

(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  
2010年2月25日(25.02.2010)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2010/021274 A1

- (51) 国際特許分類:  
C04B 35/453 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)  
C23C 14/08 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/064188
  - (22) 国際出願日: 2009年8月11日(11.08.2009)
  - (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 2008-209820 2008年8月18日(18.08.2008) 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).
  - (72) 発明者; および
  - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 倉持 豪人  
(KURAMOCHI Hideto) [JP/JP]; 〒2521123 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). 岡成  
英治 (OKANARI Eiji) [JP/JP]; 〒7468501 山口県周  
南市開成町4560番地 東ソー株式会  
社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP). 飯草 仁志  
(IIGUSA Hitoshi) [JP/JP]; 〒2521123 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).
  - (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiaki  
et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座一丁目10番  
6号銀座ファーストビル 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, 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, 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  
(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, 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))



WO 2010/021274 A1

(54) Title: SINTERED COMPLEX OXIDE, METHOD FOR PRODUCING SINTERED COMPLEX OXIDE, SPUTTERING TARGET, AND METHOD FOR PRODUCING THIN FILM

(54) 発明の名称: 複合酸化物焼結体、複合酸化物焼結体の製造方法、スパッタリングターゲット、及び薄膜の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a sintered complex oxide which contains metal oxide particles (a) having a hexagonal wurtzite structure and containing zinc oxide, and metal oxide particles (b) having a spinel structure and containing at least one metal element M selected from the group consisting of aluminum and gallium. The metal oxide particles (a) has an average particle diameter of not more than 10 μm, while the metal oxide particles (b) has a maximum particle diameter of not more than 5 μm. The atomic ratio of the metal element M content to the total of zinc and the metal element M is within the range of 0.006-0.07. The ratio of metal oxide particles (b) having an interparticle distance of not less than 0.5 μm to all the metal oxide particles (b) is not less than 10% on a number basis.

(57) 要約: 六方晶系ウルツ鉱型構造を有し、酸化亜鉛を含有する金属酸化物粒子 (a) と、スピネル構造を有し、アルミニウム及びガリウムからなる群より選ばれる少なくとも一つの金属元素Mを含有する金属酸化物粒子 (b) と、を含み、金属酸化物粒子 (a) の平均粒径が10 μm以下であり、金属酸化物粒子 (b) の最大粒径が5 μm以下であり、亜鉛及び金属元素Mの合計に対する、金属元素Mの含有量が原子比で0.006~0.07であり、金属酸化物粒子 (b) 全体に対する、金属酸化物粒子 (b) 同士の粒子間距離が0.5 μm以上である金属酸化物粒子 (b) の割合が、個数基準で10%以上である、複合酸化物焼結体。

## 明 細 書

発明の名称：

複合酸化物焼結体、複合酸化物焼結体の製造方法、スパッタリングターゲット、及び薄膜の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、複合酸化物焼結体、複合酸化物焼結体の製造方法、スパッタリングターゲット、及び薄膜の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 透明導電膜は、可視光域での高い透過率と高い導電性を有し、液晶表示素子や太陽電池等の各種受光素子の電極に利用されている。また、透明導電膜は、自動車用・建築材用の熱線反射膜・帯電防止膜や、冷凍ショーケース等の防曇用透明発熱体に広範に利用されている。

[0003] このような透明導電膜としては、錫をドーパントとして含む酸化インジウム膜や、亜鉛をドーパントとして含む酸化インジウム膜、周期律表の第ⅠⅠⅠ族元素を少なくとも１種類以上ドーパントとして含む酸化亜鉛膜等が知られている。

[0004] 錫をドーパントとして含む酸化インジウム膜は、ITO膜と称され、低抵抗膜が容易に得られる。しかしながら、ITO膜の原料であるインジウムは、希少金属で高価であるため、この膜を用いたときの低コスト化には限界がある。また、インジウムは資源埋蔵量が少なく、亜鉛鉱処理等の副産物として得られるに過ぎないため、ITO膜の大幅な生産量増加や安定供給は難しい状況にある。

[0005] 亜鉛をドーパントとして含む酸化インジウム膜は、IZO膜と称され、低抵抗の優れた膜が得られるが、ITO膜と同様に原料であるインジウムの問題がある。

[0006] そのため、ITO代替の透明導電膜用材料の開発が盛んに進められている。その中でも、酸化亜鉛を主成分として含み、周期律表の第ⅠⅠⅠ族元素を

更に含む酸化亜鉛膜は、主原料である亜鉛が極めて低価格であり、かつ埋蔵量・生産量ともに極めて多いため、ITO膜のような資源枯渇や安定供給に対する懸念が小さいといえる。更に、このような酸化亜鉛膜は、安価な上に化学的にも安定で、透明性、導電性にも優れていることから注目されている（例えば、特許文献1参照）。

[0007] ところで、酸化亜鉛（ $ZnO$ ）は酸化物半導体であり、化学量論組成からのずれによる酸素空孔等の真性欠陥がドナー準位を形成してn型特性を示す。この酸化亜鉛に周期律表の第III族元素を含有させると、伝導電子が増加し、比抵抗が減少する。酸化亜鉛に含ませる周期律表の第III族元素としては、アルミニウム（例えば、特許文献1、特許文献2参照）、ガリウム（例えば、特許文献3参照）、ホウ素（例えば、特許文献4参照）等が知られている。

[0008] 従来から知られている酸化亜鉛系スパッタリングターゲットでは、透明導電膜等の薄膜形成手段として用いられる場合、スパッタリング中に発生する異常放電現象により、スパッタリング装置の稼働率の低下や発生するパーティクルの影響による製品歩留まりの低下等の問題がある。

[0009] このようなスパッタリング中に発生する異常放電現象の発生を抑制する手段として、例えば、特許文献1では、製造方法に工夫を凝らすことにより、焼結体の高密度化等による抑制効果を提案している。また、例えば、特許文献5では、焼結体を高密度化し、かつ周期律表の第III族元素の酸化物として添加された酸化アルミニウムに起因するアルミニウム成分の凝集径を最大 $5\mu m$ 以下に抑制することで異常放電現象の発生を一層抑制することが示されている。さらに、特許文献6では、酸化亜鉛と添加物の酸化アルミニウムとからなる $ZnAl_2O_4$ 粒子の平均粒径を $0.5\mu m$ 以下とすることで、スパッタリング中の異常放電現象の発生を抑制し、耐湿性の向上した薄膜の製造歩留まりを向上させることが示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0010] 特許文献1：特許第2805813号公報  
特許文献2：特開平6-2130号公報  
特許文献3：特開平6-25838号公報  
特許文献4：特開2004-175616号公報  
特許文献5：特許第3864425号公報  
特許文献6：特開2006-200016号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0011] しかしながら、従来のように、焼結体の密度を高めたり、焼結体内での添加物に起因する添加成分の凝集径の最大値を制御したり、酸化亜鉛と添加物とからなる粒子（第二成分粒子）の平均粒径を小さくしたりする手段では、スパッタリング中の異常放電現象の発生を十分に抑制することが困難であった。このように、スパッタリング中に異常放電現象が発生すると、パーティクルが飛散して、歩留まりが低下し、薄膜の生産性が低下する傾向がある。
- [0012] このため、本発明では、異常放電現象の発生を十分に抑制することが可能なスパッタリングターゲット、及びそのようなスパッタリングターゲットを用いた薄膜の製造方法を提供することを目的とする。また、そのようなスパッタリングターゲットとして使用することが可能な複合酸化物焼結体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

- [0013] 上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定の複合酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲットを用いて成膜することにより、スパッタリング中の異常放電現象の発生を著しく抑制することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0014] すなわち本発明は、六方晶系ウルツ鉱型構造を有し、酸化亜鉛を含有する金属酸化物粒子（a）と、スピネル構造を有し、アルミニウム及びガリウムからなる群より選ばれる少なくとも一つの金属元素Mを含有する金属酸化物粒子（b）と、を含み、金属酸化物粒子（a）の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下で

あり、金属酸化物粒子（b）の最大粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であり、亜鉛及び金属元素Mの合計に対する、金属元素Mの含有量が原子比で $0.006\sim 0.07$ であり、金属酸化物粒子（b）全体に対する、金属酸化物粒子（b）同士の粒子間距離が $0.5\mu\text{m}$ 以上である金属酸化物粒子（b）の割合が、個数基準で $10\%$ 以上である、複合酸化物焼結体を提供する。

[0015] 本発明の複合酸化物焼結体において、上記金属元素Mはアルミニウムであることが好ましい。

[0016] また、本発明は、酸化亜鉛粉末と、アルミニウム及びガリウムからなる群より選ばれる少なくとも一つの金属元素Mを含有する酸化物粉末と、を平均粒径が $1.0\text{mm}\phi$ 以下であるビーズを用いて湿式混合し、亜鉛及び金属元素Mの合計に対する金属元素Mの含有量が原子比で $0.006\sim 0.07$ であるスラリーを得る第1工程と、スラリー又はそのスラリーを乾燥して得られた混合粉末を成形して焼成し、複合酸化物焼結体を得る第2工程と、を有しており、複合酸化物焼結体は、六方晶系ウルツ鉱型構造を有し、酸化亜鉛を含有する金属酸化物粒子（a）と、スピネル構造を有し、金属元素Mを含有する金属酸化物粒子（b）と、を含み、金属酸化物粒子（a）の平均粒径は $10\mu\text{m}$ 以下であり、金属酸化物粒子（b）の最大粒径は $5\mu\text{m}$ 以下であり、亜鉛及び金属元素Mの合計に対する金属元素Mの含有量が原子比で $0.006\sim 0.07$ であり、金属酸化物粒子（b）全体に対する、金属酸化物粒子（b）同士の粒子間距離が $0.5\mu\text{m}$ 以上である金属酸化物粒子（b）の割合が、個数基準で $10\%$ 以上である、複合酸化物焼結体の製造方法を提供する。

[0017] また、本発明は、上記複合酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲットを提供する。

[0018] また、本発明は、上記スパッタリングターゲットを用いる薄膜の製造方法を提供する。

### 発明の効果

[0019] 本発明によれば、スパッタリング中の異常放電現象の発生を著しく抑制す

ることが可能なスパッタリングターゲットとして使用される複合酸化物焼結体、当該複合酸化物焼結体の製造方法、上記複合酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲット、及び上記複合酸化物焼結体を用いる薄膜の製造方法が提供される。本発明の複合酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲットを用いて成膜することにより、スパッタリング中の異常放電現象の発生を著しく低減でき、その際に飛散するパーティクルによる歩留まり低下や生産性の低下を抑制することが可能となる。

### 発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0021] (複合酸化物焼結体)

本実施形態の複合酸化物焼結体は、六方晶系ウルツ鉱型構造を有し、酸化亜鉛を含有する金属酸化物粒子 (a) と、スピネル構造を有し、アルミニウム及びガリウムからなる群より選ばれる少なくとも一つの金属元素Mを含有する金属酸化物粒子 (b) とを含む。

[0022] 金属酸化物粒子 (a) は、酸化亜鉛を含有し平均粒径が  $10 \mu\text{m}$  以下の六方晶系ウルツ鉱型構造を有する粒子である。これにより、スパッタリングターゲットとして用いた場合に、異常放電現象の発生を抑制することができる。ここで、酸化亜鉛を含有し六方晶系ウルツ鉱型構造に帰属される構造を有する粒子とは、X線回折試験で酸化亜鉛の六方晶系ウルツ鉱型構造に帰属される回折パターンを示す粒子である。このような構造は、SEM/EDS (走査電子顕微鏡/エネルギー分散型X線分析装置)、EPMA (X線マイクロアナライザー)、SPM (走査型プローブ顕微鏡) 等の分析により確認することもできる。

[0023] 金属酸化物粒子 (a) の平均粒径は、 $10 \mu\text{m}$  以下が好ましく、 $8 \mu\text{m}$  以下がより好ましい。金属酸化物粒子 (a) の平均粒径が  $10 \mu\text{m}$  以下であると、異常放電現象の発生を一層抑制することができる。金属酸化物粒子 (a) の平均粒径の下限値は通常  $0.001 \mu\text{m}$  程度である。

[0024] 金属酸化物粒子 (a) の平均粒径は、以下の方法で測定することができる

。まず、複合酸化物焼結体を適当な大きさに切断した後、観察面を表面研磨し、次に希酢酸溶液でケミカルエッチングを行い、粒界を明確化する。次いで、EPMAやSEM/EDSを用いて、複合酸化物焼結体の研磨面の観察写真を撮るとともに各粒子の組成を確認する。金属酸化物粒子（a）に着目して得られた観察写真を画像処理し、当該粒子の長径を求める。測定は、ランダムに抽出された少なくとも500個の粒子を対象に行い、その個数平均値を金属酸化物粒子（a）の平均粒径とする。

[0025] 金属酸化物粒子（b）は、金属元素M（但し、Mはアルミニウム及び／又はガリウムを示す）を含む酸化物を含有し最大粒径が5 μm以下のスピネル構造を有する粒子である。これにより、スパッタリングターゲットとして用いた場合に、異常放電現象の発生を抑制することができる。ここでスピネル構造を有する粒子とは、X線回折試験でスピネル構造化合物に帰属される回折パターンを示す粒子である。このような構造は、SEM/EDS、EPMA、SPM等の分析により確認することもできる。

[0026] 金属酸化物粒子（b）は、金属元素M（但し、Mはアルミニウム及び／又はガリウムを示す）を含有することが必須であり、この場合に比較的安定した放電特性が得られやすい。金属酸化物粒子（b）は、主成分として $ZnM_2O_4$ （但し、Mはアルミニウム及び／又はガリウム）で表されるものであることが好ましい。このような金属酸化物粒子（b）を含有することで、複合酸化物焼結体の導電性が向上し、上述の異常放電現象の発生が一層抑制される。なお、「主成分として $ZnM_2O_4$ で表されるもの」とは、金属酸化物粒子（b）を含む複合酸化物焼結体をX線回折試験（XRD）で評価した場合に、JCPDS（Joint Committee on Powder Diffraction Standards）データベースの $ZnM_2O_4$ （例えば、Alの場合は $ZnAl_2O_4$ ）のピークパターン又はそれに類似したピークパターン（シフトしたピークパターン）を示すものをいう。

[0027] 金属元素Mとしては、アルミニウムが好ましい。この理由は、アルミニウムは取扱性が良好で、かつ原料が安価であり、生産性に優れるためである。

金属元素Mがアルミニウムの場合、金属酸化物粒子（b）は、主成分として  $ZnAl_2O_4$  として表される。

- [0028] 金属酸化物粒子（b）の最大粒径は、 $4\mu m$ 以下が好ましく、 $3\mu m$ 以下がより好ましい。金属酸化物粒子（b）の最大粒径が $4\mu m$ 以下であると、異常放電現象の発生を一層抑制することができる。金属酸化物粒子（b）の最大粒径の下限值は通常 $0.001\mu m$ 程度である。
- [0029] 金属酸化物粒子（b）の最大粒径は、例えば、以下の方法で測定することができる。金属酸化物粒子（a）の平均粒径の測定と同様に、金属酸化物粒子（b）に着目して得られた観察写真を画像処理し、当該粒子の長径を求める。測定は、ランダムに抽出された少なくとも500個の粒子を対象に行い、測定された長径のうちの最大値を金属酸化物粒子（b）の最大粒径とする。
- [0030] また、金属酸化物粒子（b）の平均粒径は、 $3\mu m$ 以下が好ましく、 $2\mu m$ 以下がより好ましい。金属酸化物粒子（b）の平均粒径の下限值は通常 $0.001\mu m$ 程度である。金属酸化物粒子（b）の平均粒径は、金属酸化物粒子（a）と同様にして求めることができる。
- [0031] 複合酸化物焼結体に含まれる金属酸化物粒子（b）全体に対する、隣接する金属酸化物粒子（b）同士の粒子間距離が $0.5\mu m$ 以上である金属酸化物粒子（b）の割合は、個数基準（個数頻度）で10%以上である。金属酸化物粒子（b）同士の粒子間距離が大きい分散状態とすることにより、複合酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲットを用いて成膜した場合に、スパッタリング中の異常放電現象の発生を抑制することが可能となる。一方、個数基準で金属酸化物粒子（b）全体の90%を超える金属酸化物粒子（b）の粒子間距離が $0.5\mu m$ 未満である場合や、金属酸化物粒子（b）全体に対する金属酸化物粒子（b）同士の粒子間距離が $0.5\mu m$ 以上である金属酸化物粒子（b）の割合が個数基準で10%未満である場合には、異常放電現象の発生を十分に抑制することはできない。
- [0032] なお、本発明において、金属酸化物粒子（b）同士の粒子間距離とは、あ



る金属酸化物粒子（b）の表面と、それと最も近い距離にある金属酸化物粒子（b）の表面との間の最短距離をいい、以下のように測定される。すなわち、複合酸化物焼結体の焼肌面からの距離が500 $\mu$ m以上である焼結体内部における切断面を鏡面研磨加工し、その面における単位面積20 $\mu$ m $\times$ 25 $\mu$ mについて、EPMAによる組成マッピング図と、走査型顕微鏡による2次電子像とを撮影する。撮影された2つの像を比較することにより、ランダムに抽出された少なくとも500個の粒子の粒子間距離を求め、粒子間距離が0.5 $\mu$ m以上の粒子の含有割合を求める。

[0033] 組成マッピング図及び2次電子像の撮影における倍率は、2000倍以上が好ましい。この倍率で観察することにより、金属酸化物粒子（b）同士の粒子間距離の測定誤差を小さくすることができる。また、測定視野が上述の単位面積20 $\mu$ m $\times$ 25 $\mu$ mであれば、測定誤差を小さくすることが可能であり、複合酸化物焼結体中の金属酸化物粒子（b）同士の粒子間距離の代表値を容易に求めることができると考えられる。また、測定箇所については、簡易的に1ヶ所のみでの測定でも問題はない。ただし、通常は、互いに異なる6ヶ所の測定箇所を選択してそれぞれの測定箇所において測定を行うことが好ましい。この場合、6箇所における測定値の平均値を粒子間距離が0.5 $\mu$ m以上の金属酸化物粒子（b）の含有割合とすることができる。

[0034] 上記複合酸化物焼結体中の亜鉛及び金属元素Mの合計に対する金属元素Mの含有量は、原子比で0.006~0.07であり、0.006~0.06が好ましい。金属元素Mの含有量が上記範囲内であることで、複合酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲットを用いて成膜した場合に、得られる薄膜の抵抗率を低くすることが可能である。上記複合酸化物焼結体を構成する亜鉛と金属元素Mの上記含有量は、原子比で $M / (Zn + M) = 0.006 \sim 0.07$ と表される。なお、金属元素Mがアルミニウム及びガリウムである場合は、金属元素Mの含有量は、アルミニウム及びガリウムの含有量の合計で表わされる。

[0035] 複合酸化物焼結体における亜鉛及び金属元素Mの含有割合は、通常、原料

粉末である酸化亜鉛粉末及び金属元素Mを含有する酸化物粉末における亜鉛及び金属元素Mの含有割合と略等しいものとなる。また、複合酸化物焼結体における金属元素Mの含有量は、ICP発光分析法により測定することができる。

- [0036] 金属酸化物粒子（b）は、1次粒子であっても2次粒子であってもよく、そのどちらかが本発明の規定を満たせばよい。
- [0037] 上記複合酸化物焼結体は、亜鉛及び金属元素M以外の金属元素を含有していてもよく、例えば、Ti、Zr、In、Si、Ge、Sn、V、Cr、W等を例示することができる。例えばInは、主に複合酸化物焼結体の六方晶系ウルツ鉱型構造を有する金属酸化物粒子（a）内に存在してもよい。
- [0038] 焼結体における亜鉛及び金属元素M以外の金属元素の含有量は、亜鉛及び金属元素Mの総原子数を1として、0.05以下であることが好ましく、0.02以下であることがより好ましい。また、これらの亜鉛及び金属元素M以外の金属元素は、金属酸化物粒子（a）、金属酸化物粒子（b）のいずれに含まれていてもよい。
- [0039] 上記複合酸化物焼結体は、金属酸化物粒子（a）及び金属酸化物粒子（b）以外の粒子を含有していてもよいが、実質的に金属酸化物粒子（a）及び金属酸化物粒子（b）からなる複合酸化物焼結体であることが好ましい。金属酸化物粒子（a）及び金属酸化物粒子（b）の総重量は、複合酸化物焼結体の全重量基準で90%以上であることが好ましく、95%以上であることがより好ましく、98%以上であることが更に好ましい。このような複合酸化物焼結体は、上記本発明の効果をより顕著に得ることができる。

[0040] （複合酸化物焼結体の製造方法）

次に、本実施形態の複合酸化物焼結体の製造方法について説明する。本実施形態の複合酸化物焼結体の製造方法は、酸化亜鉛粉末と、アルミニウム及びガリウムからなる群より選ばれる少なくとも一つの金属元素Mを含有する酸化物粉末（金属酸化物粉末）と、を平均粒径が1.0mmφ以下であるビーズを用いて湿式混合してスラリーを得る第1工程と、スラリー又は乾燥し

たスラリーを成形して焼成し、複合酸化物焼結体を得る第2工程とを有する。第1工程では、亜鉛及び金属元素Mの合計に対する金属元素Mの含有量が原子比  $(M / (Zn + M))$  で  $0.006 \sim 0.07$  となるように、酸化亜鉛粉末及び金属元素Mを含有する酸化物粉末を混合してスラリーを得る。本実施形態の複合酸化物焼結体の製造方法によれば、本実施形態の複合酸化物焼結体を効率よく製造することができる。

- [0041] 第1工程において、原料粉末としては、酸化亜鉛粉末及び金属元素Mを含有する酸化物粉末を用いる。これらの粉末のBET値は、特に限定されるものではないが、取扱性を考慮するとBET値が  $10 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$  であることが好ましく、これにより複合酸化物焼結体を得ることが容易となる。BET値が  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  よりも小さい粉末の場合は、粉砕処理を行ってBET値が  $10 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$  の粉末としてから用いることが好ましい。また、BET値が  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  よりも大きい粉末を使用することも可能であるが、粉末が嵩高くなるため、取り扱い性を改善するために圧密処理等を行うことが好ましい。
- [0042] 第1工程では、酸化亜鉛粉末と金属元素Mを含有する酸化物粉末とを原子比で表わしたときに  $(M / (Zn + M)) = 0.006 \sim 0.07$  となるように混合する。酸化亜鉛粉末及び金属元素Mを含有する酸化物粉末は、平均粒径が  $1.0 \text{ mm}$  φ以下であるビーズを用いて湿式混合する。湿式混合は、湿式ビーズミルで行うことが好ましい。ビーズとしては、ジルコニア、アルミナ、ナイロン樹脂等のビーズを用いることが好ましい。ビーズの平均粒径は、 $0.8 \text{ mm}$  φ以下が好ましく、 $0.6 \text{ mm}$  φ以下がより好ましい。ビーズの平均粒径の下限値は  $0.03 \text{ mm}$  φ程度であることが好ましい。ビーズの平均粒径は、顕微鏡観察を行い、ランダムに抽出した少なくとも500個のビーズの直径を測定して平均粒径を求めることができる。
- [0043] 酸化亜鉛粉末と金属元素Mを含有する酸化物粉末との混合に際しては、スラリー中に添加剤を共存させてもよい。添加剤としては、一般にバインダー、分散剤、可塑剤、消泡剤等と称される有機系添加剤が好ましく用いられる。これらの中でも、ポリカルボン酸系、アクリル系、アルコール系、水溶性

ワックス類、エマルジョン系添加剤等の添加剤が好ましく、具体的にはポリカルボン酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸、アクリル酸メタクリル酸共重合体、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ステアリン酸エマルジョン等が好ましい。これらの添加剤は、1種を単独で又は2種以上組み合わせて用いることが可能である。添加剤の添加量は、原料粉末に対して固形分換算で0.3重量%以下が好ましい。

[0044] 酸化亜鉛粉末と金属元素Mを含有する酸化物粉末との混合では、スラリー中に各原料粉末を均一分散させることが好ましい。そのために、スラリー粘度は $2000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、また、混合後の混合粉末のBET値は、混合前の酸化亜鉛粉末及び金属元素Mを含有する酸化物粉末のBET値の加重平均よりも $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上大きくなることが好ましい。スラリー粘度が $2000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ を超えると、分散性に劣る傾向がある。混合前の原料粉末のBET値の加重平均に対する混合後の混合粉末のBET値の増加量が $2\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、分散性に劣る傾向がある。混合前の原料粉末のBET値は重量組成比換算で求めた値を用い、混合後の混合粉末のBET値はスラリーを乾燥後に測定される。

[0045] スラリーは、固形分濃度を50重量%以上、かつ、 $\text{pH}=7\sim 11$ とすることが好ましい。固形分濃度を50重量%以上とするのは、生産性を向上させるためであり、 $\text{pH}=7\sim 11$ とするのは、原料の酸化亜鉛粉末の取り扱い性に配慮するためである。固形分濃度は50重量%未満であってもよいが、生産性が劣る傾向がある。 $\text{pH}$ が7未満あるいは $\text{pH}$ が11を超えると、スラリー中での酸化亜鉛の安定性が悪化する傾向にある。なお、スラリーの $\text{pH}$ は、 $\text{pH}$ メーターにより測定することができる。

[0046] また混合操作は、さらに均一性を向上させるために、回分操作を行うことが好ましい。すなわち、1ロット分の原料粉末を混合するに際し、各原料粉末の割合をそれぞれが目的とする組成になるように原料粉末をいくつかに分割し、初めにそれぞれにおいて原料粉末を混合し、最終的にそれらを1ロットに混合する方法である。

- [0047] 第1工程でスラリーを得た後、第2工程では、スラリー又はスラリーを乾燥して得られた混合粉末を成形し、複合酸化物成形体を得る。成形方法は、目的とした形状に成形できる成形方法を適宜選択することができる、成形方法は、特に限定されるものではないが、プレス成形法、鋳込み成形法等の乾式、湿式の成形方法が例示できる。
- [0048] 鋳込み成形等の湿式成形方法では、スラリーをそのまま用いることが可能であるが、乾式成形の場合には、スラリーを乾燥する必要がある。この乾燥方法は特に限定されるものではないが、例えば、濾過乾燥、流動層乾燥、噴霧乾燥等が例示できる。中でもスプレードライヤーによる噴霧乾燥は、生産性が高いとともに、得られる造粒粉末の流動性が良好であることから、乾式成形を用いる場合には好適な乾燥方法として重宝される。
- [0049] 成形圧力は、クラック等の発生がなく、取り扱いが可能であれば特に限定されるものではない。成形密度は、可能な限り高めた方が好ましい。このように高い成形密度の成形体を得るために、冷間静水圧成形（CIP）等の方法を用いることも可能である。
- [0050] 次に、得られた成形体を焼成し、複合酸化物焼結体を得る。焼成温度は800～1600℃が好ましい。また、焼成温度は、酸化亜鉛系複合酸化物特有の揮発消失が抑制され、かつ焼結密度を比較的高められるので、1100～1500℃の範囲がより好ましく、1100～1400℃の範囲が更に好ましい。
- [0051] 焼結密度は、4.7 g/cm<sup>3</sup>以上が好ましく、5.0 g/cm<sup>3</sup>以上がより好ましい。焼結密度を上記範囲とすることで、取り扱いに優れ、スパッタリング時の破損等を減らすことができる。
- [0052] 焼成時間は、特に限定されるものではないが、通常1～48時間であり、特に好ましくは3～24時間である。これは、複合酸化物焼結体中の均質性を確保し、かつ生産性への影響を考慮したものである。
- [0053] 焼成時の昇温速度は、特に限定されるものではないが、800℃以上の温度域で焼成を行う場合は100℃/時間以下であることが好ましい。これは

、複合酸化物焼結体中の金属酸化物粒子（b）の粒成長を抑制し、かつ均質性を高めるためである。

[0054] 焼成雰囲気は、特に限定されるものではないが、例えば、大気中、酸素中、不活性ガス雰囲気中等が適宜選択される。また、焼成時の圧力も特に限定されるものではなく、常圧以外に加圧、減圧状態での焼成も可能である。また、HIP法やホットプレス焼結等も可能である。

[0055] （スパッタリングターゲット）

本実施形態のスパッタリングターゲットは、上記複合酸化物焼結体からなり、例えば、上記複合酸化物焼結体を所定の形状に加工して製造することができる。このようなスパッタリングターゲットは、スパッタリング中の異常放電現象の発生が抑制され、生産性よく金属酸化物の薄膜を製造することができる。

[0056] （薄膜の製造方法）

本実施形態の薄膜の製造方法は、上記複合酸化物焼結体をスパッタリングターゲットとして用いることを特徴とする。従来のスパッタリングターゲットを用いた場合には異常放電現象が多発し、生産性良く薄膜を得ることが困難であった。しかし、本実施形態の製造方法によれば、異常放電現象の発生を十分に抑制することが可能となり、生産性良く薄膜を得ることができる。

[0057] 薄膜は、スパッタリングターゲットを用いたスパッタリング法により成膜されることが好ましい。スパッタリング法としては、DCスパッタリング法、RFスパッタリング法、DCマグネトロンスパッタリング法、RFマグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法等を適宜選択することができる。

[0058] 得られた薄膜は、金属酸化物からなる薄膜であり、このような薄膜は、高い光透過率と高い導電性を有し、例えば、液晶表示素子や太陽電池等の各種受光素子の電極として好適に使用することができる。

[0059] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、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

[0060] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0061] (実施例 1)

原料粉末としての BET 値  $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、純度 99.8 重量%の酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) 粉末と、BET 値  $14 \text{ m}^2/\text{g}$ 、純度 99.99 重量%の酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 粉末とを、表 1 に示した組成になるように、平均粒径  $0.5 \text{ mm}$  のジルコニア製ビーズを用いた湿式ビーズミルで混合してスラリーを調製した。混合溶媒としては純水を用いた。なお、表 1 に記載の「M 量」は、亜鉛及び金属元素 M の合計に対する金属元素 M の含有量の原子比 (すなわち、 $M / (\text{Zn} + M)$  で算出される値) を示す。混合前の酸化亜鉛粉末及び金属元素 M の酸化物粉末の BET 値の加重平均は、 $4.2 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。また、スラリーの調製に際し、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩を原料粉末全体に対して固形分換算で 0.2 重量% 添加した。得られたスラリーの粘度は  $17 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  であり、pH は 9.5 であった。

[0062] 次に、得られたスラリーをスプレードライヤーで噴霧乾燥して、乾燥した混合粉末を得た。乾燥した混合粉末の BET 値は  $6.9 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。続いて、乾燥した混合粉末を  $3.0 \text{ ton}/\text{cm}^2$  で CIP 成形して、直径  $150 \text{ mm}$ 、厚さ  $12 \text{ mm}$  のディスク形状の成形体を得た。得られた成形体を窒素雰囲気中、温度  $1400^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成して複合酸化物焼結体を得た。得られた焼結体の特性 (焼結密度、相対密度) を表 1 に示す。

[0063] 得られた複合酸化物焼結体を、XRD、SEM/EDS、EPMA を用いて分析した。各分析により、酸化亜鉛を含有し六方晶系ウルツ鉱型構造を有する粒子 (a) と、スピネル構造を有する粒子 (b) とを観察、マッピングし、粒子 (a) の平均粒径、並びに、粒子 (b) の最大粒径及び粒子間距離を求めた。なお、粒子 (a) の平均粒径、並びに、粒子 (b) の最大粒径及び粒子間距離は前述の方法で求めた。粒子間距離の評価は、粒子間距離が  $0.5 \mu\text{m}$  以上の粒子が個数基準で粒子 (b) 全体の 10% 以上である場合を

「A」、10%未満である場合を「B」として評価した。これらの結果を表1に示す。

[0064] 得られた複合酸化物焼結体を4インチφサイズに加工してターゲットとし、スパッタリングを行った。スパッタリングは、DCマグネトロンスパッタ装置を用いて、基板温度200°C、到達真空度 $5 \times 10^{-5}$  Pa、スパッタリングガスAr、スパッタリングガス圧0.5 Pa、DCパワー300Wの条件で行った。放電特性は、単位時間あたりに発生した異常放電回数が10回未満/時間である場合を「A」、10以上100回未満/時間である場合を「B」、100回以上/時間を「C」として評価した。評価結果を表1に示す。

[0065] (実施例2)

原料粉末としてのBET値 $12.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、純度99.8重量%の酸化亜鉛粉末と、BET値 $14 \text{ m}^2/\text{g}$ 、純度99.99重量%の酸化アルミニウム粉末とを、表1に示した組成になるように、平均粒径 $0.5 \text{ mm}$ φのアルミナ製ビーズを用いた湿式ビーズミルで混合してスラリーを調製した。混合前の酸化亜鉛粉末及び金属元素Mの酸化物粉末のBET値の加重平均は、 $12.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。スラリーの調製に際し、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩を原料粉末全体に対して固形分換算で0.2重量%添加した。得られたスラリーの粘度は $23 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、pHは9.2であった。

[0066] 次に、得られたスラリーをスプレードライヤーで噴霧乾燥して、乾燥した混合粉末を得た。乾燥した混合粉末のBET値は $15.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。続いて、乾燥した混合粉末を $3.0 \text{ ton}/\text{cm}^2$ でCIP成形して、直径150mm、厚さ12mmのディスク形状の成形体を得た。得られた成形体を窒素雰囲気中、温度1400°Cで3時間焼成して複合酸化物焼結体を得た。得られた焼結体の焼結密度、相対密度を表1に示す。

[0067] また、得られた焼結体について、実施例1と同様にして粒子(a)の平均粒径、並びに、粒子(b)の最大粒径及び粒子間距離を求めた。更に、得ら



れた焼結体を4インチφサイズに加工してターゲットとし、実施例1と同様にしてスパッタリングを行い、放電特性の評価を行った。これらの結果を表1に示す。

[0068] (実施例3)

原料粉末としてのBET値 $4\text{ m}^2/\text{g}$ 、純度99.8重量%の酸化亜鉛粉末と、BET値 $14\text{ m}^2/\text{g}$ 、純度99.99重量%の酸化アルミニウム粉末とを、表1に示した組成になるように、平均粒径 $1.0\text{ mm}\phi$ のアルミナ製ビーズを用いた湿式ビーズミルで混合してスラリーを調製した。混合前の酸化亜鉛粉末及び金属元素Mの酸化物粉末のBET値の加重平均は、 $4.2\text{ m}^2/\text{g}$ であった。得られたスラリーの粘度は $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、pHは8.9であった。

[0069] 次に、得られたスラリーをスプレードライヤーで噴霧乾燥して、乾燥した混合粉末を得た。乾燥した混合粉末のBET値は $6.8\text{ m}^2/\text{g}$ であった。続いて、乾燥した混合粉末を $3.0\text{ ton}/\text{cm}^2$ でCIP成形して、直径 $150\text{ mm}$ 、厚さ $12\text{ mm}$ のディスク形状の成形体を得た。得られた成形体を窒素雰囲気中、温度 $1200^\circ\text{C}$ で5時間焼成して複合酸化物焼結体を得た。得られた焼結体の焼結密度、相対密度を表1に示す。

[0070] また、得られた焼結体について、実施例1と同様にして粒子(a)の平均粒径、並びに、粒子(b)の最大粒径及び粒子間距離を求めた。更に、得られた焼結体を4インチφサイズに加工してターゲットとし、実施例1と同様にしてスパッタリングを行い、放電特性の評価を行った。これらの結果を表1に示す。

[0071] (実施例4)

原料粉末としてのBET値 $4\text{ m}^2/\text{g}$ 、純度99.8重量%の酸化亜鉛粉末と、BET値 $14\text{ m}^2/\text{g}$ 、純度99.99重量%の酸化アルミニウム粉末とを、表1に示した組成になるように秤量した。秤量した粉末を2等分し、それぞれを平均粒径 $0.3\text{ mm}\phi$ のジルコニア製ビーズを用いた湿式ビーズミルで混合した。さらに両者をあわせて1ロットとして同様に湿式ビーズミル

で混合してスラリーを調製した。混合前の酸化亜鉛粉末及び金属元素Mの酸化物粉末のBET値の加重平均は、 $4.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。得られたスラリーの粘度は $800 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、pHは9.4であった。

[0072] 次に、得られたスラリーをスプレードライヤーで噴霧乾燥して、乾燥した混合粉末を得た。乾燥した混合粉末のBET値は $7.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。続いて、乾燥した混合粉末を $3.0 \text{ ton}/\text{cm}^2$ でCIP成形して、直径150mm、厚さ12mmのディスク形状の成形体を得た。得られた成形体を大気雰囲気中、温度 $1500^\circ\text{C}$ で12時間焼成して複合酸化物焼結体を得た。得られた焼結体の焼結密度、相対密度を表1に示す。

[0073] また、得られた焼結体について、実施例1と同様にして粒子(a)の平均粒径、並びに、粒子(b)の最大粒径及び粒子間距離を求めた。更に、得られた焼結体を4インチφサイズに加工してターゲットとし、実施例1と同様にしてスパッタリングを行い、放電特性の評価を行った。これらの結果を表1に示す。

[0074] (実施例5)

原料粉末としてのBET値 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、純度99.8重量%の酸化亜鉛粉末と、BET値 $14 \text{ m}^2/\text{g}$ 、純度99.99重量%の酸化アルミニウム粉末とを、表1に示した組成になるように秤量した。秤量した粉末を4等分し、それぞれを平均粒径 $0.3 \text{ mm}$ φのアルミナ製ビーズを用いた湿式ビーズミルで混合した。さらにそれらをあわせて1ロットとして同様に湿式ビーズミルで混合してスラリーを調製した。スラリーの調製に際し、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩を原料粉末全体に対して固形分換算で0.1重量%添加した。混合前の酸化亜鉛粉末及び金属元素Mの酸化物粉末のBET値の加重平均は、 $4.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。得られたスラリーの粘度は $1225 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、pHは9.8であった。

[0075] 次に、得られたスラリーをスプレードライヤーで噴霧乾燥して、乾燥した混合粉末を得た。乾燥した混合粉末のBET値は $12.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。続いて、乾燥した混合粉末を $3.0 \text{ ton}/\text{cm}^2$ でCIP成形して、直径1

50 mm、厚さ12 mmのディスク形状の成形体を得た。得られた成形体を窒素雰囲気中、温度1400°Cで5時間焼成して複合酸化物焼結体を得た。得られた焼結体の焼結密度、相対密度を表1に示す。

[0076] また、得られた焼結体について、実施例1と同様にして粒子(a)の平均粒径、並びに、粒子(b)の最大粒径及び粒子間距離を求めた。更に、得られた焼結体を4インチφサイズに加工してターゲットとし、実施例1と同様にしてスパッタリングを行い、放電特性の評価を行った。これらの結果を表1に示す。

[0077] (実施例6)

原料粉末としてのBET値 $4\text{ m}^2/\text{g}$ 、純度99.8重量%の酸化亜鉛粉末と、BET値 $14\text{ m}^2/\text{g}$ 、純度99.99重量%の酸化アルミニウム粉末とを、表1に示した組成になるように、平均粒径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ φのアルミナ製ビーズを用いた湿式ビーズミルで混合してスラリーを調製した。スラリーの調製に際し、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩を原料粉末全体に対して固形分換算で0.15重量%添加した。混合前の酸化亜鉛粉末及び金属元素Mの酸化物粉末のBET値の加重平均は、 $4.2\text{ m}^2/\text{g}$ であった。得られたスラリーの粘度は $17\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、pHは9.1であった。

[0078] 次に、得られたスラリーをスプレードライヤーで噴霧乾燥して、乾燥した混合粉末を得た。乾燥した混合粉末のBET値は $6.9\text{ m}^2/\text{g}$ であった。続いて、乾燥した混合粉末を $3.0\text{ ton}/\text{cm}^2$ でCIP成形して、直径150 mm、厚さ12 mmのディスク形状の成形体を得た。得られた成形体を窒素雰囲気中、温度1100°Cで5時間焼成して複合酸化物焼結体を得た。得られた焼結体の焼結密度、相対密度を表1に示す。

[0079] また、得られた焼結体について、実施例1と同様にして粒子(a)の平均粒径、並びに、粒子(b)の最大粒径及び粒子間距離を求めた。更に、得られた焼結体を4インチφサイズに加工してターゲットとし、実施例1と同様にしてスパッタリングを行い、放電特性の評価を行った。これらの結果を表1に示す。

## [0080] (実施例 7)

原料粉末としてのBET値  $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、純度 99.8 重量%の酸化亜鉛粉末と、BET値  $14 \text{ m}^2/\text{g}$ 、純度 99.99 重量%の酸化アルミニウム粉末とを、表 1 に示した組成になるように、平均粒径  $0.5 \text{ mm}$  のアルミナ製ビーズを用いた湿式ビーズミルで混合してスラリーを調製した。スラリーの調製に際し、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩を原料粉末全体に対して固形分換算で 0.1 重量%添加した。混合前の酸化亜鉛粉末及び金属元素Mの酸化物粉末のBET値の加重平均は、 $4.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。得られたスラリーの粘度は  $1800 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  であり、pHは 9.3であった。

[0081] 次に、得られたスラリーをスプレードライヤーで噴霧乾燥して、乾燥した混合粉末を得た。乾燥した混合粉末のBET値は  $7.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。続いて、乾燥した混合粉末を  $3.0 \text{ ton}/\text{cm}^2$  でCIP成形して、直径  $150 \text{ mm}$ 、厚さ  $12 \text{ mm}$  のディスク形状の成形体を得た。得られた成形体を窒素雰囲気中、温度  $1400^\circ\text{C}$  で5時間焼成して複合酸化物焼結体を得た。得られた焼結体の焼結密度、相対密度を表 1 に示す。

[0082] また、得られた焼結体について、実施例 1 と同様にして粒子 (a) の平均粒径、並びに、粒子 (b) の最大粒径及び粒子間距離を求めた。更に、得られた焼結体を4インチφサイズに加工してターゲットとし、実施例 1 と同様にしてスパッタリングを行い、放電特性の評価を行った。これらの結果を表 1 に示す。

## [0083] (実施例 8)

原料粉末としてのBET値  $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、純度 99.8 重量%の酸化亜鉛粉末と、BET値  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、純度 99.99 重量%の酸化ガリウム ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) 粉末とを、表 1 に示した組成になるように、平均粒径  $0.4 \text{ mm}$  のアルミナ製ビーズを用いた湿式ビーズミルで混合してスラリーを調製した。スラリーの調製に際し、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩を原料粉末全体に対して固形分換算で 0.15 重量%添加した。混合前の酸化亜鉛粉末及び金属元素Mの酸化物粉末のBET値の加重平均は、 $4.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であった

。得られたスラリーの粘度は $250\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、 $\text{pH}$ は $9.1$ であった。

[0084] 次に、得られたスラリーをスプレードライヤーで噴霧乾燥して、乾燥した混合粉末を得た。乾燥した混合粉末の $\text{BET}$ 値は $6.6\text{ m}^2/\text{g}$ であった。続いて、乾燥した混合粉末を $3.0\text{ ton}/\text{cm}^2$ で $\text{CIP}$ 成形して、直径 $150\text{ mm}$ 、厚さ $12\text{ mm}$ のディスク形状の成形体を得た。得られた成形体を窒素雰囲気中、温度 $1400^\circ\text{C}$ で5時間焼成して複合酸化物焼結体を得た。得られた焼結体の焼結密度、相対密度を表1に示す。

[0085] また、得られた焼結体について、実施例1と同様にして粒子(a)の平均粒径、並びに、粒子(b)の最大粒径及び粒子間距離を求めた。更に、得られた焼結体を4インチφサイズに加工してターゲットとし、実施例1と同様にしてスパッタリングを行い、放電特性の評価を行った。これらの結果を表1に示す。

[0086] (実施例9)

原料粉末としての $\text{BET}$ 値 $4\text{ m}^2/\text{g}$ 、純度 $99.8$ 重量%の酸化亜鉛粉末と、 $\text{BET}$ 値 $14\text{ m}^2/\text{g}$ 、純度 $99.99$ 重量%の酸化アルミニウム粉末と、 $\text{BET}$ 値 $8\text{ m}^2/\text{g}$ 、純度 $99.99$ 重量%の酸化ガリウム粉末とを、表1に示した組成になるように、平均粒径 $0.5\text{ mm}$ φのアルミナ製ビーズを用いた湿式ビーズミルで混合してスラリーを調製した。スラリーの調製に際し、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩を原料粉末全体に対して固形分換算で $0.2$ 重量%添加した。混合前の酸化亜鉛粉末及び金属元素Mの酸化物粉末の $\text{BET}$ 値の加重平均は、 $4.2\text{ m}^2/\text{g}$ であった。得られたスラリーの粘度は $55\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、 $\text{pH}$ は $9.3$ であった。

[0087] 次に、得られたスラリーをスプレードライヤーで噴霧乾燥して、乾燥した混合粉末を得た。乾燥した混合粉末の $\text{BET}$ 値は $6.9\text{ m}^2/\text{g}$ であった。続いて、乾燥した混合粉末を $3.0\text{ ton}/\text{cm}^2$ で $\text{CIP}$ 成形して、直径 $150\text{ mm}$ 、厚さ $12\text{ mm}$ のディスク形状の成形体を得た。得られた成形体を窒素雰囲気中、温度 $1400^\circ\text{C}$ で5時間焼成して複合酸化物焼結体を得た。得

られた焼結体の焼結密度、相対密度を表 1 に示す。

[0088] また、得られた焼結体について、実施例 1 と同様にして粒子 (a) の平均粒径、並びに、粒子 (b) の最大粒径及び粒子間距離を求めた。更に、得られた焼結体を 4 インチφサイズに加工してターゲットとし、実施例 1 と同様にしてスパッタリングを行い、放電特性の評価を行った。これらの結果を表 1 に示す。

[0089] (比較例 1)

原料粉末としての BET 値  $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、純度 99.8 重量%の酸化亜鉛粉末と、BET 値  $14 \text{ m}^2/\text{g}$ 、純度 99.99 重量%の酸化アルミニウム粉末とを、表 2 に示した組成になるように、平均粒径  $1.0 \text{ mm}$ φのジルコニア製ビーズを用いた湿式ビーズミルで混合してスラリーを調製した。混合前の酸化亜鉛粉末及び金属元素 M の酸化物粉末の BET 値の加重平均は、 $4.2 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。得られたスラリーの粘度は  $3500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  であり、pH は 9.8 であった。

[0090] 次に、得られたスラリーをスプレードライヤーで噴霧乾燥して、乾燥した混合粉末を得た。乾燥した混合粉末の BET 値は  $5.1 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。続いて、乾燥した混合粉末を  $3.0 \text{ ton}/\text{cm}^2$  で CIP 成形して、直径  $150 \text{ mm}$ 、厚さ  $12 \text{ mm}$  のディスク形状の成形体を得た。得られた成形体を窒素雰囲気中、温度  $1400^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成して複合酸化物焼結体を得た。得られた焼結体の焼結密度、相対密度を表 2 に示す。なお、表 2 に記載の各項目は表 1 と同様の意味を示す。

[0091] また、得られた焼結体について、実施例 1 と同様にして粒子 (a) の平均粒径、並びに、粒子 (b) の最大粒径及び粒子間距離を求めた。更に、得られた焼結体を 4 インチφサイズに加工してターゲットとし、実施例 1 と同様にしてスパッタリングを行い、放電特性の評価を行った。これらの結果を表 2 に示す。

[0092] (比較例 2)

原料粉末としての BET 値  $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、純度 99.8 重量%の酸化亜鉛粉末

と、BET値  $14 \text{ m}^2/\text{g}$ 、純度 99.99 重量%の酸化アルミニウム粉末とを、表 2 に示した組成になるように、平均粒径  $3 \text{ mm}$  のアルミナ製ビーズを用いた湿式ビーズミルで混合してスラリーを調製した。スラリーの調製に際し、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩を原料粉末全体に対して固形分換算で 0.05 重量%添加した。混合前の酸化亜鉛粉末及び金属元素 M の酸化物粉末の BET 値の加重平均は、 $4.2 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。得られたスラリーの粘度は  $14 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  であり、pH は 9.2 であった。

[0093] 次に、得られたスラリーをスプレードライヤーで噴霧乾燥して、乾燥した混合粉末を得た。乾燥した混合粉末の BET 値は  $5.3 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。続いて、乾燥した混合粉末を  $3.0 \text{ ton}/\text{cm}^2$  で CIP 成形して、直径  $150 \text{ mm}$ 、厚さ  $12 \text{ mm}$  のディスク形状の成形体を得た。得られた成形体を窒素雰囲気中、温度  $1400^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成して複合酸化物焼結体を得た。得られた焼結体の焼結密度、相対密度を表 2 に示す。

[0094] また、得られた焼結体について、実施例 1 と同様にして粒子 (a) の平均粒径、並びに、粒子 (b) の最大粒径及び粒子間距離を求めた。更に、得られた焼結体を 4 インチφサイズに加工してターゲットとし、実施例 1 と同様にしてスパッタリングを行い、放電特性の評価を行った。これらの結果を表 2 に示す。

[0095] (比較例 3)

原料粉末としての BET 値  $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、純度 99.8 重量%の酸化亜鉛粉末と、BET 値  $14 \text{ m}^2/\text{g}$ 、純度 99.99 重量%の酸化アルミニウム粉末とを、表 2 に示した組成になるように、平均粒径  $15 \text{ mm}$  のアルミナ製ボールを用いた乾式ボールミルで混合した。混合前の酸化亜鉛粉末及び金属元素 M の酸化物粉末の BET 値の加重平均は、 $4.2 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。得られた混合粉末の BET 値は  $5.2 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

[0096] この混合粉末を  $3.0 \text{ ton}/\text{cm}^2$  で CIP 成形して、直径  $150 \text{ mm}$ 、厚さ  $12 \text{ mm}$  のディスク形状の成形体を得た。得られた成形体を窒素雰囲気中、温度  $1400^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成して複合酸化物焼結体を得た。得られた焼

結体の焼結密度、相対密度を表 2 に示す。

[0097] また、得られた焼結体について、実施例 1 と同様にして粒子 (a) の平均粒径、並びに、粒子 (b) の最大粒径及び粒子間距離を求めた。更に、得られた焼結体を 4 インチφサイズに加工してターゲットとし、実施例 1 と同様にしてスパッタリングを行い、放電特性の評価を行った。これらの結果を表 2 に示す。

[0098] (比較例 4)

原料粉末としての BET 値  $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、純度 99.8 重量%の酸化亜鉛粉末と、BET 値  $14 \text{ m}^2/\text{g}$ 、純度 99.99 重量%の酸化アルミニウム粉末とを、表 2 に示した組成になるように、平均粒径  $15 \text{ mm}\phi$  のアルミナ製ボールを用いた湿式ボールミルで混合してスラリーを調製した。スラリーの調製に際し、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩を原料粉末全体に対して固形分換算で 0.5 重量%添加した。混合前の酸化亜鉛粉末及び金属元素 M の酸化物粉末の BET 値の加重平均は、 $4.2 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。得られたスラリーの粘度は  $450 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  であり、pH は 9.0 であった。

[0099] 次に、得られたスラリーをスプレードライヤーで噴霧乾燥して、乾燥した混合粉末を得た。乾燥した混合粉末の BET 値は  $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。続いて、乾燥した混合粉末を  $3.0 \text{ ton}/\text{cm}^2$  で CIP 成形して、直径  $150 \text{ mm}$ 、厚さ  $12 \text{ mm}$  のディスク形状の成形体を得た。得られた成形体を窒素雰囲気中、温度  $1400^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成して複合酸化物焼結体を得た。得られた焼結体の焼結密度、相対密度を表 2 に示す。

[0100] また、得られた焼結体について、実施例 1 と同様にして粒子 (a) の平均粒径、並びに、粒子 (b) の最大粒径及び粒子間距離を求めた。更に、得られた焼結体を 4 インチφサイズに加工してターゲットとし、実施例 1 と同様にしてスパッタリングを行い、放電特性の評価を行った。これらの結果を表 2 に示す。

[0101] (比較例 5)

原料粉末としての BET 値  $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、純度 99.8 重量%の酸化亜鉛粉末



と、BET値  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、純度 99.99 重量%の酸化ガリウム粉末とを、表 2 に示した組成になるように、平均粒径  $5 \text{ mm}$  のジルコニア製ビーズを用いた湿式ビーズミルで混合してスラリーを調製した。混合前の酸化亜鉛粉末及び金属元素 M の酸化物粉末の BET 値の加重平均は、 $4.1 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。得られたスラリーの粘度は  $4100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  であり、pH は 9.1 であった。

[0102] 次に、得られたスラリーをスプレードライヤーで噴霧乾燥して、乾燥した混合粉末を得た。乾燥した混合粉末の BET 値は  $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。続いて、乾燥した混合粉末を  $3.0 \text{ ton}/\text{cm}^2$  で CIP 成形して、直径  $150 \text{ mm}$ 、厚さ  $12 \text{ mm}$  のディスク形状の成形体を得た。得られた成形体を窒素雰囲気中、温度  $1400^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成して複合酸化物焼結体を得た。得られた焼結体の焼結密度、相対密度を表 2 に示す。

[0103] また、得られた焼結体について、実施例 1 と同様にして粒子 (a) の平均粒径、並びに、粒子 (b) の最大粒径及び粒子間距離を求めた。更に、得られた焼結体を 4 インチφサイズに加工してターゲットとし、実施例 1 と同様にしてスパッタリングを行い、放電特性の評価を行った。これらの結果を表 2 に示す。

[0104] [表1]

	M元素	M量	焼結密度	相対密度	金属酸化物粒子(a)	金属酸化物粒子(b)			放電特性
		(原子比)	( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	(%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	最大粒径 ( $\mu\text{m}$ )	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	粒子間距離	
実施例 1	Al	0.016	5.58	99.0	3.3	1.6	0.6	A	A
実施例 2	Al	0.040	5.49	98.6	2.8	2.4	1.1	A	A
実施例 3	Al	0.024	5.42	96.7	1.8	0.8	0.2	A	A
実施例 4	Al	0.024	5.59	99.6	8.2	4.2	2.6	A	A
実施例 5	Al	0.024	5.57	99.4	2.2	1.8	0.5	A	A
実施例 6	Al	0.024	5.17	92.2	1.0	0.7	0.2	A	A
実施例 7	Al	0.024	5.59	99.7	5.2	2.6	1.4	A	A
実施例 8	Ga	0.022	5.50	96.3	3.1	1.3	0.4	A	A
実施例 9	Al/Ga	0.020/0.011	5.56	98.4	4.5	2.6	0.4	A	A

[0105]

[表2]

	M元素	M量	焼結密度	相対密度	金属酸化物粒子(a)	金属酸化物粒子(b)			放電特性
		(原子比)	(g/cm <sup>3</sup> )	(%)	平均粒径 ( $\mu$ m)	最大粒径 ( $\mu$ m)	平均粒径 ( $\mu$ m)	粒子間距離	
比較例 1	Al	0.024	5.56	99.1	3.6	6.8	2.3	B	C
比較例 2	Al	0.024	5.56	99.2	5.1	9.2	3.3	B	C
比較例 3	Al	0.024	5.60	99.8	4.8	14.4	2.9	B	C
比較例 4	Al	0.024	5.58	99.5	3.8	2.6	0.4	B	B
比較例 5	Ga	0.022	5.53	96.8	4.5	3.2	1.4	B	B

[0106] 以上の実施例 1～9 と比較例 1～5 から明らかなように、本発明の複合酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲットを用いて成膜することにより、スパッタリング中の異常放電現象の発生を著しく抑制することが可能である。

### 産業上の利用可能性

[0107] 本発明によれば、スパッタリング中の異常放電現象を著しく抑制することが可能なスパッタリングターゲットとして使用される複合酸化物焼結体、当該複合酸化物焼結体の製造方法、上記複合酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲット、及び上記複合酸化物焼結体を用いる薄膜の製造方法が提供される。また、本発明によれば、酸化亜鉛系焼結体、及びその焼結体からなるスパッタリングターゲットが提供される。

## 請求の範囲

- [請求項1] 六方晶系ウルツ鉱型構造を有し、酸化亜鉛を含有する金属酸化物粒子 (a) と、
- スピネル構造を有し、アルミニウム及びガリウムからなる群より選ばれる少なくとも一つの金属元素Mを含有する金属酸化物粒子 (b) と、を含み、
- 前記金属酸化物粒子 (a) の平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、
- 前記金属酸化物粒子 (b) の最大粒径が $5\ \mu\text{m}$ 以下であり、
- 亜鉛及び前記金属元素Mの合計に対する前記金属元素Mの含有量が原子比で $0.006\sim 0.07$ であり、
- 前記金属酸化物粒子 (b) 全体に対する、前記金属酸化物粒子 (b) 同士の粒子間距離が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上である前記金属酸化物粒子 (b) の割合が、個数基準で $10\%$ 以上である、複合酸化物焼結体。
- [請求項2] 前記金属元素Mがアルミニウムである、請求項1に記載の複合酸化物焼結体。
- [請求項3] 酸化亜鉛粉末と、アルミニウム及びガリウムからなる群より選ばれる少なくとも一つの金属元素Mを含有する酸化物粉末と、を平均粒径が $1.0\ \text{mm}\phi$ 以下であるビーズを用いて湿式混合し、亜鉛及び前記金属元素Mの合計に対する前記金属元素Mの含有量が原子比で $0.006\sim 0.07$ であるスラリーを得る第1工程と、
- 前記スラリー又は前記スラリーを乾燥して得られた混合粉末を成形して焼成し、複合酸化物焼結体を得る第2工程と、を有しており、
- 前記複合酸化物焼結体は、六方晶系ウルツ鉱型構造を有し、酸化亜鉛を含有する金属酸化物粒子 (a) と、スピネル構造を有し、前記金属元素Mを含有する金属酸化物粒子 (b) と、を含み、前記金属酸化物粒子 (a) の平均粒径は $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、前記金属酸化物粒子 (b) の最大粒径は $5\ \mu\text{m}$ 以下であり、前記亜鉛及び前記金属元素Mの合計に対する前記金属元素Mの含有量が原子比で $0.006\sim 0.$

0.7であり、前記金属酸化物粒子（b）全体に対する、前記金属酸化物粒子（b）同士の粒子間距離が $0.5\mu\text{m}$ 以上である前記金属酸化物粒子（b）の割合が、個数基準で10%以上である、複合酸化物焼結体の製造方法。

[請求項4] 請求項1又は2に記載の複合酸化物焼結体からなる、スパッタリングターゲット。

[請求項5] 請求項4に記載のスパッタリングターゲットを用いる、薄膜の製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. PCT/JP2009/064188
--

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 C04B35/453(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, C23C14/34(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)  
 C04B35/453, C23C14/08, C23C14/34

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
Y	JP 2008-110911 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 15 May, 2008 (15.05.08), Claims 1, 7; Par. Nos. [0001], [0036], [0039], [0085] & DE 102007047146 A1 & KR 10-2008-0031785 A	1-5
Y	JP 2008-144246 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 26 June, 2008 (26.06.08), Claim 1; Par. No. [0017] (Family: none)	1-5
Y	JP 2008-163442 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 17 July, 2008 (17.07.08), Claim 1; Par. No. [0044] (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“I” 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	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 15 September, 2009 (15.09.09)	Date of mailing of the international search report 29 September, 2009 (29.09.09)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/064188

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 2008-063214 A (Hitachi Metals, Ltd.), 21 March, 2008 (21.03.08), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0024], [0025], [0046], [0088], [0105], [0107]; table 1 & EP 2053028 A & KR 10-2009-0045234 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C04B35/453 (2006.01)i, C23C14/08 (2006.01)i, 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))  
 Int.Cl. C04B35/453, C23C14/08, C23C14/34

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 1971-2009年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2009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
Y	JP 2008-110911 A (住友金属鉱山株式会社) 2008.05.15, 請求項 1, 7, 【0001】, 【0036】, 【0039】, 【0085】 & DE 102007047146 A1 & KR 10-2008-0031785 A	1-5
Y	JP 2008-144246 A (出光興産株式会社) 2008.06.26, 請求項 1, 【0017】 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2008-163442 A (出光興産株式会社) 2008.07.17, 請求項 1, 【0044】 (ファミリーなし)	1-5

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、一般的な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 15.09.2009	国際調査報告の発送日 29.09.2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 押見 幸雄 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

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 2008-063214 A (日立金属株式会社) 2008.03.21, 請求項1, 【0001】, 【0024】, 【0025】, 【0046】, 【0088】, 【0105】, 【0107】, 表1 & EP 2053028 A & KR 10-2009-0045234 A	1 - 5