

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7600520号
(P7600520)

(45)発行日 令和6年12月17日(2024.12.17)

(24)登録日 令和6年12月9日(2024.12.9)

(51)国際特許分類		F I		
C 0 4 B	35/58 (2006.01)	C 0 4 B	35/58	
C 2 3 C	14/34 (2006.01)	C 2 3 C	14/34	A
C 2 3 C	14/06 (2006.01)	C 2 3 C	14/06	A
C 0 4 B	35/645(2006.01)	C 0 4 B	35/645	
H 0 1 L	21/203(2006.01)	H 0 1 L	21/203	S
請求項の数 12 (全14頁)				
(21)出願番号 特願2019-184361(P2019-184361)		(73)特許権者 000003300		
(22)出願日 令和1年10月7日(2019.10.7)		東ソー株式会社		
(65)公開番号 特開2020-83749(P2020-83749A)		山口県周南市開成町4 5 6 0 番地		
(43)公開日 令和2年6月4日(2020.6.4)		(72)発明者 召田 雅実		
審査請求日 令和4年9月15日(2022.9.15)		神奈川県綾瀬市早川2 7 4 3 番地1 東		
(31)優先権主張番号 特願2018-213668(P2018-213668)		ソー株式会社 東京研究センター内		
(32)優先日 平成30年11月14日(2018.11.14)		(72)発明者 倉持 豪人		
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)		神奈川県綾瀬市早川2 7 4 3 番地1 東		
		ソー株式会社 東京研究センター内		
		(72)発明者 土田 裕也		
		神奈川県綾瀬市早川2 7 4 3 番地1 東		
		ソー株式会社 東京研究センター内		
		審査官 今井 淳一		
				最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒化ガリウム系焼結体及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ホウ素、アルミニウム、インジウムからなる群から選ばれる1種以上の13族元素の含有量が0.001atm%以上25atm%以下であり、酸素含有量が1atm%以下であり、密度が3.0g/cm³以上5.4g/cm³以下であって、なおかつ、焼結体の平均粒子径が1μm以上150μm以下である窒化ガリウム系焼結体。

【請求項2】

酸素含有量が0.3atm%未満であることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系焼結体。

【請求項3】

Si、Ge、Sn、Pb、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、の元素の合計不純物量を10wtppm未満含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の窒化ガリウム系焼結体。

【請求項4】

Mg、Siの合計不純物量を5wtppm未満含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の窒化ガリウム系焼結体。

【請求項5】

Si不純物量を1wtppm未満含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の窒化ガリウム系焼結体。

【請求項6】

焼結体の X 線回折ピークにてガリウム金属に起因するピークの最大値が窒化ガリウムピークの最大値の 10 % 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の窒化ガリウム系焼結体。

【請求項 7】

抗折強度が 50 MPa 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の窒化ガリウム系焼結体。

【請求項 8】

ホットプレス法による窒化ガリウム系焼結体の製造方法であって、酸素含有量 1 at m % 以下の窒化ガリウム粉末及びホウ素、アルミニウム、インジウムからなる群から選ばれる 1 種以上の 13 族元素粉末を原料とし、ホットプレスの雰囲気は真空下であり、ホットプレス型の加圧方向に垂直な方向の線熱膨張率と原料の線膨張率の差が 15 % 以内であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の窒化ガリウム系焼結体の製造方法。

10

【請求項 9】

円板を得るホットプレス型であって、スリーブの分割数が 3 分割以上であることを特徴とする請求項 8 に記載の窒化ガリウム系焼結体の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の窒化ガリウム系焼結体を用いることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項 11】

ターゲット部材とボンディング層の間にタングステンを含む層が存在しないことを特徴とする請求項 10 に記載のスパッタリングターゲット。

20

【請求項 12】

請求項 10 又は 11 に記載のスパッタリングターゲットを用いることを特徴とする窒化ガリウム系薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

窒化ガリウムは、青色発光ダイオード (LED) の発光層や青色レーザーダイオード (LD) の原料として注目され、近年では薄膜や基板の形態にて白色 LED や青色 LD などの様々な用途に用いられており、また将来的にはパワーデバイスなどの用途の材料としても注目されている。現在、窒化ガリウム薄膜は有機金属化学気相成長 (MOCVD) 法によって製造されることが一般的である。MOCVD 法は、キャリアガスに原料の蒸気を含ませて基板表面に運搬し、加熱された基板との反応で原料を分解させることにより、結晶を成長させる方法である。

30

【0002】

MOCVD 法以外の薄膜の作製法としてスパッタリング法が挙げられる。このスパッタリング法は陰極に設置したターゲットに Ar イオンなどの正イオンを物理的に衝突させ、その衝突エネルギーでターゲットを構成する材料を放出させて、対面に設置した基板上にターゲット材料とほぼ同組成の膜を堆積する方法であり、直流スパッタリング法 (DC スパッタリング法) と高周波スパッタリング法 (RF スパッタリング法) がある。

40

【0003】

これまで、スパッタリング法にて窒化ガリウム薄膜を成膜する方法として、金属ガリウムターゲットが用いられてきた (例えば、特許文献 1 参照)。しかし、金属ガリウムターゲットを用いる場合には、金属ガリウムの融点が約 29.8 °C であることから、スパッタ時に溶解するため、結晶性や透過性といった特性を高度に安定化させた窒化ガリウム膜を得ることが困難であり、それを防止するために高価な冷却装置を取り付け、さらに低パワーで成膜する手法が提案されているが、生産性が低下するとともに膜中への酸素の取り込みも多くなりやすいという課題があった。

【0004】

また、高密度窒化ガリウム焼結体も提案されているが (例えば、特許文献 2 参照)、こ

50

の実施例によると、58 Kbar (5.8 GPa) という非常に高圧条件下では緻密化しており、このような圧力をかける装置は非常に高価な装置であり、大型焼結体を作製することができない。そのため、スパッタリング法に用いるスパッタリングターゲット自体が非常に高価となり、かつ大型化が困難なことから均質性に劣る膜となりやすいという課題を有していた。

【0005】

また、含有酸素量を低減する方法として、酸素を含有する窒化ガリウム焼結体を窒化処理する事で酸素量を低減する方法が提案されている（例えば、特許文献3参照）。しかし、一定以上の酸素量を低減すると焼結体に割れが生じることがあるという問題があった。

【0006】

また、直流スパッタリング法を用いる場合、スパッタリングターゲットの抵抗率が低いことが求められる。その方法として、窒化ガリウム成形物に金属ガリウムを浸透させることでスパッタリングターゲットの抵抗率を低減する方法が提案されている（例えば、特許文献4参照）。しかし、この手法では、抵抗は低減するがボンディング中やスパッタ中において金属ガリウムが析出することで、インジウムなどのハンダ材と反応し窒化ガリウム成形物が剥離し、放電が安定に行えないという問題があった。その対策として、タングステンの薄膜を裏打ちすることで、金属ガリウムの析出を抑制する方法が提案されているが（例えば、特許文献5参照）、ターゲット作製工程が増え、煩雑になることや、高価なタングステン材料という特殊な材料を用いる必要があるといった課題があった。

【0007】

また、近年大型のシリコン基板上への窒化ガリウムの成膜の検討が進んでおり、今後更なる大型スパッタリングターゲットが必要されるが、現在そうしたターゲットは存在しなかった。

【0008】

また、窒化ガリウム系のLEDでは、青色だけでなく、緑色、赤色も求められており、そのためにはアルミニウムやインジウムを含有することが求められるが、そのようなスパッタリングターゲットはこれまで得られてこなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特開平11-172424号公報

【文献】特開2005-508822号公報

【文献】特開2012-144424号公報

【文献】特開2014-159368号公報

【文献】特開2014-91851号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、高強度で割れの無いアルミニウムなどの13族元素を含有する窒化ガリウム系焼結体及びそれを用いたスパッタリングターゲットを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

このような背景に鑑み、本発明者らは鋭意検討を重ねた。その結果、酸素含有量の少ない窒化ガリウム粉末を、適切な保持時間と熱膨張率が窒化ガリウム焼結に即したホットプレス型を用いて処理を行うことにより、低酸素量で高密度、大型窒化ガリウム系焼結体を作製できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち、本発明の態様は以下の通りである。

(1) ホウ素、アルミニウム、インジウムからなる群から選ばれる1種以上の13族元素の含有量が0.001atm%以上25atm%以下であり、酸素含有量が1atm%以

10

20

30

40

50

下である窒化ガリウム系焼結体。

(2) 酸素含有量が 0.3 atm% 未満であることを特徴とする (1) に記載の窒化ガリウム系焼結体。

(3) Si、Ge、Sn、Pb、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、の元素の合計不純物量を 10 wt ppm 未満含有することを特徴とする (1) 又は (2) に記載の窒化ガリウム系焼結体。

(4) Mg、Si の合計不純物量を 5 wt ppm 未満含有することを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載の窒化ガリウム系焼結体。

(5) Si 不純物量を 1 wt ppm 未満含有することを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかに記載の窒化ガリウム系焼結体。

10

(6) 密度が 3.0 g/cm^3 以上 5.4 g/cm^3 以下であることを特徴とする (1) ~ (5) のいずれかに記載の窒化ガリウム系焼結体。

(7) 焼結体の X 線回折ピークにてガリウム金属に起因するピークの最大値が窒化ガリウムピークの最大値の 10% 以下であることを特徴とする (1) ~ (6) のいずれかに記載の窒化ガリウム系焼結体。

(8) 焼結体の平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以上 $150 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする (1) ~ (7) のいずれかに記載の窒化ガリウム系焼結体。

(9) ホットプレス法による窒化ガリウム系焼結体の製造方法であって、酸素含有量 1 atm% 以下の窒化ガリウム粉末及びホウ素、アルミニウム、インジウムからなる群から選ばれる 1 種以上の 13 族元素を原料とし、ホットプレス型の加圧方向に垂直な方向の線熱膨張率と原料の線膨張率の差が 15% 以内であることを特徴とする (1) ~ (8) のいずれかに記載の窒化ガリウム系焼結体の製造方法。

20

(10) 円板を得るホットプレス型であって、スリーブの分割数が 3 分割以上であることを特徴とする (9) に記載の窒化ガリウム系焼結体の製造方法。

(11) (1) ~ (8) のいずれかに記載の窒化ガリウム系焼結体を用いることを特徴とするスパッタリングターゲット。

(12) ターゲット部材とボンディング層の間にタングステンを含む層が存在しないことを特徴とする (11) に記載のスパッタリングターゲット。

(13) (11) 又は (12) に記載のスパッタリングターゲットを用いることを特徴とする窒化ガリウム系薄膜の製造方法。

30

【0013】

本発明の窒化ガリウム系焼結体は、B、Al、In からなる群から選ばれる 1 種以上の 13 族元素全体の含有量が 0.001 atm% 以上 25 atm% 以下であることを特徴とし、0.01 atm% 以上 25 atm% 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 0.1 atm% 以上 25 atm% 以下である。そうした B、Al、In を含有した窒化ガリウム系焼結体を得ることで、スパッタリングターゲット化し成膜後窒化ガリウム系薄膜が緑色もしくは赤色 LED 用薄膜やパワーデバイス用薄膜として利用することが可能となる。

【0014】

本発明の窒化ガリウム系焼結体は、面積が 150 cm^2 以上であることが好ましく、 175 cm^2 以上であることがさらに好ましく、特に好ましくは 200 cm^2 以上である。大面積の窒化ガリウム系焼結体を得ることで、成膜できる基板の大きさも大きくすることが可能となる。

40

【0015】

また、酸素含有量が 1 atm% 以下であることを特徴とし、0.5 atm% 以下が好ましく、より好ましくは 0.3 atm% 未満であり、さらに好ましくは 0.2 atm% 以下であり、さらに好ましくは 0.1 atm% 以下である。窒化ガリウム系焼結体中の酸素含有量を低減することで、スパッタリングターゲットとして利用した場合、成膜時に不純物としての酸素の混入を低減し、より高い結晶性の膜を得ることが可能となる。

【0016】

ここで、atm% とは at% と同義であり、含有する全元素の原子数に対する特定の元

50

素の原子数の比で表される。例えば、酸素を含有する窒化ガリウムにおいて、ガリウムと窒素と酸素が $w t \%$ で各含有されている場合、酸素含有量 ($a t m \%$) は、

酸素含有量 ($a t m \%$) = (酸素含有量 ($w t \%$) / 酸素原子量) / ((ガリウム含有量 ($w t \%$) / ガリウム原子量) + (窒素含有量 ($w t \%$) / 窒素原子量) + (酸素含有量 ($w t \%$) / 酸素原子量))

となる。

【0017】

本発明の窒化ガリウム系焼結体は、 p 型、 n 型半導体へ制御することを可能とするためには、窒化ガリウム系焼結体中に $S i$ 、 $G e$ 、 $S n$ 、 $P b$ 、 $B e$ 、 $M g$ 、 $C a$ 、 $S r$ 、 $B a$ 、 $Z n$ 、 $C d$ 、の元素の合計不純物量を $10 w t p p m$ 未満含有することが好ましく、
5 $w t p p m$ 以下含有することがさらに好ましく、3 $w t p p m$ 以下含有することが特に好ましい。

10

【0018】

その不純物の中でも活性化率が高い $M g$ と $S i$ の合計量については合計で 5 $w t p p m$ 以下含有することが好ましく、更に 2 $w t p p m$ 以下含有することが好ましく、特に 1 $w t p p m$ 含有することが好ましい。さらに $S i$ 不純物量は 1 $w t p p m$ 以下含有することが好ましい。

【0019】

本発明の窒化ガリウム系焼結体は、抗折強度が 50 $M P a$ 以上であることが好ましく、更に好ましくは 60 $M P a$ 以上、更に好ましくは 70 $M P a$ 以上である。そのような強度を持つことで、大きな面積の焼結体であっても割れを生じることなく作製することが可能であり、また、スパッタリングターゲットとした場合においても、接着工程で焼結体にかかる応力に耐えることも可能となる。

20

【0020】

本発明の窒化ガリウム系焼結体は、密度が 3.0 $g / c m^3$ 以上 5.4 $g / c m^3$ 以下であることが好ましく、更に好ましくは 3.5 $g / c m^3$ 以上 5.4 $g / c m^3$ 以下、特に好ましくは 4.0 $g / c m^3$ 以上 5.4 $g / c m^3$ 以下である。ここで述べている窒化ガリウム系焼結体の密度は、開気孔も含めた密度を指す。そのような窒化ガリウム系焼結体はスパッタリングターゲットとして用いることができる。

【0021】

本発明の窒化ガリウム系焼結体は、平均粒子径 ($D 50$) が 1 μm 以上 150 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは 5 μm 以上 100 μm 以下であり、特に好ましくは 9 μm 以上 80 μm 以下である。そのような粒子径とすることで、より酸素量が少なく、なおかつ高強度である窒化ガリウム系焼結体を得ることが可能となる。ここでの平均粒子径 ($D 50$) は、走査型電子顕微鏡などで観察した一次粒子の面積における 50% 粒子径を指す。

30

【0022】

また、焼結体中に金属ガリウムが少ないことが好ましい。特に X 線回折ピークにてガリウム金属に起因するピークの最大値が窒化ガリウムピークの最大値の 10% 以下であることが好ましく、更に好ましくは 5% 以下であり、さらに好ましくは 1% 以下である。金属ガリウムが焼結体中に存在すると、含有する B 、 $A l$ 、 $I n$ からなる群から選ばれる 1 種以上の 13 族元素と合金化し、融点が低下するため液状化し、焼結体が保形できない、もしくは割れを生じる。また、スパッタリングターゲットとした際もスパッタ中に $G a - (B, A l, I n)$ 合金が析出し、安定的な成膜が難しくなる。

40

【0023】

次に、本発明の窒化ガリウム系焼結体の製造方法について説明する。

【0024】

窒化ガリウム系焼結体中にクラックを発生させずに低酸素な大型焼結体を得るためには、窒化ガリウム系焼結体にいかに応力を与えずに焼成させることが必要である。

【0025】

50

すなわち、本発明の窒化ガリウム系焼結体の製造方法は、ホットプレス法による窒化ガリウム系焼結体の製造方法であって、酸素含有量 1 a t m % 以下の窒化ガリウム粉末及びホウ素、アルミニウム、インジウムからなる群から選ばれる 1 種以上の 1 3 族元素粉末を原料とし、ホットプレス型の加圧方向に垂直の方向の線熱膨張率と原料の線膨張率の差が 1 5 % 以内である事の特徴とする。

【 0 0 2 6 】

以下に、本発明の窒化ガリウム系焼結体の製造方法について更に詳細に説明する。

【 0 0 2 7 】

まず、原料となる窒化ガリウム粉末は、その酸素含有量が 1 a t m % 以下であることを必要とする。更に好ましくは 0 . 5 a t m % 未満であり、更に好ましくは 0 . 3 a t m % 未満、更に好ましくは 0 . 2 a t m % 以下、更に好ましくは 0 . 1 a t m % 以下である。酸素を低減させるためには、表面の酸化を抑制する必要があるために、粉末の比表面積は小さい方が好ましく、より好ましくは $0 . 0 1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $1 . 5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、さらに好ましくは $0 . 0 1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $0 . 8 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満である。 $0 . 0 1 \text{ m}^2 / \text{g}$ よりも比表面積が小さい場合、結晶粒子が大きすぎるため、粒子同士の接着力が弱く、最終的に焼成する際に保形することが困難であり、更には、一般的に焼結性が低下するため、焼成が困難となる。

【 0 0 2 8 】

また、スパッタリングターゲットとして十分な強度を持った窒化ガリウム系焼結体を得るために、原料である窒化ガリウム粉末の軽装かさ密度は $1 . 0 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上 $3 . 0 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満であることが好ましく、より好ましくは $1 . 4 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上 $3 . 0 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満である。なお、軽装かさ密度とは、一定の容積を有する容器に振動などの負荷を与えずに粉末を充填し、充填した粉末の容量を容器の体積で除して求められる値である。 $3 . 0 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上に軽装かさ密度が高いと、粉末を構成する顆粒の強度が高くなりすぎ、成型、焼成の際に顆粒がつぶれずに残るため窒化ガリウム系焼結体の強度が著しく低下する。

【 0 0 2 9 】

また、原料として用いる窒化ガリウム粉末の平均粒子径 (D 5 0) は $1 \mu \text{m}$ 以上 $1 5 0 \mu \text{m}$ 以下であることが好ましい。更には $5 \mu \text{m}$ 以上 $1 0 0 \mu \text{m}$ 以下であることが好ましく、更に好ましくは $9 \mu \text{m}$ 以上 $8 0 \mu \text{m}$ 以下である。そうした粉末を利用することで、高強度と低酸素化を両立した窒化ガリウム系焼結体を作製することが可能となる。特に窒化ガリウムにおいては焼結開始温度と分解温度が近く、焼結温度域が狭く、焼結時に大きく粒成長することがないため、焼結前の一次粒子の分布が窒化ガリウム系焼結体に大きな影響を与える。なお、一次粒子の粒子径は S E M により観察された最小単位の粒子の直径を指し、平均粒子径は直径法により測定し、少なくとも 1 0 0 以上の粒子について測定した上で、5 0 % 粒径での数値を指す。ここで平均粒子径を測定する粒子は窒化ガリウム粒子について測定する。この範囲にある粉末を用いた成型物の場合、従来よりも粒子径が大きく付着力が小さくなるため、浸漬できる程度に開気孔が存在すると粒子同士の結合力が比較的弱いために、G a の浸漬を行った場合、浸漬時に発生する応力や、加熱及びスパッタリングによって生じる熱膨張率差によって割れが生じてしまう。

【 0 0 3 0 】

なお、スパッタリング膜の高い結晶性を得ることや、元素を添加することにより半導体特性の変化が起きるため、原料となる窒化ガリウム粉末は不純物を極力含まないものを用いる事が好ましい。ただし、p 型、n 型半導体とするには、窒化ガリウム粉末に、不純物元素としては、S i 、G e 、S n 、P b 、B e 、M g 、C a 、S r 、B a 、Z n 、C d 、の元素の合計不純物量が 1 0 w t p p m 未満含有することが好ましく、5 w t p p m 以下含有することがさらに好ましく、特に 3 w t p p m 以下含有することが好ましい。

【 0 0 3 1 】

その不純物の中でも活性化率が高い M g と S i の合計量については合計で 5 w t p p m 以下含有することが好ましく、更に 2 w t p p m 以下含有することが好ましく、特に 1 w

10

20

30

40

50

t p p m含有することが好ましい。さらにS i不純物量は1 w t p p m以下含有することが好ましい。

【0032】

含有させるホウ素、アルミニウム、インジウムについても同様に不純物は極力含まないものを用いることが好ましい。その純度は金属不純物に関し、99 w t %以上であることが好ましく、更に好ましくは99.9 w t %以上である。

【0033】

含有させる、ホウ素、アルミニウム、インジウムの形態は特に限定はなく、酸素を極力含有しないこと、他の金属元素が含まれないことが好ましいため、金属ホウ素、窒化ホウ素、金属アルミニウム、窒化アルミニウム、金属インジウム、窒化インジウムであることが好ましい。更に好ましくは金属アルミニウム、窒化アルミニウム、金属インジウム、窒化インジウムである。原料に含有される酸素量は3 a t m %以下であることが好ましく、更に好ましくは1.5 a t m %以下であり、更に好ましくは1 a t m %以下である。そうすることで酸素量を抑制した窒化ガリウム系焼結体を得ることが可能となる。

【0034】

焼成方法は、ホットプレス法を用いる。ホットプレス法は粉末を加圧しながら温度を与えることで焼結を進める方法であり、加熱時に一軸加圧を行なうことで焼成時の拡散を補助し、拡散係数が低く、焼結しにくい材料を焼結できるようにする焼成法である。

【0035】

ホットプレス型の加圧方向に垂直の方向の線熱膨張率が投入する原料の熱膨張率との熱膨張率差が15%以内である事が好ましく、更に好ましくは10%以内、更に好ましくは5%以内である。更に好ましくは、原料の熱膨張率に対し、+1%以下-5%以上である。ここでのホットプレス型の線熱膨張率は、図1のモールドについての値とする。窒化ガリウム系焼結体を作製する場合は、 $5.0 \times 10^{-6} / K$ 以上 $7.0 \times 10^{-6} / K$ 以下であることが好ましい。更に好ましくは $5.0 \times 10^{-6} / K$ 以上 $6.0 \times 10^{-6} / K$ 以下である。その範囲の熱膨張率の材料を利用することで窒化ガリウムの線熱膨張率と近くなり、大型化した際にかかる応力を低減することが可能となる。小型の場合は線熱膨張率が異なっても寸法差が小さいため焼結が可能であったが、微細クラックが内包し強度低下の要因となっていた。150 c m²以上となると、熱膨張差による寸法の違いが大きくなり焼成時に応力がかかり割れが生じる。具体的には $5.0 \times 10^{-6} / K$ 以下では、所定の温度で加圧焼結し、降温時に窒化ガリウム系焼結体の収縮よりもホットプレス型の収縮が小さいために大きな引張応力が発生し、窒化ガリウム系焼結体に割れが生じる、逆に $7.0 \times 10^{-6} / K$ 以上の場合、同じく降温時に窒化ガリウム系焼結体の収縮よりもホットプレス型の収縮が大きく、外部からの圧縮応力が発生し、同じく窒化ガリウム系焼結体にクラックの発生による強度低下や割れが生じる。

【0036】

ホットプレス型の例を図1に示し、この図におけるダイス、上パンチ、下パンチ、スリーブの材質は同一のものが好ましい。材質を同一とすることで加熱時の体積変化が同様となり、熱膨張、収縮時の応力を低減することが可能となる。

【0037】

焼成温度は1060 以上1200 未満とする。窒化ガリウムの焼結を進ませるために1060 以上が必要であり、窒化ガリウムの窒素及び金属ガリウムへの分解を一定量に抑えるために1200 未満にしなければならない。また、窒化ガリウム系焼結体の密度を向上させるために焼成時の圧力を30 M P a以上100 M p a以下とすることが好ましく、さらに好ましくは40 M P a以上90 M P a以下である。

【0038】

焼成温度は利用する粉末の粒子径に依存し、粒子径が大きいほど高い温度をかけることが可能となる。

【0039】

焼成時の保持時間は15分以上1時間未満が好ましい。15分未満ではガリウムの部分

10

20

30

40

50

分解により密度が向上しても粒子同士の固着は進行しない。1時間より長く焼成すると、分解が進行することで含有しているホウ素、アルミニウム、インジウムと合金化し融点が低下することで、密度が向上しても強度を維持することができない。この範囲で焼成することで、焼結を進行しつつ、分解を抑制することが可能となり、これまでよりも高い強度の窒化ガリウム系焼結体を得ることができる。

【0040】

ホットプレスでの雰囲気は真空下で行う。加熱開始時における真空度は10Pa以下とし、 1×10^{-1} Pa以下が好ましく、 5×10^{-2} Paがより好ましく、 1×10^{-2} Pa以下であることが特に好ましい。これにより雰囲気から混入する、酸素や、水などの酸素元素を低減し、焼成時の酸化を抑制することが可能となる。

10

【0041】

また、真空下で焼結する場合、1060 付近より徐々に窒化ガリウム粉末の分解が進行するが、真空下で焼結することで、分解生成する金属ガリウムの一部が分解ガスである窒素と共に窒化ガリウム系焼結体から外部へ排出される。このため、ホットプレス型において、ダイスと上パンチのクリアランスが0.2mm以上ある事が好ましい。または、粉末と上下パンチとの間にカーボンフェルト等密度の低い材料を用いることが好ましい。

【0042】

ホットプレス型には分割型のスリーブが含まれることが好ましい。更に好ましくはスリーブの分割数は3以上であることが好ましく、4以上であることがさらに好ましい。最大の分割数は6以下であることが好ましい。スリーブをこのように分割することで窒化ガリウム系焼結体を取り出すことが容易となり、割れ、欠けを防止することが可能となる。

20

【0043】

また、ホットプレス型に吸着する酸素を低減するためには、焼成する前に一度空焼きをすることが好ましい。そうすることでホットプレス装置や型に吸着した水分を焼成前に低減することが可能になる。

【0044】

得る窒化ガリウム系焼結体は円板形状であることが好ましい。円板形状であることで熱膨張収縮が円周方向で均一となり、窒化ガリウム系焼結体にかかる応力を抑制することが可能となる。

【0045】

得られた窒化ガリウム系焼結体は、スパッタリングターゲット等の用途に応じて所定の寸法に加工してもよい。加工方法は特に限定されないが、平面研削法、ロータリー研削法または円筒研削法等を用いることができる。

30

【0046】

窒化ガリウム系焼結体は、必要に応じて平板状または円筒状の支持体にハンダ材等の接着剤により固定（ボンディング）し、スパッタリングターゲットとしても良い。スパッタリングターゲットは、ターゲット部材とボンディング層の間にタングステンを含む層が存在しないことが好ましい。高価な金属タングステンをターゲットを用いないことでコストを低減し、タングステンの成膜工程が不要になるため、生産性が向上する。

【0047】

また、本発明のスパッタリングターゲットは、ボンディング層としてスズ系ハンダ材またはインジウム系のハンダ材、亜鉛系のハンダ材を用いることが好ましい。その中でも特に導電性、熱伝導性が高く、かつ柔らかく変形しやすいインジウムハンダが好ましい。

40

【0048】

また、本発明のスパッタリングターゲットは、支持体として熱伝導率が高く強度が高いことからCu、SUSまたはTiなどの金属が好ましい。支持体の形状は平板形状の成形物には平板形状の支持体を用い、円筒形状の成形物には円筒形状の支持体を用いることが好ましい。

【0049】

次に、本発明のスパッタリングターゲットの製造方法について説明する。

50

【 0 0 5 0 】

本発明のスパッタリングターゲットは、窒化ガリウム系焼結体をボンディング層を介して支持体に接合することにより製造する。ボンディング層にはスズ系ハンダ材、インジウム系のハンダ材、亜鉛系のハンダ材等を用いることができ、インジウム系のハンダ材を使用する場合は、窒化ガリウム系焼結体へのインジウム濡れ性を改善するために、窒化ガリウム系焼結体とハンダ材の間に、濡れ性を改善する層を形成しても良い。その層の材質は安価なもので且つインジウムへの濡れ性が高いことが好ましく、例えばニッケル系やクロム系を用いるのが好ましい。この層はハンダ材との界面全体に渡り、均一に形成されていることが好ましい。このようなバリア層の形成方法は、特に限定はなく、スパッタリングや蒸着、塗布などを用いられる。

10

【発明の効果】

【 0 0 5 1 】

本発明の窒化ガリウム系焼結体は、各色のLED薄膜用スパッタリングターゲットとして用いるのに好適である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 2 】

【図1】実施例比較例で用いホットプレス型

【図2】実施例で用いた4分割スリーブ

【実施例】

【 0 0 5 3 】

20

以下、実施例をもって説明するが、これに限定されるものではない。

(軽装かさ密度)

パウダーテスターPT-N型(ホソカワミクロン製)を用いて測定を行った。

(窒化ガリウム系焼結体の密度)

窒化ガリウム系焼結体の密度は、JIS R 1634におけるかさ密度測定の方法に準じて行なった。

(酸素含有量)

酸素含有量は、酸素・窒素分析装置(LECO製)により測定した。

(平均粒子径(D50)の測定)

平均粒子径(D50)の測定は、SEMでの観察像から直径法にて少なくとも3視野以上について測定し、100以上の粒子を測定した上で50%粒径を平均粒子径とした。測定対象は窒化ガリウム粉末、窒化ガリウム焼結体中の窒化ガリウム粒子のみとした。

30

(抗折強度)

焼結体の抗折強度は適切な寸法に加工し、JIS R 1601に則って測定を行った。

(不純物分析)

ガス成分以外の不純物はGDS(グロー放電質量分析法)を用いて分析した。

(結晶相の確認、強度比の測定方法)

通常の測定は一般的な粉末X線回折装置(装置名:Ultima III、リガク社製)を用いた。XRD測定の条件は以下のとおりである。

【 0 0 5 4 】

40

線源 : Cu K α 線($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)

測定モード : $2\theta / \theta$ スキャン

測定間隔 : 0.01°

発散スリット : 0.5 deg

散乱スリット : 0.5 deg

受光スリット : 0.3 mm

計測時間 : 1.0 秒

測定範囲 : $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$

XRDパターンの同定分析には、XRD解析ソフトウェア(商品名:JADE7、MID社製)を用いた。六方晶はJCPDS No. 00-050-0792を参考として窒化

50

ガリウム結晶相を確認し、金属ガリウムは例えば J C P D S N o . 0 0 - 0 0 5 - 0 6 0 1 を参考として最も高いピーク同士の比を確認した。

ピーク強度比 (%) = 金属ガリウム最大ピーク強度 / 窒化ガリウム最大ピーク強度

(実施例 1 ~ 6)

表 1 に示される割合で元素を添加した窒化ガリウム粉末を実施例 1 は 6 0 0 g、実施例 2 ~ 6 は 1 2 0 g 用いて表 2 のダイスの熱膨張率を持つカーボン製の金型に投入しホットプレスに投入した。昇温開始前の到達真空度は表 2 に示された条件にて焼成を開始し、温度は 2 0 0 / h にて昇温し、最終的に表 2 の温度まで増加させ、その際の加圧条件は最高温度保持の際に表 2 の圧力まで上昇させ、温度並びに圧力の保持時間 2 時間にてホットプレス処理を行った。約 5 0 まで降温し、金型を取り出し、焼結体の回収を行なった。得られた窒化ガリウム系焼結体の面積、X 線ピーク強度比、密度、酸素含有量、抗折強度及び平均粒子径 (D 5 0) の結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 5 】

また、実施例 1 の不純物量の結果を表 4 に示す。

【 0 0 5 6 】

(比較例 1 ~ 3)

表 1 に示す窒化ガリウム粉末を用いて、表 2 の条件とした以外は実施例 2 と同様の条件でホットプレス処理を行ったところ、得られた窒化ガリウム系焼結体の面積、X 線ピーク強度比、密度、酸素含有量、抗折強度及び平均粒子径 (D 5 0) の結果は表 3 のようになった。比較例 1 では焼結体を得られず面積を測定することができなかった。

【 0 0 5 7 】

【表 1】

実施例	窒化ガリウム			添加物			
	酸素含有量	軽装かさ密度	平均粒子径 (D50)	元素	添加量	化合物	酸素含有量
	atm%	g/cm ³	μm		atm%		atm%
実施例1	0.5	1.2	2.3	Al	0.0016	AlN	1.1
実施例2	0.28	1.4	29	Al	0.028	AlN	1.1
実施例3	0.5	1.2	2.3	Al	24.7	AlN	1.1
実施例4	0.5	1.2	2.3	In	0.003	In	<0.1
実施例5	0.5	1.2	2.3	B	0.14	B	<0.1
実施例6	0.5	1.2	2.3	Al	10	AlN	1.1
比較例1	0.5	1.2	2.3	Al	20	Al	<0.1
比較例2	0.5	1.2	2.3	Al	20	Al ₂ O ₃	60
比較例3	0.5	1.2	2.3	In	15	In ₂ O ₃	60

【 0 0 5 8 】

10

20

30

40

50

【表 2】

実施例	ホットプレス型			ホットプレス条件				
	充填径	線熱膨張率	スリーブ分割数	到達真空度	焼成雰囲気	焼成温度	保持時間	圧力
	mmφ	10 ⁻⁶ /K	個	Pa		℃	分	MPa
実施例1	180	5.6	4	0.004	真空	1090	45	50
実施例2	78	5.6	4	0.004	真空	1110	45	50
実施例3	78	5.6	4	0.004	真空	1090	45	50
実施例4	78	5.6	4	0.004	真空	1090	30	50
実施例5	78	5.6	4	0.003	真空	1110	30	50
実施例6	78	5.6	4	0.003	真空	1090	45	50
比較例1	78	5.6	2	0.02	真空	1130	180	50
比較例2	78	5.6	2	0.005	真空	1100	60	50
比較例3	78	5.6	2	0.004	真空	1100	60	50

【 0 0 5 9 】

【表 3】

実施例	Al,In,Bの含有量			焼結体物性						
	Al	In	B	X線ピーク強度比	抗折強度	面積	平均粒子径(D50)	密度	酸素含有量	割れ
	atm%	atm%	atm%	%	MPa	cm ²	μm	g/cm ³	atm%	
実施例1	0.0016	－	－	0	60	252	2	4.2	0.3	無
実施例2	0.028	－	－	5	52	－	25	4.7	0.25	無
実施例3	24.5	－	－	0	－	－	2.1	3.6	0.92	無
実施例4	－	0.003	－	0	－	－	2.1	4.2	0.28	無
実施例5	－	－	0.15	2	－	－	1.8	4.8	0.4	無
実施例6	9.8	－	－	0	－	－	2	4	0.75	無
比較例1	－	－	－	－	－	－	－	－	－	有
比較例2	20	－	－	12	26	14	2.2	3.7	30	有
比較例3	－	15	－	15	－	12	2.2	4.3	21	有

【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

50

【表 4】

元素	単位	含有量
		実施例1
Si	wtppm	1.7
Ge	wtppm	< 0.01
Sn	wtppm	< 0.005
Pb	wtppm	< 0.005
Mg	wtppm	0.18
Ca	wtppm	1.2
Sr	wtppm	< 0.005
Ba	wtppm	< 0.005
Zn	wtppm	< 0.005
Cd	wtppm	< 0.005

10

【符号の説明】

【 0 0 6 1 】

- 1 スリーブ
- 2 ダイス
- 3 上パンチ
- 4 下パンチ

20

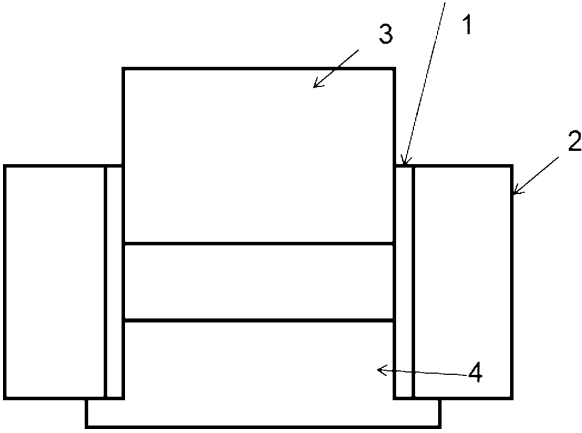
30

40

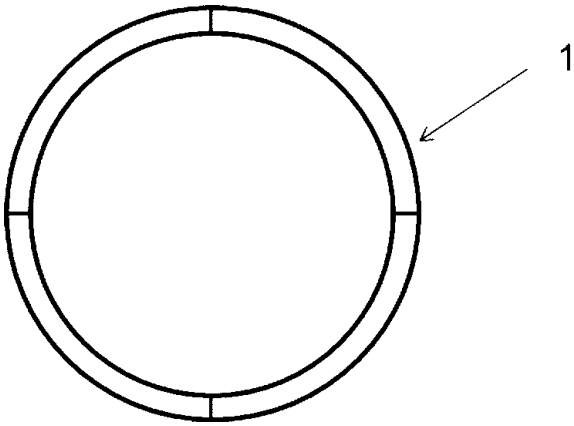
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 1 6 - 2 0 4 7 4 8 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 0 1 2 1 7 1 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 0 2 4 9 7 0 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 4 B 3 5 / 5 8
C 2 3 C 1 4 / 3 4
C 2 3 C 1 4 / 0 6
C 0 4 B 3 5 / 6 4 5
H 0 1 L 2 1 / 2 0 3