

(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
2012年2月2日(02.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/014688 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/453 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/066039
- (22) 国際出願日: 2011年7月14日(14.07.2011)
- (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 2010-172272 2010年7月30日(30.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J
X 日鉱日石金属株式会社 (JX Nippon Mining &
Metals Corporation) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代
田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高見 英生
(TAKAMI Hideo) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城
市華川町臼場187番地4 J X 日鉱日石金
属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP). 坂本 勝
(SAKAMOTO Masaru) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北
茨城市華川町臼場187番地4 J X 日鉱日
石金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP). 山本
浩由 (YAMAMOTO Hiroyoshi) [JP/JP]; 〒3191535 茨
城県北茨城市華川町臼場187番地4 J X
日鉱日石金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP).

田村 友哉 (TAMURA Tomoya) [JP/JP]; 〒3191535
茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 J
X 日鉱日石金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki
(JP).

(74) 代理人: 小越 勇 (OGOSHI Isamu); 〒1050001 東
京都港区虎ノ門3丁目1番10号 第2虎ノ
門電気ビル5階 小越国際特許事務所 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, 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, IS,
JP, 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, PE, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, 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.

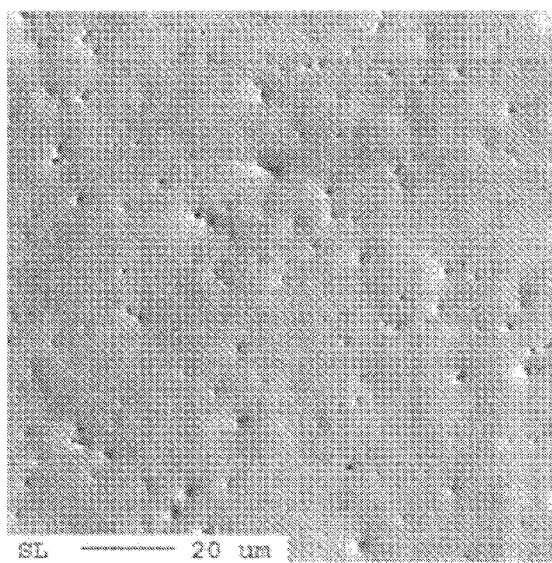
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: SINTERED MATERIAL FOR ZNO-MGO-BASED SPUTTERING TARGET

(54) 発明の名称: ZnO-MgO系スパッタリングターゲット用焼結体

[図1]



(57) Abstract: [Problem] A sintered material for a ZnO-MgO-based sputtering target, which comprises ZnO and MgO, and which is characterized in that Mg is contained in an amount of 3-50 mol% in terms of MgO, an MgO phase (containing an MgO-rich solid solution phase) has the largest crystal particle diameter of 10 μm or less, and the sintered material has a homogeneously dispersed structure. The purpose of the present invention is to provide a sintered material for a ZnO-MgO-based sputtering target, which rarely undergoes the formation of nodules or particles even when the sputtering is carried out for a long period, and which enables the production of a film of which the film composition has excellent in-plane uniformity.

(57) 要約: 【課題】 ZnOとMgOを含有する ZnO-MgO系スパッタリングターゲット用焼結体であって、MgがMgO換算で3~50mol%含有し、MgO相 (MgOリッチ固溶相を含む) の最大結晶粒径が10 μm以下で、均一に分散した組織を有することを特徴とする ZnO-MgO系スパッタリングターゲット用焼結体。本発明は、長時間スパッタしてもノジュールやパーティクルの発生がほとんどなく、さらに、膜組成の面内均一性に優れた膜を製造することができる ZnO-MgO系スパッタリングターゲット用焼

結体を提供することを課題とする。

WO 2012/014688 A1

WO 2012/014688 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

ZnO-MgO系スパッタリングターゲット用焼結体

技術分野

[0001] 本発明は、Cu-In-Ga-Se（以下、CIGSと称する。）系太陽電池の窓層材料を形成するために使用されるZnO-MgO系スパッタリングターゲット用焼結体に関する。

背景技術

[0002] 近年、薄膜太陽電池として高変換効率のCIGS系太陽電池の技術開発が進展している。その太陽電池の窓層材料としては、Znを主成分とする酸化物半導体が知られている。

[0003] 特許文献1には、ZnOや（Zn，Mg）Oなどのスパッタリングターゲットをマグネトロンスパッタ法でスパッタし、窓層となる薄膜を形成する方法が開示されている。

しかしながら、スパッタ特性に影響を与えるスパッタリングターゲットの組織、密度などの特性に関しては一切明らかにされていない。

[0004] また、特許文献2には、太陽電池のn形窓層として、ZnO又はZnMgO等のn型半導体からなる半導体膜を使用することが開示されている。

しかしながら、このZnO膜やZnMgO膜を作製する方法については、一切明らかにされていない。

[0005] また、特許文献3には、太陽電池の窓層として、MgとOとを含む酸化物からなる層をスパッタ法で形成することが開示されている。また、その層の組成は、スパッタリングターゲットの組成を変化させることによって容易に制御できると記載されている。

しかしながら、この酸化層は、ZnOターゲット、MgOターゲット、Ga₂O₃ターゲットを用いて形成することが記載されており、ZnO-MgO系合金ターゲットにより形成されるものではない。また、その組織等に関し

ては、一切記載されていない。

[0006] 特許文献4には、酸化亜鉛を主成分とし、さらにマグネシウムを含有する酸化物焼結体ターゲットにおいて、マグネシウムの含有量を $Mg / (Zn + Mg)$ 原子数比で0.02～0.30とすることによって、酸・アルカリに対する薬品耐性が高く、低抵抗の酸化亜鉛系透明導電膜を得ることが記載されている。

しかしながら、この酸化物焼結体は、複合酸化物 $MgGa_2O_4$ 相ならびに複合酸化物 $MgAl_2O_4$ 相が出来るだけ少ないものが好ましく、これらが全く含まれずに酸化亜鉛の相のみ観察されるものが最も好ましいとしているが、このような組織を有するターゲットを使用した場合、実際には、アーキングを十分に抑制することができない。

[0007] また、特許文献5には、酸化亜鉛を主成分とする酸化亜鉛薄膜形成用スパッタターゲットにおいて、元素種として亜鉛(Zn)及び酸素(O)以外の少なくとも1種類以上の元素種を有する添加元素を含み、前記添加元素がターゲット中で酸素を含まない化合物であることを特徴とする酸化亜鉛薄膜形成用スパッタリングターゲットについて開示がある。

しかしながら、このように酸素を含まない添加元素がターゲット中に存在することは、アーキングの発生原因となり易い。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2008-110911号公報
特許文献2：国際公開第2005/069386号
特許文献3：特開2004-281938号公報
特許文献4：国際公開第2007/141994号
特許文献5：特開2009-263709号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、スパッタの際のノジュールやパーティクル発生の少ない、ZnO-MgO系スパッタリングターゲットを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題の解決のために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、原料粉末作製時の粉碎と焼結時の焼結温度を調整することにより、MgO相（MgOリッチ固溶相）の結晶粒径が微細なZnO-MgO系スパッタリングターゲット用焼結体を製造することができること、そして、そのようなターゲットを使用した場合、スパッタの際ノジュールやパーティクルの発生が少ないことを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなはち、本発明は、

1. ZnOとMgOを含有するZnO-MgO系スパッタリングターゲット用焼結体であって、MgがMgO換算で3～50mol%含有し、MgO相（MgOリッチ固溶相を含む）の最大結晶粒径が10 μ m以下で、均一に分散した組織を有することを特徴とするZnO-MgO系スパッタリングターゲット用焼結体、

2. MgO相（MgOリッチ固溶相を含む）の最大結晶粒径が5 μ m以下であることを特徴とする上記1に記載のZnO-MgO系スパッタリングターゲット用焼結体、

3. MgO相（MgOリッチ固溶相を含む）の最大結晶粒径が2 μ m以下であることを特徴とする上記1に記載のZnO-MgO系スパッタリングターゲット用焼結体、

4. MgO相（200）に相当するX線回折ピークの最大強度をI₁とし、ZnO相（101）に相当するX線回折ピークの最大強度をI₂とした場合、I₁/I₂が0.02以下であることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載のZnO-MgO系スパッタリングターゲット用焼結体、

5. 相対密度が95%以上であることを特徴とする上記4に記載のZnO-MgO系スパッタリングターゲット用焼結体、を提供する。

発明の効果

[0012] 本発明に係るZnO-MgO系スパッタリングターゲットは、長時間スパッタしてもノジュールやパーティクルの発生がほとんどなく、さらに、膜組成の面内均一性に優れた膜を製造することができるという優れた効果を有する。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の実施例2に係るターゲット表面のSEM画像である。

[図2]比較例1に係るターゲット表面のSEM画像である。

[図3]本発明の実施例2に係るターゲット表面のEPMA画像である。

[図4]比較例1に係るターゲット表面のEPMA画像である。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 本願発明のZnO-MgO系スパッタリングターゲット用焼結体におけるMgの含有量は、MgO換算で3～50mol%とする。

Mgの含有量が、MgO換算で3mol%未満又は50mol%を超えると、太陽電池の窓層材料として十分な機能を発揮することができないからである。

なお、MgO換算とは、原料粉末であるMgO粉末で調合することを意味する。

[0015] 本願発明のZnO-MgO系スパッタリングターゲット用焼結体の重要な点の一つは、MgO相（MgOリッチ固溶相を含む）の最大結晶粒径が10μm以下、好ましくは5μm以下、より好ましくは2μm以下とすることである。

最大結晶粒径が大き過ぎると、表面に大きな凹凸が生じ易く、そこを起点とする異常放電によって、パーティクル発生が増加し易くなる。

MgO相（MgOリッチ固溶相を含む）の結晶粒径を小さくするためには、適切に粉碎した原料粉末を作製した後、適切な温度で焼結することが必要である。

なお、結晶粒径は、焼結体の任意の箇所から採取したサンプル表面を研磨した後、電子線マイクロアナライザー（Electron Probe M

icroAnalyser: 以下、EPMAと称する。)の面分析で、MgO相(MgOリッチ固溶相を含む)の大きさを測定した。

また、異常放電等の状況については、焼結体を、例えば直径6インチ、厚み6mmに加工して、バックングプレートにインジウム等をロウ材として貼り付けて、これをスパッタリングすることにより実際にその状況を調べることができる。

[0016] 本願発明のZnO-MgO系スパッタリングターゲット用焼結体の重要な点の一つは、MgO相(MgOリッチ固溶相を含む)が均一分散した組織とすることである。

MgO相(MgOリッチ固溶相を含む)が局所的に凝集していると、異常放電や膜組成ずれ等の問題となるため好ましくないからである。

[0017] 本願発明のZnO-MgO系スパッタリングターゲット用焼結体の重要な点の一つは、MgO相(200)に相当するX線回折ピークの最大強度をI₁とし、ZnO相(101)に相当するX線回折ピークの最大強度をI₂とした場合、I₁/I₂が0.02以下とすることである。

なお、X線回折ピークの強度は、焼結体の任意の箇所から採取したサンプル表面を、X線回折法(X-Ray Diffraction: 以下、XRDを称する。)によって測定した。

強度比I₁/I₂が0.02を超えると、長時間スパッタ時のノジュールや異常放電、膜組成ずれ等の問題となるために好ましくない。

[0018] 本願発明のZnO-MgO系スパッタリングターゲット用焼結体の、さらに重要な点の一つは、焼結体の相対密度を95%以上とすることである。

なお、相対密度は、アルキメデス法で測定した焼結体ターゲットの実際の絶対密度を、その組成のターゲットの理論密度で除した値の比である。

ターゲットの相対密度が低いということは、ターゲット中に内部空孔が多数存在することを意味するので、スパッタリング中の内部空孔の表出時に、空孔周辺を起点とするスプラッシュや異常放電が発生し易くなる。そのため、膜へのパーティクル発生数が増加し、また表面の凹凸化が早期に進行して

、表面突起（ノジュール）を起点とする異常放電等が起き易くなる。これは、C I G S太陽電池の変換効率の低下の一因になる。

実施例

[0019] 次に、本願発明の実施例及び比較例について説明する。なお、以下の実施例は、あくまで代表的な例を示しているもので、本願発明はこれらの実施例に制限される必要はなく、明細書の記載される技術思想の範囲で解釈されるべきものである。

[0020] （実施例１）

純度４Ｎで平均粒径１μmのZnO粉末、純度３Ｎで平均粒径１μmのMgO粉末を用意し、ZnO粉末を９７mol％、MgO粉末を３mol％で調合した。

両粉末を湿式ボールミルで混合して均一に分散させた後、仮焼せずに、粉末を湿式ボールミルで約２０時間以上微粉砕して、粒径１μm以下のスラリーを作製した。

このスラリーをスプレードライヤーで造粒乾燥し、所定形状の２００φ金型に充填して冷間成形をし、大気中で常圧焼結した。この際、焼結温度は１２００℃、焼結保持時間を５時間とした。焼結は、１２００℃～１５００℃で行うことが望ましい。この温度範囲外では、密度が上がり難くなるためである。特に、焼結温度が低い場合には、MgO相が凝集した状態で存在し易くなるからである。

[0021] 得られたZnO-MgO焼結体における最大結晶粒径は５μm、X線回折強度ピーク強度比 I_1/I_2 は０．０１、相対密度は９９．５％であった。

[0022] この焼結体を直径６インチ、厚み６mmの円板状に加工して、スパッタリングターゲットとし、RFスパッタを行った。スパッタパワーは５００W、雰囲気ガスはアルゴンでガス流量は５０sccm、スパッタ時圧力は０．５Paとした。

スパッタライフが１５kWhとなるまで連続スパッタして、ターゲット表面に発生した突起物（ノジュール）の個数をカウントしたところ、１．２個

／ cm^2 であった。

ターゲットの特性及びスパッタ評価を行った結果を表1に示す。

[0023] [表1]

	ターゲット組成		MgO 相の最大結晶粒径 μm	XRD ピーク強度 [11/12]	密度 %	ノジュール 個/ cm^2
	ZnO(mol%)	MgO(mol%)				
実施例 1	97	3	5	0.01	99.5	1.2
実施例 2	80	20	2	0.02	97.5	1.7
実施例 3	80	20	<0.5	<0.005	98.2	0.5
実施例 4	65	35	<0.5	<0.005	96.8	0.8
実施例 5	50	50	10	0.05	95	4.8
比較例 1	80	20	15	0.08	95.5	6.3
比較例 2	80	20	20	0.1	94	11.3
比較例 3	97	3	10	0.06	94.5	6.4
比較例 4	65	35	10	0.05	93	15.3

[0024] (実施例 2)

純度 4 N で平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の ZnO 粉末、純度 3 N で平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の MgO 粉末を用意し、ZnO 粉末を 80 mol %、MgO 粉末を 20 mol % で調合した。

両粉末を湿式ボールミルで混合して均一に分散させた後、 1100°C で仮焼した。仮焼は、 1000°C ～ 1300°C で行うことが望ましい。温度が低すぎると、仮焼の効果がほとんどなく、一方、温度が高すぎると、粉砕が困難になるからである。

仮焼した粉末を湿式ボールミルで約 20 時間以上微粉砕して、粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下のスラリーを作製した。

そのスラリーをスプレードライヤーで造粒乾燥し、所定形状の $200\ \phi$ 金型に充填して冷間成形をし、大気中で常圧焼結した。この際、焼結温度は 1250°C 、焼結保持時間を 5 時間とした。

[0025] 得られたZnO-MgO焼結体における最大結晶粒径は $2\mu\text{m}$ 、X線回折強度ピーク強度比 I_1/I_2 は0.02、相対密度は97.5%であった。

得られたZnO-MgO焼結体の組織に関して、図1にSEM画像を示し、図2にEPMA画像を示す。両画像において、粒状の部分がMgO相(MgOリッチ固溶相を含む)であり、その最大結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であって、ターゲット面内に均一に分散していることが分かる。

[0026] 実施例1と同じ条件で、焼結体を加工して、スパッタリングターゲットとし、RFスパッタを行い、ターゲット表面に発生した突起物(ノジュール)の個数をカウントしたところ、 $1.7\text{個}/\text{cm}^2$ と非常に少なく、良好な結果であった。

[0027] (実施例3)

純度4Nで平均粒径 $1\mu\text{m}$ のZnO粉末、純度3Nで平均粒径 $1\mu\text{m}$ のMgO粉末を用意し、ZnO粉末を80mol%、MgO粉末を20mol%で調合した。

両粉末を湿式ボールミルで混合して均一に分散させた後、 1100°C で仮焼した。仮焼した粉末を湿式ボールミルで約20時間以上微粉碎して、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のスラリーを作製した。

そのスラリーをスプレードライヤーで造粒乾燥し、所定形状の 200ϕ 金型に充填して冷間成形をし、大気中で常圧焼結した。この際、焼結温度は 1350°C 、焼結保持時間を5時間とした。

[0028] 得られたZnO-MgO焼結体における最大結晶粒径は $0.5\mu\text{m}$ 未満、X線回折強度ピーク強度比 I_1/I_2 は0.005未満、相対密度は98.2%であった。

[0029] 実施例1と同じ条件で、焼結体を加工して、スパッタリングターゲットとし、RFスパッタを行い、ターゲット表面に発生した突起物(ノジュール)の個数をカウントしたところ、 $0.5\text{個}/\text{cm}^2$ と非常に少なく、良好な結果であった。

[0030] (実施例4)

純度 4 N で平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の Z n O 粉末、純度 3 N で平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の M g O 粉末を用意し、Z n O 粉末を 6 5 m o l %、M g O 粉末を 3 5 m o l % で調合した。

両粉末を湿式ボールミルで混合して均一に分散させた後、 1100°C で仮焼した。仮焼した粉末を湿式ボールミルで約 2 0 時間以上微粉砕して、粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下のスラリーを作製した。

そのスラリーをスプレードライヤーで造粒乾燥し、所定形状の $200\ \phi$ 金型に充填して冷間成形をし、大気中で常圧焼結した。この際、焼結温度は 1350°C 、焼結保持時間を 5 時間とした。

[0031] 得られた Z n O - M g O 焼結体における最大結晶粒径は $0.5\ \mu\text{m}$ 未満、X 線回折強度ピーク強度比 I_1 / I_2 は 0.005 未満、相対密度は 96.8% であった。

[0032] 実施例 1 と同じ条件で、焼結体を加工して、スパッタリングターゲットとし、R F スパッタを行い、ターゲット表面に発生した突起物（ノジュール）の個数をカウントしたところ、 $0.8\ \text{個}/\text{cm}^2$ と非常に少なく、良好な結果であった。

[0033] （実施例 5）

純度 4 N で平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の Z n O 粉末、純度 3 N で平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の M g O 粉末を用意し、Z n O 粉末を 5 0 m o l %、M g O 粉末を 5 0 m o l % で調合した。

両粉末を湿式ボールミルで混合して均一に分散させた後、仮焼せず、粉末を湿式ボールミルで約 2 0 時間以上微粉砕して、粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下のスラリーを作製した。

そのスラリーをスプレードライヤーで造粒乾燥し、所定形状の $200\ \phi$ 金型に充填して冷間成形をし、大気中で常圧焼結した。この際、焼結温度は 1500°C 、焼結保持時間を 5 時間とした。

[0034] 得られた Z n O - M g O 焼結体における最大結晶粒径は $10\ \mu\text{m}$ 、X 線回折強度ピーク強度比 I_1 / I_2 は 0.05 、相対密度は 95% であった。

[0035] 実施例 1 と同じ条件で、焼結体を加工して、スパッタリングターゲットとし、RF スパッタを行い、ターゲット表面に発生した突起物（ノジュール）の個数をカウントしたところ、 4.8 個/cm²と少なく、良好な結果であった。

[0036] （比較例 1）

純度 4 N で平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の ZnO 粉末、純度 3 N で平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の MgO 粉末を用意し、ZnO 粉末を 80 mol %、MgO 粉末を 20 mol % で調合した。

両粉末を乾式で混合して均一に分散させた後、仮焼せず、粉末を乾式で約 20 時間以上微粉碎して、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の粉末を作製した。

この粉末を、所定形状の $200\ \phi$ 金型に充填して冷間成形をし、大気中で常圧焼結した。この際、焼結温度は 1200°C 、焼結保持時間を 5 時間とした。

[0037] 得られた ZnO-MgO 焼結体における最大結晶粒径は $15\ \mu\text{m}$ 、X 線回折強度ピーク強度比 I_1/I_2 は 0.08、相対密度は 95.5 % であった。

[0038] 実施例 1 と同じ条件で、焼結体を加工して、スパッタリングターゲットとし、RF スパッタを行い、ターゲット表面に発生した突起物（ノジュール）の個数をカウントしたところ、 6.3 個/cm²と多くなった。

[0039] （比較例 2）

純度 4 N で平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の ZnO 粉末、純度 3 N で平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ の MgO 粉末を用意し、ZnO 粉末を 80 mol %、MgO 粉末を 20 mol % で調合した。

両粉末を乾式で混合して均一に分散させた後、仮焼せず、粉末を乾式で約 20 時間以上微粉碎して、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の粉末を作製した。

この粉末を、所定形状の $200\ \phi$ 金型に充填して冷間成形をし、大気中で常圧焼結した。この際、焼結温度は 1150°C 、焼結保持時間を 5 時間とした。

[0040] 得られたZnO-MgO焼結体における最大結晶粒径は $20\mu\text{m}$ 、X線回折強度ピーク強度比 I_1/I_2 は0.1、相対密度は94%であった。

[0041] 実施例1と同じ条件で、焼結体を加工して、スパッタリングターゲットとし、RFスパッタを行い、ターゲット表面に発生した突起物（ノジュール）の個数をカウントしたところ、 $11.3\text{個}/\text{cm}^2$ と多くなった。

[0042] （比較例3）

純度4Nで平均粒径 $1\mu\text{m}$ のZnO粉末、純度3Nで平均粒径 $1\mu\text{m}$ のMgO粉末を用意し、ZnO粉末を97mol%、MgO粉末を3mol%で調合した。

両粉末を湿式ボールミルで混合して均一に分散させた後、仮焼せずに、粉末を湿式ボールミルで約20時間以上微粉砕して、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のスラリーを作製した。

このスラリーをスプレードライヤーで造粒乾燥し、所定形状の 200ϕ 金型に充填して冷間成形をし、大気中で常圧焼結した。この際、焼結温度は 1000°C 、焼結保持時間を5時間とした。

[0043] 得られたZnO-MgO焼結体における最大結晶粒径は $10\mu\text{m}$ 、X線回折強度ピーク強度比 I_1/I_2 は0.06、相対密度は94.5%であった。

得られたZnO-MgO焼結体の組織に関して、図3にSEM画像を示し、図4にEPMA画像を示す。両画像において、粒状の部分がMgO相（MgOリッチ固溶相を含む）であり、その最大結晶粒径が $10\mu\text{m}$ を超えるものもあり、ターゲット面内において一部凝集していることが分かる。

[0044] 実施例1と同じ条件で、焼結体を加工して、スパッタリングターゲットとし、RFスパッタを行い、ターゲット表面に発生した突起物（ノジュール）の個数をカウントしたところ、 $6.4\text{個}/\text{cm}^2$ と多くなった。

[0045] （比較例4）

純度4Nで平均粒径 $1\mu\text{m}$ のZnO粉末、純度3Nで平均粒径 $1\mu\text{m}$ のMgO粉末を用意し、ZnO粉末を65mol%、MgO粉末を35mol%

で調合した。

両粉末を湿式ボールミルで混合して均一に分散させた後、仮焼せずに、粉末を湿式ボールミルで約20時間以上微粉碎して、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のスラリーを作製した。

このスラリーをスプレードライヤーで造粒乾燥し、所定形状の 200ϕ 金型に充填して冷間成形をし、大気中で常圧焼結した。この際、焼結温度は 1100°C 、焼結保持時間を5時間とした。

[0046] 得られた $\text{ZnO}-\text{MgO}$ 焼結体における最大結晶粒径は $10\mu\text{m}$ 、X線回折強度ピーク強度比 I_1/I_2 は0.05、相対密度は93%であった。

[0047] 実施例1と同じ条件で、焼結体を加工して、スパッタリングターゲットとし、RFスパッタを行い、ターゲット表面に発生した突起物（ノジュール）の個数をカウントしたところ、 $15.3\text{個}/\text{cm}^2$ と多くなった。

産業上の利用可能性

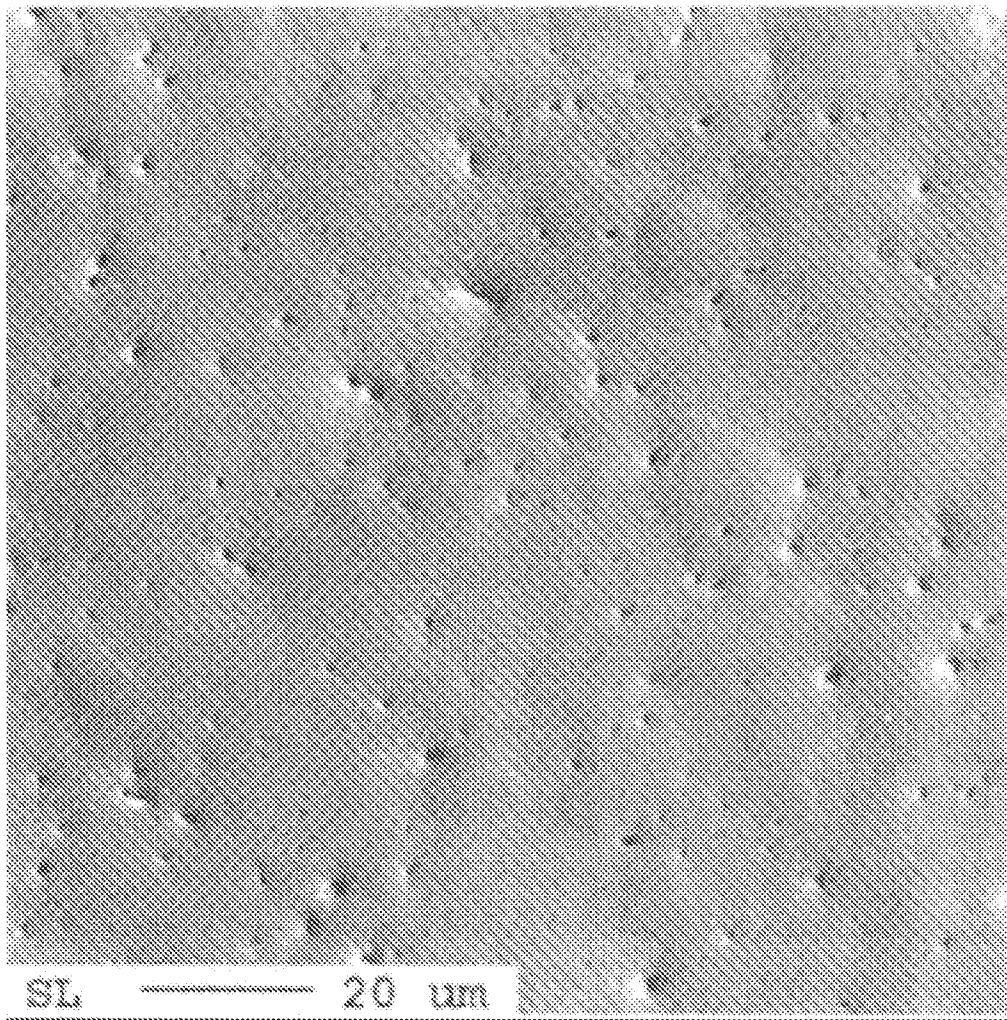
[0048] 本発明によって得られる $\text{ZnO}-\text{MgO}$ 系スパッタリングターゲットは、 MgO 相（ MgO リッチ固溶相を含む）の最大結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であるため、

これを使用して1回のスパッタリングによって膜を形成する際に、長時間スパッタしても異常放電がほとんどなく、膜組成の面内均一性の優れた膜を得ることができるという優れた効果を有するものである。特に、薄膜太陽電池の光吸収層材として、CIGS四元系太陽電池の窓層材料として有用である。

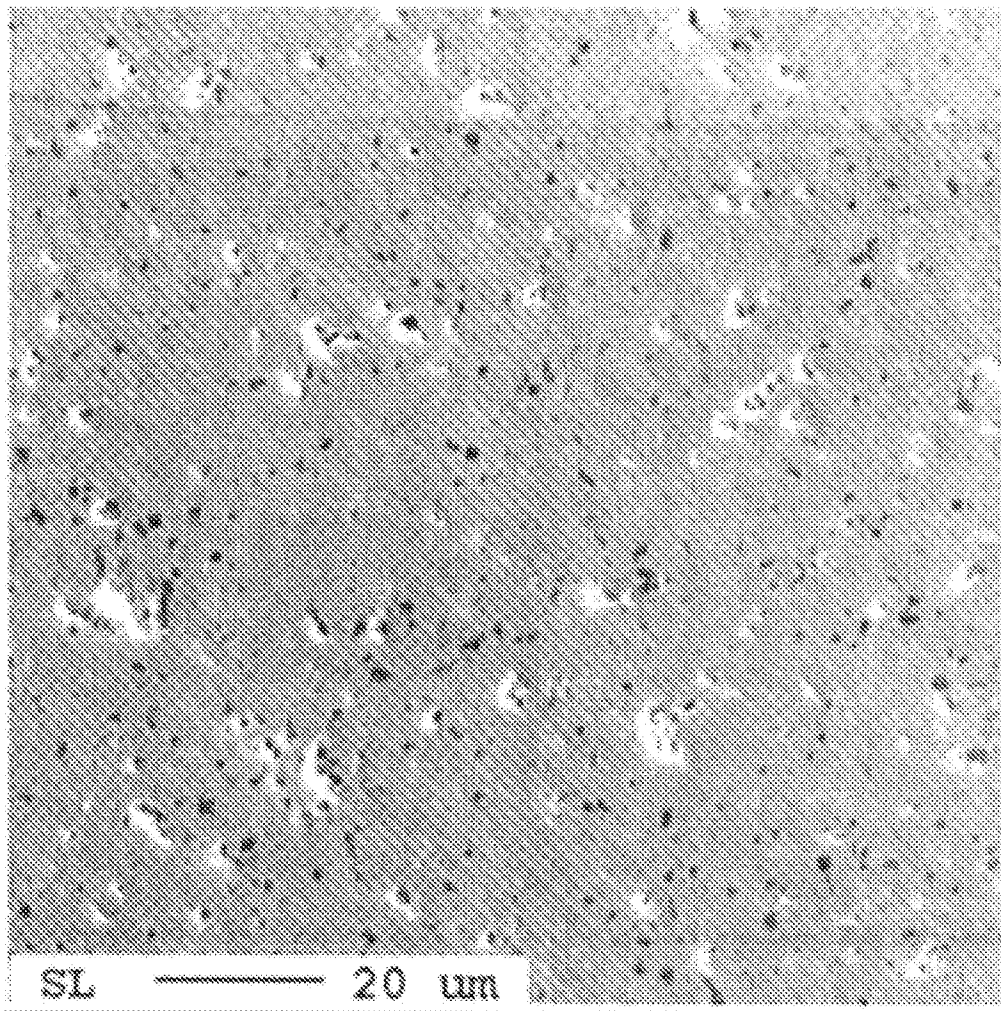
請求の範囲

- [請求項1] ZnO と MgO を含有する $ZnO-MgO$ 系スパッタリングターゲット用焼結体であって、 Mg が MgO 換算で3～50mol%含有し、 MgO 相（ MgO リッチ固溶相を含む）の最大結晶粒径が $10\mu m$ 以下で、均一に分散した組織を有することを特徴とする $ZnO-MgO$ 系スパッタリングターゲット用焼結体。
- [請求項2] MgO 相（ MgO リッチ固溶相を含む）の最大結晶粒径が $5\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の $ZnO-MgO$ 系スパッタリングターゲット用焼結体。
- [請求項3] MgO 相（ MgO リッチ固溶相を含む）の最大結晶粒径が $2\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の $ZnO-MgO$ 系スパッタリングターゲット用焼結体。
- [請求項4] MgO 相（200）に相当するX線回折ピークの最大強度を I_1 とし、 ZnO 相（101）に相当するX線回折ピークの最大強度を I_2 とした場合、 I_1/I_2 が0.02以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の $ZnO-MgO$ 系スパッタリングターゲット用焼結体。
- [請求項5] 相対密度が95%以上であることを特徴とする請求項4に記載の $ZnO-MgO$ 系スパッタリングターゲット用焼結体。

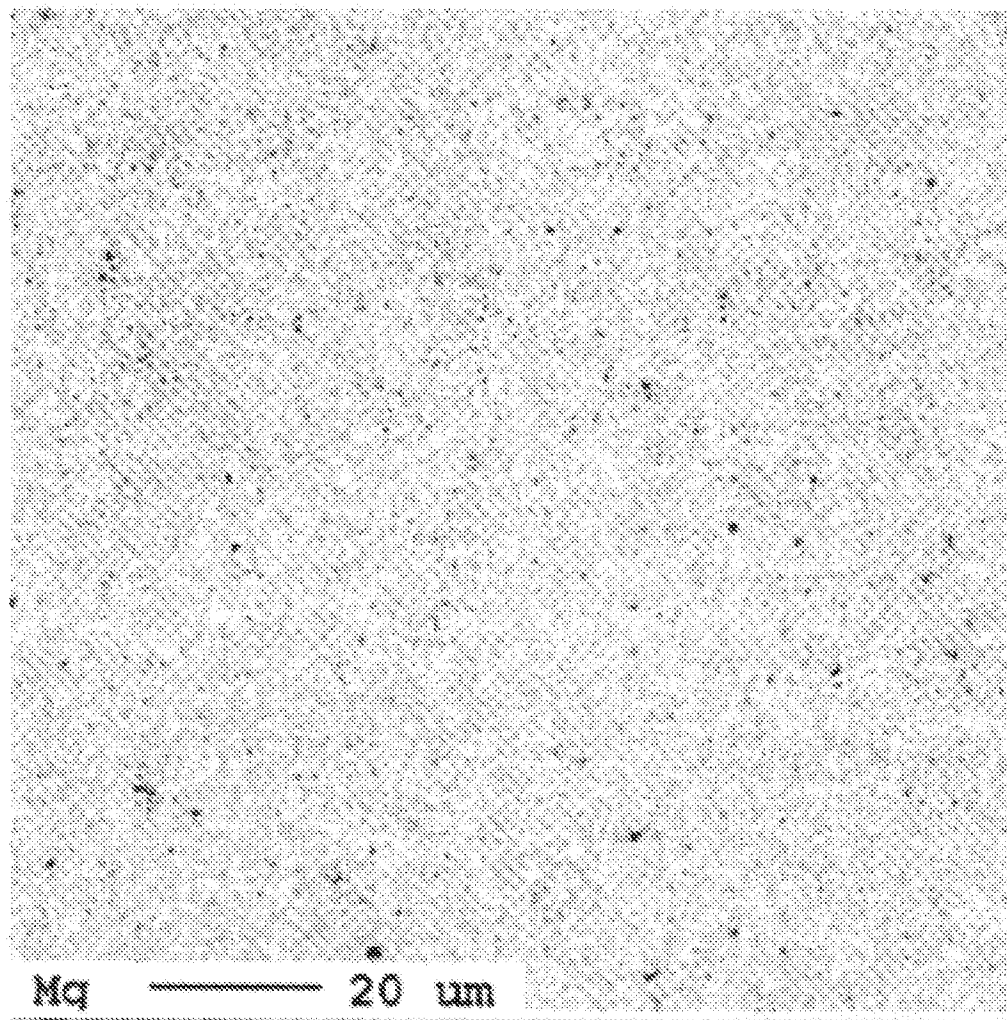
[図1]



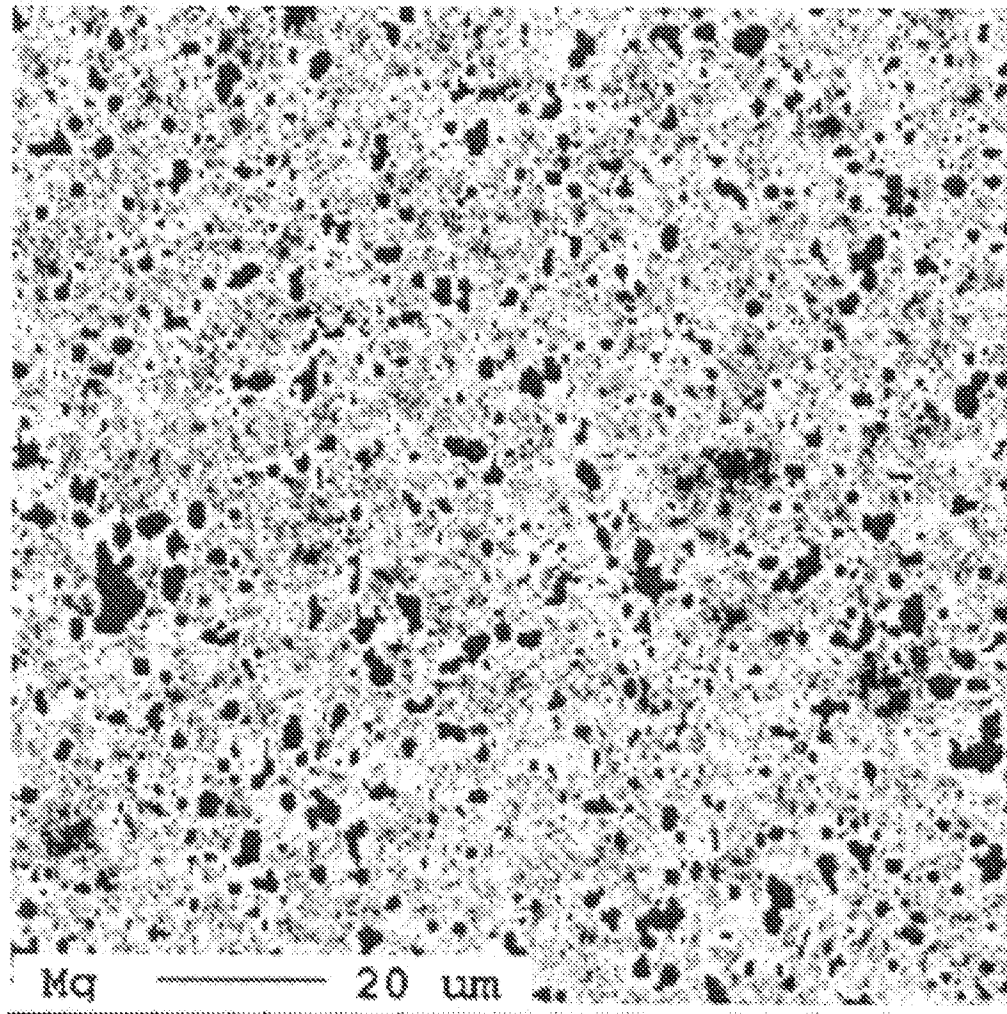
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

C04B35/453, C23C14/34

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
X	WO 2007/141994 A1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 13 December 2007 (13.12.2007), claims 1, 10; paragraphs [0028], [0043], [0071] & US 2009/0101493 A1 & EP 2025654 A1 & KR 10-2009-0024684 A & CN 101460425 A	1-5
Y	JP 2004-259549 A (Rohm Co., Ltd.), 16 September 2004 (16.09.2004), paragraph [0011]; fig. 1 & US 2004/0166379 A1 & US 2008/0283863 A1	1-5
Y	WO 2000/040769 A1 (Japan Energy Corp.), 13 July 2000 (13.07.2000), claims 4, 6; page 3, line 26 to page 4, line 10; page 8, lines 5 to 23 (Family: none)	1-5

☒ 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
07 October, 2011 (07.10.11)

Date of mailing of the international search report
25 October, 2011 (25.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066039

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-169956 A (Japan Energy Corp.), 20 June 2000 (20.06.2000), claim 1; paragraphs [0010], [0015] (Family: none)	1-5
A	Kagaku Dai Jiten 3, reduced-size edition 23rd print, Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., 10 November 1979 (10.11.1979), pages 890, 940	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066039

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is described in the following document 1, and consequently, the invention in claim 1 does not satisfy the requirement of unity.

Document 1: WO 2007/141994 A1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 13 December 2007 (13.12.2007), claims 1, 10, paragraphs [0028], [0043], [0071] & US 2009/0101493 A1 & EP 2025654 A1 & KR 10-2009-0024684 A & CN 101460425 A

The inventions in claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1, 2, 4, 5

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C04B35/453 (2006.01) i, C23C14/34 (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. C04B35/453, C23C14/34

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
X	WO 2007/141994 A1（住友金属鉱山株式会社）2007.12.13, 請求項1、請求項10、【0028】、【0043】、【0071】 & US 2009/0101493 A1 & EP 2025654 A1 & KR 10-2009-0024684 A & CN 101460425 A	1-5
Y	JP 2004-259549 A（ローム株式会社）2004.09.16, 【0011】、図1 & US 2004/0166379 A1 & US 2008/0283863 A1	1-5

☒ 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

0 7 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 5 . 1 0 . 2 0 1 1

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）

武石 卓

4 T

3 7 6 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

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
Y	WO 2000/040769 A1 (株式会社ジャパンエナジー) 2000.07.13, 請求項4、請求項6、第3頁第26行～第4頁第10行、第8頁第5～23行 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2000-169956 A (株式会社ジャパンエナジー) 2000.06.20, 請求項1、【0010】、【0015】 (ファミリーなし)	1-5
A	化学大辞典3, 縮刷版第23刷, 共立出版株式会社, 1979.11.10, 第890、940頁	5

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記の文献1に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満足しない。

・文献1：W0 2007/141994 A1（住友金属鉱山株式会社）2007.12.13，請求項1、請求項10、
【0028】、【0043】、【0071】 & US 2009/0101493 A1 & EP 2025654 A1 & KR
10-2009-0024684 A & CN 101460425 A

次に示す請求項に係る発明が、主発明である。

・請求項1、2、4、5

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。