(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112912355 A
(43)申请公布日 2021.06.04

(21)申请号 201980072532.7
(22)申请日 2019.10.30
(30)优先权数据
2018-204949 2018.10.31 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.04.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/042519 2019.10.30
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/090867 JA 2020.05.07
(71)申请人 出光兴产株式会社
地址 日本东京都千代田区大手町一丁目2番1号
(72)发明人 笹井重和 上冈义弘 胜又聪 佐佐木健一 大山正嗣
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 马倩 杨戬
(51)Int.Cl.
C04B 35/453(2006.01)
C04B 35/053(2006.01)
C23C 14/34(2006.01)

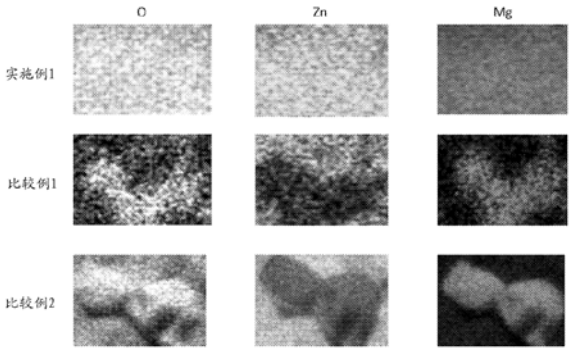
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

烧结体

(57)摘要

烧结体,其包含锌、镁和氧作为构成元素,锌相对于锌和镁的总计的原子比[Zn/(Zn+Mg)]为0.20~0.75,镁相对于锌和镁的总计的原子比[Mg/(Zn+Mg)]为0.25~0.80,X射线衍射测定的结果是包含单一的晶体结构。



CN 112912355 A

1.烧结体,其包含锌、镁和氧作为构成元素,

前述锌相对于前述锌和镁的总计的原子比[Zn/(Zn+Mg)]为0.20~0.75,

前述镁相对于前述锌和镁的总计的原子比[Mg/(Zn+Mg)]为0.25~0.80,

X射线衍射测定的结果是包含单一的晶体结构。

2.根据权利要求1所述的烧结体,其中,前述锌的原子比为0.20~0.49,前述镁的原子比为0.51~0.80。

3.根据权利要求1或2所述的烧结体,其中,前述单一的晶体结构为MgO的立方晶。

4.成膜用片,其包含权利要求1~3中任一项所述的烧结体。

5.溅射靶材,其包含权利要求1~3中任一项所述的烧结体。

烧结体

技术领域

[0001] 本发明涉及烧结体、薄膜的形成中使用的成膜用片和溅射靶材。

背景技术

[0002] 作为具有光透过性的薄膜，使用氧化物薄膜。氧化物薄膜例如被用于发光二极管等半导体装置的电极。

[0003] MgO-ZnO系氧化物中，作为透光性陶瓷，有彩色液晶投影仪中的应用例(例如参照专利文献1)。此外，公开了ZnO-MgO系溅射靶材用烧结体，其特征在于，将Mg以MgO换算计含有3~50mol%，MgO相(包括富含MgO的固溶相)的最大晶体粒径为10μm以下，具有均匀分散的组织(参照专利文献2)。本文献中，将所得薄膜用作太阳能电池的窗口材料。

[0004] 然而，在将含有氧化锌和氧化镁的成型体进行煅烧的情况下，根据混合比，进行溅射、蒸镀后的烧结体的氧化变得不均匀，有时产生在周边部与中央部或表面与内部处形成色泽的差异的问题(产生锌的析出、结节等颜色偏差)。产生颜色偏差的烧结体作为要求材质的均匀性的溅射靶材、片等成膜用材料是不适合的。

[0005] 产生颜色偏差的成膜用材料中，需要将烧结体表面的颜色偏差部分通过研磨而全部削去的步骤。因此，削去的材料被浪费，此外，还存在需要用于研磨的附加步骤的问题。

[0006] 即使削去颜色偏差，也存在容易因溅射而在侵蚀部与周边部处再次产生颜色偏差的问题。

[0007] 像这样，存在因产生颜色偏差而导致制造步骤的复杂化和制造费用变高的问题。

[0008] 现有技术文献

专利文献

专利文献1:日本特开2009-184898号公报

专利文献2:国际公开第2012/014688号公报。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于，提供能够抑制成膜时颜色偏差的产生、减少异常放电的成膜用材料。

[0010] 根据本发明的一个实施方式，提供以下的烧结体等。

[0011] 1．烧结体，其包含锌、镁和氧作为构成元素，

前述锌相对于前述锌和镁的总计的原子比[Zn/(Zn+Mg)]为0.20~0.75，

前述镁相对于前述锌和镁的总计的原子比[Mg/(Zn+Mg)]为0.25~0.80，

X射线衍射测定的结果是包含单一的晶体结构。

[0012] 2．根据1所述的烧结体，其中，前述锌的原子比为0.20~0.49，前述镁的原子比为0.51~0.80。

[0013] 3．根据1或2所述的烧结体，其中，前述单一的晶体结构为MgO的立方晶。

[0014] 4．成膜用片，其包含1~3中任一项所述的烧结体。

[0015] 5．溅射靶材，其包含1~3中任一项所述的烧结体。

[0016] 根据本发明的一个实施方式，可以提供能够抑制成膜时颜色偏差的产生、减少异常放电的成膜用材料。

附图说明

[0017] 图1是实施例1、比较例1和2中制作的烧结体的利用EPMA得到的元素分布谱。

[0018] 图2是实施例1、比较例1和2中制作的烧结体的X射线衍射图案。

[0019] 图3是实施例1、比较例1和2中制作的溅射靶材的成膜后的表面照片。

具体实施方式

[0020] 本发明的一个实施方式所涉及的烧结体包含锌、镁和氧作为构成元素，X射线衍射测定的结果是包含单一的晶体结构。在此，“X射线衍射测定的结果是包含单一的晶体结构”是指将X射线衍射测定的结果进行WPF(全图案拟合)和Rietveld分析而确认存在的晶体结构主要仅由1种组成的情况。

[0021] 应予说明，除了主要晶体结构之外，即使确认到微量的晶体结构，在源自其他晶体结构的衍射峰之中的最大峰的峰强度(I_0)相对于源自主要晶体结构的衍射峰之中的最大峰的峰强度(I_1)的强度比(I_0/I_1)为0.01以下的情况下，判断为晶体结构主要仅由1种组成。优选观测不到源自其他晶体结构的衍射峰。

[0022] 例如，在单一的晶体结构为MgO的立方晶的情况下，X射线衍射图案中，在2θ=37.0±1.0deg、43.0±1.0deg和62.3±1.0deg处观测到衍射峰。这些之中，最大峰在2θ=43.0±1.0deg处被观测到。将本峰的峰强度(I_1)与源自其他晶体结构的衍射峰之中的最大峰的峰强度(I_0)进行比较。

[0023] 本实施方式中，作为单一的晶体结构，可以举出例如MgO的立方晶。MgO的立方晶例如可以用JCPDS卡片：75-0447进行确认。

[0024] 应予说明，本实施方式的烧结体只要晶体结构为单一即可，也可以部分包含非晶质成分。

[0025] 本实施方式的烧结体包含锌、镁和氧作为构成元素可以用电子射线微量分析仪(EPMA)确认。应予说明，锌、镁和氧可以认为主要构成氧化镁的镁中的一部分被替代为锌而得到的混晶(氧化镁与氧化锌的固溶体)。

[0026] 本实施方式中，优选氧均匀分散。氧均匀分散可以通过用电子射线微量分析仪(EPMA)观测烧结体的表面而得到的元素分布谱中，确认对氧元素进行分析的结果从而判断。本申请中，元素分布谱中，3μm×5μm见方的区域如实施例1的元素分布谱(图1)那样浓部和淡部均匀分散的情况下，判断为氧均匀分散。另一方面，如比较例1和2那样，浓部与淡部明显分离、凝集的情况下，判断为氧未均匀分散。

[0027] 本实施方式中，锌相对于锌和镁的总计的原子比[Zn/(Zn+Mg)]为0.20~0.75，镁相对于锌和镁的总计的原子比[Mg/(Zn+Mg)]为0.25~0.80。如果为该范围，则烧结体中的氧进一步均匀分散，成膜后的颜色偏差的抑制效果进一步变大。如果锌大于0.75，则容易形成MgO的立方晶与ZnO的六方晶的混合物，氧存在偏重于镁侧的倾向。因此，有时成膜时容易产生结节等颜色偏差。此外，溅射时锌容易被还原，有可能产生异常放电。锌低于0.20的情况

下,除了作为MgO的立方晶而被观测到的MgZnO相之外,成膜时容易产生锌金属析出等颜色偏差,有可能成为异常放电的原因。

[0028] 锌的原子比优选为0.20~0.49、进一步更优选为0.25~0.45。镁的原子比优选为0.51~0.80、进一步更优选为0.55~0.75。锌和镁的原子比可以通过制备起始原料中的原子比而控制。烧结体的原子比与原料中的原子比相比,存在锌的比率变高的倾向。镁的原子比更优选为0.51~0.80的理由在于,将使用烧结体而制作的膜用作紫外线透过电极的情况下,能够兼顾导电性和紫外线透过性。镁的原子比低于0.51的情况下,紫外线的透过率降低。此外,如果镁的原子比大于0.80,则导电性降低。

[0029] 应予说明,本申请中,锌、镁等原子比可以通过X射线衍射测定、荧光X射线分析或电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析而测定。

[0030] 本实施方式的烧结体进一步可以包含正3价的金属氧化物。正3价是指金属氧化物中的金属原子的原子价为+3。通过包含正3价的金属氧化物,在形成薄膜时,能够降低电阻。作为优选作为正3价的金属氧化物,可以举出例如Al_2O_3、Ga_2O_3。这些金属氧化物已知作为提高ZnO的导电性的材料,但本实施方式中作为同样提高导电性的添加物也有效。

[0031] 正3价的金属X的氧化物的优选的添加量以金属原子比[X/(X+Zn+Mg)]计为0.001~0.1、更优选为0.01~0.07、进一步优选为0.02~0.05。

[0032] 本实施方式的烧结体的构成元素可以实质上由Mg、Zn、O、和任选的正3价的金属元素组成(consisting essentially of)。本实施方式的烧结体的构成元素的例如70mol%以上、80mol%以上、或90mol%以上可以为Mg、Zn、O、和任选的正3价的金属元素。此外,本实施方式的烧结体的构成元素可以仅由Mg、Zn、O、和任选的正3价的金属元素组成(consisting of)。该情况下,可以包含不可避免的杂质。

[0033] 本实施方式的烧结体可以通过例如将原料粉末混合而制备混合粉末的步骤、将混合粉末成型而制成成型体的步骤、和将成型体煅烧的步骤来制造。

[0034] 作为起始原料,可以使用包含Mg的化合物的粉末、包含Zn的化合物的粉末、和包含任选的正3价的金属的化合物的粉末。化合物优选为氧化物。例如可以举出MgO、ZnO、Al_2O_3、Ga_2O_3。

[0035] 原料粉末的混合比例如可以考虑想要得到的烧结体的原子比而制备。

[0036] 原料粉末的平均粒径优选为0.1~1.2μm、更优选为0.5~1.0μm。原料粉末的平均粒径可以用激光衍射式粒度分布装置等测定。

[0037] 原料的混合、成型方法没有特别限定,可以采用公知的方法。此外,可以在混合时添加粘接剂。

[0038] 原料的混合可以使用例如球磨机、珠磨机、喷射磨或超声装置等公知的装置而进行。混合时间适当调整即可,优选为6~100小时左右。

[0039] 成型方法可以例如将混合粉末加压成型而制成成型体。通过该步骤,可以成型为制品的形状(例如适合作为溅射靶材的形状)。

[0040] 将混合粉末填充在模具中,通常通过模具加压或冷等静压加压(CIP),例如以1000kg/cm^2以上加压,从而可以得到成型体。

[0041] 应予说明,成型时可以使用聚乙烯醇、聚乙二醇、甲基纤维素、聚蜡、油酸、硬脂酸等成型助剂。

[0042] 可以将所得成型体例如在1200~1650℃的温度下加热2小时以上，得到烧结体。

[0043] 加热温度优选为1350~1600℃、更优选为1400~1600℃、进一步优选为1450~1500℃。加热时间优选为2~72小时、更优选为3~48小时、进一步优选为4~24小时。

[0044] 煅烧通常将成型体在大气氛围、或氧气氛围下加热。氧气氛围优选为氧浓度为 例如10~50体积%的氛围。

[0045] 本实施方式的烧结体可以适合用作用于形成具有烧结体的组成的薄膜的成膜用材料、例如通过真空蒸镀法、离子镀法而成膜时使用的片、溅射靶材。由本实施方式的成膜用材料得到的薄膜可以用作用于紫外发光二极管、紫外发光激光二极管等电极基板的透明导电膜。

[0046] 片例如可以通过将原料成型为期望的形状并煅烧，将所得烧结体进行切削或研磨加工，从而制作。溅射靶材例如可以通过将烧结体进行切削或研磨加工，结合在衬板上，从而制作。

[0047] 通过切削加工，可以去除凸凹的面。此外，可以制成指定的大小。可以将表面进行#200号、或#400号、进一步#800号的研磨。由此，能够抑制溅射中的异常放电、颗粒的产生。

[0048] 将研磨的烧结体在根据需要进行洗涤后，在接合面上涂布金属铟焊料等接合材料，与衬板接合，由此能够得到溅射靶材。

实施例

[0049] 实施例1~5、比较例1、2

(A)烧结体的制作

将平均粒径为1μm以下的氧化锌(ZnO)粉末、和平均粒径为1μm以下的氧化镁(MgO)粉末以Mg与Zn的原子比达到表1所示的值的方式称量并混合。将混合粉末加入树脂制锅中，进一步添加水，作为粉碎介质，使用硬质ZrO_2球，用湿式球磨机进行20小时混合。将所得混合浆料取出，过滤、干燥和造粒。将所得造粒物加入模具中，用冷等静压加压进行3ton/cm^2加压，进行成型。

[0050] 接着，将所得成型体载置于烧结炉内。以平均0.1m^3炉内容积5L/分钟的比例流入氧气，同时将成型体进行煅烧。

[0051] 将烧结炉内的温度从室温以1℃/分钟升温至1000℃，从1000℃以3℃/分钟升温至1470℃，在1470℃下煅烧5小时。其后，停止氧的流入，将炉内温度从1470℃以10℃/分钟降温至1300℃。接着，以平均0.1m^3炉内容积10L/分钟的比例流入Ar，同时将炉内温度在1300℃下保持3小时。其后，通过放置冷却，得到烧结体。

[0052] (B)溅射靶材的制作

针对所得烧结体，将形成溅射面的面用杯式磨石研磨，加工为直径100mm、厚度5mm。使用In系合金，在经研磨的烧结体上贴合衬板，制作溅射靶材。

[0053] 针对所得各烧结体，Zn与Mg的原子比和相对密度示于表1。

[0054] 此外，评价溅射靶材的成膜性。具体而言，评价成膜时的异常放电的有无、和成膜后的溅射靶材中的颜色偏差(锌的析出和结节)的有无。结果示于表1。

[表1]

	原子比(原料)		原子比(烧结体)		相对密度(%)	颜色偏差	锌析出	结节	异常放电
	Mg	Zn	Mg	Zn					
实施例1	0.80	0.20	0.72	0.28	84	无	无	无	无
实施例2	0.65	0.35	0.60	0.40	86	无	无	无	无
实施例3	0.40	0.60	0.30	0.70	90	无	无	无	无
实施例4	0.53	0.47	0.48	0.52	87	无	无	无	无
实施例5	0.57	0.43	0.52	0.48	85	无	无	无	无
比较例1	0.90	0.10	0.84	0.16	82	有	有	无	有
比较例2	0.33	0.67	0.23	0.77	92	有	无	有	有

[0055] 评价法如下所述。

[0056] (1)烧结体的Zn与Mg的原子比和晶体结构

将X射线衍射(XRD)测定的结果通过WPF(全图案拟合)和Rietveld分析进行评价。XRD的测定条件设为如下所述。

[0057] • 装置:(株)リガク制Ultima-III

• X射线:Cu-Kα线(波长1.5406Å、用石墨单色器单色化)

• 2θ-θ反射法、连续扫描(1.0°/分钟)

• 采样间隔:0.02°

• 狭缝DS、SS:2/3°、RS:0.6mm。

[0058] (2)相对密度

烧结体的相对密度基于阿基米德法测定。具体而言,将烧结体的空气中重量除以体积(=烧结体的水中重量/测量温度下的水比重),将基于下述式的相对于理论密度ρ(g/cm^3)的百分数的值记作相对密度(单位:%)。

[0059] ρ=(C1/100/ρ1+C2/100/ρ2• • •+Cn/100/ρn)-1

应予说明,式中,C1~Cn各自表示烧结体或烧结体的构成物质的含量(质量%),ρ1~ρn表示C1~Cn所对应的各构成物质的密度(g/cm^3)。

[0060] 应予说明,针对各构成物质的密度,密度与比重几乎相同,因此使用化学便览 基础编I日本化学编 改定2版(丸善株式会社)中记载的氧化物的比重的值。

[0061] (3)溅射靶材的成膜性的评价

使用由各例的烧结体制作的溅射靶材,实际形成薄膜,进行评价。成膜条件设为如下所述。

[0062] 将作为支撑基板的蓝宝石基板(厚度0.5mm)放入超声洗涤器中,用三氯乙烯洗涤5分钟,用丙酮洗涤5分钟,用甲醇洗涤5分钟,最后用蒸馏水洗涤5分钟。

[0063] 其后,将支撑基板安装在溅射装置(ULVAC制:ACS-4000)上,使用各溅射靶材,在支撑基板上形成100nm厚的膜。

[0064] 溅射气体中,使用Ar,温度设为25℃。

[0065] 成膜时未观测到异常放电的情况记作“无”,观测到异常放电的情况记作“有”。

[0066] 成膜后的溅射靶材的表面中的颜色偏差(锌的析出和结节)的有无各自通过目视评价。未观测到的情况记作“无”,观测到的情况记作“有”。

[0067] • 元素分布谱

对成膜后的溅射靶材的表面用电子射线微量分析仪(EPMA)进行观察。图1中,示出实施例1、比较例1和2中制作的溅射靶材的利用EPMA得到的元素分布谱。如根据图1能够知道的,实施例1中,确认到Mg、Zn和O均为均匀分散的情况。实施例2~5也同样。另一方面,比较例1和2中,O局限于Mg侧,确认到Zn存在还原倾向。

[0068] 应予说明,EPMA的测定条件如下所述。

[0069] • 装置名:日本电子株式会社JXA-8200

• 测定条件

加速电压:15kV

照射电流:50nA

照射时间(平均1点):50mS。

[0070] 图1的各元素分布谱示出纵3μm、横5μm的区域的元素密度,浓部(黑色部位)表示密度低的部位。

[0071] • X射线衍射图案

实施例1、比较例1和2中制作的烧结体的X射线衍射图案示于图2。

[0072] 实施例1的烧结体根据图1的EPMA的图像，可以认为由MgO中ZnO固溶的单一的晶体结构(MgO的立方晶)组成。实施例2~5也同样。

[0073] 比较例1中，除了MgO的立方晶之外，观测到锌金属的六方晶。2θ=36.3°处存在锌金属特有的峰。锌金属的六方晶的最大峰的峰强度(I_0)相对于MgO的立方晶的最大峰的峰强度(I_1)的强度比(I_0/I_1)为0.029。

[0074] 比较例2中，除了MgO的立方晶之外，观测到ZnO的六方晶(例如、2θ=36.2deg的峰)。ZnO的六方晶的最大峰的峰强度(I_0)性对于MgO的立方晶的最大峰的峰强度(I_1)的强度比(I_0/I_1)为3.232。

[0075] 实施例1、比较例1和2中制作的溅射靶材的成膜后的表面照片示于图3。实施例1的溅射靶材中，氧均匀分布，因此能够稳定溅射。此外，根据图3，可以确认未产生表面突起(结节)。实施例2~5也与实施例1同样。

[0076] 另一方面，比较例中，溅射时产生异常放电。如图3那样，比较例1中观测到锌的析出，比较例2中产生结节。

[0077] 上述详细说明了多个本发明的实施方式和/或实施例，但本领域技术人员在不实质上脱离本发明的新的教导和效果的情况下，容易对这些例示的实施方式和/或实施例施加多种变更。因此，这些多种变更包括在本发明的范围中。

[0078] 该说明书中记载的文献、和本申请的基于巴黎公约而成为优先权基础申请的内容全部进行援引。

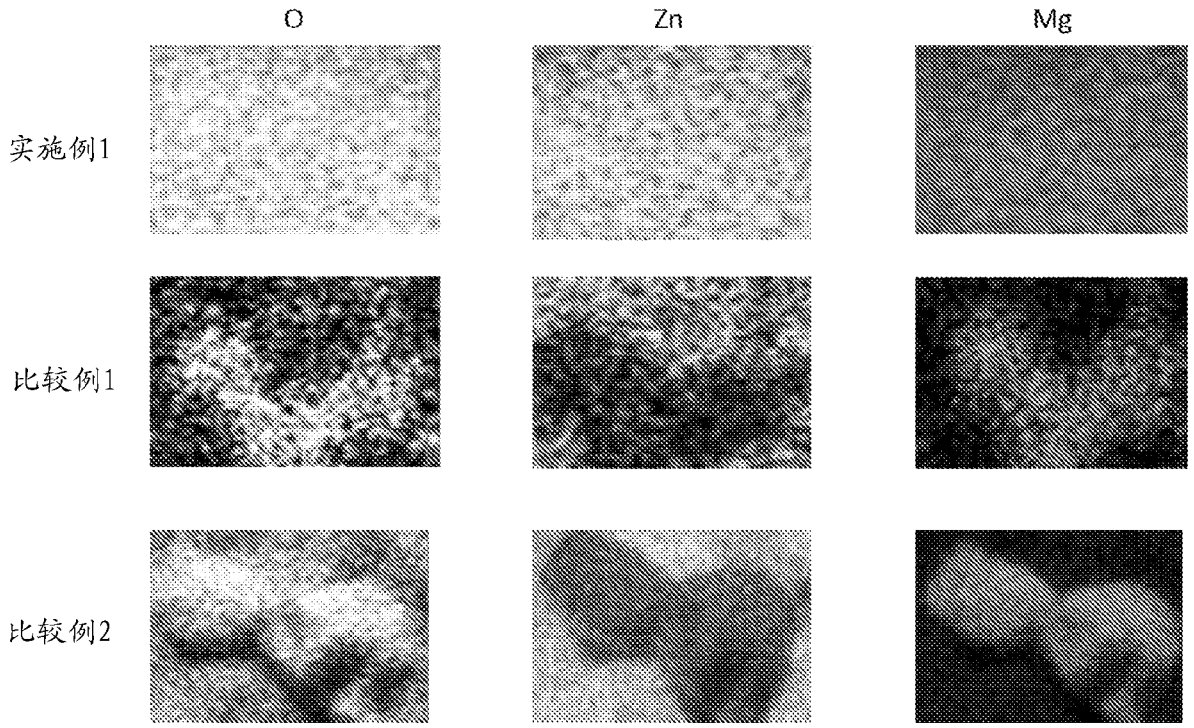

O
Zn
Mg
实施例1
比较例1
比较例2

图 1

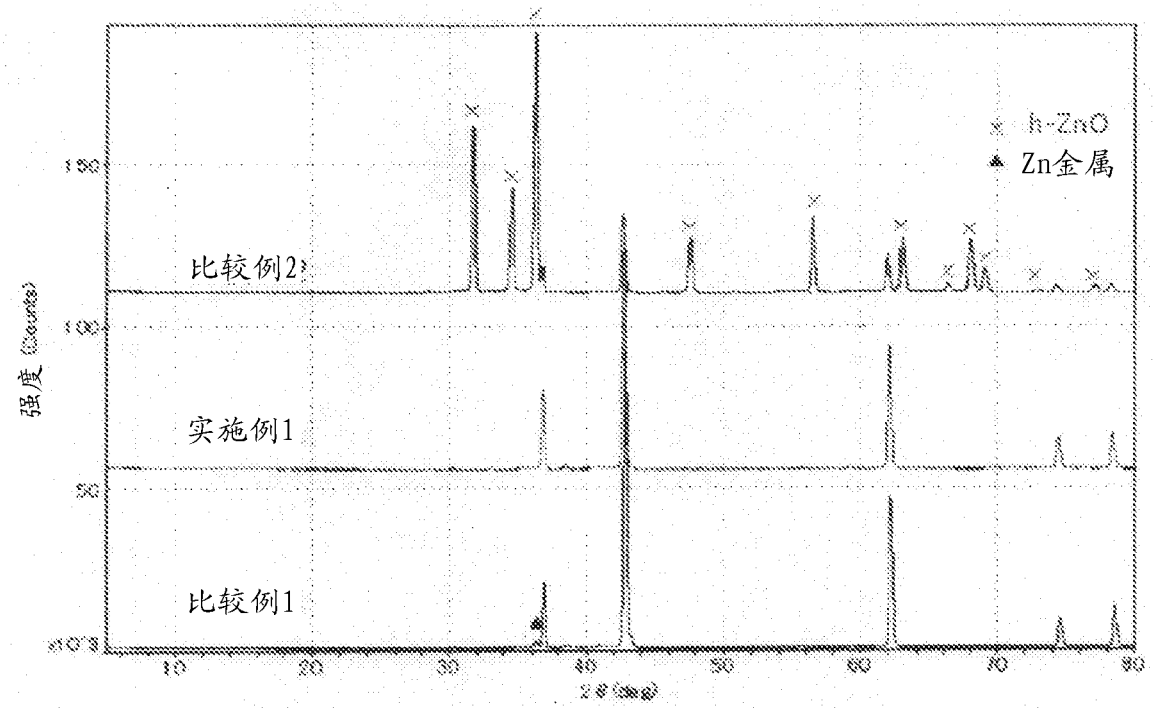

h-ZnO
Zn金属
比较例2
实施例1
比较例1
强度 (Counts)
10
20
30
40
50
60
70
80

图 2

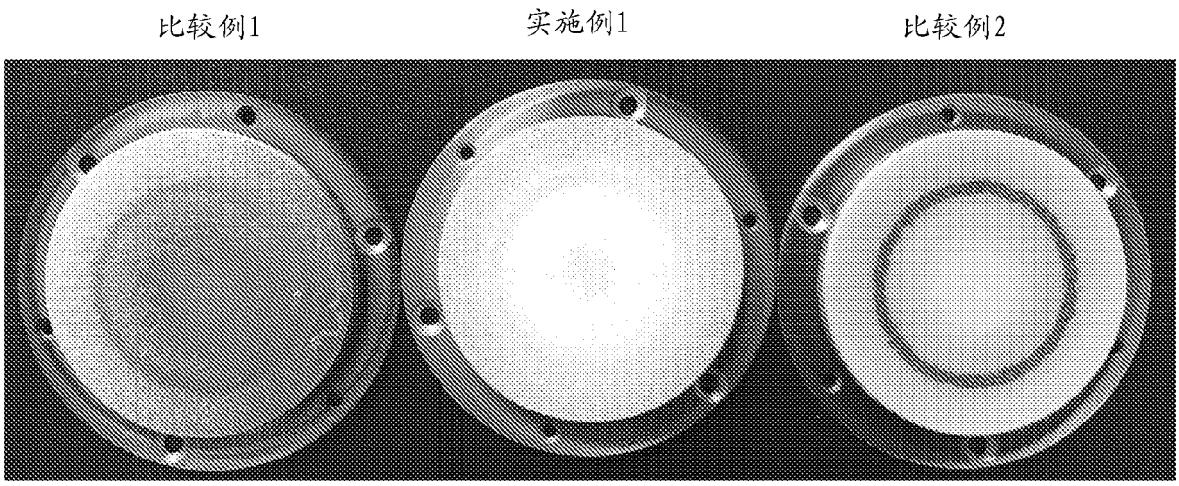


图 3