

(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
2014 年 10 月 16 日(16.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/168073 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) G11B 7/257 (2013.01)
C23C 14/08 (2006.01) G11B 7/26 (2006.01)
G11B 7/254 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059866
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)
- (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 2013-080247 2013 年 4 月 8 日(08.04.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 齋藤 淳(SAITO Atsushi); 〒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). 森 理恵(MORI Rie); 〒3110102 茨城県那珂市向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, 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, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2014/168073 A1

(54) Title: OXIDE SPUTTERING TARGET AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND PROTECTIVE FILM FOR OPTICAL RECORDING MEDIA

(54) 発明の名称: 酸化物スパッタリングターゲット、その製造方法及び光記録媒体用保護膜

(57) Abstract: An oxide sputtering target according to the present invention comprises a sintered oxide that comprises Sn in an amount of 7 at% or more and In in an amount of 0.1 to 35.0 at% both relative to the total amount of all of metal components, with the remainder made up by Zn and unavoidable impurities. In the sintered oxide, the atom content ratios of Sn to Zn, i.e., Sn/(Sn+Zn), is 0.5 or less. The sintered oxide has a structure that contains, as the main phase, Zn₂SnO₄ in which In exists in the form of a solid solution.

(57) 要約: 本発明の酸化物スパッタリングターゲットは、全金属成分量に対して、Sn: 7 at%以上と、In: 0.1~35.0 at%とを含有し、残部がZn及び不可避免不純物からなり、SnとZnとの含有原子比Sn/(Sn+Zn)が0.5以下であり、Inが固溶したZn₂SnO₄を主相とした組織を有する酸化物焼結体である。

明 細 書

発明の名称：

酸化物スパッタリングターゲット、その製造方法及び光記録媒体用保護膜 技術分野

[0001] 本発明は、酸化物スパッタリングターゲット及びその製造方法に関する。
具体的には、本発明は、例えば、Blu-ray Disc（登録商標：以下、ＢＤと称す）等に用いる光記録媒体用保護膜を成膜するための酸化物スパッタリングターゲット及びその製造方法に関する。

本願は、２０１３年４月８日に、日本に出願された特願２０１３－０８０２４７号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、写真や動画の高画質化に伴い、光記録媒体等へ記録する際のデジタルデータが増大し、記録媒体の高容量化が求められ、既に、高記録容量の光記録媒体として二層記録方式により５０ＧＢの容量を有したＢＤが販売されている。このＢＤに対し、今後もさらなる高容量化が望まれており、記録層の多層化による高容量化の研究が盛んに行われている。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献１：特開２００９－２６３７８号公報
特許文献２：特開２００５－２２８４０２号公報
特許文献３：特開２００５－１５４８２０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] ここで、従来の技術について、上記特許文献を参照し、以下に説明する。
有機色素を記録層として用いたタイプの記録媒体では、無機物を記録層として用いた場合と比較して、記録時のレーザー照射による記録層の変形が大きい。このため、上記特許文献１に記載されているように、その記録層と隣

り合う保護層には、低い硬度が必要である。そのため、従来では、この保護層に、適度な硬度を有した膜である $ZnS-SiO_2$ や ITO が採用されている。

[0005] しかしながら、保護層に $ZnS-SiO_2$ を採用した場合には、上記特許文献2に記載があるように、硫黄（S）が含まれている。このため、硫黄と反射膜中の金属とが反応することにより、反射膜の反射率が低下するので、保護層に $ZnS-SiO_2$ を採用した記録媒体は保存性が低いという不都合がある。また、保護層に ITO を採用した場合には、スパッタリングの際にパーティクルが多く発生し、ディスクの記録特性、保存性に悪影響を与える。このため、生産設備の清掃を頻繁に行う必要があり、生産性が悪いという問題があった。さらに、上記特許文献3では、酸化スズ相を主相とした酸化スズと、酸化亜鉛と、3価以上の元素の酸化物とを主成分としたスパッタリングターゲットが提案されている。しかしながら、このスパッタリングターゲットにおける組織中の酸化スズ相がノジュールの原因となり、これがパーティクルの発生に繋がってしまうという問題があった。

この様に、従来の技術には、問題点があり、課題が残されている。

[0006] 本発明は、上述の課題に鑑みてなされたもので、光記録媒体保護膜形成用として、記録媒体としての保存性が高く、柔らかく割れ難い膜を成膜可能であると共に、直流（DC）スパッタリングが可能で、かつ、パーティクルも少ない酸化物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目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、酸化スズ（ SnO_2 ）と酸化亜鉛（ ZnO ）と3価以上の元素の酸化物とを主成分とした ZnO 系のスパッタリングターゲットについて研究を進めたところ、以下の知見を得た。3価以上の元素の酸化物として酸化インジウム（ In_2O_3 ）を加えたターゲット製造原料を、非酸化性雰囲気にて加圧焼結すると、 In が固溶した Zn_2SnO_4 相が生じ、かつ若干の酸素欠損が生じることによりターゲット自体の比抵抗を一層低下させることが

図れる。これにより、安定した直流（DC）スパッタリングが可能である。また、ターゲットに硫黄成分が含まれないので、積層された反射層の反射率に対するターゲット成分の影響を抑制できる。この結果、このスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングすると、保存性が高く、しかも、柔らかく割れ難い Sn-In-Zn-O 四元系酸化膜を成膜できる。

[0008] したがって、本発明は、上記知見から、前記課題を解決するために以下の構成を採用した。

（１）本発明の第一の態様に係る酸化物スパッタリングターゲットは、全金属成分量に対して、 $\text{Sn} : 7 \text{ at } \%$ 以上と、 $\text{In} : 0.1 \sim 35.0 \text{ at } \%$ とを含有し、残部が Zn 及び不可避不純物からなり、 Sn と Zn の含有原子比 $\text{Sn} / (\text{Sn} + \text{Zn})$ が 0.5 以下である組成の酸化物焼結体であり、前記酸化物焼結体は、 In が固溶した Zn_2SnO_4 を主相とした組織を有することを特徴とする。

（２）本発明の第二の態様に係る酸化物スパッタリングターゲットは、全金属成分量に対して、 $\text{Sn} : 7 \text{ at } \%$ 以上と、 $\text{In} : 0.1 \sim 35.0 \text{ at } \%$ とを含有し、さらに、 Ge 及び Cr のうち１種以上の合計： $1.0 \sim 30.0 \text{ at } \%$ とを含有し、残部が Zn 及び不可避不純物からなり、 Sn と Zn の含有原子比 $\text{Sn} / (\text{Sn} + \text{Zn})$ が 0.5 以下であり、且つ、 Sn 、 Cr 、 Ge 、 Zn の含有原子比 $(\text{Sn} + \text{Cr} + \text{Ge}) / (\text{Sn} + \text{Cr} + \text{Ge} + \text{Zn})$ が 0.6 以下である組成の酸化物焼結体であり、前記酸化物焼結体は、 In が固溶した Zn_2SnO_4 を主相とした組織を有することを特徴とする。

（３）本発明の第三の態様に係る酸化物スパッタリングターゲットの製造方法は、前記（１）の酸化物スパッタリングターゲットの製造方法であって、 SnO_2 粉末と、 In_2O_3 粉末と、 ZnO 粉末とを配合し混合して得られた混合粉末を、真空中又は不活性ガス中、 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で、 $2 \sim 9$ 時間加圧焼成することを特徴とする。

（４）本発明の第四の態様に係る酸化物スパッタリングターゲットの製造方法は、前記（２）の酸化物スパッタリングターゲットの製造方法であって、

SnO_2 粉末と、 In_2O_3 粉末と、 ZnO 粉末とを配合し、さらに、 Cr_2O_3 粉末及び GeO_2 粉末のうち1種以上を配合し混合して得られた混合粉末を、真空中又は不活性ガス中、 $800\sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で、 $2\sim 9$ 時間加圧焼成することを特徴とする。

(5) 本発明の第五の態様に係る光記録媒体用保護膜は、前記(1)の酸化物スパッタリングターゲットを用いてスパッタリング成膜され、全金属成分量に対して、 $\text{Sn} : 7 \text{ at } \%$ 以上と、 $\text{In} : 0.1\sim 35.0 \text{ at } \%$ とを含有し、残部が Zn 及び不可避不純物からなることを特徴とする。

(6) 本発明の第六の態様に係る光記録媒体用保護膜は、前記(2)の酸化物スパッタリングターゲットを用いてスパッタリング成膜され、全金属成分量に対して、 $\text{Sn} : 7 \text{ at } \%$ 以上と、 $\text{In} : 0.1\sim 35.0 \text{ at } \%$ とを含有し、さらに、 Ge 及び Cr のうち1種以上の合計： $1.0\sim 30.1 \text{ at } \%$ を含有し、残部が Zn 及び不可避不純物からなる成分組成の酸化物であることを特徴とする。

発明の効果

[0009] 本発明に係る酸化物スパッタリングターゲットによれば、全金属成分量に対して、 $\text{Sn} : 7 \text{ at } \%$ 以上と、 $\text{In} : 0.1\sim 35.0 \text{ at } \%$ とを含有し、残部が Zn 及び不可避不純物からなり、かつ、 Sn と Zn との含有原子比 $R1 : \text{Sn} / (\text{Sn} + \text{Zn})$ が 0.5 以下である成分組成の酸化物焼結体が、 In が固溶した Zn_2SnO_4 を主相とした組織を有する。このため、ターゲット自体の比抵抗が一層低下するので、安定した直流(DC)スパッタリングが可能となる。また、本発明の酸化物スパッタリングターゲットを用いてスパッタリングすると、全金属成分量に対して、 $\text{Sn} : 7 \text{ at } \%$ 以上と、 $\text{In} : 0.1\sim 35.0 \text{ at } \%$ とを含有し、残部が Zn 及び不可避不純物であって、 Sn と Zn との含有原子比 $R1 : \text{Sn} / (\text{Sn} + \text{Zn})$ が 0.5 以下である成分組成を有する $\text{Sn}-\text{In}-\text{Zn}-\text{O}$ 四元系酸化物膜を成膜でき、しかも、柔らかく割れ難い膜が得られる。このような膜を有する記録媒体は高い保存性を有する。そのため、本発明の酸化物スパッタリングターゲッ

トで成膜された酸化物膜は、有機色素の記録層を使用したＢＤ用の誘電体保護膜として好適である。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の実施例に係る酸化物スパッタリングターゲット及び光記録媒体用保護膜の実施例において、酸化物スパッタリングターゲットの断面組織をＥＰＭＡ（電子線マイクロアナライザ）により測定した各元素の元素分布像である。

[図2]実施例に係る透明酸化物膜形成用スパッタリングターゲットのＸ線回折（ＸＲＤ）の分析結果を示すグラフである。

[図3]比較例に係る透明酸化物膜形成用スパッタリングターゲットのＸ線回折（ＸＲＤ）の分析結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に、本発明の実施形態による酸化物スパッタリングターゲット及びその製造方法の実施形態について、具体的に、実施例を示して説明する。

[0012] 本実施形態に係る酸化物スパッタリングターゲットは、全金属成分量に対して、 $\text{Sn} : 7 \text{ at } \%$ 以上と、 $\text{In} : 0.1 \sim 35.0 \text{ at } \%$ とを含有し、残部が Zn 及び不可避不純物からなり、 Sn と Zn との含有原子比 $R1 : \text{Sn} / (\text{Sn} + \text{Zn})$ が 0.5 以下である成分組成の酸化物焼結体であり、この酸化物焼結体は、 In が固溶した Zn_2SnO_4 を主相とした組織を有する。このため、比抵抗が低く、安定した直流（ＤＣ）スパッタリングが可能である。そして、膜成分の反射率への影響が少なく、かつ、柔らかく割れ難い膜を成膜することができ、記録媒体として高い保存性を期待し得る。

なお、酸化物焼結体において、比抵抗の低い In が固溶した Zn_2SnO_4 を主相とした組織とすることにより、比抵抗の高い酸化亜鉛や Zn_2SnO_4 のいずれか、または両方を主相とした組織よりも、スパッタリングターゲット自体の比抵抗を下げることができる。この結果、スパッタリング時の異常放電や、パーティクル発生を抑制することができ、直流（ＤＣ）スパッタリングを安定化できる。

[0013] 本実施形態の酸化物スパッタリングターゲットは、例えば、B Dにおける有機色素で形成された記録層に積層される誘電体保護膜を作製するためのスパッタリングターゲットであって、 $\text{Sn} : 7 \text{ at } \%$ 以上と、 $\text{In} : 0.1 \sim 35.0 \text{ at } \%$ とを含有し、残部がZn及び不可避不純物からなり、かつ、 Sn とZnとの含有原子比 $\text{Sn} / (\text{Sn} + \text{Zn})$ が0.5以下である成分組成に設定された酸化物焼結体で構成される。

酸化物スパッタリングターゲットは、一般的には、絶縁性を示すため、酸化物スパッタリングターゲットでスパッタリングを実施する場合には、高周波(RF)スパッタリングが用いられ、直流(DC)スパッタリングを行うことは難しい。そこで、酸化物スパッタリングターゲットで直流(DC)スパッタリングを実施できるようにするためには、スパッタリングターゲット自体の比抵抗を、 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とすることが望ましい。特に、異常放電が少なく、安定したスパッタリングを行うためには、その比抵抗を、 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、さらには、 $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とすることが望ましい。

[0014] ここで、上記Inの含有量を、 $0.1 \sim 35.0 \text{ at } \%$ とした理由は、以下の通りである。 $0.1 \text{ at } \%$ 未満であると、直流(DC)スパッタリングが不安定になり、形成された膜の割れが発生しやすくなる。そして、Inの含有量が、 $35.0 \text{ at } \%$ を超えると、組織中の酸化インジウム(In_2O_3)の一部が還元し、金属インジウム(In)が溶出する可能性がある。このInが溶出していると、製造時に炉内にInが付着し、炉へのダメージとなるだけでなく、炉内の清掃による生産性の低下をもたらし、さらには溶出した分のInによりスパッタリングターゲットの組成バラつきが問題となる。

Inの含有量としては、 $8 \sim 20 \text{ at } \%$ がより望ましい。

[0015] また、上記Snの含有量を、 $7 \text{ at } \%$ 以上とした理由は、 $7 \text{ at } \%$ 未満であると、形成された膜の硬度(押し込み硬さ)が $800 \text{ mgf} / \mu\text{m}^2$ 以上になり、硬くなってしまうためである。さらに、Snの含有量に関して、SnとZnとの含有原子比 $\text{Sn} / (\text{Sn} + \text{Zn})$ を0.5以下とした理由は、この比が、0.5を超えると、Snが多すぎて、スパッタリングターゲット

トの組織中に酸化スズ (SnO_2) 相が多く残存してしまうためである。酸化スズ相はスパッタリング時に、パーティクルの発生や、異常放電の原因となりうるため、より安定したスパッタの実現が難しくなるおそれがある。また、同様な観点から、Snの含有量は、46 at %以下であることが望ましい。

Snの含有量としては、25～46 at %がより望ましい。

さらに、SnとZnとの含有原子比 $R1 : \text{Sn} / (\text{Sn} + \text{Zn})$ は0.08以上であることが好ましく、0.3～0.5がより好ましい。

[0016] さらに、CrおよびGeのうち1種以上を配合するとチャンバーからの膜剥がれを抑制することができる。Sn、Cr、Geの含有量について、含有原子比 $R2 : (\text{Sn} + \text{Cr} + \text{Ge}) / (\text{Sn} + \text{Cr} + \text{Ge} + \text{Zn})$ を0.6以下とする。この理由は、0.6を超えると、ターゲットの組織中に酸化スズ相、酸化クロム相、酸化ゲルマニウム相が多く残存してしまうためである。これらの相はパーティクルや異常放電の原因となるため、より安定したスパッタの実現が難しくなるおそれがある。含有原子比 $R2 : (\text{Sn} + \text{Cr} + \text{Ge}) / (\text{Sn} + \text{Cr} + \text{Ge} + \text{Zn})$ は0.08以上であることが好ましく、0.3～0.6がより好ましい。

また、Crの含有量が、30 at %を超えると、異常放電が増加する。Geの含有量も、30 at %を超えると、異常放電が増加してしまう。このため、Ge及びCrのうち1種以上の合計の含有量を30 at %以下とすることが好ましい。

また、CrまたはGeを添加させる場合には、確実にチャンバーからの膜剥がれを抑制するため、CrまたはGeの含有量を1.0 at %以上とすることが好ましい。さらに、より好ましいCrの含有量は1～10 at %であり、より好ましいGeの含有量は1～10 at %である。

[0017] また、本実施形態に係る酸化物スパッタリングターゲットの製造方法では、 SnO_2 粉末と、 In_2O_3 粉末と、ZnO粉末とを配合し混合して得られた混合粉末を、真空中又は不活性ガス中、800～1100℃の温度で、2～

9時間加圧焼成する。このため、全金属成分量に対して、 $\text{Sn} : 7 \text{ at } \%$ 以上と、 $\text{In} : 0.1 \sim 35.0 \text{ at } \%$ とを含有し、残部が Zn 及び不可避不純物からなり、 Sn と Zn の含有原子比 $R1 : \text{Sn} / (\text{Sn} + \text{Zn})$ が 0.5 以下である組成の酸化物焼結体を作製でき、その酸化物焼結体は、 In が固溶した Zn_2SnO_4 を主相とした組織を有したものとなる。この様な組織とすることにより、スパッタリングターゲットの比抵抗を一層低くすることができ、安定した直流（DC）スパッタリングが可能となる。

[0018] 本実施形態の変形例に係る酸化物スパッタリングターゲットの製造方法では、 SnO_2 粉末と、 In_2O_3 粉末と、 ZnO 粉末とを配合し、さらに、 Cr_2O_3 粉末及び GeO_2 粉末のうち1種以上を配合し混合して得られた混合粉末を、真空中又は不活性ガス中、 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で、 $2 \sim 9$ 時間加圧焼成する。このため、全金属成分量に対して、 $\text{Sn} : 7 \text{ at } \%$ 以上と、 $\text{In} : 0.1 \sim 35.0 \text{ at } \%$ とを含有し、さらに、 Ge 及び Cr のうち1種以上の合計： $1.0 \sim 30.0 \text{ at } \%$ とを含有し、残部が Zn 及び不可避不純物からなり、 Sn と Zn の含有原子比 $R1 : \text{Sn} / (\text{Sn} + \text{Zn})$ が 0.5 以下であり、且つ、 Sn 、 Cr 、 Ge 、 Zn の含有原子比 $R2 : (\text{Sn} + \text{Cr} + \text{Ge}) / (\text{Sn} + \text{Cr} + \text{Ge} + \text{Zn})$ が 0.6 以下である組成の酸化物焼結体を作製でき、その酸化物焼結体は、前記酸化物焼結体は、 In が固溶した Zn_2SnO_4 を主相とした組織を有したものとなる。この様な組織とすることにより、スパッタリングターゲットの比抵抗を一層低くすることができ、安定した直流（DC）スパッタリングが可能となる。

[0019] なお、原料粉末の含有量としては、混合粉末全体に対し、 SnO_2 粉末は $7 \sim 48 \text{ mol } \%$ 、 In_2O_3 粉末は $0.1 \sim 20 \text{ mol } \%$ 、さらに Cr_2O_3 粉末と GeO_2 粉末を含む場合には両者の合計： $33 \text{ mol } \%$ 未満であり、残部が ZnO 粉末となるように調整することが好ましい。また、加圧焼成する温度は $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ が好ましく、加圧焼成する時間は $3 \sim 5$ 時間が好ましい。

[0020] 以上の様に製造された酸化物スパッタリングターゲットを用いて直流（D

C) スパッタリングで成膜すると、柔らかく割れ難い膜を成膜することができる。また、反射層への影響を抑制した膜を成膜できるため、反射層の反射率の変化が少なくなり、このような膜を有する記録媒体は高い保存性を有する。このように、酸化物スパッタリングターゲットを用いて成膜された膜は、有機色素の記録層を使用したBDの保護膜として好適である。

実施例

[0021] 本実施例では、全金属成分量に対して、Sn : 7 at %以上と、In : 0.1 ~ 35.0 at %とを含有し、残部がZn及び不可避不純物からなり、SnとZnとの含有原子比 $\text{Sn} / (\text{Sn} + \text{Zn})$ が0.5以下である組成の酸化物焼結体、若しくは全金属成分量に対して、Sn : 7 at %以上と、In : 0.1 ~ 35.0 at %とを含有し、さらに、Ge及びCrのうち1種以上の合計 : 1.0 ~ 30.0 at %とを含有し、残部がZn及び不可避不純物からなり、SnとZnの含有原子比 $\text{Sn} / (\text{Sn} + \text{Zn})$ が0.5以下であり、且つ、Sn、Cr、Ge、Znの含有原子比 $(\text{Sn} + \text{Cr} + \text{Ge}) / (\text{Sn} + \text{Cr} + \text{Ge} + \text{Zn})$ が0.6以下である組成の酸化物焼結体であり、Inが固溶した Zn_2SnO_4 を主相とした組織を有する酸化物スパッタリングターゲットを以下の手順で製造した。酸化亜鉛（化学式： ZnO 、平均粒径： $D_{50} = 1 \mu\text{m}$ ）、酸化スズ（化学式： SnO_2 、 $D_{50} = 16 \mu\text{m}$ ）、酸化インジウム（化学式： In_2O_3 、 $D_{50} = 11 \mu\text{m}$ ）、酸化ゲルマニウム（化学式： GeO_2 、 $D_{50} = 1.0 \mu\text{m}$ ）、酸化クロム（化学式： Cr_2O_3 、 $D_{50} = 0.4 \mu\text{m}$ ）を原料粉末として用意し、各原料粉末を、表1に示す所定の比率で秤量した。

[0022] この秤量した原料粉末とその3倍量（重量比）のジルコニアボール（直径5 mm）とをポリ容器に入れ、ボールミル装置にて24時間湿式混合した。なお、この際の溶媒には、例えば、アルコールを用いた。次に、得られた混合粉末を乾燥後、造粒し、800 ~ 1100℃、望ましくは、900 ~ 1000℃にて、2 ~ 9時間、100 ~ 500 kgf/cm²の圧力にて、真空又は不活性ガス雰囲気中でホットプレスし、実施例1 ~ 8のスパッタリングタ

ターゲットを作製した。なお、ターゲットサイズは、直径125mm×厚さ5mmとした。なお、本実施例では加圧焼結をホットプレスによって行ったが、加圧焼結方法として、HIP法（熱間等方加圧式焼結法）等を採用しても構わない。

[0023] 〔比較例〕

実施例と比較するため、比較例を用意した。比較例1は、原料粉末として、酸化インジウム（ In_2O_3 ）粉末を用いなかった。比較例2～7では、作成された酸化物スパッタリングターゲットが本発明の組成範囲外となった。具体的には、表1に示す配合割合で、比較例1～7の酸化物スパッタリングターゲットを作製した。参考として、80mol%のZnSと20mol%の SiO_2 とで形成されたスパッタリングターゲット（比較例8）、そして、ITOで形成されたスパッタリングターゲット（比較例9）を用意した。

[0024]

[表1]

	原料組成 (mol %)				
	In ₂ O ₃	SnO ₂	Cr ₂ O ₃	GeO ₂	ZnO
実施例 1	0.1	15	—	—	残
実施例 2	5	15	—	—	残
実施例 3	5	20	—	—	残
実施例 4	5	25	—	—	残
実施例 5	10	15	—	—	残
実施例 6	20	15	—	—	残
実施例 7	5	30	—	—	残
実施例 8	5	40	—	—	残
実施例 9	5	7	—	—	残
実施例 10	5	47.5	—	—	残
実施例 11	5	30	1	—	残
実施例 12	5	30	—	1	残
実施例 13	5	30	5	—	残
実施例 14	5	30	—	5	残
実施例 15	5	30	5	5	残
実施例 16	5	30	10	—	残
実施例 17	5	30	—	10	残
実施例 18	5	15	18	—	残
実施例 19	5	30	—	20	残
実施例 20	5	15	—	30	残
実施例 21	5	25	10	15	残
比較例 1	—	20	—	—	残
比較例 2	25	15	—	—	残
比較例 3	5	5	—	—	残
比較例 4	5	50	—	—	残
比較例 5	5	15	20	—	残
比較例 6	5	15	—	33	残
比較例 7	5	30	10	15	残
比較例 8	(ZnS) 80 (SiO ₂) 20mol%				
比較例 9	ITO (10wt%SnO ₂)				

[0025] 次に、上記で製造された実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 ～ 6 の酸化物スパッタリングターゲットについて、ICP（誘導結合プラズマ）により金属成分組成の分析を行った結果を表 2 に示した。なお、表 2 では、R 1 は、S n と Z n との含有原子比 $S n / (S n + Z n)$ であり、R 2 は、S n、C r、G e の含有原子比 $(S n + C r + G e) / (S n + C r + G e + Z n)$ である。ここで、各元素記号は、含有量（a t %）を表し、該当元素を含まない場合には、その元素の含有量を 0 a t %として、含有原子比が計算された。

[0026]

[表2]

	ターゲット組成（全金属成分に対するat%）						
	I n	S n	R 1	C r	G e	R 2	Z n
実施例 1	0.1	14.5	0.15	—	—	0.15	残
実施例 2	9.5	14.0	0.15	—	—	0.15	残
実施例 3	9.5	20.0	0.22	—	—	0.22	残
実施例 4	9.3	24.0	0.26	—	—	0.26	残
実施例 5	19.1	14.0	0.17	—	—	0.17	残
実施例 6	34.8	12.2	0.19	—	—	0.19	残
実施例 7	9.4	28.1	0.31	—	—	0.31	残
実施例 8	9.7	39.8	0.44	—	—	0.44	残
実施例 9	10.1	7.1	0.08	—	—	0.08	残
実施例 10	10.2	44.9	0.50	—	—	0.50	残
実施例 11	8.9	28.2	0.31	1.3	—	0.32	残
実施例 12	9.4	27.8	0.31	—	1.2	0.32	残
実施例 13	9.3	27.5	0.34	9.5	—	0.41	残
実施例 14	9.2	29.5	0.34	—	4.7	0.38	残
実施例 15	9.9	27.2	0.36	9.2	4.9	0.46	残
実施例 16	9.8	28.3	0.39	16.9	—	0.50	残
実施例 17	9.6	25.9	0.32	—	9.8	0.39	残
実施例 18	9.0	12.8	0.21	29.0	—	0.46	残
実施例 19	9.5	28.1	0.40	—	20.1	0.53	残
実施例 20	9.6	14.5	0.24	—	29.5	0.49	残
実施例 21	9.2	22.5	0.37	16.5	13.5	0.58	残
比較例 1	—	18.9	0.19	—	—	0.19	残
比較例 2	39.5	12.0	0.20	—	—	0.20	残
比較例 3	9.7	5.0	0.06	—	—	0.06	残
比較例 4	9.1	48.5	0.53	—	—	0.53	残
比較例 5	8.2	13.0	0.21	31.0	—	0.48	残
比較例 6	9.4	14.0	0.23	—	30.9	0.50	残
比較例 7	9.5	26.1	0.44	16.5	14.0	0.63	残
比較例 8	(ZnS)80(SiO ₂)20mol%						
比較例 9	ITO (10wt%SnO ₂)						

[0027] 次に、これらの実施例 1～21 及び比較例 1～9 の酸化物スパッタリングターゲットを用いて、以下の成膜条件により、光記録媒体用の保護膜として、Sn—I n—Z n—O 四元系酸化物膜を成膜し、実施例 1～21 及び比較

例 1 ～ 9 の酸化物膜を作製した。それらの酸化物膜について、金属成分組成の分析を行った結果を表 3 に示した。表 3 における含有量比 R 1、R 2 については、表 2 の場合と同様にして、各元素の含有量 (a t %) から計算された。

[0028] <成膜条件>

- ・電源：DC 1 0 0 0 W (DC (直流) スパッタができなかったものについては高周波 (RF) スパッタを行った)
- ・全圧：0. 4 P a
- ・スパッタガス：A r = 4 7. 5 s c c m、O₂ : 2. 5 s c c m
- ・ターゲットー基板間 (TS) 距離：7 0 m m

[0029]

[表3]

	膜組成（全金属成分に対するat%）						
	I n	S n	R 1	C r	G e	R 2	Z n
実施例 1	0.1	15.2	0.15	—	—	0.15	残
実施例 2	9.3	14.8	0.16	—	—	0.16	残
実施例 3	9.6	19.0	0.21	—	—	0.21	残
実施例 4	9.2	23.3	0.26	—	—	0.26	残
実施例 5	19.0	13.5	0.17	—	—	0.17	残
実施例 6	34.0	12.0	0.18	—	—	0.18	残
実施例 7	9.5	28.9	0.32	—	—	0.32	残
実施例 8	9.5	38.9	0.43	—	—	0.43	残
実施例 9	9.2	7.2	0.08	—	—	0.08	残
実施例 1 0	9.8	44.8	0.50	—	—	0.50	残
実施例 1 1	9.3	27.9	0.31	1.1	—	0.32	残
実施例 1 2	10.1	28.4	0.32	—	1.0	0.33	残
実施例 1 3	9.8	27.8	0.34	9.2	—	0.41	残
実施例 1 4	9.1	29.5	0.34	—	4.9	0.38	残
実施例 1 5	9.9	27.9	0.37	9.9	5.2	0.48	残
実施例 1 6	8.9	27.1	0.37	18.0	—	0.50	残
実施例 1 7	9.9	27.0	0.34	—	10.1	0.41	残
実施例 1 8	8.5	12.0	0.19	29.5	—	0.45	残
実施例 1 9	9.2	28.8	0.41	—	20.1	0.54	残
実施例 2 0	9.6	15.0	0.24	—	29.0	0.49	残
実施例 2 1	9.4	22.0	0.36	16.8	13.3	0.58	残
比較例 1	—	19.8	0.20	—	—	0.20	残
比較例 2	39.8	11.7	0.19	—	—	0.19	残
比較例 3	10.0	4.9	0.05	—	—	0.05	残
比較例 4	9.4	47.9	0.53	—	—	0.53	残
比較例 5	8.8	12.5	0.21	31.5	—	0.48	残
比較例 6	9.8	14.3	0.24	—	31.0	0.50	残
比較例 7	9.5	25.8	0.43	15.8	14.5	0.62	残
比較例 8	(ZnS) 80 (SiO ₂) 20mol%						
比較例 9	ITO (10wt%SnO ₂)						

[0030] 次いで、実施例 1～21 及び比較例 1～9 の酸化物スパッタリングターゲットについて、密度比、比抵抗、I n の溶出の有無を、そして、それらの酸化物スパッタリングターゲットを用いてスパッタリングを行ったときの異常

放電回数、パーティクルの量を評価した。さらに、そのスパッタリングで得られた酸化物膜に関して、膜の押し込み硬さ、膜の割れ、及び反射率の変化を求めた。これらの結果を、表4及び表5に示した。ここで用いられた評価・測定手法は、以下の様である。

[0031] <密度比測定>

密度比は、焼結体を所定寸法に機械加工した後、重量を測定し、嵩密度を求めた後、理論密度 ρ_{fn} で割ることで算出した。なお、理論密度 ρ_{fn} については、原料の重量に基づいて、以下に示した式により求めた。

[0032] [数1]

$$\rho_{fn} = \frac{1}{\left(\frac{C_1/100}{\rho_1} + \frac{C_2/100}{\rho_2} + \frac{C_3/100}{\rho_3} + \frac{C_4/100}{\rho_4} + \frac{C_5/100}{\rho_5} \right)}$$

[0033] なお、上式において、 ρ_1 は In_2O_3 の密度、 ρ_2 は ZnO の密度、 ρ_3 は SnO_2 の密度、 ρ_4 は GeO_2 の密度、 ρ_5 は Cr_2O_3 の密度、 ρ_{fn} は理論密度であり、密度の単位は g/cm^3 である。また、 C_1 は In_2O_3 の重量%、 C_2 は ZnO の重量%、 C_3 は SnO_2 の重量%、 C_4 は GeO_2 の重量%、 C_5 は Cr_2O_3 の重量%である。

[0034] <比抵抗測定>

酸化物スパッタリングターゲット及び酸化物膜の比抵抗測定は、ナプソン株式会社製4探針法抵抗率測定器RT-70を用いて測定した。当該測定器で測定できなかった場合には、「測定可能範囲外」と表記した。

[0035] <異常放電回数>

上述の成膜条件において2時間のスパッタリングを行い、異常放電の回数(回数/時間)を計測した。その後、スパッタリングチャンバーを解放し、チャンバー内のパーティクルを確認した。なお、比較例8の酸化物スパッタリングターゲットの場合には、直流(DC)スパッタリングを実施できなかったため、「直流スパッタ不可」と表記し、成膜には、高周波スパッタリン

グで実施した。

[0036] <Inの溶出>

Inの溶出はターゲット焼成後に目視による確認とXRD（X線回折）によって確認した。目視による確認において金属Inがターゲット表面に付着している場合、若しくはXRDにおいて金属Inの回折ピークを確認した場合にIn溶出「有」と判断し、表4に示した。

[0037] <ターゲットのXRD>

試料の準備：試料をSiC-Paper（grit 180）を用いて湿式研磨、乾燥した後、XRD用の測定試料を得た。以下の条件でXRDを行い、その結果得られた主相、及び Zn_2SnO_4 の（440）反射を示す 2θ を表4に示した。

装置：株式会社リガク製（RINT-Ultima/PC）

管球：Cu（CuK α 1）

管電圧：40kW

管電流：40mA

走査範囲（ 2θ ）： $5^\circ \sim 80^\circ$

スリットサイズ：発散（DS）2/3度、散乱（SS）2/3度、受光（RS）0.8mm

測定ステップ幅： 2θ で0.02度

スキャンスピード：毎分2度

試料台回転スピード：30rpm

[0038] <パーティクル>

上述の条件でプレスパッタを行い、ターゲット表面加工層を除去したのち、一旦チャンバーを大気開放して、防着板などのチャンバー部材の清掃を行った。その後、再び真空引きを行い、真空引き後、30分のプレスパッタを行ってターゲット表面の大気吸着成分の除去を行ったのち、4インチのSiウェハ上に厚さ100nmの膜を成膜した。同じ条件で合計25枚の膜を成膜し、成膜後のウェハについて市販の異物検査装置によりウェハ表面に付着

した1.0 μm 以上のパーティクル数を計測し、25枚の平均値を算出した。なお、表4においては、パーティクルの個数がそれぞれ、20以下の場合を「A」、21～50の場合を「B」、51～200の場合を「C」、201以上の場合を「D」と表記した。

[0039] <膜の押し込み硬さ>

上述の条件において基板をコーニング社製1737ガラス、目標膜厚を500 nmとして成膜を行い、形成された膜に対し、押し込み加重を35 m g fとし、超微小押し込み硬さ試験機（エリオニクス社製ENT-1100a）を用いて測定を行った。なお、基板は27℃の装置内にセットされ、その後1時間以上経過してから押し込み硬さを測定した。なお、10点で測定された押し込み硬さの平均値を測定値として表5に示した。

[0040] <膜の割れ>

上述の条件において、厚さ0.1 mmのPETフィルムに100 nmの膜厚で成膜し、フィルムを10回折り曲げた後、膜表面を顕微鏡により倍率1000倍にて観察して割れの有無を調べた。

[0041] <反射率の変化>

ポリカーボネート上に $\text{Ag}_{98.1}\text{Nd}_{1.0}\text{Cu}_{0.9}$ 合金をスパッタし、下記の色素を成膜した基板を用い、その上に上述の成膜条件において各実施例及び比較例の酸化物膜（保護膜）を厚さ14 nm成膜した。その後、80℃、85%の恒温恒湿器に100時間静置して、その前後の反射率の変化を測定した。なお、反射率の測定には、紫外可視分光光度計（日本分光株式会社製V-550）を用いた。また、波長405 nmの光に対する反射率を求めた。

[0042] 色素：

上記基板に成膜された色素として、例えば、アゾ系色素として、6-ヒドロキシ-2-ピリドン構造からなるカップラー成分と、イソキサゾールトリアゾールのジアゾ成分とを有する化合物と、該有機色素化合物が配位する金属イオンとから構成される金属錯体化合物が挙げられる。前記カップラー成分とジアゾ成分とを有する化合物をオクタフルオロペンタノール（OFP）

で1.0重量%に希釈した混合溶液をスピコートで成膜した。

[0043] [表4]

	密度比 (%)	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	異常放電 (回/時間)	In 溶出	ターゲットXRD		パーテ ィ クル
					主相	2 θ (440)	
実施例 1	99.1	0.0091	33	無	Zn ₂ SnO ₄	60.45	C
実施例 2	96.7	0.0022	13	無	Zn ₂ SnO ₄	60.32	C
実施例 3	97.2	0.0021	9	無	Zn ₂ SnO ₄	60.34	C
実施例 4	99.2	0.0038	11	無	Zn ₂ SnO ₄	60.30	C
実施例 5	98.4	0.0025	3	無	Zn ₂ SnO ₄	60.25	C
実施例 6	96.7	0.0013	2	無	Zn ₂ SnO ₄	60.21	C
実施例 7	95.3	0.0150	8	無	Zn ₂ SnO ₄	60.35	C
実施例 8	98.2	0.0092	9	無	Zn ₂ SnO ₄	60.33	C
実施例 9	96.3	0.0057	11	無	Zn ₂ SnO ₄	60.34	C
実施例 10	99.5	0.0087	35	無	Zn ₂ SnO ₄	60.32	C
実施例 11	98.0	0.0190	28	無	Zn ₂ SnO ₄	60.35	B
実施例 12	96.9	0.0200	15	無	Zn ₂ SnO ₄	60.31	B
実施例 13	99.9	0.0420	19	無	Zn ₂ SnO ₄	60.32	A
実施例 14	98.2	0.0500	11	無	Zn ₂ SnO ₄	60.31	A
実施例 15	97.4	0.0620	11	無	Zn ₂ SnO ₄	60.33	A
実施例 16	97.0	0.0580	18	無	Zn ₂ SnO ₄	60.33	A
実施例 17	96.9	0.0490	22	無	Zn ₂ SnO ₄	60.34	A
実施例 18	98.2	0.0700	9	無	Zn ₂ SnO ₄	60.35	A
実施例 19	99.2	0.0690	11	無	Zn ₂ SnO ₄	60.34	A
実施例 20	99.1	0.0990	49	無	Zn ₂ SnO ₄	60.32	A
実施例 21	97.6	0.0950	61	無	Zn ₂ SnO ₄	60.34	A
比較例 1	98.3	0.3500	125	—	Zn ₂ SnO ₄	60.52	D
比較例 2	—	—	—	有	—	—	—
比較例 3	98.2	0.0056	5	無	ZnO	60.34	C
比較例 4	97.6	0.0091	3452	無	SnO ₂	60.31	D
比較例 5	98.8	0.2300	2926	無	Zn ₂ SnO ₄	60.34	D
比較例 6	97.9	0.2200	3215	無	Zn ₂ SnO ₄	60.34	D
比較例 7	98.4	0.2500	2314	無	Zn ₂ SnO ₄	60.35	C
比較例 8	99.9	測定可能範囲外	直流スパッタ不可	—	ZnS	—	A
比較例 9	99.4	0.0001	56	無	In ₂ O ₃	—	D

[0044]

[表5]

	膜の押し込み硬さ (mgf/ μm^2)	膜の割れ	反射率変化 (%) @404nm
実施例 1	792	無	0.4
実施例 2	731	無	0.5
実施例 3	695	無	0.8
実施例 4	696	無	0.8
実施例 5	683	無	0.5
実施例 6	701	無	0.2
実施例 7	711	無	0.6
実施例 8	692	無	0.4
実施例 9	741	無	0.7
実施例 10	688	無	0.4
実施例 11	695	無	0.9
実施例 12	701	無	0.4
実施例 13	722	無	0.3
実施例 14	731	無	0.6
実施例 15	731	無	0.8
実施例 16	749	無	0.2
実施例 17	724	無	0.4
実施例 18	756	無	0.6
実施例 19	715	無	0.6
実施例 20	741	無	0.7
実施例 21	762	無	0.8
比較例 1	893	有	0.2
比較例 2	—	—	—
比較例 3	853	無	0.7
比較例 4	669	無	0.3
比較例 5	813	無	0.4
比較例 6	725	無	0.5
比較例 7	745	無	0.3
比較例 8	552	※無	-8.1
比較例 9	763	有	0.2

※高周波スパッタによる成膜

[0045] 上記の表4に示された結果からわかるように、実施例1～21のスパッタリングターゲットは、いずれも比抵抗が $0.1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、直流スパッタリングを実施でき、異常放電回数が非常に少ないことが確認できた。そして、実施例1～21のいずれにおいても、Inの溶出も見られず、Inが固溶した Zn_2SnO_4 が主相であることも確認された。

これに対して、比較例1のスパッタリングターゲットでは、 Zn_2SnO_4 が主相ではあるが、Inを含有しないものであって、比抵抗が高く、異常放電が多発した。比較例2では、 In_2O_3 の配合が多いため、Inが溶出し、酸化物スパッタリングターゲットの作製に不適であることが確認された。比較例3のスパッタリングターゲットでは、InとSnの含有量の比R1が小さすぎるため、Inが固溶した Zn_2SnO_4 が主相とならなかった。比較例4のスパッタリングターゲットでは、 SnO_2 の配合が多すぎたため、 SnO_2 が主相になってしまい、Inが固溶した Zn_2SnO_4 が主相とならなかった。比較例5～7のスパッタリングターゲットでは、Inの溶出は無く、Inが固溶した Zn_2SnO_4 が主相となっているが、いずれも比抵抗が高く、異常放電が多発し、直流スパッタリングには不適であることが確認された。

[0046] また、成膜された酸化物膜（保護膜）に関しては、上記の表5に示された結果から分かるように、実施例1～21のスパッタリングターゲットを用いて直流スパッタリングで成膜された場合には、いずれの場合も、柔らかく割れ難く、且つ、反射率の変化が小さい膜が得られることを確認できた。

これに対して、比較例1の場合には、膜の押込み硬さの値が高く、しかも、膜の割れが発生しており、保護膜に適した柔らかい膜が得られなかった。比較例3の場合には、膜の割れは発生しなかったものの、膜の押込み硬さの値が高く、保護膜に適した柔らかい膜が得られなかった。

[0047] 以上の様に、上記各実施例の酸化物スパッタリングターゲットによれば、スパッタリングターゲットを構成する酸化物焼結体がInが固溶した Zn_2SnO_4 を主相とした組織を有するので、ターゲット自体の比抵抗が一層低下し

、安定した直流（DC）スパッタリングが可能であることを確認できた。また、各実施例の酸化物スパッタリングターゲットを用いて直流スパッタリングで $\text{Sn}-\text{In}-\text{Zn}-\text{O}$ 四元系酸化物膜を成膜でき、しかも、柔らかく割れ難い膜が得られることを確認できた。そのため、各実施例の酸化物スパッタリングターゲットで成膜された酸化物膜は、有機色素の記録層を使用したBD用の誘電体保護膜として好適であり、記録媒体として高い保存性を有するものであることを確認できた。

[0048] 次に、代表的に実施例1及び比較例1のスパッタリングターゲットについて、X線回折（XRD）した結果を図2及び図3に示す。この結果からわかるように、実施例1では、 ZnO に帰属する回折ピークと、 SnO_2 と ZnO との複合酸化物である Zn_2SnO_4 とに帰属する回折ピークが検出され（Powder Diffraction File No. 74-2184を参照）、 ZnO 及び Zn_2SnO_4 の相の存在が確認された。また、実施例1は、 Zn_2SnO_4 の回折ピークが In の固溶により低角側へシフトしていることが確認された。

[0049] また、実施例1のスパッタリングターゲットについて、EPMA（FE-EPMA：フィールドエミッション型電子線マイクロアナライザー）にて、反射電子像（CP）および各元素の組成分布を示す元素分布像を観察した。上記反射電子像および元素分布像を図1に示す。

なお、EPMAによる元素分布像は、本来カラー像であるが、白黒像に変換して記載しているため、図1において濃淡の淡い部分（比較的白い部分）が所定元素の濃度が高い部分となっている。

これら画像から、実施例1のスパッタリングターゲットは、 ZnO と Zn_2SnO_4 との相からなり、 In が Zn_2SnO_4 相に非常に均一に分散していることがわかる。

[0050] なお、本実施形態に係る酸化物焼結体を、スパッタリングターゲットとして利用するためには、面粗さ： $5.0\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以下、粒径： $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、金属系不純物濃

度：0.1原子%以下、より好ましくは0.05原子%以下、抗折強度：50MPa以上、より好ましくは100MPa以上であることが好ましい。上記各実施例は、いずれもこれらの条件を満たしていた。

[0051] また、本発明の技術範囲は上記実施形態および上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

例えば、上記実施形態および上記実施例では、加圧焼結をホットプレスによって行っているが、他の方法としてHIP法（熱間等方加圧式焼結法）等を採用しても構わない。

産業上の利用可能性

[0052] 本発明によれば、光記録媒体保護膜形成用として、保存性が高く、柔らかく割れ難く、パーティクルの少ない膜を成膜可能であると共に、直流スパッタが可能な酸化物スパッタリングターゲットを提供できる。

請求の範囲

[請求項1] 全金属成分量に対して、 $\text{Sn} : 7 \text{ at } \%$ 以上と、 $\text{In} : 0.1 \sim 35.0 \text{ at } \%$ とを含有し、残部が Zn 及び不可避不純物からなり、 Sn と Zn の含有原子比 $\text{Sn} / (\text{Sn} + \text{Zn})$ が 0.5 以下である組成の酸化物焼結体であり、

前記酸化物焼結体は、 In が固溶した Zn_2SnO_4 を主相とした組織を有す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] 全金属成分量に対して、 $\text{Sn} : 7 \text{ at } \%$ 以上と、 $\text{In} : 0.1 \sim 35.0 \text{ at } \%$ とを含有し、さらに、 Ge 及び Cr のうち1種以上の合計： $1.0 \sim 30.0 \text{ at } \%$ とを含有し、残部が Zn 及び不可避不純物からなり、 Sn と Zn の含有原子比 $\text{Sn} / (\text{Sn} + \text{Zn})$ が 0.5 以下であり、且つ、 Sn 、 Cr 、 Ge 、 Zn の含有原子比 $(\text{Sn} + \text{Cr} + \text{Ge}) / (\text{Sn} + \text{Cr} + \text{Ge} + \text{Zn})$ が 0.6 以下である組成の酸化物焼結体であり、

前記酸化物焼結体は、 In が固溶した Zn_2SnO_4 を主相とした組織を有す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3] 請求項1に記載の酸化物スパッタリングターゲットの製造方法であって、 SnO_2 粉末と、 In_2O_3 粉末と、 ZnO 粉末とを配合し混合して得られた混合粉末を、真空中又は不活性ガス中、 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で、 $2 \sim 9$ 時間加圧焼成す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4] 請求項2に記載の酸化物スパッタリングターゲットの製造方法であって、 SnO_2 粉末と、 In_2O_3 粉末と、 ZnO 粉末とを配合し、さらに、 Cr_2O_3 粉末及び GeO_2 粉末のうち1種以上を配合し混合して得られた混合粉末を、真空中又は不活性ガス中、 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で、 $2 \sim 9$ 時間加圧焼成す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5] 請求項1に記載の酸化物スパッタリングターゲットを用いてスパッ

タリング成膜され、

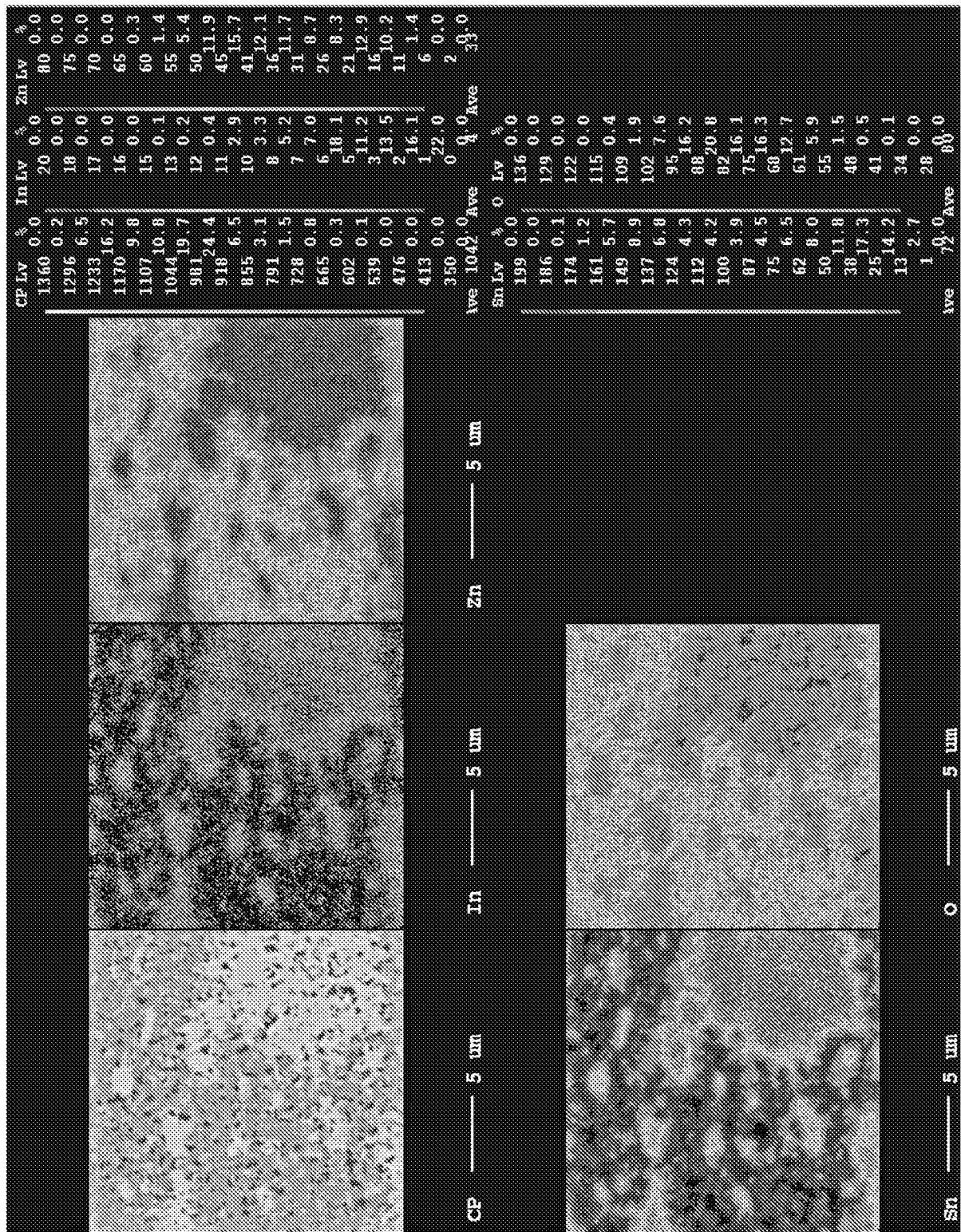
全金属成分量に対して、 $\text{Sn} : 7 \text{ at} \%$ 以上と、 $\text{In} : 0.1 \sim 35.0 \text{ at} \%$ とを含有し、残部が Zn 及び不可避不純物からなることを特徴とする光記録媒体用保護膜。

[請求項6]

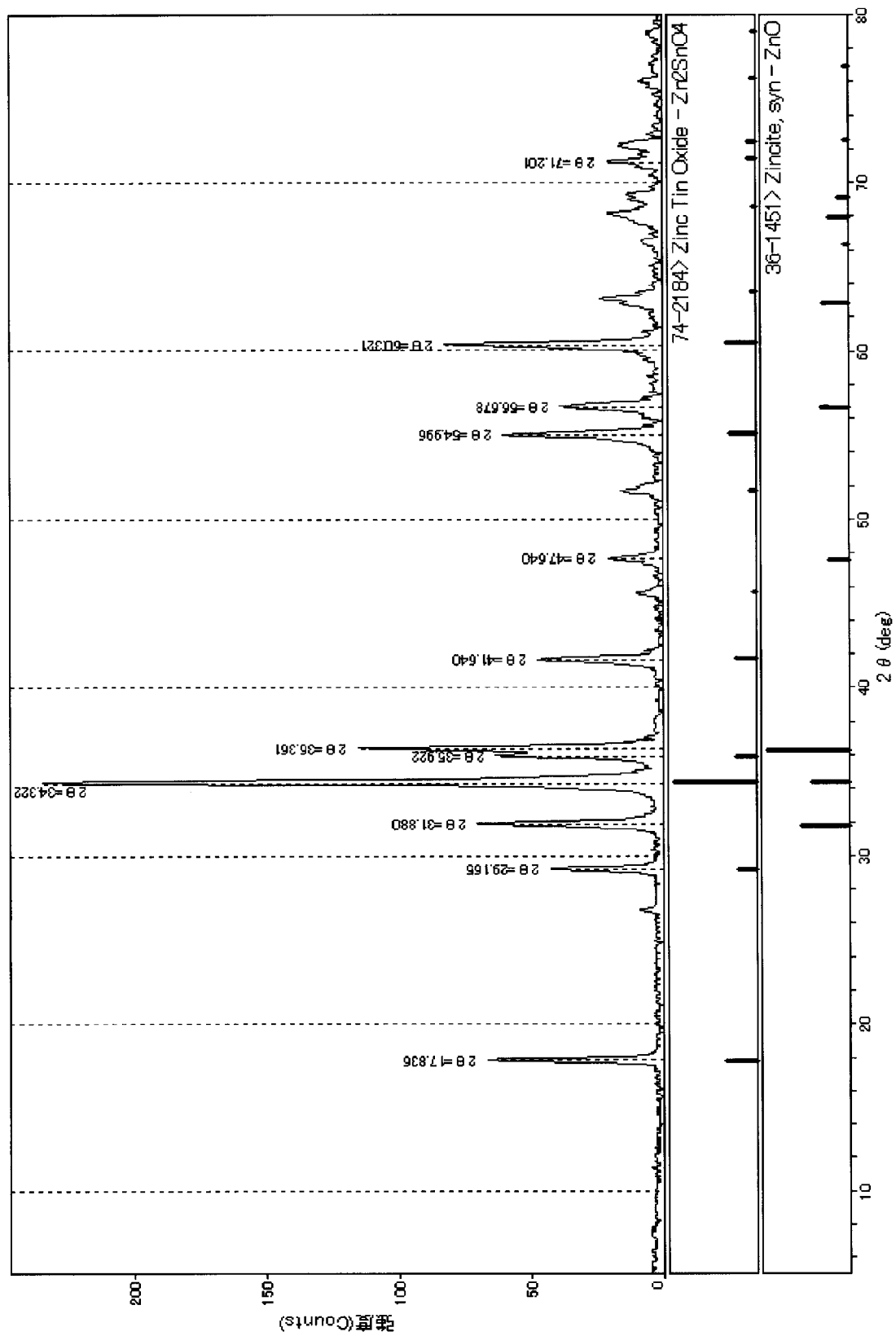
請求項2に記載の酸化物スパッタリングターゲットを用いてスパッタリング成膜され、

全金属成分量に対して、 $\text{Sn} : 7 \text{ at} \%$ 以上と、 $\text{In} : 0.1 \sim 35.0 \text{ at} \%$ とを含有し、さらに、 Ge 及び Cr のうち1種以上の合計： $1.0 \sim 30.1 \text{ at} \%$ を含有し、残部が Zn 及び不可避不純物からなる成分組成の酸化物であることを特徴とする光記録媒体用保護膜。

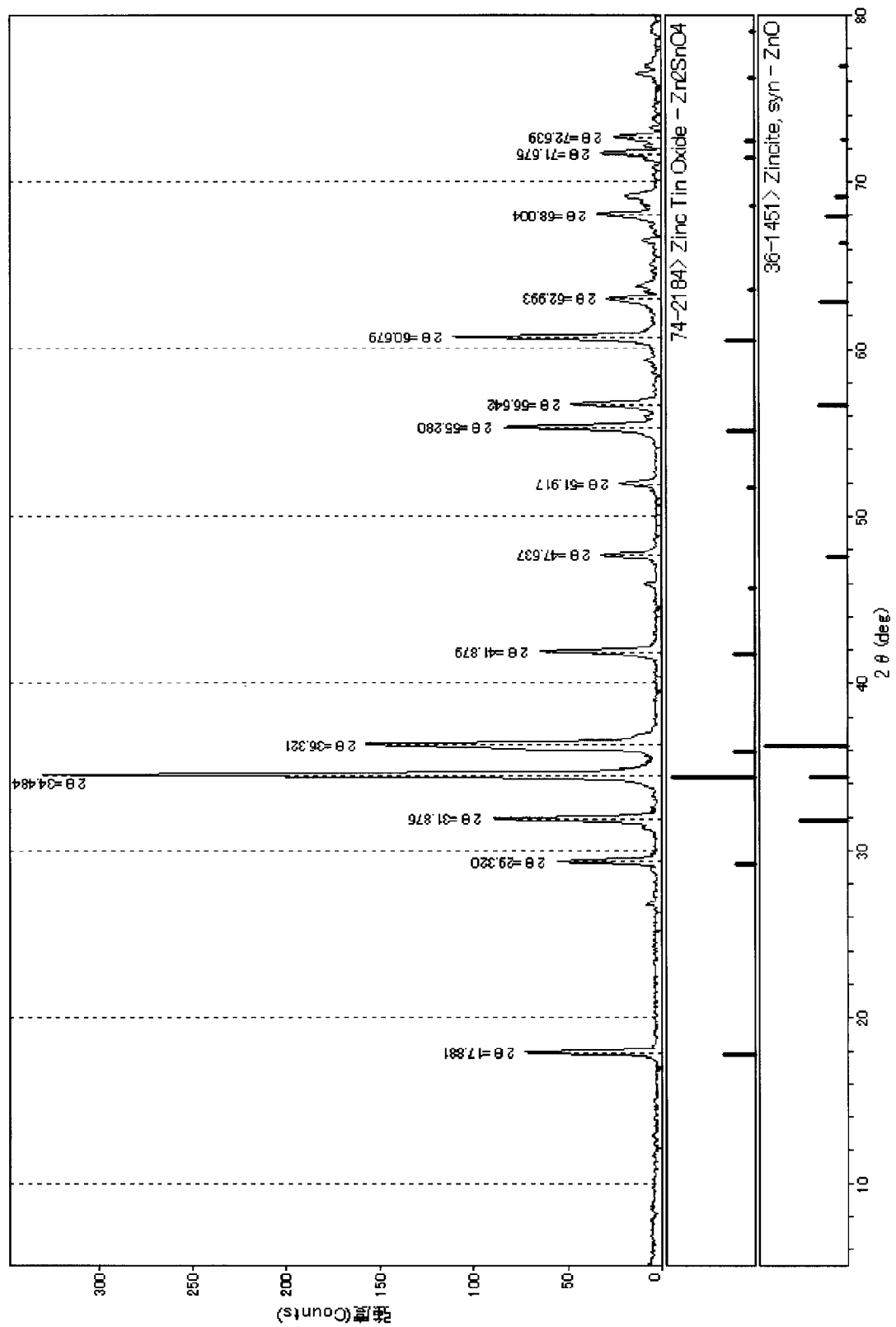
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/34(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, G11B7/254(2013.01)i, G11B7/257(2013.01)i, G11B7/26(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, C23C14/08, G11B7/254, G11B7/257, G11B7/26

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 Y	JP 2012-158512 A (Kobelco Research Institute, Inc.), 23 August 2012 (23.08.2012), claim 1; paragraphs [0019], [0020], [0031], [0048]; examples 1 to 3 & WO 2012/096343 A1 & TW 201245480 A	1, 3 2, 4-6
Y	JP 62-202415 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 07 September 1987 (07.09.1987), page 2, upper right column, lines 8 to 18; page 3, upper left column, lines 8 to 10; page 3, upper right column, line 11 to lower left column, line 4 & JP 61-136954 A	2, 4, 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
27 June, 2014 (27.06.14)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2014 (08.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059866

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 2005-154820 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 16 June 2005 (16.06.2005), paragraph [0001]; examples 1, 2 & TW 263686 B & CN 1621558 A	5, 6

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, C23C14/08(2006.01)i, G11B7/254(2013.01)i, G11B7/257(2013.01)i, G11B7/26(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, C23C14/08, G11B7/254, G11B7/257, G11B7/26

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 Y	JP 2012-158512 A (株式会社コベルコ科研) 2012. 08. 23, 【請求項 1】、 【0019】、【0020】、【0031】、【0048】、実施例 1-3 & WO 2012/096343 A1 & TW 201245480 A	1, 3 2, 4-6
Y	JP 62-202415 A (三井金属鉱業株式会社) 1987. 09. 07, 第 2 頁右上 欄第 8-18 行、第 3 頁左上欄第 8-10 行、第 3 頁右上欄第 11 行-左下 欄第 4 行 & JP 61-136954 A	2, 4, 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。

* 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

2 7 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 7 . 2 0 1 4

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）

後藤 政博

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

4 G

5 3 7 1

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 2005-154820 A (株式会社日鉱マテリアルズ) 2005.06.16, 【0001】、実施例 1、2 & TW 263686 B & CN 1621558 A	5, 6