

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5000231号
(P5000231)

(45) 発行日 平成24年8月15日(2012.8.15)

(24) 登録日 平成24年5月25日(2012.5.25)

(51) Int.Cl.		F I	
C 2 3 C	14/34	(2006.01)	C 2 3 C 14/34 A
C 2 3 C	14/24	(2006.01)	C 2 3 C 14/24 A
C O 4 B	35/00	(2006.01)	C O 4 B 35/00 J

請求項の数 5 (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2006-218034 (P2006-218034)</p> <p>(22) 出願日 平成18年8月10日 (2006.8.10)</p> <p>(65) 公開番号 特開2008-38235 (P2008-38235A)</p> <p>(43) 公開日 平成20年2月21日 (2008.2.21)</p> <p>審査請求日 平成21年2月17日 (2009.2.17)</p>	<p>(73) 特許権者 000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号</p> <p>(74) 代理人 100086759 弁理士 渡辺 喜平</p> <p>(72) 発明者 井上 一吉 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地</p> <p>(72) 発明者 田中 信夫 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地</p> <p>審査官 吉田 直裕</p> <p>(56) 参考文献 特開2004-119272 (JP, A)</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化ガドリニウム含有酸化物ターゲット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

実質的にインジウム (In)、スズ (Sn) 及びガドリニウム (Gd) の酸化物からなるターゲットであって、 $Gd_2Sn_2O_7$ 及び/又は $GdInO_3$ で表される酸化物を含有することを特徴とするスパッタリング、エレクトロンビーム蒸着、イオンプレーティングに用いる酸化物ターゲット。

【請求項2】

前記 In、Sn 及び Gd の含有量の合計に対する Gd の割合 $[Gd / (Gd + Sn + In) : 原子比]$ が 0.001 ~ 0.5 であることを特徴とする請求項1に記載のスパッタリング、エレクトロンビーム蒸着、イオンプレーティングに用いる酸化物ターゲット。

【請求項3】

In、Sn 及び Gd の含有量の合計に対する Sn の割合 $[Sn / (Gd + Sn + In) : 原子比]$ と、Gd の割合 $[Gd / (Gd + Sn + In) : 原子比]$ が下記の関係式を満たすことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のスパッタリング、エレクトロンビーム蒸着、イオンプレーティングに用いる酸化物ターゲット。

$$[Sn / (Gd + Sn + In)] > [Gd / (Gd + Sn + In)]$$

【請求項4】

焼結密度が 6.5 g/cm^3 以上であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のスパッタリング、エレクトロンビーム蒸着、イオンプレーティングに用いる酸化物ターゲット。

10

20

【請求項5】

バルク抵抗が1 cm以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のスパッタリング、エレクトロンビーム蒸着、イオンプレーティングに用いる酸化物ターゲット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は導電膜を形成するとき使用する酸化物のターゲットに関する。さらに詳しくは、ガドリニウムを含有する酸化物焼結体からなる酸化物ターゲットに関する。

10

【背景技術】

【0002】

酸化インジウムを主成分とする透明導電膜では、スズをドーピングした酸化インジウム（ITO）が、一般的に使用されている。これは、スズのドーピングによりキャリアの濃度を向上し、導電性に優れた透明導電膜が得られるためである。

しかしながら、ITO膜は、エッチング加工には強酸（例えば、王水など）を用いる必要があり、TFT液晶用の電極に用いた場合、下地層の金属配線を腐食することがある等の難点を有している。さらに、スパッタリングによりITO膜を作製する際に用いるITOターゲットは還元により黒化し易いため、その特性の経時変化が問題となっている。

【0003】

20

ITO膜よりもエッチングに優れると共に、ITO膜と同等の導電性及び光透過率を有する透明導電膜及びそれを得るために好適なスパッタリングターゲットとして、酸化インジウムと酸化亜鉛からなるターゲットや透明導電膜が提案されている（特許文献1、2）。これら酸化インジウムと酸化亜鉛からなる透明導電膜は、弱酸でのエッチング速度が速いことが知られている。しかしながら、透明導電膜上に形成した金属薄膜をエッチングする場合、酸化インジウムと酸化亜鉛からなる透明導電膜も同時にエッチングされてしまうことがあり、透明導電膜上の金属薄膜だけを選択的にエッチングする場合には不適であった。

【0004】

また、酸化インジウムとランタノイド元素を含む透明導電膜は、有機EL用電極や、半透過・半反射LCD電極として有用であることが報告されている（特許文献3-11）。しかしながら、ランタノイド系元素の酸化物は導電性がなく、これら酸化物を酸化インジウムに混合してターゲットを作製した場合、導電性の低いターゲットしか得られない場合がある。このため、スパッタリング中に異常放電を起こしたり、ターゲット表面が黒化したりして、スパッタ速度が低下する等の不都合が生じるおそれがあった。

30

【特許文献1】特開平6-234565号公報

【特許文献2】特開平7-235219号公報

【特許文献3】特開2004-68054号公報

【特許文献4】特開2004-119272号公報

【特許文献5】特開2004-139780号公報

40

【特許文献6】特開2004-146136号公報

【特許文献7】特開2004-158315号公報

【特許文献8】特開2004-240091号公報

【特許文献9】特開2004-294630号公報

【特許文献10】特開2004-333882号公報

【特許文献11】特開2005-314734号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、導電性が高く、異常放電やターゲット

50

の表面黒化のない酸化物ターゲットを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によれば、以下の酸化物ターゲット（以下、単にターゲットという）が提供される。

1. インジウム（In）、スズ（Sn）及びガドリニウム（Gd）を含有する酸化物のターゲットであって、 $Gd_2Sn_2O_7$ 及び/又は $GdInO_3$ で表される酸化物を含有することを特徴とする酸化物ターゲット。

2. 前記 In、Sn 及び Gd の含有量の合計に対する Gd の割合 $[Gd / (Gd + Sn + In) : \text{原子比}]$ が 0.001 ~ 0.5 であることを特徴とする 2 に記載の酸化物ターゲット。

3. In、Sn 及び Gd の含有量の合計に対する Sn の割合 $[Sn / (Gd + Sn + In) : \text{原子比}]$ と、Gd の割合 $[Gd / (Gd + Sn + In) : \text{原子比}]$ が下記の関係式を満たすことを特徴とする 1 及び 2 に記載の酸化物ターゲット。

$$[Sn / (Gd + Sn + In)] > [Gd / (Gd + Sn + In)]$$

4. 焼結密度が 6.5 g/cm^3 以上であることを特徴とする 1 ~ 3 のいずれかに記載の酸化物ターゲット。

5. バルク抵抗が 1 cm 以下であることを特徴とする 1 ~ 4 のいずれかに記載の酸化物ターゲット。

【発明の効果】

【0007】

本発明の酸化物ターゲットは、ガドリニウム元素を含む所定構造の酸化物が含まれているため導電性に優れることから、異常放電のない酸化物ターゲットとなる。これら酸化物ターゲットは、スパッタリングターゲット、エレクトロンビーム用ターゲット、又はイオンプレーティング用ターゲットとして利用され、薄膜形成用原料となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の酸化物ターゲットは、インジウム（In）、スズ（Sn）及びガドリニウム（Gd）を含有する酸化物の焼結体からなるターゲットであって、 $Gd_2Sn_2O_7$ 及び/又は $GdInO_3$ で表される酸化物を含有することを特徴とする。

このターゲットを用いた場合、単に In_2O_3 、 SnO_2 及び Gd_2O_3 からなるターゲットの場合に比べ、ターゲットの導電性が高く、また、ターゲット表面の黒化がなくスパッタリング中の異常放電もなく安定したスパッタリング状態が保たれる。

【0009】

本発明のターゲットは、 $Gd_2Sn_2O_7$ 及び/又は $GdInO_3$ で表される形態の酸化物を含んでいるものであり、ターゲットを構成する酸化物の好ましい例としては、以下のものが挙げられる。

(a) $Gd_2Sn_2O_7$ と In_2O_3 の混合物

(b) $Gd_2Sn_2O_7$ と In_2O_3 と SnO_2 の混合物

(c) $Gd_2Sn_2O_7$ と $GdInO_3$ と In_2O_3 の混合物

(d) $Gd_2Sn_2O_7$ と $GdInO_3$ と SnO_2 の混合物

上記のうち、(a)、(b) 又は (c) からなる焼結体が好ましい。

【0010】

このターゲットにおいて、Gd の原子比 $(Gd / (Gd + In + Sn))$ は、好ましくは 0.001 ~ 0.5 であり、より好ましくは 0.01 ~ 0.3、特に好ましくは 0.01 ~ 0.25 である。0.001 未満では、Gd の添加効果が得られないおそれがあり、0.5 を超えると、 Gd_2O_3 が単独で存在するようになり、ターゲットの強度が小さくなりすぎて、スパッタリング時の熱による応力により割れを発生する場合がある。また、ターゲット自体の強度が低下し、ターゲット製造工程中で割れる等の問題が発生する場合もある。

【0011】

また、ターゲットにおけるGdとSnの含有量の比(原子比)は、下記式の間係を満たすことが好ましい。

$$Sn / (Gd + In + Sn) > Gd / (Gd + In + Sn)$$

これは、GdとSnは反応しやすいため、 $Gd_2Sn_2O_7$ が生成しやすいことによる。即ち、GdがSnより過剰に存在する場合は、Snのほぼ全てがGdにより消費されることから、主に $GdInO_3$ が生成される。その結果、 In_2O_3 へのSnのドーピング量が減少するため、ターゲットのバルク抵抗が上昇する場合がある。

一方、上記式を満たすようにGdの含有量をSnの含有量より少なくした場合、GdはSnにより消費されるが、過剰のSnは In_2O_3 にドーピングされる。これにより、ターゲットの抵抗値は小さくなり、安定したスパッタリングの状態が保てるようになる。

10

【0012】

尚、Snの含有量[原子比： $Sn / (Gd + In + Sn)$]は、上述した間係を満たし、かつ、0.03 ~ 0.45の範囲が好ましく、特に0.05 ~ 0.4の範囲が好ましい。

【0013】

上記のGd、In及びSnの原子比は、焼結前のインジウム化合物とスズ化合物とガドリニウム化合物の混合比を調整することにより得られる。焼結前に混合比により、化学量論比率に見合うスズ化合物とガドリニウム化合物からなる $Gd_2Sn_2O_7$ 化合物が生成し、インジウム化合物とガドリニウム化合物からなる $GdInO_3$ 化合物を生成し、残りのインジウム化合物とスズ化合物が結晶性物質又は非晶質物質等として存在するものと推定される。

20

【0014】

ターゲットの製造方法としては、例えば、原料物質としてインジウム原子を含む化合物、スズ原子を含む化合物及びガドリニウム原子を含む化合物を使用して、これらの混合物を焼結する方法が挙げられる。

インジウム原子を含む化合物としては、酸化インジウム、水酸化インジウム等が挙げられる。好ましくは、酸化インジウムである。

ガドリニウム原子を含む化合物としては、酸化ガドリニウム、水酸化ガドリニウム等が挙げられる。好ましくは、酸化ガドリニウムである。

スズ原子を含む化合物としては、酸化スズ(酸化第一スズ、酸化第二スズ)、メタスズ酸、等が挙げられる。好ましくは、酸化スズ(酸化第二スズ)である。

30

【0015】

上記の出発原料は、ピーズミル等により粉碎混合することが好ましい。これにより、原料を均一に混合でき、また、原料の粒径を小さくできる。

原料の平均粒径は、最大でも3 μm 以下、好ましくは1 μm 以下、より好ましくは、0.8 μm 以下である。3 μm 超になると、例えば、 Gd_2O_3 がそのままターゲット中に絶縁性の粒子として存在するので、異常放電の原因となる場合がある。 $Gd_2Sn_2O_7$ の生成は、X線回折により確認できる。

【0016】

原料粉体を所定の形状に成形したものを焼成する。焼成条件は、1000 ~ 1600 である。好ましくは1200 ~ 1500、より好ましくは1250 ~ 1450 である。1000 未満では、 Gd_2O_3 の反応性が低く、 $Gd_2Sn_2O_7$ の生成や $GdInO_3$ の生成が見られない場合がある。1600 超では、 In_2O_3 の昇華や熱分解が起こり組成が変化したり、生成した $Gd_2Sn_2O_7$ 、 $GdInO_3$ が分解したりする場合がある。

40

本発明では、焼結体が $Gd_2Sn_2O_7$ 及び/又は $GdInO_3$ を含有するが、この形態の酸化物は、焼結反応(熱反応)によって、形成することができる。

【0017】

本発明のターゲットでは、ターゲットを構成する焼結体の密度が、好ましくは6.5 g/cm³以上、より好ましくは6.6 ~ 7.2 g/cm³である。焼結体の密度が6.5

50

g / cm^3 未満では、ターゲット表面が黒化したりして異常放電が発生したりする場合がある。

密度の高い焼結体を得るには、焼成前の成形工程に冷間静水圧 (CIP) 等で成形したり、熱間静水圧 (HIP) 等により焼結することが好ましい。

【0018】

本発明のターゲットを構成する焼結体はスパッタリング中の黒化が少なく、導電性が高い。具体的には、焼結体のバルク抵抗を 1 cm 以下にすることができる。さらに、 0.1 cm 以下も可能である。本発明においては、特に、 $Gd / (Gd + Sn + In) < Sn / (Gd + Sn + In)$ の組成にすることによりバルク抵抗を小さくすることができる。

10

【0019】

本発明のターゲットを使用して導電性膜を成膜できる。成膜の方法としては、RFマグネトロンスパッタリング法、DCマグネトロンスパッタリング法、エレクトロンビーム蒸着法、イオンプレーティング法等が使用できる。なかでもRFマグネトロンスパッタ法が好適に使用される。ターゲットのバルク抵抗が 1 cm を超えるような高抵抗の場合でも、RFマグネトロンスパッタリング法を採用すれば、異常放電なしに安定したスパッタリング状態が保たれる。尚、ターゲットのバルク抵抗が 1 cm 以下である低抵抗の場合には、工業的に有利なDCマグネトロンスパッタリング法を採用することもできる。

これにより、異常放電なしに安定したスパッタリング状態が保たれ、工業的に連続して安定な成膜が可能となる。

20

【実施例】

【0020】

実施例及び比較例で作製したターゲットの特性の測定方法を以下に示す。

(1) 密度

一定の大きさに切り出したターゲットの、重量と外形寸法より算出した。

(2) ターゲット中の各元素の原子比

ICP (Inductively Coupled Plasma) 測定により、各元素の存在量を測定した。

(3) ターゲットのバルク抵抗

抵抗率計 (三菱油化製、ロレスタ) を使用し四探針法により測定した。

30

(4) ターゲット中に存在する酸化物の構造

X線回折により得られたチャートを分析することにより酸化物の構造を同定した。

【0021】

実施例 1 ~ 10

表 1 に示す配合比にて、純度 99.9% 以上の酸化インジウムと純度 99.9% 以上の酸化ガドリニウムと純度 99.9% 以上の酸化スズを混合させて、ドライビーズミルにて約 5 時間粉碎・混合した。

次いで、上記で得られた粉末を 10 mm の金型に挿入し、金型プレス成形機により $100 \text{ kg} / \text{cm}^2$ の圧力で予備成形を行った。次に、冷間静水圧プレス成形機により $4 \text{ t} / \text{cm}^2$ の圧力で圧密化した後、 1350 で 10 時間焼成して焼結体を得た。この焼結体

40

【0022】

【表 1】

実施例	原料仕込み量 w t %		
	In ₂ O ₃	SnO ₂	Gd ₂ O ₃
1	80	5	15
2	70	10	20
3	70	20	10
4	60	10	30
5	60	20	20
6	60	30	10
7	50	10	40
8	50	20	30
9	50	30	20
10	50	40	10

10

【0023】

20

この様にして得られたターゲットは、X線回折測定の結果、In₂O₃及びGd₂Sn₂O₇、GdInO₃を主成分とする酸化物からなることが確認された。図1-10に、それぞれ実施例1-10で作製したターゲットのX線チャートを示す。

表2に、X線回折、ターゲットのICP分析の結果、EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)による焼結体の面内の元素分布測定により、In、Gdの分散状態を確認した結果、密度及びバルク抵抗を示す。

【0024】

【 附 2 】

実施例	ICP分析結果*1			X線回折結果*2						EPMA 均一性	密度 g/cm ³	抵抗 Ωcm
	In	Sn	Gd	In ₂ O ₃	SnO ₂	Gd ₂ O ₃	Gd ₅ Sn ₂ O ₇	GdInO ₃	X線ファクト			
1	0.82	0.05	0.12	○	×	×	○	○	図1	良好	6.68	0.0003
2	0.72	0.09	0.19	○	×	×	○	○	図2	良好	6.61	0.55
3	0.72	0.19	0.09	○	×	×	○	×	図3	良好	6.63	0.0014
4	0.61	0.09	0.30	○	×	×	○	×	図4	良好	6.78	0.0038
5	0.60	0.21	0.19	○	×	×	○	○	図5	良好	6.62	0.0024
6	0.60	0.29	0.11	○	×	×	○	×	図6	良好	6.63	0.82
7	0.50	0.11	0.39	○	×	×	○	○	図7	良好	6.82	0.025
8	0.49	0.19	0.32	○	×	×	○	○	図8	良好	6.71	0.0065
9	0.50	0.30	0.20	○	×	×	○	×	図9	良好	6.63	0.26
10	0.51	0.38	0.11	○	×	×	○	×	図10	良好	6.68	0.88

*1：表中の値は (In+Sn+Gd) に対する各原子の比率 (原子量比)

*2：X線回折結果：○化合物を同定、△：微小ピークを観察、×：ピーク観察されず

【 0 0 2 5 】

10

20

30

40

50

比較例 1

酸化インジウム 400 g と酸化ガドリニウム 600 g とを混合させて、ドライビーズミルにて約 5 時間粉碎・混合した。

次いで、上記で得られた粉末を 10 mm の金型に挿入し、金型プレス成形機により 100 kg/cm² の圧力で予備成形を行った。次に、冷間静水圧プレス成形機により 4 t/cm² の圧力で圧密化した後、1350 で 10 時間焼成した。

【0026】

炉から取出した状態の焼結体には、多くのクラックが発生し、また、割れが観測され、ターゲット（研削、研磨、パッキングプレートへの貼り付け）加工が実施できなかった。

この焼結体は、X線回折測定の結果、GdInO₃ 及び Gd₂O₃ を主成分とする酸化物からなる焼結体であることが確認された。

ICP分析の結果、原子比[Gd / (Gd + In)]は 0.56 であった。

EPMaによる焼結体の面内の元素分布測定により、In、Gdの分散状態を確認した結果、その組成は実質的に不均一であった。また、バルク抵抗は 2 MΩ cm 以上であり、ほぼ絶縁材料であった。

【産業上の利用可能性】

【0027】

本発明のターゲットは、液晶表示装置(LCD)用透明導電膜、エレクトロルミネッセンス(EL)表示素子用透明導電膜、太陽電池用透明導電膜等、種々の用途の透明導電膜をスパッタリング法、エレクトロンビーム蒸着法、イオンプレーティング法により得るためのターゲットとして好適である。例えば、有機EL素子の電極や、半透過・半反射LCD用の透明導電膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】実施例1で作製したターゲットのX線チャートである。

【図2】実施例2で作製したターゲットのX線チャートである。

【図3】実施例3で作製したターゲットのX線チャートである。

【図4】実施例4で作製したターゲットのX線チャートである。

【図5】実施例5で作製したターゲットのX線チャートである。

【図6】実施例6で作製したターゲットのX線チャートである。

【図7】実施例7で作製したターゲットのX線チャートである。

【図8】実施例8で作製したターゲットのX線チャートである。

【図9】実施例9で作製したターゲットのX線チャートである。

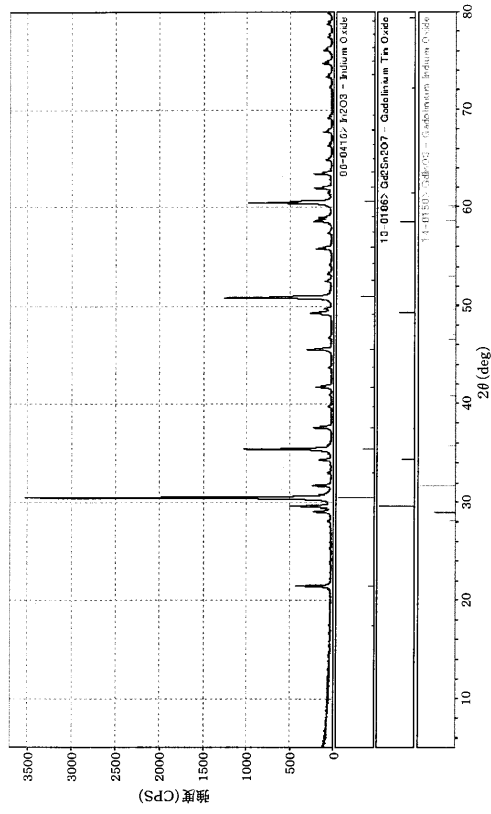
【図10】実施例10で作製したターゲットのX線チャートである。

10

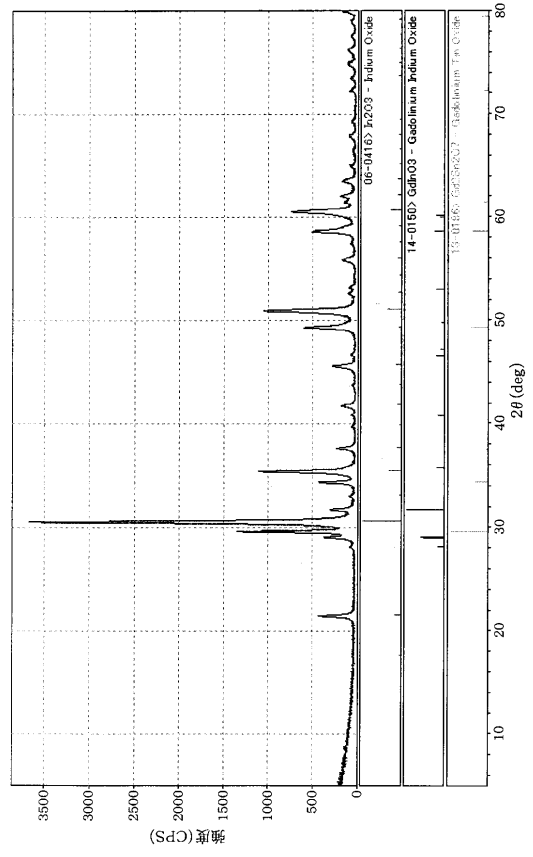
20

30

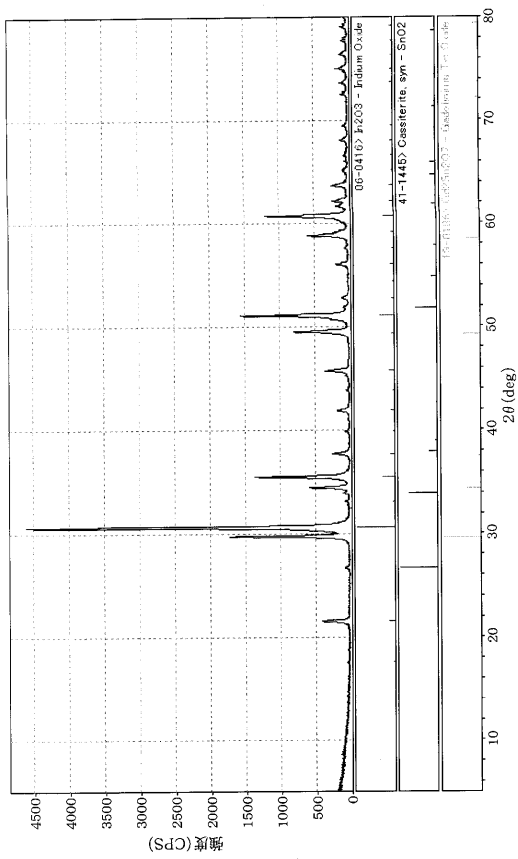
【 図 1 】



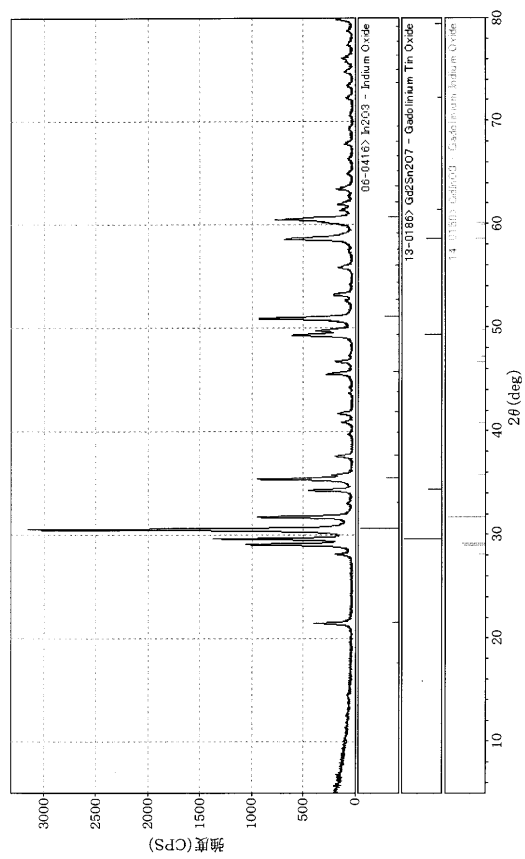
【 図 2 】



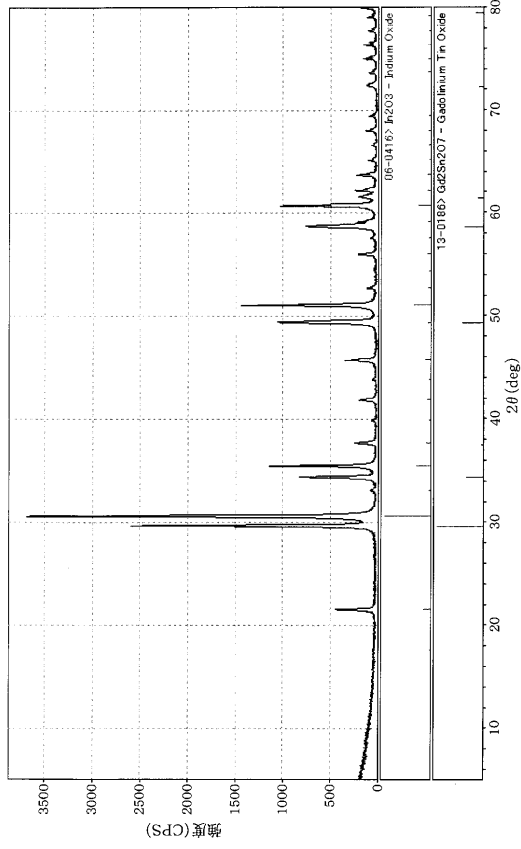
【 図 3 】



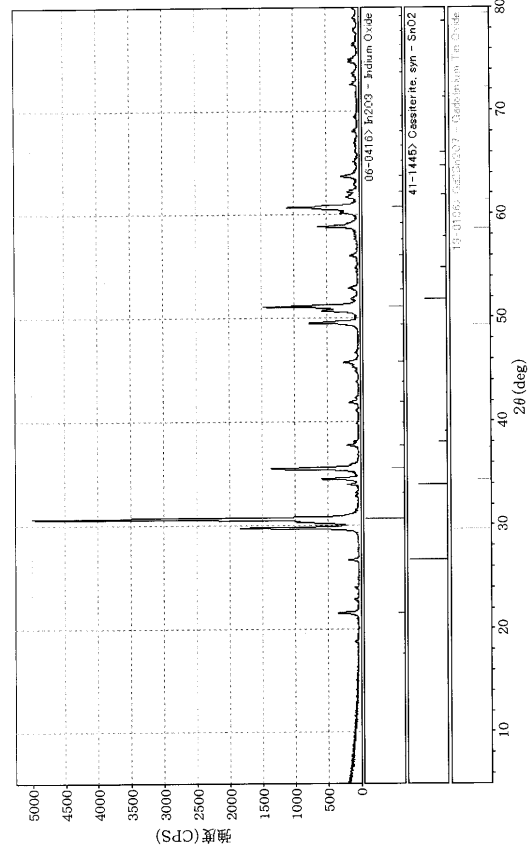
【 図 4 】



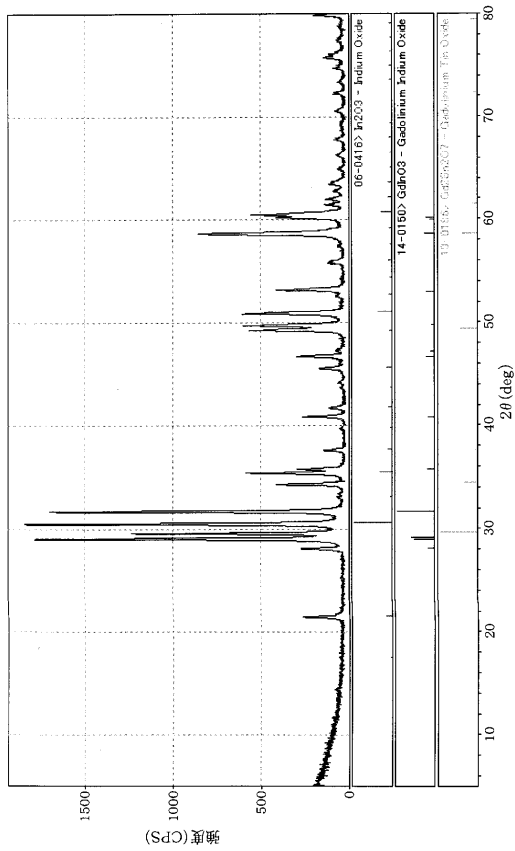
【 図 5 】



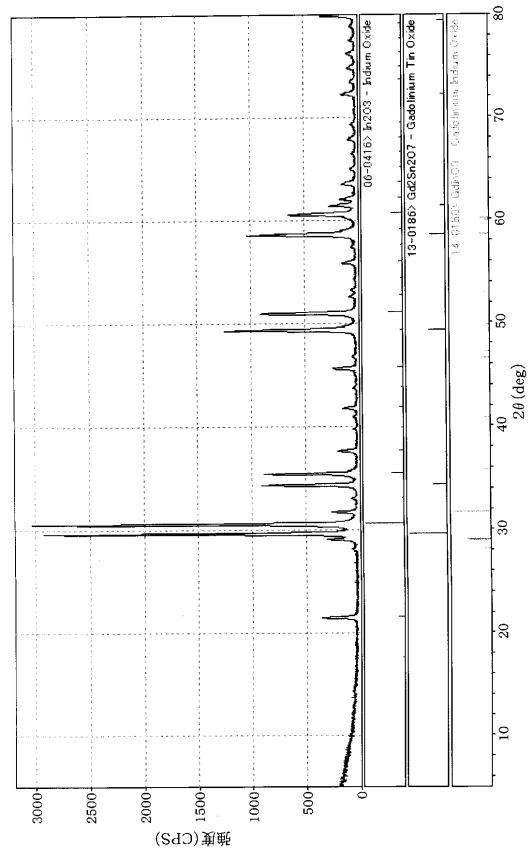
【 図 6 】



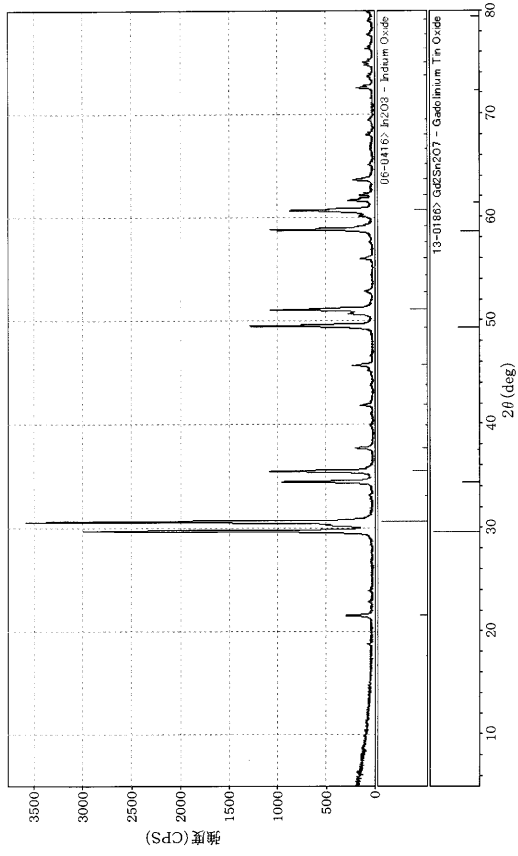
【 図 7 】



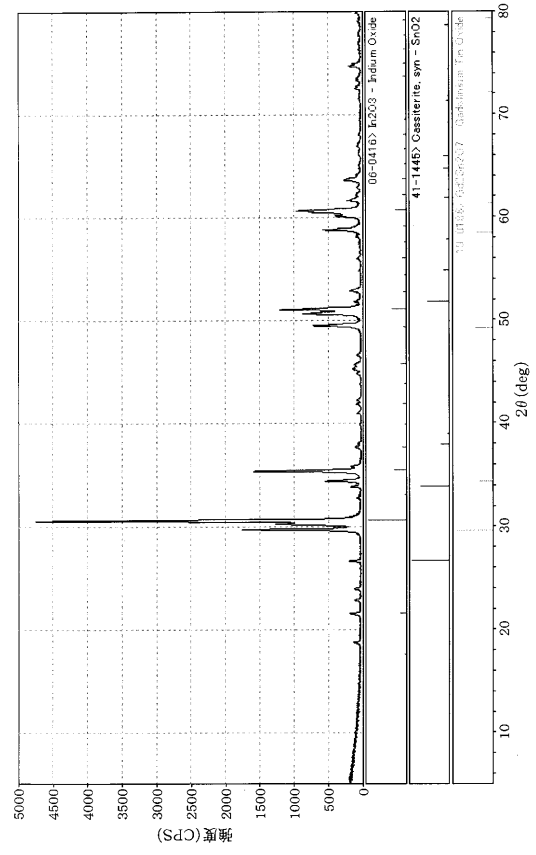
【 図 8 】



【 9 】



【 10 】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 2 3 C 1 4 / 0 0 - 1 4 / 5 8

C 0 4 B 3 5 / 0 0

H 0 1 B 5 / 1 4

Science Direct

JSTPlus (JDreamII)