

(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 2012/015016 A1

- (51) 国際特許分類:  
C23C 14/34 (2006.01) C04B 35/00 (2006.01)  
C01G 33/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/067371
- (22) 国際出願日: 2011年7月28日(28.07.2011)
- (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 2010-171827 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): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1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): 光井 彰 (MITSUI, Akira) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 岡東 健(OKATO, Takeshi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 小高 秀文 (ODAKA, Hidefumi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 川本 泰(KAWAMOTO, Yasushi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 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, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SPUTTERING TARGET AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: スパッタリングターゲットおよびその製造方法

(57) Abstract: Provided are: a sputtering target which comprises a sintered material containing  $\text{NaNbO}_3$  and can be used in a DC sputtering method; and a process for producing the sputtering target. A sputtering target which comprises a sintered material doped with a Group-2 element and containing  $\text{NaNbO}_3$ , and which is characterized in that the sintered material has an electric resistance of 15 k $\Omega$  or less.

(57) 要約:  $\text{NaNbO}_3$ を含む焼結体からなり、DCスパッタリング法に用いることができるスパッタリングターゲットおよびその製造方法を提供する。第2族元素をドーピングした $\text{NaNbO}_3$ を含む焼結体からなり、前記焼結体の電気抵抗が15 k $\Omega$ 以下であることを特徴とするスパッタリングターゲット。



WO 2012/015016 A1

## 明 細 書

発明の名称：スパッタリングターゲットおよびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、スパッタリングターゲットおよびその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 太陽電池は、光吸収層の材料、および素子の形態などにより、多くの種類に分類される。光吸収層の材料にCu（銅）、In（インジウム）、Ga（ガリウム）、およびSe（セレン）を原料とした化合物半導体を用いた太陽電池は、CIGS型太陽電池と呼ばれている。

CIGS型太陽電池は、高いエネルギー変換効率を示し、且つ光照射によるエネルギー変換効率の劣化が少ないという特徴から、様々な研究開発が進められている。

[0003] 一般的なCIGS型の太陽電池は、ガラス等の基板の上に、Mo（モリブデン）電極層、光吸収層であるCIGS層、バッファ層、およびZnO（酸化亜鉛）電極層を、この順に積層することにより構成される。

CIGS層は、Na（ナトリウム）のようなアルカリ金属の存在によって、キャリア濃度が向上することが知られている。したがって、高いキャリア濃度を有するCIGS層を太陽電池に使用することで、エネルギー変換効率が向上する。

[0004] 特許文献1において、太陽電池のエネルギー変換効率をさらに向上させるため、Mo電極層とCIGS層との間に、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{Se}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaF}$ 、またはソーダライムガラスから選ばれた少なくとも一つからなる層（以下、ナトリウム供給層という。）を設けることが開示されている。Mo電極層とCIGS層との間にナトリウム供給層を形成することで、太陽電池の製造過程において、ナトリウム供給層からCIGS層にアルカリ金属を拡散させることができる。これにより、太陽電池のエネルギー変換効率をさらに向上させることができる。

一方、Naのようなアルカリ金属を含む材料として、 $\text{NaNbO}_3$ （ニオブ酸ナトリウム）が知られている。特許文献2において、 $\text{NaNbO}_3$ は高誘電率を有するため、圧電薄膜の材料として用いられることが開示されている。圧電薄膜は、絶縁性の $\text{NaNbO}_3$ を含む焼結体からなるスパッタリングターゲットを使用したRFスパッタリング法で形成される。

特許文献3および4において、 $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_3$ が電子薄膜部品に用いる電極層用材料の一つとして開示されているが、 $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_3$ が導電性を有するとの記載はない。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：日本特開2004-079858号公報

特許文献2：日本特開2006-332368号公報

特許文献3：日本特開平8-45781号公報

特許文献4：米国特許5,995,359号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] 一般に、大面積のガラス基板への成膜法としては、均一な膜厚の薄膜が得られやすく、環境汚染の少ないスパッタリング法が適している。特に、直流放電を利用したDC（直流）スパッタリング法は、成膜速度を速くすることできるため、より適している。DCスパッタリング法で成膜するためには、導電性を有するスパッタリングターゲットが必要である。また、スパッタリングターゲットの製造工程における、機械加工時の工作物に注ぎかける冷却水や洗浄時の水系洗浄剤に含まれる水分に起因する劣化を防止するため、または、スパッタリングターゲットの保管時の湿度に起因する劣化を防止するため、水分に対して安定性を有するスパッタリングターゲットが必要である。しかし、Naを含む材料は、一般的には絶縁性であり、水に溶解する或いは水蒸気を吸収するなど、水分に対して不安定な性質を示すものもある。N

$\text{NaNbO}_3$ は、水分に対して安定性を有しているが絶縁性であるため、スパッタリングターゲットとして使用する場合は、RF（高周波）スパッタリング法への適用のみに限られていた。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、 $\text{NaNbO}_3$ を含む焼結体からなり、DCスパッタリング法に用いることができるスパッタリングターゲットおよびその製造方法の提供を目的とする。

[0008] 本発明は、第2族元素をドーブした $\text{NaNbO}_3$ （以下、第2族元素ドーブ $\text{NaNbO}_3$ という。）を含む焼結体からなり、前記焼結体の電気抵抗が $15\text{ k}\Omega$ 以下であることを特徴とするスパッタリングターゲットを提供する。

本発明は、前記第2族元素がCa、Sr、およびBaからなる群から選ばれた少なくとも1種であるスパッタリングターゲットを提供する。

また、本発明は、前記第2族元素がSrであるスパッタリングターゲットを提供する。

また、本発明は、前記焼結体に含まれるNaの原子の量 $R_n$ に対する前記第2族元素の原子の量 $R$ の比率 $R/R_n$ が、 $0.005\sim 0.25$ であるスパッタリングターゲットを提供する。

また、本発明は、前記焼結体のかさ密度が $4.0\sim 4.8\text{ g/cm}^3$ であるスパッタリングターゲットを提供する。

また、本発明は、DCスパッタリング法にもちいられるスパッタリングターゲットを提供する。

また、本発明は、前記焼結体の電気抵抗が $1\text{ k}\Omega$ 以下であるスパッタリングターゲットを提供する。

また、本発明は、第2族元素、Na、およびNbを金属カチオンとして含む複合酸化物粉末を、大気より低酸素濃度の雰囲気において、焼成温度を $1150^\circ\text{C}$ 以上 $1350^\circ\text{C}$ 以下で焼成する焼結工程を有することを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法を提供する。

また、本発明は、第2族元素、Na、およびNbを金属カチオンとして含

む酸化物粉末を、成形手段によって成形体とし、蓋つきの鞘材に黒鉛粒子粉末を充填し、黒鉛粒子粉末中に該成形体を埋め、 $1150^{\circ}\text{C}$ 以上 $1350^{\circ}\text{C}$ 以下で焼成する焼成工程を有することを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法を提供する。

また、本発明は、第2族元素、Na、およびNbを金属カチオンとして含む酸化物粉末が、五酸化ニオブ粉末、炭酸ナトリウム粉末、および第2族元素を有する化合物粉末を混合した粉末を、空气中 $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ で仮焼して得られる酸化物粉末であるスパッタリングターゲットの製造方法を提供する。

### 発明の効果

- [0009] 本発明によれば、DCスパッタリング法に用いることが可能な、 $\text{NaNbO}_3$ を含む焼結体からなるスパッタリングターゲットおよびその製造方法を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

- [0010] 以下、本発明を実施するための形態について説明する。

本発明のスパッタリングターゲットは、第2族元素ドープ $\text{NaNbO}_3$ を含む焼結体からなり、前記焼結体の電気抵抗が $15\text{ k}\Omega$ 以下である。

- [0011] 前記焼結体は前記第2族元素ドープ $\text{NaNbO}_3$ を含んでおり、前記第2族元素ドープ $\text{NaNbO}_3$ が前記焼結体中に70質量%以上含まれていることが好ましく、特に90質量%以上含まれていることがより好ましい。100質量%であってもよい。前記第2族元素ドープ $\text{NaNbO}_3$ が焼結体中に70%以上含まれていれば、スパッタリングターゲットの有効な導電性の維持のため好ましい。また、 $\text{NaNbO}_3$ が焼結体に含まれているので、水分に対して安定性を有するスパッタリングターゲットとなる。

- [0012] 前記第2族元素ドープ $\text{NaNbO}_3$ は、前記第2族元素をMとすると、 $(\text{Na}_{1-x}, \text{M}_x)\text{NbO}_{3+\delta}$ の化学式で表現され、ナトリウム原子の一部を第2族元素が置換している。なお、前記化学式における $\delta$ は、 $0 \leq \delta < x/2$ である。

[0013] 前記焼結体の電気抵抗は  $15 \text{ k}\Omega$  以下である。また、前記焼結体の電気抵抗は、 $1 \text{ k}\Omega$  以下であることが好ましい。 $15 \text{ k}\Omega$  以下であれば、スパッタリング法、特にDCスパッタリング法において、安定した放電を維持できる。

[0014] 前記焼結体に含まれる第2族元素は、スパッタリングターゲットに導電性を発現させる目的で、 $\text{NaNbO}_3$  を含む焼結体に、 $\text{NaNbO}_3$  のドーパントとして含まれる。

前記第2族元素は、Be（ベリリウム）、Mg（マグネシウム）、Ca（カルシウム）、Sr（ストロンチウム）、Ba（バリウム）、Ra（ラジウム）のいずれであってもよい。但し、Ca、Sr、およびBaからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。特に、導電率を向上させる点で、Srであることがより好ましい。

[0015] 前記焼結体に含まれるNa（ナトリウム）の原子の量 $R_n$ に対する第2族元素の原子の量 $R$ の比率である原子比 $R/R_n$ は、 $0.005 \sim 0.25$  であることが好ましく、 $0.02 \sim 0.20$  であることがより好ましい。 $R/R_n$  が  $0.005$  以上  $0.25$  以下であれば、前記焼結体の電気抵抗を低下できる。

[0016] 続いて、第2族元素ドーパ $\text{NaNbO}_3$  を含む焼結体からなるスパッタリングターゲットの製造方法を説明する。まず、第2族元素、Na、およびNbを金属カチオンとして含む酸化物粉末を、大気より低酸素濃度の雰囲気中で焼成するのが好ましい。焼結温度は  $1150^\circ\text{C}$  以上  $1350^\circ\text{C}$  以下であるのが好ましく、 $1200^\circ\text{C}$  以上  $1300^\circ\text{C}$  以下であるのがより好ましい。焼成温度が  $1150^\circ\text{C}$  以上であれば、焼結体のかさ密度（bulk density）を高くすることができ、電気抵抗を低下できる。また、 $1350^\circ\text{C}$  以下であると、焼結体からの蒸発成分が抑えられる。保持時間は、 $0.5$  時間～ $10$  時間が好ましく、 $1$  時間～ $5$  時間がより好ましい。

焼結体のかさ密度は、 $4.0 \sim 4.8 \text{ g/cm}^3$  であるのが好ましく、 $4.1 \sim 4.7$ 、 $4.2 \sim 4.6 \text{ g/cm}^3$  であるのがさらに好ましい。

- [0017] 前記酸化物粉末を焼成するときの雰囲気酸素濃度は、大気中の酸素濃度より低い酸素濃度、つまり21%未満であることが好ましい。また、酸素濃度は1%以下であることがより好ましい。焼成工程における酸素濃度が21%未満であれば、焼結体の電気抵抗を低下できる。
- [0018] 前記焼結体の焼成方法は、特に限定されず、常圧焼結法、加圧焼結法、ホットプレス法、HIP（熱間静水圧プレス）法、スパークプラズマ法などが例示される。
- [0019] 本発明のスパッタリングターゲットは、次のようにして製造されるのが好ましい。原料である五酸化ニオブ粉末、炭酸ナトリウム粉末、および第2族元素を有する化合物粉末を、乾式ボールミルを用いて混合し、混合した粉末をるつぽに入れ、空气中900～1000℃で、1～10時間、例えば5時間保持して仮焼を行うのが好ましい。仮焼によって、原料中の炭酸塩は分解し、粉末同士が固相反応し、第2族元素ドーピング $\text{NaNbO}_3$ が合成される。合成された第2族元素ドーピング $\text{NaNbO}_3$ を、湿式ボールミルを用いて粉砕し、微粉化するのが好ましい。湿式ボールミルによる粉砕時、エタノールを分散剤として使用し、イットリア安定化ジルコニアからなる焼結体ボールを粉砕ボールとして使用するのが好ましい。粉砕時間は80時間～150時間が好ましい。粉砕手段は、ボールミルに限定されず、ビーズミル、サンドミル、ロールミルなど各種ミルを使用できる。粉砕時間は各種ミルの特性に合わせて選べばよい。粉砕された第2族元素ドーピング $\text{NaNbO}_3$ の粉末を、所定の寸法になるように成形手段を用いて成形して、成形体を得るのが好ましい。次に、成形手段によって成形された第2族元素ドーピング $\text{NaNbO}_3$ の成形体を焼成して、焼結体を作製するのが好ましい。焼成時の雰囲気は、大気より低酸素濃度である。低酸素濃度にする手段は、例えば、蓋つきの鞆材に黒鉛粒子を充てんし、その中に成形体を埋めて、黒鉛粒子で埋め焼きにすることで実現できる。その他、真空ポンプを用いて雰囲気中の空気を排気し、真空状態あるいはアルゴンガスなどの不活性ガスを充てんさせた状態にしてもよい。成形体の焼成温度は、1150℃～1350℃であるのが好ましく、120

0～1300℃であるのがより好ましい。保持時間は、0.5時間～10時間が好ましく、1時間～5時間がより好ましい。

以上の工程を経て焼結体を得ることができる。

得られた焼結体は加工手段によって所定の寸法に加工され、銅などの金属製のバックングプレート上に、インジウムなどの低融点金属を用いてメタルボンディングされ、スパッタリングターゲットになる。なお、バックングプレートにボンディングされる焼結体の数は限定されず、単数であっても、複数であっても構わない。

## 実施例

[0020] 以下に、実施例に基づいて本発明について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1～5)

(焼結体の作製)

焼結体の原料である五酸化ニオブ粉末( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、高純度化学研究所社製、3Nグレード、平均粒径 $1\mu\text{m}$ )、炭酸ナトリウム粉末( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、関東化学社製、特級)、および第2族元素を含む化合物として炭酸ストロンチウム粉末( $\text{SrCO}_3$ 、高純度化学研究所社製、99%グレード)を、表1に示す含有率になるように電子天秤で計測した。これら原料の粉末を、乾式ボールミルを用いて24時間混合した後、混合した粉末をアルミナ製のつぼに入れ、空气中950℃で、5時間保持して仮焼を行った。仮焼によって合成された $\text{Sr}$ ドープ $\text{NaNbO}_3$ を、湿式ボールミルにて粉砕した。このとき、エタノールを分散剤として使用し、イットリア安定化ジルコニアからなる焼結体ボールを粉砕ボールとして使用した。粉砕時間は95時間とした。粉砕した $\text{Sr}$ ドープ $\text{NaNbO}_3$ 粉末を所定の寸法にするため、CIP(冷間静水圧プレス)を用いて加圧成形して、成形体を得た。次に、成形体を焼成して、焼結体を作製した。成形体を酸素濃度21%未満の低酸素濃度で焼成するため、蓋つきのアルミナ製の鞘材に、高純度黒鉛粒子(粒径約1～3mm)を充てんし、鞘材内に成形体を埋めた。鞘材を電気炉(モトヤマ社製、NH

−3035 F) に設置し、焼成を行った。焼成温度は1240℃、保持時間は2時間とした。電気炉内を室温まで冷却させた後、鞘材から焼結体を取り出した。得られた焼結体から焼結体表面の変質部分を取り除き、スパッタリングターゲットとなる焼結体を得た。焼結体のサイズは、直径約20 mm、厚さ約7 mmであった。

[0021] (焼結体の評価)

スパッタリングターゲットとなる焼結体のかさ密度をアルキメデス法にて測定した。なお、かさ密度とは、一定容積の容器に粉体を目一杯充てんし、その容積を体積としたときの密度を示す。また、焼結体の電気抵抗は、デジタルマルチメーター（カスタム社製、CDM-12M）を用いて測定した。なお、電気抵抗の測定条件は、焼結体の同一表面において、デジタルマルチメーターの端子間を5 mmにした。また、比抵抗は $3 \times 3 \times 15 \text{ mm}^3$ の角柱サンプルを切り出し、4端子法で測定した。焼結体のかさ密度、電気抵抗および比抵抗の評価結果を表1に示す。

[0022] (実施例6～11)

実施例1～5における炭酸ストロンチウムに代えて、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ 、高純度化学研究所社製、99%グレード) を使用し、原料の含有量を変更した以外は、実施例1～5と同様にして焼結体を作製し、評価した。評価結果を表1に示す。

[0023] (実施例12～17)

実施例1～5における炭酸ストロンチウムに代えて、炭酸バリウム ( $\text{BaCO}_3$ 、純正化学社製、高純度セラミック用グレード) を使用し、原料の含有量を変更した以外は、実施例1～5と同様にして焼結体を作製し、評価した。評価結果を表1に示す。

実施例1～17において、焼結体に含まれるNaと前記第2族元素との原子比 $R/R_n$ は、いずれも0.005～0.25であった。また、焼結体の電気抵抗は、いずれも15 k $\Omega$ 以下の電気抵抗を有していた。したがって、実施例1～17における焼結体は、DCスパッタリング法に好適な導電性を

有するスパッタリングターゲットとして用いることができる。

[0024] (比較例 1)

焼成時の雰囲気気を低酸素雰囲気から大気（酸素濃度約 21%）に変更した以外は、実施例 4 と同様にして焼結体を作製し、評価した。評価結果を表 1 に示す。

(比較例 2)

第 2 族元素を用いずに、表 1 に示す原料の割合に変更した以外は、実施例 1 ～ 5 と同様にして焼結体を作製し、評価した。評価結果を表 1 に示す。

比較例 1 および 2 の焼結体の電気抵抗は、デジタルマルチメーターの測定範囲を超える 2 MΩ 以上となり、実質的に絶縁性であった。

[0025] [表 1]

|        | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>含有率<br>(質量%) | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>含有率<br>(質量%) | 第 2 族<br>元素<br>化合物<br>含有率<br>(質量%) | 第 2 族<br>元素<br>化合物<br>含有率<br>(質量%) | R/Rn<br>(原子比) | 焼結体<br>かさ密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 焼結体<br>電気抵抗<br>(kΩ) | 焼結体<br>比抵抗<br>(Ω cm) |
|--------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------|-------------------------------------|---------------------|----------------------|
| 実施例 1  | 28.3                                            | 71.3                                           | SrCO <sub>3</sub>                  | 0.4                                | 0.005         | 4.22                                | 5.6                 | 1.3                  |
| 実施例 2  | 28.1                                            | 71.1                                           | SrCO <sub>3</sub>                  | 0.8                                | 0.010         | 4.32                                | 4.2                 | 0.95                 |
| 実施例 3  | 27.3                                            | 70.4                                           | SrCO <sub>3</sub>                  | 2.3                                | 0.031         | 4.28                                | 0.3                 | 0.07                 |
| 実施例 4  | 26.4                                            | 69.7                                           | SrCO <sub>3</sub>                  | 3.9                                | 0.053         | 4.26                                | 0.2                 | 0.05                 |
| 実施例 5  | 25.6                                            | 69.0                                           | SrCO <sub>3</sub>                  | 5.4                                | 0.075         | 4.21                                | 0.3                 | 0.07                 |
| 実施例 6  | 28.3                                            | 71.4                                           | CaCO <sub>3</sub>                  | 0.3                                | 0.005         | 4.19                                | 14.6                | 3.3                  |
| 実施例 7  | 28.2                                            | 71.3                                           | CaCO <sub>3</sub>                  | 0.5                                | 0.010         | 4.28                                | 3.1                 | 0.69                 |
| 実施例 8  | 26.7                                            | 70.6                                           | CaCO <sub>3</sub>                  | 2.7                                | 0.053         | 4.50                                | 2.1                 | 0.47                 |
| 実施例 9  | 25.1                                            | 69.7                                           | CaCO <sub>3</sub>                  | 5.2                                | 0.111         | 4.32                                | 0.7                 | 0.16                 |
| 実施例 10 | 23.3                                            | 68.9                                           | CaCO <sub>3</sub>                  | 7.8                                | 0.176         | 4.54                                | 0.5                 | 0.11                 |
| 実施例 11 | 21.7                                            | 68.1                                           | CaCO <sub>3</sub>                  | 10.2                               | 0.250         | 4.54                                | 4.2                 | 0.95                 |
| 実施例 12 | 28.3                                            | 71.2                                           | BaCO <sub>3</sub>                  | 0.5                                | 0.005         | 4.12                                | 11.1                | 2.5                  |
| 実施例 13 | 27.9                                            | 71.0                                           | BaCO <sub>3</sub>                  | 1.1                                | 0.010         | 4.13                                | 7.4                 | 1.7                  |
| 実施例 14 | 26.1                                            | 68.8                                           | BaCO <sub>3</sub>                  | 5.1                                | 0.053         | 4.42                                | 2.4                 | 0.54                 |
| 実施例 15 | 23.8                                            | 66.4                                           | BaCO <sub>3</sub>                  | 9.8                                | 0.111         | 4.36                                | 0.8                 | 0.18                 |
| 実施例 16 | 21.6                                            | 64.1                                           | BaCO <sub>3</sub>                  | 14.3                               | 0.176         | 4.46                                | 0.6                 | 0.14                 |
| 実施例 17 | 19.7                                            | 61.9                                           | BaCO <sub>3</sub>                  | 18.4                               | 0.250         | 4.52                                | 0.4                 | 0.09                 |
| 比較例 1  | 26.4                                            | 69.7                                           | SrCO <sub>3</sub>                  | 3.9                                | 0.053         | 3.08                                | 2000 以上             | 測定不能                 |
| 比較例 2  | 28.5                                            | 71.5                                           | —                                  | —                                  | 0             | 3.95                                | 2000 以上             | 測定不能                 |

産業上の利用可能性

[0026] 本発明のスputタリングターゲットは、C I G S型太陽電池の薄膜形成のみならず、圧電素子の誘電体層形成にも利用できる。

なお、2010年7月30日に出願された日本特許出願2010-171827号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

## 請求の範囲

- [請求項1] 第2族元素をドーピングした $\text{NaNbO}_3$ を含む焼結体からなり、前記焼結体の電気抵抗が $15\text{ k}\Omega$ 以下であることを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [請求項2] 前記第2族元素は、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、および $\text{Ba}$ からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項3] 前記第2族元素が $\text{Sr}$ である請求項2に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項4] 前記焼結体に含まれる $\text{Na}$ の原子の量 $R_n$ に対する前記第2族元素の原子の量 $R$ の比率である原子比 $R/R_n$ は、 $0.005\sim 0.25$ である請求項1～3のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項5] 前記焼結体のかさ密度が $4.0\sim 4.8\text{ g/cm}^3$ である請求項1～4のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項6]  $\text{DC}$ スパッタリング法にもちいられる請求項1～5のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項7] 前記焼結体の電気抵抗が $1\text{ k}\Omega$ 以下である請求項1～6のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項8] 第2族元素、 $\text{Na}$ 、および $\text{Nb}$ を金属カチオンとして含む酸化物粉末を、大気より低酸素濃度の雰囲気において、焼成温度を $1150^\circ\text{C}$ 以上 $1350^\circ\text{C}$ 以下で焼成する焼成工程を有することを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項9] 第2族元素、 $\text{Na}$ 、および $\text{Nb}$ を金属カチオンとして含む酸化物粉末を、成形手段によって成形体とし、蓋つきの鞘材に黒鉛粒子粉末を充填し、黒鉛粒子粉末中に該成形体を埋め、 $1150^\circ\text{C}$ 以上 $1350^\circ\text{C}$ 以下で焼成する焼成工程を有することを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項10]       第2族元素、Na、およびNbを金属カチオンとして含む酸化物粉末が、五酸化ニオブ粉末、炭酸ナトリウム粉末、および第2族元素を有する化合物粉末を混合した粉末を、空气中900～1000℃で仮焼して得られる酸化物粉末である請求項8または9に記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067371

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/34(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C04B35/00(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)

C23C14/34, C01G33/00, C04B35/00

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. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2010-161330 A (Hitachi Cable, Ltd.),<br>22 July 2010 (22.07.2010),<br>entire text<br>& US 2010/0141099 A1                                         | 1-10                  |
| A         | JP 9-165262 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.),<br>24 June 1997 (24.06.1997),<br>entire text<br>(Family: none)                             | 1-10                  |
| A         | JP 2007-055864 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology),<br>08 March 2007 (08.03.2007),<br>entire text<br>(Family: none) | 1-10                  |

☒ 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 September, 2011 (02.09.11)

Date of mailing of the international search report  
13 September, 2011 (13.09.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/067371

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                   | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2003-063877 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology),<br>05 March 2003 (05.03.2003),<br>entire text<br>(Family: none) | 1-10                  |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C14/34(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C04B35/00(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. C23C14/34, C01G33/00, C04B35/00

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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 2010-161330 A (日立電線株式会社) 2010.07.22,<br>全文 & US 2010/0141099 A1 | 1-10           |
| A               | JP 9-165262 A (松下電器産業株式会社) 1997.06.24,<br>全文 (ファミリーなし)             | 1-10           |
| A               | JP 2007-055864 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2007.03.08,<br>全文 (ファミリーなし)     | 1-10           |

☒ 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 9 . 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 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

鮎沢 輝万

4 G

3 5 5 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                |                |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2003-063877 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2003.03.05,<br>全文 (ファミリーなし) | 1-10           |