

# 超高密度スパッタリング ターゲット用ITO粉末の開発

住友化学工業(株) 筑波研究所

藤原 進 治  
黒飛 義 樹  
沢 辺 佳 成  
三 枝 邦 夫

## The Development of ITO Powder for Producing Ultra High Dense Sputtering Target

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Tsukuba Research Laboratory

Shinji FUJIWARA  
Yoshiki KUROTOBI  
Yoshinari SAWABE  
Kunio SAEGUSA

Sumitomo's ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ) powder is characterized by its very narrow particle size distribution, high crystallinity, and high purity. ITO powders are manufactured by co-precipitation of an aqueous mixed solution containing indium and tin with alkaline solution, followed by calcination. The resulting ITO powders have BET surface areas of 3 to  $6\text{m}^2/\text{g}$  and primary particle size of around 0.1 to  $0.3\mu\text{m}$ . The mean secondary particle size (agglomerate size) is about  $2\text{-}6\mu\text{m}$ . The agglomerate size can be easily reduced to about  $0.6\mu\text{m}$  by milling because of loose agglomeration.

In conclusion, by optimizing shaping and sintering conditions, ultra high dense sintered bodies having density of 99.5% or more can be easily obtained as low sintering temperature as  $1500^\circ\text{C}$ .

### はじめに

近年、パソコンや携帯電話の普及に伴うLCD(液晶ディスプレイ)市場の拡大、更にはPDP(プラズマディスプレイ)テレビ等の実用化に伴ってFPD(フラットパネルディスプレイ)市場は拡大基調にある。

液晶表示素子の基本的な構造と動作原理を第1図に簡単に示す。液晶分子を2枚の透明電極付ガラス板の間に挟みこみ、更にそれを2枚の偏光板で挟みこむ。透明電極間に電圧を印可した場合(第1図(1))

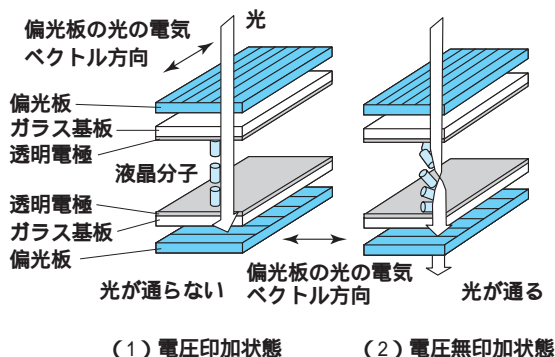
と、電圧を印可しない場合(第1図(2))で、この素子構造を通過する光が暗くなったり明るくなったりして見える。ここで素子動作に重要な役割を果たしている透明電極に使われている材料が、低抵抗で高い透明性を有するITO(Indium-Tin-Oxide ;  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ )薄膜である。

Snをドーブした $\text{In}_2\text{O}_3$ 、即ちITO薄膜はバンドギャップが $3.7\text{eV}$ のワイドバンドギャップを有するn型半導体であり、キャリア濃度が $10^{21}\text{cm}^{-3}$ のオーダーで、移動度も $30\sim 50\text{cm}^2/\text{Vs}$ と大きいために $2\times 10^{-4}\cdot\text{cm}$ 程度の低比抵抗な膜となり、かつ可視光の波長領域ではバンド間の遷移やキャリアによるプラズマ吸収の影響を受けないため、可視光透過率が80%以上の透明な膜となる。他の透明電極材料としては $\text{SnO}_2$ や $\text{ZnO}$ 等もあるが、比抵抗や透明性などの物性面でITOを凌ぐものではない<sup>1)</sup>。

ITO薄膜の形成方法としては、第2図に示すようなITO焼結体ターゲットを用いたスパッタリング法が一般的である。ITOターゲットは原料粉末を成形、焼結、研削等の加工をしてからCu製のバックングプレートにボンディングすることによって製造される。

ITOターゲットへの要求特性としては、スパッタリン

第1図 液晶表示素子の基本構造と動作原理



第2図 ITO焼結体



グ時にノジュールと呼ばれるスパッタリング時間の経過に伴ってターゲット表面に発生する析出異物の発生を低減、パーティクル発生を低減や大面積への均一成膜等が挙げられ、これら要求を満たすためにITOターゲットとして以下の特性を目指した開発が行われている<sup>2)</sup>。

- ① 高密度化( 相対密度99 %以上)
- ② SnO<sub>2</sub> の均一分散性
- ③ 大型化( 例えば800mm を超えるサイズ)

ITOターゲットの製造プロセスについてはターゲットメーカー各社の製造ノウハウが凝縮されており、その詳細は定かではないが、そのほとんどは焼結用原料粉末を内製して、ターゲットまでを一貫して製造している。ITOターゲット用の原料粉末としては、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末とSnO<sub>2</sub>粉末を製造して、これらを混合して用いるのが一般的である。

また、ITOの原料となるIn地金の2002年の需要は透明電極用途として307tと予測されている<sup>3)</sup>。ITO粉末に関しては明確な市場があるわけではないが、このIn地金の全てがITO粉末(10wt% SnO<sub>2</sub>)になったと仮定すると410t程度のITO粉末の需要となる。

以上のような状況のもと、当社は高純度アルミナ粉末に代表されるセラミックス原料粉末のメーカーとして、これまでに蓄積してきた粉末製造技術をベースにして、高密度ターゲット製造用のITO粉末を開発した<sup>4)</sup>。この製造技術によるITO粉末の特徴は、Snが均一分散された、結晶性の高い粒子からなる凝集が弱い粉末であり、これによってSnの分散性が良好で高密度なITOターゲットが製造可能である。

以下、当社製造技術により開発したITO粉末の特徴について説明する。

### 粉末製造工程

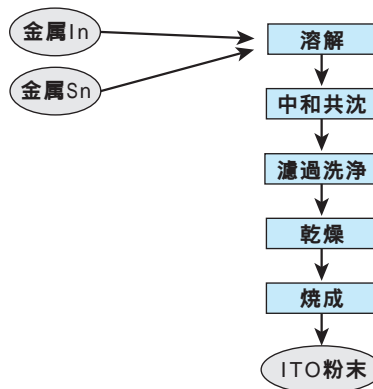
ここでは第3図に示す製造フローを基にITO粉末の製造方法について簡単に紹介する。

原料としては高純度の金属Inと金属Snを用いる。これら金属を酸で溶解してInとSnを含む酸性水溶液を調整する。この段階でのInとSnの組成割合によって最終的に得られるITO粉末のSnO<sub>2</sub>組成が決定される。次いでこの水溶液をアルカリ水溶液にて中和してIn-Snの共沈水酸化物を析出し、濾過、洗浄、乾

燥後に焼成してITO粉末を得る。

中和共沈及び焼成条件を厳密に制御、管理することで優れた特性を有するITO粉末を製造する事が可能となった。

第3図 ITO粉末製造フロー



### ITO粉末特性

ここではITO粉末の特徴を以下に述べる。

第1表に代表的な粉末特性を示す。

BET比表面積は焼成条件を制御する事でコントロールすることが可能であるが、一般的には3から6m<sup>2</sup>/gの粉末が用いられる。

第1表 ITO粉末の基本特性

一次粒子径 (μm)	0.1~0.3	
BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	3~6	
平均二次粒子径 (μm) (レーザー散乱法)	2~6	
粉末軽装密度 (g/cc)	0.7~0.9	
SnO <sub>2</sub> 含有量 (wt%)	10±0.5	
不純物含有量 (ppm)	Si	10
	Al	10
	Fe	10
	Zn	10
	Cu	10
	Pb	10

#### 1. 粒子径

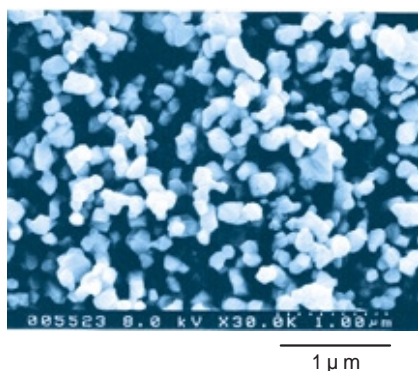
代表的なITO粉末のSEM写真を第4図に示すように、その一次粒子は結晶性が高く、0.1から0.3μmの均一な大きさで、かつ凝集が弱い事が特徴である。また、第5図には、比較の為に、凝集が強いITO粉末の例を示す。

また、ITO粉末の平均二次粒子径(平均凝集粒子径)は約2から6μmであり、このままの状態では高密度な焼結体は得られない。しかしながら、この二次粒子の凝集の程度は弱く、容易に平均二次粒子径がサブミクロンの粉末に解砕する事が可能である。解砕

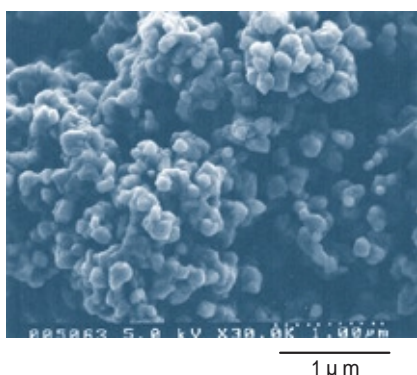
方法としては湿式のボールミルが一般的であるが、解砕に使用する粉砕メディアとして一般的に使われるジルコニアボールからの汚染を嫌う場合はジェットミル解砕等を用いることもできる。

湿式ボールミル6時間解砕後の粒度分布は第6図に示すように、平均二次粒子径は0.6 $\mu\text{m}$ 程度でシャープな粒度分布幅を有する粉末となっていることが分かる。

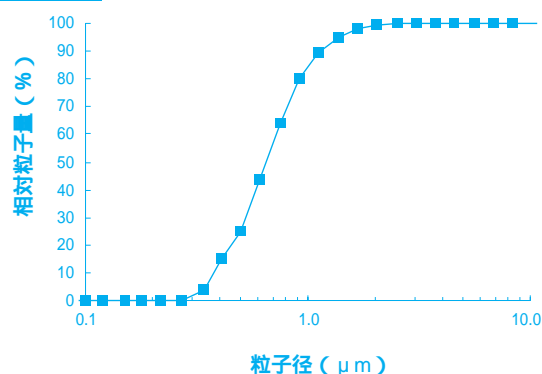
第4図 当社ITO粉末(低凝集性)のSEM写真



第5図 凝集性ITO粉末のSEM写真



第6図 解砕後ITO粉末の粒度分布



## 2. Sn分散性

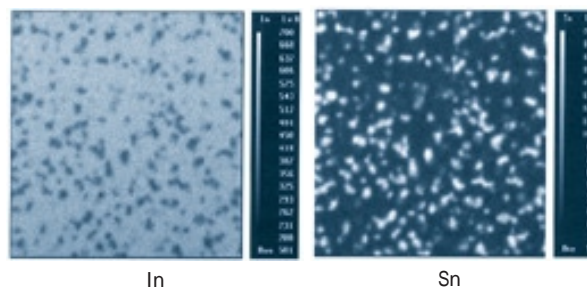
一般的なITO焼結体の製造法では、先ず $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}_2$ 粉末を所定の割合となるように混合して、微粉砕してから成形、焼結する。一般的なターゲット組成は $\text{SnO}_2 / (\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2)$ が10wt%である。この

粉砕工程では $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}_2$ 粉末の均一混合を行う一方で、焼結時に $\text{SnO}_2$ が十分に拡散して偏析が起らないようにする。焼結体中に $\text{SnO}_2$ が凝集粒子を形成するとノジュールの起点となると言われる<sup>2)</sup>。

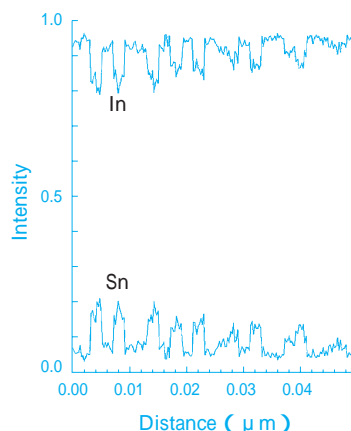
当社ITO粉末はSnが固溶した $\text{In}_2\text{O}_3$ と微量の未固溶 $\text{SnO}_2$ から構成されることが粉末X線回折結果で確認されているが、製造工程の特徴から粉末のSnの分散性は保障されており、その結果Snが均一に分散したITO焼結体を得られる。

第7図に示すITO焼結体のEPMA分析結果からも明らかのように、焼結体中に存在するSnリッチな領域は2 $\mu\text{m}$ 程度と微細で、均一に分散している。このSnリッチな領域のSnの形態としては $\text{SnO}_2$ ではなく、Enokiら<sup>5)</sup>が報告している相平衡状態図から、中間化合物相( $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ )であると考えられる。尾野<sup>6)</sup>や渡辺<sup>7)</sup>によれば、 $\text{SnO}_2$ を10wt%ドープしたITOでは、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 中には3~4wt%の $\text{SnO}_2$ しか固溶せず、残りの6~7wt%の $\text{SnO}_2$ は $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ という形で $\text{In}_2\text{O}_3$ マトリックス中もしくは系外に析出し、また、この $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ はITOに比べて酸への溶解速度が遅いことを利用して、焼結体のエッチングによってその存在状態を調べることができる。第8図に示すITO焼結体破断面を濃塩酸エッチングしたSEM写真からも、 $\text{SnO}_2 = 10\text{wt}\%$ の焼結体には溶解速度の遅い中間化合物相と推定される粒子の存在が確認される(浮き出て

第7図 ITO焼結体のEPMA分析



(1) InおよびSnのEPMA元素マッピング  
分析範囲: 50 $\mu\text{m}$  × 50 $\mu\text{m}$

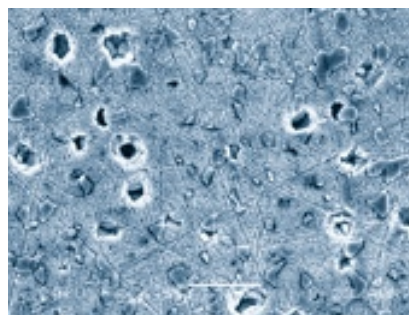


(2) InおよびSnのEPMA線分析

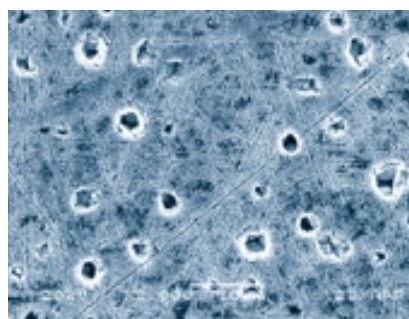


見えるのが中間化合物相)。また、比較の為に作成した $\text{SnO}_2 = 5\text{wt}\%$ 焼結体ではこの中間化合物相はほとんど観察されないことから当社ITO粉末のSn分散性は良好である事が理解できる(写真で気孔径が大きく見えるが、これは強酸によるエッチングの影響である)。

第8図 ITO焼結体の塩酸エッチング後の組織



(1)  $\text{SnO}_2 = 10\%$ 焼結体 10  $\mu\text{m}$



(2)  $\text{SnO}_2 = 5\%$ 焼結体 10  $\mu\text{m}$

### 3. 不純物

ITO粉末は高純度であることが要求される。当社ITO粉末は純度99.99%以上であり、代表的な金属不純物の含有量は10ppm以下であり、高純度なITOターゲットが作成可能である。

### 4. 焼結挙動

中島ら<sup>2)</sup>によると、スパッタリングの過程でITOターゲット中の気孔の部分からノジュールが成長する。また、焼結体密度が $7.00\text{g}/\text{cm}^3$ と $7.15\text{g}/\text{cm}^3$ のITOターゲットを同条件でスパッタリングした際のノジュールを観察して、高密度であればノジュールの発生は非常に少なく、成膜速度の変化率が少なく安定したスパッタリングが可能となった。

ITOを構成する $\text{In}_2\text{O}_3$ や $\text{SnO}_2$ は高温で昇華しやすいことから難焼結性物質として知られ、高密度な焼結体を得ることは非常に困難であった。近年、揮発成分の蒸発を抑制する目的から酸素雰囲気での焼結技術が開発され、高密度なITO焼結体を得られるようになった。1998年には焼結体密度 $7.06$ から $7.10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の高密度ITOターゲットが市場に投入されている<sup>2)</sup>。

また、高密度化を原料粉末の面から考えてみた場

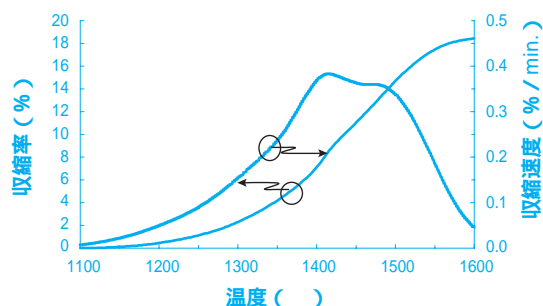
合には、粉末の一次粒子径(BET比表面積)及びその凝集度を制御することが重要である。瀬戸<sup>8)</sup>によれば、難焼結性のITOでは成形体密度を高くすることが重要である。成形体密度が高いほど焼結時の収縮量が少なくなり、焼結時に割れや反りの問題が発生する確率が低くなる。また、粉末の比表面積が大きい粉末は焼結の駆動力が高くなる反面、粉末の凝集によって低密度二次粒子を形成するので成形体密度が低くなる。

通常ITO焼結体原料として使用されている $\text{In}_2\text{O}_3$ 粉末のBET比表面積は10から $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上(一次粒子径で $0.1\mu\text{m}$ 未満)であるが<sup>9)</sup>、当社ITO粉末は上記粉末設計の観点から $0.1$ から $0.3\mu\text{m}$ のやや大きめの一次粒子径で低凝集性の粉末となるように設計されている。

以下に、当社ITO粉末を湿式ボールミル6時間行ったスラリーを乾燥した後に加圧成形した場合の焼結特性について述べる。焼結体密度については、一般的には相対密度で記載した方が分かりやすいのであるが( $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}_2$ の真比重から計算される $7.15$ や $7.16\text{g}/\text{cm}^3$ を真比重として相対密度が計算される)、ITOの場合、Sn固溶による酸素欠損の生成や中間化合物相の生成があるために真比重が明確でない。このことから以下では実密度で表記する。焼結体密度が $7.12\text{g}/\text{cm}^3$ であれば、おおよそ相対密度は99.5%である。

第9図にはディラトメーターによってITO粉末の焼結収縮挙動を測定した結果を示す。焼結収縮は1100から1200程度で開始し、1400から1500の温度範囲に最大の焼結収縮速度を示す領域が存在する。このことから成形(圧力)及び焼結条件(温度や保持時間)を最適化すれば、1500程度で高密度な焼結体を得られる事が予想される。

第9図 ITO粉末焼結収縮速度

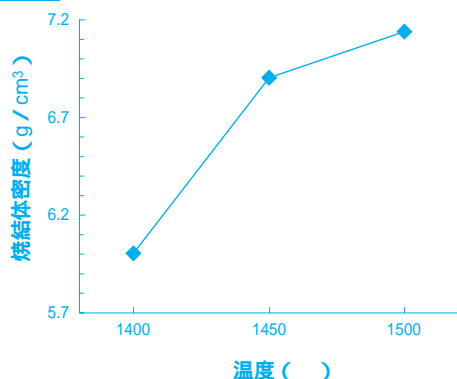


【成形条件】CIP $1.8\text{t}/\text{cm}^2$  【収縮測定条件】昇温 $300$  /hr.  
雰囲気： $\text{O}_2$

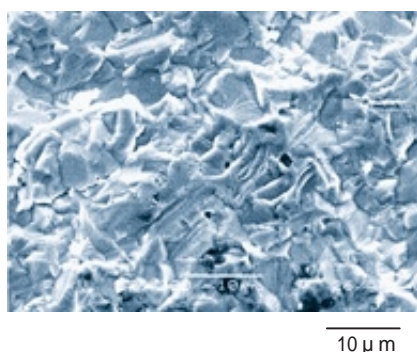
第10図には、造粒にしてCIP成形した場合の焼結温度と焼結体密度の関係を示す。 $2.5\text{t}/\text{cm}^2$ 圧力でCIP成形した場合の成形体密度は $3.8$ から $3.9\text{g}/\text{cm}^3$

であり、1500 の焼結で7.14g/cm<sup>3</sup>にまで緻密化した高密度焼結体を得られる事が分かる。この高密度焼結体は、第11図の破断面SEM写真が示すように、僅かに微細気孔が残存しているものの十分に緻密化していることが分かる。

第10図 ITO粉末焼結温度と焼結密度の関係



第11図 高密度ITO焼結体 破断面SEM写真



## おわりに

中和共沈法を基本とした当社ITO粉末は、低凝集でSnの分散性が優れる事から高密度のITOスパッタリングターゲットを製造する原料粉末として適している。ITOはFPD産業界において今後も需要の増加が十分に期待されることから、更に厳しくなるであろう原料粉末への要求を品質およびコストの両面でクリアできるよう更なる改良を進めていきたい。

また、本稿では記載しなかったが、ITOに関しては使用済みターゲットからのInの回収も重要不可欠な技術課題であり、当社の粉末製造プロセスが活かせる低コストなサイクルプロセスも現在開発中である。

## 引用文献

- 1)透明導電膜の技術, 日本学術振興会 透明酸化物質・電子材料第166委員会編(1999)
- 2)中島, 熊原, 館野, 月刊ディスプレイ, 9月号, 68(1999)
- 3)工業レアメタル, No.118, 116(2002)
- 4)特開平9-221322 など
- 5)Enoki, J. Etigoya, H. Sato, J, Mater. Sci., 26, 4110(1991)
- 6)尾野, 月刊ディスプレイ, 9月号, 63(1999)
- 7)渡辺, セラミックス, 31, No.10, 847(1996)
- 8)瀬戸, 機能材料, 8月号, 18(8) 43(1998)
- 9)特開平6-48816, 特公平6-68935 など

## PROFILE



**藤原 進治**  
Shinji FUJIWARA  
住友化学工業株式会社  
筑波研究所 光電材開発グループ  
主席研究員



**沢辺 佳成**  
Yoshinari SAWABE  
住友化学工業株式会社  
筑波研究所 光電材開発グループ  
主任研究員



**黒飛 義樹**  
Yoshiki KUROTOBI  
住友化学工業株式会社  
筑波研究所 光電材開発グループ  
主席研究員



**三枝 邦夫**  
Kunio SAEGUSA  
住友化学工業株式会社  
筑波研究所 技術室  
主席研究員