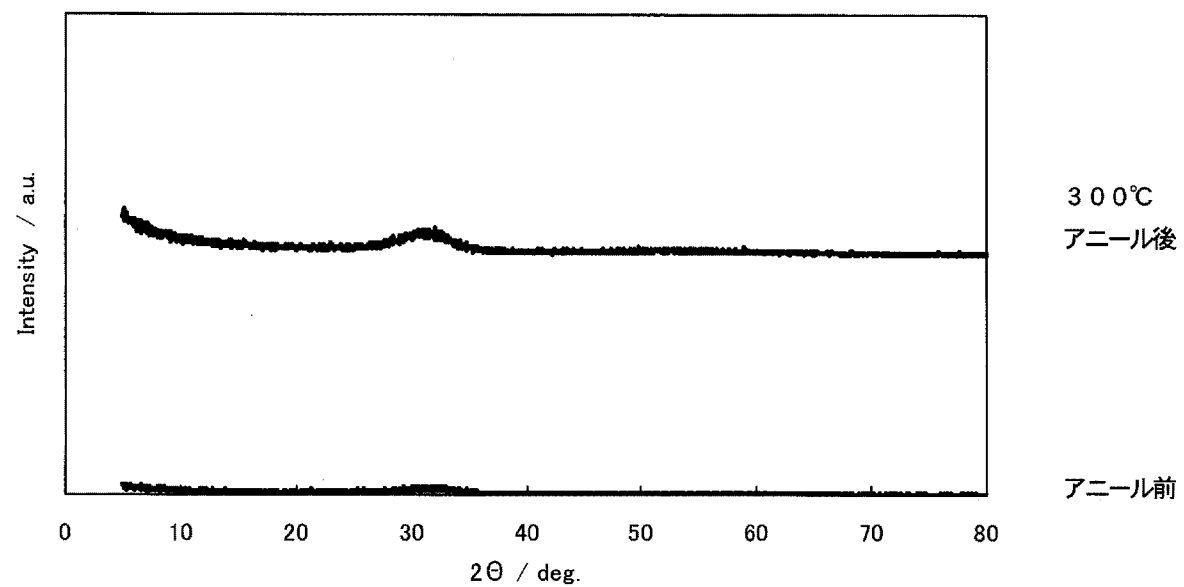
[図2]



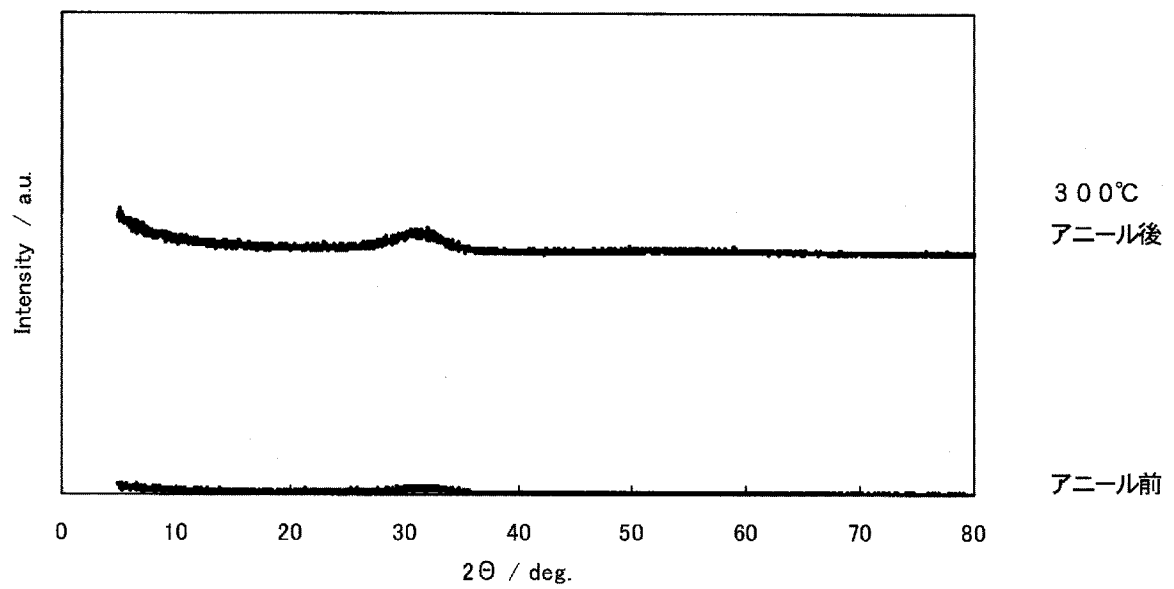
[図3]



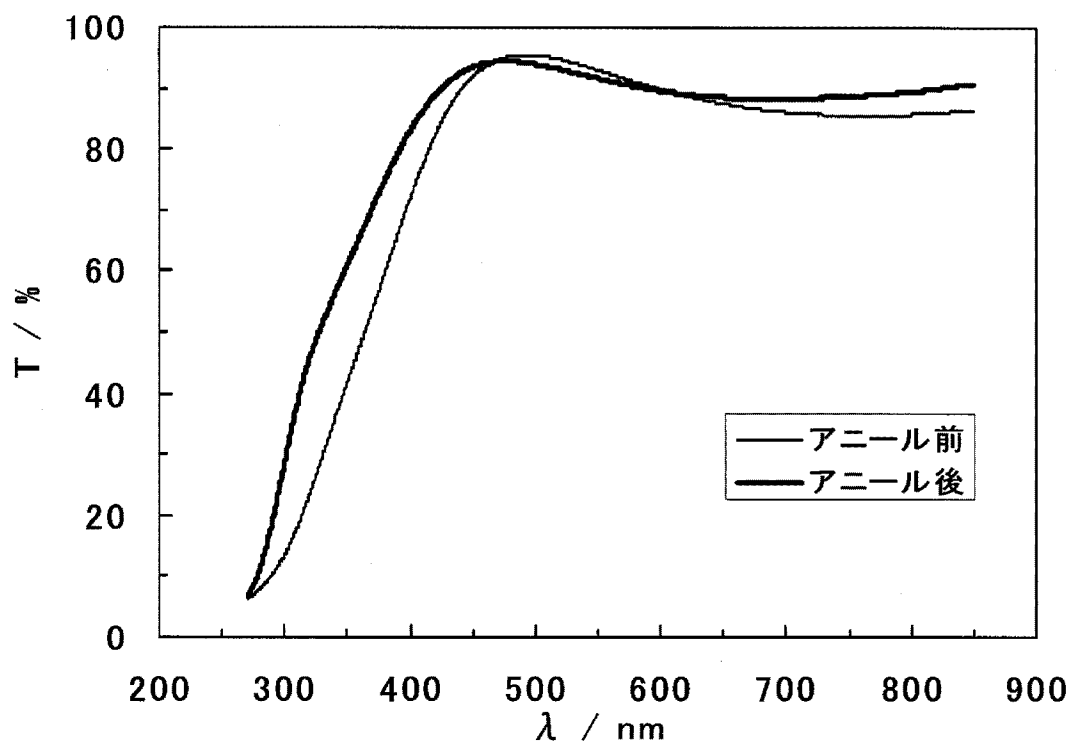
[図4]



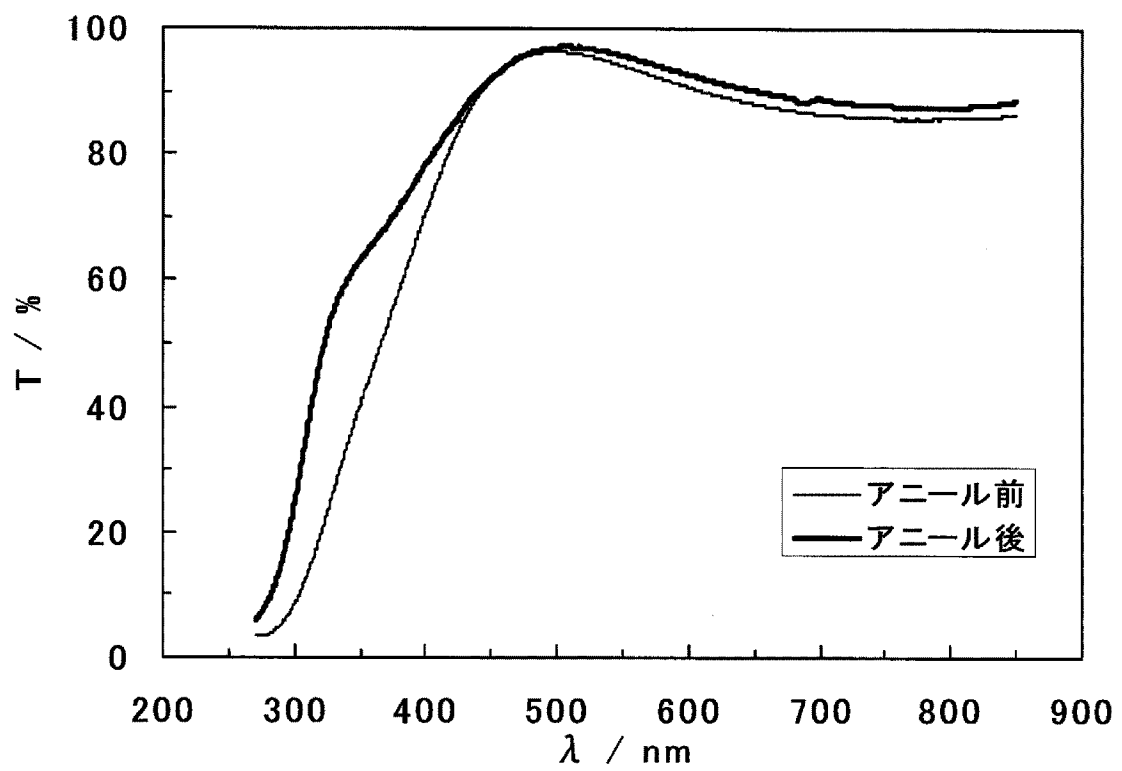
[図5]



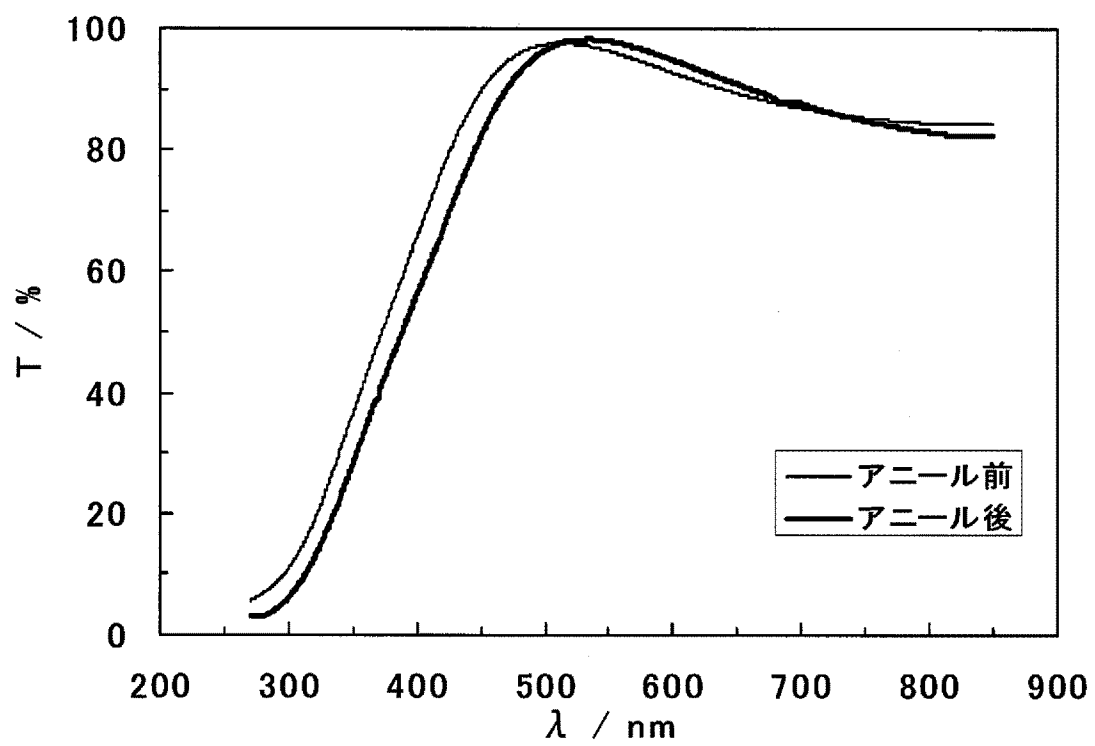
[図6]



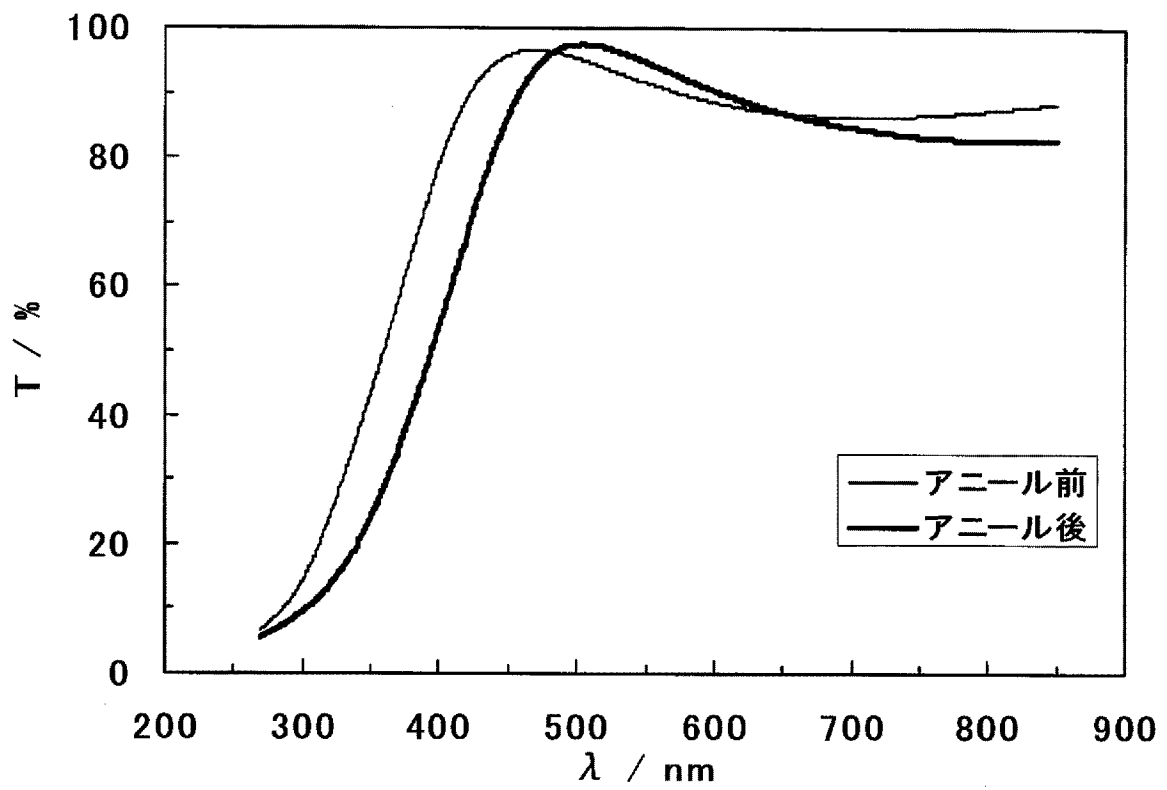
[図7]



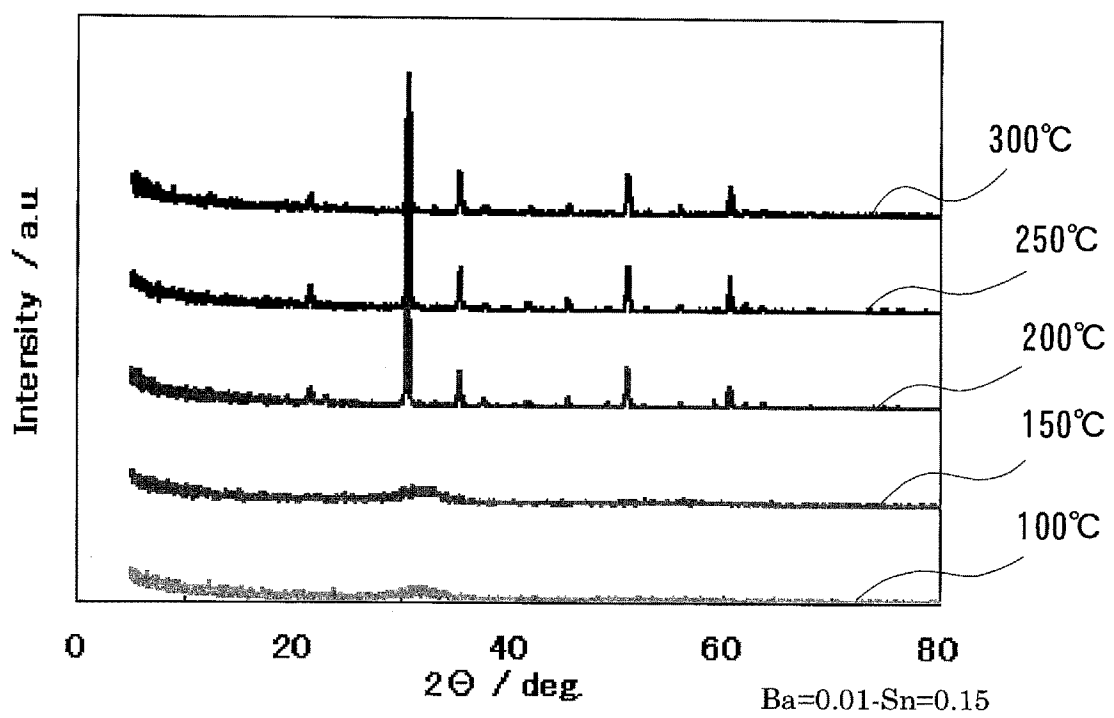
[図8]



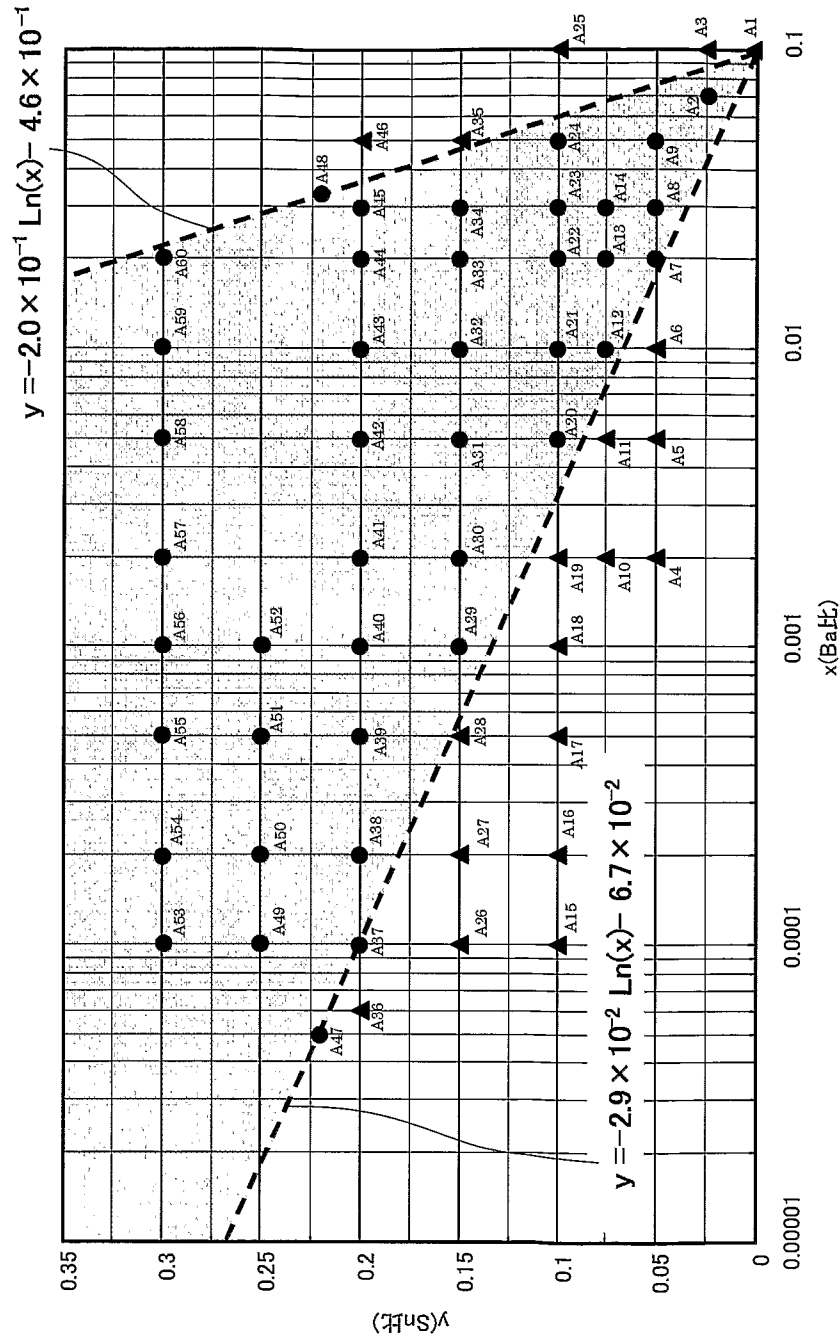
[図9]



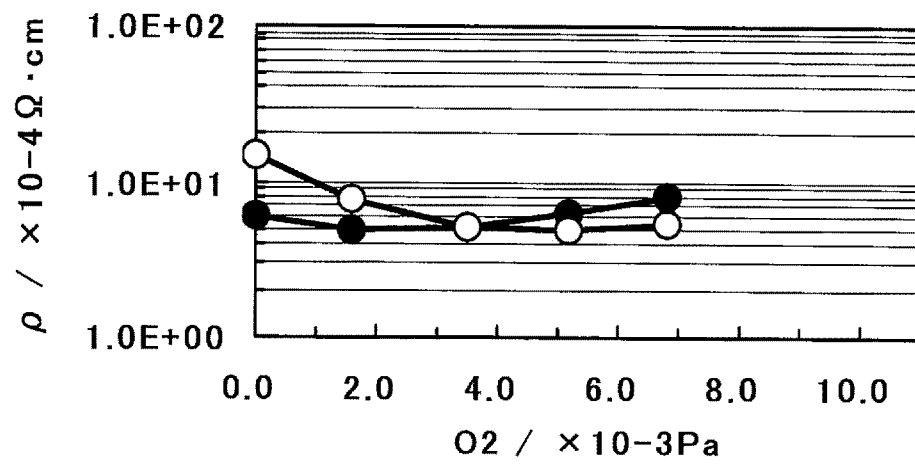
[図10]



【図11】

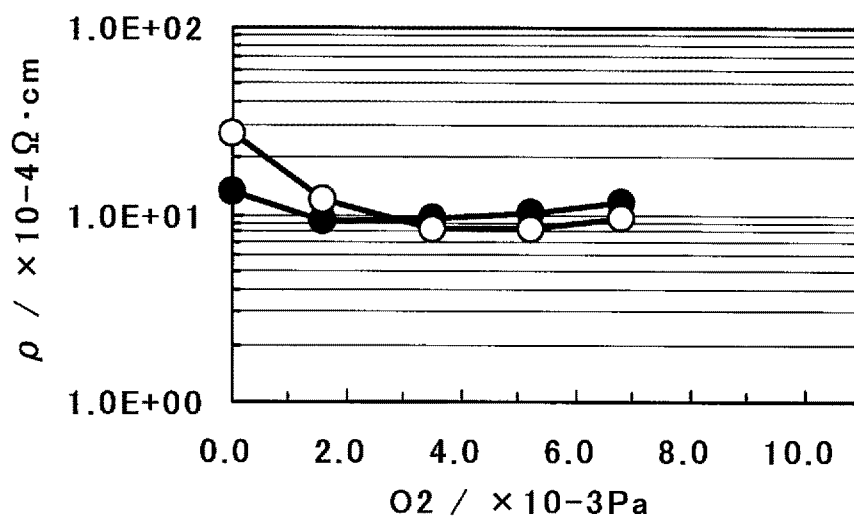


[図12]



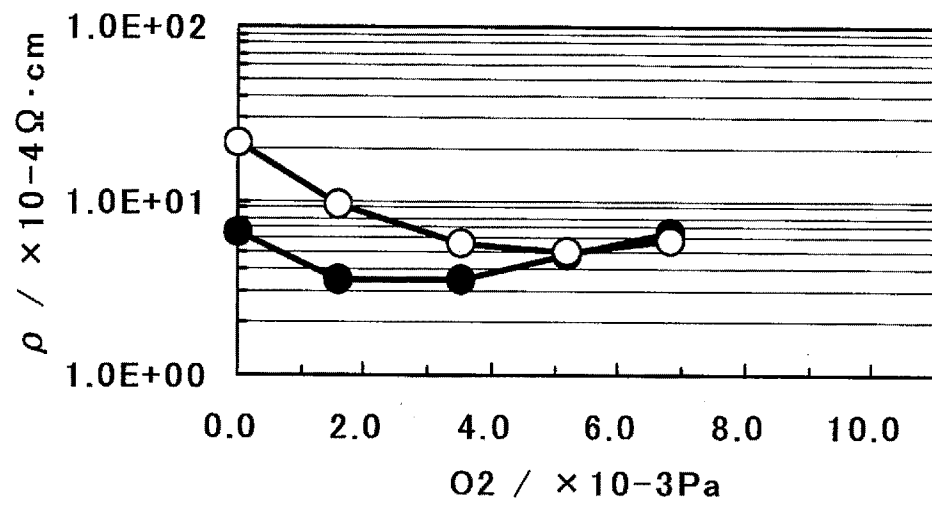
A7(Sn=0.05-Ba=0.02)

[図13]



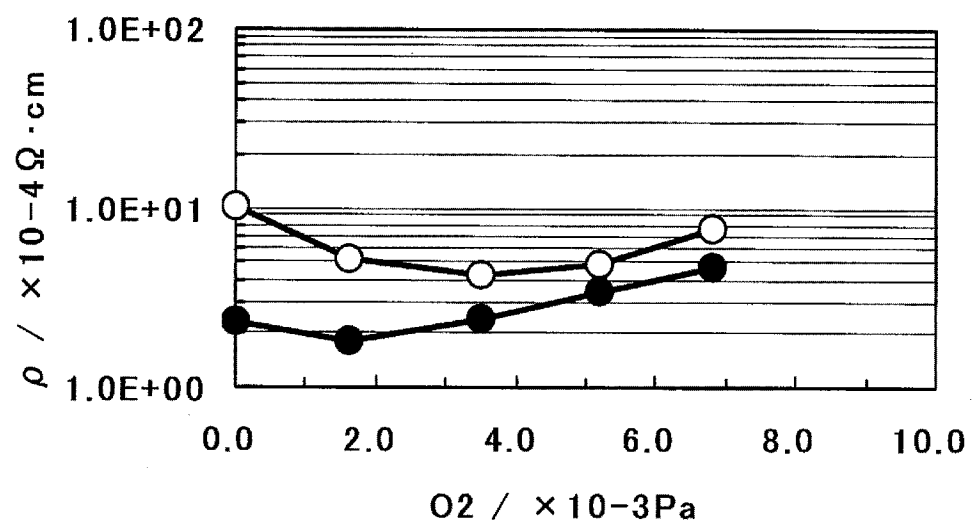
A9(Sn=0.05-Ba=0.05)

[図14]



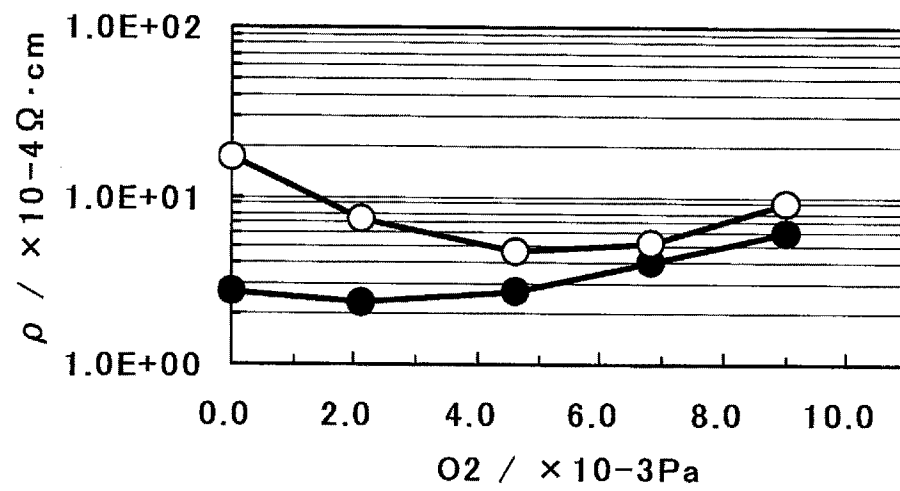
A13(Sn=0.075-Ba=0.02)

[図15]



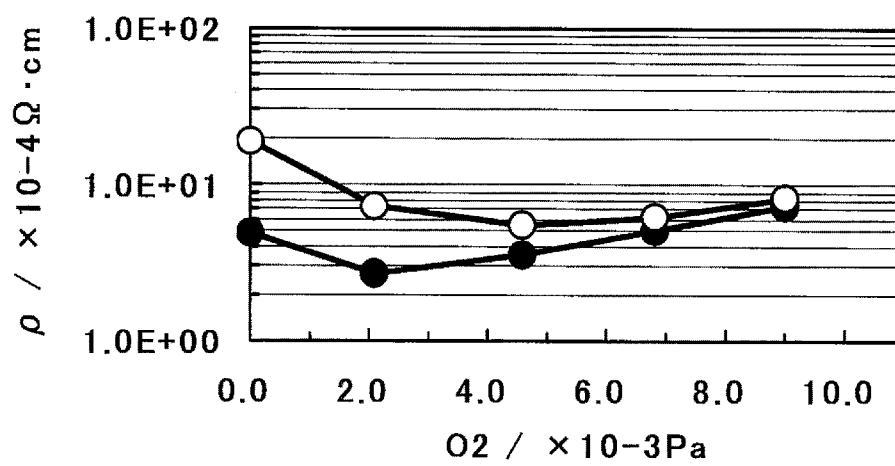
A20(Sn=0.10-Ba=0.005)

[図16]



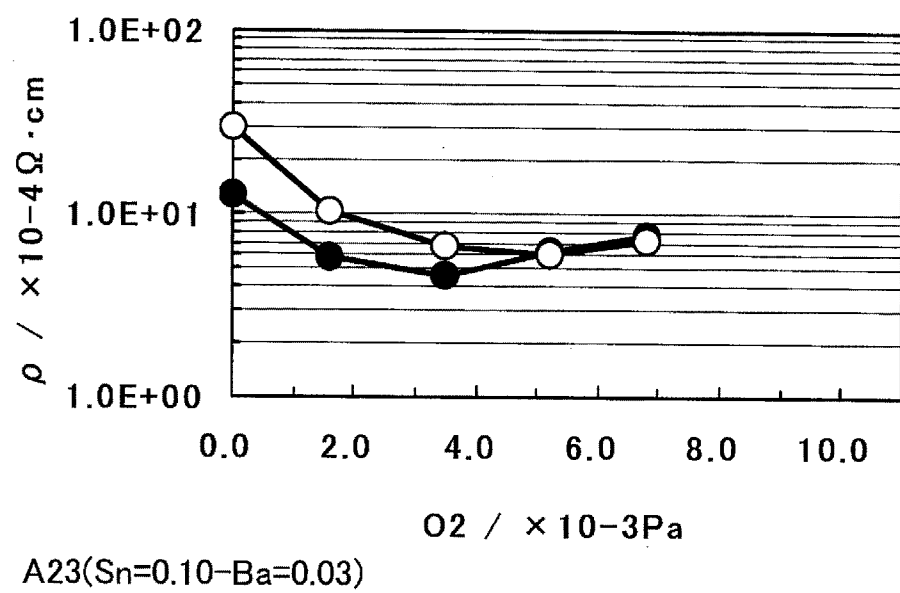
A21(Sn=0.10-Ba=0.01)

[図17]

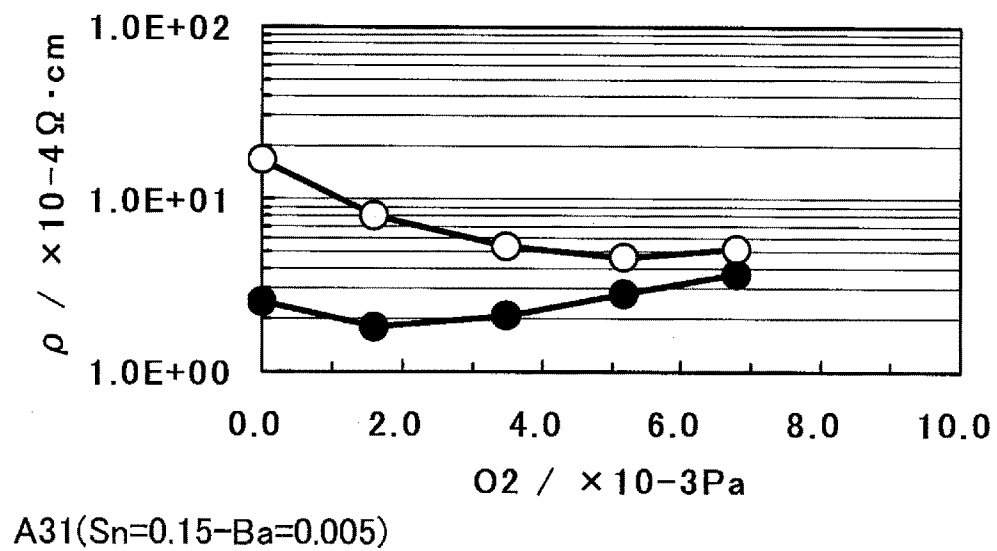


A22(Sn=0.10-Ba=0.02)

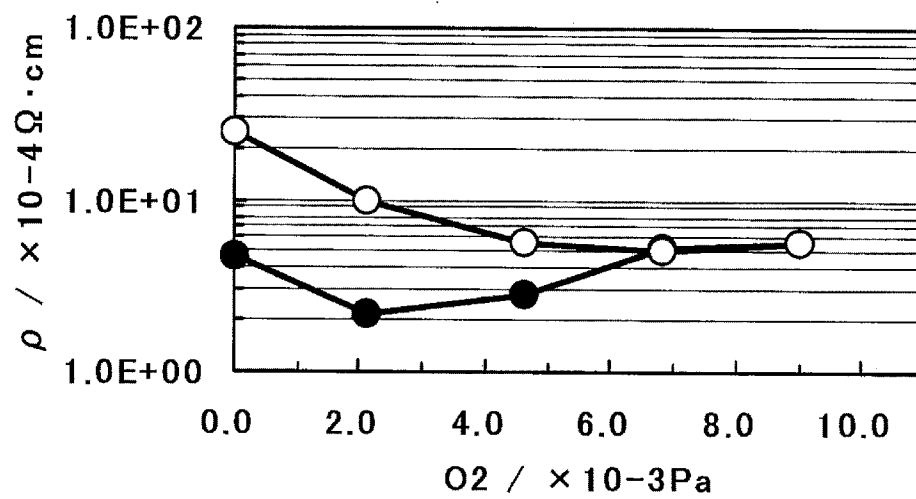
[図18]



[図19]

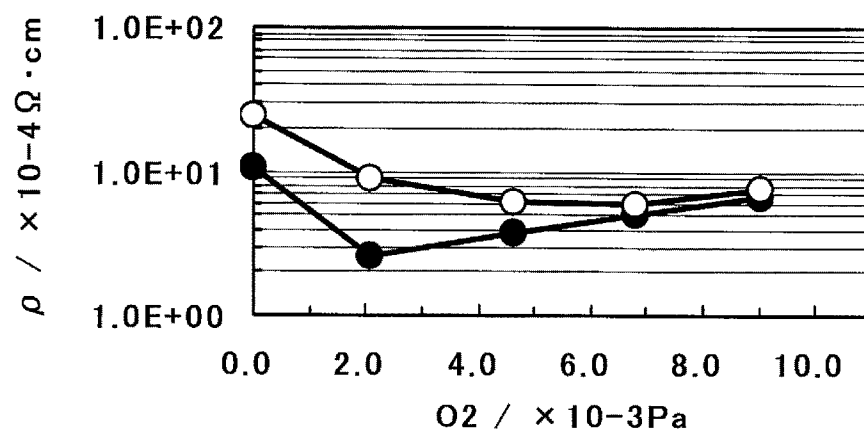


[図20]



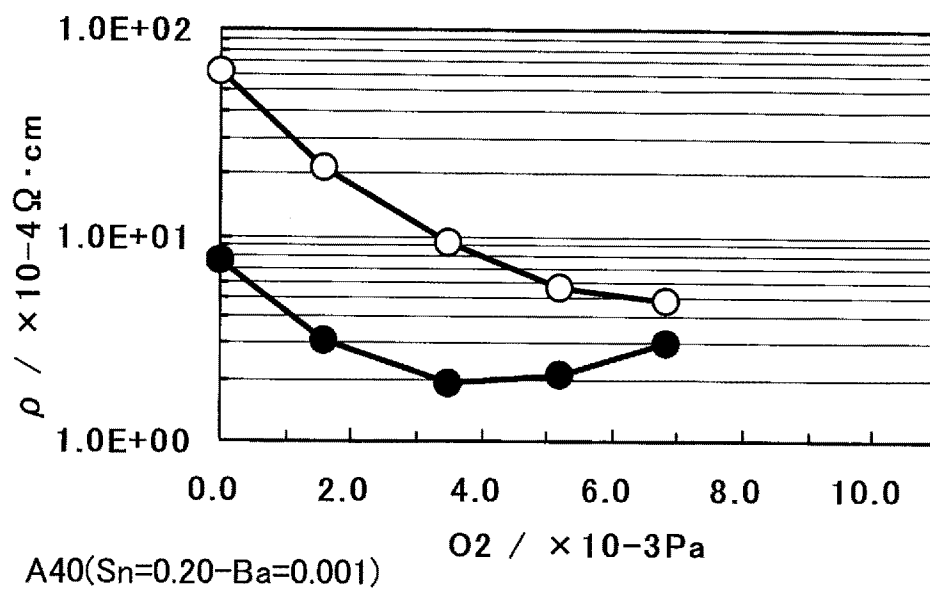
A32(Sn=0.15-Ba=0.01)

[図21]

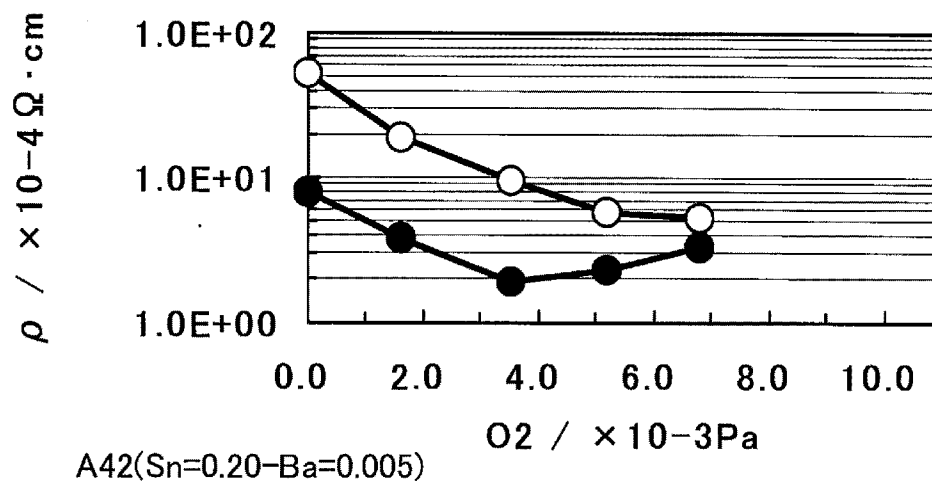


A33(Sn=0.15-Ba=0.02)

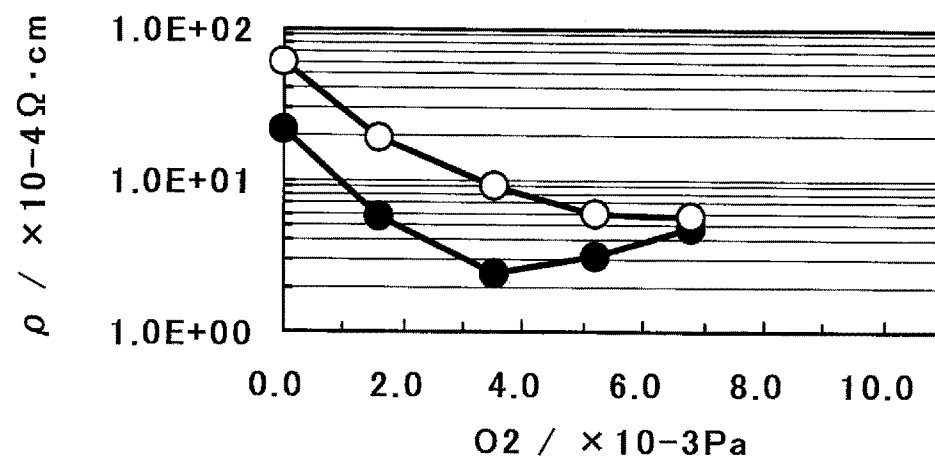
[図22]



[図23]

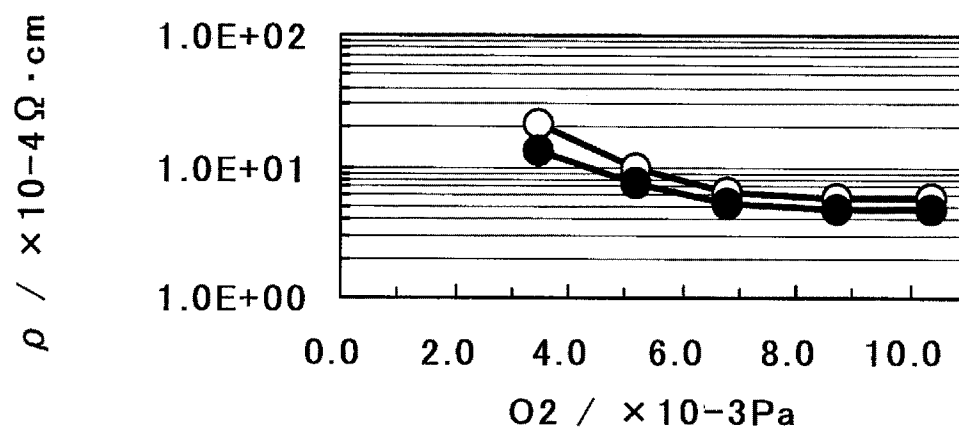


[図24]



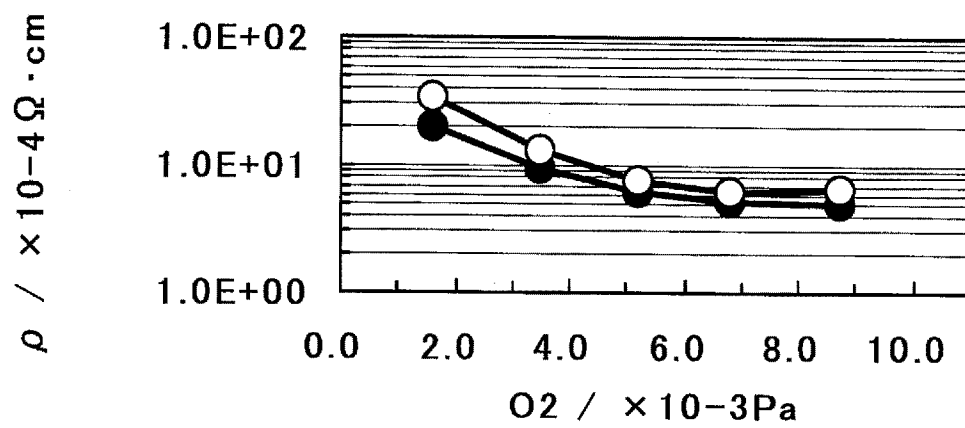
A43(Sn=0.20-Ba=0.01)

[図25]



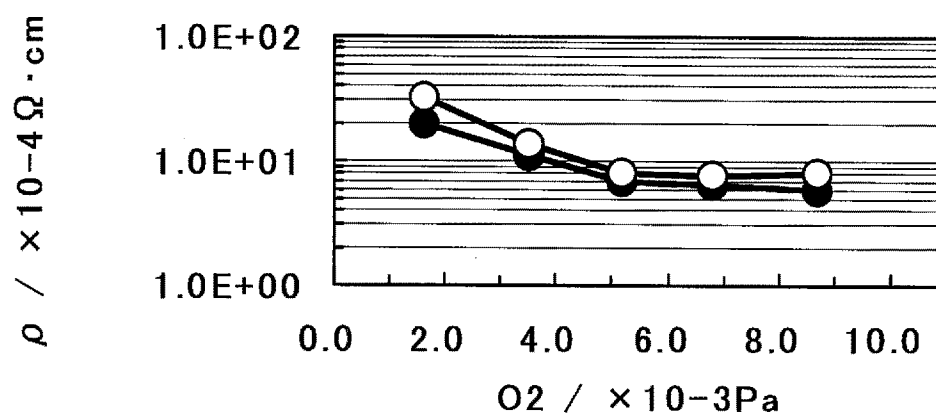
A58(Sn=0.30-Ba=0.005)

[図26]



A59(Sn=0.30-Ba=0.01)

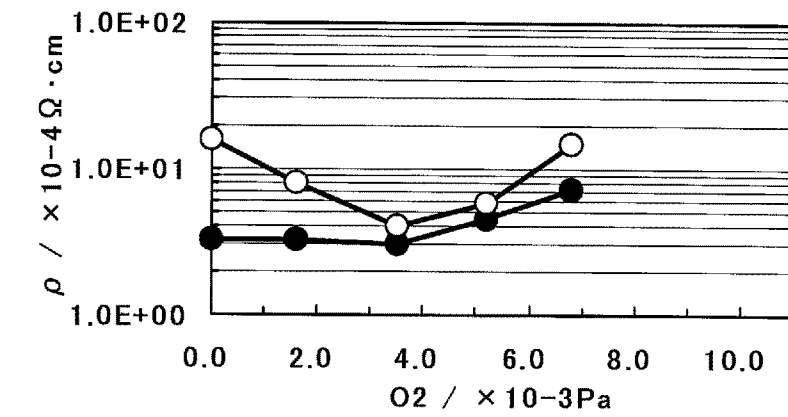
[図27]



A60(Sn=0.30-Ba=0.02)

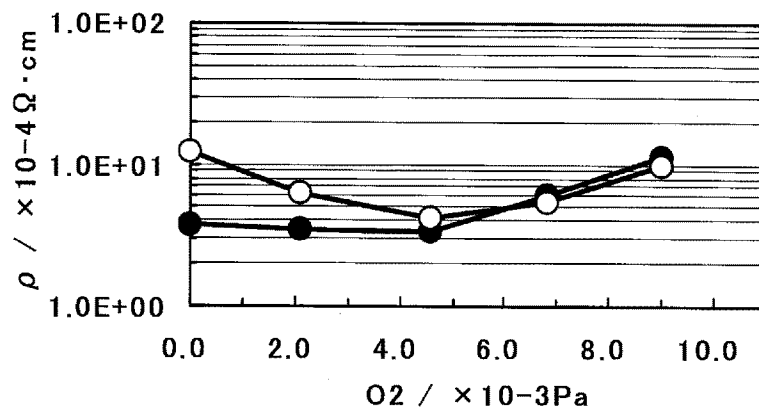
[図28]

(a)



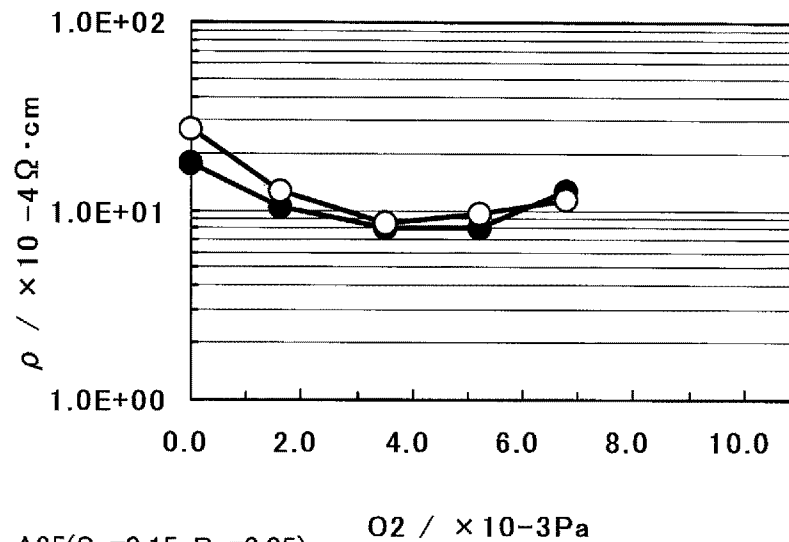
A4(Sn=0.05-Ba=0.002)

(b)



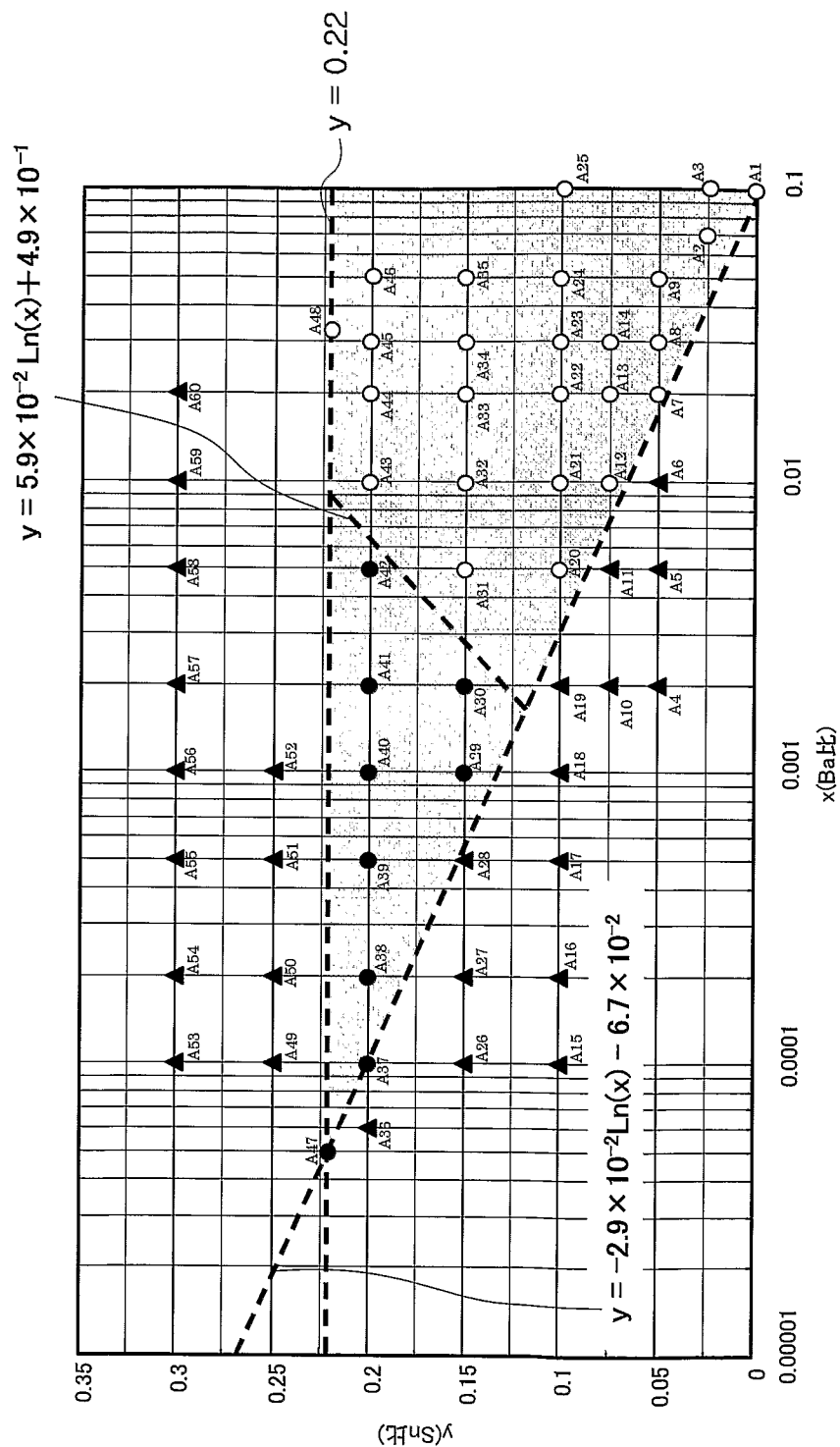
A6(Sn=0.05-Ba=0.01)

(c)

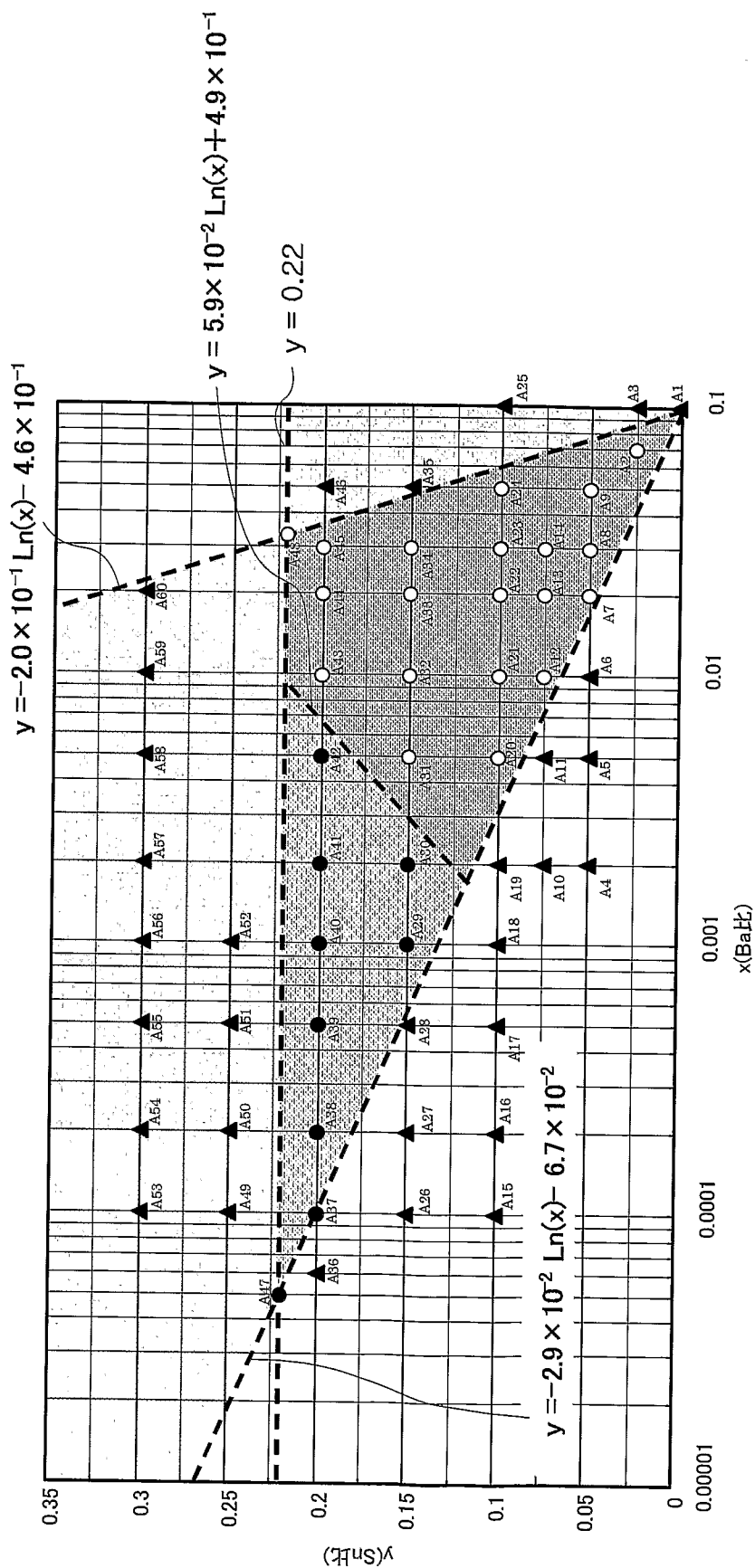


A35(Sn=0.15-Ba=0.05)

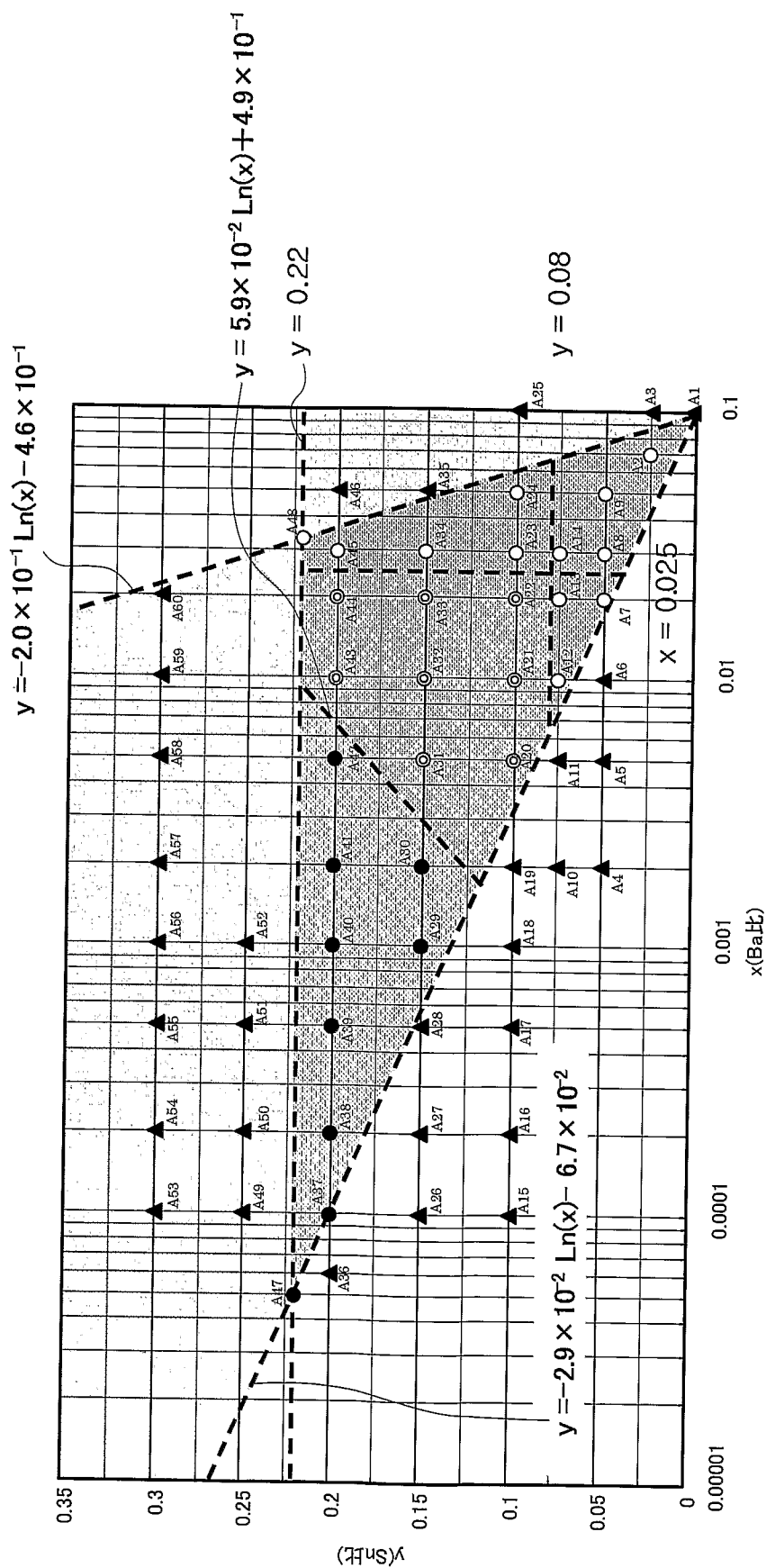
【図29】



【図30】



【図31】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/057401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B5/14(2006.01)i, C04B35/00(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B5/14, 13/00C04B35/00, C23C14/00-58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

JSTPlus (JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 06-290641 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 18 October, 1994 (18.10.94), Claims 1, 3; Par. No. [0014]; table 2 (Family: none)	1, 3-5, 13 2, 6-12, 14-23
X A	JP 2004-149883 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 27 May, 2004 (27.05.04), Claims 3, 10, 11, 13, 14 & US 2004/0231981 A1	1-12 13-23
A	JP 08-188465 A (Tosoh Corp.), 23 July, 1996 (23.07.96), (Family: none)	1-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 June, 2007 (22.06.07)

Date of mailing of the international search report
03 July, 2007 (03.07.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/057401

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-135649 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 26 May, 2005 (26.05.05), (Family: none)	1-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01B5/14(2006.01)i, C04B35/00(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01B5/14, 13/00 C04B35/00, C23C14/00-58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

JSTPlus(JDream2)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 06-290641 A (旭硝子株式会社) 1994. 10. 18 請求項 1, 3, [0014], 表 2 (ファミリーなし)	1, 3-5, 13 2, 6-12, 14-23
X A	JP 2004-149883 A (三井金属鉱業株式会社) 2004. 05. 27 請求項 3, 10, 11, 13, 14 & US 2004/0231981 A1	1-12 13-23

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 2 . 0 6 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 7 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

牟田 博一

4 G

3 3 4 3

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 08-188465 A (東ソー株式会社) 1996. 07. 23 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 2005-135649 A (三井金属鉱業株式会社) 2005. 05. 26 (ファミリーなし)	1-23