

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4611198号  
(P4611198)

(45) 発行日 平成23年1月12日(2011.1.12)

(24) 登録日 平成22年10月22日(2010.10.22)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>C 23 C</b>	<b>14/34</b>	<b>(2006.01)</b>	C 23 C	14/34	A
<b>C 23 C</b>	<b>14/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C 23 C	14/08	K
<b>G 11 B</b>	<b>7/254</b>	<b>(2006.01)</b>	G 11 B	7/24	5 3 4 K
<b>G 11 B</b>	<b>7/257</b>	<b>(2006.01)</b>	G 11 B	7/24	5 3 5 G
<b>G 11 B</b>	<b>7/24</b>	<b>(2006.01)</b>	G 11 B	7/26	5 3 1

請求項の数 4 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-502990 (P2005-502990)
(86) (22) 出願日	平成16年2月3日(2004.2.3)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2004/001051
(87) 国際公開番号	W02004/079038
(87) 国際公開日	平成16年9月16日(2004.9.16)
審査請求日	平成17年9月2日(2005.9.2)
(31) 優先権主張番号	特願2003-56884 (P2003-56884)
(32) 優先日	平成15年3月4日(2003.3.4)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)

前置審査

(73) 特許権者	502362758
J X 日鉱日石金属株式会社	
東京都千代田区大手町二丁目6番3号	
(74) 代理人	100093296
弁理士 小越 勇	
(72) 発明者	細野 秀雄
神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東	
京工業大学	応用
セラミックス研究所内	
(72) 発明者	植田 和茂
神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東	
京工業大学	応用
セラミックス研究所内	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光情報記録媒体用の非晶質性保護膜を形成するためのスパッタリングターゲット、光情報記録媒体用の非晶質性保護膜及びその製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アニール処理( $600^{\circ}\text{C} \times 30\text{ min}$ 、Ar フロー)後の XRD 測定における  $2 = 20 \sim 60^{\circ}$  の範囲の未成膜ガラス基板に対する最大ピーク強度比が  $1.0 \sim 1.6$  である光情報記録媒体用の非晶質性保護膜を形成するためのスパッタリングターゲットであつて、A はインジウム、B はインジウム以外の 3 値以上の陽性元素であり、その価数を其々  $\text{K}_a$ 、 $\text{K}_b$  としたとき、 $\text{A}_x \text{B}_y \text{O}_{(\text{K}_a x + \text{K}_b y)/2} (\text{ZnO})_m$ 、 $\frac{4}{m} = 9$ 、 $X = m$ 、 $0 < Y \leq 0.9$ 、 $X + Y = 2$  を満たす酸化亜鉛を主成分とした化合物からなり、相対密度が 90% 以上、ターゲット内における亜鉛以外の、陽性元素のばらつきの範囲が 0.5% 以内、ターゲット内における密度のばらつきの範囲が 3% 以内であることを特徴とする光情報記録媒体用の非晶質性保護膜を形成するためのスパッタリングターゲット。

## 【請求項 2】

請求項 1 記載の光情報記録媒体用の非晶質性保護膜を形成するためのスパッタリング用ターゲットを使用して形成されたアニール処理( $600^{\circ}\text{C} \times 30\text{ min}$ 、Ar フロー)後の XRD 測定における  $2 = 20 \sim 60^{\circ}$  の範囲の未成膜ガラス基板に対する最大ピーク強度比が  $1.0 \sim 1.6$  である光情報記録媒体用の非晶質性保護膜。

## 【請求項 3】

反射層或いは記録層と隣接して使用されることを特徴とする請求項 2 記載の光情報記録媒体用の非晶質性保護膜。

## 【請求項 4】

請求項 1 記載の光情報記録媒体用の非晶質性保護膜を形成するためのスパッタリング用ターゲットを使用して直流スパッタでアニール処理 (600 °C × 30 min, Ar フロー) 後の XRD 測定における  $\theta = 20 \sim 60$  ° の範囲の未成膜ガラス基板に対する最大ピーク強度比が 1.0 ~ 1.6 である非晶質性保護膜を形成することを特徴とする光情報記録媒体用の非晶質性保護膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スパッタリングによって膜を形成する際に、直流 (DC) スパッタリングが可能であり、スパッタ時のアーキングが少なく、これに起因して発生するパーティクル (発塵) やノジュールを低減でき、且つ高密度で品質のばらつきが少なく量産性を向上させることのできる、光情報記録媒体用の非晶質性保護膜を形成するためのスパッタリングターゲット、該ターゲットを用いて得られた光情報記録媒体用薄膜 (特に保護膜としての使用) 及びその製造方法に関する。 10

【背景技術】

【0002】

近年、磁気ヘッドを必要とせずに読み書き可能な高密度光情報記録媒体である高密度記録光ディスク技術が開発され、急速に関心が高まっている。この光ディスクは ROM (read-only) 型、R (write-once) 型、RW (rewritable) 型の 3 種類に分けられるが、特に RW 型で使用されている相変化方式が注目されている。 20 この相変化型光ディスクを用いた記録原理を以下に簡単に説明する。

【0003】

相変化型光ディスクは、基板上の記録薄膜をレーザー光の照射によって加熱昇温させ、その記録薄膜の構造に結晶学的な相変化 (アモルファス → 結晶) を起こさせて、情報の記録・再生を行うものであり、より具体的にはその相間の光学定数の変化に起因する反射率の変化を検出して情報の再生を行うものである。

上記の相変化は数百 nm ~ 数 μm 程度の径に絞ったレーザー光の照射によって行なわれる。この場合、例えば 1 μm のレーザービームが 10 m/s の線速度で通過するとき、光ディスクのある点に光が照射される時間は 100 ns であり、この時間内で上記相変化と反射率の検出を行う必要がある。 30

【0004】

また、上記結晶学的な相変化すなわちアモルファスと結晶との相変化を実現する上で、記録層だけでなく周辺の誘電体保護層やアルミニウム合金の反射膜にも加熱と急冷が繰返されることになる。

このようなことから相変化光ディスクは、Ge - Sb - Te 系等の記録薄膜層の両側を硫化亜鉛 - ケイ酸化物 (ZnS · SiO<sub>2</sub>) 系の高融点誘電体の保護層で挟み、さらにアルミニウム合金反射膜を設けた四層構造となっている。

【0005】

このなかで反射層と保護層は、記録層のアモルファス部と結晶部との吸収を増大させ反射率の差が大きい光学的機能が要求されるほか、記録薄膜の耐湿性や熱による変形の防止機能、さらには記録の際の熱的条件制御という機能が要求される (非特許文献 1 参照)。 40

このように、高融点誘電体の保護層は昇温と冷却による熱の繰返しストレスに対して耐性をもち、さらにこれらの熱影響が反射膜や他の箇所に影響を及ぼさないようにし、かつそれ自体も薄く、低反射率でかつ変質しない強靭さが必要である。この意味において誘電体保護層は重要な役割を有する。

【0006】

上記誘電体保護層は、通常スパッタリング法によって形成されている。このスパッタリング法は正の電極と負の電極とからなる基板とターゲットとを対向させ、不活性ガス雰囲気下でこれらの間に高電圧を印加して電場を発生させるものであり、この時電離した電子と不活性ガスが衝突してプラズマが形成され、このプラズマ中の陽イオンがターゲット ( 50

負の電極) 表面に衝突してターゲット構成原子を叩きだし、この飛び出した原子が対向する基板表面に付着して膜が形成されるという原理を用いたものである。

#### 【0007】

従来、主として書き換え型の光情報記録媒体の保護層に一般的に使用されている  $ZnS - SiO_2$  は、光学特性、熱特性、記録層との密着性等において、優れた特性を有するということから広く使用されている。しかし、書き換え型の DVD は、レーザー波長の短波長化に加え、書き換え回数の増加、大容量化、高速記録化が強く求められており、従来の  $ZnS - SiO_2$  では特性が不十分となりつつある。

#### 【0008】

光情報記録媒体の書き換え回数等が劣化する原因の一つとして、 $ZnS - SiO_2$  に挟まれるように配置された記録層材への  $ZnS - SiO_2$  からの硫黄成分の拡散が挙げられる。また、大容量、高速記録化のため高反射率で高熱伝導特性を有する純 Ag 又は Ag 合金が反射層材料として使用されるようになった。

この反射層も保護層材である  $ZnS - SiO_2$  と接するように配置されているが、 $ZnS - SiO_2$  からの硫黄成分の拡散により、純 Ag 又は Ag 合金反射層材料が腐食劣化して、光情報記録媒体の反射率等への特性劣化を引き起こす要因となっていた。

#### 【0009】

また、これらの硫黄成分拡散防止のため、反射層と保護層、記録層と保護層の間に、窒化物や炭化物を主成分とした中間層を設けた構成にしているが、積層数増加によるスループット低下及びコスト増加が問題となっていた。

上記の問題を解決するために、保護層材  $ZnS - SiO_2$  と同特性で、 $ZnS$  を含まない材料が求められている。また、 $SiO_2$  は、成膜率の低下や異常放電も生じ易いことから、添加しない方が望ましい。

このようなことから、 $ZnS$  と  $SiO_2$  を含まない  $ZnO$  ベースのホモロガス化合物を主成分とする材料の適用が考えられた(非特許文献 2 参照)。

#### 【0010】

このホモロガス化合物は複雑な層状構造をとるため、成膜時の非晶質性を安定に保つという特徴があり、その点で、 $SiO_2$  添加と同等の効果を有する。また使用波長領域において透明であり、屈折率も  $ZnS - SiO_2$  に近いという特性を持つ。

このように、保護層材  $ZnS - SiO_2$  を酸化物系の主成分の材料へと置き換えることで硫黄成分の影響の低減又はそれを消失させることにより、光情報記録媒体の特性改善及び生産性向上が期待された。

#### 【0011】

一般に、ホモロガス化合物を主成分とする材料を透明導電性材料として使用する例として、例えば亜鉛 - インジウム系酸化物ターゲットをレーザーアブレーションにより形成する方法(特許文献 1 参照)、導電性と特に青色光透過性が良好であるとする非晶質性酸化物を含む透明導電体膜の例(特許文献 2 参照)、In と Zn と主成分とし、 $In_2O_3$  ( $ZnO_2$ ) $m$  ( $m = 2 \sim 20$ ) であり、In と Zn ( $In / (In + Zn)$ ) の原子比が 0.2 ~ 0.85 である耐湿性膜形成用ターゲットの例(特許文献 3 参照)がある。

#### 【0012】

しかし、上記の透明導電膜を形成する材料は、必ずしも光情報記録媒体用薄膜(特に保護膜としての使用)には十分とは言えず、また  $ZnO$  をベースとするホモロガス化合物は、バルク密度が上がり難く低密度の焼結体ターゲットしか得られないという問題があった。

このような低密度のターゲットは、スパッタリングによって膜を形成する際に、アーリングを発生し易く、それが起因となってスパッタ時に発生するパーティクル(発塵)やノジュールが発生し、成膜の均一性及び品質が低下するだけでなく、生産性も劣るという問題があった。

#### 【先行技術文献】

#### 【非特許文献】

10

20

30

40

50

## 【0013】

【非特許文献1】雑誌「光学」26巻1号頁9~15参照

【非特許文献2】技術誌「固体物理」李春飛他3名著、Vol.35、No.1、2000、23~32頁「ホモロガス化合物 $\text{RMO}_3(\text{ZnO})_m$ (R=In, Fe; M=In, Fe, Ga, Al; m=自然数)の変調構造の電子顕微鏡観察」

## 【特許文献】

## 【0014】

【特許文献1】特開2000-26119号公報

【特許文献2】特開2000-44236号公報

【特許文献3】特許第2695605号公報

10

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0015】

本発明は、 $\text{ZnS}$ と $\text{SiO}_2$ を含まない $\text{ZnO}$ ベースのスパッタリングターゲットであり、スパッタリングによって膜を形成する際に、基板への加熱等の影響を少なくし、高速成膜ができ、膜厚を薄く調整でき、またスパッタ時に発生するパーティクル(発塵)やノジュールを低減し、品質のばらつきが少なく量産性を向上させることができ、かつ結晶粒が微細であり80%以上、特に90%以上の高密度を備えたスパッタリングターゲット、特に保護膜としての使用に最適である光情報記録媒体用薄膜及びその製造方法を得ることを目的とする。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0016】

上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、酸化亜鉛を主成分とした化合物の成分調整を行い、かつ密度を高めることにより、保護膜としての特性も損なわず、さらにスパッタ時に発生するパーティクルやノジュールを低減でき、膜厚均一性も向上できるとの知見を得た。

## 【0017】

本発明はこの知見に基づき、

1. アニール処理( $600^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 、Arフロー)後のXRD測定における $2 = 20 \sim 60^{\circ}$ の範囲の未成膜ガラス基板に対する最大ピーク強度比が $1.0 \sim 1.6$ である光情報記録媒体用の非晶質性保護膜を形成するためのスパッタリングターゲットであって、Aはインジウム、Bはインジウム以外の3価以上の陽性元素であり、その価数を日々K<sub>a</sub>、K<sub>b</sub>としたとき、 $A_x B_y O_{(K_a x + K_b y)/2} (\text{ZnO})_m$ 、 $\frac{4}{X m} \leq 9$ 、 $0 < Y \leq 0.9$ 、 $X + Y = 2$ を満たす酸化亜鉛を主成分とした化合物からなり、相対密度が90%以上、ターゲット内における亜鉛以外の、陽性元素のばらつきの範囲が0.5%以内、ターゲット内における密度のばらつきの範囲が3%以内であることを特徴とする光情報記録媒体用の非晶質性保護膜を形成するためのスパッタリングターゲット、を提供する。

30

## 【0018】

本発明はまた、

2. 上記1記載の光情報記録媒体用の非晶質性保護膜を形成するためのスパッタリング用ターゲットを使用して形成されたアニール処理( $600^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 、Arフロー)後のXRD測定における $2 = 20 \sim 60^{\circ}$ の範囲の未成膜ガラス基板に対する最大ピーク強度比が $1.0 \sim 1.6$ である光情報記録媒体用の非晶質性保護膜

40

3. 反射層或いは記録層と隣接して使用されることを特徴とする上記2記載の光情報記録媒体用の非晶質性保護膜

4. 上記1記載の光情報記録媒体用の非晶質性保護膜を形成するためのスパッタリング用ターゲットを使用して直流スパッタでアニール処理( $600^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 、Arフロー)後のXRD測定における $2 = 20 \sim 60^{\circ}$ の範囲の未成膜ガラス基板に対する最大ピーク強度比が $1.0 \sim 1.6$ である非晶質性保護膜を形成することを特徴とする光情報

50

記録媒体用の非晶質性保護膜の製造方法、を提供する。

**【発明の効果】**

**【0019】**

本発明は、ZnSとSiO<sub>2</sub>を含まず、ZnOを主成分とする化合物のターゲットを製造すると共に該化合物の成分調整を行い、さらにターゲットの密度を80%以上、好ましくは90%以上にするとともに、組成及び密度のばらつきを減少させることによって、膜の特性劣化やばらつきを引き起こす要因を無くした。

また、DCスパッタを可能とすることで、DCスパッタリングの特徴である、スパッタの制御性を容易にし、成膜速度を上げ、スパッタリング効率を向上させることができるという著しい効果がある。

10

**【0020】**

また、添加物の組成を調整することにより、屈折率を高くすることも可能となるため、このスパッタリングターゲットを使用することにより生産性が向上し、品質の優れた材料を得ることができ、光ディスク保護膜をもつ光記録媒体を低コストで安定して製造できるという著しい効果がある。

さらに、高密度ターゲットは、スパッタ時に発生するパーティクル（発塵）やノジユールを低減し、品質のばらつきが少なく量産性を向上させることができ、また保護膜としての特性も損なわずに、該ターゲットを使用して酸化亜鉛を主成分とする相変化型光ディスク保護膜を形成した光記録媒体を得ることができるという著しい効果を有する。

20

**【発明を実施するための形態】**

**【0021】**

本発明のスパッタリングターゲットは、アニール処理(600°C × 30min、Arフロー)後のXRD測定における2θ = 20~60°の範囲の未成膜ガラス基板に対する最大ピーク強度比が1.0~1.6である光情報記録媒体用の非晶質性保護膜を形成するためのスパッタリングターゲットであって、Aはインジウム、Bはインジウム以外の3価以上の陽性元素であり、その値数を其々Ka、Kbとしたとき、AxByO(Kax+Kb)y)/2(ZnO)m、4m/9、Xm、0 < Y < 0.9、X+Y=2を満たす酸化亜鉛を主成分とした化合物からなり、相対密度が90%以上、ターゲット内における亜鉛以外の、陽性元素のばらつきの範囲が0.5%以内、ターゲット内における密度のばらつきの範囲が3%以内であることを特徴とする光情報記録媒体用の非晶質性保護膜を形成するためのスパッタリングターゲットに関する。これらの組成範囲は、膜の非晶質性がより安定する。

30

本発明の酸化亜鉛を主成分とした高密度ターゲットは、異常放電の防止、成膜レートの向上及び安定に優れる。

**【0022】**

上記陽性元素としてのA、Bは、アルミニウム、ガリウム、インジウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ニオブ、タンタル、ゲルマニウム、錫、アンチモン等から選択した少なくとも1種類以上の元素を使用することができます。

40

特に、A元素であるインジウムが有効である。また、本発明の上記酸化亜鉛を主成分とした化合物は、他のホモロガス化合物InGaO<sub>3</sub>(MgO)等をさらに含ませることができる。

**【0023】**

本発明のスパッタリングターゲットは、該ターゲット内における亜鉛以外の、陽性元素のばらつきの範囲を0.5%以内、さらには0.3%以内におさえることができ、またターゲット内における密度のばらつきの範囲を3%以内、さらには1.5%以内とすることができます。

これによって、膜厚及び特性の均一性に優れた光情報記録媒体用の非晶質性保護膜が得られる。この保護膜は、反射層或いは記録層と隣接させて使用することができる。

**【0024】**

50

本発明によって得られた高密度スパッタリングターゲットは、高周波（R F）スパッタ又は直流スパッタ（D Cスパッタ）によって薄膜を形成することができる。特に、D CスパッタリングはR Fスパッタリングに比べ、成膜速度が速く、スパッタリング効率が良いという点で優れている。

#### 【0025】

また、D Cスパッタリング装置は価格が安く、制御が容易であり、電力の消費量も少なくて済むという利点がある。さらに、屈折率が高い添加物と組み合わせると、通常のZnS - SiO<sub>2</sub>（2.0 ~ 2.1）より大きくすることができ、保護膜自身の膜厚を薄くすることも可能となるため、生産性向上、基板加熱防止効果を発揮できる。

したがって、本発明のスパッタリングターゲットを使用することにより、生産性が向上し、品質の優れた材料を得ることができ、光ディスク保護膜をもつ光記録媒体を低成本で安定して製造できるという著しい効果がある。

#### 【0026】

本発明のスパッタリング用ターゲットの製造に際しては、平均粒径が5 μm以下である各構成元素の酸化物粉末を常圧焼結又は高温加圧焼結することによって製造する。これによつて、結晶粒が微細均一で、高密度のターゲットを製造することができる。

特に、焼結前に、800 ~ 1300 °Cで仮焼し、さらに仮焼した後、1 μm以下に粉碎した粉末を焼結することが望ましい。あるいは、800 °C ~ 1300 °Cで保持して充分に反応を進めた後、さらに高温で焼結することもできる。さらに真空中又はアルゴン、窒素等の不活性雰囲気中で焼結することができる。

#### 【0027】

本発明のターゲットの相対密度が80%以上、さらには90%以上の高密度のものを得ることができる。本発明のスパッタリングターゲットの密度向上は、空孔を減少させ結晶粒を微細化し、ターゲットのスパッタ面を均一かつ平滑にすることができるので、スパッタリング時のパーティクルやノジュールを低減させ、さらにターゲットライフも長くすることができるという著しい効果を有し、品質のばらつきが少なく量産性を向上させることができる。

#### 【実施例】

#### 【0028】

以下、実施例および比較例に基づいて説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例によって何ら制限されるものではない。すなわち、本発明は特許請求の範囲によつてのみ制限されるものであり、本発明に含まれる実施例以外の種々の変形を包含するものである。

#### 【0029】

#### (実施例1)

4 N相当で5 μm以下のIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉と4 N相当で1 μm以下のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉と4 N相当で平均粒径5 μm以下のZnO粉を用意し、In<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>（ZnO）<sub>4</sub>なるように調合して、湿式混合し、乾燥後、1100 °Cで仮焼した。仮焼後、平均粒径1 μm相当まで湿式微粉碎して、乾燥した粉を成型に充填し、冷間加圧成形した後、温度1400 °Cで常圧焼結を行いターゲットとした。このターゲットの相対密度は97%であった。

#### 【0030】

これを6インチ サイズに加工したターゲットを使用して、スパッタリングを行った。スパッタ条件は、R Fスパッタ、スパッタパワー1000W、Arガス圧0.5Paとし、ガラス基板に目標膜厚1500 nmで成膜した。成膜サンプルの透過率は98%（波長650nm）、屈折率は1.9（波長633nm）であった。

#### 【0031】

また、成膜サンプルのアニール処理（600 °C × 30 min、Arフロー）後のXRD（Cu-Kα、40kV、30mA、以下同様）測定を行った。2θ = 20 ~ 60 °の範囲の未成膜ガラス基板に対する最大ピーク強度比は1.2であり、安定した非晶質性を

10

20

30

40

50

保っていた。

実施例 1 の光情報記録媒体用の非晶質性保護膜を形成するためのターゲットの化学組成、相対密度、非晶質性、透過率、屈折率を表 1 に示す。表 1 に示すように、実施例 1 の光情報記録媒体用の非晶質性保護膜を形成するためのターゲットの化学組成は、 $In_{1.5}Al_{0.5}O_3(ZnO)_4$ 、相対密度 97 %、非晶質性 1.2、透過率 98 %、屈折率 1.9 であった。

#### 【0032】

【表 1】

例	組成	密度(%)	非晶質性	透過率	屈折率
実施例1	$In_{1.5}Al_{0.5}O_3(ZnO)_4$	97	1.2	98%	1.9
実施例2	$In_{1.1}Ga_{0.9}O_3(ZnO)_{4.2}$	99	1.0	99%	1.9
実施例3	$In_{1.5}Fe_{0.5}O_3(ZnO)_4$	93	1.6	90%	2.3
実施例4	$In_{1.1}Ga_{0.4}Al_{0.5}O_3(ZnO)_4$	95	1.1	99%	1.9
実施例5	$In_{1.2}Y_{0.3}Al_{0.4}O_3(ZnO)_4$	91	1.3	98%	1.9
実施例6	$In_{1.1}Ga_{0.9}O_3(ZnO)_9$	96	1.0	99%	2.0
比較例1	$In_{1.3}Al_{0.7}O_3(ZnO)_{0.8}$	82	8.3	95%	1.9
比較例2	$In_{0.8}Al_{1.2}O_3(ZnO)_5$	93	5.1	95%	1.8
比較例3	$Fe_{1.0}Al_{1.0}O_3(ZnO)_{0.25}$	82	12.3	50%	2.7
比較例4	$Al_{1.0}Sn_{0.5}O_{2.5}(ZnO)_{0.4}$	80	9.2	87%	2.3

非晶質性は、XRD測定における $2\theta = 20 \sim 60^\circ$  の範囲の未成膜ガラス基板に対する最大ピーク強度比で表した。

#### 【0033】

##### (実施例 2 )

表 1 に示すように、本発明の範囲内で成分組成を変え、実施例 1 と同等の平均粒径の原料粉を使用し、同様に仮焼、粉碎、常圧焼結を行い、さらにターゲットに加工し、そのターゲットを使用してスパッタリングを実施した。

この場合の、ターゲットの組成、ターゲットの相対密度、非晶質性、透過率、屈折率を表 1 に示す。この表 1 に示すように、実施例 2 の光情報記録媒体用の非晶質性保護膜を形成するためのターゲットの化学組成は、 $In_{1.1}Ga_{0.9}O_3(ZnO)_{4.2}$ 、相対密度 99 %、非晶質性 1.0、透過率 99 %、屈折率 1.9 であった。

表 1 に示すように、本発明の条件に含まれるターゲットは相対密度が 90 % 以上であり、非晶質性が良好に保たれ、透過率、屈折率も良好であることが分る。

#### 【0034】

##### (実施例 3 )

表 1 に示すように、本発明の範囲内で成分組成を変え、実施例 1 と同等の平均粒径の原料粉を使用し、同様に仮焼、粉碎、常圧焼結を行い、さらにターゲットに加工し、そのターゲットを使用してスパッタリングを実施した。

この場合の、ターゲットの組成、ターゲットの相対密度、非晶質性、透過率、屈折率を表 1 に示す。この表 1 に示すように、実施例 3 の光情報記録媒体用の非晶質性保護膜を形成するためのターゲットの化学組成は、 $In_{1.5}Fe_{0.5}O_3(ZnO)_4$ 、相対密

10

20

30

40

50

度 9 3 %、非晶質性 1 . 6、透過率 9 0 %、屈折率 2 . 3 であった。

表 1 に示すように、本発明の条件に含まれるターゲットは相対密度が 9 0 % 以上であり、非晶質性が良好に保たれ、透過率、屈折率も良好であることが分る。

#### 【 0 0 3 5 】

##### ( 実施例 4 )

表 1 に示すように、本発明の範囲内で成分組成を変え、実施例 1 と同等の平均粒径の原料粉を使用し、同様に仮焼、粉碎、常圧焼結を行い、さらにターゲットに加工し、そのターゲットを使用してスパッタリングを実施した。

この場合の、ターゲットの組成、ターゲットの相対密度、非晶質性、透過率、屈折率を表 1 に示す。この表 1 に示すように、実施例 4 の光情報記録媒体用の非晶質性保護膜を形成するためのターゲットの化学組成は、 $In_{1.5}Ga_{0.4}Al_{0.5}O_3 (ZnO)_4$ 、相対密度 9 5 %、非晶質性 1 . 1、透過率 9 9 %、屈折率 1 . 9 であった。  
10

表 1 に示すように、本発明の条件に含まれるターゲットは相対密度が 9 0 % 以上であり、非晶質性が良好に保たれ、透過率、屈折率も良好であることが分る。

#### 【 0 0 3 6 】

##### ( 実施例 5 )

表 1 に示すように、本発明の範囲内で成分組成を変え、実施例 1 と同等の平均粒径の原料粉を使用し、同様に仮焼、粉碎、常圧焼結を行い、さらにターゲットに加工し、そのターゲットを使用してスパッタリングを実施した。

この場合の、ターゲットの組成、ターゲットの相対密度、非晶質性、透過率、屈折率を表 1 に示す。この表 1 に示すように、実施例 5 の光情報記録媒体用の非晶質性保護膜を形成するためのターゲットの化学組成は、 $In_{1.2}Y_{0.3}Al_{0.4}O_3 (ZnO)_4$ 、相対密度 9 1 %、非晶質性 1 . 3、透過率 9 8 %、屈折率 1 . 9 であった。  
20

表 1 に示すように、本発明の条件に含まれるターゲットは相対密度が 9 0 % 以上であり、非晶質性が良好に保たれ、透過率、屈折率も良好であることが分る。

#### 【 0 0 3 7 】

##### ( 実施例 6 )

表 1 に示すように、本発明の範囲内で成分組成を変え、実施例 1 と同等の平均粒径の原料粉を使用し、同様に仮焼、粉碎、常圧焼結を行い、さらにターゲットに加工し、そのターゲットを使用してスパッタリングを実施した。  
30

この場合の、ターゲットの組成、ターゲットの相対密度、非晶質性、透過率、屈折率を表 1 に示す。この表 1 に示すように、実施例 3 の光情報記録媒体用の非晶質性保護膜を形成するためのターゲットの化学組成は、 $In_{1.1}Ga_{0.9}O_3 (ZnO)_9$ 、相対密度 9 6 %、非晶質性 1 . 0、透過率 9 9 %、屈折率 2 . 0 であった。

表 1 に示すように、本発明の条件に含まれるターゲットは相対密度が 9 0 % 以上であり、非晶質性が良好に保たれ、透過率、屈折率も良好であることが分る。

#### 【 0 0 3 8 】

##### ( 比較例 1 )

4 N 相当で 5  $\mu m$  以下の  $In_2O_3$  粉と 4 N 相当で 1  $\mu m$  以下の  $Al_2O_3$  粉と 4 N 相当で平均粒径 5  $\mu m$  以下の  $ZnO$  粉を用意し、 $In_{1.3}Al_{0.7}O_3 (ZnO)_8$  となるように調合して、湿式混合し、乾燥後、1100 °C で仮焼した。仮焼後、平均粒径 1  $\mu m$  相当まで湿式微粉碎して、乾燥した粉を成型に充填し、冷間加圧成形した後、温度 1400 °C で常圧焼結を行いターゲットとした。このターゲットの相対密度は 8 2 % であった。  
40

これを 6 インチ サイズに加工したターゲットを使用して、スパッタリングを行った。スパッタ条件は、RF スパッタ、スパッタパワー 1000 W、Ar ガス圧 0 . 5 Pa とし、ガラス基板に目標膜厚 1500 nm で成膜した。成膜サンプルの透過率は 9 5 % ( 波長 650 nm )、屈折率は 1 . 9 ( 波長 633 nm ) であった。

#### 【 0 0 3 9 】

また、成膜サンプルのアニール処理 ( 600 °C × 30 min、Ar フロー ) 後の X R  
50

D測定を行った。2 = 20 ~ 60°の範囲の未成膜ガラス基板に対する最大ピーク強度比は8.3であり、非晶質安定性が得られなかった。

比較例1のターゲットの化学組成、相対密度、非晶質性、透過率、屈折率を表1に示す。この表1に示すように、比較例1のターゲットの化学組成は、In<sub>1.3</sub>Al<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>0.8</sub>、相対密度82%、非晶質性8.3、透過率95%、屈折率1.9であった。特に、密度、非晶質性が悪い結果となった。

#### 【0040】

##### (比較例2)

表1に示すように、成分組成を変え(ZnOが本発明の範囲から逸脱している)、比較例1と同等の平均粒径の原料粉を使用し、同様に仮焼、粉碎、常圧焼結を行い、さらにターゲットに加工し、そのターゲットを用いてスパッタリングを実施した。  
10

この場合の、ターゲットの組成、ターゲットの相対密度、非晶質性、透過率、屈折率を表1に示す。この表1に示すように、比較例2のターゲットの化学組成は、In<sub>0.8</sub>Al<sub>1.2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>5</sub>、相対密度93%、非晶質性5.1、透過率95%、屈折率1.8であった。

表1に示すように、本発明の条件該のターゲットは相対密度が80%以上であるが、特定の結晶ピークが見られ、非晶質安定性が得られなかった。

#### 【0041】

##### (比較例3)

表1に示すように、成分組成を変え(ZnOが本発明の範囲から逸脱している)、比較例1と同等の平均粒径の原料粉を使用し、同様に仮焼、粉碎、常圧焼結を行い、さらにターゲットに加工し、そのターゲットを用いてスパッタリングを実施した。  
20

この場合の、ターゲットの組成、ターゲットの相対密度、非晶質性、透過率、屈折率を表1に示す。この表1に示すように、比較例3のターゲットの化学組成はFe<sub>1.0</sub>Al<sub>1.0</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>0.25</sub>、相対密度82%、非晶質性12.3、透過率50%、屈折率2.7であった。

表1に示すように、本発明の条件該のターゲットは相対密度が低く、特定の結晶ピークが見られ、非晶質安定性が得られなかった。また、透過率は比較例3において著しく悪くなり、屈折率も増加する傾向にあった。

#### 【0042】

##### (比較例4)

表1に示すように、成分組成を変え(ZnOが本発明の範囲から逸脱している)、比較例1と同等の平均粒径の原料粉を使用し、同様に仮焼、粉碎、常圧焼結を行い、さらにターゲットに加工し、そのターゲットを用いてスパッタリングを実施した。  
30

この場合の、ターゲットの組成、ターゲットの相対密度、非晶質性、透過率、屈折率を表1に示す。この表1に示すように、比較例4のターゲットの化学組成はAl<sub>0.1</sub>Sn<sub>0.5</sub>O<sub>2.5</sub>(ZnO)<sub>0.4</sub>、相対密度80%、非晶質性9.2、透過率87%、屈折率2.3であった。

表1に示すように、本発明の条件該のターゲットは相対密度が低く、特定の結晶ピークが見られ、非晶質安定性が得られなかった。また、透過率も悪く、屈折率も増加する傾向にあった。  
40

#### 【0043】

本発明は、上記実施例に示すように、ZnSとSiO<sub>2</sub>を含まず、ZnOを主成分として化合物の成分調整を行い、密度を80%以上、さらには90%以上にするとともに、組成及び密度のばらつきを減少させることによって、膜の特性劣化やばらつきを引き起こす要因を無くし、成膜の際にスパッタ時に発生するパーティクル(発塵)やノジュールを低減し、品質のばらつきが少なく量産性を向上させることができるという著しい効果がある。  
。

#### 【0044】

これらに対して、比較例においては、ZnOを主成分とする化合物の成分が本発明とか  
50

ら外れており、透過率が低下したり、非晶質安定性が得られていなかった。さらに、スパッタリングの際に異常放電が発生し、そしてこれらに起因してパーティクル（発塵）やノジュー<sup>ル</sup>が増加し、また相変化型光ディスク保護膜としての特性も損なわれるという問題があることが分かった。

#### 【0045】

上記実施例1～5においては、3価以上の陽性元素（A、B）として、インジウム、アルミニウム、イットリウム、鉄、ガリウムを用いたが、他の3価以上の陽性元素である錫、スカンジウム、ランタン、バナジウム、クロム、マンガン、ニオブ、タンタル、ゲルマニウム、アンチモン等から選択した少なくとも1種類以上の元素を用いて実施した場合も、実施例1～5と同様の結果が得られた（結果が重複し、煩雑になるので割愛した）。また、以上の元素を複合させた場合も同様の結果であった。10

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0046】

本発明は、ZnSとSiO<sub>2</sub>を含まず、ZnOを主成分とする化合物のターゲットを製造すると共に該化合物の成分調整を行い、さらにターゲットの密度を80%以上、好ましくは90%以上にするとともに、組成及び密度のばらつきを減少させることによって、膜の特性劣化やばらつきを引き起こす要因を無くした。

また、DCスパッタを可能とすることで、DCスパッタリングの特徴である、スパッタの制御性を容易にし、成膜速度を上げ、スパッタリング効率を向上させることができるという著しい効果がある。20

#### 【0047】

また、添加物の組成を調整することにより、屈折率を高くすることも可能となるため、このスパッタリングターゲットを使用することにより生産性が向上し、品質の優れた材料を得ることができ、光ディスク保護膜をもつ光記録媒体を低成本で安定して製造できるという著しい効果がある。

さらに、高密度ターゲットは、スパッタ時に発生するパーティクル（発塵）やノジュー<sup>ル</sup>を低減し、品質のばらつきが少なく量産性を向上させることができ、また保護膜としての特性も損なわずに、該ターゲットを使用して酸化亜鉛を主成分とする相変化型光ディスク保護膜を形成した光記録媒体を得ることができるという著しい効果を有する。

したがって、光情報記録媒体用の非晶質性保護膜を形成するためのスパッタリングターゲット、光情報記録媒体用の非晶質性保護膜及びその製造方法として有用である。30

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 11 B 7/26 (2006.01)

(72)発明者 矢作 政隆 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 株式会社日鉱マテリ  
アルズ磯原工場内

(72)発明者 高見 英生 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 株式会社日鉱マテリ  
アルズ磯原工場内

審査官 吉田 直裕

(56)参考文献 特開平10-063429 (JP, A)  
特開平06-234565 (JP, A)  
特開2000-195101 (JP, A)  
特開2001-306258 (JP, A)  
特開2002-226267 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 14/00-14/58