

(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
2022年7月14日(14.07.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/149557 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) *C04B 35/453* (2006.01)

三田市テクノパーク 1 2 - 6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/048909

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

(22) 国際出願日: 2021年12月28日(28.12.2021)

(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 2021-000440 2021年1月5日(05.01.2021) 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, IT, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

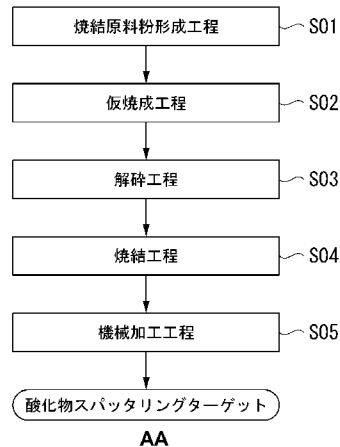
(71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 岡野 晋(OKANO Shin); 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク 1 2 - 6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP). 西村 和泰(NISHIMURA Kazuhiro); 〒6691339 兵庫県

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

(54) 発明の名称: 酸化物スパッタリングターゲット、および、酸化物スパッタリングターゲットの製造方法

【図1】



S01 Sintering material powder formation step
S02 Temporary calcination step
S03 Disaggregation step
S04 Sintering step
S05 Machining step
AA Oxide sputtering target

(57) Abstract: This oxide sputtering target is characterized by: being composed of an oxide sintered body including, as a main component, a metal component of zinc; and having a coefficient of variation of the specific resistance value in the direction of thickness of not more than 0.20. This method for producing an oxide sputtering target is characterized by comprising: a temporary calcination step for temporarily calcinating a sintering material powder; a disaggregation step for disaggregating the calcinated sintering material powder; and a sintering step for sintering the disaggregated sintering material powder to obtain a sintered body. The method is also and is characterized in that: the degree of vacuum in the temporary calcination step is in a range of no more than 15 Pa; the sintering temperature is in a range of 600-1,000 °C; and the retention time at the sintering temperature is in a range of 2-6 hours.

(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))

(57) 要約: 本発明の酸化物スパッタリングターゲットは、金属成分としてZnを主成分とする酸化物焼結体からなり、厚さ方向における比抵抗値の変動係数が0.20以下であることを特徴とする。本発明の酸化物スパッタリングターゲットの製造方法は、焼結原料粉を仮焼成する仮焼成工程と、焼成した焼結原料粉を解砕する解砕工程と、解砕した焼結原料粉を焼結して焼結体を得る焼結工程と、を備えており、前記仮焼成工程における真空度が15Pa以下の範囲内、焼成温度が600℃以上かつ1000℃以下の範囲内、焼成温度での保持時間が2時間以上かつ6時間以下の範囲内とされていることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

酸化物スパッタリングターゲット、および、酸化物スパッタリングターゲットの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属成分としてZnを主成分とする酸化物焼結体からなる酸化物スパッタリングターゲット、および、この酸化物スパッタリングターゲットの製造方法に関する。

本願は、2021年1月5日に、日本に出願された特願2021-000440号に基づき優先権を主張し、それらの内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、光ディスク等の光記録媒体においては、記録層や光反射膜を保護するために、保護膜が形成されている。

また、タッチパネルや太陽電池、有機ELディスプレイなどの電子デバイスにはパターンニングされた配線膜や電極が広く使用されており、これら配線膜や電極においては、金属膜の上に保護膜が積層された構造とされている。

[0003] 上述の保護膜として、例えば特許文献1，2に示すように、可視光の透過率に優れたITO膜やZnO膜などの酸化物膜が利用されている。

ここで、上述の酸化物膜は、酸化物スパッタリングターゲットを用いたスパッタ法によって成膜される。例えば、特許文献3，4には、スパッタ法により成膜されるZnO膜の特性を向上させるために、酸化物スパッタリングターゲットに各種元素を添加することが提案されている。

[0004] 特許文献3には、ZnOに、Tiと、Ga又はAlから選ばれる1種以上を添加した酸化物スパッタリングターゲットが記載されている。この特許文献3では、Ga又はAlの含有量は、 $(Ga + Al) / (Zn + Ti + Ga + Al)$ 原子数比として0.03以下、Tiの含有量は、 $Ti / (Zn + Ti + Ga + Al)$ 原子数比として0.05～0.25とされている。

[0005] 特許文献4には、ZnOに、TiとGaを添加した酸化物スパッタリングターゲットが記載されている。この特許文献4では、TiとGaの含有量は、Ti 1.1 at %以上又はGa 4.5 at %以上の範囲で、且つGaの含有量y (at %)が、Tiの含有量x (at %)で表される値 ($-2.5x + 9.8$) 以下の範囲で且つチタンの含有量x (at %)で表される値 ($-0.5x + 1.1$) 以上の範囲とされている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：日本国特開平07-114841号公報（A）
特許文献2：日本国特開2009-252576号公報（A）
特許文献3：日本国特開2009-298649号公報（A）
特許文献4：日本国特許第4295811号公報（B）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、金属成分としてZnを主成分とする酸化物焼結体からなる酸化物スパッタリングターゲットにおいては、スパッタ成膜の初期／中期／終期で、成膜された酸化物膜の特性にばらつきが生じ、安定して酸化物膜を成膜できないことがあった。

[0008] この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、スパッタ成膜の初期／中期／終期で特性のばらつきが少なく均一な酸化物膜を安定して成膜可能な酸化物スパッタリングターゲット、および、この酸化物スパッタリングターゲット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

[0009] 上記課題を解決するために、本発明者らが鋭意検討した結果、以下のような知見を得た。金属成分としてZnを主成分とする酸化物焼結体からなる酸化物スパッタリングターゲットにおいては、焼結時に表層部分が局所的に還元されてしまい、表層と内部とで還元状態が異なることがわかった。そして

、この還元状態の違いによって、該ターゲットにおける比抵抗値が変動することがわかった。

[0010] 本発明の酸化物スパッタリングターゲットは、上述の知見に基づいてなされたものであって、金属成分としてZnを主成分とする酸化物焼結体からなり、厚さ方向における比抵抗値の変動係数が0.20以下であることを特徴としている。

[0011] 上述の構成の酸化物スパッタリングターゲットによれば、金属成分としてZnを主成分とする酸化物焼結体からなり、厚さ方向における比抵抗値の変動係数が0.20以下に抑えられているので、該ターゲットのスパッタ面となる表層と内部とで還元状態がそれぞれ大きく異なっておらず、スパッタが進行した場合であっても、成膜した酸化物膜の膜抵抗にばらつきが生じることが抑えられ、均一な酸化物膜を安定して成膜することが可能となる。

[0012] ここで、本発明の酸化物スパッタリングターゲットにおいては、金属成分の合計を100原子%として、Gaが10.0原子%以上かつ20.0原子%以下、Tiが0.5原子%以上かつ5.0原子%以下、残部がZnおよび不可避不純物金属元素とされた割合で含有する酸化物からなることが好ましい。

この場合、上述の組成の酸化物で構成されているので、DC（直流）スパッタ法などの通常のスパッタ法により安定して酸化物膜を成膜することができる。また、金属との積層膜を作成した際に、耐環境性に優れた積層膜を得ることができる。

[0013] また、本発明の酸化物スパッタリングターゲットにおいては、さらに、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、B、Al、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi及びランタノイド系列の元素からなる元素群より選ばれる少なくとも1種または2種以上の添加元素を合計で、金属成分の合計を100原子%として0.01原子%以上かつ10.0原子%以下の範囲内で含有することが好ましい。

この場合、耐環境性がより向上し、抵抗値がより低減した酸化物膜を成膜

することができる。

[0014] さらに、本発明の酸化物スパッタリングターゲットにおいては、複合酸化物を有し、複合酸化物の存在比率が15%以上であることが好ましい。

この場合、複合酸化物の存在比率が15%以上とされているので、酸化物焼結体が緻密となり、スパッタリング時の割れや亀裂の発生をより確実に抑制できる。

[0015] 本発明の酸化物スパッタリングターゲットの製造方法は、上述の酸化物スパッタリングターゲットを製造する酸化物スパッタリングターゲットの製造方法であって、焼結原料粉を仮焼成する仮焼成工程と、焼成した焼結原料粉を解砕する解砕工程と、解砕した焼結原料粉を焼結して焼結体を得る焼結工程と、を備えており、前記仮焼成工程における真空度が15Pa以下の範囲内、焼成温度が600℃以上かつ1000℃以下の範囲内、焼成温度での保持時間が2時間以上かつ6時間以下の範囲内とされていることを特徴としている。

[0016] 上述の構成の酸化物スパッタリングターゲットの製造方法によれば、焼結原料粉を仮焼成する仮焼成工程を備えており、仮焼成工程の焼成条件が上述のように規定されているので、焼結原料粉を一定程度還元処理することができる。その後の焼結工程における局所的な還元反応を抑制することができる。これにより、厚さ方向における還元度の差が小さくなり、厚さ方向における比抵抗値のばらつきを抑えることができる。

[0017] ここで、本発明の酸化物スパッタリングターゲットの製造方法においては、前記焼結工程における真空度が15Pa以下の範囲内、焼結温度が900℃以上かつ1100℃以下の範囲内、焼結温度での保持時間が2時間以上かつ6時間以下の範囲内とされていることが好ましい。

この場合、焼結工程における焼結条件が上述のように規定されているので、複合酸化物を十分に生成することができ、緻密な酸化物焼結体を得ることができる。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、スパッタ成膜の初期／中期／終期で特性のばらつきが少なく均一な酸化物膜を安定して成膜可能な酸化物スパッタリングターゲット、および、この酸化物スパッタリングターゲットの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本実施形態である酸化物スパッタリングターゲットの製造方法を示すフロー図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下に、本発明の一実施形態である酸化物スパッタリングターゲット、および、酸化物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。

[0021] 本実施形態である酸化物スパッタリングターゲットは、例えば、光記録媒体の保護膜、あるいは、液晶表示素子、有機EL素子、太陽電池等の各種デバイスにおける水蒸気バリア膜、タッチパネルや太陽電池、有機ELディスプレイなどの電子デバイスにおける配線膜および電極の保護膜となる酸化物膜を成膜する際に用いられるものである。

この酸化物膜は、可視光の透過率に優れていることが求められており、本実施形態では、金属成分としてZnを主成分とする酸化物膜とされている。

[0022] 本実施形態である酸化物スパッタリングターゲットは、金属成分としてZnを主成分とする酸化物焼結体からなる。金属成分の合計を100原子%とした場合のZnの含有比率の範囲は、60原子%以上かつ90原子%以下であることが好ましい。

そして、本実施形態である酸化物スパッタリングターゲットにおいては、厚さ方向における比抵抗値の変動係数が0.20以下とされており、少なくともスパッタ面の厚さ方向において比抵抗値のばらつきが小さく抑えられている。また、厚さ方向における比抵抗値の変動係数は0.12以下が好ましく、更には厚さ方向における比抵抗値の変動係数は0.10以下がより好ましい。変動係数の下限値については、特に限定されないが、0.001としてもよい。

本実施形態における酸化物スパッタリングターゲットの厚さ方向は、スパッタ面となる主面に略垂直な方向、すなわち、スパッタ面からの深さ方向を意味している。スパッタ面は、スパッタリング処理を行う際に、スパッタリング粒子が放出される面を意味している。

なお、本実施形態では、酸化物スパッタリングターゲットは、平板形状をなしており、主面内の一つ以上、好ましくは三つ以上の領域において、その厚さ方向の複数の点で比抵抗値を測定し、その平均値と標準偏差とから、下記の式によって変動係数が算出される。比抵抗値を複数領域で測定する場合、測定した全領域で算出される変動係数の平均を、酸化物スパッタリングターゲットの変動係数とする。

$$(\text{変動係数}) = (\text{標準偏差}) / (\text{平均値})$$

[0023] ここで、本実施形態である酸化物スパッタリングターゲットにおいては、金属成分の合計を100原子%として、Gaが10.0原子%以上かつ20.0原子%以下、Tiが0.5原子%以上かつ5.0原子%以下、残部がZnおよび不可避不純物金属元素とされた割合で含有する酸化物で構成されていてもよい。

また、Ga、Ti、Znに加えて、さらに、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、B、Al、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi及びランタノイド系列の元素からなる元素群より選ばれる少なくとも1種または2種以上の添加元素を合計で、金属成分の合計を100原子%として0.01原子%以上かつ10.0原子%以下の範囲内で含有していてもよい。

[0024] また、本実施形態である酸化物スパッタリングターゲットは、単数の金属元素を含む酸化物である単相酸化物、複数の金属元素を含む酸化物である複合酸化物のいずれを有してもよい。酸化物スパッタリングターゲットを構成する酸化物のうち、複合酸化物の存在比率が15%以上であることが好ましい。また、複合酸化物の存在比率は50%以下であることが好ましい。なお、酸化物スパッタリングターゲットにおける複合酸化物の存在比率が15%

以上である場合、厚さ方向における比抵抗値の変動係数は0.12以下が好ましい。

ここで、複合酸化物としては、例えば、Znの他にGa、Tiを含有する場合には、 $ZnGa_2O_4$ 、 $ZnTiO_3$ 、 Zn_2TiO_4 等が挙げられる。

なお、複合酸化物の存在比率は、X線回折測定(XRD)による各相(単相酸化物、複合酸化物)のメインピークの強度から算出することができる。例えば、Znの他にGa、Tiを含有する場合には、ZnO相、 Ga_2O_3 相、 TiO_2 相のピーク強度の合計Aと、上述の複合酸化物($ZnGa_2O_4$ 、 $ZnTiO_3$ 、 Zn_2TiO_4 等)のピーク強度の合計Bとから、複合酸化物の存在比率は、以下の式で算出される。

$$\text{複合酸化物の存在比率(\%)} = B / (A + B) \times 100$$

[0025] 次に、本実施形態である酸化物スパッタリングターゲットの製造方法について、図1のフロー図を参照して説明する。

[0026] (焼結原料粉形成工程S01)

まず、酸化亜鉛粉等の原料粉を準備する。例えば、Znの他にGa、Tiを含有する場合には、酸化亜鉛粉の他に酸化ガリウム粉と酸化チタン粉を準備し、これらを所定の割合となるように秤量して、ボールミル等の混合装置を用いて混合することにより、焼結原料粉を得る。

[0027] (仮焼成工程S02)

次に、焼結原料粉を仮焼成する。本実施形態では、カーボン坩堝内に焼結原料粉を挿入し、真空雰囲気中で仮焼成する。この仮焼成工程S02により、焼結原料粉の全体を微還元処理しておく。なお、仮焼成工程S02においては、COガス、 H_2 ガス等の還元雰囲気中で焼結原料粉を仮焼成してもよい。

ここで、仮焼成工程S02における真空度は15Pa以下の範囲内とされ、焼成温度は600℃以上かつ1000℃以下の範囲内、焼成温度での保持時間が2時間以上かつ6時間以下の範囲内とされている。

[0028] (解砕工程S03)

次に、仮焼成工程S02によって仮焼成した焼結原料粉を、ボールミル装

置等を用いて解砕する。

[0029] (焼結工程 S 0 4)

解砕した焼結原料粉を成形型に充填し、加圧および加熱して焼結し、焼結体を得る。本実施形態では、ホットプレス装置によって焼結を行う。

なお、このときの焼結温度は 9 0 0 °C 以上かつ 1 1 0 0 °C 以下の範囲内、焼結温度での保持時間は 2 時間以上かつ 6 時間以下の範囲内、加圧圧力は 1 0 M P a 以上かつ 3 5 M P a 以下の範囲内とすることが好ましい。また、雰囲気は真空雰囲気 (1 5 P a 以下) とすることが好ましい。

焼結温度を 9 0 0 °C 以上とすることで十分な密度が得ることができる。一方、焼結温度を 1 1 0 0 °C 以下とすることで、酸化亜鉛の昇華を抑え、組成ずれや焼結体割れの発生を抑制することができる。

[0030] (機械加工工程 S 0 5)

次に、得られた焼結体を機械加工する。これにより、本実施形態である酸化物スパッタリングターゲットが製造される。

[0031] 以上のような構成とされた本実施形態である酸化物スパッタリングターゲットにおいては、金属成分として Z n を主成分とする酸化物焼結体からなり、厚さ方向における比抵抗値の変動係数が 0 . 2 0 以下に抑えられているので、スパッタが進行した場合であっても、成膜した酸化物膜の膜抵抗にばらつきが生じることが抑えられ、均一な酸化物膜を安定して成膜することが可能となる。

[0032] また、本実施形態の酸化物スパッタリングターゲットが、金属成分の合計を 1 0 0 原子%として、G a が 1 0 . 0 原子%以上かつ 2 0 . 0 原子%以下、T i が 0 . 5 原子%以上かつ 5 . 0 原子%以下、残部が Z n および不可避免物金属元素とされた割合で含有する酸化物からなる場合には、D C (直流) スパッタ法などの通常のスパッタ法により安定して酸化物膜を成膜することができる。また、この場合には、耐環境性と耐アルカリ性に優れた酸化物膜を成膜することができる。

[0033] Z n , G a , T i に加えて、さらに Z r , H f , V , N b , T a , C r 、

Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、B、Al、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi 及びランタノイド系列の元素からなる元素群より選ばれる少なくとも1種または2種以上の添加元素を合計で、金属成分の合計を100原子%として0.01原子%以上かつ10.0原子%以下の範囲内で含有する場合には、酸化物スパッタリングターゲットの耐環境性がより向上し、スパッタリング後の状態で抵抗値がより低減した酸化物膜を成膜することができる。

[0034] さらに、本実施形態において、複合酸化物を有し、複合酸化物の存在比率が15%以上である場合には、酸化物焼結体が緻密となり、スパッタリング時の割れや亀裂の発生をより確実に抑制できる。

[0035] 本実施形態である酸化物スパッタリングターゲットの製造方法においては、焼結原料粉を仮焼成する仮焼成工程S02を備えており、仮焼成工程S02における真空度が15Pa以下の範囲内、焼成温度が600℃以上かつ1000℃以下の範囲内、焼成温度での保持時間が2時間以上かつ6時間以下の範囲内とされているので、予め焼結原料粉を微還元することができ、その後の焼結工程における局所的な還元反応を抑制することができる。これにより、少なくとも焼結体のスパッタ面と略垂直な厚さ方向における還元度の差が小さくなり、該厚さ方向における比抵抗値のばらつきを抑えることができる。

[0036] また、本実施形態において、焼結工程S04における真空度が15Pa以下の範囲内、焼結温度が900℃以上かつ1100℃以下の範囲内、焼結温度での保持時間が2時間以上かつ6時間以下の範囲内とされている場合には、複合酸化物を十分に生成することができ、緻密な酸化物焼結体をえることができる。

[0037] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、本実施形態では、平板形状のスパッタリングターゲットを用いる

場合について説明したが、これに限定されることはなく、円筒形状のスパッタリングターゲットを用いてもよいし、他の形状のスパッタリングターゲットを用いてもよい。円筒形状のスパッタリングターゲットを用いる場合の厚さ方向は、円筒の径方向となる。

- [0038] また、本実施形態では、光記録媒体の保護膜、あるいは、液晶表示素子、有機EL素子、太陽電池等の各種デバイスにおける水蒸気バリア膜、タッチパネルや太陽電池、有機ELディスプレイなどの電子デバイスにおける配線膜および電極の保護膜となる酸化物膜を成膜する際に用いられるものとして説明したが、これに限定されることはなく、その他の用途で用いられる膜を成膜するものとしてもよい。

実施例

- [0039] 以下に、本発明の作用効果について評価した評価試験の結果を説明する。
- [0040] 原料粉末として、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ で純度 $99.50\text{mass}\%$ 以上の酸化亜鉛 (ZnO) 粉末、平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ で純度 $99.99\text{mass}\%$ 以上の酸化ガリウム (Ga_2O_3) 粉末、平均粒径 $15\ \mu\text{m}$ で純度 $99.00\text{mass}\%$ 以上の酸化チタン (TiO_2) 粉末、を用意した。

これら原料粉末を表1に示される配合組成となるように秤量し、ボールミル装置で均一に混合し、焼結原料粉を得た。

- [0041] 得られた焼結原料粉をカーボン坩堝に充填し、表1に示す条件で仮焼成（真空焼成）を実施した。その後、仮焼成した焼結原料粉をボールミル装置で解砕した。

解砕後の焼結原料粉を、カーボン型に充填した状態で、ホットプレス装置に装入し、雰囲気：真空、圧力 25MPa 、表1に示す焼結温度および保持時間の条件でホットプレスした。

得られた焼結体を研削加工することにより、いずれも直径： $178\times126\times6\text{mm}$ の寸法をもった表1の配合組成と同じ成分組成を有する本発明例1～14および比較例1～5の酸化物スパッタリングターゲットを作製した。

[0042] 得られた本発明例 1 ～ 14 および比較例 1 ～ 5 の酸化物スパッタリングターゲットについて、以下の項目について評価した。評価結果を表 2 に示す。

[0043] (複合酸化物の存在比率)

本発明例 1 ～ 14 および比較例 1 ～ 5 の酸化物スパッタリングターゲットから観察試料を採取し、X線回折測定 (XRD) を実施し、実施形態に記載した手順により、各相のメインピークの強度から複合酸化物の存在比率を算出した。なお、X線回折測定 (XRD) 条件を以下に示す。

装置：理学電気社製 (RINT-Ultima/PC)

管球：Cu

管電圧：40 kV

管電流：40 mA

走査範囲 (2θ)：10度～90度

スリット：発散 (DS) 2/3度、散乱 (SS) 2/3度、

受光 (RS) 0.8 mm

測定ステップ幅： 2θ で0.04度

スキャンスピード：毎分2度

試料台回転スピード：30 rpm

[0044] また、測定した各相のメインピークを以下に示す。

ZnO: (101) ICDD 01-080-0074

TiO₂: (110) ICDD 01-076-1939

Ga₂O₃: (111) ICDD 01-087-1901

ZnGa₂O₄: (311) ICDD 01-086-0410

ZnTiO₃: (104) ICDD 00-026-1500

Zn₂TiO₄: (311) ICDD 00-025-1164

[0045] (比抵抗)

本発明例 1 ～ 14 および比較例 1 ～ 5 の酸化物スパッタリングターゲットのスパッタ面、スパッタ面から1 mm研削した面、2 mm研削した面、3 mm研削した面で、それぞれ比抵抗値を測定した。比抵抗値は、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、四探針法で測定した。測定時の温度は $23 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、湿度は $50 \pm 20\%$ にて測定した。

4 点の測定結果から平均値および標準偏差を求め、比抵抗値の厚さ方向の変動係数を算出した。

[0046] （酸化物膜の膜抵抗）

本発明例 1 ～ 14 および比較例 1 ～ 5 の酸化物スパッタリングターゲットを用いて、下記の条件にて、膜厚 40 nm の酸化物膜をガラス基板上にスパッタ成膜した。

電源：DC

電力：300W

全圧：0.67 Pa

ガス：Ar：50.0 sccm

[0047] スパッタ成膜初期に成膜された酸化物膜と、スパッタ成膜開始から 2 時間経過時に成膜された酸化物膜について、以下のように膜抵抗を測定した。

膜抵抗は、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、四探針法で測定した。

[0048] （スパッタ後の割れ・亀裂の有無）

上述の条件でスパッタ成膜を 2 時間実施した後の酸化物スパッタリングターゲットの割れおよび亀裂の有無を評価した。

スパッタリングターゲット表面において、長さ 2 mm 以上の割れおよび亀裂が一つ以上存在するものを、割れ・亀裂「有り」と評価し、長さ 2 mm 以上の割れおよび亀裂が存在しないものを、割れ・亀裂「なし」と評価した。

[0049]

[表1]

	金属成分(原子%)				仮焼成工程			焼結工程	
	Zn	Ga	Ti	Ga+Ti	真空度 Pa	温度 °C	時間 h	温度 °C	時間 h
本発明例1	残	14.0	2.5	16.5	8	900	3	950	3
本発明例2	残	20.0	5.0	25.0	8	900	3	950	3
本発明例3	残	10.0	0.5	10.5	8	900	3	950	3
本発明例4	残	14.0	0.5	14.5	8	900	3	950	3
本発明例5	残	14.0	2.5	16.5	8	900	3	800	3
本発明例6	残	14.0	2.5	16.5	8	800	3	950	3
本発明例7	残	14.0	2.5	16.5	8	900	3	950	1
本発明例8	残	14.0	2.5	16.5	8	800	3	750	3
本発明例9	残	14.0	2.5	16.5	10	900	3	950	3
本発明例10	残	14.0	2.5	16.5	4	900	3	950	3
本発明例11	残	14.0	2.5	16.5	8	900	2	950	3
本発明例12	残	14.0	2.5	16.5	8	900	6	950	3
本発明例13	残	14.0	2.5	16.5	8	600	3	950	3
本発明例14	残	14.0	2.5	16.5	8	1000	3	950	3
比較例1	残	14.0	2.5	16.5	8	400	3	950	3
比較例2	残	14.0	2.5	16.5	8	900	1	950	3
比較例3	残	20.0	5.0	25.0	—	—	—	950	3
比較例4	残	14.0	2.5	16.5	—	—	—	950	3
比較例5	残	10.0	0.5	10.5	—	—	—	950	3

[0050]

[表2]

	複合酸化物の 存在比率 %	比抵抗の 変動係数	膜抵抗			スパッタ後の 割れ・亀裂
			初期 $\times 10^4 \Omega/\square$	2時間後 $\times 10^4 \Omega/\square$	変化率 (%)	
本発明例1	24	0.047	1.31	1.62	124	なし
本発明例2	30	0.075	2.17	2.01	93	なし
本発明例3	16	0.054	2.27	2.85	126	なし
本発明例4	22	0.082	1.52	1.59	105	なし
本発明例5	19	0.070	2.24	2.90	129	なし
本発明例6	20	0.120	2.50	2.99	120	なし
本発明例7	12	0.150	2.30	2.55	111	有り
本発明例8	9	0.120	2.65	2.88	109	有り
本発明例9	22	0.092	3.51	4.01	114	なし
本発明例10	28	0.035	1.78	1.82	102	なし
本発明例11	12	0.062	2.85	3.99	140	有り
本発明例12	35	0.036	1.78	1.50	84	なし
本発明例13	8	0.162	4.18	5.54	133	有り
本発明例14	37	0.031	1.77	1.99	112	なし
比較例1	16	0.210	2.25	10.54	468	なし
比較例2	18	0.220	2.85	9.65	339	なし
比較例3	15	0.270	4.81	15.67	326	なし
比較例4	13	0.240	5.89	19.18	326	有り
比較例5	8	0.310	3.76	18.12	482	有り

[0051] 比較例1においては、仮焼成工程における焼成温度が400℃とされており、酸化物スパッタリングターゲットの比抵抗値の変動係数が0.210と大きくなった。これにより、スパッタ成膜初期に成膜された酸化物膜とスパッタ成膜開始から2時間経過時に成膜された酸化物膜とで、膜抵抗が大きく変化した。

[0052] 比較例2においては、仮焼成工程における焼成温度での保持時間が1時間とされており、酸化物スパッタリングターゲットの比抵抗値の変動係数が0.220と大きくなった。これにより、スパッタ成膜初期に成膜された酸化物膜とスパッタ成膜開始から2時間経過時に成膜された酸化物膜とで、膜抵抗が大きく変化した。

[0053] 比較例3においては、仮焼成工程を実施しておらず、酸化物スパッタリングターゲットの比抵抗値の変動係数が0.270と大きくなった。これによ

り、スパッタ成膜初期に成膜された酸化物膜とスパッタ成膜開始から2時間経過時に成膜された酸化物膜とで、膜抵抗が大きく変化した。

[0054] 比較例4, 5においては、仮焼成工程を実施しておらず、酸化物スパッタリングターゲットの比抵抗値の変動係数がそれぞれ0.240, 0.310と大きくなった。これにより、スパッタ成膜初期に成膜された酸化物膜とスパッタ成膜開始から2時間経過時に成膜された酸化物膜とで、膜抵抗が大きく変化した。また、比較例4, 5においては、比較例3に比べてGaおよびTiの含有量が少なく、複合酸化物が十分に生成しなかった。このため、スパッタ成膜後に長さ2mm以上の割れが確認された。

[0055] これに対して、本発明例1～14においては、仮焼成工程における焼成温度が600℃以上かつ1000℃以下の範囲内、焼成温度での保持時間が2時間以上かつ6時間以下の範囲内とされており、酸化物スパッタリングターゲットの比抵抗値の変動係数が0.20以下となった。これにより、スパッタ成膜初期に成膜された酸化物膜とスパッタ成膜開始から2時間経過時に成膜された酸化物膜とで膜抵抗の変化量が抑えられていた。

[0056] なお、焼結工程において焼結温度での保持時間が1時間とされた本発明例7、焼結工程において焼結温度が750℃とされた本発明例8、仮焼成工程において焼成温度が600℃とされた本発明例11、仮焼成工程において焼成温度での保持時間が2時間とされた本発明例13においては、複合酸化物が十分に生成せず、スパッタ成膜後に長さ2mm以上の割れが確認された。

[0057] 以上の結果から、本発明例によれば、スパッタ成膜の初期／中期／終期で特性のばらつきが少なく均一な酸化物膜を安定して成膜可能な酸化物スパッタリングターゲット、および、この酸化物スパッタリングターゲットの製造方法を提供可能であることが確認された。

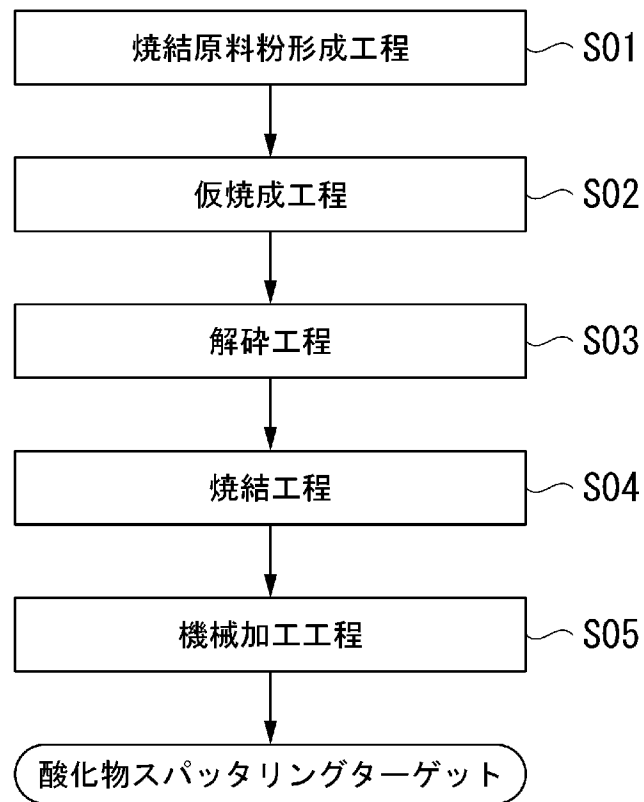
請求の範囲

- [請求項1] 金属成分としてZnを主成分とする酸化物焼結体からなり、
厚さ方向における比抵抗値の変動係数が0.20以下であることを
特徴とする酸化物スパッタリングターゲット。
- [請求項2] 金属成分の合計を100原子%として、Gaが10.0原子%以上
かつ20.0原子%以下、Tiが0.5原子%以上かつ5.0原子%
以下、残部がZnおよび不可避不純物金属元素とされた割合で含有す
る酸化物からなることを特徴とする請求項1に記載の酸化物スパッタ
リングターゲット。
- [請求項3] さらに、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、B、Al、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、
Bi及びランタノイド系列の元素からなる元素群より選ばれる少なく
とも1種または2種以上の添加元素を合計で、金属成分の合計を100
原子%として0.01原子%以上かつ10.0原子%以下の範囲内
で含有することを特徴とする請求項2に記載の酸化物スパッタリング
ターゲット。
- [請求項4] 複合酸化物を有し、複合酸化物の存在比率が15%以上であることを
特徴とする請求項2又は請求項3のいずれか一項に記載の酸化物ス
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酸化物スパッタリン
グターゲットを製造する酸化物スパッタリングターゲットの製造方法
であって、
焼結原料粉を仮焼成する仮焼成工程と、焼成した焼結原料粉を解砕
する解砕工程と、解砕した焼結原料粉を焼結して焼結体を得る焼結工
程と、を備えており、
前記仮焼成工程における真空度が15Pa以下の範囲内、焼成温度
が600℃以上かつ1000℃以下の範囲内、焼成温度での保持時間
が2時間以上かつ6時間以下の範囲内とされていることを特徴とする

酸化物スパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項6] 前記焼結工程における真空度が15 Pa以下の範囲内、焼結温度が900℃以上かつ1100℃以下の範囲内、焼結温度での保持時間が2時間以上かつ6時間以下の範囲内とされていることを特徴とする請求項5に記載の酸化物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/JP2021/048909

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C23C 14/34**(2006.01)i; **C04B 35/453**(2006.01)i

FI: C23C14/34 A; C04B35/453

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

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	JP 2015-52165 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 19 March 2015 (2015-03-19) paragraphs [0006]-[0011], [0034], [0039]	1, 4
Y		1-4
A		5-6
Y	JP 2016-98396 A (TDK CORP.) 30 May 2016 (2016-05-30) paragraphs [0034], [0039]	1-4
A		5-6
A	JP 2004-244723 A (CANON INC.) 02 September 2004 (2004-09-02) entire text, all drawings	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

02 February 2022

Date of mailing of the international search report

15 February 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/048909

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2015-52165	A	19 March 2015	TW	201525169	A	
				CA	2918933	A	
				KR	10-2016-0040533	A	
JP	2016-98396	A	30 May 2016	(Family: none)			
JP	2004-244723	A	02 September 2004	US	2004/0168907	A1	
				EP	1441038	A1	
				KR	10-0621532	B1	
				CN	1519881	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 14/34(2006.01)i; C04B 35/453(2006.01)i FI: C23C14/34 A; C04B35/453														
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）） C23C14/34; C04B35/453														
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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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	JP 2015-52165 A（三菱マテリアル株式会社）19.03.2015（2015 - 03 - 19） [0006] - [0011]、[0034]、[0039]	1, 4												
Y		1-4												
A		5-6												
Y	JP 2016-98396 A（TDK株式会社）30.05.2016（2016 - 05 - 30） [0034]、[0039]	1-4												
A		5-6												
A	JP 2004-244723 A（キャノン株式会社）02.09.2004（2004 - 09 - 02） 全文、全図	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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 02.02.2022	国際調査報告の発送日 15.02.2022													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 山本 一郎 4T 8395 電話番号 03-3581-1101 内線 3416													

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/048909

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2015-52165	A	19.03.2015	TW	201525169	A	
				CA	2918933	A	
				KR	10-2016-0040533	A	
JP	2016-98396	A	30.05.2016	(ファミリーなし)			
JP	2004-244723	A	02.09.2004	US	2004/0168907	A1	
				EP	1441038	A1	
				KR	10-0621532	B1	
				CN	1519881	A	