

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 10 月 16 日 (16.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/123170 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) C23C 14/08 (2006.01)
C04B 35/457 (2006.01) H01B 5/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/055364
- (22) 国際出願日: 2008 年 3 月 24 日 (24.03.2008)
- (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2007-088441 2007 年 3 月 29 日 (29.03.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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 1 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

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: 吉武 賢次, 外(YOSHITAKE, Kenji et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目 2 番 3 号 富士ビル 3 2 3 号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).

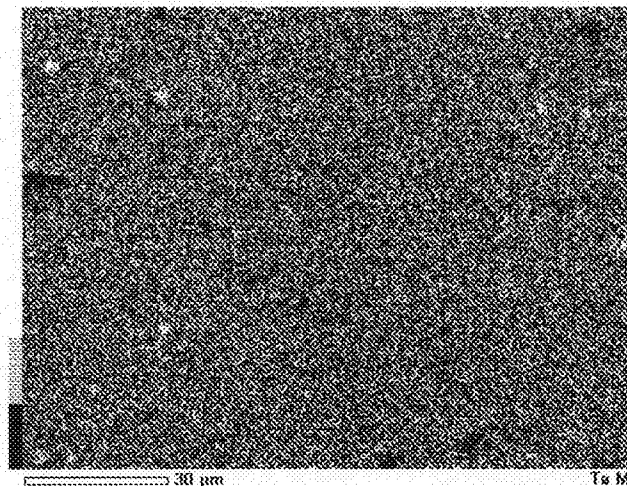
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

[続葉有]

(54) Title: SnO₂ SPUTTERING TARGET AND SPUTTERED FILM(54) 発明の名称: SnO₂系スパッタリングターゲットおよびスパッタ膜

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is an SnO₂ sputtering target having excellent flexural strength and substantially no flocculation phase, which enables to obtain a sputtered film having low film resistivity without a heat treatment as well as excellent heat resistance, while reducing abnormal discharge during sputtering. In addition, the sputtered film is small in resistivity change caused by a heat treatment performed later. Specifically disclosed is an SnO₂ sputtering target which is composed of a sintered body containing 1.5-3.5% by mass of Ta₂O₅, 0.25-2% by mass of Nb₂O₅ and the balance of SnO₂ and unavoidable impurities.

(57) 要約: スパッタリング中の異常放電を低減しながら、加熱処理無しでも低い膜比抵抗を有し、なおかつその後の加熱処理による比抵抗変化が小さい、耐熱性に優れたスパッタ膜を得ることができる、抗折強度に優れ、なおかつ凝集相が実質的に無いSnO₂系スパッタリングターゲットが開示される。本発明のSnO₂系スパッタリングターゲットは、1.5～3.5質量%のTa₂O₅と、0.25～2質量%のNb₂O₅と、残部としてのSnO₂および不可避不純物とを含んでなる焼結体からなる。



WO 2008/123170 A1



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

SnO₂系スパッタリングターゲットおよびスパッタ膜

技術分野

[0001] 本発明は、SnO₂系スパッタリングターゲットおよびそれを用いて製造したスパッタ膜に関するものであり、具体的には、フラットパネルディスプレイ、タッチパネル、太陽電池等の各種用途において、透明電極、帯電防止、電磁波遮蔽、ガスバリア、熱線反射等の各種膜機能を確保するために使用される、SnO₂系スパッタリングターゲットおよびそのスパッタ膜に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、SnO₂系薄膜が、フラットパネルディスプレイ、タッチパネル、太陽電池等の幅広い用途に用いられている。このSnO₂系薄膜は、工業的には、スプレー法やCVD法により製造されるのが主流である。しかし、これらの方法は、膜厚を大面積に均一化することには適しておらず、成膜プロセスの制御も困難であり、さらには成膜時に高温になったり汚染物質である塩素系ガスを生成し得たりすることから、これらの欠点の無い新たな製造方法が求められている。

[0003] 一方、スパッタリング法によるSnO₂系薄膜の製造も試みられており、そのためのスパッタリングターゲットとして、Sb₂O₃が添加されたSnO₂-Sb₂O₃ターゲットが専ら工業的に実用化されている。しかしながら、そのようなターゲットを用いて得られるSnO₂-Sb₂O₃スパッタ膜は、熱処理により比抵抗値は低下するものの、不均一な温度分布で熱を受けると比抵抗値の分布が生じやすいため耐熱性に劣る。また、SnO₂-Sb₂O₃スパッタ膜は200℃以上という温度で熱処理をしてはじめて低抵抗化するため、熱処理に適さないプラスチック等の耐熱温度の低い基板への低抵抗(例えば9mΩ・cm未満)の膜の作製は困難である。さらに、SnO₂-Sb₂O₃ターゲットは機械的強度(抗折強度)が小さいために、作業時に割れやクラックが生じやすく、その結果、スパッタリング時に異常放電が発生してスパッタ膜の性能に悪影響を及ぼしかねない。また、Sb₂O₃は毒物及び劇物指定令第二条7ロで指定された劇物のため、ターゲット材料に使用するのは安全上および環境上好ましいことではない。これらの事情から、S

SnO_2 — Sb_2O_3 ターゲットに代わる高性能な SnO_2 系スパッタリングターゲットが求められている。

- [0004] SnO_2 — Sb_2O_3 系以外の SnO_2 系材料としては、例えば以下のものが提案されている。Al、Si、Nb、Ta および Y からなる群から選ばれた少なくとも1種を含有し、その添加量の合計が酸化物換算で20重量%以下であり、かつ、比抵抗が $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ である SnO_2 系焼結体が知られている(例えば、特開2000-281431号公報を参照)。また、酸化錫に0.5~10重量%の酸化タンタルを単独で添加してなる膜生成用組成物を蒸発材料として用いて低抵抗透明導電膜を生成する方法も知られている(例えば、特公平5-42763号公報を参照)。さらに、ニオブ、タンタル等の酸化物を0.5重量%以下含む酸化第二錫の焼結体も知られている(例えば、特開昭50-18505号公報参照)。また、透明基板の板面に、錫とニオブ又はタンタルとを含む金属酸化物透明導電膜が形成されている透明タッチパネル用基板も知られている(例えば、特開2002-73280号公報参照)。しかしながら、これらのいずれの文献においても、スパッタリング中の異常放電を低減しながら、加熱処理無しで低い膜比抵抗を実現可能な SnO_2 系スパッタリングターゲットについての知見は何ら示されていない。

発明の概要

- [0005] 本発明者らは、今般、 Ta_2O_5 — Nb_2O_5 — SnO_2 焼結体において、 Ta_2O_5 添加量を1.5~3.5質量%に、 Nb_2O_5 添加量を0.25~2質量%に特定することにより、抗折強度に優れ、なおかつ凝集相が実質的に無い SnO_2 系焼結体が得られるとともに、これをスパッタリングターゲットとして使用すると、スパッタリング中の異常放電を低減しながら、加熱処理無しでも低い膜比抵抗を有し、なおかつその後の加熱処理による比抵抗変化が小さい、耐熱性に優れたスパッタ膜が得られるとの知見を得た。
- [0006] したがって、本発明の目的は、スパッタリング中の異常放電を低減しながら、加熱処理無しでも低い膜比抵抗を有し、なおかつその後の加熱処理による比抵抗変化が小さい、耐熱性に優れたスパッタ膜を得ることができる、抗折強度に優れ、なおかつ凝集相が実質的に無い SnO_2 系スパッタリングターゲットを提供することにある。
- [0007] すなわち、本発明による SnO_2 系スパッタリングターゲットは、1.5~3.5質量%の Ta_2O_5 と、0.25~2質量%の Nb_2O_5 と、残部としての SnO_2 および不可避不純物とを

含んでなる焼結体からなるものである。

- [0008] また、本発明による SnO_2 系スパッタ膜は、上記スパッタリングターゲットを用いたスパッタリングにより製造されたスパッタ膜であって、該被膜が、1.5～3.5質量%の Ta_2O_5 と、0.25～2質量%の Nb_2O_5 と、残部としての SnO_2 および不可避不純物とを含んでなるものである。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]本発明による例4の焼結体について得られた、タンタルの組成マッピング像である。

[図2]比較例態様である例19の焼結体について得られた、タンタルの組成マッピング像である。図中の白色の塊部分がタンタルの凝集を表している。

発明の具体的説明

- [0010] SnO_2 系スパッタリングターゲット

本発明による SnO_2 系スパッタリングターゲットは、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、および残部 SnO_2 および不可避不純物を含んでなる焼結体からなる。このような Ta_2O_5 — Nb_2O_5 — SnO_2 焼結体において、 Ta_2O_5 添加量を1.5～3.5質量%と、 Nb_2O_5 添加量を0.25～2質量%とすることにより、抗折強度に優れ、なおかつ凝集相が実質的に無い SnO_2 系焼結体を得られる。そして、この SnO_2 系焼結体をスパッタリングターゲットとして使用した場合に、スパッタリング中の異常放電を低減しながら、加熱処理無しでも低い膜比抵抗を有し、なおかつその後の加熱処理による比抵抗変化が小さい、耐熱性に優れたスパッタ膜を得ることができる。このように加熱処理無しでも低い膜比抵抗を有するスパッタ膜が得られることで、熱処理に適さないプラスチック等の耐熱温度の低い基板への低抵抗(例えば $9\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 未満)の膜の作製が可能となる。また、このスパッタ膜にあつては、その後の加熱処理による比抵抗変化が小さいことで、不均一な温度分布で熱を受けても比抵抗値の分布が生じにくい耐熱性に優れる。この耐熱性は、透明導電膜を成膜した後に誘電体を焼き付ける工程があり $500^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ の温度に晒されるプラズマディスプレイパネル(PDP)の製造工程において極めて有益である。さらに、スパッタリング中の異常放電を低減できることで、長時間安定してマグネトロン放電を行うことができ、優れた特性のスパッタ膜を作製することができる。

。加えて、 Sb_2O_3 のような劇物を用いないため安全上および環境上の利点も得られる。

[0011] 本発明の好ましい態様によれば、 Nb_2O_5 の含有量が0.25～1質量%であるのが好ましい。この範囲内であると、スパッタリング中の異常放電を十分に低減できるとともに、より低い膜比抵抗(例えば $6\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 未満)が得られる。また、本発明のより好ましい態様によれば、 Ta_2O_5 の含有量が1.5～3.0質量%であり、かつ Nb_2O_5 の含有量が0.25～0.75質量%の Nb_2O_5 であるのが好ましい。この範囲内であると、上述した異常放電の低減および低い膜比抵抗に加えて、加熱処理による比抵抗変化も極めて小さくすることができ、耐熱性にも顕著に優れたスパッタ膜が得られる。

[0012] 本発明の好ましい態様によれば、本発明によるスパッタリングターゲットは、フェレー径 $10\mu\text{m}$ 以上のTaからなる凝集相を実質的に含まないのが好ましい。これにより、スパッタリング中の異常放電を十分に低減して、優れた特性のスパッタ膜を得ることができる。

[0013] 本発明の好ましい態様によれば、 $10\text{kgf}/\text{mm}^2$ 以上、好ましくは $12\text{kgf}/\text{mm}^2$ 以上の、JIS-R-1601に準拠して測定される抗折強度を有する。これにより、ターゲットをスパッタカソードに取り付けるためにボルトで固定した時や、スパッタ装置内を真空に排気した瞬間の圧力衝撃を受けた時や、スパッタパワーの印加により熱衝撃を受けた時であっても、割れやクラックが生じにくくなり、その結果、スパッタリング中の異常放電を十分に低減して、優れた特性のスパッタ膜を得ることができる。

[0014] SnO_2 系スパッタリングターゲットの製造方法

本発明による SnO_2 系スパッタリングターゲットの製造方法は特に限定されないが、以下に示される好ましい態様に従い行うことができる。すなわち、本発明の好ましい態様によれば、まず、 SnO_2 を主成分とし、 Ta_2O_5 を1.5～3.5質量%、 Nb_2O_5 を0.25～2質量%含む、未焼結の成形体を用意する。本発明において未焼結の成形体は、上記組成を含む原料粉を成形したものであればいかなる方法により成形されたものであってもよく、例えば、 SnO_2 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末を上記組成を満たすような配合量比で混合して原料粉を調製し、この原料粉を成形することにより作製することができる。

[0015] 本発明の好ましい態様によれば、原料粉を用いた未焼結体の成形体は、原料粉にバインダーを添加して所定の形状を付与し易くするのが好ましい。このようなバインダーとしては、加熱により消失ないし飛散する公知のバインダーであれば限定されず、ポリビニルアルコール水溶液等が使用可能である。乾燥および加熱の方法は限定されるものではないが、先ず50～130℃で5～30時間乾燥を行い、次いで500～800℃で6～24時間加熱して脱脂を行うのが好ましい。

[0016] 本発明の好ましい態様によれば、上記の通り用意された未焼結の成形体を1500～1650℃で焼結する。この温度範囲内で焼結を行うことにより、液相焼結が十分に進行して焼結密度を高くすることができ、スパッタ膜において比抵抗値最小時の透過率を高くすることができ、さらには、 SnO_2 の熔融を防止して所望の形状の焼結体の作製を行い易くすることができる。好ましい焼結温度は1550～1600℃である。この温度範囲内においては、焼結体内部の温度差を小さくできるので、焼結体の反りを有効に防止して生産性を更に向上することができる。

[0017] 本発明の好ましい態様によれば、焼結は、2～20時間行われるのが好ましく、より好ましくは3～12時間であり、さらに好ましくは4～8時間である。この範囲内であると、電力消費量を抑制し、かつ高い生産性を確保しながら、十分に焼結を行うことができる。

[0018] 本発明の好ましい態様によれば、焼結は、高い焼結密度を確保するために酸素含有雰囲気下で行われるのが好ましく、例えば、酸素加圧雰囲気下、酸素雰囲気下、あるいは大気雰囲気下で行うことができる。

[0019] SnO_2 系スパッタ膜

本発明のスパッタ膜は、上述した本発明のスパッタリングターゲットを用いたスパッタリングにより製造されるスパッタ膜である。このスパッタ膜は、スパッタリングターゲットと同様の組成を有することができ、具体的には、1.5～3.5質量%の Ta_2O_5 と、0.25～2質量%の Nb_2O_5 と、残部としての SnO_2 および不可避不純物とを含んでなる。本発明の好ましい態様によれば、スパッタリングターゲットの場合と同様、 Nb_2O_5 の含有量が0.25～1質量%であるのが好ましく、より好ましくは Ta_2O_5 の含有量が1.5～3.0質量%であり、かつ Nb_2O_5 の含有量が0.25～0.75質量%の Nb_2O_5 である。

- [0020] 本発明の好ましい態様によれば、スパッタ膜は $9.0\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 未満の比抵抗を有するのが好ましく、より好ましくは $6.0\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 未満、さらに好ましくは $5.0\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 未満の比抵抗を有する。これによりスパッタ膜に高い導電性を実現することができる。これらの低い膜比抵抗は加熱処理を経ることなく実現されるのが好ましいが、本発明はこれに限定されず、加熱処理を経て上記膜比抵抗がスパッタ膜に付与されてもよい。
- [0021] 本発明の好ましい態様によれば、スパッタ膜が熱処理に付された場合における、熱処理後のスパッタ膜の比抵抗の、熱処理前のスパッタリングされたままのスパッタ膜の比抵抗に対する変化率が、10%以下であるのが好ましく、より好ましくは9%以下である。このように低い熱処理前後の比抵抗変化率であると、不均一な温度分布で熱を受けても比抵抗値の分布が生じにくいいため耐熱性に優れる。この耐熱性は、透明導電膜を成膜した後に誘電体を焼き付ける工程があり $500^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ の温度に晒されるプラズマディスプレイパネル(PDP)の製造工程において極めて有益である。
- [0022] 本発明によるスパッタ膜は、本発明のスパッタリングターゲットが配置されたマグネトロンスパッタリング装置において、スパッタリングにより製造されることができる。スパッタリング操作は、マグネトロンスパッタリングにおいて一般的に採用されている公知の条件(例えば、到達真空度、スパッタリング圧力、含有酸素分圧、投入電力、基板温度等)に従い行うことができる。なお、好ましい到達真空度は、 $1\times 10^{-5}\sim 1\times 10^{-3}\text{ Pa}$ である。また、好ましいスパッタリング圧力(窒素換算値のAr圧力)は、 $0.1\sim 1.0\text{ Pa}$ である。好ましい含有酸素分圧は $1\times 10^{-4}\sim 5\times 10^{-2}\text{ Pa}$ である。好ましい投入電力は、 $0.5\sim 10\text{ W}/\text{cm}^2$ である。好ましい基板温度は $0\sim 300^{\circ}\text{C}$ である。このようなスパッタリングによれば、スパッタリング中のアーキングを効果的に低減しながら、膜厚均一性に優れたスパッタ膜を効率的に形成することができる。
- [0023] 本発明の好ましい態様によれば、積算電力密度 $1\sim 50\text{ W}\cdot\text{hr}/\text{cm}^2$ のスパッタリングに用いられた場合に起こりうる異常放電回数が30回以下であるのが好ましく、より好ましくは15回以下である。このように低い異常放電回数は本発明によるスパッタリングターゲットを用いることにより実現され、それにより、長時間安定してマグネatron放電を行うことができ、優れた特性のスパッタ膜を製造することができる。

実施例

[0024] 例1～26

(1)スパッタリングターゲットの作製

まず、以下の3種類の原料粉末を用意した。

SnO₂ 粉末:純度99.9%(3N)、平均粒径2.5～4.5 μm、比表面積3.0～5.5 m²/g

Ta₂O₅ 粉末:純度99.9%(3N)、平均粒径0.6～0.8 μm、比表面積2.0～3.1 m²/g

Nb₂O₅ 粉末:純度99.9%(3N)、平均粒径0.6～1.0 μm、比表面積2.1～2.7 m²/g

[0025] 各例について、上記3種類の原料粉末を、表1および2に示される組成となるように、ボールミルで21時間混合した。この混合粉にポリビニルアルコール水溶液を添加し、400×800mm寸法の金型に充填し、800kgf/cm²の圧力にてプレス成形した。この成形体を80℃で12時間乾燥させた。この乾燥体を、酸素雰囲気において、焼成温度1600℃で8時間焼成し、焼結体を得た。この際、昇温速度は400℃/時間、降温速度は100℃/時間に制御した。得られた焼結体を直径152mm、厚さ5mmの大きさに加工して、SnO₂系スパッタリングターゲットを得た。

[0026] (2)評価

得られたスパッタリングターゲットについて、以下に示される各種評価試験を行った。

[0027] 評価1:熱処理前のスパッタ膜の比抵抗の測定

例1～26で得られたスパッタリングターゲットを無酸素銅製のバックングプレートにメタルボンディングした。この時、スパッタリングターゲットのスパッタ面の中心線平均粗さRaを測定したところ、0.7～1.1 μmであった。また、各スパッタリングターゲットの加工時に生じた加工破材を用いて組成比をICP分析したところ、原料として用いた混合粉の組成と同一であった。そして、メタルボンディングした各スパッタリングターゲットについて、以下に示される条件で、直流電源を用いたマグネトロンスパッタリングを行い、無アルカリガラス基板にスパッタ成膜した。

カソード: 強磁場磁気回路

スパッタ室到達圧力: $< 1 \times 10^{-4} \text{Pa}$

基板温度: 室温 (加熱無し)

導入アルゴン分圧: 0.67Pa

導入酸素分圧: $0 \sim 5 \times 10^{-2} \text{Pa}$

直流印加電力: 300W

膜厚: 150nm

基板: 無アルカリガラス

[0028] こうして得られたスパッタ膜についてシート抵抗測定器 (MCP-TP06P、ダイアインストルメント製) を用いて四探針法でシート抵抗を測定した。そして、得られたシート抵抗値に、触針式表面形状測定器 (Dektak6M、ULVAC社製) により測定した膜厚を掛けることにより膜比抵抗 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$) を算出した。上記導入酸素条件における比抵抗最小値を表1および2の熱処理前の比抵抗欄に示す。表1および2に示される通り、本発明の組成を満たすスパッタリングターゲットはいずれも、本発明の範囲外の多くの例と比べて、格段に低い膜比抵抗を有することが分かる。

[0029] 評価2: 熱処理後のスパッタ膜の比抵抗の評価

例1～26について、評価1でスパッタ成膜して熱処理前に比抵抗が最小となったものに対して、大気雰囲気下、 550°C で1時間の熱処理を行った。評価1と同様にシート抵抗を測定し、評価1で測定した膜厚を掛けて比抵抗を算出した。また、熱処理前後の比抵抗の変化率を以下の式に基づいて算出した。

変化率(%) = $\{1 - (\text{熱処理後の比抵抗}) / (\text{熱処理前の比抵抗})\} \times 100$ 結果は表1に示される通りであり、本発明の組成を満たすスパッタリングターゲットはいずれも、低い膜比抵抗変化率を有することが分かる。

[0030] 評価3: 焼結体における凝集相の評価

例1～26について、スパッタリングターゲットの加工時に生じた加工破材の焼結体における破断面を、#2000サンドペーパーを貼付けた回転研磨器で鏡面状態になるまで研磨を行い、SEM-EDS (JSM-6380A、JEOL社製) を用いてタンタルの組成マッピング像を得た。この像を2値画処理し、画像処理ソフト (粒子解析III、エー・

アイ・ソフト社製)を用いてフェレー径を計算し、 $10\mu\text{m}$ 以上のTa凝集の有無を判定し表1および2に示した。また、図1に例4の焼結体について得られたタンタル組成マッピング像を、図2に例19(比較)の焼結体について得られたタンタル組成マッピング像をそれぞれ示す。表1および2から分かるように、本発明の組成を満たすスパッタリングターゲットはいずれも図1に示されるようにタンタルの凝集相は観察されなかったが、本発明の範囲外の多くの例では図2において白色の塊部分として表されるようにタンタルの凝集相が観察された。

[0031] 評価4:焼結体の抗折強度の評価

例1～26について、スパッタリングターゲットの加工時に生じた加工破材の焼結体の抗折強度を、抗折試験器(オートグラフ、島津製作所社製)を用いてJIS-R-1601に準拠して評価した。結果は表1および2に示される通りであり、本発明の組成を満たすスパッタリングターゲットはいずれも、本発明の範囲外の多くの例と比べて、格段に高い抗折強度を有することが分かる。

[0032] 評価5:スパッタ中の異常放電の評価

例1～26の各スパッタリングターゲットを用い、以下のスパッタリング条件にて、積算電力密度 $2\sim 50\text{W}\cdot\text{hr}/\text{cm}^2$ における連続スパッタ放電中に発生した異常放電の積算回数をカウントした。尚、異常放電のカウントは、ランドマーク社製のアークカウンターArcMonitorを使用して行った。結果は表1および2に示される通りであり、本発明の組成を満たすスパッタリングターゲットはいずれも、本発明の範囲外の多くの例と比べて、異常放電の回数が格段に少ないことが分かる。

カソード:強磁場磁気回路

スパッタ室到達圧力: $1\times 10^{-4}\text{Pa}$

基板温度:室温(加熱無し)

導入アルゴン分圧: 0.67Pa

導入酸素分圧: $1.5\times 10^{-2}\text{Pa}$

直流印加電力:300W

[0033] [表1]

	組成*		熱処理無の 膜比抵抗 ($m\Omega \cdot cm$)	熱処理後の 膜比抵抗 ($m\Omega \cdot cm$)	膜比抵抗 変化率 (%)	凝集相	抗折強度 (kgf/mm ²)	異常放電 (回)
	Ta ₂ O ₅ (質量%)	Nb ₂ O ₅ (質量%)						
例 1	1.5	0.5	3.7	3.4	8.1	なし	14.7	15
例 2	1.5	1	4.2	3.8	9.5	なし	15.8	13
例 3	2	0.25	3.5	3.2	8.6	なし	12.9	26
例 4	2	0.5	3.8	3.5	7.9	なし	15.5	5
例 5	2	0.75	4.3	3.9	9.3	なし	15.5	11
例 6	2	1	5.9	4.2	28.8	なし	15.9	7
例 7	2	2	8.1	4.5	44.4	なし	15.9	9
例 8	3	0.25	4.1	3.8	7.3	なし	13.8	11
例 9	3	0.5	4.8	4.4	8.3	なし	13.8	10
例 10	3	1	5.4	4.3	20.4	なし	16.5	12
例 11	3	2	8.8	4.5	48.9	なし	16.8	15
例 12	3.5	0.25	4.8	4.2	12.5	なし	14.2	25
例 13	3.5	1	5.9	5.1	13.6	なし	16.4	22
例 14	3.5	2	8.9	5.0	43.8	なし	17.2	28

*: 残部は、SnO₂ 及び不可避免不純物である。

[0034] [表2]

	組成*		熱処理無の 膜比抵抗 ($m\Omega \cdot cm$)	熱処理後の 膜比抵抗 ($m\Omega \cdot cm$)	膜比抵抗 変化率 (%)	凝集相	抗折強度 (kgf/mm^2)	異常放電 (回)
	Ta ₂ O ₅ (質量%)	Nb ₂ O ₅ (質量%)						
例 15(比較)	1	2.5	11	8.7	20.9	なし	15.7	18
例 16(比較)	2	2.5	12	9.2	23.3	なし	16.2	21
例 17(比較)	3	2.5	14	7.6	45.7	なし	16.2	20
例 18(比較)	3.5	2.5	17	7.8	54.1	なし	15.9	42
例 19(比較)	4	0.5	7.6	4.8	36.8	あり	12.5	524
例 20(比較)	4	1	8.3	4.6	44.6	あり	13.6	498
例 21(比較)	1	0.25	3.9	4.2	-7.7	なし	5.9	8546
例 22(比較)	1	1	5.5	4.5	18.2	なし	6.3	2345
例 23(比較)	1	2	7.7	4.4	41.3	なし	8.5	957
例 24(比較)	2	0	6.3	4.8	23.8	なし	6.2	1985
例 25(比較)	3	0	8.5	5.0	41.2	なし	6.5	2258
例 26(比較)	3.5	0	8.9	5.2	41.6	なし	6.5	1623
例 27(比較)	99wt%SnO ₂ -1wt%Sb ₂ O ₃		53	4.2	92.1	-	4.1	15998
例 28(比較)	97wt%SnO ₂ -3wt%Sb ₂ O ₃		12	3.9	67.5	-	4.2	12556
例 29(比較)	95wt%SnO ₂ -5wt%Sb ₂ O ₃		33	4.8	85.5	-	5.6	16987

*: 残部は、SnO₂ 及び不可避免不純物である。

[0035] 例27～29

まず、以下の2種類の原料粉末を用意した。

SnO₂ 粉末: 純度99.9%(3N)、平均粒径2.5～4.5 μm 、比表面積3.0～5.5

m^2/g

Sb_2O_3 粉末:純度99.9%(3N)、平均粒径0.6~1.0 μm

[0036] 各例について、上記2種類の原料粉末を、表2に示される組成となるように、ボールミルで21時間混合した。この混合粉にポリビニルアルコール水溶液を添加し、200×400mm寸法のカーボン金型に充填し、800℃で2時間ホットプレスし焼結体を得た。

得られた焼結体を直径152mm、厚さ5mmの大きさに加工して、 SnO_2 - Sb_2O_3 系スパッタリングターゲットを得た。

[0037] 得られたスパッタリングターゲットを用いて評価1、2、4、および5を行った。結果は、表2に示される通りであり、 Sb_2O_3 を添加した SnO_2 系スパッタリングターゲットは、本発明の組成のものと比べて、熱処理無しの膜比抵抗が高く、熱処理前後の膜比抵抗変化率も極めて高く、抗折強度は低く、異常放電も極めて多いことが分かる。

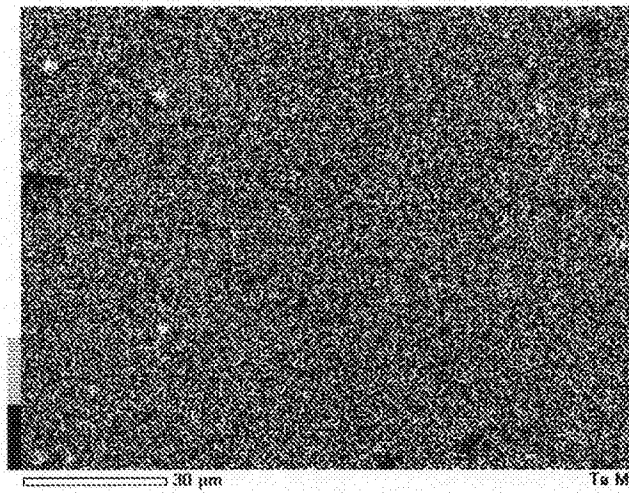
請求の範囲

- [1] 1.5～3.5質量%の Ta_2O_5 と、0.25～2質量%の Nb_2O_5 と、残部としての SnO_2 および不可避不純物とを含んでなる焼結体からなる、 SnO_2 系スパッタリングターゲット。
- [2] Nb_2O_5 の含有量が0.25～1質量%である、請求項1に記載のスパッタリングターゲット。
- [3] Ta_2O_5 の含有量が1.5～3.0質量%であり、かつ Nb_2O_5 の含有量が0.25～0.75質量%の Nb_2O_5 である、請求項1または2に記載のスパッタリングターゲット。
- [4] フェレー径 $10\mu\text{m}$ 以上のTaからなる凝集相を実質的に含まない、請求項1～3のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット。
- [5] $10\text{kgf}/\text{mm}^2$ 以上の、JIS-R-1601に準拠して測定される抗折強度を有する、請求項1～4のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット。
- [6] 積算電力密度 $1\sim 50\text{W}\cdot\text{hr}/\text{cm}^2$ のスパッタリングに用いられた場合に起こりうる異常放電回数が30回以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット。
- [7] 比抵抗が $9\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 未満のスパッタ膜の製造に用いられる、請求項1～6のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット。
- [8] 比抵抗が $6\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 未満のスパッタ膜の製造に用いられる、請求項2～6のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット。
- [9] 前記比抵抗が熱処理を経ることなく実現される、請求項7または8に記載のスパッタリングターゲット。
- [10] 請求項1～9のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲットを用いたスパッタリングにより製造されたスパッタ膜であって、該被膜が、1.5～3.5質量%の Ta_2O_5 と、0.25～2質量%の Nb_2O_5 と、残部としての SnO_2 および不可避不純物とを含んでなる、 SnO_2 系スパッタ膜。
- [11] Nb_2O_5 の含有量が0.25～1質量%である、請求項10に記載のスパッタ膜。
- [12] Ta_2O_5 の含有量が1.5～3.0質量%であり、かつ Nb_2O_5 の含有量が0.25～0.75質量%の Nb_2O_5 である、請求項10または11に記載のスパッタ膜。
- [13] $9\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 未満の比抵抗を有する、請求項10～12のいずれか一項に記載のスパ

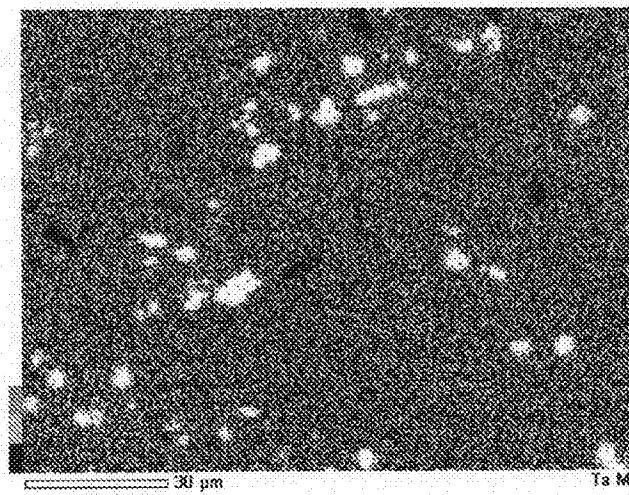
ッタ膜。

- [14] 6mΩ・cm未満の比抵抗を有する、請求項10～12のいずれか一項に記載のスパッタ膜。
- [15] 前記比抵抗が熱処理を経ることなく実現されたものである、請求項13または14に記載のスパッタ膜。
- [16] 前記スパッタ膜が熱処理に付された場合における、該熱処理後の前記スパッタ膜の比抵抗の、熱処理前のスパッタリングされたままの前記スパッタ膜の比抵抗に対する変化率が、10%以下である、請求項13～15のいずれか一項に記載のスパッタ膜。
。

[[図1]]



[[図2]]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/055364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/34(2006.01) i, C04B35/457(2006.01) i, C23C14/08(2006.01) i, H01B5/14(2006.01) n

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)

C23C14/00-14/58, C04B35/457, H01B5/14

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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

WPI, JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-281431 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.),	1, 2, 7, 8, 10,
<u>Y</u>	10 October, 2000 (10.10.00),	11, 13, 14
<u>A</u>	Tables 3 to 5	<u>4-6</u>
	(Family: none)	3, 9, 12, 15, 16
Y	JP 7-145478 A (Dowa Mining Co., Ltd.),	4, 6
	06 June, 1995 (06.06.95),	
	Par. Nos. [0007] to [0009]	
	(Family: none)	
Y	JP 2001-131736 A (Nikko Materials Co., Ltd.),	5
	15 May, 2001 (15.05.01),	
	Claims 7, 8; Par. Nos. [0001], [0014]	
	& WO 2001/034869 A1 & TW 225521 B	

☐ 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

"T" 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
17 June, 2008 (17.06.08)Date of mailing of the international search report
01 July, 2008 (01.07.08)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

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

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 (I P C))

Int.Cl. C23C14/00-14/58, C04B35/457, H01B5/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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)

WPI, JSTPlus(JDreamII)

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 請求の範囲の番号
X	JP 2000-281431 A (三井金属鉱業株式会社) 2000. 10. 10, 表 3 - 表 5 (ファミリーなし)	1, 2, 7, 8, 10, 11, 13, 14
<u>Y</u> A		<u>4-6</u> 3, 9, 12, 15, 16
Y	JP 7-145478 A (同和鉱業株式会社) 1995. 06. 06, 【0 0 0 7】 - 【0 0 0 9】 (ファミリーなし)	4, 6

☒ 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

1 7 . 0 6 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 7 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

富永 泰規

4 G

9 8 3 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-131736 A (株式会社日鉱マテリアルズ) 2001. 05. 15, 【請求項 7】、【請求項 8】、【0 0 0 1】、【0 0 1 4】 & WO 2001/034869 A1 & TW 225521 B	5