

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5388266号  
(P5388266)

(45) 発行日 平成26年1月15日(2014.1.15)

(24) 登録日 平成25年10月18日(2013.10.18)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C 2 3 C</b>	<b>14/34</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 3 C 14/34 A
<b>H O 1 B</b>	<b>5/14</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 1 B 5/14 A
<b>H O 1 B</b>	<b>13/00</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 1 B 13/00 5 O 3 B
<b>C O 4 B</b>	<b>35/453</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 4 B 35/00 P

請求項の数 12 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2008-72573 (P2008-72573)	(73) 特許権者	504165591 国立大学法人岩手大学 岩手県盛岡市上田三丁目18番8号
(22) 出願日	平成20年3月19日(2008.3.19)	(73) 特許権者	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(65) 公開番号	特開2009-228034 (P2009-228034A)	(73) 特許権者	592180166 株式会社倉元製作所 宮城県栗原市若柳武鑑花水前1-1
(43) 公開日	平成21年10月8日(2009.10.8)	(73) 特許権者	505354257 有限会社 鬼沢ファインプロダクト 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字後330-9
審査請求日	平成23年3月18日(2011.3.18)	(74) 代理人	100088096 弁理士 福森 久夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ZnO系ターゲット及びその製造方法並び導電性薄膜の製造方法及び導電性薄膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Ga及び/又はAlとともに、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算でBを0.005wt%以上、0.2wt%未満含有させ、ターゲットの表面抵抗値を20~60 とすることを特徴とするZnO系ターゲット。

【請求項2】

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算でGaを5.0wt%以下含むことを特徴とする請求項1記載のZnO系ターゲット。

【請求項3】

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算でAlを3.0wt%以下含むことを特徴とする請求項1又は2記載のZnO系ターゲット。

【請求項4】

Ga及び/又はAlを含むZnO粉体と、0.01wt%以上、0.2wt%未満のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体とを混合した混合粉体をプレス成形し、900~1200において焼結することにより、ターゲットの表面抵抗値を20~60 とすることを特徴とするZnO系ターゲットの製造方法。

【請求項5】

前記プレス成形前に前記混合粉体を800~1200の温度で仮焼成し、仮焼結体を粉碎した後前記プレス成形を行うことを特徴とする請求項4記載のZnO系ターゲットの製造方法。

## 【請求項 6】

前記仮焼成と仮焼結体の粉碎を複数回行うことを特徴とする請求項 5 記載の ZnO 系ターゲットの製造方法。

## 【請求項 7】

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 5.0 wt % 以下含むことを特徴とする請求項 4 乃至 6 のいずれか 1 項記載の ZnO 系ターゲットの製造方法。

## 【請求項 8】

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 3.0 wt % 以下含むことを特徴とする請求項 4 乃至 7 のいずれか 1 項記載の ZnO 系ターゲットの製造方法。

## 【請求項 9】

請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の ZnO 系ターゲットを用い、放電電圧を 200 ~ 400 V として直流スパッタリングを行うことを特徴とする導電性薄膜の製造方法。

## 【請求項 10】

請求項 9 記載の導電性薄膜の製造方法により製造した導電性薄膜。

## 【請求項 11】

電気抵抗率が  $10^{-4}$  cm 台である請求項 10 記載の導電性薄膜。

## 【請求項 12】

透過率が 85 % 以上である請求項 10 又は 11 記載の導電性薄膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ZnO 系ターゲット及びその製造方法並びに導電性薄膜の製造方法及び導電性薄膜に係る。

## 【背景技術】

## 【0002】

【特許文献 1】特開平 6 - 2130 号公報

【特許文献 2】特開 2007 - 311041 号公報

【特許文献 3】特開昭 61 - 205619 号公報

## 【0003】

ディスプレイ用の透明導電膜として、ITO (Indium - Tin - Oxide : Sn を添加した In 酸化物) が実用化されている。ITO の主成分である In 金属が希少金属であるため、資源枯渇の問題が浮上し、ITO は高価格になってきている。そのため、ITO に替わる材料の開発が急務となっており、透明導電膜用の種々の酸化物系材料が研究されている。その中でも、ZnO 系材料が有望視され、近年、ポスト ITO の位置づけが確かなものになってきた。

## 【0004】

ZnO 系材料は、ITO とは異なり、低温度での成膜が可能であり、高温での成膜では電気抵抗率が上昇する傾向を示す。ZnO は、ITO より極小の抵抗率はやや高いが、可視光領域の平均光透過率は ITO より優れた特性を示す。

また、ZnO に種々の元素 (特に、三価の金属元素) が添加され、n 型半導体として低抵抗値を有する薄膜が得られてきている。

## 【0005】

代表的な酸化物系薄膜として、三価の Al を添加した ZnO (AZO)、Ga を添加した ZnO (GZO) が挙げられる。これら酸化物からなる薄膜においては、電気抵抗率は  $(2 \sim 5) \times 10^{-4}$  cm が得られてきている。

## 【0006】

特許文献 1 ~ 3 には、ZnO 系材料に三価の元素を添加した技術が記載されている。以下詳細に述べる。

特許文献 1 には、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.5 ~ 7 重量%)、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 ~ 12 重量%)、SiO<sub>2</sub> (0.8 ~ 8 重量%) をそれぞれ含有する酸化亜鉛からなる焼結体が記載されてい

10

20

30

40

50

る。そして、特許文献1では、ターゲットの平均粒径を $2\ \mu\text{m}$ 以下とすることによりスパッタリング時の異常放電発生回数の低減を図っている。ただ、特許文献1では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{B}_2\text{O}_3$ とを同時に含有させる技術は記載されていない。

【0007】

特許文献2には、 $\text{ZnO}$ に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZuO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ から選ばれる1種又は2種以上を含有する技術が記載されている。

【0008】

また、特許文献1, 2には、Bを添加した $\text{ZnO}$  ( $\text{BZO}$ )ターゲットも記載されている。

10

【0009】

さらに、特許文献3には、酸化亜鉛を主成分とする酸化亜鉛透明導電膜中に、亜鉛原子に対し少なくとも一種のIII族金属元素を1~20原子%含有させてなる耐熱性酸化亜鉛透明導電膜(請求項1)が記載されており、また、亜鉛原子に対しホウ素を1~10原子%および亜鉛原子に対しアルミニウムを1~8原子%含有させること(請求項10)、亜鉛原子に対しホウ素を1~10原子%および亜鉛原子に対しガリウムを1~8原子%含有させること(請求項11)も記載されている。特許文献3記載の発明の目的は、安価に、かつ容易に製造でき、室温以上の高温度で、各種雰囲気での使用に対し抵抗率変化の極めて小さい酸化亜鉛透明導電膜を得ることとされる。ただ、特許文献3の請求項10、11に記載された発明についてはその数値限定を含めて発明の詳細な説明において全くサポートされておらず、完成した発明として開示されているということとはできない。

20

【0010】

以上のように、導電性透明膜用の $\text{ZnO}$ 系ターゲットとして、現在 $10^{-4}\ \text{cm}$ 台の抵抗率を有する薄膜を成膜することが可能であることは必須である。

ところで、現在、ITO透明導電膜の生産ラインでは、直流電源を用いる直流スパッタ法が用いられている。直流電源の使用は、低抵抗薄膜の作製、ターゲット全面への均等電力の供給、放電の安定性等に有利なためである。特に、安定した放電状態を確保するためにパルスを重ねた直流電源が使用されている。

しかるに、従来の $\text{ZnO}$ 系材料のターゲットを用いて成膜を行うと、成膜された薄膜の結晶性が悪いという問題を有している。

30

【0011】

異常放電の発生回数を低減するために、特許文献1では、原料粉体の粒径を $2\ \mu\text{m}$ 以下としている。しかし、 $2\ \mu\text{m}$ 以下とするための工程が必要となる。原料粉体の粒径の制御を行わず、また、放電電圧が低く、異常放電の発生が少ないターゲットが望まれる。

さらに、従来の技術においては、AZO、GZOのターゲットを作製する際には、 $1400$ 以上の温度において焼結を行う必要があった。特許文献1においては、原料粉末の粒径を $2\ \mu\text{m}$ 以下とすることにより $1400$ よりも低い温度において焼結しているが、通常は、 $1400$ 以上の高温における焼結を必要としている。例えば、特許文献1の表1の「従来1」では $1450$ 、表2の「従来2」では $1400$ 、表3の「従来3」では $1425$ 。焼結温度が $1400$ 未満ではターゲットの焼結強度が小さく、表面が粉状になってしまうからである。このように、従来の焼結工程では、 $1400$ 前後という高温での焼結が不可欠であるが、かかる高温での焼結は、電力消費が多くなり、環境破壊にも繋がる。そこで、より低温での焼結法、即ち、低消費電力の効率的な焼結法が望まれている。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、直流スパッタリングにより形成した場合であっても $10^{-4}\ \text{cm}$ 以下の抵抗値の薄膜を形成することが可能な $\text{ZnO}$ 系ターゲットを提供することを目的とする。

本発明は、従来のターゲットよりも表面の抵抗を大幅に低減させ、直流放電に対し、安

50

定なプラズマを発生させることが可能なZnO系ターゲットを提供することを目的とする。

本発明は、結晶性の良好な薄膜を形成することが可能なZnO系ターゲットを提供することを目的とする。

【0013】

本発明は、従来よりも大幅に焼結温度を低下させることが出来、カンタル線ヒータ電気炉も利用でき、電力の消費量の低減に有効なZnO系ターゲットの製造方法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】

【0014】

請求項1に係る発明は、Ga及び/又はAlとともに、 $B_2O_3$ 換算でBを0.005wt%以上、0.2wt%未満含有させ、ターゲットの表面抵抗値を20~60 $\Omega$ とすることを特徴とするZnO系ターゲットである。

本発明は、スパッタリング法で作製する透明導電膜用のZnO系焼結ターゲット材料の添加元素に関するものであり、また、Ga添加、Al添加、及びそれらの複合添加したZnO系酸化物にB添加したものである。

GaZnO、AlZnOあるいはAlGaZnOにBを0.005wt%以上、0.2wt%未満添加することにより、ターゲットの表面抵抗を激減的に低下させることができ、DCスパッタリングにおいても異常放電を起こすことなく低電圧放電が可能となり、ひいては結晶性の良好な薄膜を成膜することが可能となる。さらに、低温における焼結により製造することが可能となり、また、スパッタリング成膜後の薄膜の抵抗率を $10^{-4}$ cm台とすることができる。

請求項2に係る発明は、 $Ga_2O_3$ 換算でGaを5.0wt%以下含むことを特徴とする請求項1記載のZnO系ターゲットである。

請求項3に係る発明は、 $Al_2O_3$ 換算でAlを3.0wt%以下含むことを特徴とする請求項1又は2記載のZnO系ターゲットである。

請求項4に係る発明は、Ga及び/又はAlを含むZnO粉体と、0.01wt%以上、0.2wt%未満の $B_2O_3$ 粉体とを混合した混合粉体をプレス成形し、900~1200において焼結することにより、ターゲットの表面抵抗値を20~60 $\Omega$ とすることを特徴とするZnO系ターゲットの製造方法である。

請求項5に係る発明は、前記プレス成形前に前記混合粉体を800~1200の温度で仮焼成し、仮焼結体を粉砕した後前記プレス成形を行うことを特徴とする請求項4記載のZnO系ターゲットの製造方法である。

本発明においては、プレス成形を行う前に仮焼結を行うことが好ましい。仮焼結を行うことにより混合粉体の均一分散、反応という利点が生じる。仮焼結温度は、800~1200が好ましい。800未満の場合においては、混合粉体は不完全な反応状態にあり、1200を越えると焼結用容器と反応する。かかる観点から800~1000がより好ましい。

請求項6に係る発明は、前記仮焼成と仮焼結体の粉砕を複数回行うことを特徴とする請求項5記載のZnO系ターゲットの製造方法である。

仮焼結は複数回行うことが好ましい。複数回行うことにより添加元素のより均一な分散を確保することができるという効果が達成される。

請求項7に係る発明は、 $Ga_2O_3$ を5.0wt%以下含むことを特徴とする請求項4乃至6のいずれか1項記載のZnO系ターゲットの製造方法である。

請求項8に係る発明は、 $Al_2O_3$ を3.0wt%以下含むことを特徴とする請求項4乃至7のいずれか1項記載のZnO系ターゲットの製造方法である。

請求項9に係る発明は、請求項1乃至3のいずれか1項記載のZnO系ターゲットを用い、放電電圧を200~400Vとして直流スパッタリングを行うことを特徴とする導電性薄膜の製造方法である。

請求項10に係る発明は、請求項9記載の導電性薄膜の製造方法により製造した導電性

10

20

30

40

50

薄膜である。

請求項 11 に係る発明は、電気抵抗率が  $10^{-4}$  cm 台である請求項 10 記載の導電性薄膜である。

請求項 12 に係る発明は、透過率が 85% 以上である請求項 10 又は 11 記載の導電性薄膜である。

本発明は、スパッタリング法で作製する透明導電膜用の ZnO 系焼結ターゲット材料に元素を添加した ZnO 系焼結ターゲットに関するものである。また、Ga 添加、Al 添加、及びそれらの複合添加した ZnO 系酸化物に B を添加した ZnO 系粉体を焼結し、スパッタ用焼結ターゲットの製造方法に関するものである。

【0015】

10

この B 添加には次の様な課題がある。即ち、B は三価の元素であり、ZnO に添加した場合、n 型不純物として機能する添加金属である。論文によれば、不純物として機能し、電気抵抗率が  $10^{-4}$  cm 台の後半の値が得られているとされているが、種々の添加量のターゲットを作製して薄膜を作製した結果、 $10^{-3}$  cm 台の電気抵抗率の薄膜しか得られなかった。

【0016】

$10^{-4}$  cm 台の薄膜を作製するには B 添加のみでは非常に困難であることが分かった。そこで、Ga 添加、及び Al 添加の ZnO が低電気抵抗率の薄膜を実現できることから、これらの材料に B を添加することにより、上記課題の解決を図った。

【0017】

20

以下本発明を、本発明をなすに際して得た知見などとともに説明する。

【0018】

本発明者は直流スパッタリングによる成膜を行った場合に何故に薄膜の結晶性が悪くなるかの原因を鋭意探求した。その結果、薄膜の結晶性が悪くなる原因は、ターゲット自身が高抵抗であることにあることを知見した。

【0019】

すなわち、直流電源が用いられ場合、ターゲットの抵抗が高いと、放電電圧が高くなり、不安定な放電になり易くなる。電圧が高くなるとスパッタによって発生する粒子のエネルギーが高まり、基板面（薄膜の堆積面）を衝撃するため、薄膜の成長が阻害され、結晶性が悪くなるものであるとの知見を得た。

30

【0020】

AZO、GZO を含む従来の ZnO 系材料を詳細に調べると、焼結ターゲット自体の抵抗が高く、表面の抵抗で  $1 \sim 100$  k と高いものであった。

【0021】

そこで、ターゲットの抵抗値の低減を試みたところ、 $Ga_2O_3$  ないし  $Al_2O_3$  とともに、 $B_2O_3$  を同時に添加すればターゲットの抵抗値は低下し、ひいては、直流スパッタリング時においても  $10^{-4}$  cm 台の電気抵抗率を有する薄膜が得られることを見いだした。

その際、B を所定量含有させた場合においては、 $1400$  という高い焼結を行わなくとも良好な強度を有するターゲットを製造することも見いだし本発明をなすに到った。

40

本発明では、焼結温度は  $900 \sim 1200$  という低温で行うことができる。

【0022】

なお、特許文献 1 においては、ターゲットの粒径を  $2 \mu m$  以下に制御することにより異常放電の発生数を低減させているが、本発明においては、粒径にかかわらず安定な放電を達成することができる。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば次の諸々の効果が得られる。

【0024】

50

1) B添加したGZO、AZO、AGZO焼結ターゲットをスパッタすることにより、低抵抗な透明導電膜が得られる。

【0025】

2) B添加すると仮焼結温度やターゲット焼結温度を、大幅に低下させることが出来、カンタル線ヒータ電気炉が利用でき、電力の消費量の低減に有効である。

【0026】

3) B添加は、ZnO系焼結ターゲットの表面の抵抗を大幅に低減させ、直流放電に対し、安定なプラズマを発生する。

【実施例】

【0027】

(比較例1)

純度99.9wt%(3・nine)のZnO粉体にGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体を1wt%毎に1、2、3、4、5、6、7、8wt%添加し、1組成150gで8組成のGZO粉体を秤量し、それぞれをライカイ機で均一に混合した。

【0028】

これら混合粉体を1200、8時間大気中で仮焼結し、仮焼結体をライカイ機で粉碎・混合した。

【0029】

次に、1300で8時間仮焼結し、この焼結体をライカイ機で粉碎・粉体化し、ターゲット作製用粉体とした。

【0030】

ターゲット作製用粉体を88の金型でディスク形状にプレス成形し、セッタ上に取り出した後、電気炉で1300×8時間焼結し、ターゲットを作製した。

【0031】

以上の工程により作製したターゲットについて表面状態を調べた。表面には粉状の微粒子が存在した。したがって、1300の焼結温度では、焼結温度が低いことが分かった。

【0032】

そこで、焼結温度を1400として、8組成のGZOターゲットを作製した。これらのターゲットを3インチ径のアルニコ磁石を内蔵したスパッタ電極に搭載し、RFマグネトロンスパッタ法により、投入電力300W、Ar雰囲気中1Paで、150のガラス基板上に200nmのGZO薄膜を堆積させた。

【0033】

これらの薄膜の電気抵抗率は、(2~5)wt%のGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量で、 $\rho = (2 \sim 6) \times 10^{-4} \text{ cm}$ の電気抵抗率が得られた。

(実施例1)

・焼結温度の調査

上記比較例1のデータを基に、3.0wt%Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加したGZO粉体に、0.1wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したBGZO粉体の試料を複数作成した。一つの試料は100gに秤量した。

【0034】

粉体の試料をそれぞれライカイ機により均一に混合した。混合後、700~1100の温度範囲で、100刻みで8時間、100gの粉体を仮焼結した。仮焼結後の試料について粉体の収縮率と焼結容器との反応を調べた。その結果、仮焼結温度が800~1000においては、良好な反応粉体を得られ、この範囲が適切な仮焼結温度であることが判明した。すなわち、800未満では、不完全な焼結状態であり、1000を越えると焼結容器との反応が生じる。

【0035】

そこで、100gのBGZO焼結粉体を850で熱処理した焼結体を、ライカイ機で粉碎し、2回目の仮焼結を同条件で繰り返した。

10

20

30

40

50

## 【0036】

この焼結体を粉碎し、ターゲットの作製工程に進んだ。

## 【0037】

圧粉体の成形には、70の金型を使用した。金型に100gの粉体を充填して、プレス成形し、ディスク状圧粉体を9つ準備した。

## 【0038】

この9つの圧粉体を、800から1400までの温度で、100刻みで焼結し、最適な焼結温度を調べた。焼結時間は8時間とした。なお、焼結時間は温度によっても変化するが、1時間以上が好ましく、5時間以上がより好ましい。

## 【0039】

その結果、ターゲット焼結温度は、900～1200が良好であることが分かった。すなわち、900未満のターゲット焼結では、焼結強度は小さく、粉っぽいターゲットとなった。一方、1200を超える温度では、焼結セッタのジルコニア基板やアルミナ基板と反応し、良好なターゲットが得られなかった。900～1200では、焼結強度も高く、セッタとの反応も見られず、良好な良質のターゲットが得られた。

なお、焼結温度は1100～1200がより好ましい。

そこで、同一の組成のBGZO粉体150gを850で2回仮焼結した後、粉碎・粉体化し、ターゲット用焼結粉体を作製した。この粉体を88の金型でディスク状にプレス成形し、これを、1100で8時間焼結してスパッタ用の焼結ターゲットを作製した。

## 【0040】

このターゲットを用いて、GZOターゲットで薄膜を作製した場合と同じスパッタ条件で200nmの薄膜を作製した。

## 【0041】

この薄膜の可視光透過率は、91%であった。また、電気抵抗率は、 $= 2.6 \times 10^{-4} \text{ cm}$ であった。

## 【0042】

本実施例で作製したGZOターゲット表面の1mm間隔の抵抗は(2～50)kであったが、BGZOターゲットでは、約3桁低い(20～50)と著しく低い抵抗値を示した。

## 【0043】

また、GZO系では1400前後の高いターゲット焼結温度が必要であったが、Bを0.01wt%以上添加することにより、1200以下にすることが出来た。この1200の焼結温度でターゲットを作製できることは、一般に普及しているカンタル線ヒータの電気炉で作製できることになり、高温を実現する二珪化モリブデンヒータの様な高価格の電気炉を使用する必要がなく、電力の節約も可能にすることを意味する。

## (実施例2)

ZnO-3.0wt%Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体にB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体量を変えて9組成を秤量した。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量は、0.005、0.01、0.05、0.1、0.2、0.5、0.8、1.0、1.5、2.0wt%の10組成で、それぞれ150gを秤量・配合した。

## 【0044】

これらの10個の粉体を、ライカイ機により2時間混合した。仮焼結は、850で8時間行った。

## 【0045】

この仮焼結後の焼結体をライカイ機で粉碎し、粉体化した。この粉体を2回目の仮焼結を行い、粉碎・粉体化して10組成のターゲット作製用焼結粉体を準備した。

## 【0046】

次に、88の金型でプレス成形し、ディスク状の成形圧粉体を作製した。これらの成形体を焼結セッタに取り出し、1100で5時間焼結し、BGZOスパッタターゲットを作製した。

10

20

30

40

50

## 【0047】

作製した焼結ターゲットの何れもが表面の抵抗は低く、20～50 Ωであった。10組成のBGZOターゲットを用い、実施例1と同じスパッタ装置を使用し、同一のスパッタ条件でガラス基板上に200nmの薄膜を作製した。薄膜の可視光平均透過率は90～92%と高透明性を示した。

## 【0048】

電気抵抗率を図1に示す。B添加量の依存性が示されている。(1.5～2)wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加では、 $10^{-3} \sim 10^{-2}$  cmの電気抵抗率を示したが、0.5wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では、 $8 \times 10^{-4}$  cm程度となり、0.2wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では、 $3 \times 10^{-4}$  cm程度が得られている。0.1wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加しない場合と同程度の $2.5 \times 10^{-4}$  cmが得られている。0.01wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の微量添加でも焼結温度は、GZOの場合に比べ著しく低温であったが、0.005wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加では、焼結温度はGZOの焼結温度に近い温度が必要であることが確認された。しかし、ターゲットの表面抵抗は50～60 Ωと低い抵抗値を示した。

10

## 【0049】

上記、実施例では、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量を3.0wt%としたが、2.5wt%Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量に1.0wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加すると、 $9 \times 10^{-4}$  cmが得られた。2.0wt%Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量に1.0wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した場合、 $6 \times 10^{-4}$  cmが得られた。しかし、1.5wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加したBGZOターゲットでは、 $10 \times 10^{-4}$  cm以下の薄膜が得られなかった。

20

## (実施例3)

ZnO-3.0wt%Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.05wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に0.2wt%の粉Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体を添加したABGZO粉体を150g秤量した。

## 【0050】

これをライカイ機で混合し、900℃で仮焼結した。

## 【0051】

粉碎・粉体化後、再度、900℃で仮焼結し、ターゲット作製用ABGZO粉体を作製した。

## 【0052】

88の金型でプレス成形し、ディスク圧粉体をセッタ上に取り出した。この圧粉体を1200℃の温度で8時間焼結し、ABGZOターゲットを作製した。

30

## 【0053】

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体を添加しても1000～1200℃での焼結によって機械的強度の大きなターゲットが作製できた。このターゲットの表面の抵抗は25 Ωと低い抵抗を示した。

## 【0054】

このターゲットを使用し、DCマグネトロンスパッタ法により成膜した。Ar雰囲気中1Paで、300V、0.2Aの電力のスパッタ条件で、150℃の基板上に200nmのABGZO薄膜を作製した。この薄膜は、電気抵抗率 =  $2.5 \times 10^{-4}$  cmと低い値で、平均光透過率91.0%と高い値を示した。

40

## (実施例4)

ZnO-2.0wt%Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.1wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体を(0.01～5.0)wt%の範囲で添加したABGZO粉体9組成を秤量した。

## 【0055】

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体の添加量は、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0wt%であった。

## 【0056】

上記実施例3と同様の条件で、仮焼結を行い、1100～1200℃における焼結を行うことによりスパッタ用ターゲットを作製した。

## 【0057】

実施例1と同じスパッタ装置を用い、DCマグネトロンスパッタ法により、Ar雰囲気

50



中1 Paで、300 V、0.2 Aの電力のスパッタ条件で、150 の基板上に200 nmのABGZO薄膜を作製した。

【0058】

これらのBAGZO薄膜の電気抵抗率の $Al_2O_3$ 添加量依存性を調べた。0.01から2.0 wt%  $Al_2O_3$ では、 $(2 \sim 3) \times 10^{-4}$  cmであったが、3.0 wt%  $Al_2O_3$ では $6 \times 10^{-4}$  cm、4.0 wt%  $Al_2O_3$ では $9 \times 10^{-4}$  cm、5 wt%  $Al_2O_3$ では $14 \times 10^{-4}$  cmであった。この様に、3 wt%  $Al_2O_3$ 以上の添加では $Al_2O_3$ 添加量の増加とともに増加した。ターゲットの表面の抵抗は、20~50 と低い値を示した。

【0059】

(比較例2)

そこで、 $Ga_2O_3$ の添加の無いZnO-0.1 wt%  $B_2O_3$ に3、4、5 wt%  $Al_2O_3$ を添加した3個の組成のターゲットを作製し、200 nmのBAZO薄膜の電気抵抗率を測定した。

【0060】

その結果、4 wt%と5 wt%とを $Al_2O_3$ 添加した薄膜の電気抵抗率は、それぞれ $7 \times 10^{-4}$  cmと $11 \times 10^{-4}$  cmであった。

【0061】

一方、3 wt%  $Al_2O_3$ 添加したものは $4.2 \times 10^{-4}$  cmであった。上記の $B_2O_3$ 添加した粉体の仮焼結には、850、ターゲット作製用の本焼結では、1100~1200で行ったが、十分強度の高い良好な焼結ターゲットが得られた。

【0062】

ZnO-2.0 wt%  $Al_2O_3$ に $B_2O_3$ 添加量を変えてターゲットを作製し、200 nmのBAZO薄膜の電気抵抗率を調べた結果、1 wt%  $B_2O_3$ を超えると $10 \times 10^{-4}$  cm以上の値となり、 $B_2O_3$ を添加量の増加とともに電気抵抗率は大きくなった。

(実施例5)

ZnO-2.0 wt%  $Ga_2O_3$ -0.1 wt%  $B_2O_3$ に第三元素として、 $Y_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Lu_2O_3$ 、 $V_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Co_2O_3$ 、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ の粉体を0.2 wt%添加し。それぞれ150 gの粉体をライカイ機により混合した。これら10組成の混合粉体を、850で仮焼結を行った結果、良好な焼結体が得られた。

【0063】

ライカイ機により粉碎・混合し、同温度で再度仮焼結した。粉碎後、ターゲット状にプレス成形して、1100で焼結し、スパッタ用のターゲットを作製した。

【0064】

実施例1と同じスパッタ装置を用い、DCマグネトロンスパッタ法により、Ar雰囲気中1 Paで、300 V、0.2 Aの電力のスパッタ条件で、150 の基板上に200 nmの薄膜を作製した。Y系、In系、Yb系、Lu系、V系、Sb系、Fe系、Co系の薄膜は、 $10^{-4}$  cm台の電気抵抗率を示した。一方、Li系、Na系は $10^{-2}$  cm台の抵抗値を示した。

【0065】

そこで、第三元素添加量を2 wt%まで増加した。何れも適切な焼結温度は低かったが、抵抗率は添加量の増加とともに増加した。0.5 wt%以下の第三元素添加では、 $10^{-4}$  cm台の電気抵抗率が得られた。Li系、Na系は大きな抵抗率を示したが、これは、Li、Naが電子濃度の減少を招き、p型の不純物となっていることに起因する。しかし、B添加により何れも焼結温度の低下及びターゲットの表面抵抗の低下を実現していることが判明した。

【0066】

(実施例6)

10

20

30

40

50

本例では、原料となる粉体の平均粒径として  $2\ \mu\text{m}$  以下のものを用いた。なお、本例以外の例においては平均粒径  $2\ \mu\text{m}$  以上の原料粉体を用いている。

他の点は実施例 1 と同様とした。

【0067】

本例では、850 においても、必要な焼結強度が得られた。また、実施例 1 と同等のターゲットの表面抵抗値が得られ、さらに、実施例 1 と同等あるいはそれより優れた特性を有する薄膜が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0068】

耐候性、耐食性に優れたフレキシブルな透明導電膜として応用することが可能である。特に各種電子デバイスの透明導電膜としても応用可能である。

10

【0069】

例えば、透明電極の他に、熱線遮断膜、透明ヒータ等の多層膜を必要とする用途に適用することができる。

【0070】

また、液晶表示装置、エレクトロルミネッセンス表示装置の透明電極、帯電防止導電膜コーティング、ガスセンサーなどに用いられる導電膜としても利用できる。

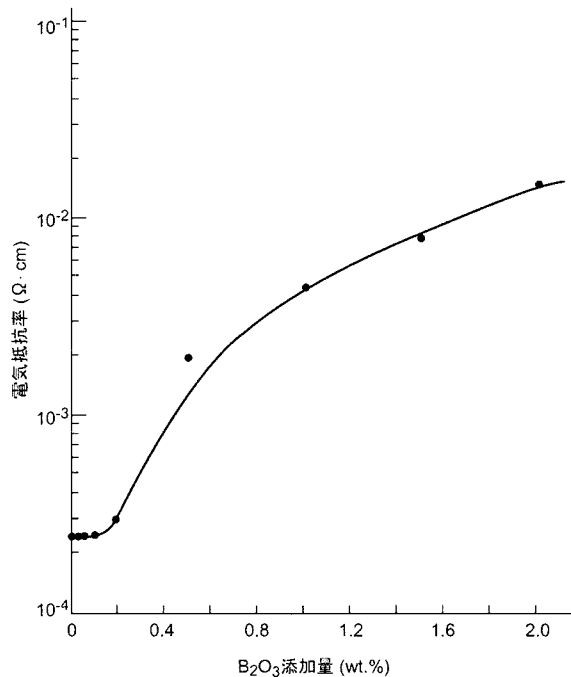
【図面の簡単な説明】

【0071】

【図 1】  $\text{ZnO} - 3.0\ \text{wt}\% \text{Ga}_2\text{O}_3$  に  $\text{B}_2\text{O}_3$  を添加した時の薄膜の電気抵抗率の  $\text{B}_2\text{O}_3$  の添加量依存性を示す実験データグラフである。

20

【図 1】



$\text{ZnO} - 3.0\ \text{wt}\% \text{Ga}_2\text{O}_3$   $\text{B}_2\text{O}_3$  を添加した時の薄膜の電気抵抗率の  $\text{B}_2\text{O}_3$  添加量依存性

## フロントページの続き

- (72)発明者 道上 修  
岩手県盛岡市上田三丁目18番8号国立大学法人岩手大学内
- (72)発明者 太田 靖之  
岩手県盛岡市飯岡新田3-35-2独立行政法人科学技術振興機構JSTイノベーションサテライト岩手内
- (72)発明者 小田島 聡  
岩手県盛岡市飯岡新田3-35-2独立行政法人科学技術振興機構JSTイノベーションサテライト岩手内
- (72)発明者 佐竹博光  
宮城県栗原市若柳武鎗字花水前1-1株式会社倉元製作所内
- (72)発明者 武藤 孝志  
宮城県栗原市若柳武鎗字花水前1-1株式会社倉元製作所内
- (72)発明者 道上 洋子  
岩手県岩手郡滝沢村滝沢字後330-9有限会社鬼沢ファインプロダクト内

審査官 伊藤 光貴

- (56)参考文献 特開平11-302835(JP,A)  
特開平11-171539(JP,A)  
特開平11-236219(JP,A)  
特開平06-293956(JP,A)  
特開平09-071860(JP,A)  
特開平04-104937(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 14/00 - 14/58  
C04B 35/453  
H01B 5/14  
H01B 13/00