

(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
2015年2月12日(12.02.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/020029 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) C04B 35/457 (2006.01)
C04B 35/453 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/070572
- (22) 国際出願日: 2014年8月5日(05.08.2014)
- (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 2013-163051 2013年8月6日(06.08.2013) JP
特願 2014-157914 2014年8月1日(01.08.2014) JP
- (71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 齋藤 淳(SAITO Atsushi); 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP). 野村 聡(NOMURA Satoshi); 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社

三田工場内 Hyogo (JP). 張 守斌(ZHANG Shoubin); 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP). 歳森 悠人(TOSHIMORI Yuto); 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

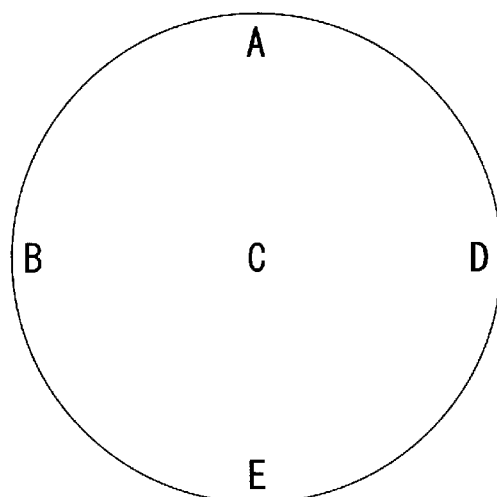
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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.

[続葉有]

(54) Title: SPUTTERING TARGET AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: スパッタリングターゲット及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: This sputtering target is a sintered compact formed from a ZnSn oxide that has a composition represented by the chemical formula $Zn_xSn_yO_z$ (where $x + y = 2$ and $z = x + 2y - \alpha(x + 2y)$) and satisfies the conditions of a loss coefficient $\alpha = 0.002$ to 0.03 and an oxygen component ratio $z = 2.1$ to 3.8 , wherein variations in the average specific resistance in the direction of thickness of the sintered compact are 50% or less.

(57) 要約: 本発明のスパッタリングターゲットは、化学式: $Zn_xSn_yO_z$ (ただし、 $x + y = 2$ 、且つ、 $z = x + 2y - \alpha(x + 2y)$) の組成を有し、欠損係数 $\alpha = 0.002 \sim 0.03$ 及び酸素の成分比 $z = 2.1 \sim 3.8$ の条件を満たす ZnSn 酸化物からなる焼結体であって、前記焼結体の厚さ方向における比抵抗の平均に対するバラつきが 50% 以下である。



(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, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：スパッタリングターゲット及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、直流（DC）スパッタリングで、 $ZnSn$ 酸化物による均一な半導体膜や、金属薄膜用保護膜などを安定して成膜可能であるスパッタリングターゲット及びその製造方法に関する。

本願は、2013年8月6日に日本に出願された特願2013-163051号、及び2014年8月1日に日本に出願された特願2014-157914号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 液晶ディスプレイや太陽電池等における、導電性でかつ光に対して透明な電極の材料として、酸化亜鉛（ ZnO ）や酸化スズ（ SnO_2 ）の混合物（ $ZnSn$ 酸化物：ZTO）を用いることが提案されている。さらに、 ZnO 、 SnO_2 は共に半導体であるため、ZTOは、透明電極としてだけではなく、酸化物半導体として使用することもできる（例えば、特許文献1を参照）。特に、ZTOスパッタリングターゲットを用いて、実用的な移動度をもつ半導体である Zn_2SnO_4 薄膜を室温で成膜することができる。これを、例えば、有機フィルム上に形成して薄膜トランジスタ（TFT）の材料として用いることができる。この場合、前記の透明電極の場合と異なり、スパッタリングターゲットの導電率が高くないため、成膜は、直流（DC）スパッタリング法より高周波（RF）スパッタリング法によって行われることが多い。

[0003] また、前記の Zn_2SnO_4 薄膜は、透明で高屈折率の特性を有するところから、Au薄膜、Ag薄膜、Cu薄膜などの金属膜からなる透明遠赤外線反射膜の保護膜としても利用されている。高い透過率を確保しながら、良好な遠赤外線反射性能を得るために、例えば、Ag薄膜上に、透明高屈折率膜として、 Zn_2SnO_4 薄膜が積層形成される。この積層形成にも、スパッタリ

ング法が採用されている。

- [0004] 上述のように、 Zn_2SnO_4 自体が高抵抗であるため、 Zn_2SnO_4 からなるスパッタリングターゲットでは、DCスパッタリングが可能となるほどの導電率とならない。このスパッタリングターゲットを用いて、 Zn_2SnO_4 薄膜を成膜するには、RFスパッタリング法を採用せざるを得ないし、成膜速度も遅い。そこで、 Zn_2SnO_4 薄膜を成膜するためのスパッタリングターゲットにおける抵抗を低くするために、 $ZnSnO_3$ を主相とするか、或いは、ドーパントを添加するなどして、スパッタリングターゲットの抵抗を低くし、DCスパッタリングを可能とすることが提案されている（例えば、特許文献2～4参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2010-037161号公報
特許文献2：特開2007-277075号公報
特許文献3：特開2007-314364号公報
特許文献4：特開2012-121791号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 上述したように、上記特許文献2、3で提案された $ZnSnO_3$ を主相とするZTOスパッタリングターゲットでは、ターゲットの比抵抗を低くできたとしても、このZTOスパッタリングターゲットを用いてスパッタリング成膜された膜は、キャリア濃度が高く、低抵抗であって、半導体膜として適したものとならない。
- [0007] 一方、 Zn_2SnO_4 を含んだスパッタリングターゲットを還元雰囲気下で処理して、 $ZnSn$ 酸化物における酸素欠損の増加を促進することによって、低抵抗化を実現することが提案されている。しかし、この手法によったのでは、その処理工程が増えるので、生産性が悪い。さらには、高密度なスパ

ッタリングターゲットを還元処理したとしても、ターゲットの表面部分においては、酸素欠損の増加が促進されるが、ターゲット内部に向っては、還元が進まず、ターゲット厚さ方向において還元状態が変化するため、ターゲット中心部における酸素欠損の増加を見込めない。

[0008] 例えば、直径100mm、厚さ10mmのサイズを超えるようなZTOスパッタリングターゲットを製造しようとした場合、ターゲット表面部分は十分還元されるが、ターゲット内部に進むにつれて、還元の効果が不十分な相が残留してしまう。そのため、このスパッタリングターゲットの厚さ方向に亘って、比抵抗のバラつきが発生する。このスパッタリングターゲットでスパッタリングを行うと、表面部分では、比抵抗が低く、DCスパッタリングが可能である。しかし、スパッタリングの進行に伴って、ターゲットがその内部まで掘られていくと、比抵抗の高い部分が表面に露出するため、異常放電が多発し、スパッタリングを安定して行えなくなり、成膜速度も変化してしまう。このように、DCスパッタリングを安定して行えなくなるだけではなく、均一な膜を成膜できないという問題があった。

[0009] また、上記特許文献3に開示されたZTOスパッタリングターゲットは、 $ZnSnO_3$ を主相とするものであるが、 SnO_2 相を含んでいる。この SnO_2 相がスパッタリングターゲット中に存在すると、DCスパッタリングを用いたスパッタリング成膜において、異常放電やパーティクルの発生原因となり、さらに、ターゲット自体が割れ易くなるという問題があった。

[0010] そこで、本発明は、 $ZnSn$ 酸化物（ZTO）スパッタリングターゲットの厚さ方向（エロージョン深さ方向）に亘って、均一かつ十分に酸素欠損の増加を促進するとともに、焼結時の還元反応を促進させて、厚さ方向の全域でターゲット比抵抗を一層低くし、ターゲット寿命まで、常に安定したDCスパッタリングが可能であり、スパッタリング時にも割れ難く、半導体膜や金属薄膜用保護膜などの成膜に好適な、 $ZnSn$ 酸化物からなるスパッタリングターゲット及びそ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

[0011] 上述したZnSn酸化物（ZTO）スパッタリングターゲットでは、そのターゲットの比抵抗が、ターゲット表面部においては低く、ターゲット内部に進むほど高くなっていることに着目し、この比抵抗をターゲット内部でも低下させればよく、それとともに、比抵抗の変化を一様にする手法として、所定量の酸化亜鉛（ZnO）粉末と酸化錫（SnO₂）粉末の混合体を、乾燥させ、造粒した後に、還元性雰囲気にて熱処理を行った後に、非酸化性雰囲気にて加圧焼結すればよいとの知見が得られた。その熱処理において、混合体の内部まで還元が促進され、その混合体全体に亘って還元が進み、酸素欠損状態が生成される。これにより、ターゲット厚さ方向の全域でターゲット比抵抗が低くなるとともに、焼結時の酸素原子の移動を促進する結果、焼結体の密度が向上する。その結果、常に安定したDCスパッタリングが可能なZTOスパッタリングターゲットが得られることが判明した。

[0012] そこで、市販の酸化亜鉛粉末（ZnO粉末）と酸化錫粉末（SnO₂粉末）とを、Zn及びSnの原子比を1：1の配合で、湿式ボールミル又はビーズミルにて混合して得た混合体を、乾燥させ、造粒した後、カーボン坩堝に投入し、800℃、3時間、真空中にて熱処理を行った。その後、得られた粉末を粉砕し、900℃、3時間、29.4MPa（300kgf/cm²）の条件で加圧焼結して、ZnSn酸化物（ZTO）焼結体を得た。このZTO焼結体を所定形状に機械加工して、ZTOスパッタリングターゲットを作製したところ、ターゲットの厚さ方向の全域で、ターゲット比抵抗を一層低くできたことが確認された。このZTOスパッタリングターゲットを用いたZTO膜の成膜では、常に安定したDCスパッタリングが可能であることが確認された。

[0013] これは、加圧焼結を行う前の混合体の段階で、還元性雰囲気で熱処理するようにしたので、混合体の全域において十分な還元が施され、加圧焼結されたZTO焼結体の内部まで厚さ方向の全域で酸素欠損状態とすることができたことが、ターゲット比抵抗のより一層の低下に寄与しているという知見が得られた。

[0014] したがって、本発明は、上記知見から得られたものであり、前記課題を解決するために以下の構成を採用した。

(1) 本発明のスパッタリングターゲットは、化学式： $Zn_xSn_yO_z$ （ただし、 $x + y = 2$ 、且つ、 $z = x + 2y - \alpha(x + 2y)$ ）の組成を有し、欠損係数 $\alpha = 0.002 \sim 0.03$ 及び酸素の成分比 $z = 2.1 \sim 3.8$ の条件を満たす $ZnSn$ 酸化物からなる焼結体であって、前記焼結体の厚さ方向における比抵抗の平均に対するバラつきが50%以下である。

(2) 前記(1)のスパッタリングターゲットにおいて、密度比が90%以上とされている。

(3) 前記(1)、(2)のスパッタリングターゲットにおいて、抗折強度が 100N/mm^2 以上とされている。

(4) 前記(1)～(3)のスパッタリングターゲットにおいて、比抵抗が $1\Omega \cdot \text{cm}$ 以下とされている。

(5) 本発明は、前記(1)～(4)のスパッタリングターゲットを製造する方法であって、その製造方法では、所定量の酸化亜鉛粉末及び酸化錫粉末の混合体を、乾燥して造粒後、還元性雰囲気中で加熱を行う熱処理工程と、熱処理された前記混合体を非酸化性雰囲気中で加圧焼結して焼結体を得る焼結工程と、を有し、前記熱処理工程において、酸素欠損状態が増加される。

(6) 前記(5)の製造方法では、前記熱処理工程と前記焼結工程が、加熱炉内において連続して行われる。

発明の効果

[0015] 以上の様に、本発明の $ZnSn$ 酸化物（ZTO）スパッタリングターゲットの焼結体は、酸素欠損状態が残存したままとなっており、焼結体内部の全域において、酸素欠損状態が増加している。このため、ターゲット厚さ方向（エロージョン深さ方向）の全域で、比抵抗がDCスパッタリング可能な程度に低くなり、しかも、ターゲット厚さ方向における比抵抗のバラつきが小さくなる。その結果、ターゲット寿命までDCスパッタリングを安定的に行うことができ、さらに、スパッタリング時におけるターゲットの割れをも抑

制することができ、しかも、均一な成膜を実現できる。

[0016] また、本発明の製造方法は、所定量の酸化亜鉛粉末及び酸化錫粉末の混合体を、乾燥して造粒後、還元性雰囲気中で加熱を行う熱処理工程と、熱処理された前記混合体を非酸化性雰囲気にて加圧焼結して焼結体を得る焼結工程とを備えるので、前記熱処理工程において、酸素欠損状態の増加が促進されることとなり、前記焼結工程においては、酸素欠損状態が残存したままで焼結される。そのため、焼結体内部まで、還元が進んだのと同じ状態となり、焼結体内部の全域において、酸素欠損状態が均一に増加している。本発明の製造方法によれば、ターゲット厚さ方向の全域で、比抵抗が低く、且つ、比抵抗のバラつきが小さいZTOスパッタリングターゲットを製造することができる。

[0017] 従って、本発明のスパッタリングターゲットによれば、厚さ方向の全域でターゲット比抵抗が低く、しかも、ターゲット面内で一様となるため、常に安定したDCスパッタリングが可能となるので、生産性向上に寄与する。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]スパッタリングターゲットのスパッタ面内方向の比抵抗測定を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0019] 次に、本発明の実施形態に係る酸化物スパッタリングターゲット及びその製造方法の実施形態について説明する。

本実施形態のスパッタリングターゲットは、化学式： $Zn_xSn_yO_z$ の組成を有するZnSn酸化物からなる焼結体で構成されている。亜鉛（Zn）と錫（Sn）の成分は、 $x + y = 2$ を満たすことを条件として、ZnとSnの成分比が目標とするZnSn酸化物膜の範囲となるように設定される。さらに、 Zn_2SnO_4 自体は高比抵抗であるので、ZnSn酸化物（ Zn_2SnO_4 ）を酸素欠損状態とすることにより、ターゲット比抵抗を低下させる。この酸素欠損状態のZnSn酸化物における酸素（O）の成分比 z について、 $z = 2.1 \sim 3.8$ とすることが好ましい。

[0020] ここで、酸素欠損状態の増加が促進されたことを表す欠損係数を α とすると、酸素欠損状態が増加した $ZnSn$ 酸化物の化学式： $Zn_xSn_yO_z$ における酸素の成分比 z は、 $z = x + 2y - \alpha(x + 2y)$ と表せる。 ZnO 粉末と SnO_2 粉末とを、 $x + y = 2$ の条件が満たされるように配合し、これらの混合体を熱処理することにより、この混合体における欠損係数 α が調整され、酸素の成分比が変化する。この欠損係数 α が調整された混合体を、非酸化性雰囲気の下でホットプレスすれば、酸素欠損状態が増加した $ZnSn$ 酸化物からなる焼結体を得ることができる。なお、欠損係数 $\alpha = 0.002 \sim 0.03$ の範囲として、酸素の成分比 $z = 2.1 \sim 3.8$ を達成した。

[0021] 本実施形態のスパッタリングターゲットでは、欠損係数 $\alpha = 0.002 \sim 0.03$ の範囲とする。欠損係数 α が 0.03 を超えると、組織中の酸化錫(SnO_2)の一部が還元し、金属錫(Sn)が溶出する可能性がある。この Sn が溶出していると、製造時に炉内に Sn が付着し、炉へのダメージとなるだけでなく、炉内の清掃による生産性の低下をもたらされ、さらには溶出した分の Sn によりスパッタリングターゲットの組成がバラつくことが問題となる。一方、欠損係数 α が、 0.002 未満であると、ターゲット比抵抗が低下しないため、DCスパッタリングを行うことが難しくなる。そこで、本実施形態では、欠損係数 α を 0.002 以上 0.03 以下の範囲内としている。なお、欠損係数 α を 0.008 以上 0.02 以下とすることがより好ましいが、これに限定されない。

また、酸素の成分比 z が 2.1 未満であると、 ZnO 粉末の比率が高くなりすぎて成膜速度が低下するおそれがある。一方、酸素の成分比 z が 3.8 を超えると、 SnO_2 粉末の比率が高くなりすぎて比抵抗の上昇、異常放電の増加、スパッタ時の割れ等が発生しやすくなるおそれがある。そこで、本実施形態では、酸素の成分比 z を 2.1 以上 3.8 以下の範囲内としている。なお、酸素の成分比 z を 2.7 以上 3.6 以下とすることがより好ましいが、これに限定されない。

[0022] さらに、本実施形態のスパッタリングターゲットでは、前記焼結体の厚さ

方向における比抵抗の平均に対するバラつきを50%以下とした。この様に限定した理由は、このバラつきが50%を超えると、安定したDCスパッタリングを行えなくなり、均一な成膜が得られなくなるためである。ターゲット厚さ方向における比抵抗のバラつきを少なくしたことにより、ターゲット寿命まで、DCスパッタリングを安定化できるとともに、均一な成膜を図れる。さらに、スパッタリング時におけるターゲット割れを抑制することができる。なお、前記焼結体の厚さ方向における比抵抗の平均に対するバラつきを30%以下とすることがより好ましい。

[0023] ここで、本実施形態のスパッタリングターゲットにおいて、密度比を90%以上とした場合には、スパッタ時に割れが発生しにくく、成膜速度を向上させることが可能となる。なお、この作用効果を確実に奏功せしめるためには、密度比を95%以上とすることが好ましい。

[0024] また、本実施形態のスパッタリングターゲットにおいて、抗折強度を100N/mm²以上とした場合には、やはり、スパッタ時に割れが発生しにくく、成膜速度を向上させることが可能となる。なお、この作用効果を確実に奏功せしめるためには、抗折強度を130N/mm²以上とすることが好ましい。

[0025] さらに、本実施形態のスパッタリングターゲットにおいて、比抵抗を1Ω・cm以下とした場合には、DCスパッタリングを安定して行うことができ、成膜速度を向上させることが可能となる。なお、この作用効果を確実に奏功せしめるためには、比抵抗を0.1Ω・cm以下とすることが好ましい。

[0026] また、本実施形態の製造方法は、DCスパッタリングが可能であって、半導体膜や金属薄膜用保護膜などの成膜に適したターゲット比抵抗が得られるとともに、しかも、ターゲット厚さ方向に係る比抵抗のバラつきを少なくしたZTOスパッタリングターゲットを得ることを目的としている。そして本実施形態の製造方法は、所定量の酸化亜鉛（ZnO）粉末及び酸化錫（SnO₂）粉末の混合体を、乾燥して造粒後、還元性雰囲気中で加熱を行う熱処理工程と、熱処理された前記混合体を非酸化性雰囲気中で加圧焼結して焼結体

を得る焼結工程と、を有しており、前記熱処理工程において、 ZnO の酸素欠損状態が増加される。なお、酸素欠損状態を表す欠損係数 α については、前記熱処理工程における還元処理の温度と処理時間により変化し、温度が高いほど、また、時間が長いほど大きくなる。

[0027] 前記熱処理工程では、化学式： $Zn_xSn_yO_z$ の組成における $x+y=2$ の条件を満たすように、 ZnO 粉末と SnO_2 粉末とを配合して、湿式ボールミル又はビーズミルにて混合して得た混合体を、乾燥し、造粒した後、カーボン坩堝に投入し、真空中にて熱処理が行われる。この熱処理により、酸素欠損が促進され、酸素（O）の欠損係数 $\alpha=0.002\sim0.03$ の範囲を実現することができる。次の焼結工程では、得られた混合体を、 $800\sim980^\circ\text{C}$ 、 $2\sim9$ 時間、 $9.8\sim49\text{MPa}$ （ $100\sim500\text{kgf}/\text{cm}^2$ ）の条件、具体的には、例えば、 900°C 、3時間、 29.4MPa （ $300\text{kgf}/\text{cm}^2$ ）の条件で加圧焼結して、 $ZnSn$ 酸化物（ZTO）焼結体が得られる。この焼結工程で得られる焼結体には、焼結後においても、厚さ方向の全域で、酸素欠損状態が残存したままとなっている。そして、焼結体を自然冷却して、炉から取り出し、その焼結体を機械加工し、バックングプレートに接着して、ZTOスパッタリングターゲットが作製される。その結果、ターゲット厚さ方向における比抵抗のバラつきを少なくすることができ、ターゲット寿命まで、DCスパッタリングを安定的に行うことができる。

[0028] なお、以上の説明では、熱処理工程と焼結工程とを別々の加熱炉を用いて製造する場合について説明したが、同一の加熱炉を用いて、熱処理工程と焼結工程とを連続して行うこともできる。例えば、カーボン製のモールドに、造粒後の粉末を充填し、真空中で 900°C まで加熱した後、そのまま、 29.4MPa （ $300\text{kgf}/\text{cm}^2$ ）のプレス圧を、3時間かけて、ホットプレスによる焼結を行うようにしても良い。ここでは、プレス圧を掛ける前段階の加熱により、酸素欠損状態の増加が促進され、この酸素欠損状態が増加したところで、焼結が進むことになるので、焼結後においても、厚さ方向の全域で、酸素欠損状態が残存したままとなっており、別々の加熱炉を用いた

場合と同様の焼結体が得られる。

[0029] 次に、この発明の実施形態に係るスパッタリングターゲット及びその製造方法について、以下に、実施例により具体的に説明する。

[0030] [実施例]

先ず、純度4Nで平均粒径： $D_{50}=1.0\mu\text{m}$ の酸化亜鉛（ ZnO ）粉末、純度4Nで平均粒径： $D_{50}=15\mu\text{m}$ の酸化錫（ SnO_2 ）粉末を用意した。これらの各粉末を、表1に示される組成になるように、秤量した。この秤量した各原料粉末とその3倍量（重量比）のジルコニアボール（直径5mmと10mmを同重量）とをポリ容器に入れ、ボールミル装置にて、24時間、湿式混合し、混合粉末を得た。なお、この際の溶媒に、例えば、アルコールを用いる。なお、上述のジルコニアボールの代わりにジルコニアビーズ（直径0.5mm）を用いて、ビーズミル装置によって混合し、混合粉末を得てもよい。

[0031] このボールミル混合（又はビーズミル混合）で得られたスラリーを、乾燥後、造粒し、加熱炉に装入した。ここで、加熱を開始し、熱処理工程に移行した。この熱処理工程では、真空中で、800℃まで昇温され、酸素欠損状態の増加が促進される。次いで、加熱炉の温度をさらに上昇させて、焼結工程に移行した。実施例1～7では、温度900℃で、29.4MPa（300kgf/cm²）のプレス圧を、3時間かけて、ホットプレスによる焼結を行った。実施例8では、温度930℃で、34.3MPa（350kgf/cm²）のプレス圧を、3時間かけて、ホットプレスによる焼結を行った。実施例9では、温度900℃で、34.3MPa（350kgf/cm²）のプレス圧を、3時間かけて、ホットプレスによる焼結を行った。実施例10では、温度850℃で、29.4MPa（300kgf/cm²）のプレス圧を、3時間かけて、ホットプレスによる焼結を行った。なお、焼結工程は真空中で行った。

焼結工程を終了して、得られた焼結体を加熱炉から取り出し、その焼結体を機械加工して、直径125mmを有する実施例1～10のZTOスパッタ

リングターゲットを作製した。

[0032] [比較例]

上記実施例のZTOスパッタリングターゲットと比較するため、表1に示される比較例1～4のZTOスパッタリングターゲットを用意した。ホットプレスの条件は実施例1と同様とした。比較例1～4のいずれも、各実施例の場合と同様に、ZnO粉末とSnO₂粉末との混合により混合粉末を得たが、比較例1では、SnO₂粉末が多く配合され、酸素の成分比zが3.8を超えた。比較例2では、ZnO粉末が多く配合され、酸素の成分比zが2.1未満であった。また、比較例3、4では、ZnO粉末とSnO₂粉末との配合は、実施例3、6～10と同様であったが、比較例3、4のいずれも、酸素欠損状態を示す欠損係数αが、本実施形態の範囲を逸脱していた。

[0033] <欠損係数α>

ここで、得られた実施例及び比較例のZTOスパッタリングターゲットを構成するZnSn酸化物の欠損係数αを以下の手順で算出した。

(手順1) ターゲットを粉砕して得られたZnSn酸化物粉を、100℃で1時間加熱して乾燥した。

(手順2) 乾燥後のZnSn酸化物粉1g秤量し、予め熱処理し恒量されるつぼに入れた。ここで、乾燥後のZnSn酸化物粉の重量をa、るつぼの重量をbとする。

(手順3) 電気炉にて、800℃、2時間の加熱を行い、デシケータ内で30～60分間放冷した後、精秤した。これを恒量に達するまで繰り返した。熱処理後のZnSn酸化物粉とるつぼの重量をcとする。

(手順4) 以下の計算式に従い、酸素欠損係数αを算出した。なお、酸素の原子量を[O]、Znの原子量を[Zn]、Snの原子量を[Sn]とする。

[0034] [数1]

$$(c - b - a) / (c - b) = \frac{[O] \times \alpha (x + 2y)}{[Zn] \times x + [Sn] \times y + [O] \times (x + 2y)}$$

[0035] 手順1～手順4を3回繰り返して行い、得られた欠損係数 α の平均値を表1に示す。

[0036] [表1]

	Zn _x Sn _y O _z 組成			
	x	y	z	欠損係数 α
実施例1	0.2	1.8	3.793	0.01
実施例2	0.4	1.6	3.594	0.01
実施例3	1	1	2.994	0.01
実施例4	1.6	0.4	2.395	0.01
実施例5	1.8	0.2	2.195	0.01
実施例6	1	1	2.999	0.002
実施例7	1	1	2.982	0.03
実施例8	1	1	2.994	0.01
実施例9	1	1	2.994	0.01
実施例10	1	1	2.994	0.01
比較例1	0.1	1.9	3.893	0.01
比較例2	1.9	0.1	2.095	0.01
比較例3	1	1	2.999を超える	0.001未満
比較例4	1	1	2.976	0.04

[0037] <比抵抗の測定>

得られた実施例及び比較例のZTOスパッタリングターゲットについて、抵抗測定装置により、比抵抗を測定した。

ここで、直径125mm×厚さ10mmのZTOスパッタリングターゲットを前述の製造方法で作製し、エロージョン深さ方向（ターゲットの厚さ方向）に、表面（0mm）から、2mm、5mmまで削り、そこでの比抵抗を測定した。また、厚さ方向の比抵抗のバラつきを、変動係数の百分率で表した。なお、変動係数はターゲット厚さ方向における比抵抗の標準偏差をターゲット厚さ方向比抵抗の平均値で除して求めた。

[0038] なお、実施例及び比較例のZTOスパッタリングターゲットの表面（0 mm）と、表面（0 mm）から、2 mm、5 mmの位置において、図1に示したターゲットスパッタ面内の5箇所（A～E）の測定点について、比抵抗を測定した。測定された面内の比抵抗の平均値を、表2に示した。なお、測定点A～Eは、スパッタ面の中心を原点とするXY座標上において、A（X=0 mm, Y=5.5 mm）、B（X=-5.5 mm, Y=0 mm）、C（X=0 mm, Y=0 mm）、D（X=5.5 mm, Y=0 mm）、E（X=0 mm, Y=-5.5 mm）とした。

この測定においては、抵抗測定装置として、三菱化学株式会社製の低抵抗率計（L o r e s t a - G P）を用い、四探針法で、比抵抗（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）を測定した。測定時の温度は $23 \pm 5^\circ\text{C}$ 、湿度は $50 \pm 20\%$ であった。

[0039] <密度比>

得られた実施例及び比較例のZTOスパッタリングターゲットについて密度比を求めた。

焼結体を所定寸法に機械加工した後、重量を測定して嵩密度を求めた後、理論密度 ρ_{fn} で割ることで、密度比を算出した。なお、理論密度 ρ_{fn} は、原料の重量に基づいて以下の式によって算出した。なお、 SnO_2 の密度を ρ_1 、 SnO_2 の質量%を C_1 、 ZnO の密度を ρ_2 、 ZnO の質量%を C_2 とする。

[0040] [数2]

$$\rho_{fn} = \frac{1}{\left(\frac{C_1/100}{\rho_1} + \frac{C_2/100}{\rho_2} \right)}$$

[0041] <抗折強度>

表1に示した実施例及び比較例のZTOスパッタリングターゲットと同様の方法によって、それぞれの組成に対応する試験片（3 mm×4 mm×3.5

mm) を作製し、島津製作所製オートグラフ A G-X を用いて、押し込み速度 0.5 mm/min で応力曲線を測定し、弾性領域の最大点応力を求め、これを抗折強度とした。

[0042] [表2]

	ターゲット厚さ方向比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)			厚さ方向 比抵抗 バラつき (%)	密度比 (%)	抗折強度 (N/mm ²)
	削り込み量 0mm	削り込み量 2mm	削り込み量 5mm			
実施例1	0.19	0.35	0.18	32	90	101
実施例2	0.15	0.25	0.19	21	93	103
実施例3	0.11	0.15	0.08	25	92	123
実施例4	0.18	0.22	0.25	13	92	110
実施例5	0.08	0.02	0.09	49	94	112
実施例6	0.75	0.63	0.52	15	93	128
実施例7	0.04	0.08	0.05	30	93	126
実施例8	0.04	0.03	0.05	20	97	141
実施例9	0.05	0.06	0.08	20	95	130
実施例10	0.06	0.07	0.11	27	87	89
比較例1	1.5	3.2	2.1	31	92	103
比較例2	0.05	0.04	0.09	36	88	105
比較例3	測定範囲外	測定範囲外	測定範囲外	—	93	110
比較例4	0.03	0.05	0.05	22	94	87

[0043] 次に、得られた実施例及び比較例の ZTO スパッタリングターゲットについて、スパッタリング時の異常放電発生回数、成膜速度及びスパッタリング時のターゲット割れの有無を測定した。

[0044] <異常放電回数>

得られた実施例及び比較例の ZTO スパッタリングターゲットについて、スパッタリング時の異常放電発生回数を以下の手順で測定した。

実施例及び比較例の ZTO スパッタリングターゲットを用いて、以下の成膜条件により、成膜試験を行った。

・電源：DC800W/DC1200Wの2条件

- ・全圧：0.4 Pa
- ・スパッタリングガス：Ar = 28.5 sccm、O₂ = 1.5 sccm
- ・ターゲット基板（TS）距離：70 mm

上記成膜条件において1時間のスパッタリングを行い、マイクロ・アーク異常放電の発生回数をスパッタ電源装置に付属したアーキングカウンターにて自動的に測定した。この測定結果を表3に示す。

[0045] ＜成膜速度の測定＞

成膜速度の測定は、上述の成膜条件において100秒間スパッタリングを行い、マス킹を施したガラス基板にターゲット材を堆積させ、マス킹を取り除いた後に出来た段差の高さを、段差計を用いて測定し、成膜速度を算出した。その測定結果を表3に示した。

[0046] ＜ターゲット割れの観測＞

上述の異常放電の発生回数を測定した後に、ターゲット表面を目視にて観察し、割れの有無を確認した。その観測結果を表3に示した。表3では、ターゲット割れが確認された場合を「有り」と、そして、ターゲット割れが確認されなかった場合を「無し」とそれぞれ表示した。

[0047]

[表3]

	DC800W			DC1200W		
	異常放電 発生回数 (回)	スパッタ時 ターゲッ 割れ	成膜速度 (nm/sec)	異常放電 発生回数 (回)	スパッタ時 ターゲッ 割れ	成膜速度 (nm/sec)
実施例1	35	無し	4.8	42	有り	6.6
実施例2	20	無し	4.3	25	有り	6.4
実施例3	0	無し	4.1	2	有り	6.2
実施例4	2	無し	3.5	5	有り	4.9
実施例5	1	無し	2.6	3	有り	3.6
実施例6	2	無し	3.8	2	有り	5.4
実施例7	1	無し	4.4	5	有り	6.2
実施例8	1	無し	4.2	1	無し	6.3
実施例9	1	無し	4.2	2	無し	6.3
実施例10	154	無し	4.0	389	有り	5.8
比較例1	5489	有り	異常放電 により 測定不能	9345	有り	異常放電 により 測定不能
比較例2	2	無し	2.0	45	有り	2.8
比較例3	DCスパッタ不可			DCスパッタ不可		
比較例4	Snの溶け出しにより評価不能			Snの溶け出しにより評価不能		

[0048] 以上の各表に示された結果によれば、実施例のZTOスパッタリングター

ゲットのいずれにおいても、欠損係数 α が0.002～0.03の範囲内にあり、ターゲット厚さ方向の全体に亘って、低抵抗化を図ることができ、ターゲット厚さ方向のバラつきが少ないことが分かった。さらに、このような実施例のZTOスパッタリングターゲットを用いたスパッタリングにおいても、異常放電の発生を大幅に低減でき、しかも、DC800Wの条件下ではターゲット割れは確認されなかった。従って、ターゲット厚さ方向の全域で、ターゲット比抵抗を低くできたので、常に安定したDCスパッタリングが可能となり、成膜速度も向上しつつ、均一な膜を形成できた。

[0049] なお、密度比が87%、抗折強度が89N/mm²とされた実施例10では、DC800Wの条件下ではターゲット割れが確認されなかったが、DC1200Wの条件下ではターゲット割れが認められた。また、異常放電回数が若干多くなっている。

これに対して、密度比が97%、抗折強度が141N/mm²とされた実施例8、及び、密度比が95%、抗折強度が130N/mm²とされた実施例9においては、DC1200Wの条件下においてもターゲット割れが確認されず、異常放電発生回数も抑えられていることが確認された。

[0050] 一方、比較例のZTOスパッタリングターゲットのいずれも、実施例と同様に、ZnO粉末とSnO₂粉末との混合により混合粉末を得た。比較例1では、SnO₂粉末が多く配合されており、酸素の成分比 z が3.8を超えているため、比抵抗が高く、異常放電回数も多く、しかも、スパッタリング時に割れが確認されたので、成膜を行えなかった。比較例2では、ZnO粉末が多く配合されており、酸素の成分比 z が2.1未満であるため、成膜速度が向上しなかった。比較例3、4では、酸素欠損状態を示す欠損係数 α が、0.002～0.03の範囲を逸脱し、比較例3では、欠損係数 α が小さすぎるため、導電性が小さく、ターゲット厚さ方向の比抵抗が測定範囲外と高すぎて、DCスパッタリングを実施できず、比較例4では、欠損係数 α が高すぎるため、スパッタリングターゲット内において、金属(Sn)の溶出があり、スパッタリングを実施できなかった。

[0051] 以上のように、本発明によれば、ZTOスパッタリングターゲットの厚さ方向の全域で、比抵抗が低下し、且つ、比抵抗のバラつきも低減できる。このような効果は、そのターゲット形状が、平坦（平板状）であっても、また、円筒であっても同様である。なお、本発明の熱処理工程ではカーボン坩堝を用いて真空中で行うことで還元性の雰囲気に行っているが、CO、SO₂、H₂等の還元性ガスを用いても良い。また、実施例、比較例における焼結工程は真空中で行っているが非酸化性雰囲気であれば同様の効果が得られる。

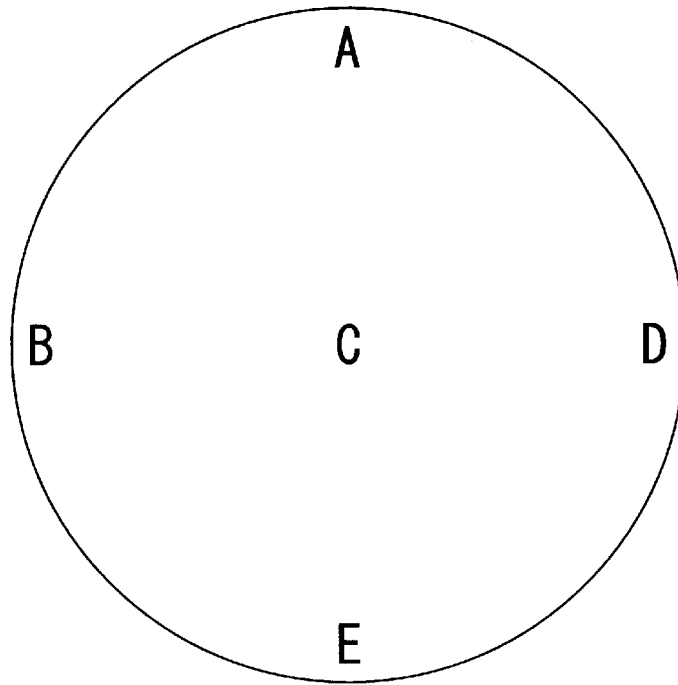
産業上の利用可能性

[0052] 本発明のスパッタリングターゲットによれば、半導体膜や金属薄膜用保護膜などを、直流（DC）スパッタリングでターゲットの寿命まで安定して成膜することが可能である。また、本発明のスパッタリングターゲットの製造方法によれば、半導体膜や金属薄膜用保護膜などを、直流（DC）スパッタリングでターゲットの寿命まで安定して成膜することが可能なスパッタリングターゲットを製造することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 化学式： $Zn_xSn_yO_z$ （ただし、 $x + y = 2$ 、且つ、 $z = x + 2y - \alpha(x + 2y)$ ）の組成を有し、欠損係数 $\alpha = 0.002 \sim 0.03$ 及び酸素の成分比 $z = 2.1 \sim 3.8$ の条件を満たす $ZnSn$ 酸化物からなる焼結体であって、
前記焼結体の厚さ方向における比抵抗の平均に対するバラつきが50%以下であるスパッタリングターゲット。
- [請求項2] 密度比が90%以上とされている請求項1に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項3] 抗折強度が 100 N/mm^2 以上とされている請求項1又は請求項2に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項4] 比抵抗が $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とされている請求項1から請求項3のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項5] 請求項1から請求項4のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲットを製造する方法であって、
所定量の酸化亜鉛粉末及び酸化錫粉末の混合体を、乾燥して造粒後、還元性雰囲気中で加熱を行う熱処理工程と、
熱処理された前記混合体を非酸化性雰囲気中で加圧焼結して焼結体を得る焼結工程と、を有し、
前記熱処理工程において、酸素欠損状態が増加されるスパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項6] 前記熱処理工程と前記焼結工程は、加熱炉内において連続して行われる請求項5に記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/34(2006.01)i, C04B35/453(2006.01)i, C04B35/457(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)

C23C14/34, C04B35/453, C04B35/457

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-070410 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 02 April 2010 (02.04.2010), paragraphs [0024], [0034] to [0040] (Family: none)	1-6
Y	JP 2007-238375 A (Tosoh Corp.), 20 September 2007 (20.09.2007), paragraphs [0004], [0010] to [0019], [0032] (Family: none)	1-6
Y	JP 2000-064035 A (TDK Corp.), 29 February 2000 (29.02.2000), paragraphs [0019], [0020], [0032] to [0034] (Family: none)	1-6

☒ 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
21 October, 2014 (21.10.14)

Date of mailing of the international search report
04 November, 2014 (04.11.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070572

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-277075 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 25 October 2007 (25.10.2007), paragraphs [0029] to [0044] & US 2007/0215456 A1 & EP 1835511 A2 & CN 101038796 A & TW 001402862 B & KR 10-2007-0093840 A	1-6
A	JP 2012-066968 A (Kobelco Research Institute, Inc.), 05 April 2012 (05.04.2012), paragraphs [0018], [0027], [0085] to [0088] & WO 2012/039351 A1 & TW 201229273 A	1-6
A	JP 2012-148937 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 August 2012 (09.08.2012), paragraphs [0036] to [0049] (Family: none)	1-6

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, C04B35/453(2006.01)i, C04B35/457(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（I P C））

Int.Cl. C23C14/34, C04B35/453, C04B35/457

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

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
Y	JP 2010-070410 A（出光興産株式会社）2010.04.02, 段落【0024】, 【0034】－【0040】（ファミリーなし）	1-6
Y	JP 2007-238375 A（東ソー株式会社）2007.09.20, 段落【0004】, 【0010】－【0019】, 【0032】（ファミリーなし）	1-6
Y	JP 2000-064035 A（ティーディーケイ株式会社）2000.02.29, 段落【0019】, 【0020】, 【0032】－【0034】（ファミリーなし）	1-6

☒ 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

2 1 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 1 1 . 2 0 1 4

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）

萩原 周治

4 G

9 8 3 5

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 請求項の番号
A	JP 2007-277075 A (住友金属鉱山株式会社) 2007. 10. 25, 段落【0029】－【0044】 & US 2007/0215456 A1 & EP 1835511 A2 & CN 101038796 A & TW 00I402862 B & KR 10-2007-0093840 A	1-6
A	JP 2012-066968 A (株式会社コベルコ科研) 2012. 04. 05, 段落【0018】, 【0027】, 【0085】－【0088】 & W0 2012/039351 A1 & TW 201229273 A	1-6
A	JP 2012-148937 A (住友化学株式会社) 2012. 08. 09, 段落【0036】－【0049】 (ファミリーなし)	1-6