

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年11月22日(22.11.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/211792 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 14/34 (2006.01) C23C 14/08 (2006.01)
C04B 35/01 (2006.01) H01B 5/14 (2006.01)
C04B 35/457 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/008974

(22) 国際出願日: 2018年3月8日(08.03.2018)

(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 2017-096385 2017年5月15日(15.05.2017) JP

(71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 矢野 智 泰 (YANO, Tomoyasu);
〒8360003 福岡県大牟田市大字唐船2081番地 三井金属鉱業株式会社 機能材料事業本部 薄膜材料事業部内 Fukuoka (JP). 児平寿博(KOHIRA, Toshihiro); 〒8360003 福岡県大牟田市大字唐船2081番地 三井金属鉱業株式会社 機能材料事業本部 薄膜材料事業部内 Fukuoka (JP). 立山 伸一(TATEYAMA, Shinichi); 〒8360003 福岡県大牟田市大字唐船2081番地 三井金属鉱業株式会社 機能材料事業本部 薄膜材料事業部内 Fukuoka (JP). 中村 信一郎(NAKAMURA, Shinichiro); 〒8360003 福岡県大牟田市大字唐船2081

番地 三井金属鉱業株式会社 機能材料事業本部 薄膜材料事業部内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).

(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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: SPUTTERING TARGET FOR TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称: 透明導電膜用スパッタリングターゲット

(57) Abstract: This sputtering target for transparent conductive film comprises an oxide sintered compact having, as constituent elements, In, Sn, Si and O, the content ratio of In being greater than 25.0% by mass but not more than 82.0% by mass in terms of In₂O₃, the content ratio of Sn being 15.0% by mass to 65.0% by mass in terms of SnO₂, and the content ratio of Si being at least 3.0% by mass but less than 10.0% by mass in terms of SiO₂. This sputtering target for conductive film has low resistivity, it is possible to perform DC sputtering, and by sputtering it is possible to form a transparent conductive film having high film resistivity and high chemical resistance.

(57) 要約: 本発明は、構成元素がIn、Sn、SiおよびOであり、Inの含有比率がIn₂O₃換算で25.0質量%より大きく82.0質量%以下であり、Snの含有比率がSnO₂換算で15.0質量%以上65.0質量%以下であり、Siの含有比率がSiO₂換算で3.0質量%以上10.0質量%未満である酸化物焼結体からなる透明導電膜用スパッタリングターゲットである。本発明の導電膜形成用スパッタリングターゲットは、比抵抗が低く、DCスパッタリングを行うことが可能であり、スパッタリングにより、高い膜比抵抗および高い耐薬品性を有する透明導電膜を形成することができる。

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：透明導電膜用スパッタリングターゲット

技術分野

[0001] 本発明は、透明導電膜用スパッタリングターゲットに関し、詳しくは、DCスパッタリングが可能であり、高い耐薬品性を有する透明導電膜を成膜できる透明導電膜用スパッタリングターゲットに関する。

背景技術

[0002] インセル型の静電容量型タッチパネルに使用される透明導電膜には、低周波ノイズによるディスプレイ動作の妨害を阻止するために、高抵抗、高透過率が要求される。導電膜が低抵抗だと、タッチ感知に使用される高周波信号が遮断されてしまうからである。

[0003] この導電性膜は、通常スパッタリングターゲットをスパッタリングすることにより形成される。

高透過率材料として、ITOが主に使用されているが、ITOは抵抗が低いので、インセル型の静電容量型タッチパネルの導電性膜には使用できない。

[0004] 高抵抗材料を得る技術としてITOに絶縁酸化物を添加する技術があるが、これはITOに対して不純物を多く添加する手法であるので、導電膜の光学特性が低くなり、また、膜の結晶性が崩れるので、導電膜の耐薬品性が低くなる。導電膜の耐薬品性が低いと、導電膜を薬品等で溶かさないで使用する用途や、薄膜として使用し、エッチング速度が速いと不都合な用途等において、使用が困難になる。

[0005] たとえば特許文献1に、ITOを主原料とし、7.2～11.2原子%のケイ素を含有し、比抵抗が $10^0 \sim 10^3 \Omega \text{cm}$ である透明導電膜が開示されている。特許文献2に、酸化インジウムと酸化スズと酸化珪素とからなる透明導電膜用スパッタリングターゲットをスパッタリングして得られた抵抗率 $0.8 \sim 10 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ の透明導電膜が開示されている。しかし、いずれの

導電膜も耐薬品性が低い。

[0006] その他、高抵抗膜が多く報告されているが、その膜の成膜に使用されるターゲットの抵抗も高くなる。ターゲットの抵抗が高いと、DC電源でスパッタリングできず、RF電源で高抵抗の膜を作製しなければならないので、生産性が悪い。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第5855948号公報

特許文献2：特許第4424889号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、DCスパッタリングを行うことが可能であり、また比抵抗が高く、耐薬品性の高い透明導電膜を形成することができるスパッタリング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

[0009] 本発明の透明導電膜用スパッタリングターゲットは、構成元素がIn、Sn、SiおよびOであり、Inの含有比率がIn₂O₃換算で25.0質量%より大きく82.0質量%以下であり、Snの含有比率がSnO₂換算で15.0質量%以上65.0質量%以下であり、Siの含有比率がSiO₂換算で3.0質量%以上10.0質量%未満である酸化物焼結体からなる。

[0010] 前記透明導電膜用スパッタリングターゲットは、比抵抗が $2 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ 以下であることが好ましい。

前記透明導電膜用スパッタリングターゲットは、相対密度が98.0%以上であることが好ましい。

[0011] 本発明の透明導電膜は、構成元素がIn、Sn、SiおよびOであり、Inの含有比率がIn₂O₃換算で28.0質量%以上87.0質量%以下であり、Snの含有比率がSnO₂換算で12.0質量%以上63.0質量%以下で

あり、Siの含有比率がSiO₂換算で1.0質量%以上9.0質量%以下である。

[0012] 前記透明導電膜は、膜比抵抗が $1.0 \times 10^0 \Omega \text{ cm}$ 以上であることが好ましく、エッチングレートが $1.0 \text{ \AA} / \text{sec}$ 未満であることが好ましい。

本発明の透明導電膜の製造方法は、前記透明導電膜用スパッタリングターゲットをスパッタリングすることにより成膜を行う。

前記透明導電膜の製造方法において、前記透明導電膜の膜比抵抗が $1.0 \times 10^0 \Omega \text{ cm}$ 以上であることが好ましく、エッチングレートが $1.0 \text{ \AA} / \text{sec}$ 未満であることが好ましい。

発明の効果

[0013] 本発明の導電膜形成用スパッタリングターゲットは、比抵抗が低く、DCスパッタリングを行うことが可能であり、スパッタリングにより、高い膜比抵抗および高い耐薬品性を有する透明導電膜を形成することができる。本発明の透明導電膜の製造方法は、高い比抵抗および高い耐薬品性を有する透明導電膜を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の透明導電膜用スパッタリングターゲットは、構成元素がIn、Sn、SiおよびOであり、Inの含有比率がIn₂O₃換算で25.0質量%より大きく82.0質量%以下であり、Snの含有比率がSnO₂換算で15.0質量%以上65.0質量%以下であり、Siの含有比率がSiO₂換算で3.0質量%以上10.0質量%未満である酸化物焼結体からなる。本発明の透明導電膜用スパッタリングターゲットのような酸化物焼結体からなるターゲットには原料等に由来する不可避免の不純物が含まれ得るのは当然であり、本発明の透明導電膜用スパッタリングターゲットにも不可避免の不純物が含まれる場合はある。本発明の透明導電膜用スパッタリングターゲットにおける不可避免の不純物の含有量は、通常100ppm以下である。

[0015] なお、本発明において構成元素とは、スパッタリングターゲットまたは透明導電膜における不可避免の不純物を除く構成元素を意味し、各構成元素の含

有比率は、スパッタリングターゲットまたは透明導電膜全体に占める各構成元素の含有比率を意味する。

[0016] 本発明の透明導電膜用スパッタリングターゲットは、通常のITOスパッタリングターゲットに比較してSnの含有比率が高く、またSiをSiO₂換算で3.0質量%以上10.0質量%未満含有することを特徴とする。

[0017] 前記酸化物焼結体は、構成元素としてIn、Sn、SiおよびOを含有する。前記酸化物焼結体において、Inの含有比率はIn₂O₃換算で25.0質量%より大きく82.0質量%以下、好ましくは31.0質量%以上76.0質量%以下、より好ましくは31.0質量%以上70.0質量%以下であり、Snの含有比率はSnO₂換算で15.0質量%以上65.0質量%以下、好ましくは20.0質量%以上60.0質量%以下、より好ましくは25.0質量%以上60.0質量%以下であり、Siの含有比率はSiO₂換算で3.0質量%以上10.0質量%未満、好ましくは3.0質量%以上9.9質量%以下、より好ましくは4.0質量%以上9.0質量%以下、さらに好ましくは5.0質量%以上9.0質量%以下である。なお、前記透明導電膜用スパッタリングターゲットの組成は、前記酸化物焼結体の組成と同一である。

[0018] 前記組成を有する酸化物焼結体からなる透明導電膜用スパッタリングターゲットは、比抵抗が低いので、DCスパッタリングを行うことが可能である。前記透明導電膜用スパッタリングターゲットの比抵抗は、 $2.0 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ 以下であることが好ましく、 $1.5 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ 以下であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ 以下であることがさらに好ましい。通常、ターゲットの比抵抗が $10^2 \Omega \text{ cm}$ 台以下であるとDCスパッタリングを行うことが可能である。

[0019] 前記組成を有する酸化物焼結体からなる透明導電膜用スパッタリングターゲットは、スパッタリングにより、膜比抵抗が高い透明導電膜を形成することができる。このため、前記透明導電膜用スパッタリングターゲットから得られる透明導電膜をインセル型の静電容量型タッチパネルに使用すると、低

周波ノイズによるディスプレイ動作の妨害を阻止することができる。前記透明導電膜用スパッタリングターゲットを用いれば、 $1.0 \times 10^0 \Omega \text{ cm}$ 以上の膜比抵抗を有する透明導電膜を得ることができる。前記透明導電膜の膜比抵抗は、好ましくは $1.1 \times 10^0 \Omega \text{ cm}$ 以上、より好ましくは $1.2 \times 10^0 \Omega \text{ cm}$ 以上である。前記透明導電膜の膜比抵抗の上限は、特に定めるものではないが、通常 $5.0 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ である。

[0020] 前記組成を有する酸化物焼結体からなる透明導電膜用スパッタリングターゲットは、スパッタリングにより、耐薬品性の高い透明導電膜を形成することができる。前記透明導電膜用スパッタリングターゲットから得られる透明導電膜はアモルファスである。透明導電膜はアモルファスであると、通常耐薬品性は低い。アモルファスの透明導電膜を熱処理して結晶化させれば、耐薬品性の高い透明導電膜が得られるが、膜比抵抗が低くなってしまう。前記透明導電膜用スパッタリングターゲットから得られる透明導電膜は、アモルファスでありながら耐薬品性が高いという特徴を有する。高耐薬品性は、エッチングレートが遅いということで評価することができる。前記透明導電膜用スパッタリングターゲットから得られる透明導電膜は、エッチングレートが $11.0 \text{ \AA} / \text{sec}$ 未満であることが好ましく、 $9.0 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以下であることがより好ましく、 $6.0 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以下であることがさらに好ましく、 $5.0 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以下であることが一層好ましい。前記透明導電膜のエッチングレートは、 40°C に加熱した透明導電膜エッチング液（関東化学社製 ITO-07N）の中に、前記透明導電膜の一部を6分間浸すことでエッチングを施し、エッチングを実施した箇所と実施しなかった箇所との膜厚差（段差）とエッチング時間から算出することができる。

[0021] In、SnおよびSiを含有する酸化物焼結体からなる透明導電膜用スパッタリングターゲットをスパッタリングすることにより得られる透明導電膜の膜比抵抗は、該ターゲットのSnが多いほど、またSiの含有量が多いほど高くなる。したがって、膜比抵抗が高い透明導電膜を得るためには、Sn含有量およびSi含有量の少なくとも一方を多くすればよい。つまり、Sn

含有量が少なくても、その分 S_i 含有量を多くすれば膜比抵抗の高い透明導電膜が得られる。しかし、透明導電膜の耐薬品性は、たとえ S_i 含有量を多くしても、 S_n 含有量が少ないと高くない。このため、透明導電膜の十分な耐薬品性を得るためには、前記ターゲットの S_n 含有量を S_nO_2 換算で 15.0 質量%以上にすることが必要である。また、前記ターゲットの S_n 含有量が S_nO_2 換算で 15.0 質量%以上である場合、十分に高い膜比抵抗を有する透明導電膜を得るためには、 S_i 含有量は S_iO_2 換算で 3.0 質量%以上であればよく、10.0 質量%までは必要とされない。一方、前記ターゲットの S_n 含有量が S_nO_2 換算で 65.0 質量%を超えると、比抵抗が高くなるため、DC スパッタリングが出来なくなる。つまり、本発明の透明導電膜用スパッタリングターゲットは、 S_nO_2 換算で 15.0 質量%以上 65.0 質量%以下の S_n 含有量と S_iO_2 換算で 3.0 質量%以上 10.0 質量%未満の S_i 含有量とを組み合わせることにより DC スパッタリングを行うことが可能となり、またその組み合わせにより、成膜した透明導電膜の高い膜比抵抗と高い耐薬品性とを両立させることができたのである。

[0022] 前記透明導電膜用スパッタリングターゲットの相対密度は、好ましくは 98.0%以上であり、より好ましくは 98.5%以上、さらに好ましくは 99.0%以上である。相対密度が 98.0%以上であると、ノジュールやアーキングの発生のない、効率的なスパッタリングが可能である。相対密度の上限は特に制限はなく、100%を超えてもよい。前記相対密度はアルキメデス法に基づき測定された数値である。

[0023] 前記透明導電膜用スパッタリングターゲットは、たとえば以下に示すような方法により製造することができる。

まず、原料粉末を混合する。原料粉末は、通常 In_2O_3 粉末、 S_nO_2 粉末および S_iO_2 粉末である。 In_2O_3 粉末、 S_nO_2 粉末および S_iO_2 粉末は、得られる焼結体における In 、 S_n および S_i の含有量がそれぞれ上記範囲内になるように混合される。なお、原料粉末を混合して得られた混合粉末における In_2O_3 粉末、 S_nO_2 粉末および S_iO_2 粉末の含有比は、前記酸化物焼

結体における In_2O_3 換算の In 含有比、 SnO_2 換算の Sn 含有比、および SiO_2 換算の Si 含有比とそれぞれ一致することが確認されている。

[0024] 各原料粉末は、通常は粒子が凝集しているため、事前に粉砕して混合するか、あるいは混合しながら粉砕を行うことが好ましい。

原料粉末の粉砕方法や混合方法には特に制限はなく、例えば原料粉末をポットに入れて、ボールミルにより粉砕または混合を行うことができる。

[0025] 得られた混合粉末は、そのまま成形して成形体とし、これを焼結することもできるが、必要により混合粉末にバインダーを加えて成形して成形体としてもよい。このバインダーとしては、公知の粉末冶金法において成形体を得るときに使用されるバインダー、例えばポリビニルアルコール、アクリルエマルジョンバインダー等を用いることができる。また、混合粉末に分散媒を加えてスラリーを調製し、このスラリーをスプレードライして顆粒を作製し、この顆粒を成形してもよい。

成形方法は、従来粉末冶金法において採用されている方法、たとえばコールドプレスやCIP（冷間等方圧成形）等を用いることができる。

[0026] また、混合粉末を一旦仮プレスして仮成形体を作製し、これを粉砕して得られた粉砕粉末を本プレスすることにより成形体を作製してもよい。

なお、スリップキャスト法等の湿式成形法を用いて成形体を作製してもよい。

成形体の相対密度は通常50～75%である。

[0027] 得られた成形体を焼成することで焼結体を得ることができる。焼成に使用する焼成炉としては、冷却時に冷却速度をコントロールすることができれば特に制限はなく、粉末冶金に一般的に使用される焼成炉で差し支えない。焼成雰囲気としては酸素含有雰囲気が適している。

[0028] 昇温速度は、高密度化および割れ防止の観点から、通常100～500℃/hである。焼成温度は、1300～1600℃であり、好ましくは1400～1600℃である。焼成温度が前記範囲内であると、高密度の焼結体を得ることができる。前記焼成温度での保持時間は通常3～30h、好ましく

は5～20hである。保持時間が前記範囲内であると、高密度の焼結体を得やすい。

[0029] 上記温度での保持が完了した後、焼成炉内の温度を通常300℃/hr以下、好ましくは100℃/hr以下で降下させて冷却を行う。

このようにして得られた焼結体を、必要に応じて所望の形状に切り出し、研削等することにより前記透明導電膜用スパッタリングターゲットを得ることができる。

[0030] 前記透明導電膜用スパッタリングターゲットの形状は、平板形および円筒形など特に制限は無い。

前記透明導電膜用スパッタリングターゲットは、通常基材にボンディングして使用される。基材は、通常Cu、Al、Tiまたはステンレス製である。ボンディング材は、従来のITOターゲット材のボンディングに使用されるボンディング材、たとえばInメタルを用いることができる。ボンディング方法も、従来のITOターゲット材のボンディング方法と同様である。

[0031] 前記透明導電膜用スパッタリングターゲットをスパッタリングすることにより透明導電膜を成膜することができる。前述のとおり、前記透明導電膜用スパッタリングターゲットは比抵抗が低いので、RFスパッタリングだけでなく、DCスパッタリングを行うことも可能である。

[0032] 前記透明導電膜用スパッタリングターゲットをスパッタリングすることにより、構成元素としてIn、Sn、SiおよびOを有する透明導電膜を得ることができる。得られる透明導電膜のSnの含有比率およびSiの含有比率は、前記透明導電膜用スパッタリングターゲットのSnの含有比率およびSiの含有比率よりも低くなる傾向にある。そのため前記透明導電膜は、Inの含有比率がIn₂O₃換算で28.0質量%以上87.0質量%以下、好ましくは33.0質量%以上80.0質量%以下であり、Snの含有比率がSnO₂換算で12.0質量%以上63.0質量%以下、好ましくは18.0質量%以上58.0質量%以下であり、Siの含有比率がSiO₂換算で1.0質量%以上9.0質量%以下、好ましくは2.0質量%以上9.0質量%以下

である。得られた透明導電膜は、前述のとおり、膜比抵抗および耐薬品性が高い。なお、前記透明導電膜用スパッタリングターゲットの場合と同様に、前記透明導電膜にも不可避免の不純物が含まれる場合はある。前記透明導電膜における不可避免の不純物の含有量は、通常100ppm以下である。

実施例

[0033] 下記実施例および比較例において用いた測定方法を以下示す。

1. ターゲットの相対密度

透明導電膜用スパッタリングターゲットの相対密度はアルキメデス法に基づき測定した。具体的には、ターゲット材の空中質量を体積（ターゲット材の水中質量／計測温度における水比重）で除し、下記式（X）に基づく理論密度 ρ （g／cm³）に対する百分率の値を相対密度（単位：％）とした。

$$\rho = \left((C1/100) / \rho_1 + (C2/100) / \rho_2 + \dots + (Ci/100) / \rho_i \right)^{-1} \quad (X)$$

（式中C1～Ciはそれぞれターゲット材の構成物質の含有量（質量％）を示し、 $\rho_1 \sim \rho_i$ はC1～Ciに対応する各構成物質の密度（g／cm³）を示す。）

下記実施例および比較例においてターゲットの製造に使用する物質（原料）は、 In_2O_3 、 SnO_2 、 SiO_2 であるため、例えば

C1：ターゲットに使用した In_2O_3 原料の質量％

ρ_1 ： In_2O_3 の密度（7.18 g／cm³）

C2：ターゲットに使用した SnO_2 原料の質量％

ρ_2 ： SnO_2 の密度（6.95 g／cm³）

C3：ターゲットに使用した SiO_2 原料の質量％

ρ_3 ： SiO_2 の密度（2.20 g／cm³）

を式（X）に適用することで理論密度 ρ を算出することができる。

[0034] 2. ターゲットの比抵抗

スパッタリングターゲットの比抵抗は、三菱化学社製、ロレスタ（登録商標）HP MCP-T410（直列4探針プローブ TYPE ESP）を用いて、加工後の焼結体表面にプローブをあてて、AUTO RANGEモードで測定した。

[0035] 3. 透明導電膜の膜比抵抗

透明導電膜の膜比抵抗は、共和理研社製、四探針計測器K-705RSを用いて測定した。

[0036] 4. 透明導電膜のエッチングレート

透明導電膜のエッチングレートは、40℃に加熱した透明導電膜エッチング液（関東化学社製ITO-07N）の中に、前記透明導電膜の一部を6分間浸すことでエッチングを施し、KLA-Tencor社製、触針式表面形状測定器P-15を使用して、エッチングを実施した箇所と実施しなかった箇所との段差を測定し、その段差をエッチング時間で除すことにより算出した。

[0037] 5. 透明導電膜のIn、Sn、Siの含有比率

測定には銅箔上に成膜された透明導電膜を使用した。In、Snの含有比率はAgilent Technologies社製ICP発光分光分析装置720 ICP-OESを使用して、酸分解ICP-OES法にて測定し、Siの含有比率は日立製作所製分光光度計U-2900を使用して、モリブデンブルー吸光光度法にて測定した。

[0038] [実施例および比較例]

（スパッタリングターゲットの製造）

In₂O₃粉末と、SnO₂粉末と、SiO₂粉末とを、表1に示した比率で、ボールミルを用いて混合し、混合粉末を調製した。

[0039] 前記混合粉末に、4質量%に希釈したポリビニルアルコールを混合粉末に対して6質量%添加し、乳鉢を用いてポリビニルアルコールを粉末によく馴染ませ、5.5メッシュの篩に通した。得られた粉末を200kg/cm²の条件で仮プレスし、得られた仮成形体を乳鉢にて粉砕した。得られた粉砕粉をプレス用の型に充填し、プレス圧1t/cm²で60秒間成形して成形体を得た。

[0040] 得られた成形体を焼成炉に入れ、炉内に1L/hで酸素をフローさせ、焼成雰囲気酸素フロー雰囲気とし、昇温速度を350℃/h、焼成温度を1550℃、焼成温度での保持時間を9hとして焼成した。

その後、降温速度100℃/hで冷却した。

以上のようにして酸化物焼結体を得た。

この酸化物焼結体を切削加工しスパッタリングターゲットを製造した。このスパッタリングターゲットの相対密度および比抵抗を上記方法により測定した。結果を表 1 に示す。

[0041] (透明導電膜の製造)

前記スパッタリングターゲットを銅製バックングプレートに In 半田により接合し、以下の条件でスパッタリングを行い、比抵抗およびエッチングレート測定用としてガラス基板上に膜厚 1000 Å の透明導電膜を成膜し、また、透明導電膜の Sn 含有比率および Si 含有比率測定用として、厚さ 1.1 mm の銅箔上に 15000 Å の透明導電膜を成膜した。なお、比較例 5 では、ターゲットの比抵抗が高く、放電が立たなかった為、DC スパッタリングは行えなかった。

装置：DC マグネトロンスパッタ装置、排気系クライオポンプ、ロータリーポンプ

到達真空度： 1×10^{-4} Pa

スパッタ圧力：0.4 Pa

酸素流量：0～2.5 sccm

[0042] 得られた透明導電膜の膜比抵抗、エッチングレート、In 含有比率、Sn 含有比率および Si 含有比率を上記方法により測定した。酸素流量の条件はアモルファスの透明導電膜が得られる条件で、且つ膜の比抵抗が最も低くなる条件に適宜調整した。結果を表 1 に示す。

[0043]

[表1]

	混合粉末			スパッタリング ターゲット		透明導電膜				
	In ₂ O ₃ 含有比率 (質量%)	SnO ₂ 含有比率 (質量%)	SiO ₂ 含有比率 (質量%)	相対密度 (%)	比抵抗 (Ω cm)	膜比抵抗 (Ω cm)	エッチング レート ($\text{\AA}/s$)	In含有比率 (In ₂ O ₃ 換算) (質量%)	Sn含有比率 (SnO ₂ 換算) (質量%)	Si含有比率 (SiO ₂ 換算) (質量%)
実施例1	32.0	65.0	3.0	100.5	9.0×10^{-1}	9.0×10^3	0	35.1	62.8	2.1
実施例2	31.0	60.0	9.0	102.6	2.3×10^{-1}	8.9×10^2	0	35.4	57.1	7.5
実施例3	46.0	45.0	9.0	103.9	3.9×10^{-3}	5.0×10^1	0	48.7	43.7	7.6
実施例4	56.0	35.0	9.0	102.1	3.2×10^{-3}	1.2×10^1	0	59.9	32.4	7.7
実施例5	71.0	20.0	9.0	104.4	2.2×10^{-3}	3.6×10^0	5.9	74.8	17.4	7.8
実施例6	60.0	35.0	5.0	99.5	2.0×10^{-2}	1.1×10^0	1.5	64.4	32.1	3.5
実施例7	55.1	35.0	9.9	103.2	3.5×10^{-3}	3.7×10^1	0	60.3	31.2	8.5
実施例8	76.0	15.0	9.0	100.8	2.3×10^{-3}	1.1×10^0	9.0	79.4	13.0	7.6
比較例1	70.0	30.0	0.0	100.6	8.6×10^{-4}	3.0×10^{-2}	9.6	72.5	27.5	0
比較例2	77.0	14.0	9.0	101.0	1.5×10^{-3}	6.0×10^{-1}	8.2	81.6	11.2	7.2
比較例3	86.0	5.0	9.0	103.2	1.0×10^{-3}	7.0×10^{-2}	26.9	88.6	4.1	7.3
比較例4	83.0	0.0	17.0	109.9	1.7×10^{-2}	4.1×10^2	39.8	84.4	0	15.6
比較例5	21.0	70.0	9.0	100.2	1.5×10^3	—	—	—	—	—

請求の範囲

- [請求項1] 構成元素が In 、 Sn 、 Si および O であり、 In の含有比率が In_2O_3 換算で 25.0 質量% より大きく 82.0 質量% 以下であり、 Sn の含有比率が SnO_2 換算で 15.0 質量% 以上 65.0 質量% 以下であり、 Si の含有比率が SiO_2 換算で 3.0 質量% 以上 10.0 質量% 未満である酸化物焼結体からなる透明導電膜用スパッタリングターゲット。
- [請求項2] 比抵抗が $2.0 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ 以下である請求項 1 に記載の透明導電膜用スパッタリングターゲット。
- [請求項3] 相対密度が 98.0 % 以上である請求項 1 または 2 に記載の透明導電膜用スパッタリングターゲット。
- [請求項4] 構成元素が In 、 Sn 、 Si および O であり、 In の含有比率が In_2O_3 換算で 28.0 質量% 以上 87.0 質量% 以下であり、 Sn の含有比率が SnO_2 換算で 12.0 質量% 以上 63.0 質量% 以下であり、 Si の含有比率が SiO_2 換算で 1.0 質量% 以上 9.0 質量% 以下である透明導電膜。
- [請求項5] 膜比抵抗が $1.0 \times 10^0 \Omega \text{cm}$ 以上である請求項 4 に記載の透明導電膜。
- [請求項6] エッチングレートが $11.0 \text{ \AA} / \text{sec}$ 未満である請求項 4 または 5 に記載の透明導電膜。
- [請求項7] 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の透明導電膜用スパッタリングターゲットをスパッタリングすることにより成膜を行う透明導電膜の製造方法。
- [請求項8] 前記透明導電膜の膜比抵抗が $1.0 \times 10^0 \Omega \text{cm}$ 以上である請求項 7 に記載の透明導電膜の製造方法。
- [請求項9] 前記透明導電膜のエッチングレートが $11.0 \text{ \AA} / \text{sec}$ 未満である請求項 7 または 8 に記載の透明導電膜の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/008974

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C23C14/34(2006.01)i, C04B35/01(2006.01)i, C04B35/457(2006.01)i,
C23C14/08(2006.01)i, H01B5/14(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)

Int.Cl. C23C14/34, C04B35/01, C04B35/457, C23C14/08, H01B5/14, H01B13/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

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 4424889 B2 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 03 March 2010, claims 1-4, paragraph [0044] & CN 1397661 A	1-4, 6, 7, 9 5, 8
X A	JP 2007-138266 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 07 June 2007, claims 1, 3, 4, paragraph [0075] (Family: none)	1-4, 6, 7, 9 5, 8
X A	JP 2005-135649 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 26 May 2005, claims 1, 5, 6, 12, paragraph [0053] (Family: none)	1-4, 6, 7, 9 5, 8
X A	JP 2010-198934 A (NITTO DENKO CORP.) 09 September 2010, paragraph [0071] (Family: none)	1, 4 2, 3, 5-9
X A	JP 2004-123479 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 22 April 2004, claims 5-7, paragraph [0001] (Family: none)	1, 2, 4, 6, 7, 9 3, 5, 8
X A	JP 64-10507 A (OPTREX CORP.) 13 January 1989, claims 1, 2, 5, 6, 10, page 3, upper right column, lines 14-17 (Family: none)	1, 2, 4, 6, 7, 9 3, 5, 8
A	JP 10-237632 A (OPTRON) 08 September 1998, claims 1-6 (Family: none)	1-9

☐ 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

"I" 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
14 May 2018 (14.05.2018)

Date of mailing of the international search report
22 May 2018 (22.05.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C14/34(2006.01)i, C04B35/01(2006.01)i, C04B35/457(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, H01B5/14(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 (IPC))

Int.Cl. C23C14/34, C04B35/01, C04B35/457, C23C14/08, H01B5/14, H01B13/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

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 請求項の番号
X A	JP 4424889 B2 (三井金属鉱業株式会社) 2010.03.03, 請求項1-4、 段落0044 & CN 1397661 A	1-4, 6, 7, 9 5, 8
X A	JP 2007-138266 A (三井金属鉱業株式会社) 2007.06.07, 請求項1、 3、4、段落0075 (ファミリーなし)	1-4, 6, 7, 9 5, 8
X A	JP 2005-135649 A (三井金属鉱業株式会社) 2005.05.26, 請求項1、 5、6、12、段落0053 (ファミリーなし)	1-4, 6, 7, 9 5, 8

☑ 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

14.05.2018

国際調査報告の発送日

22.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

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)

神▲崎▼ 賢一

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

6109

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 請求項の番号
X A	JP 2010-198934 A (日東電工株式会社) 2010.09.09, 段落 0071 (ファミリーなし)	1, 4 2, 3, 5-9
X A	JP 2004-123479 A (住友金属鉱山株式会社) 2004.04.22, 請求項 5 - 7、段落 0001 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6, 7, 9 3, 5, 8
X A	JP 64-10507 A (オプトレックス株式会社) 1989.01.13, 請求項 1、 2、5、6、10、3 ページ右上欄 14 - 17 行目 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6, 7, 9 3, 5, 8
A	JP 10-237632 A (株式会社オプトロン) 1998.09.08, 請求項 1 - 6 (ファミリーなし)	1-9