

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 11 月 15 日(15.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/153522 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) *H01L 21/285* (2006.01)
C04B 35/00 (2006.01) *H01L 21/336* (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01) *H01L 21/363* (2006.01)
H01L 21/203 (2006.01) *H01L 29/786* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/003007
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 8 日(08.05.2012)
- (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 2011-105732 2011 年 5 月 10 日(10.05.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 出光
興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目
1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 糸瀬 将之
(ITOSE, Masayuki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市
上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 西村 麻美
(NISHIMURA, Mami) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市
上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 砂川 美佐
(SUNAGAWA, Misa) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市
上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 笠見 雅司
(KASAMI, Masashi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市
上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 矢野 公規
- (YANO, Koki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上
泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 喜平, 外(WATANABE, Kihei et al.);
〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2
6 番 芝信神田ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: In_2O_3 -ZNO SPUTTERING TARGET

(54) 発明の名称: In_2O_3 -ZnO系スパッタリングターゲット

(57) Abstract: A sputtering target that comprises an oxide containing indium, zinc, and at least one element (X) selected from group X, with the atomic ratios between said elements satisfying relations (1) and (2). Group X: magnesium, silicon, aluminum, scandium, titanium, yttrium, zirconium, hafnium, tantalum, lanthanum, neodymium, and samarium (1) $0.30 \leq \text{In}/(\text{In}+\text{Zn}) \leq 0.90$ (2) $0.70 \leq \text{In}/(\text{In}+\text{X}) \leq 0.99$ (In these relations, In, Zn, and X represent the atomic ratios of indium, zinc, and element X in the sputtering target, respectively.)

(57) 要約: インジウム元素 (In)、及び亜鉛元素 (Zn) と、下記の X 群から選択される 1 以上の元素 X を含有する酸化物からなり、各元素の原子比が下記式 (1) 及び (2) を満たすスパッタリングターゲット。X 群: Mg, Si, Al, Sc, Ti, Y, Zr, Hf, Ta, La, Nd, Sm $0.30 \leq \text{In}/(\text{In}+\text{Zn}) \leq 0.90$ (1) $0.70 \leq \text{In}/(\text{In}+\text{X}) \leq 0.99$ (2) (式中、In, Zn 及び X はそれぞれ、スパッタリングターゲットにおける各元素の原子比を示す。)



WO 2012/153522 A1

明 細 書

発明の名称 : In_2O_3 - ZnO 系スパッタリングターゲット

技術分野

[0001] 本発明は、酸化物半導体や透明導電膜等の酸化物薄膜作製のスパッタリングターゲット、特に、薄膜トランジスタ用の酸化物薄膜の形成に好適なスパッタリングターゲットに関する。

背景技術

[0002] 電界効果型トランジスタは、半導体メモリ集積回路の単位電子素子、高周波信号増幅素子、液晶駆動用素子等として広く用いられており、現在、最も多く実用化されている電子デバイスである。そのなかでも、近年における表示装置の発展に伴い、液晶表示装置（LCD）のみならず、エレクトロルミネッセンス表示装置（EL）、フィールドエミッションディスプレイ（FED）等の各種表示装置において、表示素子に駆動電圧を印加して表示装置を駆動させるスイッチング素子として、薄膜トランジスタ（TFT）が多用されている。

[0003] TFT駆動素子には、現在、シリコン系半導体薄膜が最も広く用いられている。一方、シリコン系半導体薄膜よりも安定性が優れることから、金属酸化物からなる透明半導体薄膜が注目されている。

金属酸化物を利用した半導体膜の1つとして、酸化亜鉛を主成分とした結晶質を含む酸化物半導体膜があり、多数の検討がなされている。しかしながら、工業的に一般に行われているスパッタリング法で成膜した場合には、酸化亜鉛を主成分とした結晶質を含む酸化物半導体膜は、酸素欠陥が入りやすく、キャリア電子が多数発生し、電気伝導度を小さくすることが難しいという問題があった。また、スパッタリング法による成膜の際に、異常放電が発生し、成膜の安定性が損なわれ、得られる膜の均一性及び再現性が低下する問題があった。

[0004] また、特に、酸化亜鉛を主成分とした結晶質を含む酸化物半導体膜は、そ

の電界効果移動度（以下、単に「移動度」という場合がある）が $1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 程度と低く、 on-off 比が小さい上、漏れ電流が発生しやすい。このため、酸化亜鉛を主成分とした結晶質を含む酸化物半導体膜を、TFETの活性層（チャネル層）として使用する際には、ゲート電圧無印加時であってもソース端子及びドレイン端子間に大きな電流が流れてしまい、TFETのノーマリーオフ動作を実現できないという問題があった。また、トランジスタのオン・オフ比を大きくすることも難しかった。

このように、酸化亜鉛を含有する酸化物半導体膜を使用して得られるTFETは、移動度が低い、 on-off 比が低い、漏れ電流が大きい、ピンチオフが不明瞭、ノーマリーオンになりやすい等、TFETの性能が低くなるおそれがあった。また、耐薬品性が劣るため、ウェットエッチングが難しい等製造プロセスや使用環境の制限があった。

[0005] ところで、酸化亜鉛を主成分とした結晶質を含む酸化物半導体膜では、移動度等の性能を上げるために、高い圧力で成膜する必要がある。そのため、成膜速度が遅かった。また、 700°C 以上の高温処理が必要であるため、工業化にも問題があった。

また、酸化亜鉛を主成分とした結晶質を含む酸化物半導体膜を用いたTFETの場合、ボトムゲート構成での移動度等のTFET性能が低い。性能を上げるにはトップゲート構成で膜厚を 100 nm 以上にする必要等がある。従って、TFETの素子構成に制限もあった。

[0006] このような問題を解決するため、酸化インジウム、酸化ガリウム及び酸化亜鉛からなる非晶質酸化物半導体膜を薄膜トランジスタとして駆動させる方法が検討されている。また、酸化インジウム、酸化ガリウム及び酸化亜鉛からなる非晶質酸化物半導体膜を工業的に量産性に優れたスパッタリング法で形成する検討も行われている。しかし、ガリウムは希少金属で原料コストが高く、ガリウムの添加量を少なくしてしまうと、成膜時の酸素分圧を高くしないとTFETのノーマリーオフ動作を実現できないといった問題があった。

[0007] 一方、ガリウムを含まずに、酸化インジウム及び酸化亜鉛からなる非晶質

酸化物半導体膜を用いた薄膜トランジスタも提案されている（特許文献１）。しかしながら、上記と同様、成膜時の酸素分圧を高くしないとＴＦＴのノーマリーオフ動作を実現できないといった問題があった。

また In_2O_3 － ZnO 系酸化物に Hf や Zr 、 Ti といった添加元素を含むスパッタリングターゲットが検討されている（特許文献２）。しかしながら、このターゲットは、絶縁性物質の凝集体が形成され易く、抵抗値が高くなってしまふことや異常放電が起こり易いという問題点があった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献１：特許第４６２００４６号公報

特許文献２：特開２００９－２０３５５４号公報

発明の概要

[0009] 本発明の目的は、スパッタリング法を用いて酸化物半導体や透明導電膜等の酸化物薄膜を成膜する際の酸素分圧を低くできる In_2O_3 － ZnO 系スパッタリングターゲットを提供するものである。

[0010] 本発明によれば、以下のスパッタリングターゲット等が提供される。

１．インジウム元素（ In ）、及び亜鉛元素（ Zn ）と、下記の X 群から選択される１以上の元素 X を含有する酸化物からなり、各元素の原子比が下記式（１）及び（２）を満たすスパッタリングターゲット。

X 群： Mg ， Si ， Al ， Sc ， Ti ， Y ， Zr ， Hf ， Ta ， La ， Nd ， Sm

$$0.30 \leq \text{In} / (\text{In} + \text{Zn}) \leq 0.90 \quad (1)$$

$$0.70 \leq \text{In} / (\text{In} + \text{X}) \leq 0.99 \quad (2)$$

（式中、 In ， Zn 及び X はそれぞれ、スパッタリングターゲットにおける各元素の原子比を示す。）

２．スパッタリングターゲットに含まれる In_2O_3 で表されるビックスバイト構造化合物の、 X 線回折（ XRD ）における最大ピーク強度（ $I_{(\text{In}_2\text{O}_3)}$ ）と、前記元素 X と酸素からなる化合物の最大ピーク強度（ I_{x} ）が、下記式

(3) を満たす 1 に記載のスパッタリングターゲット。

$$I_x / I_{(In_2O_3)} \leq 0.15 \quad (3)$$

3. 前記元素 X と酸素からなる化合物の平均結晶粒径が $10 \mu m$ 以下である 1 又は 2 に記載のスパッタリングターゲット。

4. 前記スパッタリングターゲットにおいて、焼き上がり面を除去した後のターゲット表面部と該表面部から平面研削盤で $2 mm$ 研削した部分との CIE 1976 空間で測定される $L^*a^*b^*$ 色差 (ΔE^*) が 3.0 以下である 1 ～ 3 のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

5. 比抵抗が $30 m\Omega cm$ 以下、相対密度が 90% 以上である 1 ～ 4 のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

6. 元素 X が Zr である 1 ～ 5 のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

7. 酸化インジウム粉と元素 X の酸化物を混合、粉碎する工程 A と、前記工程 A で得た混合粉を $700 \sim 1200^\circ C$ の温度で熱処理する工程 B と、前記工程 B で得た熱処理粉に酸化亜鉛粉を加えて混合粉碎する工程 C と、を含む 1 ～ 6 のいずれかに記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

8. 上記 1 ～ 6 のいずれかに記載のスパッタリングターゲットを用いて作製した酸化物薄膜。

9. 8 に記載の酸化物薄膜を用いた薄膜トランジスタ。

[0011] 本発明によれば、スパッタリング法を用いて酸化物半導体や透明導電膜等の酸化物薄膜を成膜する際に、酸素分圧を高くする必要がなく、かつ、凝集体ができにくく異常放電の発生を抑制したスパッタリングターゲットが得られる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1] 実施例 1 で得たスパッタリングターゲットの X 線チャートである。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明のスパッタリングターゲットは、インジウム元素 (In)、及び亜鉛元素 (Zn) と、Mg, Si, Al, Sc, Ti, Y, Zr, Hf, Ta

， L a， N d 及び S m からなる群（以下、 X 群という）より選択される 1 以上の元素 X を含有する酸化物からなる。そして、各元素の原子比が下記式（1）及び（2）を満たすことを特徴とする。

$$0.30 \leq I_n / (I_n + Z_n) \leq 0.90 \quad (1)$$

$$0.70 \leq I_n / (I_n + X) \leq 0.99 \quad (2)$$

（式中、 I_n ， Z_n 及び X はそれぞれ、スパッタリングターゲットにおける各元素の原子比を示す。）

[0014] スパッタリングターゲットに、上記 X 群から選択される 1 以上の元素 X を含有させることにより、スパッタリング時の酸素分圧を低くできる。

上記 X 群の元素の中でも、 I_n 元素又は Z_n 元素と複合酸化物を作るものが好ましい。複合酸化物を作らない元素の場合、 I_n 含有酸化物への固溶量が多い元素が好ましい。尚、 I_n 含有酸化物への固溶は、インジウム元素と元素 X のイオン半径の差が少ないほど生じやすい。また、元素 X と酸素との電気陰性度の差が、 I_n 及び Z_n 元素と、酸素との電気陰性度の差よりも大きい方が好ましい。この場合、元素 X の酸化物はイオン結合性が強い酸化物となるため、スパッタリング時の酸素分圧を低くすることができる。

尚、X 群は M g， S i， A l， S c， T i， Y， Z r， H f， T a， L a， N d 及び S m 以外にも、酸素との電気陰性度の差が I_n 及び Z_n 元素と、酸素との電気陰性度の差よりも大きければ、同様の効果が得られるため、これら元素に限定されることは無い。

X 群の元素のうち、好ましくは M g， S i， A l， S c， Z r 及び H f であり、さらに好ましくは A l， Z r 及び H f であり、特に好ましくは Z r である。

[0015] 本発明のスパッタリングターゲットでは、ターゲット中の I_n 元素及び Z_n 元素の合計（原子比）に占める I_n 元素の量 $[I_n / (I_n + Z_n)]$ は、下記式（1）の関係を満たす。

$$0.30 \leq I_n / (I_n + Z_n) \leq 0.90 \quad (1)$$

[0016] 式（1）において、 I_n 元素の量が 0.30 よりも少ないと、スパッタリ

ングターゲットのバルク抵抗値が高くなるため、DCスパッタリングが不可能となる。また、Znが多いため得られる薄膜のウェットエッチャントへの溶解速度が高すぎ、ウェットエッチングが困難になる。

一方、In元素の量が0.90よりも多いと、元素Xの添加によるスパッタリング中の酸素分圧を低くする効果が得られなくなり、良好なTF特性を有する酸化物薄膜を成膜することが難しくなる。また、Znが少ないため得られる膜が非晶質膜として安定しないおそれがある。

In元素の量 $[In / (In + Zn)]$ は、好ましくは0.35～0.70であり、さらに好ましくは、0.40～0.60である。

[0017] また、本発明のスパッタリングターゲットでは、ターゲット中のIn元素及び元素Xの合計（原子比）に占めるIn元素の量 $[In / (In + X)]$ は、下記式（2）の関係を満たす。

$$0.70 \leq In / (In + X) \leq 0.99 \quad (2)$$

[0018] 式（2）において、In元素の量が0.70よりも少ないと、ターゲット中の元素Xの割合が高くなり、その結果、絶縁性物質の凝集体が形成され易くなり、ターゲットの抵抗値が高くなる。また、スパッタリング時において異常放電（アーキング）が起こりやすくなる。

一方、In元素の量が0.99よりも多いと、元素Xの添加量が足りないため、元素Xの添加による効果が得られなくなる。

In元素の量 $[In / (In + X)]$ は、好ましくは0.80～0.99であり、さらに好ましくは、0.85～0.99である。

尚、スパッタリングターゲットに元素Xを2種以上添加する場合、式（2）のXが示す原子比は、添加した元素Xの原子比の合計を意味する。

尚、上記の原子比は誘導プラズマ発光分析装置（ICP-AES）により測定できる。

[0019] 本発明のスパッタリングターゲットでは、ターゲットに含まれる In_2O_3 で表されるビックスバイト構造化合物の、X線回折（XRD）における最大ピーク強度（ $I_{(In_2O_3)}$ ）と、元素Xと酸素からなる化合物の最大ピーク強

度 (I_x) の比 ($I_x / I_{(In_2O_3)}$) が、下記式 (3) を満たすことが好ましい。

$$I_x / I_{(In_2O_3)} \leq 0.15 \quad (3)$$

[0020] 上記比は、スパッタリングターゲットに含まれる元素Xと酸素からなる化合物量を相対的に示すものである。元素Xと酸素からなる化合物は絶縁性物質であるため、上記比が0.15よりも大きいと、スパッタリングターゲットのバルク抵抗が高くなるおそれがある。

上記比は0.1以下であることが好ましく、特に、0.05以下であることが好ましい。

[0021] In_2O_3 で表されるビックスバイト構造化合物と元素Xと酸素からなる化合物を含むことは、X線回折測定 (XRD) で確認できる。

In_2O_3 で表されるビックスバイト構造化合物 (あるいは希土類酸化物C型の結晶構造) とは、希土類酸化物C型あるいは Mn_2O_3 (I) 型酸化物とも言われる。「透明導電膜の技術」 ((株) オーム社出版、日本学術振興会、透明酸化物・光電子材料第166委員会編、1999) 等の開示されている通り、化学量論比が M_2X_3 (Mは陽イオン、Xは陰イオンで通常酸素イオン) で、1つの単位胞は $M_2X_3 : 16$ 分子、合計80個の原子 (Mが32個、Xが48個) により構成されている。

[0022] 尚、結晶構造中の原子やイオンが一部他の原子で置換された置換型固溶体、他の原子が格子間位置に加えられた侵入型固溶体もビックスバイト構造化合物に含まれる。

本発明のターゲットの構成成分であるビックスバイト構造化合物は、これらの内、 In_2O_3 で表される化合物、即ちX線回折で、JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) データベースのNo. 06-0416のピークパターンか、あるいは類似の (シフトした) パターンを示すものである。

[0023] 元素Xと酸素からなる化合物としては、例えば、 MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , Sc_2O_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 , Ta_2O_5 , La_2O

Nd_2O_3 , Sm_2O_3 等が挙げられる。即ち、X線回折で、JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) データベースのそれぞれNo. 45-0946、89-1668、46-1212、42-1463、21-1272、41-1105、37-1484、06-0318、18-1304、05-0602、43-1023、43-1030のピークパターンか、あるいは類似の(シフトした)パターンを示すものである。

[0024] 本発明のスパッタリングターゲットでは、元素Xと酸素からなる化合物の平均結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均結晶粒径を $10\mu\text{m}$ 以下とすることにより、スパッタリングターゲットのバルク抵抗を低減でき、異常放電を抑制することができる。元素Xと酸素からなる化合物の平均結晶粒径は、好ましくは $6\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $4\mu\text{m}$ 以下である。

尚、平均結晶粒径はX線マイクロアナライザー (EPMA) で測定した値である。詳細については実施例で説明する。

[0025] 本発明のスパッタリングターゲットでは、焼き上がり面を除去した後のターゲット表面部と、この表面部から平面研削盤で 2mm 研削した部分とのCIE 1976空間で測定される $L^*a^*b^*$ 色差： ΔE^* が3.0以下であることが好ましい。

ΔE^* が3.0以下であると、目視での色差が目立たなくなり、かつ面内の焼結体抵抗値が均一になることで、異常放電の低下、薄膜抵抗値の面内均一性の向上等の効果が得られる。

尚、 $L^*a^*b^*$ とはxyz表色系に基づく色空間であり、 L^* 値は明度を表し、 a^* と b^* は色度座標になっており、色相と彩度を一緒に表している。 L^* 値は色に関係なく明るさ(明度)だけを表し、 $L=0$ (黒)から $L=100$ (白)までの値を取っており、値が大きいほど白く明るいことを意味する。 a^* は赤から緑への軸であり、 $+a^*$ は赤方向を $-a^*$ は緑方向を表し、 b^* は黄から青への軸であり、 $+b^*$ は黄方向を $-b^*$ は青方向を表している。

[0026] 本発明のスパッタリングターゲットの比抵抗値は $30\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 以下であることが好ましく、さらに $10\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 以下であることが好ましく、特に $5\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 以下であることが好ましい。比抵抗を $30\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 以下とすることにより、DCスパッタリングが可能となり、得られる薄膜トランジスタのTFET特性の均一性及びTFET特性の再現性を向上させることができる。

尚、スパッタリングターゲットの比抵抗値は、四探針法（JIS R 1637）に基づき測定したバルク抵抗を意味する。

[0027] また、本発明のスパッタリングターゲットの相対密度は90%以上であることが好ましく、さらに95%以上であることが好ましく、特に98%以上であることが好ましい。相対密度で90%未満の場合、成膜中にターゲットが割れたり、成膜速度が遅くなるおそれがある。

尚、相対密度はターゲットの密度の実測値を理論密度で除して求める。

[0028] 本発明では、本発明の効果を損ねない範囲において、上述したIn、Zn及び元素X以外の他の金属元素を含有していてもよい。しかしながら、本発明においては、酸化物焼結体に含有される金属元素は、実質的にIn、Zn及び元素Xのみ、又はIn、Zn及び元素Xのみであってもよい。本発明において「実質的」とは、スパッタリングターゲットとしての効果が上記In、Zn及び元素Xに起因すること、又はスパッタリングターゲットの金属元素の95重量%以上100重量%以下（好ましくは98重量%以上100重量%以下）がIn、Zn及び元素Xであることを意味する。上記のように、本発明のスパッタリングターゲットに含有される金属元素は、実質的にIn、Zn及び元素Xからなっており、本発明の効果を損なわない範囲で他に不純物を含んでいてもよい。

[0029] 本発明のスパッタリングターゲットは、原料粉末を混合、成形、焼結することにより製造できる。

[0030] 混合工程は特に制限されず、原料粉末を1度に又は2回以上に分けて混合粉砕して行うことができる。原料粉末、混合粉砕については後述する通りである。

[0031] 混合工程は、下記の工程A～工程Cで行うことが好ましい。

工程A：酸化インジウム粉と元素Xの酸化物を混合粉砕する。

工程B：前記工程Aで得た混合粉を700～1200℃の温度で熱処理する。

工程C：前記工程Bで得た混合粉に酸化亜鉛粉を加えて混合粉砕する。

[0032] 上記工程Aでは、酸化インジウム粉と元素Xの酸化物を混合粉砕する。これにより、添加元素Xを In_2O_3 の周りに均一分散させ、酸化インジウムと添加元素の反応率を向上することができる。

原料である酸化インジウム粉は、特に限定はなく、工業的に市販されているものが使用できるが、高純度、例えば、4N（0.9999）以上であることが好ましい。また、酸化物だけでなく、塩化インジウム、硝酸インジウム、酢酸インジウム等のインジウム塩を用いても構わない。

元素Xの酸化物としては、例えば、 MgO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Sc_2O_3 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 等が挙げられる。

[0033] 混合粉砕手段については、例えば、ボールミル、ビーズミル、ジェットミル又は超音波装置等の公知の装置が使用できる。

粉砕時間等の条件は、適宜調整すればよいが、湿式ボールミルを使用した場合は、6～100時間程度が好ましい。

6時間未満での混合時間では、酸化インジウム粉と元素Xの酸化物の均一分散が不十分となる場合があるためである。一方、混合時間が、100時間を超えた場合には、製造時間がかかり過ぎコストが高くなるため、実用上採用できない。

酸化インジウム粉と元素Xの酸化物を混合して粉砕する場合、粉砕後の混合物の平均粒径は、通常10 μm 以下、好ましくは3 μm 以下、特に好ましくは1 μm 以下とすることが好ましい。混合粉の平均粒径が大きすぎると、酸化インジウム粉と元素Xの酸化物の反応率が低下し、絶縁性物質の凝集体が形成され易くなる。

尚、混合物の粉碎後の平均粒径は、J I S R 1 6 2 9に記載の方法によって測定した体積平均粒径を意味する。

[0034] 上記工程Bでは、工程Aで得た混合粉を700～1200℃の温度で熱処理する。混合粉を700～1200℃で熱処理することで、元素Xが In_2O_3 のInサイトに固溶限界まで置換し、添加元素の凝集を抑制することができる。

熱処理温度は、好ましくは800～1100℃であり、さらに好ましくは900～1000℃である。尚、熱処理には通常の焼成炉等を使用できる。

熱処理時間は、1～100時間程度であり、好ましくは、3～50時間である。

700℃未満又は1時間未満の熱処理条件では、酸化インジウム粉と元素Xの酸化物の反応が不十分となる場合があるためである。一方、熱処理条件が、1200℃を超える場合又は100時間を超える場合には、粒子の粗大化が起こる場合があり、次工程の混合粉碎で十分に均一混合できないおそれがある。

熱処理雰囲気は、酸化雰囲気であれば特に限定されるものではない。例えば、大気雰囲気でもよく、より好ましくは酸素ガス雰囲気又は酸素ガス加圧下である。

熱処理後、必要な場合は処理物を分級や粉碎をしてもよい。粉碎手段は特に制限なく、各種ミル等、公知の手段を使用できる。

[0035] 上記工程Cでは、工程Bで得た熱処理粉に酸化亜鉛粉を加えて混合粉碎する。これにより、原料粉を焼結する時における元素Xの凝集を抑制でき、ターゲットの色ムラを低減することができる。

原料である酸化亜鉛粉は、特に限定はなく、工業的に市販されているものが使用できるが、高純度、例えば、4N（0.9999）以上であることが好ましい。また塩化亜鉛、硝酸亜鉛等の亜鉛塩を用いても構わない。

[0036] 本発明では、上記工程Bにて元素Xを酸化インジウム粉に固溶させることにより、元素Xからなる酸化物粉同士が接触する確率を低減させる。これに

より、ターゲットにおいて元素Xを主成分とする凝集体の発生を低減している。

尚、工程Aにおいて酸化亜鉛ではなく、酸化インジウム粉を選択した理由は、元素XがIn系化合物に固溶し易く、また、酸化亜鉛は昇華性であるため、原料の仕込み値と熱処理物において原子組成が変化するおそれがあるためである。

[0037] 上記の混合工程、好ましくは工程A～工程Cで調製した原料を、公知の方法により成形し、焼結することにより酸化物焼結体とする。

成形工程では、例えば、上記工程Cで得た混合粉を加圧成形して成形体とする。この工程により、製品の形状（例えば、ターゲットとして好適な形状）に成形する。

成形処理としては、例えば、金型成形、鋳込み成形、射出成形等が挙げられるが、焼結密度の高い焼結体（ターゲット）を得るためには、冷間静水圧（CIP）等で成形するのが好ましい。

尚、成形処理に際しては、ポリビニルアルコールやメチルセルロース、ポリワックス、オレイン酸等の成形助剤を用いてもよい。

[0038] 焼結工程は、上記成形工程で得られた成形体を焼成する工程である。

焼結条件としては、酸素ガス雰囲気又は酸素ガス加圧下に、通常、1200～1550℃において、通常30分～360時間、好ましくは8～180時間、より好ましくは12～96時間焼結する。焼結温度が1200℃未満であると、ターゲットの密度が上がり難くなったり、焼結に時間がかかり過ぎるおそれがある。一方、1550℃を超えると成分の気化により、組成がずれたり、炉を傷めたりするおそれがある。

燃焼時間が30分未満であると、ターゲットの密度が上がり難く、360時間より長いと、製造時間がかかり過ぎコストが高くなるため、実用上採用できない。前記範囲内であると相対密度を向上させ、バルク抵抗を下げることができる。

[0039] 焼成時の昇温速度は、通常8℃/分以下、好ましくは4℃/分以下、より

好ましくは $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下、さらに好ましくは $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下である。 $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下であるとクラックが発生しにくい。

また、焼成時の降温速度は、通常 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下、好ましくは $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下、より好ましくは $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下、さらに好ましくは $0.8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下、特に好ましくは $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下である。 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下であるとクラックが発生しにくい。

尚、昇温や降温は段階的に温度を変化させてもよい。

[0040] 酸化物焼結体を必要に応じて所望の形状に加工することによりスパッタリングターゲットが得られる。

加工は、上記の酸化物焼結体をスパッタリング装置への装着に適した形状に切削加工し、また、バックングプレート等の装着用治具を取り付けるために行う。酸化物焼結体をスパッタリングターゲットとするには、焼結体を、例えば、平面研削盤で研削して表面粗さ (R_a) を $5\mu\text{m}$ 以下とする。さらに、スパッタリングターゲットのスパッタ面に鏡面加工を施して、平均表面粗さ R_a が 1000 オングストローム以下としてもよい。平均表面粗さが小さいほどスパッタ成膜初期に発生するパーティクルを低減することができ好ましい。

研削は、 0.1mm 以上行うことが好ましく、 0.3mm 以上行うことがより好ましく、 0.5mm 以上がさらに好ましく、 1mm 以上行うことが特に好ましい。 0.1mm 以上研削することで、亜鉛等の成分が気化することなどで発生する表面付近の組成ずれした部位を取り除くことができる。

[0041] 得られたスパッタリングターゲットをバックングプレートへボンディングする。ターゲットの厚みは通常 $2\sim 20\text{mm}$ 、好ましくは $3\sim 12\text{mm}$ 、特に好ましくは $4\sim 10\text{mm}$ である。また、複数のターゲットを1つのバックングプレートに取り付け、実質1つのターゲットとしてもよい。

[0042] 本発明のスパッタリングターゲットを用いて、基板等の対象物にスパッタすることにより、本発明の酸化物薄膜を成膜することができる。本発明のスパッタリングターゲットを用いることで、成膜時における酸素濃度を抑える

ことができ、成膜速度及び生産性を向上できる。

例えば、スパッタ時における酸素濃度は、通常10～100%程度であるが、本発明の場合、1～5%程度にすることができる。

[0043] 本発明の酸化物薄膜は、透明電極、薄膜トランジスタの半導体層、酸化物薄膜層等に使用できる。なかでも、薄膜トランジスタの半導体層として好適に使用できる。

実施例

[0044] 以下、本発明の実施例を基に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されない。

[0045] 実施例 1

(1) 原料の調製

原料として、酸化インジウム（アジア物性材料社製、平均粒径：1 μm 以下、純度：4 N相当）、及び酸化ハフニウム（和光純薬工業社製、平均粒径：1 μm 以下、純度：4 N相当）を使用した。これらを、In元素とHf元素の合計に対するIn元素の原子比 $[\text{In} / (\text{In} + \text{Hf})]$ が0.88となるように混合した。混合物を湿式ボールミルに供給し、12時間混合粉砕した。

得られた混合スラリーを取り出し、濾過、乾燥した。この乾燥粉を焼成炉に装入し、大気雰囲気下、1000℃で5時間熱処理した。

以上により、In元素とHf元素を含有する混合粉を得た。

この混合粉に、酸化亜鉛（高純度化学社製、平均粒径：1 μm 以下、純度：4 N相当）を、原子比 $[\text{In} / (\text{In} + \text{Zn})]$ が0.37となるように混合した。混合粉を湿式ボールミルに供給し、24時間混合粉砕して、原料微粉末のスラリーを得た。このスラリーを、濾過、乾燥及び造粒した。

[0046] (2) スパッタリングターゲットの製造

上記(1)で得た造粒物をプレス成形し、さらに、2000 kgf/cm²の圧力をかけて冷間静水圧プレスで成形した。

成形物を焼成炉に装入し、大気圧、酸素ガス流入条件で、1400℃、1

2時間の条件で焼成し、焼結体を得た。尚、室温から400℃までは昇温速度を0.5℃/分とし、400～1400℃までは1℃/分とした。一方、降温速度は1℃/分とした。

得られた焼結体の側辺をダイヤモンドカッターで切断後、上下面を平面研削盤で研削して、直径2インチ、厚さ5mm、表面粗さ(Ra)0.5μm以下のスパッタリングターゲットを作製した。

[0047] 得られたスパッタリングターゲットについて、元素組成比、バルク抵抗値($m\Omega cm$)、相対密度、X線回折(XRD)における最大ピーク強度比 $[I_x/I_{(In_2O_3)}]$ 、元素Xと酸素からなる酸化物の平均結晶粒径、色差 ΔE^* 、異常放電、及び成膜時の必要酸素分圧を以下の方法で評価した。

結果を表1に示す。

[0048] (A) 元素組成比(原子比)

誘導プラズマ発光分析装置(ICP-AES)により測定した。

(B) スパッタリングターゲットのバルク抵抗値

抵抗率計(三菱化学(株)製、ロレスタ)を使用し四探針法(JIS R 1637)に基づき、焼結体の任意の10箇所についてバルク抵抗を測定し、その平均値を焼結体のバルク抵抗値とした。

(C) 相対密度

原料粉の密度から計算した理論密度と、アルキメデス法で測定した焼結体の密度から、下記計算式にて算出した。

相対密度 = (アルキメデス法で測定した密度) ÷ (理論密度) × 100 (%)

(D) X線回折測定

下記の装置・条件で測定した。

装置: (株)リガク製Ultima-III

X線: Cu-K α 線(波長1.5406Å、グラファイトモノクロメータにて単色化)

2 θ - θ 反射法、連続スキャン(1.0°/分)

サンプリング間隔：0.02°

スリット DS、SS：2/3°、RS：0.6mm

尚、実施例1で得たスパッタリングターゲットのX線チャートを図1に示す。

[0049] (E) 平均結晶粒径

焼結体を樹脂に包埋し、その表面を粒径0.05μmのアルミナ粒子で研磨した後、X線マイクロアナライザー（EPMA）であるJXA-8621MX（日本電子社製）を用いて研磨面を1000倍に拡大し、焼結体表面の100μm×100μm四方を任意の3箇所測定し、それぞれの枠内で観察される添加元素Xと酸素からなる結晶粒子の最大径を測定した。この結晶粒子の最大径を平均結晶粒径とした。

[0050] (F) 色差ΔE*

研削後（焼き上がり面を除去した後）の焼結体表面部及び表面から平面研削盤で2mm研削した部分を、分光測色計NR11A（日本電色工業製）を用いて測定し、CIE1976空間で評価した。尚、基準値は、下記式に従い測定値の平均値とした。

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

式中、 $\Delta L^* = (L^*_{\text{表面}} - L^*_{\text{研削後}})^2$ であり $\Delta a^* = (a^*_{\text{表面}} - a^*_{\text{研削後}})^2$ であり、 $\Delta b^* = (b^*_{\text{表面}} - b^*_{\text{研削後}})^2$ である。L*は明度、a*とb*は色度座標を表す。「表面」は焼き上がり面を除去した後のターゲット表面部、「研削後」は表面から平面研削盤で2mm研削した部分それぞれについての値であることを意味する。

[0051] (G) 異常放電

スパッタリングターゲットをDCマグネトロンスパッタリング装置に装着し、 $O_2 \times 100 / (Ar + O_2) = 3\%$ の条件下で、96時間連続してスパッタリングした際の異常放電の有無を観察した。

尚、DC放電ができるか否かについて、できるものには「可能」、できないものには「不可」とした。

異常放電が1度も確認されなかった場合を「○」、確認された場合を「×」とした。また、DC放電ができなかったものについては「－」とした。

[0052] (H) 必要酸素分圧

作製したスパッタリングターゲットをDCマグネトロンスパッタリング装置に装着し、以下の方法でトップコンタクトボトムゲート型のTFETを作製した。そして、チャネル層を形成する際の酸素分圧 ($O_2 / (Ar + O_2)$) について評価した。また、DC放電ができなかったものについては「－」とした。

[0053] (1) TFETの作製

基板は、熱酸化膜付n型高ドーブシリコン基板を用いた。基板をゲート電極、熱酸化膜 (100 nm) をゲート絶縁膜とした。

シリコン基板にチャネル層形成用のマスクを装着した後、DCスパッタ法によりスパッタリングターゲットを使用し、Arガス及び O_2 ガスを導入し、膜厚50 nmの非晶質膜を成膜した。

次に、ソース電極及びドレイン電極形成用のマスクを装着し、RFスパッタ法によりAuを成膜して、ソース電極及びドレイン電極を形成した。

その後、大気中300℃で60分間熱処理し、チャネル長が200 μm で、チャネル幅が1000 μm のTFETを得た。

[0054] (2) 必要酸素分圧の測定

チャネル層成膜時の酸素分圧 ($O_2 / (Ar + O_2)$) を振り、TFET特性が $V_{th} \geq -0.5 V$ かつ移動度 (電界効果移動度 (μ)) $\geq 5 cm^2 / Vs$ となるために最も少ない酸素分圧を必要酸素分圧とした。

尚、TFET特性は半導体パラメーターアナライザー (ケースレー4200) を用い、室温、遮光環境下で、窒素を噴きかけながら、ドレイン電圧 $V_{ds} = 5 V$ 及びゲート電圧 $V_{gs} = -20 \sim 20 V$ の条件で評価した。

[0055] 実施例2～25

原料の調製において、原料の配合及び元素Xの酸化物を表1～表3に示すように変更した他は、実施例1と同様にしてスパッタリングターゲットを作

製し、評価した。結果を表 1～表 3 に示す。

尚、使用した元素 X の酸化物は、いずれも和光純薬工業社製である。

[0056] 実施例 26～29

酸化インジウム及び酸化亜鉛及び元素 X の酸化物を表 3 に示すような配合で秤量し、これらを遊星ボールミルで 6 時間混合し、原料微粉末のスラリーを得た。このスラリーを、濾過、乾燥及び造粒して原料を調製した。

実施例 1 と同様にしてスパッタリングターゲットを作製し、評価した。結果を表 3 に示す。

[0057] 比較例 1～3

(1) 原料の調製

酸化インジウム及び酸化亜鉛の配合を表 4 に示すようにし、これらを混合した。この混合物を湿式ボールミルに供給し、12 時間混合粉碎して、原料微粉末のスラリーを得た。このスラリーを、濾過、乾燥及び造粒した。

[0058] (2) スパッタリングターゲットの製造

実施例 1 と同様にして、スパッタリングターゲットを作製し、評価した。結果を表 4 に示す。

[0059] 比較例 4～8

原料の調製において、原料の配合及び元素 X の酸化物を表 4 に示すように変更した他は、実施例 1 と同様にしてスパッタリングターゲットを作製し、評価した。結果を表 4 に示す。

[0060] 比較例 9

(1) 原料の調製

原料として、実施例 1 と同じ酸化インジウム、酸化亜鉛及び実施例 11 と同じ酸化スカンジウムを使用した。これらを、原子比 $[In / (In + Sc)]$ が 0.60、原子比 $[Zn / (In + Zn)]$ が 0.18 となるように混合した。この混合物を湿式ボールミルに供給し、12 時間混合粉碎して、原料微粉末のスラリーを得た。このスラリーを、濾過、乾燥及び造粒した。

[0061] (2) スパッタリングターゲットの製造

実施例 1 と同様にして、スパッタリングターゲットを作製し、評価した。
結果を表 4 に示す。

[0062] 比較例 10 ～ 18

原料の調製において、原料の配合を表 4 又は表 5 に示すように変更した他
は、比較例 9 と同様にしてスパッタリングターゲットを作製し、評価した。
結果を表 4 又は表 5 に示す。

[0063]

[表1]

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
元素Xの酸化物		HfO ₂	HfO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	HfO ₂	Al ₂ O ₃
原料の組成比 (原子比)	In/(In+X)	0.88	0.91	0.88	0.74	0.92	0.82	0.92	0.92	0.92	0.82
	In/(In+Zn)	0.37	0.53	0.37	0.43	0.58	0.82	0.58	0.58	0.58	0.82
	Zn/(In+Zn)	0.63	0.47	0.63	0.57	0.42	0.18	0.42	0.42	0.42	0.18
原料の調製法		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
ターゲットの組成比 (原子比)	In/(In+X)	0.88	0.91	0.88	0.74	0.92	0.82	0.92	0.92	0.92	0.82
	In/(In+Zn)	0.37	0.53	0.37	0.43	0.58	0.82	0.58	0.58	0.58	0.82
	Zn/(In+Zn)	0.63	0.47	0.63	0.57	0.42	0.18	0.42	0.42	0.42	0.18
ターゲットの評価	バルク抵抗値 (mΩ cm)	4	4	2	3	8	12	5	10	7	3
	相対密度 (%)	98	99	95	94	96	93	97	95	94	96
	強度比 I _x /I(In ₂ O ₃)	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満
	平均結晶粒子 (μ m)	8	2	3	1 未満	5	3	4	1 未満	2	1 未満
	色差/E*	0.6	0.9	1.5	1.8	1.9	1.5	2.1	0.6	0.8	1.2
	DC 放電	可能	可能	可能	可能	可能	可能	可能	可能	可能	可能
	異常放電	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
必要酸素分圧 (%)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

原料の調製法A: 酸化インジウムと元素Xの酸化物を熱処理し、その後、酸化亜鉛を添加する方法

[表2]

	実施例									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
元素Xの酸化物	Sc ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	TiO ₂	Y ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃
原料の組成比 (原子比)	In/(In+X)	0.88	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.93
	In/(In+Zn)	0.78	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.41
	Zn/(In+Zn)	0.22	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.59
原料の調製法	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
ターゲットの組成比 (原子比)	In/(In+X)	0.88	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.93
	In/(In+Zn)	0.78	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.41
	Zn/(In+Zn)	0.22	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.59
ターゲットの評価	バルク抵抗値 (mΩcm)	15	10	8	9	12	7	6	11	14
	相対密度 (%)	96	98	95	96	97	95	94	98	99
	強度比 I _x /I(In ₂ O ₃)	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満
	平均結晶粒子 (μm)	6	3	4	4	3	6	4	1 未満	6
	色差ΔE*	1.3	0.6	1.6	1.2	0.9	1.4	0.8	2.1	0.5
	DC 放電	可能	可能	可能	可能	可能	可能	可能	可能	可能
	異常放電	○	○	○	○	○	○	○	○	○
必要酸素分圧 (%)		3	3	3	3	3	3	3	3	3

原料の調製法A: 酸化インジウムと元素Xの酸化物を熱処理し、その後、酸化亜鉛を添加する方法

[表3]

		実施例									
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	
元素Xの酸化物		SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	MgO	MgO	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
原料の組成比 (原子比)	In／(In+X)	0.88	0.92	0.82	0.88	0.92	0.83	0.75	0.88	0.91	
	In／(In+Zn)	0.37	0.58	0.82	0.37	0.58	0.56	0.75	0.78	0.53	
	Zn／(In+Zn)	0.63	0.42	0.18	0.63	0.42	0.44	0.25	0.22	0.47	
原料の調製法		A	A	A	A	A	B	B	B	B	
ターゲットの組成比 (原子比)	In／(In+X)	0.88	0.92	0.82	0.88	0.92	0.83	0.75	0.88	0.91	
	In／(In+Zn)	0.37	0.58	0.82	0.37	0.58	0.56	0.75	0.78	0.53	
	Zn／(In+Zn)	0.63	0.42	0.18	0.63	0.42	0.44	0.25	0.22	0.47	
ターゲットの評価	バルク抵抗値(mΩcm)	10	6	11	8	7	11	4	19	4	
	相対密度(%)	95	98	96	96	98	93	90	92	95	
	強度比 I _x /I(In ₂ O ₃)	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満	0.1 未満	
	平均結晶粒子(μm)	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満	
	色差ΔE*	2.6	1.5	0.7	1.5	1.2	2.6	2.5	2.5	2.3	
	DC 放電	可能	可能	可能	可能	可能	可能	可能	可能	可能	
	異常放電	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
必要酸素分圧 (%)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	

原料の調製法A: 酸化インジウムと元素Xの酸化物を熱処理し、その後、酸化亜鉛を添加する方法

原料の調製法B: 酸化インジウム、元素Xの酸化物及び酸化亜鉛を同時に処理する方法

[0066] [表4]

	比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
元素Xの酸化物	-	-	-	HfO ₂	ZrO ₂	Sc ₂ O ₃	TiO ₂	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
原料の組成比 (原子比)	In/(In+X)	-	-	0.50	0.51	0.50	0.49	0.49	0.51	0.50
	In/(In+Zn)	0.37	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.49	0.50	0.51
	Zn/(In+Zn)	0.63	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.51	0.50	0.49
原料の調製法	-	-	-	A	A	A	A	A	B	B
ターゲットの組成比 (原子比)	In/(In+X)	-	-	0.50	0.51	0.50	0.49	0.49	0.51	0.50
	In/(In+Zn)	0.37	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.49	0.50	0.51
	Zn/(In+Zn)	0.63	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.51	0.50	0.49
ターゲットの評価	バルク抵抗値 (mΩ cm)	3	4	3	2500	3200	4200	3200	1800	4200
	相対密度 (%)	97	96	95	85	88	90	81	81	78
	強度比 I _x /I(In ₂ O ₃)	-	-	-	0.2	0.1	0.1 未満	0.2	0.2	0.4
	平均結晶粒子 (μ m)	-	-	-	36	28	1 未満	37	32	29
	色差/E*	0.7	0.9	1.2	3.9	3.1	2.4	2.9	3.1	3.9
	DC 放電	可能	可能	可能	不可	不可	不可	不可	不可	不可
	異常放電	○	○	○	-	-	-	-	-	-
	必要酸素分圧 (%)	50	80	100	-	-	-	-	-	-

原料の調製法A: 酸化インジウムと元素Xの酸化物を熱処理し、その後、酸化亜鉛を添加する方法

原料の調製法B: 酸化インジウム、元素Xの酸化物及び酸化亜鉛を同時に処理する方法

[0067]

[表5]

	比較例							
	11	12	13	14	15	16	17	18
元素Xの酸化物	Sm ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	SiO ₂	MgO	HfO ₂	ZrO ₂	Sc ₂ O ₃
原料の組成比 (原子比)	In/(In+X)	0.48	0.50	0.52	0.51	0.52	0.63	0.66
	In/(In+Zn)	0.48	0.49	0.52	0.50	0.52	0.49	0.51
	Zn/(In+Zn)	0.52	0.51	0.48	0.50	0.48	0.50	0.49
原料の調製法	B	B	B	B	B	B	B	B
ターゲットの組成比 (原子比)	In/(In+X)	0.48	0.50	0.52	0.51	0.52	0.67	0.60
	In/(In+Zn)	0.48	0.49	0.52	0.50	0.52	0.49	0.51
	Zn/(In+Zn)	0.52	0.51	0.48	0.50	0.48	0.50	0.49
ターゲットの評価	バルク抵抗値(mΩcm)	5600	1200	2000	3300	4200	580	480
	相対密度(%)	83	84	82	82	81	88	90
	強度比 Ix/I(In ₂ O ₃)	0.3	0.1未満	0.3	0.1未満	0.1未満	0.2	0.2
	平均結晶粒子(μm)	33	1未満	38	1未満	1未満	15	18
	色差ΔE*	1.8	2.6	4.1	2.8	3.7	1.6	1.8
	DC 放電	不可	不可	不可	不可	不可	可能	可能
	異常放電	-	-	-	-	-	×	×
必要酸素分圧 (%)		-	-	-	-	-	3	3

原料の調製法B: 酸化インジウム、元素Xの酸化物及び酸化亜鉛を同時に処理する方法

産業上の利用可能性

[0068] 本発明のスパッタリングターゲットは、酸化物半導体や透明導電膜等の酸化物薄膜作製、特に、薄膜トランジスタ用の酸化物薄膜の形成に好適である。また、本発明の酸化物薄膜は、透明電極、薄膜トランジスタの半導体層、酸化物薄膜層等に使用できる。

[0069] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

この明細書に記載の文献の内容を全てここに援用する。

請求の範囲

- [請求項1] インジウム元素（I n）、及び亜鉛元素（Z n）と、
 下記のX群から選択される1以上の元素Xを含有する酸化物からなり、
 各元素の原子比が下記式（1）及び（2）を満たすスパッタリングターゲット。
 X群：M g, S i, A l, S c, T i, Y, Z r, H f, T a, L a, N d, S m

$$0.30 \leq I n / (I n + Z n) \leq 0.90 \quad (1)$$

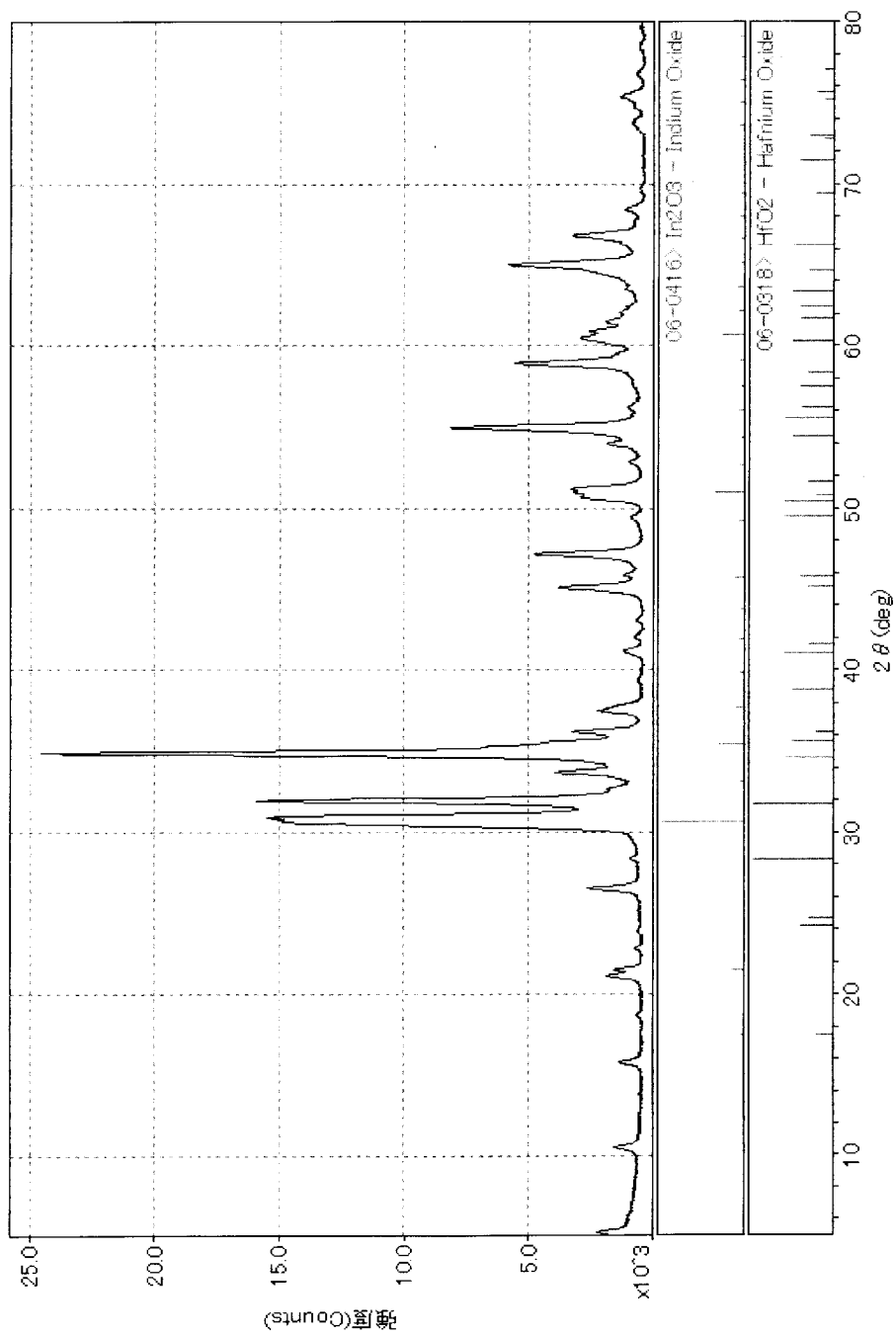
$$0.70 \leq I n / (I n + X) \leq 0.99 \quad (2)$$
 （式中、I n, Z n及びXはそれぞれ、スパッタリングターゲットにおける各元素の原子比を示す。）
- [請求項2] スパッタリングターゲットに含まれるI n₂O₃で表されるビックスバイト構造化合物の、X線回折（X R D）における最大ピーク強度（I_(I n₂O₃)）と、前記元素Xと酸素からなる化合物の最大ピーク強度（I_x）が、下記式（3）を満たす請求項1に記載のスパッタリングターゲット。

$$I_x / I_{(I n_2 O_3)} \leq 0.15 \quad (3)$$
- [請求項3] 前記元素Xと酸素からなる化合物の平均結晶粒径が10 μm以下である請求項1又は2に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項4] 前記スパッタリングターゲットにおいて、焼き上がり面を除去した後のターゲット表面部と該表面部から平面研削盤で2 mm研削した部分とのC I E 1 9 7 6空間で測定されるL* a* b*色差（ΔE*）が3.0以下である請求項1～3のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項5] 比抵抗が30 mΩ cm以下、相対密度が90%以上である請求項1～4のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項6] 元素XがZ rである請求項1～5のいずれかに記載のスパッタリン

グターゲット。

- [請求項7] 酸化インジウム粉と元素Xの酸化物を混合、粉砕する工程Aと、
前記工程Aで得た混合粉を700～1200℃の温度で熱処理する
工程Bと、
前記工程Bで得た熱処理粉に酸化亜鉛粉を加えて混合粉砕する工程
Cと、
を含む請求項1～6のいずれかに記載のスputタリングターゲットの
製造方法。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれかに記載のスputタリングターゲットを用い
て作製した酸化物薄膜。
- [請求項9] 請求項8に記載の酸化物薄膜を用いた薄膜トランジスタ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/003007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/34(2006.01)i, C04B35/00(2006.01)i, C04B35/622(2006.01)i,
H01L21/203(2006.01)i, H01L21/285(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i,
H01L21/363(2006.01)i, H01L29/786(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, C04B35/00, C04B35/622, H01L21/203, H01L21/285,
H01L21/336, H01L21/363, H01L29/786

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/081885 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 02 July 2009 (02.07.2009), claim 9; paragraphs [0020] to [0036], [0050] to [0052], [0092] & US 2010/0276688 A1 & CN 101911303 A & KR 10-2010-0094535 A & TW 200943552 A	1, 3-6, 8, 9
X	WO 2010/032432 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 25 March 2010 (25.03.2010), claims; paragraphs [0038] to [0040], [0069] to [0070]; table 5; fig. 10 & TW 201024435 A	1, 2, 5, 8, 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
04 July, 2012 (04.07.12)

Date of mailing of the international search report
17 July, 2012 (17.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/003007

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-307269 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 04 November 2005 (04.11.2005), claims; examples; fig. 1, 2 & WO 2005/103320 A1 & KR 10-2007-0006854 A & CN 101124348 A	1, 2, 5, 8
X	JP 2000-048966 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 18 February 2000 (18.02.2000), paragraph [0047] (Family: none)	1, 8
X	JP 09-152940 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 10 June 1997 (10.06.1997), paragraphs [0026], [0035] to [0038] (Family: none)	1, 8
A	WO 2010/067571 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 17 June 2010 (17.06.2010), paragraphs [0018], [0021] to [0078], [0117] to [0141]; tables 1 to 3 & CN 102245531 A & TW 201029952 A & KR 10-2011-0095311 A	1-9
A	WO 2010/058533 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 27 May 2010 (27.05.2010), paragraphs [0051] to [0062] & CN 102216237 A & TW 201026630 A & KR 10-2011-0092277 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C14/34(2006.01)i, C04B35/00(2006.01)i, C04B35/622(2006.01)i, H01L21/203(2006.01)i, H01L21/285(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L21/363(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C14/00-14/58, C04B35/00, C04B35/622, H01L21/203, H01L21/285, H01L21/336, H01L21/363, H01L29/786

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2009/081885 A1 (出光興産株式会社) 2009.07.02, [請求項 9], [0020]-[0036], [0050]-[0052], [0092] & US 2010/0276688 A1 & CN 101911303 A & KR 10-2010-0094535 A & TW 200943552 A	1, 3-6, 8, 9
X	WO 2010/032432 A1 (出光興産株式会社) 2010.03.25, [特許請求の範囲], [0038]-[0040], [0069]-[0070], [表 5], [図 10] & TW 201024435 A	1, 2, 5, 8, 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

0 4 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉田 直裕

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

4 G

3 0 2 8

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	JP 2005-307269 A (出光興産株式会社) 2005.11.04, [特許請求の範囲], 実施例, [図 1], [図 2] & WO 2005/103320 A1 & KR 10-2007-0006854 A & CN 101124348 A	1, 2, 5, 8
X	JP 2000-048966 A (出光興産株式会社) 2000.02.18, [0047] (ファミリーなし)	1, 8
X	JP 09-152940 A (出光興産株式会社) 1997.06.10, [0026], [0035]-[0038] (ファミリーなし)	1, 8
A	WO 2010/067571 A1 (出光興産株式会社) 2010.06.17, [0018], [0021]-[0078], [0117]-[0141], [表 1]-[表 3] & CN 102245531 A & TW 201029952 A & KR 10-2011-0095311 A	1-9
A	WO 2010/058533 A1 (出光興産株式会社) 2010.05.27, [0051]-[0062] & CN 102216237 A & TW 201026630 A & KR 10-2011-0092277 A	1-9