

(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
2019年9月6日(06.09.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/167657 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) *C04B 35/645* (2006.01)
C04B 35/495 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/005478

(22) 国際出願日: 2019年2月15日(15.02.2019)

(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 2018-036786 2018年3月1日(01.03.2018) JP

(71) 出願人: J X 金属株式会社 (JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP];
〒1008164 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 坂下 亮輔 (SAKASHITA Ryosuke);
〒3191535 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 J X金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP).
高村 博(TAKAMURA Hiroshi); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 J X金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP).
奈良 淳史(NARA Atsushi); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 J X金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP).
鈴木 了(SUZUKI Ryo); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 J X金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人:小越 一輝, 外(OGOSHI Kazuteru et al.);
〒1050004 東京都港区新橋5丁目23番10号
片山ビル6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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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.

(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, ST, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: ニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲット及びその製造方法

(57) Abstract: A potassium sodium niobate sputtering target which is characterized by having a relative density of 95% or more. A method for producing a potassium sodium niobate sputtering target, which is characterized by: mixing an Nb₂O₅ powder, a K₂CO₃ powder and an Na₂CO₃ powder; grinding the mixed powder so that the particle diameter d₅₀ is 100 μm or less; and subjecting the thus-obtained ground powder to hot press sintering in an inert gas or vacuum atmosphere at a temperature of 900°C or more but less than 1,150°C under a load of 150-400 kgf/cm². The present invention addresses the problem of providing a high-density potassium sodium niobate sputtering target which enables the industrial production of a potassium sodium niobate film by means of a sputtering method.

(57) 要約: 相対密度が95%以上であることを特徴とするニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲット。Nb₂O₅粉末、K₂CO₃粉末、Na₂CO₃粉末を混合し、この混合粉を粉碎して粒子径d₅₀を100μm以下とし、得られた粉碎粉を、不活性ガス又は真空雰囲気中、温度900℃以上1150℃未満、荷重150~400kgf/cm²の条件下で、ホットプレス焼結することを特徴とするニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲットの製造方法。本発明は、工業的に、スパッタリング法によるニオブ酸カリウムナトリウム膜を成膜することができる、高密度のニオブ酸カリウムナトリウムの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。

WO 2019/167657 A1

明 細 書

発明の名称：

ニオブ酸カリウムナトリウム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、ニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲット及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] センサーやアクチュエーターなどに用いられる圧電素子として、優れた圧電特性を示す鉛系のPZT（チタン酸ジルコン酸鉛）が使用されている。PZTは、圧電特性が良好で安定であるものの、鉛を含むことから環境負荷が高く、特に欧州ではRoHS（Restriction of Hazardous Substances）指令やELV（End-of Life Vehicles Directive）指令により、高環境負荷物質として使用が制限されている。そのため、圧電材料として非鉛系（鉛フリー）物質への代替が課題となっている。

[0003] 代替物質として様々な材料の研究がなされているが、PZTの特性や安定性に匹敵する材料を見つけ出すことは容易ではなく、また現状、PZTはRoHS適用免除対象として使用し続けられている。そのような中、ニオブ酸カリウムナトリウム（KNN）が比較的PZTに近い圧電特性を示すとされていることから、鉛フリーの、PZTの代替物質候補として挙げられている。例えば、特許文献1には、ニオブ酸カリウムナトリウムからなる圧電体が開示されている。

[0004] 具体的には、組成式 $(K_a Na_{1-a})_x NbO_3$ （ $0.1 < a < 1$ 、 $1 \leq x \leq 1.2$ ）で表される圧電体層が開示されている。また、必要に応じて、カリウムやナトリウムを過剰に添加したり、他の成分を添加できることが記載されている。前記圧電体層の製造方法として、上記組成式の組成となる前駆体溶液を基板に塗布し、それをアニールして結晶化させることにより、圧電体を作製することが記載されている（ゾルゲル法）。その他の方法としてMO

D法、レーザーアブレーション法、スパッタ法、が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2014-33210号公報

特許文献2：特開2000-313664号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の実施形態は、高密度のニオブ酸カリウムナトリウム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課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の実施形態は、

- 1) 相対密度が95%以上であることを特徴とするニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲット、
- 2) 平均結晶粒径が1～20 μm であることを特徴とする上記1)記載のニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲット、
- 3) 抗折強度が50 MPa以上であることを特徴とする上記1)又は2)記載のニオブ酸化カリウムナトリウムスパッタリングターゲット、
- 4) 体積抵抗率が1000 Ωcm 未満であることを特徴とする上記1)～3)のいずれかーに記載のニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲット、
- 5) 体積抵抗率のばらつき（最大値／最小値）が1.5未満であることを特徴とする上記4)記載のニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲット、
- 6) 体積抵抗率が500 k Ωcm 超であることを特徴とする上記1)～3)のいずれかーに記載のニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲット、である。

また、本発明の実施形態は、

7) Nb_2O_5 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末を混合し、この混合粉を粉砕して粒子径 d_{50} を $100\mu\text{m}$ 以下とし、得られた粉砕粉を、不活性ガス又は真空雰囲気中、温度 900°C 以上 1150°C 未満、荷重 $150\sim 400\text{kgf}/\text{cm}^2$ の条件下で、ホットプレス焼結することを特徴とするニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲットの製造方法、

8) ホットプレス焼結後、 600°C 以上 900°C 以下で真空熱処理するか、或いは、 800°C 以上 1150°C 以下でHIP処理する、ことを特徴とする上記7)記載のニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲットの製造方法、

9) ホットプレス焼結後、酸素雰囲気或いは大気中、 550°C 以上 1000°C 以下で熱処理することを特徴とする上記7)記載のニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲットの製造方法、である。

発明の効果

[0008] 本発明の実施形態によれば、高密度のニオブ酸カリウムナトリウムのスパッタリングターゲットを製造することができる。工業的にスパッタリング法によるニオブ酸カリウムナトリウム膜を成膜することができる。

発明を実施するための形態

[0009] ニオブ酸カリウムナトリウムは、比較的PZTに近い圧電特性を示す材料であり、環境負担の小さい非鉛系の圧電セラミックス材料として注目されている。ニオブ酸カリウムナトリウムの圧電体層を形成する場合、特許文献1に記載されるように、ゾルゲル法などの液相法を用いる方法が知られている。一方、ニオブ酸カリウムナトリウムの圧電体をスパッタ法などの気相法を用いることも検討されている。

[0010] スパッタ法は、スパッタリングターゲットにArイオンを衝突させることでターゲットを構成する原子や分子を対向する基板上に堆積させて、ターゲットの組成比とほぼ同一の組成からなる膜を作製する技術である。スパッタ法を用いることで膜の組成比や膜厚の厳密な制御が可能となる。このようなスパッタ法を採用する場合、ニオブ酸カリウムナトリウムのスパッタリングタ

ターゲットが必要となる。しかし、工業的に使用可能な、ニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲットは未だ存在しない。

[0011] 酸化物系のスパッタリングターゲットは、通常、原料粉末を焼結して焼結体を作製し、これをターゲット形状に加工して作製される。しかしながら、ニオブ酸カリウムナトリウム焼結体のスパッタリングターゲットを作製しようとする場合、原料の取り扱いが難しく、また難焼結性であることから、高密度のターゲットを作製することが困難であった。一方、密度の低いターゲットを用いた場合には、スパッタリング時にパーティクルが多く発生し、工業的に使用できないという問題がある。

[0012] 上記の事情に鑑み、本発明の実施形態に係るニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲットは、相対密度が95%以上であることを特徴とする。相対密度が95%未満であると、ターゲットの強度が低下し、スパッタリングの際のターゲット割れ発生や、パーティクルが増加して、膜の特性を低下させることにつながる。したがって、工業的に使用可能とするために相対密度95%以上であるのが好ましい。さらに好ましくは、98%以上である。また、密度の高い焼結体は、ターゲットに加工する際、割れや脱粒の発生を抑制することができ、さらにはスパッタリングの際に、ハイパワーでのスパッタリングでも割れにくくなり、成膜速度の向上が期待できる。

[0013] 本発明の実施形態において、相対密度は、次のようにして求める。まず、ターゲットを所定のサイズに切り出して、その寸法と重量を測定して寸法密度を算出する。次に、この寸法密度を理論密度で除して、相対密度(%) (= 寸法密度/理論密度×100)を求める。このとき、ニオブ酸カリウムナトリウムの理論密度は、 4.51 g/cm^3 とする。なお、理論密度は、K/N aの比率によって若干変化するが、本発明の実施形態に係る相対密度は、組成によらず一律に上記理論密度の値を用いて計算する。

[0014] 本発明の実施形態において、ニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲットの平均結晶粒径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。組織を微細化することで、安定なスパッタリングを実現することができる。さらに、

ターゲット加工前の焼結体においても同様に微細な組織を有していることから、ターゲット加工時に、割れや脱粒が発生し難いという効果が得られる。

[0015] 本発明の実施形態において、スパッタリングターゲットの平均結晶粒径は、スパッタリングターゲットの切断面を研磨した後、電子顕微鏡（倍率1000倍）を用いて組織を観察し、組織写真に直線を3本引き（全長 L ）、これらの直線が横切った結晶粒の数 n を求め、これから、平均結晶粒径（ L/n ）を算出する（切断法）。

[0016] 本発明の実施形態において、ニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲットの抗折強度が50MPa以上であること好ましい。高強度にすることにより、ターゲットの運搬や装置への設置の際に割れなどを効果的に防止することができる。抗折強度は、JIS R1601:2008に準拠して測定を行う。

[0017] 本発明の実施形態において、ニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲットのスパッタ面内の体積抵抗率が1000Ωcm以下であることが好ましい。この場合、DCスパッタリングによる高速成膜が可能である。一方、本発明の実施形態においては、ニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲットのスパッタ面内の体積抵抗率が500kΩcm超であってもよい。この場合、RFスパッタリングによる低速成膜が可能で、膜厚制御が容易となる。いずれの体積抵抗率を選択するかは、要求されるプロセスにより決定することができる。

[0018] また、本発明の実施形態において、ニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲットのスパッタ面内の体積抵抗率が1000Ωcm以下の場合、その面内の体積抵抗率のばらつき（最大値／最小値）が1.5未満であることが好ましい。より好ましくは1.2以下である。体積抵抗率のばらつきは、組成や組織のばらつきと関係があり、体積抵抗率のばらつきが小さいことは組成や組織が均一であること意味し、均一な組成や組織は、膜の均一性を向上させることができる。

[0019] 本発明の実施形態において、スパッタ面内の体積抵抗率及びそのばらつきは

、次のようにして求める。まず、ターゲット（円盤形状）のスパッタ面（使用時に基板に対向する側の面）内、9箇所（中心1箇所、半径1/2の点を90度間隔で4箇所、外周から3cm内側の点を90度間隔で4箇所）の体積抵抗率を直流4探針法で測定し、そして、その平均値を体積抵抗率とする。また、上記9箇所ですべて測定した体積抵抗率の中、その最大値と最小値から、最大値/最小値を算出し、これを体積抵抗率のばらつきとする。

[0020] 本発明の実施形態に係るニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲットは、カリウム（K）、ナトリウム（Na）及びニオブ（Nb）を含む酸化物焼結体からなり、該酸化物中の各成分の含有比率を原子数比でNb : K : Na = 1 : X : 1 - X（但し、Xは、0.3 ≤ X）とするのが好ましい。カリウム（K）の比率を30%以上とすることで、より高い圧電特性を得ることができる。

また、特許文献2に開示されるように、圧電特性を改善するためにKやNaの一部をアルカリ金属のLiに置換したり、Nbの一部を同族のTa、あるいはCuに置換することができる。また、スパッタリングターゲット（焼結体）の高密度が維持できれば、Sb、Bi、Zr、Ti、Ba、Sr、Caなどその他の成分（副成分）を添加してもよい。これらの副成分の添加（通常は酸化物の形態で添加）によって、焼結温度の変化や焼結性の向上が狙えること（生産性の向上）や、分極性やキュリー点、比誘電率、機械的品質係数といった圧電性の変化も生じるため、実際の圧電体の用途ごとに、所望の特性に合わせて、添加する副成分を調整することができる。

[0021] 次に本発明の実施形態に係るニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲットの製造方法について説明する。

[0022] （原料粉について）

原料粉として、Nb₂O₅粉末、K₂CO₃粉末、Na₂CO₃粉末を用意する。このとき原料粉（特に炭酸塩原料）の平均粒子径が大きい場合には（例えば、d₅₀が約1mm）、その後の混合、粉碎での粉碎が困難であるため、秤量前に各原料粉を粉碎処理することが望ましい。

[0023] (混合、粉碎について)

次に、 Nb_2O_5 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末を、原子数比で $\text{Nb} : \text{K} : \text{Na} = 1 : 0 : X : 1 - X$ (但し、 X は、 $0 < X \leq 1$) となるように秤量する。このとき、上記炭酸塩原料は特に吸水性が高いため、状態が変化して秤量時に組成比のズレを起こしやすい。したがって、炭酸塩原料について十分な脱水、乾燥を行うとともに、秤量時はできるだけ、 Ar や N_2 などの不活性ガス雰囲気下で秤量することが好ましい。

[0024] 秤量後、これらを混合する。これらの原料粉末は凝集性が非常に強く、また Nb_2O_5 原料と炭酸塩原料との間で粒径差があるため、微粉化及び均一混合が難しく、緻密で均一な焼結体を得るためには、ボールミル (湿式混合) やアトライタ (乾式混合) といった混合器を用いて、微細粉碎と均一混合を十分に行うことに留意する。

[0025] 湿式混合は、秤量後原料量に応じたメディアの量を決定し、メディア径が $\phi 1 \text{ mm} \sim 1.5 \text{ mm}$ 程度のものを1種類もしくは複数組み合わせて使用する。メディア材質はアルミナ (Al_2O_3) やジルコニア (ZrO_2) を使用できる。分散媒質は水もしくはエタノールとし、水を使用する場合は混合スラリー取出しの際、全量を回収することが好ましい。また、混合時間は5時間以上とし、ポットは60 rpm以上で回転させる。

[0026] 乾式混合の場合、メディア量の決定は、湿式混合と同様、原料粉量に応じて決定する。メディアはアルミナ (Al_2O_3) やジルコニア (ZrO_2) で混合時間は30分以上とする。乾式混合は、比較的短時間で混合を行えるが、粉回収時の歩留まりが悪いという点があり、湿式混合は、時間が掛かるものの回収歩留や均一性に優れるという利点があり、必要原料量に応じて、使い分けや併用するのが好ましい。

[0027] 以上のような粉碎方法を用いて、粒子径 d_{50} (メジアン径) が $100 \mu\text{m}$ 以下になるまで混合、粉碎を行う。このような粒子径の小さい混合粉を焼結用原料粉とすることは、緻密な焼結体 (スパッタリングターゲット) を得る上で重要である。

[0028] (焼結について)

混合粉末をグラファイトモールドに充填し、不活性ガス又は真空雰囲気中、 900°C 以上 1150°C 未満でホットプレス焼結する。また、荷重は、 $150\text{ kgf}/\text{cm}^2$ 以上 $400\text{ kgf}/\text{cm}^2$ 以下とする。焼結温度が 900°C 未満であると、焼結体の密度が十分に上がらず、一方、 1150°C 以上であると、ニオブ酸カリウムの液相出現温度を超えて溶融してしまう。また、荷重が $150\text{ kgf}/\text{cm}^2$ 未満であると、焼結体の密度が十分に上がらず、一方、 $400\text{ kgf}/\text{cm}^2$ 超であると、焼結時の割れの可能性が高くなる。

[0029] 以上により、相対密度が95%以上のニオブ酸カリウムナトリウムからなる焼結体を作製することができ、焼結温度 1000°C 以上とすることで、さらに密度を高めることができ、相対密度98%以上を達成することが可能である。なお、ホットプレス以外の製法として、CIP（冷間等方圧加圧法）や鋳込みにて成型後、大気焼結、その後に真空熱処理を行う方法も実施したが、この場合、高密度の焼結体を得ることは困難であった。

[0030] また、上記の相対密度が95%以上のニオブ酸カリウムナトリウム焼結体について、熱処理を行うことで、高密度を維持したまま、体積抵抗率を変化させることができる。低抵抗のターゲットを作製する場合、ホットプレス焼結後、 600°C 以上 900°C 以下で真空熱処理するか、或いは、 800°C 以上 1150°C 以下でHIP（熱間等方圧加圧法）処理する。これにより、酸素欠損を均一に生じさせて、低抵抗で、ばらつきの少ないスパッタリングターゲットを得ることができる。一方、高抵抗のターゲットを作製する場合、ホットプレス焼結後、酸素雰囲気中或いは大気中、 550°C 以上 1000°C 以下で熱処理する。これにより、高抵抗のスパッタリングターゲットを得ることができる。

[0031] (仕上げ加工について)

以上により得られた、ニオブ酸カリウムナトリウム焼結体の端部を切削した後、表面を研磨して、ターゲット形状に仕上げ加工を行う。前述した通り、焼結体の相対密度は95%以上と高いことから、ターゲット加工時に割れや

脱粒が発生し難いという利点がある。

実施例

[0032] 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っ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。

[0033] (実施例 1 - 1 ~ 実施例 1 - 6)

Nb_2O_5 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末を、原子数比 ($\text{Nb} : \text{K} : \text{Na} = 1.0 : 0.45 : 0.55$) となるように秤量した。次に、これらの粉末と ZrO_2 メディアをボールミルポットに充填し、分散媒質としてエタノールを導入した後、70 rpm でポットを回転して、5 時間湿式混合を行った。乾燥後、目開き $100\ \mu\text{m}$ の篩で篩別を行った。その後、この粉碎粉をそれぞれ、真空中又は Ar 雰囲気中、焼結温度 900、1000、1050 °C、荷重 200、300、400 kgf / cm^2 の条件で、ホットプレス (HP) 焼結を行った。その後、これらの焼結体を機械加工してスパッタリングターゲット形状に仕上げた。

このようにして得られたニオブ酸カリウムナトリウムからなるスパッタリングターゲットについて、各種特性について測定を行った結果、いずれも相対密度が 95 % 以上と高密度なものが得られた。また、平均結晶粒径が $20\ \mu\text{m}$ 以下と微細な組織を備えており、抗折強度は 50 MPa 以上と高強度なものが得られた。以上の結果を表 1 に示す。

[0034]

[表1]

	製造条件							スバッタリングターゲット(焼結体)		
	混合比 K:Na(原子比)	混合条件	粒子径 d_{50} μm	焼結条件	雰囲気	最高焼結温度 $^{\circ}C$	荷重 kgf/cm^2	相対密度 %	平均粒径 μm	抗折強度 MPa
実施例1-1	45:55	湿式	100以下	H/P	真空	900	300	96.1	2.5	59
実施例1-2					真空	1000	300	98.4	3.4	67
実施例1-3					真空	1050	300	99.2	14.5	63
実施例1-4					Ar	1050	300	99	13.8	70
実施例1-5					真空	1050	400	98.9	11.2	68
実施例1-6					真空	1050	200	98.1	16.4	62
実施例1-7	50:50	乾式	100以下	H/P	真空	900	300	96.5	3.3	60
実施例1-8					真空	1050	300	98.9	14.1	64
実施例1-9					Ar	1050	300	99.1	14	65
実施例1-10					真空	1050	300	98.2	12.5	62
実施例1-11					真空	1050	300	94.3	13.8	69
実施例1-12					真空	1050	300	95.9	10.4	51
比較例1-1	45:55	湿式	100以下	H/P	真空	800	300	88.7	~	~
比較例1-2						1050	100	94.3	~	~
比較例1-3						1150	300	溶解	~	~
比較例1-4						1050	500	割れ	~	~
比較例1-5						1050	300	94.5	~	~
比較例1-6						1050	~	92.4	4.5	~

[0035] (実施例 1-7～実施例 1-9)

Nb_2O_5 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末を原子数比 ($\text{Nb} : \text{K} : \text{Na} = 1.0 : 0.45 : 0.55$) となるように秤量した。次に、これらの粉末と ZrO_2 メディアをボールミルポットに充填した後、 $60 \sim 100 \text{ rpm}$ でポットを回転して、30 分間乾式混合を行った。乾燥後、目開き $100 \mu\text{m}$ の篩で篩別を行った。その後、この粉碎粉をそれぞれ、真空中又は Ar 雰囲気中、焼結温度 900 、 1050°C 、荷重 $300 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ の条件でホットプレス (HP) 焼結を行った。その後、この焼結体を機械加工してスパッタリングターゲット形状に仕上げた。

このようにして得られたニオブ酸カリウムナトリウムからなるスパッタリングターゲットについて、各種特性について測定を行った結果、表 1 に示す通り、いずれも相対密度が 95% 以上と高密度であった。また、平均結晶粒径が $20 \mu\text{m}$ 以下と微細な組織を備えており、抗折強度は 50 MPa 以上と高強度であった。以上の結果を表 1 に示す。

[0036] (実施例 1-10～実施例 1-12)

Nb_2O_5 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末をそれぞれ、原子数比 ($\text{Nb} : \text{K} : \text{Na} = 1.0 : 0.50 : 0.50$ 、 $\text{Nb} : \text{K} : \text{Na} = 1.0 : 0.4 : 0.6$ 、 $\text{Nb} : \text{K} : \text{Na} = 1.0 : 0.6 : 0.4$) となるように秤量した。次に、これらの粉末と ZrO_2 メディアをボールミルポットに充填し、分散媒質としてエタノールを導入した後、 70 rpm でポットを回転して、5 時間湿式混合を行った。乾燥後、目開き $100 \mu\text{m}$ の篩で篩別を行った。その後、この粉碎粉を真空中、焼結温度 1500°C 、荷重 $300 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ の条件でホットプレス (HP) 焼結を行った。その後、この焼結体を機械加工してスパッタリングターゲット形状に仕上げた。

このようにして得られたニオブ酸カリウムナトリウムからなるスパッタリングターゲットについて、各種特性について測定を行った結果、いずれも相対密度は 95% 以上と高密度であった。また、平均結晶粒径が $20 \mu\text{m}$ 以下と微細な組織を備え、抗折強度は 50 MPa 以上と高強度であった。以上の結

果を表 1 に示す。

[0037] (比較例 1-1)

Nb_2O_5 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末を、原子数比 ($\text{Nb} : \text{K} : \text{Na} = 1.0 : 0.45 : 0.55$) となるように秤量した。次に、これらの粉末と ZrO_2 メディアをボールミルポットに充填し、分散媒質としてエタノールを導入した後、70 rpm でポットを回転して、5 時間湿式混合を行った。乾燥後、目開き $100\ \mu\text{m}$ の篩で篩別を行った。その後、この粉碎粉を、真空中、焼結温度 800°C 、荷重 $300\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ の条件で、ホットプレス (HP) 焼結を行った。その後、これらの焼結体を機械加工してスパッタリングターゲット形状に仕上げた。このようにして得られたニオブ酸カリウムナトリウムからなるスパッタリングターゲットについて、密度の測定を行った結果、相対密度が 88.7% であった。

[0038] (比較例 1-2)

Nb_2O_5 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末を、原子数比 ($\text{Nb} : \text{K} : \text{Na} = 1.0 : 0.45 : 0.55$) となるように秤量した。次に、これらの粉末と ZrO_2 メディアをボールミルポットに充填し、分散媒質としてエタノールを導入した後、70 rpm でポットを回転して、5 時間湿式混合を行った。乾燥後、目開き $100\ \mu\text{m}$ の篩で篩別を行った。その後、この粉碎粉を、真空中、焼結温度 1050°C 、荷重 $100\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ の条件で、ホットプレス (HP) 焼結を行った。その後、これらの焼結体を機械加工してスパッタリングターゲット形状に仕上げた。このようにして得られたニオブ酸カリウムナトリウムからなるスパッタリングターゲットについて、密度の測定を行った結果、相対密度が 94.3% であった。

[0039] (比較例 1-3)

Nb_2O_5 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末を、原子数比 ($\text{Nb} : \text{K} : \text{Na} = 1.0 : 0.45 : 0.55$) となるように秤量した。次に、これらの粉末と ZrO_2 メディアをボールミルポットに充填し、分散媒質としてエタノールを導入した後、70 rpm でポットを回転して、5 時間湿式混合を行

った。乾燥後、目開き $100\mu\text{m}$ の篩で篩別行った。その後、この粉碎粉を、真空中、焼結温度 1150°C 、荷重 $300\text{kgf}/\text{cm}^2$ の条件で、ホットプレス（HP）焼結を行った。しかしながら、得られた焼結体には、溶融箇所が見られた。

[0040]（比較例 1－4）

Nb_2O_5 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末を、原子数比（Nb : K : Na = 1.0 : 0.45 : 0.55）となるように秤量した。次に、これらの粉末と ZrO_2 メディアをボールミルポットに充填し、分散媒質としてエタノールを導入した後、 70rpm でポットを回転して、5 時間湿式混合を行った。乾燥後、目開き $100\mu\text{m}$ の篩で篩別行った。その後、この粉碎粉を、真空中、焼結温度 1050°C 、荷重 $500\text{kgf}/\text{cm}^2$ の条件で、ホットプレス（HP）焼結を行った。しかしながら、得られた焼結体には、割れが見られた。

[0041]（比較例 1－5）

Nb_2O_5 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末を、原子数比（Nb : K : Na = 1.0 : 0.45 : 0.55）となるように秤量した。次に、これらの粉末と ZrO_2 メディアをボールミルポットに充填し、分散媒質としてエタノールを導入した後、 $60\sim 100\text{rpm}$ でポットを回転して、30 分間湿式混合を行った。乾燥後、目開き $150\mu\text{m}$ の篩で篩別行った。その後、この粉碎粉を、真空中、焼結温度 1050°C 、荷重 $300\text{kgf}/\text{cm}^2$ の条件で、ホットプレス（HP）焼結を行った。このようにして得られたニオブ酸カリウムナトリウムからなるスパッタリングターゲットについて、密度の測定を行った結果、相対密度が 94.5% であった。

[0042]（比較例 1－6）

Nb_2O_5 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末を、原子数比（Nb : K : Na = 1.0 : 0.45 : 0.55）となるように秤量した。次に、これらの粉末と ZrO_2 メディアをボールミルポットに充填し、分散媒質としてエタノールを導入した後、 70rpm でポットを回転して、5 時間湿式混合を行

った。乾燥後、目開き $100\mu\text{m}$ の篩で篩別を行った。その後、この粉碎粉を、大気中、焼結温度 1050°C で、大気焼結を行った。その後、この焼結体を機械加工してスパッタリングターゲット形状に仕上げた。

このようにして得られたニオブ酸カリウムナトリウムからなるスパッタリングターゲットについて、密度の測定を行った結果、相対密度が 92.4% であった。

[0043] (実施例 2-1～実施例 2-3)

実施例 1-3 で作製したニオブ酸カリウムナトリウム焼結体について、ホットプレス焼結後に、 600°C 、 900°C で真空熱処理し又は 1100°C で HIP 処理した。熱処理後、焼結体を機械加工してスパッタリングターゲット形状に仕上げた。このようにして得られたニオブ酸カリウムナトリウムからなるスパッタリングターゲットについて、体積抵抗率を測定した結果、数 Ωcm と低抵抗であり、そのばらつきも 1.2 未満と非常に小さかった。以上の結果を表 2 に示す。

[0044]

[表2]

		焼結体(スポンタリングターゲット)					DC可否	
焼結方法	焼結温度	熱処理	熱処理温度	相対密度	体積抵抗率(平均)	体積抵抗率のばらつき		
	℃					℃		%
実施例2-1	H/P	1050	真空加熱	600	99.3	1.6	1.16	○
実施例2-2			真空加熱	900	99.7	1.1	1.09	○
実施例2-3			HIP	1100	99.7	2.3	1.19	○
実施例2-4	H/P	900	無し		96.1	359	1.55	○
実施例2-5		1050	無し		99.2	244	1.24	○
実施例2-6	H/P	1050	大気アニール	900	99.3	500k<	~	×
実施例2-7			酸素アニール	900	99.3	500k<	~	×
比較例2-1	大気焼結	1050	無し		92.4	500k<	~	×

[0045] (実施例 2-4)

実施例 1-1 で作製したニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲットについて、体積抵抗率を測定した結果、表 2 に示す通り、 $1000\ \Omega\ \text{cm}$ と低抵抗であったが、そのばらつきは 1.55 であった。

[0046] (実施例 2-5)

実施例 1-3 で作製したニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲットについて、体積抵抗率を測定した結果、表 2 に示す通り、 $1000\ \Omega\ \text{cm}$ と低抵抗であり、そのばらつきも 1.5 未満と小さかった。

[0047] (実施例 2-6 ~ 実施例 2-7)

実施例 1-3 で作製したニオブ酸カリウムナトリウム焼結体について、ホットプレス焼結後に、大気中又は酸素雰囲気中、 900°C で熱処理した。熱処理後、焼結体を機械加工してスパッタリングターゲット形状に仕上げた。このようにして得られたニオブ酸カリウムナトリウムからなるスパッタリングターゲットについて、体積抵抗率を測定した結果、表 2 に示す通り、 $500\ \text{k}\ \Omega\ \text{cm}$ 超高抵抗であった。

[0048] (比較例 2-1)

参考までに、比較例 1-7 のニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲットについて体積抵抗率を測定した結果、表 2 に示す通り、 $500\ \text{k}\ \Omega\ \text{cm}$ 超と高抵抗であった。

産業上の利用可能性

[0049] 本発明の実施形態に係るスパッタリングターゲットは、ニオブ酸カリウムナトリウムの焼結体からなり、相対密度が 95% 以上と高密度である。このようなターゲットを用いてスパッタリングすることで、パーティクルの発生が抑制された成膜が可能となる。ニオブ酸カリウムナトリウム (KNN) は、PZT に近い圧電特性を示すとされていることから、PZT に代替する鉛フリーのアクチュエーターやセンサーなどの圧電素子として、有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 相対密度が95%以上であることを特徴とするニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲット。
- [請求項2] 平均結晶粒径が1～20 μm であることを特徴とする請求項1記載のニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲット。
- [請求項3] 抗折強度が50 MPa以上であることを特徴とする請求項1又は2記載のニオブ酸化カリウムナトリウムスパッタリングターゲット
- [請求項4] 体積抵抗率が1000 Ωcm 未満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ニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲット。
- [請求項5] 体積抵抗率のばらつき（最大値／最小値）が1.5未満であることを特徴とする請求項4記載のニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲット。
- [請求項6] 体積抵抗率が500 k Ωcm 超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ニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲット。
- [請求項7] Nb₂O₅粉末、K₂CO₃粉末、Na₂CO₃粉末を混合し、この混合粉を粉碎して粒子径d₅₀を100 μm 以下とし、得られた粉碎粉を、不活性ガス又は真空雰囲気中、温度900℃以上1150℃未満、荷重150～400 kgf / cm^2 の条件下で、ホットプレス焼結することを特徴とするニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項8] ホットプレス焼結後、600℃以上900℃以下で真空熱処理するか、或いは、800℃以上1150℃以下でHIP処理する、ことを特徴とする請求項7記載のニオブ酸カリウムナトリウムスパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項9] ホットプレス焼結後、酸素雰囲気或いは大気中、550℃以上1000℃以下で熱処理することを特徴とする請求項7記載のニオブ酸カ

リウムナトリウムスパッタリングターゲットの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/005478

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C23C14/34 (2006.01) i, C04B35/495 (2006.01) i, C04B35/645 (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)

Int.Cl. C23C14/34, C04B35/495, C04B35/645

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-270514 A (HITACHI CABLE, LTD.) 06 November 2008, paragraphs [0020], [0027], [0028], [0030], [0034] (Family: none)	1-9
Y	JP 2015-154076 A (TDK CORPORATION) 24 August 2015, paragraph [0066] & US 2015/0229238 A1, paragraph [0079] & DE 102015101817 A & CN 104835906 A	1-9
Y	JP 2012-167316 A (HITACHI CABLE, LTD.) 06 September 2012, paragraphs [0009], [0051]-[0053] (Family: none)	1-9
Y	JP 2011-236091 A (NAGOYA INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 24 November 2011, paragraph [0005] (Family: none)	1-9
Y	WANG, Ruiping et al., "Fabrication and characterization of potassium-sodium niobate piezoelectric ceramics by spark-plasma-sintering method", Materials Research Bulletin, 25 June 2004, vol. 39, issue 11, pp. 1709-1715	1-9

☐ 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

"I" 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
20 March 2019 (20.03.2019)

Date of mailing of the international search report
02 April 2019 (02.04.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C14/34(2006.01)i, C04B35/495(2006.01)i, C04B35/645(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 (IPC))

Int.Cl. C23C14/34, C04B35/495, C04B35/645

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

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 2008-270514 A (日立電線株式会社) 2008. 11. 06, [0020], [0027], [0028], [0030], [0034] (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2015-154076 A (TDK株式会社) 2015. 08. 24, [0066] & US 2015/0229238 A1, [0079] & DE 102015101817 A & CN 104835906 A	1-9
Y	JP 2012-167316 A (日立電線株式会社) 2012. 09. 06, [0009], [0051]-[0053] (ファミリーなし)	1-9

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

20.03.2019

国際調査報告の発送日

02.04.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

末松 佳記

4 G

3443

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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	JP 2011-236091 A (国立大学法人 名古屋工業大学) 2011.11.24, [0005] (ファミリーなし)	1-9
Y	WANG, Ruiping et al., Fabrication and characterization of potassium-sodium niobate piezoelectric ceramics by spark-plasma-sintering method, Materials Research Bulletin, 2004.06.25, Vol.39, Issue 11, pp.1709-1715	1-9