



- (51) 国際特許分類 :
C23C 14/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP201 1/065728
- (22) 国際出願日 : 2011年7月8日 (08.07.2011)
- (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 2010-156538 2010年7月9日 (09.07.2010) JP
特願 2010-156537 2010年7月9日 (09.07.2010) JP
特願 2010-255847 2010年11月16日 (16.11.2010) JP
特願 2010-2913 14 2010年12月27日 (27.12.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について) : 東
ソー株式会社 (TOSOH CORPORATION) [JP/JP];
〒7468501 山口県周南市開成町4560番地
Yamaguchi (JP).
- () 発明者 ; および
- () 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) : 津吉 徹
(TSUYOSHI Tooru) [JP/JP]; 〒2521 123 神奈川県
綾瀬市早川2743番地1 東ソー株式会社東
京研究センター内 Kanagawa (JP). ハッ波 俊祐
(YATSUNAMI Shunsuke) [JP/JP]; 〒2521 123 神奈川
県綾瀬市早川2743番地1 東ソー株式会
社東 研究センター内 Kanagawa (JP). f 稿 小

弥太 (TAKAHASHI Koyata) [JP/JP]; 〒2521 123 神奈
川県綾瀬市早川2743番地1 東ソー株式
会社東 研究センター内 Kanagawa (JP). 益子
仁 (MASHIKO Hitoshi) [JP/JP]; 〒252 1123 神奈川
県綾瀬市早川2743番地1 東ソー株式会
社東 研究センター内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人 : 長谷川 芳樹 , 外 (HASEGAWA Yoshiaki
et al); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1
番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田
生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所
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, 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,
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.

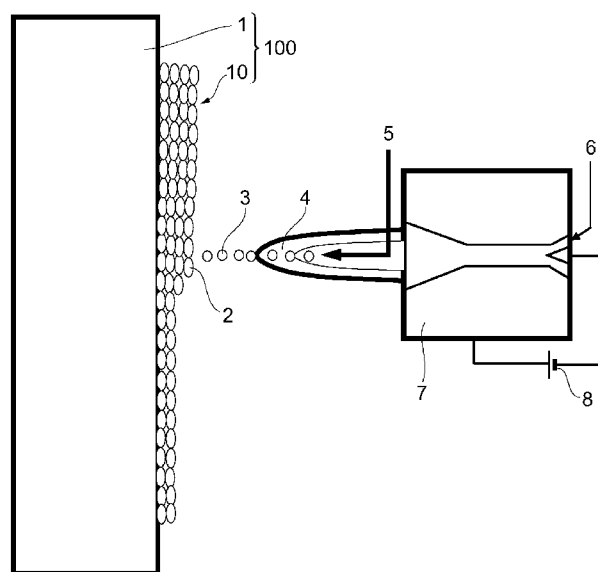
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続 葉 有]

(54) Title: ZINC OXIDE CYLINDRICAL TARGET AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称 : 酸化亜鉛系円筒ターゲット及びその製造方法

[図 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a zinc ox-
ide cylindrical target comprising a base material and a
zinc oxide target layer which has a structure formed by
stacking splats, wherein each of the splats is produced by
thermally spraying a zinc oxide powder on the base mate-
rial and melting and flattening the thermally sprayed zinc
oxide powder. The zinc oxide cylindrical target is charac-
terized in that the splats have an average thickness of
2-10 μm and the zinc oxide target layer has a relative den-
sity of 87% or more.

(57) 要約 : 本発明は、基材と、該基材の上に
酸化亜鉛系粉末を溶射して熔融扁平したスプ
ラットを積み重ねた組織からなる酸化亜鉛系
ターゲット層と、を有する酸化亜鉛系円筒
ターゲットであって、スプラットの平均厚み
が2~10 μmであり、且つ酸化亜鉛系ター
ゲット層の相対密度が87%以上であることを
特徴とする。



(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, 添付公開書類 :

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).

— 国際調査報告 (第 21 号 & m))
— 国際調査報告 (第 21 号 & m))

明 細 書

発明の名称 : 酸化亜鉛系円筒ターゲット及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸化亜鉛系円筒スパッタリングターゲット等に使用されるのに適した酸化亜鉛系円筒ターゲット及びそれを製造する方法に関するものである。

背景技術

[0002] ITO (Indium Tin Oxide) は、代表的な透明導電膜の材料として使用されているが、ITOの原料であるインジウムは希少金属で資源的な問題がある。このため、低コストな代替材料の開発が行われており、酸化亜鉛に酸化アルミニウムや酸化ガリウムを添加したものが提案されている (例えば、特許文献 1、2 参照)。

[0003] また、生産性向上やコスト低減の観点から、ターゲットの利用効率が高く高出力での成膜を可能とする方法として円筒ターゲットが注目されている。一般的な酸化亜鉛系円筒ターゲットの製造方法としては、酸化亜鉛系粉末を成形後焼結して焼結体とし、この焼結体を所定形状に加工した後、円筒ターゲット基材 (以下、バックグチューブ) にボンディングする方法がある。

[0004] しかし、上述の方法は、製造プロセスが長く、特にバックグチューブにボンディングするプロセスが煩雑であり、製造コストがかかるという問題がある。これに対して、線膨張係数がバックグチューブとターゲット材料との間となる物質を、バックグチューブとターゲット材料との間に介在させることによってクラックを防止したプラズマ溶射法が提案されている。この方法によれば、数mm程度にまで肉厚を大きくすることが実現されている (例えば、特許文献 3 参照)。

[0005] ところで、最近の高出力のスパッタでは、成膜速度の向上と共に、ターゲットを肉厚化することによりメンテナンスサイクルを延長することが要望されている。しかしながら、上述したプラズマ溶射法では、高出力のスパッタ

のターゲットとして使用するには十分な厚みを確保するまでは至っていない。使用済みのターゲットを溶射で数mm程度肉盛りして再利用する方法が提案されているものの（例えば、特許文献4参照）、プラズマ溶射法によって高密度で大きい肉厚を有する酸化亜鉛の円筒ターゲット及びその製造する方法は見出されていなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1 :特開平07—258836号公報
特許文献2 :特開2007_280756号公報
特許文献3 :特開平07—11419号公報
特許文献4 :特開平11—269638号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明の目的は、スパッタリングの生産性を損なうことなく、長寿命の酸化亜鉛系円筒ターゲット及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、高密度で大きい肉厚を有する酸化亜鉛系円筒ターゲットを製造するためには、高温のプラズマジェット中に酸化亜鉛粉末の昇華を抑えられる範囲内で酸化亜鉛系粉末をできるだけ長く滞在させることが必要であることを見出した。この結果、高密度でなお且つ肉厚が大きい酸化亜鉛系円筒ターゲット及びその製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。
- [0009] すなわち、本発明は、バックリングチューブなどの基材と、該基材の上に酸化亜鉛系粉末を溶射して熔融扁平したスプラットを積み重ねた組織からなる酸化亜鉛系ターゲット層とを有する酸化亜鉛系円筒ターゲットであって、スプラット平均厚みが2～10 μ m（2 μ m以上10 μ m以下）であり、且つ酸化亜鉛系ターゲット層の相対密度が87%以上であることを特徴とする。

ここで、本明細書中における「酸化亜鉛系」とは酸化アルミニウム及び/又は酸化ガリウムを含んでいてもよい酸化亜鉛のことを指す。また、「熔融扁平」とは、バックリングチューブなどの基材に衝突溶着した熔融粒子が、基板衝突時にディスク形状へと扁平化することを意味する。

[001 0] 本発明の酸化亜鉛系円筒ターゲットにおける酸化亜鉛系ターゲット層の厚みは7 mm以上であることが好ましく、酸化亜鉛系ターゲット層の平均細孔径は600 nm以下であることが好ましい。

[001 1] また、酸化亜鉛系ターゲット層における1 μ m以上の細孔径を有する細孔の容積は0.015 mL/g以下であることが好ましい。

[001 2] 酸化亜鉛系ターゲット層の平均結晶粒径は1.0 μ m以下であることが好ましい。また、酸化亜鉛系ターゲット層は、酸化アルミニウム及び酸化ガリウムの少なくとも一方の成分を含有し、該成分の合計含有量は0～5重量%であることが好ましい。

[001 3] 酸化亜鉛系ターゲット層の酸化アルミニウムまたは/及び酸化ガリウムの分散性が0～30%であることが好ましい。また、酸化亜鉛系ターゲット層の熱伝導率が4.0 W/(m $\cdot$ K)以上であることが好ましい。

[0014] 本発明の酸化亜鉛系円筒ターゲットは、バックリングチューブと酸化亜鉛系ターゲット層の間に下地層を有することが好ましい。下地層の厚みは0.3～2.0 mmであることが好ましい。下地層は、亜鉛、アルミニウム、亜鉛合金又はアルミニウム合金からなるものであることが好ましい。

[001 5] 本発明ではまた、上述の酸化亜鉛系円筒ターゲットの製造方法であって、平均粒子径が20～70 μ mである溶射原料粉末を、ターゲット基板冷却構造で冷却しながら基材にプラズマ溶射して前記酸化亜鉛系ターゲット層を形成する工程を有する、酸化亜鉛系円筒ターゲットの製造方法を提供する。

[001 6] 本発明では、溶射原料粉末の溶射時におけるターゲットの表面温度が200℃以下となるように基板冷却構造で当該ターゲットを冷却しながらプラズマ溶射することが好ましい。

[001 7] 本発明では、基板冷却構造において、基板冷却配管から噴流した空気がタ

ターゲットと衝突する位置が、溶融粒子がターゲットに衝突する領域の中心からの距離が20～40mmである同心円状になるように基板冷却配管を配置することが好ましい。

- [0018] 本発明は、酸化亜鉛系ターゲット層を乾式で切削加工する工程を有することが好ましい。また、その工程では、ダイヤモンドバイトの先端を圧縮ガス及び/又は液化ガスで冷却しながら酸化亜鉛系ターゲット層を乾式で切削加工することが好ましい。また、ダイヤモンドバイトの先端を、液化炭酸ガスを吹き付けて発生するパウダー状ドライアイスで冷却しながら酸化亜鉛系ターゲット層を乾式で切削加工することが好ましい。

発明の効果

- [0019] 本発明によれば、スパッタリングの生産性を損なうことなく、長寿命の酸化亜鉛系円筒ターゲット及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1] 本発明の一実施形態において、スプラットが堆積していく過程の一例を示す模式図である。
- [図2] 本発明の一実施形態において、酸化亜鉛系粉末を溶射して酸化亜鉛系円筒ターゲットを製造する方法を示す模式図である。
- [図3] 本発明の一実施形態に用いられる基板冷却配管の配置を模式的に示す側面図である。
- [図4] 本発明の一実施形態において、基板冷却配管の配置を模式的に示す上面図である。
- [図5] 実施例1で製造した酸化亜鉛系円筒ターゲットの反射電子顕微鏡写真である。
- [図6] 比較例2で製造した酸化亜鉛系円筒ターゲットの反射電子顕微鏡写真である。
- [図7] 本発明の一実施形態である酸化亜鉛系円筒ターゲットに下地層を形成する方法の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、図面を参照しながら、本発明の酸化亜鉛系円筒ターゲット及びその製造方法の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0022] 図1は、本発明の酸化亜鉛系円筒ターゲットの製造方法の一実施形態において、スプラットが堆積していく過程の一例を示す模式図である。図1に示されるように、酸化亜鉛系円筒ターゲット100は、バックグチューブ1と酸化亜鉛系ターゲット層10とを有する。酸化亜鉛系ターゲット層10とは、熔融粒子3が扁平したスプラット2の積み重なった組織で形成された層である。スプラット2は、加熱した粒子が基材であるバックグチューブ1上に衝突し、扁平及び凝固した粒子である。

[0023] 図1に示されるように、スプラット2が堆積していく過程において、プラズマジェット4に供給された原料粉末5が熔融して熔融粒子3となり、熔融粒子3はバックグチューブ1上に衝突して、扁平した状態で凝固する。扁平した状態で凝固した熔融粒子3は、スプラット2としてバックグチューブ1上に堆積していく。

[0024] スプラット2の平均厚みは2～10 μm であり、好ましくは4～8 μm である。スプラットの平均厚みが2 μm 未満の場合には、サブミクロンの微細な酸化亜鉛粒子がターゲット中に巻き込まれた状態で溶射されているため、高密度化や肉厚を大きくすることが容易ではない。平均厚みが10 μm を超える場合には、熔融が不十分な状態となりやすいので、緻密なターゲットができない。

[0025] スプラットの平均厚みは、ターゲットの厚み方向に沿って切断して得られる切断面（以下、「断面」という。）が得るように切断後、断面をダイヤモンド砥粒で研磨する。その後、研磨した断面を反射電子顕微鏡で観察し、積層したスプラットの平均厚みをインターセプト法により算出できる。具体的には、断面に任意の位置で厚み方向に直線を引き、その直線の長さ内に存在するスプラット粒子個数からスプラットの平均厚みを算出することができる。尚、測定するスプラット2の個数は200個以上とすることが好ましい。

[0026] 酸化亜鉛系ターゲット層は、相対密度が87%以上であり、89%以上で

あることがより好ましい。ターゲットの相対密度が87%未満では、緻密なスプラットの堆積ができていないため、オープンポアやマイクロクラックが多い。特にターゲット表面の冷却が不十分な場合には、酸化亜鉛の昇華凝固した粉末がターゲット内に巻き込まれ、フジッポ状の酸化亜鉛がターゲットに析出成長し、ターゲットの緻密性や均質性が大幅に低下する。また、表面凹凸が激しいため、成膜時にターゲット表面温度が上昇すると共にアーキングが発生し膜特性が安定しないだけでなく、成膜速度が低下しスパッタリングの生産性が悪化する。なお、相対密度はJIS規格(R1634)に準拠したアルキメデス法から求めた。

[0027] 酸化亜鉛系ターゲット層の厚みは7mm以上であることが好ましい。厚みが7mm未満の場合には、高出力で生産するとターゲットの寿命が大幅に低下する傾向がある。

[0028] 酸化亜鉛系ターゲット層を構成する粒子の平均細孔径は、600nm以下であることが好ましい。平均細孔径が600nmを超える場合には、スパッタ中にターゲットの異常放電が発生しやすく、膜特性が安定しない。本実施形態においては、特に細孔径の大きさと量の関係が重要であり、安定した膜特性を得るためには、細孔径1 μ m以上の細孔容積が0.015mL/g以下であることが好ましい。更に好ましくは細孔径1 μ m以上の細孔容積が0.01mL/g以下である。

[0029] ターゲットを構成する粒子は、平均粒径1.0 μ m以下の微細な結晶であることが好ましく、0.4 μ m以上1.0 μ m以下であることがより好ましい。平均結晶粒径が1.0 μ mを超える場合にはアーキングなどが発生しやすく、成膜時の膜特性が安定しない。平均結晶粒径は、ターゲットを所定の大きさに切断後その断面を研磨してその微細組織を反射型電子顕微鏡で観察後、インターセプト法により算出した平均結晶粒径である。

[0030] 酸化亜鉛系ターゲット層における、酸化アルミニウム及び/又は酸化ガリウムの合計含有量は、0~5重量%が好ましく、0~3重量%であることがより好ましい。酸化アルミニウム及び/又は酸化ガリウムの合計含有量が5重

量 % を超えると透明導電膜の透明性が低下するため膜として使用することができない。

[0031] 酸化亜鉛系ターゲットにおける、添加した酸化アルミニウム及び/又は酸化ガリウムの分散性は、0 % ~ 30 % であることが好ましい。分散性が30 % を超える場合には、酸化アルミニウム及び/又は酸化ガリウムの凝集体が多く、分散性が悪いため、膜抵抗率などの膜特性が悪化する傾向にある。特に、酸化アルミニウム及び/又は酸化ガリウムの溶融が不十分な場合には、分散性が悪化する傾向にある。分散性は、ターゲットを所定の大きさに切断後その断面を研磨後、EPMA法により2.5 mm x 2.5 mmのエリアをA1または/及びGaの元素マッピングを行い、得られた256 (ポイント) x 256 (ポイント) の分析値を統計処理することにより、その変動係数を算出し、それを分散性の指標とすることができる。

[0032] 酸化亜鉛系ターゲット層の熱伝導率は4.0 W/ (m · K) 以上であることが好ましい。4.0 W/ (m · K) 未満の場合には肉厚化に伴い、スパッタ中のターゲット表面温度が上昇し、ターゲットの割れや膜特性が不安定となる。

[0033] また、酸化亜鉛系円筒ターゲットは、バックグチューブと酸化亜鉛系ターゲット層の間に厚みが0.3 ~ 2.0 mmである亜鉛、アルミニウム、亜鉛合金及びアルミニウム合金からなる下地層を設けてもよい。

[0034] 下地層の材質は、亜鉛、アルミニウム、亜鉛合金またはアルミニウム合金からなる。下地層の材質に求められる特性としては、バックグチューブや酸化亜鉛系ターゲットとの密着性が高いだけでなく、スパッタ放電中に酸化亜鉛系ターゲットに発生する応力を緩和するために塑性変形できる柔軟な材料であることが要求される。

[0035] バックグチューブと下地層との密着性を高める方法としては、バックグチューブの表面を荒らして表面の凹凸を設ける手段などが挙げられる。下地層材料からなる溶射粒子がバックグチューブに衝突扁平した時に、その凹部分を埋めつくすように広がることにより発生するアンカー効果で密着性

が向上するからである。

[0036] 一方、酸化亜鉛系ターゲット層と下地層との密着性を向上させる方法としては、下地層の溶射最表面の凹凸部に酸化亜鉛系ターゲット層を溶射させることなどが挙げられる。この方法を用いるとアンカー効果により密着性が向上する。

[0037] また、酸化亜鉛系ターゲット層をスパッタ放電する場合、その表面温度はおよそ200～300℃程度であり、酸化亜鉛系ターゲット層の肉厚化に伴い、酸化亜鉛系ターゲット層と下地層及びバックグチューブに熱応力が発生する。しかしながら、下地層の材質として前記した亜鉛、アルミニウム、亜鉛合金またはアルミニウム合金を選択することにより下地層の塑性変形により熱応力の緩和効果が得られる。

[0038] 下地層の厚みは0.3～2.0mmであることが好ましい。下地層の厚みが0.3mm未満の場合には下地層の密着性や塑性変形力が十分でなく、スパッタ放電時にターゲットの剥離やクラックが発生することがある。また、下地層の厚みが2.0mmを超えると下地層の熱膨張の影響が大きくなり、スパッタ放電時にターゲットの割れが発生することがある。

[0039] 次に、本実施形態に係る酸化亜鉛系円筒ターゲットの製造方法を詳細に説明する。

[0040] 本実施形態に係る酸化亜鉛系円筒ターゲットは、酸化亜鉛系粉末の溶射時にターゲットを冷却するための基板冷却構造を設けることが重要である。本実施形態に係る緻密な酸化亜鉛系ターゲット層を製造するためには、酸化亜鉛系粉末をプラズマジエツトに均一に原料粉末を導入し熔融状態とし、その熔融状態を保った状態で素早く溶着させることが肝要である。粉末の熔融を促進させるためには、プラズマの出力を高くする等により高温度の熱プラズマを形成する方法が考えられる。

[0041] しかしながら、酸化亜鉛は融点が1975℃、昇華点が1725℃ということから、ターゲット層に酸化亜鉛系を用いる場合には、高温下に長時間滞在させすぎると熔融する前に粉末が昇華してしまい溶着しない成分となる。

また、昇華した酸化亜鉛は飛行中に冷却され微細な酸化亜鉛粒子を析出し、これが酸化亜鉛系ターゲットの表面に付着する。この付着物は酸化亜鉛系ターゲット層の密度を低下させるだけでなく、溶融した酸化亜鉛系粒子の溶着を阻害するため、ターゲット表面にフジッポ状の凹凸やフジッポ内外周部での色調むらが発生する。更に、付着物がターゲット表面に残存するとターゲットの表面温度が上昇し、肉厚を大きくする際にクラックの発生原因となることがわかった。そのため、酸化亜鉛系円筒ターゲットを製造するためには、酸化亜鉛系粉末の溶射時にターゲットを冷却するための基板冷却構造を設けることにより、ターゲットの表面温度を下げてターゲットに残留する応力を低減することが重要である。このようにして、スプラット平均厚みが2～10 μm であり、且つ酸化亜鉛系ターゲット層の相対密度が87%以上の酸化亜鉛系円筒ターゲットを製造することができる。

[0042] 基板冷却構造としては、溶射時のターゲットの表面温度を下げることは可能であるならば、特に制限はないが、エアを噴出する基板冷却配管を用いることが好ましい。ターゲットに付着した昇華凝固した微細な酸化亜鉛粉末を吹き飛ばすことで、均一な組織構造を有する酸化亜鉛系ターゲット層を得ることができるからである。

[0043] 本実施形態では、溶射時の酸化亜鉛系の溶着粒子が衝突するエリア以外のターゲットの表面の温度が200℃以下となるように、ターゲットを冷却するための基板冷却構造を設けることが好ましい。酸化亜鉛系の溶射では、下地層を設けたバックグチューブを回転台に固定し、回転台を回転しながら溶射ガンを一定速度で走査して酸化亜鉛系溶融粉末を溶射する。この時、溶融した粒子は1000℃を超える高温状態であるため、基板冷却構造により溶融粒子を効果的に冷却する必要がある。

[0044] 本実施形態に係る酸化亜鉛系ターゲット層に用いる粉末の平均粒径としては、20～70 μm であるものを用いる。当該平均粒径は、好ましくは30～50 μm である。平均粒径が20 μm 未満の場合には、粉末が軽いためプラズマ内への導入がうまくいかず、粉末の溶融度が低下しターゲットの密度

を高くすることが難しい。平均粒径が $70\ \mu\text{m}$ を超えるとプラズマ中での粒子内外での熔融度に違いが発生し、緻密なターゲットを製造することができない。また、平均粒径が $70\ \mu\text{m}$ を超える場合、熔融度を向上させるために高温のプラズマ内に長時間滞在する必要があるが、その場合酸化亜鉛の昇華がおりやすく緻密なターゲットを製造することが難しい。

[0045] 酸化アルミニウム及び/又は酸化ガリウムを含む酸化亜鉛系粉末中のアルミニウム及び/又はガリウムの分散性は0%以上30%以下の範囲にあることが望ましい。分散性が30%を超える場合には、酸化亜鉛粉末中に添加した酸化アルミニウム及び/又は酸化ガリウムの分散性が悪く、高品質なターゲットを製造することが困難となる。

[0046] 酸化亜鉛系粉末の形状は、プラズマ中に導入することにより熔融した状態であれば特に限定するものではなく、球状粒子または粉碎粉を使用することができる。

[0047] 酸化亜鉛系粉末の製造方法は特に限定しないが、酸化亜鉛と酸化アルミニウムまたは/及び酸化ガリウムを所定量計量後、水中で分散混合し、ビーズミル粉碎後、スプレードライにより造粒乾燥する方法が挙げられる。

[0048] バッキングチューブとしては、SUS製、Ti製などの金属製が挙げられる。酸化亜鉛系ターゲット層を肉厚化する場合には、スパッタ放電時の熱膨張差によるターゲットに発生する応力を緩和するため、酸化亜鉛系円筒ターゲットとの熱膨張率が近いTi製が好ましい。バッキングチューブとターゲットとの密着性を向上させるため、バッキングチューブ表面をプラストして荒くしておく和良好的。プラスト材料としては特に限定はしないが市販の高純度な酸化アルミニウムが好ましい。

[0049] また、バッキングチューブと酸化亜鉛系ターゲット層の密着性を向上させるために、亜鉛、アルミニウム、亜鉛合金またはアルミニウム合金を下地層として設けても良い。

[0050] 図2は、本実施形態に係る酸化亜鉛系粉末を溶射して酸化亜鉛系円筒ターゲットを製造する方法を示す模式図である。図2に示すように、まず、プラ

ズマガス6を溶射ガン7に供給し、溶射ガン7内部に対向して置かれた陰極と陽極の間に電圧をかけて直流アークを発生させることで、プラズマジェット4が発生する。次に、酸化亜鉛系粉末（原料粉末5）を空気などガス気流中とともにプラズマジェット4に供給してバックグチューブ1に溶射する。

[0051] 本実施形態で使用する溶射ガンとしては、一般的な高電圧型のDCプラズマガンを用いることができ、例えば、Mettch社製AXIAL-III、Praxair社製PLAZ-JETI、SulzerMetco社製TriplexProTM-200などを用いることができる。

[0052] プラズマガス流量はプラズマジェット中に投入された粉末が熔融するための滞在時間を確保するために重要である。本実施形態では、プラズマガス流量は90～130L/min.であることが好ましい。プラズマガス流量が130L/min.を超えると線速度が高くなり滞在時間が短くなるため酸化亜鉛系粉末の熔融度が不十分となる。プラズマガス流量が90L/min.未満ではプラズマジェット中での熔融度は向上するが、線速度が遅くなるためプラズマジェット末端からターゲット表面に到達する時間が長くなる。その結果、熔融した粒子表面の冷却凝固が起こり、本実施形態に示すターゲット密度を達成することができない。また、プラズマジェット内での滞在時間が長くなるため、昇華が進み酸化亜鉛系円筒ターゲットの収率が低下する。

[0053] プラズマガス組成としては、酸化亜鉛系粉末の熔融性を高めるため、熱伝導性の高いガスとして窒素及び水素を用いる事が望ましい。プラズマガス中の水素のガス組成比率（体積%）は5～30%が好ましい。水素が5%未満の場合には、ガスの熱伝導率が低いため粉末の熔融性が低下し、緻密なターゲットを形成することができない。水素濃度が30%を超えるとプラズマ出力が不安定となるだけでなくプラズマ発生電極材料の消耗が増大するため実生産には不向きである。

[0054] 溶射距離は、溶射ガン出口からターゲットまでの距離で表され、その距離

はプラズマジェットから飛び出した溶融粒子がターゲット表面に溶着されるまでの時間や温度と密接な関係があるため、ターゲットの高密度化すること、及び肉厚を大きくすることにとって重要なパラメータである。本実施形態の溶射距離は、70～100 mmであることが好ましい。溶射距離が100 mmを超える場合には、プラズマジェットから飛び出した粒子は冷却固化されるため、緻密なターゲットを製造することができない。溶射距離が70 mm未満の場合には、プラズマジェットからの距離が短いため、プラズマジェットの輻射熱によりターゲット温度が上昇し、ターゲット製造時またはターゲット製造終了後の冷却時にクラックが発生するため肉厚を大きくすることが困難になる傾向にある。

[0055] 溶射距離に対するプラズマジェット長さの比である相対溶射距離は、0.75～0.95が好ましく、0.77～0.90であることがさらに好ましい。相対溶射距離が0.75未満の場合には、溶融粒子の冷却が進行し本発明に記載されるような高密度なターゲットを製造することが困難になる傾向にある。また相対溶射距離が0.95を超える場合にはターゲット表面温度の上昇によりクラックが発生し肉厚を大きくすることが困難になる傾向にある。

[0056] 酸化亜鉛系粉末のフィード方法は、特に限定しないが一般に言われている粉末を貯蔵するホッパーから空気などのガスの圧力を利用して定量的にガス流体と共にプラズマガス中にフィードする方法が挙げられる。プラズマガス中へのフィードする方法としては、溶射ガン出口側上部からプラズマガス流体内部に向かってフィード方法（上部フィード法）が好ましい。上部フィード法ではフィードする粉末がプラズマジェット中心の高温部分にうまくフィードできるか肝要となる。そのため粉末をフィードするために使用する空気などのキャリアガス流量の最適範囲はフィードに用いる粉末粒子径やプラズマガス流量などによって変化する。

[0057] キャリアガス流量は3～12 L/min. が好ましく、5～9 L/min. であることがさらに好ましい。キャリアガス流量が3 L/min. 未満の

場合には、キャリアガス流量が少ないため粉末が旨くプラズマガス気流中に導入ができず、密度が低下するだけでなく、収率が悪化するため生産性が低下する傾向にある。キャリアガス流量が 12 L/min を超える場合には、プラズマガス気流を貫通する粉末が見られると共にキャリアガスの影響でプラズマジエツトが垂れ下がる傾向となるため、密度や収率が低下する傾向にある。

[0058] 本実施形態における粉末のフィード量の上限に特に制限はなく、生産性の観点から好ましくは 30 g/min 以上である。

[0059] 本実施形態の基板冷却構造において基板冷却配管を用いる場合、基板冷却配管から噴流した空気がターゲットと衝突する位置は、熔融粒子がターゲットに衝突する中心位置から $20 \sim 40 \text{ mm}$ の同心円状になるように基板冷却配管を配置することが好ましい。 20 mm より近い場合には、昇華した酸化亜鉛粒子の付着を完全に除去できず冷却効率が低下するため、高密度で肉厚の大きいターゲットを製造することが困難になる傾向にある。 40 mm を超えると、冷却効果が大幅に低下するため、肉厚化できない。

[0060] 本実施形態における基板冷却構造において、冷却エアのターゲットの水平方向のエア圧力（以下、水平圧力 P_T ）が冷却効率を向上するうえで重要である。図3は、本実施形態における基板冷却配管の配置を模式的に示す側面図である。図4は、本実施形態における基板冷却配管の配置を模式的に示す上面図である。

[0061] 本実施形態において水平圧力 P_T は、図3に示すように基板冷却配管9とターゲット100の側面とがなす角を θ_1 、図4に示すように基板冷却配管9とターゲット100の円周の法線とがなす角を θ_2 とし、基板冷却配管出口からの噴出する冷却エアの圧力を P とした場合、以下の式（1）で表すことができる。

$$P_T = P \times (\sin \theta_1 + \sin \theta_2) / 2 \quad (1)$$

[0062] ここで、水平圧力 P_T は、 0.1 MPa 以上であることが好ましい。 0.1 MPa 未満の場合には、ターゲットの冷却が十分にできない。

[0063] 基板冷却配管の本数は、最低4本以上を溶射ガンの外周部に装着する構造を有する。回転するターゲットを溶射ガンが上下動または左右動を繰り返しながら、ターゲットを製造するため、ターゲットの表面温度は、溶着する酸化亜鉛系粒子の位置によって変化する。そのため、基板冷却配管は、ターゲットの表面温度の変化に連動するように溶射ガン外周部に装着しておく必要がある。また、配管は熔融粒子がターゲットに衝突する中心からの同円状に極力対照的な位置に配置しておく方が良い。これにより、表面温度分布が均一化されやすく、温度分布の非対称性による割れを防止することができる。そのため、配管本数は4本以上配置することが望ましい。

[0064] 図7は、本発明の一実施形態である酸化亜鉛系円筒ターゲット110に下地層12を形成する方法の一例を示す模式図である。図7に示されるように、まず、プラズマガス6を溶射ガン7に供給し、溶射ガン7内部に対向して置かれた陰極と陽極の間に電圧をかけて直流アークを発生させることで、プラズマジェット4が発生する。次に、下地層12の原料粉末5を空気などガス気流中とともにプラズマジェット4に供給してバックリングチューブ1に下地層12を溶射し、その後、酸化亜鉛系ターゲット層10の原料粉末5を前記と同様にして下地層12の上に酸化亜鉛系ターゲット層10を溶射する。なお、酸化亜鉛系ターゲット層10の厚みを均一化したい場合、酸化亜鉛系円筒ターゲット10を旋盤にセットして回転させながら、酸化亜鉛系円筒ターゲット10にバイトを当てて長手方向に送ることで、乾式で切削加工することが好ましい。

[0065] 使用できる旋盤としては、普通旋盤（汎用の横型旋盤）、立て旋盤など円筒の外周面を切削できて、バックリングチューブの長さに対応したものであればよい。

[0066] 酸化亜鉛の緻密な焼結体はモース硬度が4～5と言われているが、溶射した酸化亜鉛ターゲットは焼結体より粒子の密着が弱い。したがって、酸化亜鉛ターゲットは焼結体より柔らかく、切削に用いるバイトは、加工量が少なく短時間の加工であれば、炭化タンダステンとコバルトの微粉末を焼結した

超硬合金を用いることができる。

[0067] 仕上がりと加工時間を考慮すると、切削加工にダイヤモンドバイトを用い、該ダイヤモンドバイトの先端を圧縮ガス及び/又は液化ガスで冷却しながら切削加工することが好ましい。

[0068] ダイヤモンドバイトの種類は特に限定されないが、焼結品、CVD品、単結晶品など各種有り、単結晶品が好ましい。

[0069] 圧縮ガスとしては圧縮エア、窒素などいかなるものも使用できるが、コストの点で圧縮エアが好ましい。

[0070] 液化ガスとしては液体窒素、液化炭酸ガスなどを用いることができるが、噴出物の温度が非常に低いので圧縮ガスよりダイヤモンドバイトの先端の冷却効果が高く、また、その後、直ぐに蒸発して残らない特徴がある。

[0071] 液化ガスの中でも液化炭酸ガスは、吹き付け時にパウダー状ドライアイスとなるため、ダイヤモンドバイトの先端を冷却するだけでなく、酸化亜鉛系ターゲット層の洗浄を施すことができるため、好ましい。

[0072] 液化炭酸ガスは、ボンベから調整器を介してノズルから大気に噴出する際に断熱膨張による急激な温度の低下が起こり、パウダー状ドライアイスとなるが、パウダー状ドライアイスの形状と噴出圧力を精密に制御するためには、太陽日酸株式会社製のマジックプラスパウダーショットなど市販の装置を用いることが好ましい。また、生成したパウダー状ドライアイスの噴出圧力を調整するために窒素ガスや乾燥圧縮エアなど用いても良い。

[0073] パウダー状ドライアイスは数十 μm と細かく、さらに酸化亜鉛系ターゲット層に衝突して容易に粉砕されるため、表面の凹凸に細かく食い込んで表面の粉状物を吹き飛ばして洗浄する作用があり、蒸発して後に残らないという利点がある。周囲の湿度が高い場合、パウダー状ドライアイスによる冷却で酸化亜鉛系ターゲット層が濡れることもあるが、冷却された部分をホットエアなどで乾燥させながら加工すれば問題ない。

[0074] 以上、本発明の好適な実施形態を説明したが、本発明は上述の実施形態に限定されるものではない。

実施例

[0075] 以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例で得られた酸化亜鉛系円筒ターゲットの評価は以下の通りに行った。

[0076] (相対密度)

酸化亜鉛系円筒ターゲット層を3 cm角に切り出して、ターゲット密度測定用の試料を作製した。そして、式(2)に基づいて、試料のかさ密度(ρ_b)を算出した。ここで、 W_1 は試料の乾燥重量、 W_2 は水中で煮沸して冷却した後の水中における試料の重量、 W_3 は包水重量、及び ρ_1 は密度測定時の温度から算出される水の密度を示す。

$$\rho_b = W_1 / (W_3 - W_2) \times \rho_1 \quad (2)$$

[0077] 酸化亜鉛系ターゲット層の真密度は、酸化亜鉛の真密度を5.606 g/cm³、酸化アルミニウムの真密度を3.97 g/cm³、酸化ガリウムの真密度を5.95 g/cm³とし、それぞれの重量比率より求めた。酸化亜鉛系ターゲット層の相対密度は、酸化亜鉛系の真密度に対する上記式(2)で算出したかさ密度(ρ_b)の割合を百分率にて表わした。この相対密度の測定は、JIS規格(R1634)に準拠して行った。

[0078] (厚み測定)

酸化亜鉛系円筒ターゲットを溶射する前後において、円筒ターゲット層の厚みを、ノギスを用いてそれぞれ5点計測した(計10点)。これらの計測値から溶射前後の厚みの変化を算出し、その厚みの変化の平均値を円筒ターゲットの厚みとした。

[0079] (スプラット平均厚み)

円筒ターゲット層の厚み方向に沿って切断して得られた切断面(以下、「断面」という)をダイヤモンド砥粒で研磨し、研磨した断面を反射電子顕微鏡で観察して、積層したスプラットの平均厚みをインターセプト法で算出した。インターセプト法では、次の方法でスプラットの平均厚みを算出した。すなわち、断面の任意の位置において、厚み方向に複数の直線を引く。この

際、直線の長さ内に存在するスプラット粒子の個数が200個以上になるように複数の直線を引く。この複数の直線の長さの合計値を、直線の長さ内に存在するスプラット粒子の個数で割った値を、スプラットの平均厚みとして算出した。

[0080] (細孔径、細孔容積の測定)

ターゲット層を構成する粒子の細孔径及び細孔容積は、水銀圧入式の細孔分布測定装置(島津製作所製、商品名「オートポアⅠV9510」)を使用した。試料と水銀の接触角を130°とし、水銀導入圧力を変化させて、水素導入圧力と圧入量の関係より、細孔径及び細孔容積を算出した。

[0081] (分散性の測定)

ターゲット層を所定の大きさに切断し、得られた断面を研磨した。EPM A法により、研磨した断面の2.5mm×2.5mmのエリアのA1及び/又はGaの元素マッピングを行った。得られた256(ポイント)×256(ポイント)の分析値の統計処理を行って、酸化物換算での変動係数を算出した。これをターゲット層の分散性の指標とした。

[0082] (平均結晶粒径)

平均結晶粒径は切り出したターゲット層の研磨断面の反射電子顕微鏡観察写真を用いて、インターセプト法により算出した。

[0083] (熱伝導率の測定)

熱伝導率は、熱流エネルギーを電気的な発熱量などとして与え、試料の2点間の温度勾配を測定することにより求める定常法にて測定した。測定方法はASTMのE1530-04に準拠する方法で行い、測定装置は定常法熱伝導率測定装置(アルバック理工製、商品名「GH_1」)を使用した。

[0084] (ターゲット表面温度の測定)

放射温度計をターゲット中央部にあて、溶射中のターゲットの表面温度を2秒ごとにデータを取り込んだ。取り込んだ温度から溶射中の最大温度を読み取り、これをターゲット表面温度とした。

[0085] (透過率の測定)

ターゲット層をスパッタリングし、膜厚 150 nm の膜をガラス基板上に成膜して、この膜の透過率を分光光度計 (HITACHI 社製、商品名「U—4100」) を用いて測定した。測定した透過率を、JIS (RZ8701) に記載されている白昼光 (D65) の相対分光分布値を用いて D65 光での光透過率に換算した。

[0086] (実施例 1)

直径 3 インチ (76.2 mm) の SUS 製バックグチューブを、酸化アルミニウム (不二製作所製、商品名「フジランドム WA—60」) を用いてプラストした。このバックグチューブを回転台の上に固定し、バックグチューブの内側を水冷しながら、150 rpm で回転させて酸化亜鉛系ターゲットの原料を溶射した。酸化亜鉛系ターゲットの原料として、平均粒子径が $4.5\ \mu\text{m}$ の酸化アルミニウムの含有量が 1.5 重量% である酸化亜鉛を粉末供給器に仕込んだ。プラズマガスとしては、10% の水素を含む窒素ガスを 100 L/min. の速度で流通して出力 70 kW (390 A) の熱プラズマを用いた。

[0087] 酸化亜鉛系ターゲットの原料の溶射の条件は次の通りとした。溶射距離は 80 mm とし、この時の相対溶射距離は 0.88 であった。また、原料粉末の供給量は 60 g/min.、原料粉末を供給するためのアルゴンガス流量は 6 L/min とした。基板冷却配管は合計で 8 本を装着した。配管 1 本当たりのターゲット軸に対する水平圧力を 0.3 MPa とした。8 本の基板冷却配管のうち、ターゲット面におけるプラズマ中心からの距離が 25 mm ϕ となる同心円状に 4 本を配置し、35 mm ϕ となる同心円状に 4 本を配置して、溶射を行った。溶射中のターゲットの最大表面温度は 136 °C であった。

[0088] 上述の通り原料の溶射を行った結果、スプラット平均厚みが $6.5\ \mu\text{m}$ 、相対密度が 90.2%、及び厚みが 14 mm であるターゲットが得られた。このターゲットには、割れ及びクラックがなかった。ターゲットの細孔容積は 0.021 mL/g、平均細孔径は 420 nm、及び $1\ \mu\text{m}$ 以上の細孔径

を有する細孔の容積は 0.0069 mL/g であった。ターゲットの平均結晶粒径は $0.8 \mu\text{m}$ 、酸化アルミニウム含有量は $2.2 \text{ 重量}\%$ 、酸化アルミニウムの分散性は 24.7% 、及び熱伝導率は $5.0 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ であった。

[0089] このターゲットを用いて、 4.5 kW (32.8 W/cm^2)、Arガス： $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、圧力： 0.4 Pa の条件下で、20時間スパッタ放電を行った。その結果、スパッタ放電によって生じたアーク数は118個であった。また、成膜した膜厚 150 nm の透明導電膜の透過率は 87.8% であった。

[0090] (実施例2)

プラズマガス流量を 120 L/min 、溶射距離を 90 mm としたこと以外は実施例1と同様の方法で溶射を行ってターゲットを得た。溶射中のターゲットの最大表面温度は 128°C であった。

[0091] 上述の通り原料の溶射を行った結果、スプラット平均厚みが $5.8 \mu\text{m}$ 、相対密度が 89.4% 、厚みが 14 mm であるターゲットが得られた。このターゲットには割れ及びクラックがなかった。ターゲットの細孔容積は 0.021 mL/g 、平均細孔径は 465 nm 、及び $1 \mu\text{m}$ 以上の細孔径を有する細孔の容積は 0.0070 mL/g であった。ターゲットの平均結晶粒径は $0.7 \mu\text{m}$ 、酸化アルミニウム含有量は $2.1 \text{ 重量}\%$ 、酸化アルミニウムの分散性は 25.5% 、及び熱伝導率は $5.0 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ であった。

[0092] このターゲットを用いて、実施例1と同様の条件でスパッタ放電を行った。その結果、スパッタ放電によって生じたアーク数は138個であった。また、成膜した膜厚 150 nm の透明導電膜の透過率は 89.0% であった。

[0093] (実施例3)

水素 (H_2) を $15 \text{ 体積}\%$ 含む窒素と水素の混合ガスをプラズマガスとし、基板冷却配管1本当たりのターゲット軸に対する水平圧力が 0.2 MPa になるようにしたこと以外は、実施例1と同様の方法で溶射を行ってターゲットを得た。なお、溶射中のターゲットの最大表面温度は 151°C であった。

[0094] 上述の通り原料の溶射を行った結果、スプラット平均厚みが $7.2\ \mu\text{m}$ 、相対密度が 90.7% 、厚みが $9\ \text{mm}$ であるターゲットが得られた。このターゲットには割れ及びクラックがなかった。ターゲットの細孔容積は $0.020\ \text{mL/g}$ 、平均細孔径は $400\ \text{nm}$ 、及び $1\ \mu\text{m}$ 以上の細孔径を有する細孔の容積は $0.0069\ \text{mL/g}$ であった。ターゲットの平均結晶粒径は $0.6\ \mu\text{m}$ 、酸化アルミニウム含有量は $2.0\ \text{重量}\%$ 、酸化アルミニウムの分散性は 26.1% 、及び熱伝導率は $5.2\ \text{W/(m}\cdot\text{K)}$ であった。

[0095] このターゲットを用いて、実施例1と同様の条件でスパッタ放電を行った。その結果、スパッタ放電によって生じたアーク数は 124 個と少なかった。また、成膜した膜厚 $150\ \text{nm}$ の透明導電膜の透過率は 88.3% であった。

[0096] (実施例4)

酸化亜鉛系ターゲットの原料として、酸化ガリウムを $2.0\ \text{重量}\%$ 含有する平均粒子径 $45\ \mu\text{m}$ の酸化亜鉛系粉末を用いたこと以外は、実施例2と同様の方法で溶射を行ってターゲットを得た。

[0097] 上述の通り原料の溶射を行った結果、スプラット平均厚みが $5.4\ \mu\text{m}$ 、相対密度が 90.3% 、厚みが $14\ \text{mm}$ であるターゲットが得られた。このターゲットには割れ及びクラックがなかった。ターゲットの細孔容積は $0.020\ \text{mL/g}$ 、平均細孔径は $420\ \text{nm}$ 、及び $1\ \mu\text{m}$ 以上の細孔径を有する細孔の容積は $0.0069\ \text{mL/g}$ であった。ターゲットの平均結晶粒径は $0.7\ \mu\text{m}$ 、酸化ガリウム含有量は $3.0\ \text{重量}\%$ 、酸化ガリウムの分散性は 25.4% 、及び熱伝導率は $5.1\ \text{W/(m}\cdot\text{K)}$ であった。

[0098] このターゲットを用いて、実施例1と同様の条件でスパッタ放電を行った。その結果、スパッタ放電によって生じたアーク数は 198 個であった。また、成膜した膜厚 $150\ \text{nm}$ の透明導電膜の透過率は 87.9% であった。

[0099] (比較例1)

溶射の際に基板冷却をしなかったこと以外は、実施例1と同様にしてターゲットを得た。溶射中のターゲットの最大表面温度は $494\ ^\circ\text{C}$ であった。得

られたターゲットには、フジッポ状の突起を有する酸化亜鉛が析出しており、表面に非常に大きな凹凸が生じていた。フジッポ状の突起の内部は黄色みのある色調を有し、フジッポ状の突起の外周部は緑白色を有していた。このような突起の色調によって、ターゲットはまだら模様を有しており、円筒ターゲットとしては使用できないものであった。ターゲットを肉厚を大きくしていくとフジッポ部が粗大化し、ターゲット厚み3 mmするとターゲット表面がフジッポ部に覆われた状態であった。このターゲットの相対密度は76.6%であり、スプラット平均厚みは5.0 μm であった。

[0100] (比較例2)

酸化亜鉛系ターゲットの原料として、平均粒径80 μm からなる1.5重量%の酸化アルミニウムを含む酸化亜鉛粉末を使用した。プラズマガス流量150 L/min、100% N_2 、溶射距離70 mmの条件で溶射した。基板冷却配管は、合計で2本を装着した。配管1本当たりのターゲット軸に対する水平圧力を0.05 MPaとした。ターゲット面におけるプラズマ中心からの距離が45 mm ϕ となる同心円上に2本を配置して溶射を行った。溶射中のターゲットの最大表面温度は327℃であった。

上述の通り原料の溶射を行って得られたターゲットのスプラット平均厚みは14.9 μm 、相対密度は82.3%で、厚みは3 mmであった。このターゲットにはクラックが発生していた。このターゲットの細孔容積は0.037 mL/g、平均細孔径は700 nm、1 μm 以上の細孔径を有する細孔の容積は0.021 mL/gであった。また、このターゲットの平均結晶粒径は1.1 μm 、酸化アルミニウム含有量は2.2重量%、酸化アルミニウムの分散性は31.9%、熱伝導率は3.0 W/(m·K)であった。

[0101] (比較例3)

溶射距離110 mm、ターゲット面上での溶射中心から距離が15 mm ϕ の同心円上に基板冷却配管配置を設置したこと以外は、比較例2と同様な条件で溶射を行ってターゲットを得た。溶射中のターゲットの最大表面温度は235℃であった。

[01 02] 得られたターゲットのスプラットの平均厚みは $18.5 \mu\text{m}$ 、相対密度は 77.8% 、ターゲット厚みは 9 mm であった。このターゲットの細孔容積は 0.055 mL/g 、平均細孔径は 970 nm 、 $1 \mu\text{m}$ 以上の細孔径を有する細孔の容積は 0.040 mL/g であった。また、このターゲットの平均結晶粒径は $1.1 \mu\text{m}$ 、酸化アルミニウム含有量は $2.1 \text{ 重量}\%$ 、酸化アルミニウムの分散性は 32.4% 、熱伝導率は $2.8 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ であった。

[01 03] このターゲットを用いて、 4.5 kW 、 (32.8 W/cm^2) 、 Ar ガス： $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、圧力： 0.4 Pa の条件で 20 hr スパッタ放電を行った。その結果、スパッタ放電によって生じたアーク数は 1843 個であった。また、成膜した膜厚 150 nm の透明導電膜の透過率は 86.8% であった。どちらの膜特性も実施例 1～4 と比較して悪化していることがわかる。

[01 04] 実施例 1～4、比較例 1～3 で得られた結果を表 1 に纏めて示す。

[01 05] [表 1]

	スプラット平均厚み	相対密度	ターゲット層の厚み	平均細孔径	細孔径 $1 \mu\text{m}$ 以上の細孔容積	結晶サイズ	添加元素	添加金属酸化物含有量	添加金属酸化物の分散性	熱伝導率	アーク数	透過率
	(μm)	(%)	(nm)	(nm)	(mL/g)	(μm)		(wt%)	(%)	W/(m/K)	(個)	(%)
実施例1	6.5	90.2	14	420	0.0069	0.8	Al	2.2	24.7	5.0	118	87.8
実施例2	5.8	89.4	14	465	0.0070	0.7	Al	2.1	25.5	5.0	138	89.0
実施例3	7.2	90.7	9	400	0.0069	0.6	Al	2.0	26.1	5.2	124	88.3
実施例4	5.4	90.3	14	420	0.0069	0.7	Ga	3.0	25.4	5.1	198	87.9
比較例1	5.0	76.6	3mmでフジツボ	—	—	—	Al	—	—	—	—	—
比較例2	14.9	82.3	3mmでクマク	700	0.021	1.1	Al	2.2	31.9	3.0	—	—
比較例3	18.5	77.8	9	970	0.040	1.1	Al	2.1	32.4	2.8	1843	86.8

[01 06] (参考例 1)

直径 3 インチ (76.2 mm) の SUS 製バックグチューブを、アルミナ (不二製作所製、商品名「フジランダムWA—60」) を用いてプラスト処理した。プラスト処理したバックグチューブ上のプラスト付着物をエタノール使って取り除いた後、エアパージした。これを回転台の上に固定し、 150 rpm で回転しながら、純度 99.1% 、平均粒子径 50 nm のアル

ミニウムを0.5 mmの厚みになるまで溶射して下地層を形成した。

[01 07] 次に、下地層の上に、平均粒子径が45 μm の酸化アルミニウム1.5重量%を含む酸化亜鉛を9 mmの厚みになるまで溶射した。このターゲットを用いて、4.5 kW (32.8 W/ cm^2)、Arガス流量 :40 $\text{cm}^3/\text{min.}$ 、圧力 :0.4 Paの条件で20時間スパッタ放電を行った。その結果、ターゲットには割れは発生しなかった。

[01 08] (参考例2)

アルミニウムの下地層の厚みを1.0 mmにした事以外は参考例1と同様にしてアルミニウムを溶射した。次に、参考例1と同様の酸化亜鉛を9 mmの厚みになるまで溶射した。このターゲットを4.5 kW (32.8 W/ cm^2)、Arガス流量 :40 $\text{cm}^3/\text{min.}$ 、圧力 :0.4 Paで20hrスパッタ放電したが割れは発生しなかった。

[01 09] (参考例3)

参考例1と同様にブラスト処理したSUS製バックグチューブに、参考例1と同様にしてアルミニウムを2.0 mmの厚みになるまで溶射して下地層を形成した。次に、この下地層の上に、参考例1と同様にして酸化亜鉛を12 mmの厚みになるまで溶射した。このようにして得られたターゲットを用いて、4.5 kW (32.8 W/ cm^2)、Arガス流量 :40 $\text{cm}^3/\text{min.}$ 、圧力 :0.4 Paの条件で30時間スパッタ放電を行った。その結果、ターゲットには割れは発生しなかった。

[01 10] (参考例4)

参考例3と同様にブラスト処理したSUS製バックグチューブに、参考例3と同様にして亜鉛を0.5 mmの厚みになるまで溶射して下地層を形成した。次に、この下地層の上に、参考例3と同様にして酸化亜鉛を9 mmの厚みになるまで溶射した。このようにして得られたターゲットを用いて、4.5 kW (32.8 W/ cm^2)、Arガス流量 :40 $\text{cm}^3/\text{min.}$ 、圧力 :0.4 Paの条件で20時間スパッタ放電を行った。その結果、ターゲットには割れは発生しなかった。

[01 11] (参考例 5)

参考例 3 と同様にブラスト処理した SUS 製バックリングチューブに、純度 99.5%、粒度 $40\mu\text{m}$ の Al-Cu 系 (A2017) のアルミニウム合金を 0.5mm の厚みになるまで溶射して下地層を形成した。次に、この下地層の上に、参考例 3 と同様にして酸化亜鉛を 9mm の厚みになるまで溶射した。このようにして得られたターゲットを用いて、 4.5 kW (32.8 W/cm^2)、Ar ガス流量 : $40\text{ cm}^3/\text{min}$ 、圧力 : 0.4 Pa の条件で 20 時間スパッタ放電を行った。その結果、ターゲットには割れは発生しなかった。

[01 12] (参考例 6)

参考例 1 と同様にブラスト処理した Ti 製バックリングチューブに、純度 99.7%、平均粒子径 $50\mu\text{m}$ のアルミニウムを原料粉末として用い、0.1mm の厚みになるまで溶射して下地層を形成した。次に、この下地層の上に、平均粒子径が $45\mu\text{m}$ の酸化アルミニウム 1.5 重量% を含む酸化亜鉛を 7mm の厚みになるまで溶射した。

[01 13] このようにして得られたターゲットを用いて、 4.5 kW (32.8 W/cm^2)、Ar ガス流量 : $40\text{ cm}^3/\text{min}$ 、圧力 : 0.4 Pa の条件で 20 時間スパッタ放電を行った。その結果、ターゲットには割れが発生した。

[01 14] 参考例 1 ~ 6 で得られた結果を表 2 にまとめた。

[01 15] [表 2]

	バックリング チューブ	下地層		ターゲット層の厚み (mm)	添加元素	添加金属酸化物含有量(wt%)	スパッタ放電時の割れ
	材質	材質	厚み(mm)				
参考例 1	Ti	Al	0.5	9	Al	1.5	無
参考例 2	Ti	Al	1.0	9	Al	1.5	無
参考例 3	SUS	Al	2.0	12	Al	1.5	無
参考例 4	SUS	Zn	0.5	9	Al	1.5	無
参考例 5	SUS	Al-Cu 系	0.5	9	Al	1.5	無
参考例 6	Ti	Al	0.1	9	Al	1.5	有

産業上の利用可能性

[01 16] 本発明の酸化亜鉛系円筒ターゲットは、ノートパソコンや携帯電話の表示素子用電極、太陽電池用電極、プラズマディスプレイパネル用電極、などの透明導電膜用途に利用できるスパッタリング用円筒ターゲットを提供することができる。

符号の説明

[01 17] 1・・・'バックングチューブ、2・・・'スプラット、3・・・溶融粒子、4・・・プラズマジェット、5・・・原料粉末、6・・・プラズマガス、7・・・溶射ガン、8・・・電源、9・・・基板冷却配管、10・・・酸化亜鉛系ターゲット層、11・・・溶射距離、12・・・下地層、100、110・・・酸化亜鉛系円筒ターゲット。

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、該基材の上に酸化亜鉛系粉末を溶射して熔融扁平したスプラットを積み重ねた組織からなる酸化亜鉛系ターゲット層と、を有する酸化亜鉛系円筒ターゲットであって、
- 前記スプラットの平均厚みが $2 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、
- 前記酸化亜鉛系ターゲット層の相対密度が 87% 以上である酸化亜鉛系円筒ターゲット。
- [請求項2] 前記酸化亜鉛系ターゲット層の厚みが 7mm 以上である、請求項1記載の酸化亜鉛系円筒ターゲット。
- [請求項3] 前記酸化亜鉛系ターゲット層の平均細孔径が 600nm 以下である、請求項1または2に記載の酸化亜鉛系円筒ターゲット。
- [請求項4] 前記酸化亜鉛系ターゲット層の $1\mu\text{m}$ 以上の細孔径を有する細孔の容積が 0.015mL/g 以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載の酸化亜鉛系円筒ターゲット。
- [請求項5] 前記酸化亜鉛系ターゲット層の平均結晶粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載の酸化亜鉛系円筒ターゲット。
- [請求項6] 前記酸化亜鉛系ターゲット層における酸化アルミニウム及び/又は酸化ガリウムの合計含有量が $0 \sim 5$ 重量%である、請求項1～5のいずれか一項に記載の酸化亜鉛系円筒ターゲット。
- [請求項7] 前記酸化亜鉛系ターゲット層における酸化アルミニウム及び/又は酸化ガリウムの分散性が $0\% \sim 30\%$ である、請求項1～6のいずれか一項に記載の酸化亜鉛系円筒ターゲット。
- [請求項8] 前記酸化亜鉛系ターゲット層の熱伝導率が $4.0\text{W/(m}\cdot\text{K)}$ 以上である、請求項1～7のいずれか一項に記載の酸化亜鉛系円筒ターゲット。
- [請求項9] 前記基材と前記酸化亜鉛系ターゲット層の間に下地層を有し、
- 前記下地層の厚みは $0.3 \sim 2.0\text{mm}$ であり、

前記下地層は、亜鉛、アルミニウム、亜鉛合金又はアルミニウム合金からなる、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の酸化亜鉛系円筒ターゲット。

[請求項 10] 請求項 1～9 のいずれか一項の酸化亜鉛系円筒ターゲットの製造方法であって、

平均粒子径が $20 \sim 70 \mu\text{m}$ である溶射原料粉末を、ターゲット基板冷却構造で冷却しながら前記基材にプラズマ溶射して前記酸化亜鉛系ターゲット層を形成する工程を有する、酸化亜鉛系円筒ターゲットの製造方法。

[請求項 11] 前記溶射原料粉末の溶射時における前記ターゲットの表面温度が 200°C 以下となるように前記基板冷却構造で当該ターゲットを冷却しながらプラズマ溶射する、請求項 10 に記載の酸化亜鉛系円筒ターゲットの製造方法。

[請求項 12] 前記基板冷却構造において、基板冷却配管から噴流した空気が前記ターゲットに衝突する位置が、前記溶融粒子が前記ターゲットに衝突する領域の中心からの距離が $20 \sim 40 \text{ mm}$ である同心円状になるように前記基板冷却配管を配置する、請求項 10 または 11 のいずれかに記載の酸化亜鉛系円筒ターゲットの製造方法。

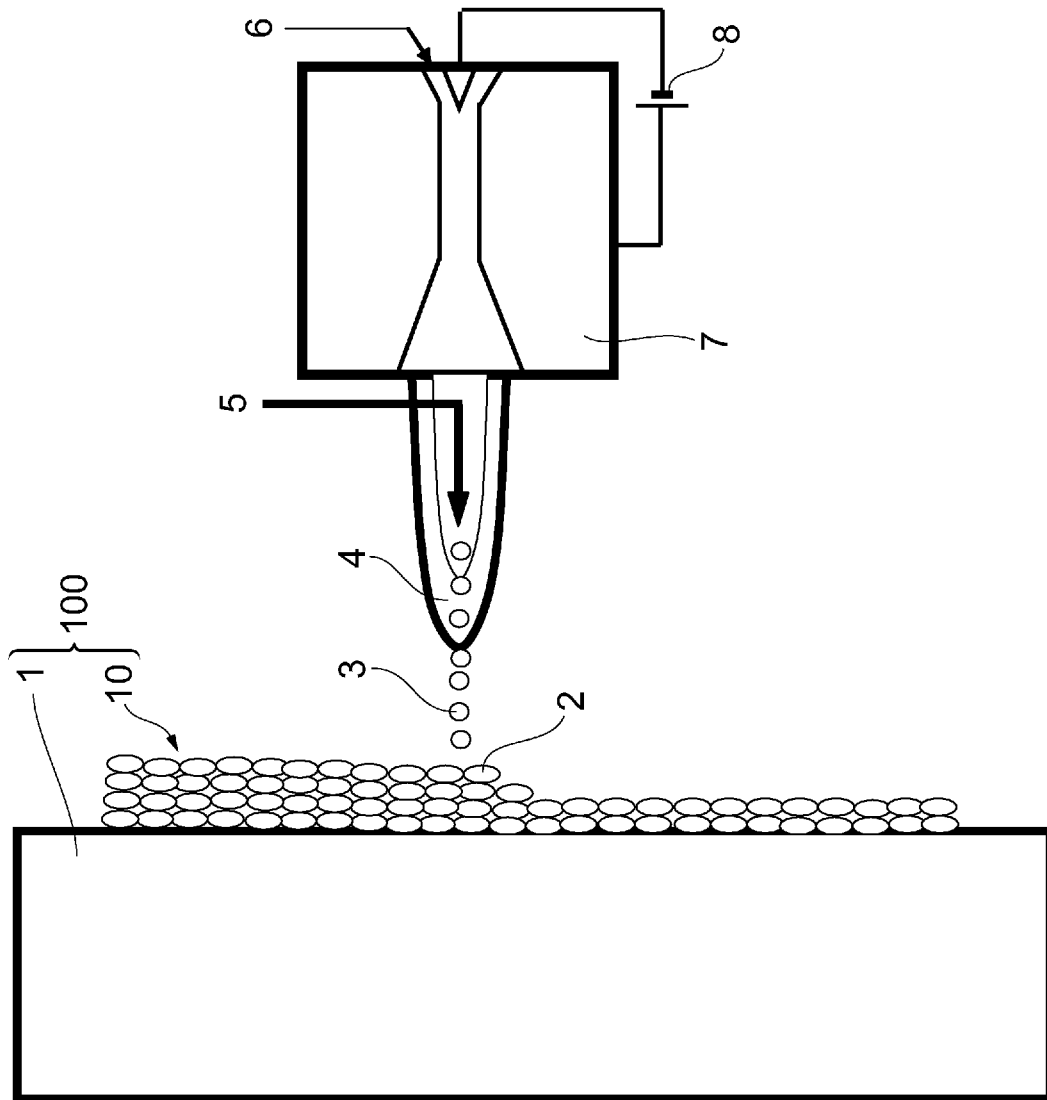
[請求項 13] 前記酸化亜鉛系ターゲット層を乾式で切削加工する工程を有する、請求項 10～12 のいずれか一項に記載の酸化亜鉛系円筒ターゲットの製造方法。

[請求項 14] 前記工程において、ダイヤモンドバイトの先端を圧縮ガス及び/又は液化ガスで冷却しながら前記酸化亜鉛系ターゲット層を乾式で切削加工する、請求項 13 に記載の酸化亜鉛系円筒ターゲットの製造方法。

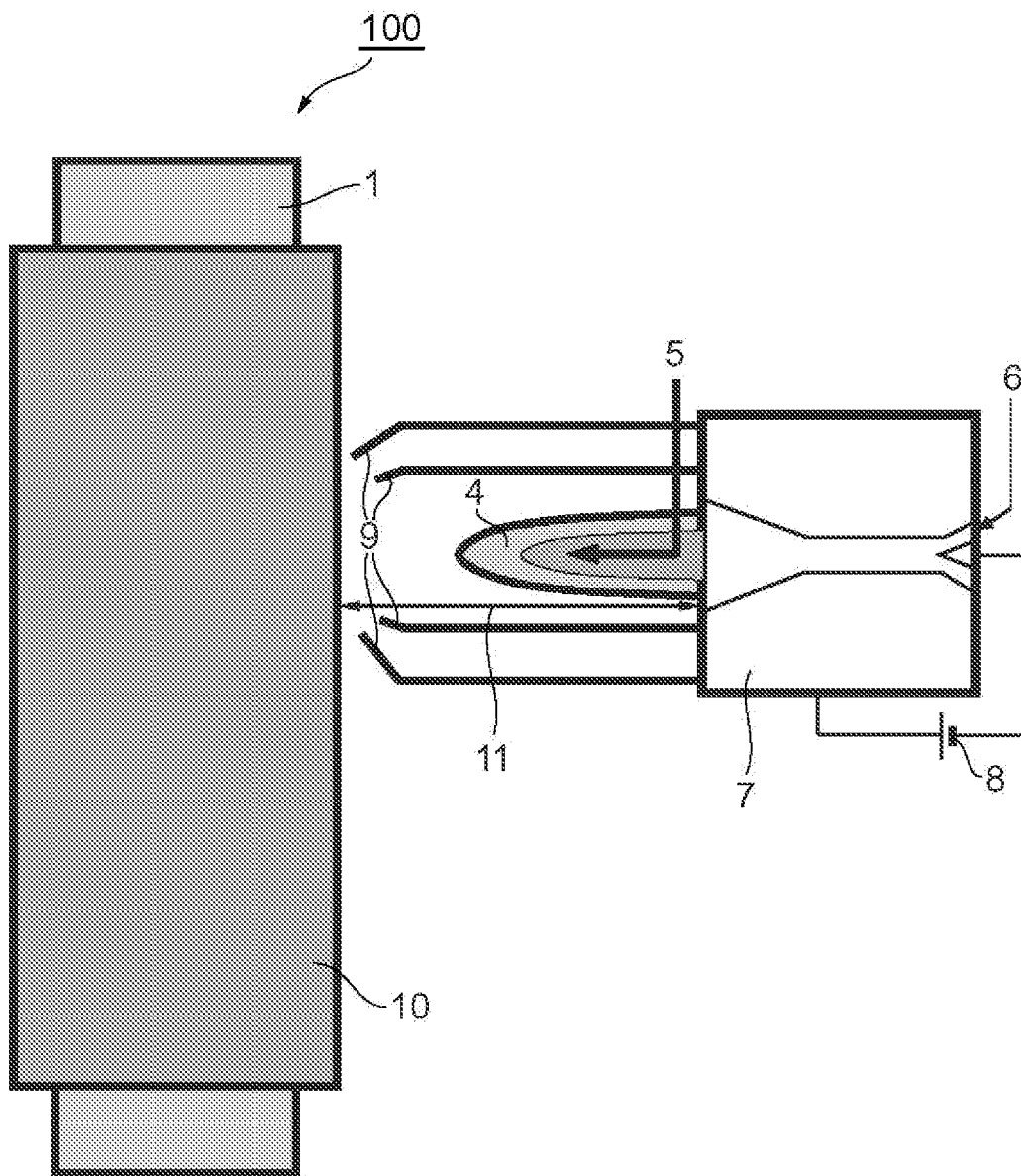
[請求項 15] 前記ダイヤモンドバイトの先端を、液化炭酸ガスを吹き付けて発生するパウダー状ドライアイスで冷却しながら前記酸化亜鉛系ターゲット層を乾式で切削加工する、請求項 13 または 14 に記載の酸化亜鉛

系円筒ターゲットの製造方法。

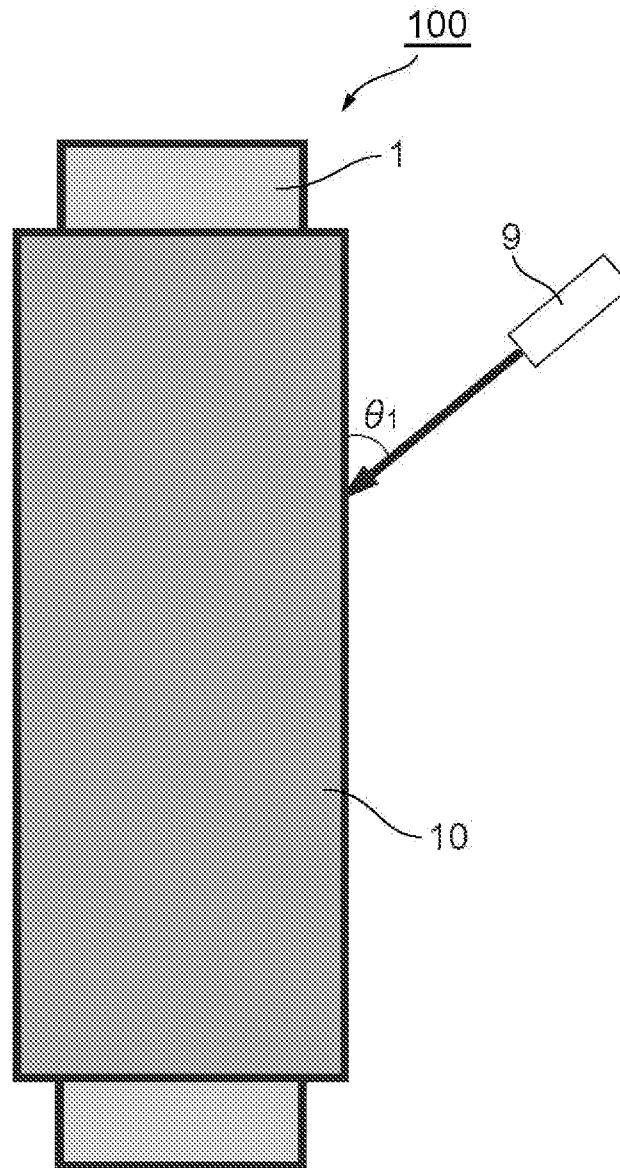
[図1]



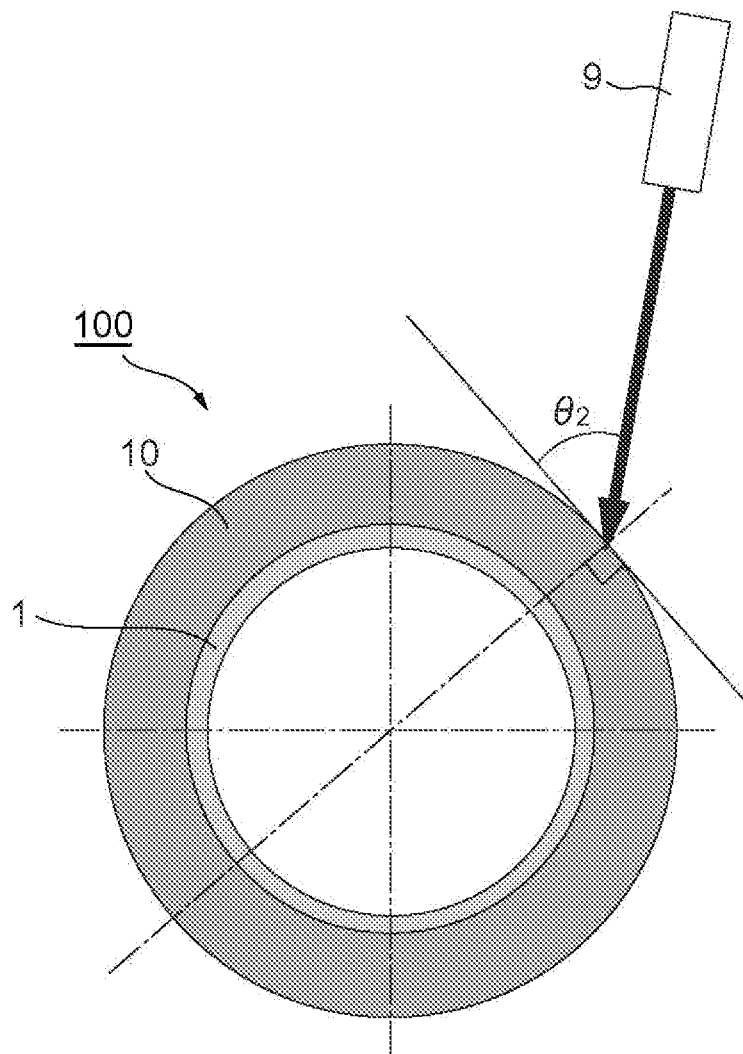
[図2]



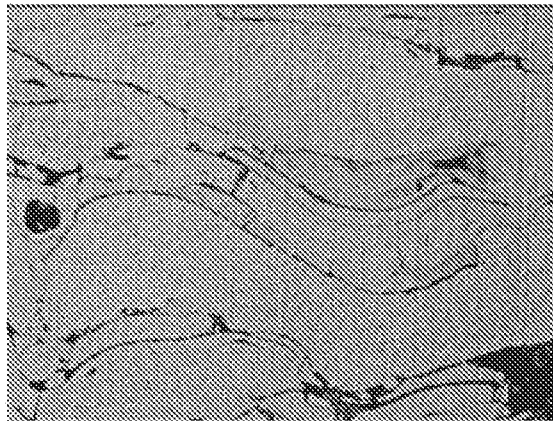
[図3]



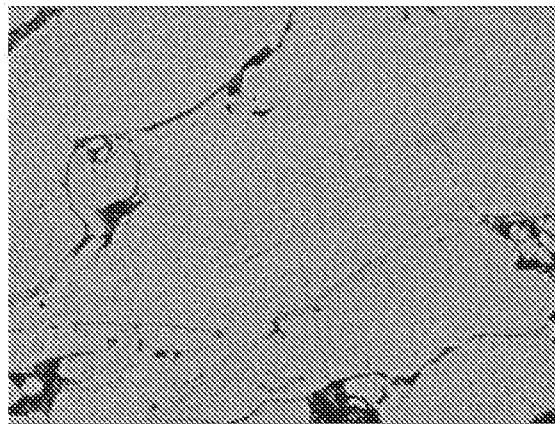
[図4]



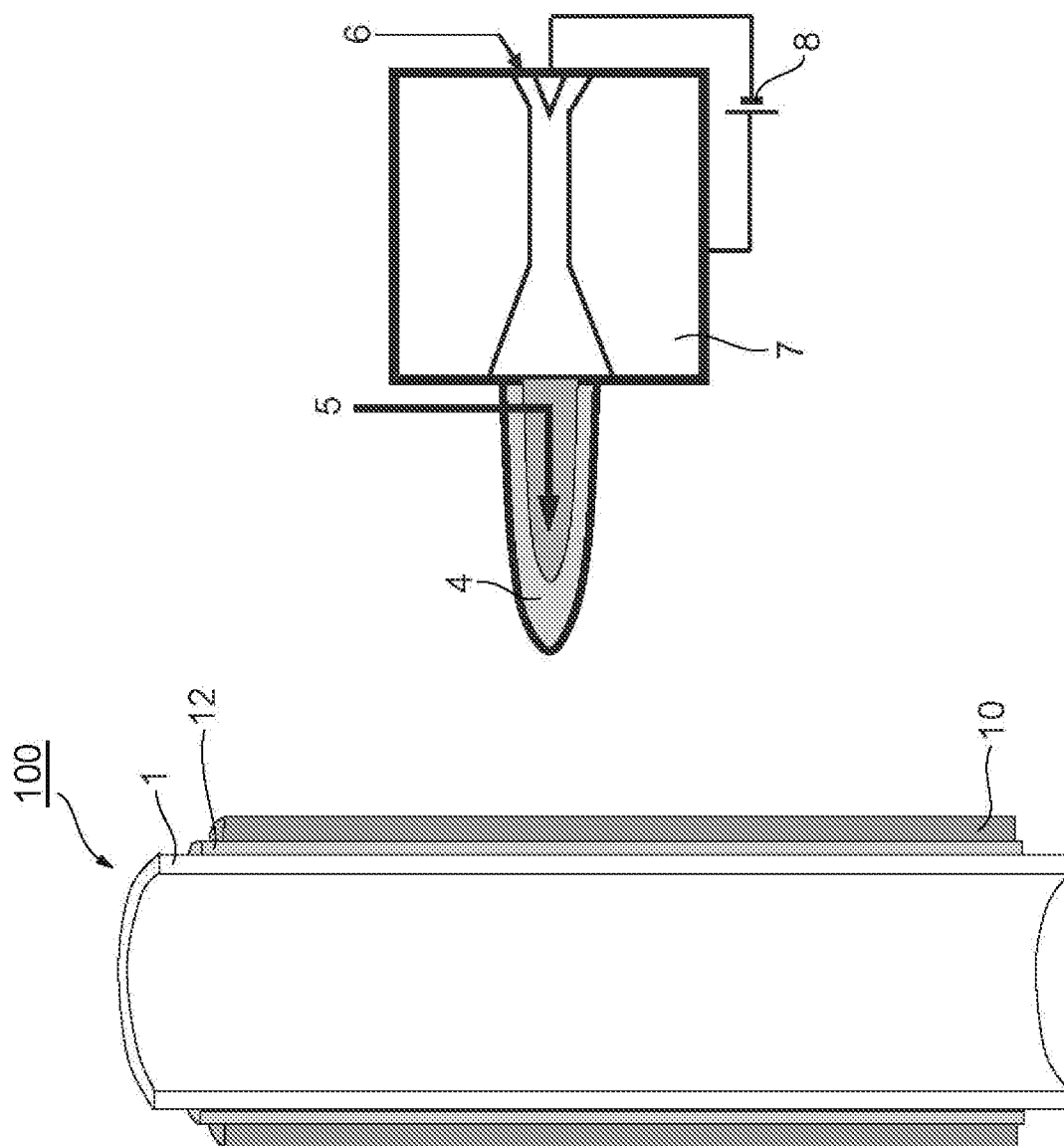
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 011 / 065728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C1 4/34 (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 / 00 - 14 / 58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1 996 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	J P 07 - 011419 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 January 1995 (13.01.1995), entire text (Family : none)	1 - 15
A	J P 06 - 346232 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 20 December 1994 (20.12.1994), entire text (Family : none)	1 - 15
A	J P 2008 - 001554 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 10 January 2008 (10.01.2008), entire text (Family : none)	1 - 15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"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	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
04 October, 2011 (04.10.11)

Date of mailing of the international search report
18 October, 2011 (18.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 011 / 065728

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 11-269638 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 05 October 1999 (05.10.1999), entire text (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCl. C23C14/34 (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))

IntCl. C23C14/00- 14/58

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—2011年
日本国実用新案登録公報	1996—2011年
日本国登録実用新案公報	1994—2011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
A	JP 07-011419 A (旭硝子株式会社) 1995. 01. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 06-346232 A (旭硝子株式会社) 1994. 12. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2008-001554 A (出光興産株式会社) 2008. 01. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-15

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

IA」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

IE」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

「」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)

IF」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

IP」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つ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つて、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つて、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

04. 10. 2011

国際調査報告の発送日

18. 10. 2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

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)

若土 雅之

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3774

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
A	JP 11-269638 A (住友金属鉱山株式会社) 1999. 10. 05, 全文 (フアミリーなし)	1-15