

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7328246号
(P7328246)

(45)発行日 令和5年8月16日(2023.8.16)

(24)登録日 令和5年8月7日(2023.8.7)

(51)国際特許分類 F I
 C 0 4 B 35/453 (2006.01) C 0 4 B 35/453
 C 0 4 B 35/053 (2006.01) C 0 4 B 35/053
 C 2 3 C 14/34 (2006.01) C 2 3 C 14/34 A

請求項の数 5 (全11頁)

(21)出願番号	特願2020-553968(P2020-553968)	(73)特許権者	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区大手町一丁目2番1号
(86)(22)出願日	令和1年10月30日(2019.10.30)	(74)代理人	110002354 弁理士法人平和国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/042519	(72)発明者	笈井 重和 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(87)国際公開番号	WO2020/090867	(72)発明者	上岡 義弘 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(87)国際公開日	令和2年5月7日(2020.5.7)	(72)発明者	勝又 聡 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
審査請求日	令和4年5月24日(2022.5.24)	(72)発明者	佐々木 健一 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(31)優先権主張番号	特願2018-204949(P2018-204949)	(72)発明者	大山 正嗣 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(32)優先日	平成30年10月31日(2018.10.31)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 焼結体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

亜鉛とマグネシウムと酸素とを、構成元素として含み、
 前記亜鉛とマグネシウムの合計に対する前記亜鉛の原子比 $[Zn / (Zn + Mg)]$ が $0.20 \sim 0.75$ であり、
 前記亜鉛とマグネシウムの合計に対する前記マグネシウムの原子比 $[Mg / (Zn + Mg)]$ が $0.25 \sim 0.80$ であり、
 相対密度が90%以下であり、

X線回折測定の結果、MgOの立方晶からなる、焼結体。

【請求項2】

前記亜鉛の原子比が $0.20 \sim 0.49$ であり、前記マグネシウムの原子比が $0.51 \sim 0.80$ である、請求項1に記載の焼結体。

【請求項3】

前記亜鉛の原子比が $0.25 \sim 0.49$ であり、前記マグネシウムの原子比が $0.51 \sim 0.75$ である、請求項1に記載の焼結体。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の焼結体を含む、成膜用タブレット。

【請求項5】

請求項1～3のいずれかに記載の焼結体を含む、スパッタリングターゲット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、焼結体、薄膜の形成に用いる成膜用タブレット及びスパッタリングターゲットに関する。

【背景技術】

【0002】

光透過性を有する薄膜として、酸化物薄膜が使用されている。酸化物薄膜は、例えば、発光ダイオード等の半導体装置の電極に使用されている。

MgO-ZnO系酸化物には、透光性セラミックスとしてカラー液晶プロジェクターへの応用がある（例えば、特許文献1参照。）。また、Mgを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10μm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が開示されている（特許文献2参照。）。本文献では、得られる薄膜を太陽電池の窓材として使用する。

10

【0003】

ところで、酸化亜鉛と酸化マグネシウムを含有する成型体を焼成した場合、混合比によっては、スパッタリングや蒸着を行った後の焼結体の酸化が不均一となり、周辺部と中央部又は表面と内部に色合いの相違が形成されるという問題（亜鉛の析出やノジュール等の色むらの発生）が生じる場合がある。色むらの発生した焼結体は、材質の均一性が要求されるスパッタリングターゲットやタブレット等の成膜用材料としては不適である。

20

色むらの発生した成膜用材料においては、焼結体表面の色むら部分を研磨によってすべて削り取る工程が必要になる。従って、削り取られた材料が無駄になり、また、研磨のための付加的な工程が必要になるという問題がある。

【0004】

色むらを削り取っても、スパッタリングによってエロージョン部と周辺部とで再度色むらが生じやすくなるという課題がある。

このように、色むらの発生により製造工程の煩雑化及び製造費用が高くなるという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0005】

【文献】特開2009-184898号公報
国際公開第2012/014688号公報

【発明の概要】

【0006】

本発明の目的は、成膜時に色むらの発生を抑制し異常放電を低減できる成膜用材料を提供することである。

【0007】

本発明の一実施形態によれば、以下の焼結体等が提供される。

1. 亜鉛とマグネシウムと酸素とを、構成元素として含み、
前記亜鉛とマグネシウムの合計に対する前記亜鉛の原子比 $[Zn / (Zn + Mg)]$ が $0.20 \sim 0.75$ であり、
前記亜鉛とマグネシウムの合計に対する前記マグネシウムの原子比 $[Mg / (Zn + Mg)]$ が $0.25 \sim 0.80$ であり、
X線回折測定の結果、単一の結晶構造からなる、焼結体。
2. 前記亜鉛の原子比が $0.20 \sim 0.49$ であり、前記マグネシウムの原子比が $0.51 \sim 0.80$ である、1に記載の焼結体。
3. 前記単一の結晶構造がMgOの立方晶である、1又は2に記載の焼結体。
4. 1～3のいずれかに記載の焼結体を含む、成膜用タブレット。
5. 1～3のいずれかに記載の焼結体を含む、スパッタリングターゲット。

40

50

【0008】

本発明の一実施形態によれば、成膜時に色むらの発生を抑制し異常放電を低減できる成膜用材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例1、比較例1及び2で作製した焼結体のEPM Aによる元素マッピングである。

【図2】実施例1、比較例1及び2で作製した焼結体のX線回折パターンである。

【図3】実施例1、比較例1及び2で作製したスパッタリングターゲットの成膜後の表面写真である。

10

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の一実施形態に係る焼結体は、亜鉛とマグネシウムと酸素とを、構成元素として含み、X線回折測定の結果、単一の結晶構造からなる。ここで、「X線回折測定の結果、単一の結晶構造からなる」とは、X線回折測定の結果を、WPF（全パターンフィッティング）及びリートベルト解析して存在が確認される結晶構造が主に1つのみからなる場合をいう。

尚、主な結晶構造の他に、微量の結晶構造が確認されても、主な結晶構造に由来する回折ピークのうちの最大ピークのピーク強度（ I_1 ）に対する、他の結晶構造に由来する回折ピークのうちの最大ピークのピーク強度（ I_0 ）の強度比（ I_0 / I_1 ）が0.01以下である場合は、結晶構造が主に1つのみからなると判断する。他の結晶構造に由来する回折ピークは観測されないことが好ましい。

20

【0011】

例えば、単一の結晶構造がMgOの立方晶である場合、X線回折パターンにおいて、 $2\theta = 37.0 \pm 1.0 \text{ deg}$ 、 $43.0 \pm 1.0 \text{ deg}$ 及び $62.3 \pm 1.0 \text{ deg}$ に回折ピークが観測される。これらのうち、最大ピークは $2\theta = 43.0 \pm 1.0 \text{ deg}$ に観測される。本ピークのピーク強度（ I_1 ）と、他の結晶構造に由来する回折ピークのうちの最大ピークのピーク強度（ I_0 ）を比較する。

【0012】

本実施形態において、単一の結晶構造としては、例えば、MgOの立方晶が挙げられる。MgOの立方晶であることは、例えば、JCPDSカード：75-0447で確認できる。

30

尚、本実施形態の焼結体は、結晶構造が単一であればよく、一部に非晶質成分を含んでいてもよい。

【0013】

本実施形態の焼結体が、亜鉛とマグネシウムと酸素とを、構成元素として含むことは、電子線マイクロアナライザ（EPMA）で確認することができる。尚、亜鉛、マグネシウム及び酸素は、主に酸化マグネシウムのマグネシウムの一部が、亜鉛に置換した混晶（酸化マグネシウムと酸化亜鉛の固溶体）を構成していると考えられる。

【0014】

40

本実施形態においては、酸素が均質に分散していることが好ましい。酸素が均質に分散していることは、電子線マイクロアナライザ（EPMA）にて、焼結体の表面を観測して得られる元素マッピングにおいて、酸素元素を分析した結果を確認することで判断できる。本願では、元素マッピングにおいて、 $3 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 四方の領域が、実施例1の元素マッピング（図1）のように、濃部と淡部が均一に分散している場合、酸素が均質に分散していると判断する。一方、比較例1及び2のように、濃部と淡部が明らかに分離し、凝集している場合は、酸素が均質に分散していないと判断する。

【0015】

本実施形態においては、亜鉛とマグネシウムの合計に対する亜鉛の原子比 [$Zn / (Zn + Mg)$] が0.20～0.75であり、亜鉛とマグネシウムの合計に対するマグネシ

50

ウムの原子比 $[Mg / (Zn + Mg)]$ が $0.25 \sim 0.80$ である。この範囲であれば、焼結体における酸素が、さらに均質に分散し、成膜後の色むらの抑制効果がさらに大きくなる。亜鉛が 0.75 を超えると、 MgO の立方晶と ZnO の六方晶との混合物となりやすく、酸素はマグネシウム側に偏在する傾向がある。このため、成膜時にノジュール等の色むらが発生しやすくなる場合がある。また、スパッタリングした際に亜鉛が還元されやすくなり、異常放電が発生するおそれがある。亜鉛が 0.20 未満の場合、 MgO の立方晶として観測される $MgZnO$ 相に加えて、成膜時に亜鉛金属が析出する等の色むらが発生しやすくなり、異常放電の原因となるおそれがある。

【0016】

亜鉛の原子比は $0.20 \sim 0.49$ が好ましく、さらに、 $0.25 \sim 0.45$ がより好ましい。マグネシウムの原子比は $0.51 \sim 0.80$ が好ましく、さらに、 $0.55 \sim 0.75$ がより好ましい。亜鉛及びマグネシウムの原子比は、出発原料における原子比を調製することにより制御できる。焼結体の原子比は、原料における原子比と比べ、亜鉛の比率が高くなる傾向がある。マグネシウムの原子比が $0.51 \sim 0.80$ がより好ましい理由は、焼結体を使用して作製した膜を紫外線透過電極として使用する場合に、導電性と紫外線透過性の両立が可能になるからである。マグネシウムの原子比が 0.51 未満では、紫外線の透過率が低下する。また、マグネシウムの原子比が 0.80 を超えると、導電性が低下する。

尚、本願において、亜鉛、マグネシウム等の原子比は、X線回折測定、蛍光X線分析又は誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析により測定できる。

【0017】

本実施形態の焼結体は、さらに、正3価の金属酸化物を含んでいてもよい。正3価とは、金属酸化物中の金属原子の原子価が、+3であることを意味する。正3価の金属酸化物を含むことにより、薄膜を形成したときに、電気抵抗を下げるができる。正3価として好ましい金属酸化物として、例えば、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 が挙げられる。これらの金属酸化物は、 ZnO の導電性を高める材料として知られているが、本実施形態においても同様に導電性を高める添加物として有効である。

正3価の金属Xの酸化物の好ましい添加量は、金属原子比 $[X / (X + Zn + Mg)]$ で $0.001 \sim 0.1$ であり、より好ましくは $0.01 \sim 0.07$ であり、さらに好ましくは $0.02 \sim 0.05$ である。

【0018】

本実施形態の焼結体の構成元素は、本質的に、Mg、Zn、O、及び任意に正3価の金属元素からなってもよい (consisting essentially of)。本実施形態の焼結体の構成元素の、例えば、70mol%以上、80mol%以上、又は90mol%以上が、Mg、Zn、O、及び任意に正3価の金属元素であってもよい。また、本実施形態の焼結体の構成元素は、Mg、Zn、O、及び任意に正3価の金属元素のみからなってもよい (consisting of)。この場合、不可避不純物を含んでもよい。

【0019】

本実施形態の焼結体は、例えば、原料粉末を混合して、混合粉末を調製する工程、混合粉末を成型して成型体とする工程、及び成型体を焼成する工程により製造できる。

出発原料としては、Mgを含む化合物の粉末、Znを含む化合物の粉末、及び任意に正3価の金属を含む化合物の粉末が使用できる。化合物は、好ましくは酸化物である。例えば、 MgO 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 が挙げられる。

原料粉末の混合比は、例えば、得ようとする焼結体の原子比を考慮して調製することができる。

【0020】

原料粉末の平均粒径は、好ましくは $0.1 \sim 1.2 \mu m$ であり、より好ましくは $0.5 \sim 1.0 \mu m$ である。原料粉末の平均粒径はレーザー回折式粒度分布装置等で測定することができる。

10

20

30

40

50

【0021】

原料の混合、成型方法は特に限定されず、公知の方法が採用できる。また、混合する際にはバインダーを添加してもよい。

原料の混合は、例えば、ボールミル、ビーズミル、ジェットミル又は超音波装置等の公知の装置を用いて行うことができる。混合時間は、適宜調整すればよいが、6～100時間程度が好ましい。

【0022】

成型方法は、例えば、混合粉末を加圧成型して成型体とすることができる。この工程により、製品の形状（例えば、スパッタリングターゲットとして好適な形状）に成型することができる。

【0023】

混合粉末を型に充填し、通常、金型プレス又は冷間静水圧プレス（CIP）により、例えば1000 kg/cm²以上で加圧することにより、成型体を得ることができる。

尚、成型時には、ポリビニルアルコールやポリエチレングリコール、メチルセルロース、ポリワックス、オレイン酸、ステアリン酸等の成型助剤を用いてもよい。

【0024】

得られた成型体を、例えば1200～1650の温度で2時間以上加熱して焼結体を得ることができる。

加熱温度は、好ましくは1350～1600、より好ましくは1400～1600、さらに好ましくは1450～1500である。加熱時間は好ましくは2～72時間、より好ましくは3～48時間、さらに好ましくは4～24時間である。

【0025】

焼成は、通常、成型体を大気雰囲気、又は酸素ガス雰囲気にて加熱する。酸素ガス雰囲気は、酸素濃度が、例えば10～50体積%の雰囲気であることが好ましい。

【0026】

本実施形態の焼結体は、焼結体の組成を有する薄膜を形成するための成膜用材料、例えば、真空蒸着法やイオンプレーティング法で成膜する際に使用されるタブレット、スパッタリングターゲットとして、好適に使用できる。本実施形態の成膜用材料から得られる薄膜は、紫外発光ダイオード、紫外発光レーザーダイオード等の電極基板に用いられる透明導電膜として使用できる。

【0027】

タブレットは、例えば、原料を所望の形状に成型し焼成して得られた焼結体を切削又は研磨加工することにより作製することができる。スパッタリングターゲットは、例えば、焼結体を切削又は研磨加工し、バックングプレートにボンディングすることにより作製することができる。

切削加工することで凸凹した面を除くことができる。また、指定の大きさにすることができる。表面を#200番、もしくは#400番、さらには#800番の研磨を行ってもよい。これにより、スパッタリング中の異常放電やパーティクルの発生を抑えることができる。

【0028】

研磨した焼結体を、必要に応じて洗浄した後、接合面に金属インジウム半田等の接合材料を塗布し、バックングプレートと接合することにより、スパッタリングターゲットを得ることができる。

【実施例】

【0029】

実施例1～5、比較例1、2

(A) 焼結体の作製

平均粒径が1 μm以下の酸化亜鉛（ZnO）粉末、及び平均粒径が1 μm以下の酸化マグネシウム（MgO）粉末を、MgとZnの原子比が表1に示す値となるように秤量し、混合した。混合粉末を樹脂製ポットに入れ、さらに水を加えて、粉碎メディアとして硬質

10

20

30

40

50

ZrO₂ ボールを用いて、湿式ボールミルにて20時間混合した。得られた混合スラリーを取り出し、濾過、乾燥及び造粒した。得られた造粒物を型に入れ、冷間静水圧プレスで3 t o n / c m² 加圧して成型した。

【0030】

次に、得られた成型体を焼結炉内に載置した。炉内容積0.1 m³ 当たり5 L / 分の割合で酸素を流入しながら、成型体を焼成した。

焼結炉内の温度を、室温から1000 までは1 / 分で昇温し、1000 から1470 までは3 / 分で昇温し、1470 で5時間焼成した。その後、酸素の流入を止め、炉内温度を1470 から1300 まで10 / 分で降温した。次いで、炉内容積0.1 m³ 当たり10 L / 分の割合でArを流入しながら、炉内温度を1300 で3時間保持した。その後、放冷することにより焼結体を得た。

10

【0031】

(B) スパッタリングターゲットの作製

得られた焼結体について、スパッタ面となる面をカップ砥石で磨き、直径100 mm、厚さ5 mmに加工した。In系合金を用いて、研磨した焼結体にバックングプレートを貼り合わせて、スパッタリングターゲットを作製した。

【0032】

得られた各焼結体について、ZnとMgの原子比及び相対密度を表1に示す。

また、スパッタリングターゲットの成膜性を評価した。具体的には、成膜時における異常放電の有無と、成膜後のスパッタリングターゲットにおける色むら(亜鉛の析出及びノジュール)の有無を評価した。結果を表1に示す。

20

【0033】

30

40

50

【表 1】

	原子比 (原料)		原子比 (焼結体)		相対密度 (%)	色むら	亜鉛析出	バブル	異常放電
	Mg	Zn	Mg	Zn					
実施例 1	0.80	0.20	0.72	0.28	84	無	無	無	無
実施例 2	0.65	0.35	0.60	0.40	86	無	無	無	無
実施例 3	0.40	0.60	0.30	0.70	90	無	無	無	無
実施例 4	0.53	0.47	0.48	0.52	87	無	無	無	無
実施例 5	0.57	0.43	0.52	0.48	85	無	無	無	無
比較例 1	0.90	0.10	0.84	0.16	82	有	有	無	有
比較例 2	0.33	0.67	0.23	0.77	92	有	無	有	有

【0034】

評価法は以下のとおりである。

(1) 焼結体の Zn と Mg の原子比及び結晶構造

X線回折 (XRD) 測定の結果を、WPF (全パターンフィッティング) 及びリートベルト解析することによって評価した。XRDの測定条件は以下の通りとした。

- ・装置：(株)リガク製Ultima-III
- ・X線：Cu-K 線 (波長 1.5406、グラファイトモノクロメータにて単色化)
- ・2θ - 反射法、連続スキャン (1.0°/分)
- ・サンプリング間隔：0.02°

10

20

30

40

50

・スリット D S、S S : 2 / 3 °、R S : 0 . 6 m m

【 0 0 3 5 】

(2) 相対密度

焼結体の相対密度を、アルキメデス法に基づき測定した。具体的には、焼結体の空中重量を、体積 (= 焼結体の水中重量 / 計測温度における水比重) で除し、下記式に基づく理論密度 ($g / c m^3$) に対する百分率の値を相対密度 (単位 : %) とした。

$$= (C 1 / 1 0 0 / 1 + C 2 / 1 0 0 / 2 \cdot \cdot \cdot + C n / 1 0 0 / n) - 1$$

尚、式中で、C 1 ~ C n はそれぞれ焼結体又は焼結体の構成物質の含有量 (質量 %) を示し、1 ~ n は C 1 ~ C n に対応する各構成物質の密度 ($g / c m^3$) を示す。

尚、各構成物質の密度については、密度と比重はほぼ同等であることから、化学便覧基礎編 I 日本化学編 改定 2 版 (丸善株式会社) に記載されている酸化物の比重の値を用いた。

【 0 0 3 6 】

(3) スパッタリングターゲットの成膜性の評価

各例の焼結体から作製したスパッタリングターゲットを用いて、実際に薄膜を形成し、評価した。成膜条件は以下の通りとした。

支持基板であるサファイア基板 (厚さ 0 . 5 m m) を、超音波洗浄器中に入れ、トリクロロエチレンで 5 分間、アセトンで 5 分間、メタノールで 5 分間、最後に蒸留水で 5 分間洗浄した。

その後、支持基板をスパッタリング装置 (U L V A C 製 : A C S - 4 0 0 0) にセットし、各スパッタリングターゲットを用いて、支持基板上に 1 0 0 n m 厚の膜を形成した。

スパッタガスには A r を用い、温度は 2 5 とした。

成膜時に異常放電が観測されなかった場合を「無」とし、異常放電が観測された場合を「有」とした。

成膜後のスパッタリングターゲットの表面における色むら (亜鉛の析出及びノジュール) の有無は、それぞれ目視で評価した。観測されない場合を「無」とし、観測された場合を「有」とした。

【 0 0 3 7 】

・元素マッピング

成膜後のスパッタリングターゲットの表面を電子線マイクロアナライザ (E P M A) で観察した。図 1 に、実施例 1、比較例 1 及び 2 で作製したスパッタリングターゲットの E P M A による元素マッピングを示す。図 1 から認識できるように、実施例 1 では M g、Z n 及び O が、いずれも均質に分散していることが確認された。実施例 2 ~ 5 も同様であった。一方、比較例 1 及び 2 では、O は M g 側に局在し、Z n が還元気味になっていることが確認された。

【 0 0 3 8 】

尚、E P M A の測定条件は以下の通りである。

・装置名 : 日本電子株式会社 J X A - 8 2 0 0

・測定条件

加速電圧 : 1 5 k V

照射電流 : 5 0 n A

照射時間 (1 点当り) : 5 0 m S

図 1 の各元素マッピングは、縦 3 μm 、横 5 μm の領域の元素密度を示しており、濃部 (黒い箇所) は密度の低い箇所を示す。

【 0 0 3 9 】

・X 線回折パターン

実施例 1、比較例 1 及び 2 で作製した焼結体の X 線回折パターンを図 2 に示す。

実施例 1 の焼結体は、図 1 の E P M A の画像から、M g O に Z n O が固溶した単一の結晶構造 (M g O の立方晶) からなるものと思われる。実施例 2 ~ 5 も同様であった。

比較例 1 では、M g O の立方晶の他に、亜鉛金属の六方晶が観測された。2 = 3 6 .

10

20

30

40

50

3°に亜鉛金属特有のピークがある。MgOの立方晶の最大ピークのピーク強度(I_1)に対する、亜鉛金属の六方晶の最大ピークのピーク強度(I_0)の強度比(I_0/I_1)は0.029であった。

比較例2では、MgOの立方晶の他に、ZnOの六方晶(例えば、 $2\theta = 36.2 \text{ deg}$ のピーク)が観測された。MgOの立方晶の最大ピークのピーク強度(I_1)に対する、ZnOの六方晶の最大ピークのピーク強度(I_0)の強度比(I_0/I_1)は3.232であった。

【0040】

実施例1、比較例1及び2で作製したスパッタリングターゲットの成膜後の表面写真を図3に示す。実施例1のスパッタリングターゲットは、酸素が均質に分布しているため、安定したスパッタリングができた。また、図3から表面突起(ノジュール)は発生していないことが確認できる。実施例2～5も実施例1と同様であった。

10

一方、比較例ではスパッタ時に異常放電が発生した。図3のように、比較例1では亜鉛の析出が観測され、比較例2ではノジュールが発生していた。

【0041】

上記に本発明の実施形態及び/又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び/又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

【0042】

この明細書に記載の文献、及び本願のパリ条約による優先権の基礎となる出願の内容を全て援用する。

20

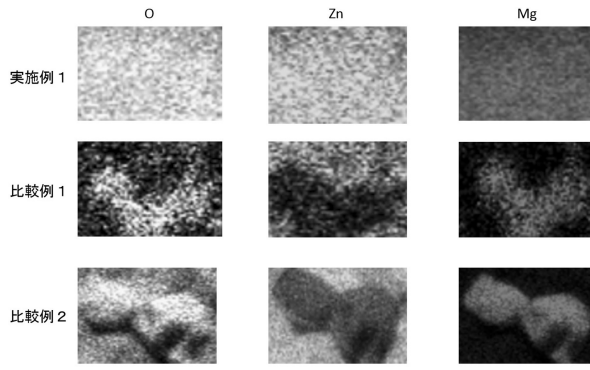
30

40

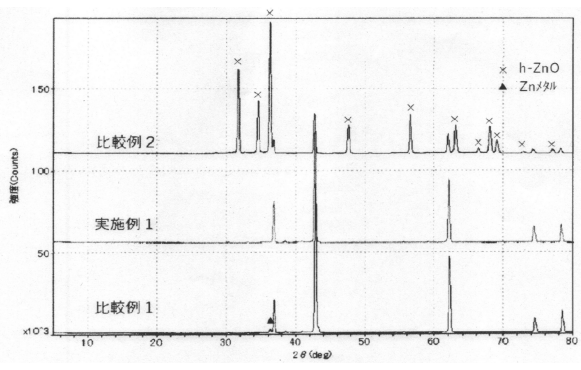
50

【図面】

【図 1】

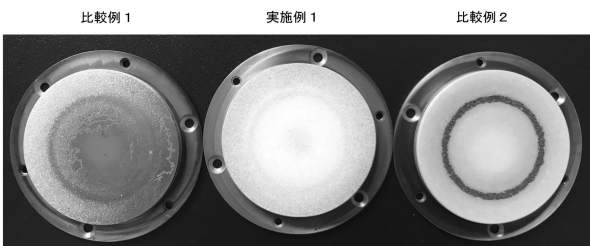


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 大西 美和

(56)参考文献 中国特許出願公開第108249911(CN, A)

特開2013-126944(JP, A)

特開2009-184898(JP, A)

特開2010-024107(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C04B 35/453

C04B 35/053

C23C 14/34