

(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
2017年10月5日(05.10.2017)



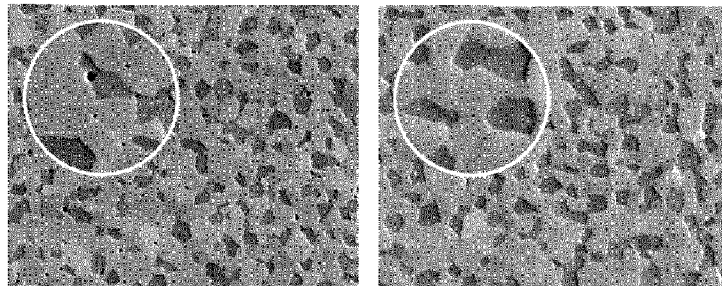
(10) 国際公開番号
WO 2017/168797 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) *C04B 35/01* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/080086
- (22) 国際出願日: 2016年10月11日(11.10.2016)
- (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 2016-071397 2016年3月31日(31.03.2016) JP
- (71) 出願人: J X 金属株式会社(JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 掛野 崇(KAKENO Takashi); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 J X 金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP). 山口 洋平(YAMAGUCHI Yohei); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 J X 金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP). 遠藤 瑤輔(ENDO Yosuke); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 J X 金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 小越 勇, 外(OGOSHI Isamu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門2丁目9番14号 発明会館5階 小越国際特許事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: IZO SINTERED COMPACT SPUTTERING TARGET AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: IZO焼結体スパッタリングターゲット及びその製造方法



マイクロポアについて（左：比較例12、右：実施例2）

AA

AA Micropores (left: comparative example 12, right: example 2)

(57) Abstract: Provided is an indium oxide-zinc oxide-based oxide (IZO) sintered compact target that is characterized in that an oxide that constitutes the target is a composite oxide of In_2O_3 and $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ ($k=3, 4$ or 5) and that the relative density of the target is 98.4% or more. The present invention addresses the problem of increasing the density of an IZO sintered compact and reducing the number of fine holes (micropores) remaining between crystal grains so as to improve the quality of a formed film.

(57) 要約: 酸化インジウム-酸化亜鉛系酸化物 (IZO) 焼結体ターゲットであって、ターゲットを構成する酸化物が In_2O_3 と $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ ($k=3, 4, 5$) の複合酸化物であり、ターゲットの相対密度が98.4%以上であることを特徴とする IZO焼結体スパッタリングターゲット。IZO焼結体の高密度化を図り、結晶粒間に残留する微細な穴 (マイクロポア) を低減させることで、成膜の品質を向上させることを課題とする。



WO 2017/168797 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

ＩＺＯ焼結体スパッタリングターゲット及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸化インジウム－酸化亜鉛系酸化物焼結体（ＩＺＯ）スパッタリングターゲット及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 酸化インジウム－酸化スズ系酸化物（「ＩＴＯ」と表記される。）や酸化インジウム－酸化亜鉛系酸化物（「ＩＺＯ」と表記される）などの酸化インジウムを主成分とする酸化物の薄膜は、高い導電性と可視光域での透過性を有することから、液晶ディスプレイ装置等の各種フラットパネルディスプレイ装置の画素電極として広く使用されている。

特に、ＩＺＯに関しては、安定した非晶質の膜が得られるため、エッチング特性が良く、膜表面の平坦度も高いなどの特性を有している。透明導電性薄膜の形成方法としては、これらの酸化物焼結体から製造されたスパッタリングターゲットを用いたスパッタリング法が広く行われている。

[0003] スパッタリングターゲットとして必要な特性には各種のものが有るが、その中でも焼結体の密度は重要である。密度が低いとスパッタ成膜当初は、特に問題が無い場合であっても、スパッタを長時間し続けていくと、ターゲット表面に黒色の突起物であるノジュールが生成されるようになり、その部分を起点として、異常放電が起こり、作製された膜にパーティクルが付着したりして、良好な膜を得ることができなくなり、歩留、生産性の著しい低下を引き起こすからである。

[0004] ＩＴＯの高密度化については、これまで色々な報告があり（特許文献１）、高密度化がなされてきている。また、ＩＺＯに関しても、いくつかの報告がある（特許文献２、３）。

例えば、下記特許文献１には、ＩＴＯに亜鉛等の金属元素を添加することで

、高密度のITO焼結体を得られることが示されている。しかしながら、この技術はあくまで、酸化インジウムと酸化スズが基本成分であり、その重量比が約90：10と、錫が酸化物焼結体中に高濃度に添加されているITOについての焼結密度の向上に関する技術である。

[0005] 特許文献2には、IZOに微量の錫を添加することで、IZOスパッタリングターゲットのバルク抵抗を低下させる技術が示されている。しかしながら、この技術は錫を電氣的ドーパントとして作用させる効果を利用したものであり、実施例のNo. 101～No. 103の結果からは、確かに錫の添加濃度が増加するにつれて、バルク抵抗が低下していくことが示されているが、焼結体の密度に関しては、逆に錫の添加濃度が増加するにつれて小さくなっている。すなわち、IZOに関しては、錫添加は焼結体の密度向上には逆効果であることが示されている。

[0006] 特許文献3は、IZOに使用する原料粉性状を制御するとともに、焼結時の昇温速度を速くすることで密度を向上させている。しかし、仮焼した酸化亜鉛粉と酸化インジウム粉とを混合し、この混合粉末を成型した後に焼結した場合に適用されるものであり、後述の本発明で用いている酸化インジウムと酸化亜鉛とを混合した後に仮焼し、この仮焼粉を成型、焼結した場合とは異なっている。

[0007] 特許文献4には、段落[0038]において、「混合後の酸化インジウムと酸化亜鉛の混合粉末は六方晶層状化合物の生成を促進するため仮焼処理しても良い。仮焼温度は800～1500℃が好ましく、より好ましくは900～1400℃、特に好ましくは1000～1300℃である。800℃未満では六方晶層状化合物が生成せず、1500℃を超えると酸化インジウム又は酸化亜鉛の蒸発が起こる。」と記載されている。しかし、特許文献4では、実際には、仮焼を1000℃で行っており、この温度では十分な密度の向上は得られなかった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平7－54132号公報

特許文献2：特許第3721080号公報

特許文献3：特許第3734540号公報

特許文献4：特開平09－071860号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、酸化インジウム粉と酸化亜鉛粉とを仮焼して得られた仮焼粉を成型、焼結することで得られる、IZO焼結体スパッタリングターゲットに関するものであり、IZO焼結体の高密度化を図り、結晶粒間に残留する微細な穴（マイクロポア）を低減させることで、成膜の品質を向上させることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは鋭意研究した結果、酸化インジウム粉と酸化亜鉛粉とを仮焼する際、仮焼条件を厳密に制御することで、これまでよりも高密度で、且つマイクロポアの少ない焼結体を得られることを明らかにした。本発明は、以下のIZOスパッタリングターゲット及びその製造方法提供するものである。

1) 酸化インジウム－酸化亜鉛系酸化物（IZO）焼結体ターゲットであって、ターゲットを構成する酸化物が In_2O_3 と $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ （ $k=3, 4, 5$ ）の複合酸化物であり、ターゲットの相対密度が98.4%以上であることを特徴とするIZO焼結体スパッタリングターゲット。

2) ターゲットに存在する50～300nmのマイクロポアの数が10個以下であることと特徴とする上記1)に記載のIZO焼結体スパッタリングターゲット。

3) ZnとInの原子比 $\text{Zn}/(\text{In}+\text{Zn})$ が0.1～0.2の範囲にあることを特徴とする上記1)又は2)に記載のIZO焼結体スパッタリングターゲット。

4) ターゲットの体積抵抗率が $5.0\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることを特徴とする上記1)～3)のいずれかーに記載のIZO焼結体スパッタリングターゲット。

ット。

5) ターゲットの明度が分光色差計における測定値 L^* が35以下であることを特徴とする上記1)～4)のいずれかに記載のIZO焼結体スパッタリングターゲット。

6) 酸化インジウム粉と酸化亜鉛粉とを仮焼した仮焼粉を、成形、焼結して製造されるIZO焼結体スパッタリングターゲットの製造方法であって、 1150°C 以上 1300°C 以下、5～20時間で仮焼すると共に、仮焼途中、相変化する温度域で3時間以上保持することを特徴とするIZO焼結体スパッタリングターゲットの製造方法。

7) 仮焼粉の酸化物構造を In_2O_3 と $\text{Zn}_k\text{In}_{2-k}\text{O}_{k+3}$ ($k=3, 4$)の複合酸化物とすることを特徴とする上記6)記載のIZO焼結体スパッタリングターゲットの製造方法。

8) 仮焼粉を、比表面積を $1.0\sim 10.0\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径を $1.0\sim 2.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に調整することを特徴とする上記6)又は7)に記載のIZO焼結体スパッタリングターゲットの製造方法。

9) 焼結温度を 1400°C 以上 1500°C 以下とすることを特徴とする上記6)～8)のいずれかに記載のIZO焼結体スパッタリングターゲットの製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、結晶粒界に残存する微細な穴（マイクロポア）を低減させたIZO焼結体を、高密度で製造できるので、スパッタリングターゲットに加工する際に、研削量が少なく、生産性を向上させることができる。また、このIZOターゲットを使用してスパッタリングした場合には、安定した薄膜特性（膜の均一性）が得られ、さらに、長時間のスパッタリング後においても、ターゲット表面のノジュールの発生を抑制し、アーキングの発生を抑制することができ、スパッタ時の異常放電や膜へのパーティクル発生等を防止することができるという優れた効果を有する。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]左側が比較例 1 2 の鏡面研磨後の焼結体表面 2, 0 0 0 倍の写真であり、右側が実施例 2 の鏡面研磨後の焼結体表面 2, 0 0 0 倍の写真である。

[図2]本発明のスパッタリングターゲットにおいて、マイクロポアの測定場所を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 従来、H I P（熱間静水圧プレス）等を用いて焼結することで高密度化が図られていたが、このような焼結方法を変更することによる高密度化には限界があった。この原因についてさらに分析を進めたところ、焼結原料が In_2O_3 と ZnO の場合、焼結温度が高くなるにつれて、 In と Zn の複合酸化物である $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ ($k = 3, 4, 5$) の相変化 (k が大きな値から $k = 3$ に近づく) が急速に進むために密度が上らないことが考えられた。通常、 k の値が小さい方が密度の向上が見込めるが、相変化の急速な進行は、かえって密度の向上を妨げると共に、ポアの発生や焼結体の色を薄くするという問題を生じさせていた。

[0014] このようなことから、本発明では、 In_2O_3 と ZnO の混合粉を、予め適切な条件で仮焼することで、相変化の急速な進行を抑制し (k の値をあまり変化させない)、密度の向上など焼結体の特性を改善するものである。そして、本発明によって得られる I Z O スパッタリングターゲットは、 In_2O_3 と $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+1}$ ($k = 3, 4, 5$ のいずれか一種以上を含む) の複合酸化物から構成されると共に、従来では達成し得なかった相対密度 98.4% 以上を実現したことを特徴とするものである。ここで、相対密度は、理論密度 6.999 g/cm³ に対するアルキメデス密度の比で求められるものである。

[0015] また、本発明のスパッタリングターゲットは、高密度化とともに結晶粒界に残存する微細な穴（マイクロポア）を低減させることができるという特徴を有する。好ましくは、ターゲットに存在する 50~300 nm のマイクロポアの数 が 10 個以下/2600 μm^2 である。これにより、スパッタ時の異常放電や膜へのパーティクル発生等を防止することができる。

[0016] 本発明において、マイクロポアとは、主に粒界に残存する微細な孔のことで

あり、SEMで観察したときに主に粒界に見られる黒く見える部位を指す。単にポアや微細孔とも呼ばれる。SEM像にて $\times 2000$ の視野($2600\mu\text{m}^2$ に相当する)を1視野として、図2に示すようにスパッタリングターゲットの3箇所、2視野(表面と断面)についてそれぞれマイクロポアの個数を測定して、6箇所の平均の数をポアの数とする。

[0017] 本発明のスパッタリングターゲットは、ZnとInの原子比 $Zn/(In+Zn)$ が0.1～0.2の範囲にあることが好ましい。この組成範囲は、スパッタリングターゲットを用いて形成される薄膜が、透明導電膜としての機能を発揮するために所望される範囲であり、焼結体の組織の制御等とは無関係である。上記ZnとInの原子比は、原料の酸化インジウム粉と酸化亜鉛粉の混合比を調整することで所望の範囲とすることができる。また、ターゲットの組成は、ターゲットを粉砕し、湿式分析(ICP分析)、乾式分析(XRF分析)で確認することができる。なお、Znの量が少ない場合、上記kの値が小さくなる傾向にあり、Znの量が多い場合、kの値が大きくなる傾向にある。

[0018] また、本発明のスパッタリングターゲットは、体積抵抗率が $5.0\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることが好ましい。ターゲットの低抵抗化は、スパッタリングの安定性に寄与することができる。さらに、本発明のスパッタリングターゲットは、分光色差計による測定値 L^* が35以下であることが好ましい。ターゲットの明度がスパッタリング特性に直接の影響を及ぼすことはないが、ターゲットの外観が悪いと製品として採用され難いことがあり、また通常、ターゲットは複数の焼結体を並べて一つとするが、焼結体を並べた際各焼結体の色の差を小さくすることで製品の外観を改善することができる。なお、kの値が大きいと色が薄く、密度が低い傾向にある。

[0019] 次に、本発明の酸化インジウム-酸化亜鉛系酸化物(InZnO)焼結体ターゲットを製造方法について説明する。

本発明の酸化物焼結体は、各原料粉の混合、仮焼、粉砕、成型、焼結のプロセスによって作製することができる。原料粉としては、酸化インジウム粉、

および酸化亜鉛粉であって、比表面積が $3 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ のものを使用する。比表面積が同じ方が効率的な混合等に有利である場合もあるが、仮焼を実施する場合は、比表面積の差がある程度あったほうが、より良く仮焼が進む場合もある。

[0020] 次に、各原料粉を所望の組成比となるように秤量後、混合を行う。混合方法としては、ボールミルを用いた湿式混合を行った後、得られたスラリーを乾燥する方法などが挙げられる。また、湿式混合の場合、適宜、分散剤を添加することでスラリーの均一性を上げることも出来る。その他の方法でも原料の均一混合という趣旨を実現できる方法であればかまわない。

[0021] 次に、混合粉を電気炉にて、酸素濃度 $20 \text{ vol} \%$ 以上の雰囲気中、 1150°C 以上 1300°C 以下の温度範囲、5時間以上20時間保持することで、混合粉の仮焼を行う。

ここで、複合酸化物の $\text{Zn}_k\text{In}_{2-k}\text{O}_{k+1}$ について、 $k=5, 4, 3$ の順に緩やかに相変化させることが重要ある。 $k=5$ は 1100°C 付近、 $k=4$ は 1200°C 付近、 $k=3$ は 1260°C 付近で相変化が生じるため、各々の温度域($1100^\circ\text{C} \sim 1110^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C} \sim 1210^\circ\text{C}$ 、 $1260^\circ\text{C} \sim 1270^\circ\text{C}$)で、それぞれ3時間以上保持することにより、 k の値が小さい、均質な仮焼粉を得ることが可能となる。なお、例えば、仮焼の最高温度が 1150°C の場合は、当然ながら、 1200°C 付近や 1260°C 付近の途中保持は不要である。

この仮焼粉は本発明の IZO 焼結体スパッタリングターゲットを特徴付けるものであり、結晶粒界に残存する微細な穴(マイクロポア)を低減させた IZO 焼結体を、高密度で製造できる好適な条件である。なお、 1300°C を超える温度では生産性が劣るものの、仮焼粉としての特性を損なうものではない。

[0022] 次に粗大化した仮焼粉を粉砕する。粉砕後の仮焼粉の比表面積が $1.0 \sim 10.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径(メジアン径)が $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の範囲となるまで行うのが好ましい。より好ましくは、比表面積が $1.0 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$

g、平均粒子径（メジアン径）が1.0～2.0 μm の範囲である。粉砕方法には求める粒度、被粉砕物質に応じて様々な方法があるが、ビーズミル等の湿式媒体攪拌ミル、ジェットミルと呼ばれる気流粉砕方法、あるいはこれらを併用することができる。

[0023] 次に、必要に応じて、微粉砕した仮焼粉の造粒を行う。これは、造粒により粉体の流動性を向上させることで、次工程のプレス成型時に粉体を均一に金型へ充填し、均質な成形体を得るためである。造粒には様々な方式があるが、プレス成型に適した造粒粉を得る方法の一つに、噴霧式乾燥装置（スプレードライヤー）を用いる方法がある。また、スラリー中にポリビニルアルコール（PVA）等のバインダーを添加し造粒粉中に含有させることで、成形体強度を向上させることが出来る。

[0024] 次に、プレス成型を行う。粉末を金型に充填し、400～1000 kgf/cm^2 の圧力を、1～3分間保持して成形する。圧力400 kgf/cm^2 未満であると、十分な強度と密度の成形体を得ることができず、また圧力1000 kgf/cm^2 以上では、成形体を金型から取り出す際に、成形体自身が圧力から解放されることによる変形のため破壊する場合があります、生産上好ましくない。プレス成形によって得られた成形体は、さらに静水圧加圧装置（CIP）により1600～2000 kgf/cm^2 で加圧しても良い。これにより、さらに均一で密度の高い成形体を得ることが出来る。

[0025] 次に、電気炉を使用し、酸素雰囲気中で成形体を焼結し、焼結体を得る。好適な焼結条件としては、昇温速度3.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で室温～1000 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温後、昇温速度0.5～2.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で、1400 $^{\circ}\text{C}$ 以上1500 $^{\circ}\text{C}$ 以下まで昇温した後、10～26時間温度を保持し、その後、炉冷または降温速度1.0～5.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で降温することである。この場合、焼結温度が1400 $^{\circ}\text{C}$ より低いと、高密度の焼結体を得ることが出来ない。また、1500 $^{\circ}\text{C}$ を超える焼結温度では、酸化亜鉛の揮発により、焼結密度の低下や組成ずれが生じ、また炉ヒーター寿命が低下してしまうというコスト的問題もあるので、上限は1500 $^{\circ}\text{C}$ とすることが望ましい。

[0026] 焼結温度における保持時間が10時間より短いと、焼結が充分進まず、焼結体の密度が充分高くならなかったり、焼結体が反ってしまったりする。保持時間が14時間を越えても、不必要なエネルギーと時間を要する無駄が生じて生産上好ましくない。昇温速度が $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ より小さいと、所定温度になるまでに不必要に時間を要してしまい、昇温速度が $5.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ より大きいと、炉内の温度分布が均一に上昇せずに、むらが生じたり、焼結体が割れてしまったりするので、注意が必要である。以上の焼結条件は、好適な範囲を示すもので、その選択は任意であることを基本とする。

[0027] 後述の実施例、比較例を含め、本発明における評価方法等は、以下の通りである。

(酸化物の同定)

ターゲットを構成する酸化物の同定は、BRUKER製の全自動多目的X線回折装置(型式:D8-ADVANCE)を用いて行う。まず、測定試料を $100\mu\text{m}$ 以下の粉末状にし、粉末X線回折法を用いて、X線回折プロファイルを得る。次に、得られたX線回折プロファイルをバックグラウンド除去、 $K\alpha 2$ 除去などのデータ処理を施した後、ICDD(International Centre for Diffraction Data)のPDF(Powder Diffraction File)を用いて、kの相の同定を行う。

[0028] (体積抵抗率の測定)

体積抵抗率は、エヌピーエス株式会社製、型式: $\Sigma-5+$ を用いて測定する。まず、測定試料の表面に金属製の探針を4本一直線上に立て、外側の二探針間に一定電流を流し、内側の二探針間に生じる電位差を測定し抵抗を求める。次に、求めた抵抗に試料厚さ、補正係数RCF(Resistivity Correction Factor)をかけて、体積抵抗率を算出する。

[0029] (ターゲットの明度)

ターゲットの明度は、日本電色工業株式会社製、型式:N F 3 3 3を用いて

測定する。まず、試料表面を # 400 程度の表面粗さとし、下記の測定条件等で測定を実施する。次に、 $L^*a^*b^*$ 表色系を用いて、ターゲットの明度を L^* 、色度を a^* 、 b^* で表す。

照明・受光条件 : 0° : 45 c (0° 照明 : 45° 円周受光)

測定方法 : ダブルビーム方式, 先分光方式

測定波長 : 400 nm ~ 700 nm、20 nm 間隔出力

測定光源 : A, B, C, D50, D55, D65, D75, F2, F6, F2, F6, F7, F8, F10, F11, F12

観察条件 : 各測定光源の 2° および 10° 視野

実施例

[0030] (実施例 1)

酸化インジウム粉と酸化亜鉛粉を所定の比率で混合した後、この混合粉を大気雰囲気中、 1300°C 、10 時間仮焼した。また、仮焼途中、 1100°C 、 1200°C 、 1260°C において一定時間保持した。該仮焼粉の酸化物構造は In_2O_3 と $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ ($k=3$) の複合酸化物であった。この仮焼粉を、ジェットミル粉砕機と湿式媒体攪拌ミルを用いて微粉砕し、さらに造粒を行い、比表面積が $2.22\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $1.71\text{ }\mu\text{m}$ である粒子を得た。そして、これを成型して、 IZO 組成の成型体を作製した。

[0031] 次に、この成型体を酸素雰囲気中、 1430°C の焼結温度で 14 時間保持し、酸化インジウム-酸化亜鉛系酸化物 (IZO) 焼結体を製造した。該焼結体の Zn と In の原子比 $\text{Zn}/(\text{In}+\text{Zn})$ は 0.17 であり、該焼結体の酸化物構造は In_2O_3 と $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ ($k=3$) の複合酸化物であった。さらに、この焼結体を機械加工し、厚み 10 mm の IZO ターゲットを作製した。この結果、ターゲットの相対密度は 98.67%、体積抵抗率は $2.15\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 、ターゲットの明度 L^* 値は 31.7、ターゲット中のマイクロポアの平均個数は 3 個/ $2600\text{ }\mu\text{m}^2$ であった。

[0032] このように、相対密度が高く、明度が低いという理想的な IZO 焼結体スパッタリングターゲットを製造することができた。このスパッタリングターゲ

ットを使用してスパッタリングを実施したところ、長時間のスパッタリング後においても、ターゲット表面のノジュールの発生を抑制し、またアーキングの発生を抑制することができ、スパッタ時の異常放電や膜へのパーティクル発生等の防止効果が認められた。そして、安定した薄膜特性（膜の均一性）が得られた。

[0033] 以上の結果を表 1 に示す。

[表1]

試料番号	加熱温度 [°C]	加熱時間 [min]	加熱時液中 保持温度[°C]	加熱時間[hr]	炭化後の組成構造 $\text{mO}_2\cdot\text{ZnO}\cdot\text{mO}_2\cdot\text{O}_{k-2}$	炭化粉砕時液 比炭量[m^2/g]	炭化粉 平均粒子径[μm]	焼結温度 [°C]	炭化後の組成構造 $\text{ZnO}\cdot\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{O}_{k-2}$	$\text{Zn}/(\text{In}+\text{Zn})$	体積抵抗 率 [$\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$]	明度 L^*	マイクロハザ [度]	総収率 [%]
実施例1	1200	10	1100, 1200, 1260°C	5	$k=3$	2.26	1.71	1430	$k=3$	0.17	2.15	31.7	2.8	98.67
実施例2	1250	10	1100, 1200°C	5	$k=3, 4$	2.40	1.75	1430	$k=3$	0.17	2.42	31.9	3.1	98.62
実施例3	1200	10	1100°C	5	$k=3, 4, 5$	2.31	1.60	1430	$k=3, 4$	0.17	2.43	32.4	2.8	98.51
実施例4	1150	10	1100°C	5	$k=3, 4, 5$	3.03	1.40	1430	$k=3, 4$	0.17	2.46	32.1	3.4	98.45
実施例5	1250	5	1100, 1200°C	5	$k=3, 4$	2.86	1.53	1430	$k=3, 4$	0.17	2.34	32.0	3.2	98.58
実施例6	1250	15	1100, 1200°C	5	$k=3$	2.43	1.75	1430	$k=3, 4$	0.17	2.41	31.9	3.5	98.62
実施例7	1250	20	1100, 1200°C	5	$k=3$	2.03	1.83	1430	$k=3, 4$	0.17	2.38	31.1	3.4	98.65
実施例8	1250	10	1100, 1200°C	5	$k=3, 4$	2.41	1.80	1430	$k=3$	0.10	1.45	30.3	3.3	98.57
実施例9	1250	10	1100, 1200°C	5	$k=3, 4$	2.40	1.72	1430	$k=3, 4$	0.15	3.32	32.4	7.7	98.60
実施例10	1250	10	1100, 1200°C	5	$k=3, 4, 5$	2.44	1.53	1430	$k=3, 4$	0.20	4.76	34.7	9.3	98.42
実施例11	1250	10	1100, 1200°C	5	$k=3, 4$	2.43	1.77	1400	$k=3, 4$	0.17	2.99	33.8	7.2	98.61
実施例12	1250	10	1100, 1200°C	5	$k=3, 4$	2.42	1.70	1450	$k=3$	0.17	2.01	31.1	5.1	98.65
実施例13	1250	10	1100, 1200°C	5	$k=3, 4$	2.35	1.74	1500	$k=3$	0.17	1.74	30.2	4.9	98.65
実施例14	1250	10	1100, 1200°C	5	$k=3, 4$	1.08	1.96	1430	$k=3, 4$	0.17	2.32	32.0	7.5	98.43
実施例15	1250	10	1100, 1200°C	5	$k=3, 4$	4.73	1.02	1430	$k=3, 4$	0.17	2.33	31.6	2.4	98.66
実施例16	1250	10	1100, 1200°C	5	$k=3, 4$	2.77	0.59	1430	$k=3$	0.17	2.43	29.9	2.1	98.70
比較例1	1100	10	-	-	$k=4, 5$	2.25	1.70	1430	$k=3, 4, 5$	0.17	2.50	37.5	18.3	98.35
比較例2	1000	5	-	-	$\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}, k=5$	2.40	1.45	1430	$k=3, 4, 5$	0.17	2.44	38.1	20.7	98.32
比較例3	900	10	-	-	$\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}, k=3$	2.37	1.55	1430	$k=3, 4, 5$	0.17	2.53	38.9	56.6	98.30
比較例4	1300	10	-	-	$k=3, 4, 5$	2.37	1.80	1430	$k=3, 4, 5$	0.17	2.22	34.3	13.1	98.33
比較例5	1250	10	-	-	$k=3, 4, 5$	2.48	1.78	1430	$k=3, 4, 5$	0.17	2.54	34.8	16.4	98.29
比較例6	1200	10	-	-	$k=3, 4, 5$	2.30	1.71	1430	$k=3, 4, 5$	0.17	2.43	34.9	20.3	98.27
比較例7	1250	5	1100, 1200°C	5	$k=4, 5$	3.66	1.43	1430	$k=3, 4, 5$	0.17	2.34	35.7	15.5	98.38
比較例8	1250	10	1100, 1200°C	5	$k=3, 4, 5$	2.45	1.57	1430	$k=3, 4$	0.05	2.22	33.8	14.9	98.31
比較例9	1250	10	1100, 1200°C	5	$k=3, 5$	2.43	1.61	1430	$k=3, 4, 5$	0.25	6.21	39.0	31.6	98.20
比較例10	1250	10	1100, 1200°C	5	$k=3, 4, 5$	2.24	1.54	1350	$k=3, 4, 5$	0.17	4.55	37.8	23.5	98.32
比較例11	1250	10	1100, 1200°C	5	$k=3, 4, 5$	0.56	4.65	1430	$k=3, 4, 5$	0.17	3.14	38.2	20.4	98.30
比較例12	炭化無し	-	-	-	$\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$	-	-	1430	$k=3, 4, 5$	0.17	3.88	41.7	103.7	98.23

[0034] (実施例 2-16)

実施例 2-16 では、表 1 に示す通り、仮焼条件（仮焼温度、仮焼時間、仮焼時途中保持温度、仮焼時途中保持時間）、仮焼粉の粉碎条件、焼結条件（焼結温度、焼結時間）、焼結体の組成比（原料の混合比など）の条件を、それぞれ変化させた。その結果、表 1 に示す通り、相対密度が高く、明度が低いという理想的な IZO 焼結体スパッタリングターゲットを製造することができた。このスパッタリングターゲットを使用してスパッタリングを実施したところ、長時間のスパッタリング後においても、ターゲット表面のノジュールの発生を抑制し、またアーキングの発生を抑制することができ、スパッタ時の異常放電や膜へのパーティクル発生等の防止効果が認められた。そして、安定した薄膜特性（膜の均一性）が得られた。

[0035] (比較例 1-12)

比較例 1-12 では、表 1 に示す通り、仮焼条件（仮焼なし、仮焼温度、仮焼時間、仮焼時途中保持なし、仮焼時途中保持温度、仮焼時途中保持時間）、仮焼粉の粉碎条件、焼結条件（焼結温度、焼結時間）、焼結体の組成比（原料の混合比など）の条件をそれぞれ変化させた。その結果、表 1 に示す通り、いずれの場合も相対密度 98.4% を達成することができていなかった。また、マイクロポアの数も比較的多いものとなっていた。これらのスパッタリングターゲットを使用してスパッタリングを実施したところ、長時間のスパッタリング後において、パーティクルの増加がみられた。

産業上の利用可能性

[0036] 本発明によれば、高密度で、結晶粒界に残存した微細な穴（マイクロポア）を低減した IZO 焼結体を製造できるので、スパッタリングターゲットに加工する際に使用不可部分の研削量が少なく、生産性を向上させることができる。また、この IZO ターゲットを使用してスパッタリングした場合には、安定した薄膜特性（膜の均一性）が得られ、さらに長時間のスパッタリング後においても、ターゲット表面のノジュールの発生を抑制し、アーキングの発生を抑制することができ、スパッタ時の異常放電や膜へのパーティクル発

生等の防止効果があるという優れた効果を有するので、液晶ディスプレイ装置等の各種フラットパネルディスプレイ装置の画素電極等の電極材として有用である。

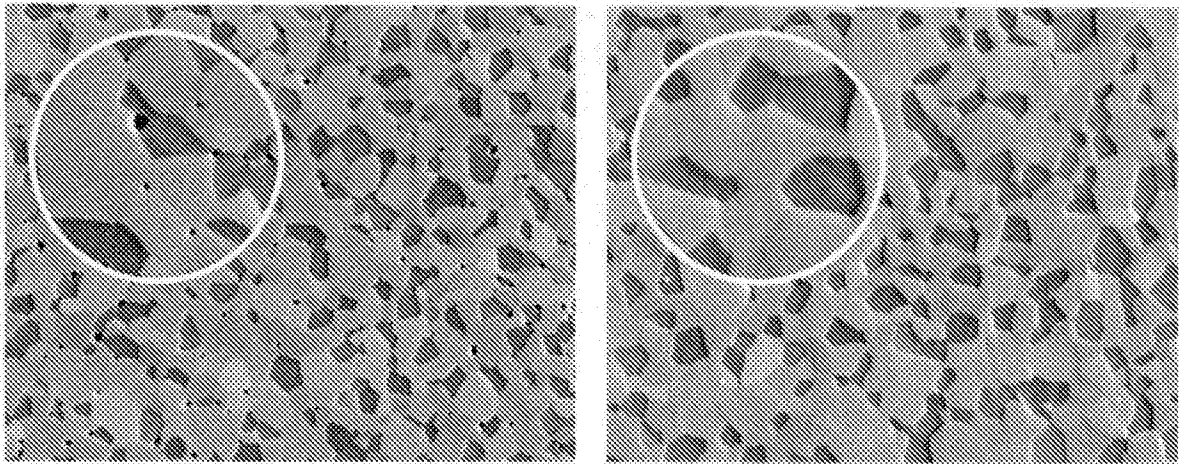
請求の範囲

- [請求項1] 酸化インジウム－酸化亜鉛系酸化物（ IZO ）焼結体ターゲットであって、ターゲットを構成する酸化物が In_2O_3 と $\text{Zn}_k\text{In}_{2-k}\text{O}_{k+3}$ （ $k=3, 4, 5$ ）の複合酸化物であり、ターゲットの相対密度が98.4%以上であることを特徴とする IZO 焼結体スパッタリングターゲット。
- [請求項2] ターゲットに存在する50～300nmのマイクロポアの数が10個以下であることと特徴とする請求項1に記載の IZO 焼結体スパッタリングターゲット。
- [請求項3] Zn と In の原子比 $\text{Zn}/(\text{In}+\text{Zn})$ が0.1～0.2の範囲にあることを特徴とする請求項1又は2に記載の IZO 焼結体スパッタリングターゲット。
- [請求項4] ターゲットの体積抵抗率が $5.0\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の IZO 焼結体スパッタリングターゲット。
- [請求項5] ターゲットの明度が分光色差計における測定値（ L^* ）が35以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の IZO 焼結体スパッタリングターゲット。
- [請求項6] 酸化インジウム粉と酸化亜鉛粉とを仮焼した仮焼粉を、成形、焼結して製造される IZO 焼結体スパッタリングターゲットの製造方法であって、1150℃以上1300℃以下、5～20時間で仮焼すると共に、仮焼途中、相変化する温度域で3時間以上保持することを特徴とする IZO 焼結体スパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項7] 仮焼粉の酸化物構造を In_2O_3 と $\text{Zn}_k\text{In}_{2-k}\text{O}_{k+3}$ （ $k=3, 4$ ）の複合酸化物とすることを特徴とする請求項6に記載の IZO 焼結体スパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項8] 仮焼粉を、比表面積を $1.0\sim10.0\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径を $1.0\sim2.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に調整することを特徴とする

請求項 6 又は 7 に記載の IZO 焼結体スパッタリングターゲットの製造方法。

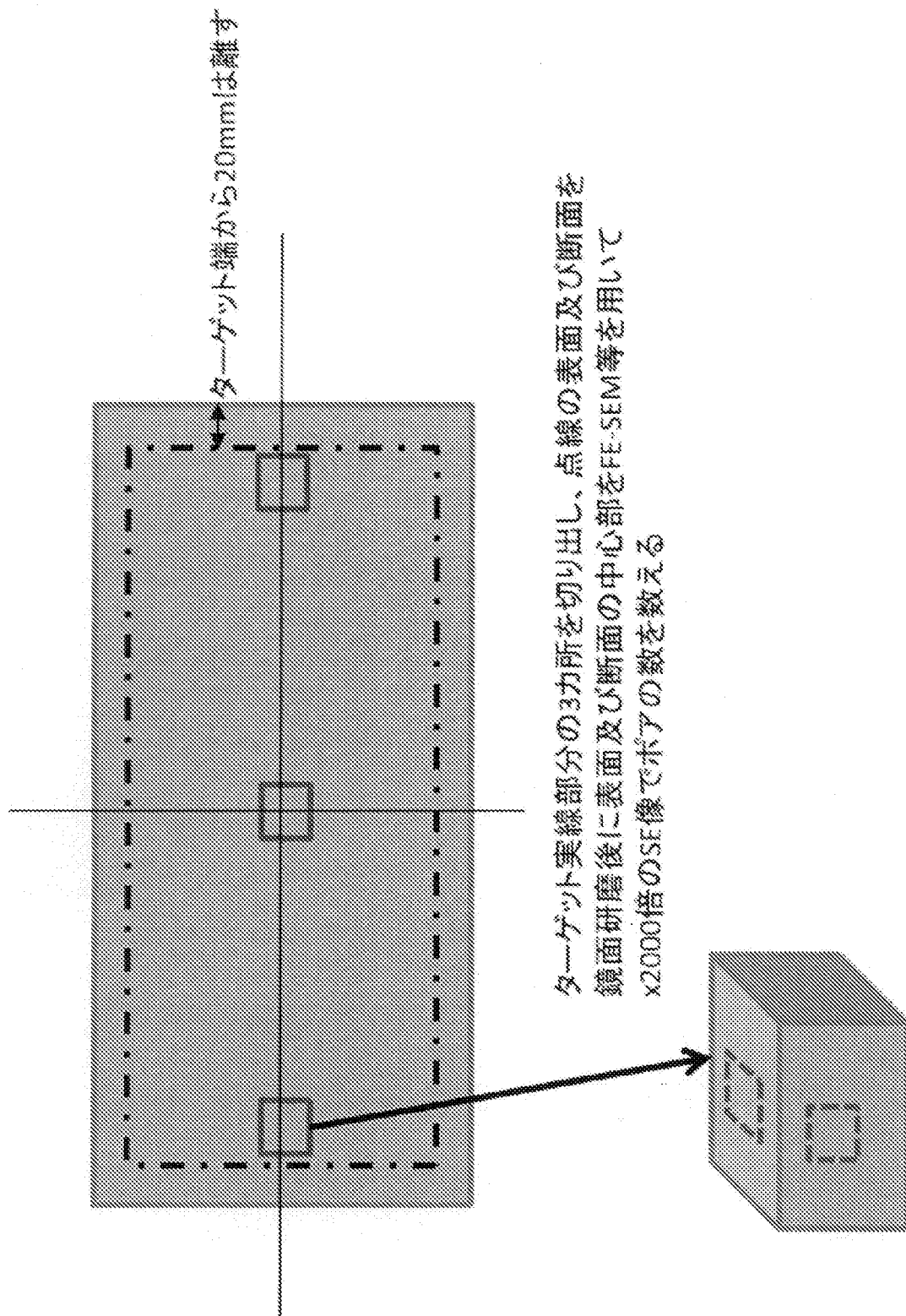
[請求項 9] 焼結温度を 1400℃以上 1500℃以下とすることを特徴とする
請求項 6～8 のいずれか一項に記載の IZO 焼結体スパッタリングターゲットの製造方法。

[図1]



マイクロポアについて（左：比較例12、右：実施例2）

[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/080086

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/34(2006.01) i, C04B35/01(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, C04B35/01

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2011-98855 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 19 May 2011 (19.05.2011), claims; paragraphs [0019], [0025] to [0034] (Family: none)	1-5 6-9
X A	JP 2007-8781 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 18 January 2007 (18.01.2007), claims; paragraphs [0016] to [0021] & WO 2007/004473 A1 & KR 10-2008-0031873 A & CN 104710163 A	1-5 6-9
X A	WO 2000/068456 A1 (Japan Energy Corp.), 16 November 2000 (16.11.2000), claims; page 5, line 1 to page 8, line 5 & CN 1350599 A	1-5 6-9

☒ 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
12 December 2016 (12.12.16)

Date of mailing of the international search report
20 December 2016 (20.12.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/080086

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2005-281862 A (Tosoh Corp.), 13 October 2005 (13.10.2005), claims; paragraphs [0057] to [0060] & US 2006/0151321 A1 claims; paragraphs [0096] to [0106] & KR 10-2006-0043427 A & TW 200540289 A	1-5 6-9
X A	JP 2008-308385 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 25 December 2008 (25.12.2008), claims; paragraphs [0060] to [0078], [0113] (Family: none)	1-5 6-9
X A	JP 9-111444 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 28 April 1997 (28.04.1997), claims; paragraphs [0011] to [0015] (Family: none)	1-5 6-9
A	JP 2008-1554 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 10 January 2008 (10.01.2008), claims; paragraphs [0021] to [0027], [0043] to [0045] (Family: none)	1-9
A	JP 2010-24087 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), claims; paragraphs [0075] to [0097] (Family: none)	1-9
P,X P,A	JP 2016-65311 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 28 April 2016 (28.04.2016), claims; paragraphs [0159] to [0168], [0193] to [0194], [0201] (Family: none)	1-5 6-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23C14/34(2006.01)i, C04B35/01(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. C23C14/34, C04B35/01

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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 A	JP 2011-98855 A（出光興産株式会社）2011.05.19, 特許請求の範囲, [0019], [0025]-[0034]（ファミリーなし）	1-5 6-9
X A	JP 2007-8781 A（出光興産株式会社）2007.01.18, 特許請求の範囲, [0016]-[0021] & WO 2007/004473 A1 & KR 10-2008-0031873 A & CN 104710163 A	1-5 6-9

☒ 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

12.12.2016

国際調査報告の発送日

20.12.2016

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）

伊藤 真明

4G

3640

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
X A	WO 2000/068456 A1 (株式会社ジャパンエナジー) 2000. 11. 16, 請求 の範囲, 第 5 頁第 1 行-第 8 頁第 5 行 & CN 1350599 A	1-5 6-9
X A	JP 2005-281862 A (東ソー株式会社) 2005. 10. 13, 特許請求の範囲, [0057]-[0060] & US 2006/0151321 A1, 請求の範囲, [0096]-[0106] & KR 10-2006-0043427 A & TW 200540289 A	1-5 6-9
X A	JP 2008-308385 A (住友金属鉱山株式会社) 2008. 12. 25, 特許請求 の範囲, [0060]-[0078], [0113] (ファミリーなし)	1-5 6-9
X A	JP 9-111444 A (三井金属鉱業株式会社) 1997. 04. 28, 特許請求の範 囲, [0011]-[0015] (ファミリーなし)	1-5 6-9
A	JP 2008-1554 A (出光興産株式会社) 2008. 01. 10, 特許請求の範囲, [0021]-[0027], [0043]-[0045] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2010-24087 A (出光興産株式会社) 2010. 02. 04, 特許請求の範囲, [0075]-[0097] (ファミリーなし)	1-9
P, X P, A	JP 2016-65311 A (住友化学株式会社) 2016. 04. 28, 特許請求の範囲, [0159]-[0168], [0193]-[0194], [0201] (ファミリーなし)	1-5 6-9