

(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



(10) 国際公開番号

WO 2012/017659 A1

(43) 国際公開日

2012年2月9日(09.02.2012)

PCT

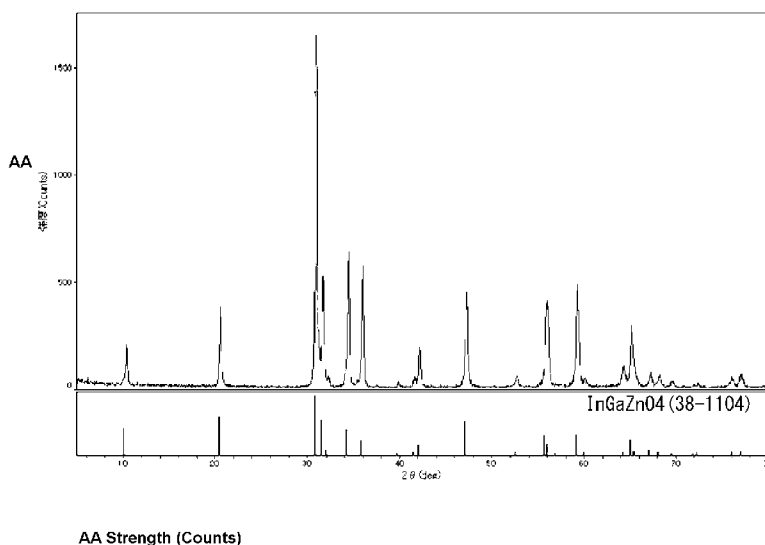
- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) C04B 35/453 (2006.01)
C04B 35/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/004417
- (22) 国際出願日: 2011年8月4日(04.08.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-176066 2010年8月5日(05.08.2010) JP
特願 2011-169789 2011年8月3日(03.08.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町1丁目3番2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): 齋藤 淳 (SAITO, Atsushi) [JP/JP]; 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 高岡 亮一(TAKAOKA, Ryoichi); 〒1710021 東京都豊島区西池袋5-4-7 池袋トーセイビル5階 高岡IP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, 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, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SPUTTERING TARGET, AND SPUTTERING TARGET

(54) 発明の名称: スパッタリングターゲットの製造方法およびスパッタリングターゲット

[図2]



(57) Abstract: Provided are a method for producing a highly-dense IGZO sputtering target and a sputtering target, wherein the production process can be simplified without causing metal to elute. The method involves a step for preparing a powder mixture by mixing In_2O_3 powder, Ga_2O_3 powder and ZnO powder, and a step for pressure sintering the aforementioned mixed powder, wherein: when the specific surface area of the In_2O_3 powder is represented by A (m^2/g), the specific surface area of the Ga_2O_3 powder is represented by B (m^2/g) and the specific surface area of the ZnO powder is represented by C (m^2/g), each specific surface area is set at $A \geq 10$, $B \geq 13$, $C \geq 5$, and within the range of $A/C \geq 2$ and $B/C \geq 2$; and the composition ratio of the metal components in the powder mixture is set at $\text{In}:\text{Ga}:\text{Zn}=1:1:X$ ($0.8 \leq X \leq 5$) at an atomic ratio.

(57) 要約: 【課題】金属の溶出がなく製造工程を簡素化でき、高密度なIGZOのスパッタリング

ターゲットが得られる製造方法およびスパッタリングターゲットを提供する。 In_2O_3 粉と Ga_2O_3 粉と ZnO 粉とを混合して混合粉末を作製する工程と、該混合粉末を加圧焼結する工程と、を有し、前記 In_2O_3 粉の比表面積をA (m^2/g)とし、前記 Ga_2O_3 粉の比表面積をB (m^2/g)とし、前記 ZnO 粉の比表面積をC (m^2/g)としたとき、各比表面積を、 $A \geq 10$ 、 $B \geq 13$ 、 $C \geq 5$ かつ $A/C \geq 2$ 、 $B/C \geq 2$ の範囲に設定し、前記混合粉末の金属成分組成比を原子比で、 $\text{In}:\text{Ga}:\text{Zn}=1:1:X$ ($0.8 \leq X \leq 5$)に設定する。

WO 2012/017659 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：

スパッタリングターゲットの製造方法およびスパッタリングターゲット 技術分野

[0001] 本発明は、IGZO膜を成膜するためのスパッタリングターゲットの製造方法およびスパッタリングターゲットに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、写真や動画の高画質化に伴い、光記録媒体等へ記録する際のデジタルデータが増大し、記録媒体の高容量化が求められ、既に、高記録容量の光記録媒体として二層記録方式により50GBの容量を有したBlu-ray Disc（登録商標）が販売されている。このBlu-ray Disc（登録商標）は、今後もさらなる高容量化が望まれており、記録層の多層化による高容量化の研究が盛んに行われている。

[0003] Blu-ray Disc（登録商標）を構成する誘電体保護膜用の材料としては、成膜速度が速く、405nmの波長の光に対して消衰係数の小さい材料が必要とされている。そのような材料としては、ZSSO（ZnS-SiO₂）やZSSOに導電性物質を添加したもの、ITO（SnO₂添加In₂O₃）、IZO（In₂O₃-ZnO）、AZO（Al₂O₃添加ZnO）、GZO（Ga₂O₃添加ZnO）等が知られている。

[0004] ZSSO系の材料は、金属膜の隣に成膜すると硫黄による金属の腐食が問題であった。そのため、金属膜とZSSO膜との間に、硫黄の移動を防ぐ界面層を設ける必要があった。また、ITO、IZO、AZO、GZOは、腐食の問題は無いが、いずれもスパッタリングターゲット作製に際して、混合、造粒、成形、焼成といった多数の工程が必要である。

[0005] 近年、ワイドバンドギャップを示す酸化物半導体としてIGZO（In₂O₃、Ga₂O₃、ZnOからなる複合酸化物）が着目されており、TFT（Thin film transistor）への応用が期待されている。このIGZOからなるスパッタ

リングターゲットは、直流マグネトロンスパッタが可能であり、高い成膜速度が期待される。また、そのバンドギャップの広さから、405 nmの波長の光に対しても消衰係数が小さく、高記録容量の光記録媒体を構成する膜としても期待される。このIGZOのスパッタリングターゲットの製造方法は、従来、例えば特許文献1～6に記載されているように、上述した他の材料同様に、混合、造粒、成形、焼成、又は混合、造粒、仮焼、粉碎、成形、焼成といった工程を必要としている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2008-280216号公報
特許文献2：特開2008-214697号公報
特許文献3：特開2007-223849号公報
特許文献4：特開2008-163442号公報
特許文献5：特開2008-163441号公報
特許文献6：特開2008-144246号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 上記従来の技術には、以下の課題が残されている。すなわち、上記従来のIGZOのスパッタリングターゲット作製法では、混合、造粒、成形、焼成、又は混合、造粒、仮焼、粉碎、成形、焼成といった多数の工程が必要であり、生産性が悪いことが問題であった。また、上記従来の製法で作製したIGZOのスパッタリングターゲットは、焼結による粒成長が大きく、高密度な焼結体の平均結晶粒径は10 μ m近くもあるため、ノジュールや異常放電の原因となり易い不都合もあった。一方、ホットプレス等の加圧焼結では成形の工程を省くことができるものの、IGZOは原料を1000℃以上の高温でホットプレスを行うと、ホットプレス中の還元作用により、スパッタリングターゲットの構成成分である金属Inや金属Gaが溶出してしまう問

題がある。また、 1000°C 未満では高い密度の焼結体を得られないという問題があった。

[0008] 本発明は、前述の課題に鑑みてなされたもので、金属の溶出がなく製造工程を簡素化でき、高密度なIGZOのスパッタリングターゲットが得られる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

[0009] 本発明者らは、IGZOのスパッタリングターゲットについて研究を進めたところ、予め原料である In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 ZnO の比表面積を調整することにより、高密度なIGZOのスパッタリングターゲットをホットプレス等の加圧焼結で作製可能なことを見出した。

[0010] したがって、本発明は、上記知見から得られたものであり、前記課題を解決するために以下の構成を採用した。すなわち、本発明のスパッタリングターゲットの製造方法は、 In_2O_3 粉と Ga_2O_3 粉と ZnO 粉とを混合して混合粉末を作製する工程と、該混合粉末を加圧焼結する工程と、を有し、前記 In_2O_3 粉の比表面積を A (m^2/g) とし、前記 Ga_2O_3 粉の比表面積を B (m^2/g) とし、前記 ZnO 粉の比表面積を C (m^2/g) としたとき、各比表面積を、 $10 \leq A \leq 30$ 、 $13 \leq B \leq 30$ 、 $C \geq 5$ かつ $A/C \geq 2$ 、 $B/C \geq 2$ の範囲に設定し、前記混合粉末の金属成分組成比を原子比で、 $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 1 : 1 : X$ ($0.8 \leq X \leq 5$) に設定することを特徴とする。

[0011] このスパッタリングターゲットの製造方法では、 In_2O_3 粉の比表面積を A とし、 Ga_2O_3 粉の比表面積を B とし、 ZnO 粉の比表面積を C としたとき、各比表面積を、 $10 \leq A \leq 30$ 、 $13 \leq B \leq 30$ 、 $C \geq 5$ かつ $A/C \geq 2$ 、 $B/C \geq 2$ の範囲に設定し、混合粉末の金属成分組成比を原子比で、 $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 1 : 1 : X$ ($0.8 \leq X \leq 5$) に設定することにより、CIP（冷間静水圧加圧）等の成形の必要が無く、工程を短縮可能であると共に、原料粉末の比表面積の制御によって金属の溶出がない高密度なスパッタリングターゲットを得ることができる。そして、本発明の製法によって得られ

たスパッタリングターゲットは、その比抵抗値が $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、かつ結晶粒径が従来製法に比べて非常に細かく、高い電力密度においても異常放電が少なく安定して直流マグネトロンスパッタを行うことができる。なお、 $A < 10$ 、 $B < 13$ 、 $C < 5$ の範囲では、粒子間に生じる空孔が大きく、焼結時に空孔を除くことが困難なためターゲットの密度が上がらず、 $30 < A$ 、 $30 < B$ の範囲では、一次粒子が小さすぎるため凝集を生じ易く粗大空孔やムラの原因となる。また、 $A/C < 2$ 、 $B/C < 2$ 、 $X < 0.8$ の範囲では、焼結の際、ターゲットから金属が溶出してしまう。 $5 < X$ の範囲では、得られる膜が誘電体保護膜として必要な特性を満たさなくなる。

- [0012] 本発明のスパッタリングターゲットは、上記本発明の製造方法により作製されたことを特徴とする。また、本発明のスパッタリングターゲットは、 In 、 Ga 及び Zn の複合酸化物を含有し、X線回折により前記複合酸化物に帰属する回折ピークが観察されると共に金属 In に帰属する回折ピークが観察されない焼結体からなり、比抵抗値が $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、焼結体の組織の平均粒径が、 $1 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。
- [0013] すなわち、これらのスパッタリングターゲットは、上記本発明の製造方法により作製されたものであって、 In 、 Ga 及び Zn の複合酸化物を含有し、X線回折により前記複合酸化物に帰属する回折ピークが観察されると共に金属 In に帰属する回折ピークが観察されない焼結体からなり、比抵抗値が $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、焼結体の組織の平均粒径が、 $1 \mu\text{m}$ 以下であるので、緻密な組織を有して高い成膜速度で安定したスパッタリングが可能であると共に、高記録容量の光記録媒体を構成する膜として良好なIGZO膜を成膜することができる。特に、従来の技術では作製が困難であった平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の組織を有しているので、異常放電をさらに低減することができる。なお、上記平均粒径としては、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。
- [0014] また、本発明のスパッタリングターゲットは、ビッカース硬度が、480以上であることを特徴とする。このスパッタリングターゲットでは、ビッカ

ース硬度が480以上であるので、スパッタリング時に発生するノジュールを効果的に抑制することができる。

発明の効果

- [0015] 本発明によれば、以下の効果を奏する。 すなわち、本発明に係るスパッタリングターゲットの製造方法によれば、各原料粉末の比表面積を上記条件に設定すると共に、成分組成比を、上記範囲に設定することにより、製造工程を短縮して生産性を向上させることができると共に、金属の溶出がない高密度なスパッタリングターゲットを得ることができる。 したがって、本発明の製造方法によって得られたスパッタリングターゲットを用いることで、直流マグネトロンスパッタにて高い成膜速度でIGZO膜を安定して成膜することができ、高記録容量の光記録媒体を構成する誘電体保護膜を作製するスパッタリングターゲットとして好適である。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]本発明に係るスパッタリングターゲットの製造方法の比較例において、作製したスパッタリングターゲットのX線回折(XRD)結果を示すグラフである。
- [図2]本発明に係るスパッタリングターゲットの製造方法の実施例において、作製したスパッタリングターゲットのX線回折(XRD)結果を示すグラフである。
- [図3]本発明に係るスパッタリングターゲットの製造方法の従来例において、作製したスパッタリングターゲットのX線回折(XRD)結果を示すグラフである。
- [図4]本発明に係るスパッタリングターゲットの製造方法の従来例において、作製したスパッタリングターゲットのX線回折(XRD)結果を示すグラフである。
- [図5]本発明に係るスパッタリングターゲットの製造方法の実施例において、作製したスパッタリングターゲットのX線回折(XRD)結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

- [0017] 以下、本発明のスパッタリングターゲットの製造方法の一実施形態を説明する。
- [0018] 本実施形態のスパッタリングターゲットの製造方法は、I G Z O膜をスパッタリングで成膜するために用いるスパッタリングターゲットを作製する方法であって、 In_2O_3 粉と Ga_2O_3 粉と ZnO 粉とを混合して混合粉末を作製する工程と、該混合粉末を加圧焼結する工程と、を有している。この本実施形態の製造方法では、上記 In_2O_3 粉の比表面積を A (m^2/g) とし、上記 Ga_2O_3 粉の比表面積を B (m^2/g) とし、上記 ZnO 粉の比表面積を C (m^2/g) としたとき、各比表面積を、 $10 \leq A \leq 30$, $13 \leq B \leq 30$, $C \geq 5$ かつ $A/C \geq 2$, $B/C \geq 2$ の範囲に設定し、さらに混合粉末の金属成分組成比を原子比で、 $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 1 : 1 : X$ ($0.8 \leq X \leq 5$) に設定する。
- [0019] 上記製法の一例について詳述すれば、例えば、まず酸化インジウム（化学式： In_2O_3 、純度：3 N、比表面積： $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、酸化ガリウム（化学式： Ga_2O_3 、純度：4 N、比表面積： $17 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、酸化亜鉛（化学式： ZnO 、純度：3 N、比表面積： $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ）の各原料粉末を、含有金属の比率が $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 1 : 1 : X$ ($0.8 \leq X \leq 5$)（原子比）になるように秤量する。なお、比表面積は、BET法により算出する。
- [0020] この秤量した原料粉末とその3倍量（重量比）のジルコニアボール（直径5 mm）とをポリ容器に入れ、ボールミル装置にて18時間湿式混合する。なお、この際の溶媒には、例えばアルコールを用いる。次に、得られた混合粉末を乾燥後、例えば目開き： $500 \mu\text{m}$ の篩にかけ、 $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ にて1～10時間、 $100 \sim 600 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ の圧力にて真空または不活性ガス雰囲気中でホットプレスし、スパッタリングターゲットとする。例えば、 $1000^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ にて3時間、 $350 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ の圧力で真空ホットプレスし、スパッタリングターゲットを得ることができる。

- [0021] このように作製したスパッタリングターゲットは、In、Ga及びZnの複合酸化物を含有し、X線回折により前記複合酸化物に帰属する回折ピークが観察されると共に金属Inに帰属する回折ピークが観察されない焼結体からなり、比抵抗値が $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、焼結体の組織の平均粒径が、 $1 \mu\text{m}$ 以下である。なお、組織の平均粒径は、EBSP（電子後方散乱回折像法）測定によって得られたImage Quality Mapの画像より、JISH H0501の切断法を用いて算出したものである。また、このスパッタリングターゲットは、ビッカース硬度（Hv）が480以上である。
- [0022] このように本実施形態のスパッタリングターゲットの製造方法では、 In_2O_3 粉の比表面積をAとし、 Ga_2O_3 粉の比表面積をBとし、 ZnO 粉の比表面積をCとしたとき、各比表面積を、 $A \geq 10$ 、 $B \geq 13$ 、 $C \geq 5$ かつ $A/C \geq 2$ 、 $B/C \geq 2$ の範囲に設定し、混合粉末の金属成分組成比を原子比で、 $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 1 : 1 : X$ （ $0.8 \leq X \leq 5$ ）に設定することにより、CIP（冷間静水圧加圧）等の成形の必要が無く、工程を短縮可能であると共に、原料粉末の比表面積の制御によって金属の溶出がない高密度なスパッタリングターゲットを得ることができる。そして、本実施形態の製法によって得られたスパッタリングターゲットは、その比抵抗値が $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、かつ結晶粒径が従来製法に比べて非常に細かく、高い電力密度においても異常放電が少なく安定して直流マグネトロンスパッタを行うことができる。
- [0023] すなわち、このスパッタリングターゲットでは、In、Ga及びZnの複合酸化物を含有し、X線回折により前記複合酸化物に帰属する回折ピークが観察されると共に金属Inに帰属する回折ピークが観察されない焼結体からなり、比抵抗値が $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、焼結体の組織の平均粒径が、 $1 \mu\text{m}$ 以下であるので、緻密な組織を有して高い成膜速度で安定したスパッタリングが可能であると共に、高記録容量の光記録媒体を構成する膜として良好なIGZO膜を成膜することができる。特に、従来は作製が困難であった平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の組織を有しているので、異常放電をさらに低減

することができる。また、このスパッタリングターゲットでは、ビッカース硬度が480以上であるので、スパッタリング時に発生するノジュールを効果的に抑制することができる。

実施例

- [0024] 上記本実施形態に基づいて実際に作製したスパッタリングターゲットの実施例について、評価を行った結果を説明する。なお、比較例として、上記本実施形態の原料粉末の比表面積の設定範囲から外れた条件でスパッタリングターゲットを作製すると共に、従来例として、CIPにて成型後、酸素雰囲気にて焼成を行って焼結してスパッタリングターゲットを作製し、これらも同様に評価した。
- [0025] [実施例1] 酸化インジウム（化学式： In_2O_3 、純度：3N、比表面積： $10\text{m}^2/\text{g}$ ）、酸化ガリウム（化学式： Ga_2O_3 、純度：4N、比表面積： $17\text{m}^2/\text{g}$ ）、酸化亜鉛（化学式： ZnO 、純度：3N、比表面積： $5\text{m}^2/\text{g}$ ）の各原料粉末を、含有金属の比率が $\text{In}:\text{Ga}:\text{Zn}=1:1:1$ （原子比）になるように秤量した。この秤量した原料粉末とその3倍量（重量比）のジルコニアボール（直径5mm）とをポリ容器に入れ、ボールミル装置にて18時間湿式混合する。なお、この際の溶媒には、アルコールを用いた。次に、得られた混合粉末を乾燥後、例えば目開き： $500\mu\text{m}$ の篩にかけ、 1050°C にて3時間、 $350\text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力にて真空ホットプレスし、実施例1のスパッタリングターゲットを得た。
- [0026] [実施例2～4、比較例1～8] 各原料粉末の比表面積とホットプレスの温度を変更した以外は実施例1と同様にして、実施例2～4、比較例1～8のスパッタリングターゲットを得た。
- [0027] <評価> 各実施例・比較例のスパッタリングターゲットについて、ホットプレス後の金属溶出の有無を確認し、相対密度を求めた。相対密度は、焼結体の嵩密度を理論密度で割り、算出した。金属溶出の有無は、X線回折測定の結果、金属の回折ピークが見られるか否かにより確認した。X線回折の測定条件は次のとおりである。

[0028] 試料の準備：試料はSiC-Paper (grit 180) にて湿式研磨、乾燥の後、測定試料とした。 装置：理学電気社製 (RINT-Ultima/PC) 管球：Cu 管電圧：40kV 管電流：40mA 走査範囲 (2θ) : $5^\circ \sim 90^\circ$ スリットサイズ：発散 (DS) 2/3度、散乱 (SS) 2/3度、受光 (RS) 0.8mm 測定ステップ幅： 2θ で0.02度 スキャンスピード：毎分2度 試料台回転スピード：30rpm 評価の結果を表1に示す。また、実施例1のスパッタリングターゲットのX線回折測定結果を図2に、比較例1のスパッタリングターゲットのX線回折測定結果を図1に示す。

[0029] [表1]

	比表面積(m ² /g)			A/C	B/C	HP温度(°C)	金属の溶出	相対密度(%)
	A(In ₂ O ₃)	B(Ga ₂ O ₃)	C(ZnO)					
実施例1	10	17	5	2.0	3.4	1050	無し	96
実施例2	10	13	5	2.0	2.6	1050	無し	95
実施例3	10	17	5	2.0	3.4	1000	無し	92
実施例4	25	25	5	5.0	5.0	1050	無し	94
比較例1	6	5	5	1.2	1.0	1050	有り	71
比較例2	10	9	5	2.0	1.8	1050	有り	75
比較例3	10	17	15	0.7	1.1	1050	有り	92
比較例4	10	17	1	10.0	17.0	1050	無し	88
比較例5	6	13	5	1.2	2.6	1050	有り	72
比較例6	10	9	15	0.7	0.6	1050	有り	76
比較例7	35	25	5	7.0	5.0	1050	無し	87
比較例8	25	35	5	5.0	7.0	1050	無し	87

[0030] 表1より、原料粉末の比表面積を、本発明所定の範囲内とすることで、金属の溶出がない高密度なスパッタリングターゲットが得られることがわかる。また、図2に示すように、実施例1のスパッタリングターゲットでは、金属溶出は見られず、InGaZnO₄に帰属する回折ピークのみが確認された。

[0031] 一方、In₂O₃およびGa₂O₃の比表面積が小さい比較例1のスパッタリングターゲットは、相対密度が低く(71%)、金属が溶出していた。比較例1のスパッタリングターゲットにおいては、図1に示すように、InGaZnO₄ (PDF (powder diffraction file) No. 38-1104)、金属In (PDF No. 05-0642)、ZnGa₂O₄ (PDF No. 38-1240) にそれぞれ帰属する回折ピークが確認された。このX線回折測定結果により、ZnGa₂O₄が生成されるとIn₂O₃が高温で還元し、

金属溶出の原因となると考えられる。

[0032] Ga_2O_3 の比表面積が小さい比較例2のスパッタリングターゲットも、相対密度が低く（75%）、金属が溶出していた。 ZnO の比表面積が大きく、 A/C および B/C が小さい比較例3のスパッタリングターゲットは、相対密度は高いが（92%）、金属が溶出していた。このように、 In_2O_3 と Ga_2O_3 との比表面積が大きくとも ZnO の比表面積が大きいと、 $ZnGa_2O_4$ が生成されて金属 In が溶出してしまうことがわかる。

[0033] ZnO の比表面積が小さい比較例4のスパッタリングターゲットでは、X線回折測定結果より $InGaZnO_4$ に帰属する回折ピークのみが確認され、金属の溶出は見られなかったが、相対密度が低かった（88%）。このように、 ZnO の比表面積が本発明の設定よりも小さすぎると、高密度のスパッタリングターゲットが得られないことがわかる。

[0034] [実施例5～9、比較例9、10] 次に、スパッタリングターゲットの成分組成比の範囲について評価した結果を説明する。各原料粉末の配合比を変更した以外は実施例1と同様にして、実施例5～9、比較例9、10のスパッタリングターゲットを得た。これらのスパッタリングターゲットの評価結果を、表2に示す。

[0035] [表2]

	組成比(mol)			金属の溶出	相対密度(%)
	In	Ga	Zn		
実施例1	1	1	1	無し	96
実施例5	1	1	0.8	無し	94
実施例6	1	1	2	無し	95
実施例7	1	1	3	無し	96
実施例8	1	1	4	無し	98
実施例9	1	1	5	無し	95
比較例9	1	1	0.6	有り	95
比較例10	1	1	0.7	有り	94

[0036] Zn が少なく、相対的に In 、 Ga の割合が多い比較例9、10のスパッタリングターゲットは、高密度ではあるものの、金属が溶出していた。これに対して、組成比が本発明所定の範囲内である実施例1、5～9のスパッタリングターゲットでは、金属溶出は見られず、高密度であった。これらの

結果から原料の比を、 $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 1 : 1 : X$ ($0.8 \leq X \leq 5$) とすることで、金属の溶出がない高密度なスパッタリングターゲットが得られることがわかる。

- [0037] [従来例 1, 2] 次に、CIP（冷間静水圧）にて成形を行う従来の技術と比較した結果を説明する。まず、従来例 1 として、酸化インジウム（純度：3 N、比表面積： $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、酸化ガリウム（純度：4 N、比表面積： $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、酸化亜鉛（純度：3 N、比表面積： $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ）の各原料粉末を、含有金属の比率が、 $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 1 : 1 : 1$ （原子比）になるように秤量した。この秤量した粉末とその 3 倍量（重量比）のジルコニアボール（直径 5 mm）とをポリ容器に入れ、ボールミル装置にて混合粉末の比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ となるまで粉碎した。なお、溶媒にはアルコールを用いた。
- [0038] このようにして得られた混合粉末を、急速乾燥、造粒後、CIP（冷間静水圧）にて成形し、 1400°C にて 4 時間、 $2 \text{ L}/\text{min}$ の酸素雰囲気中にて焼成してスパッタリングターゲットとした。このようにして得られた従来例 1 のスパッタリングターゲットの X 線回折測定結果を、図 3 に示す。
- [0039] 図 2 および図 3 からわかるように、実施例 1 および従来例 1 のいずれの製造方法においても、 InGaZnO_4 に帰属する回折ピークが確認された。しかし、従来例 1 のスパッタリングターゲットでは、図 3 に示すとおり回折ピークの強度比が配向により、PDF No. 38-1104 の InGaZnO_4 と大きく異なっている。また、回折ピークの半値幅も小さくなっていた。これは結晶が大きく成長しているためと考えられる。一方、実施例 1 のスパッタリングターゲットの強度比は、PDF No. 38-1104 の InGaZnO_4 に非常に近似していた。
- [0040] また、成分組成を、 $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 1 : 1 : 3$ （原子比）とした以外は従来例 1 と同様にして、従来例 2 のスパッタリングターゲットを得た。従来例 2 のスパッタリングターゲットの X 線回折測定結果を図 4 に示すと共に、実施例 7 のスパッタリングターゲットの X 線回折測定結果を図 5 に示す。従

来例 2 と実施例 7 の比較においても、従来例 1 と実施例 1 の場合と同様に、強度比の違いが見られた。

- [0041] <EBSP測定> 従来例 1 のスパッタリングターゲットのEBSP（電子後方散乱回折像法）測定によって得られたImage Quality Mapの画像より、JIS H0501の切断法を用いて組織の平均粒径を算出した。その結果、従来例 1 のスパッタリングターゲットにおける組織の平均粒径は、 $9.4\ \mu\text{m}$ であった。
- [0042] これに対して、実施例 1 のスパッタリングターゲットのEBSP測定によって得られたImage Quality Mapの画像より、JIS H0501の切断法を用いて組織の平均粒径を算出した。その結果、実施例 1 のスパッタリングターゲットにおける組織の平均粒径は、 $0.42\ \mu\text{m}$ であった。このように、従来例 1 に比べて実施例 1 のスパッタリングターゲットは、組織が大幅に緻密化されていることがわかる。
- [0043] <抵抗値、硬度、異常放電回数及び割れ発生電力> 従来例 1～3 および実施例 1, 7, 9 のスパッタリングターゲットの抵抗値、ビッカース硬さ、スパッタリング時の異常放電回数及び割れ発生電力を調べた結果を、以下の表 3 に示す。なお、従来例 3 は、組成だけを変えただけで他の条件は従来例 1 と同様に設定したものである。また、異常放電回数を調べる際に、ノジュールの発生の有無についても同時に調べた。
- [0044] なお、抵抗値は、三菱化学製抵抗測定器ロレスタGPを用いて測定した。ビッカース硬さは、明石製作所製微小硬度計MVG-G3を用いて測定した。異常放電回数は、 $6.52\text{W}/\text{cm}^2$ の電力にて1時間スパッタリングした際の異常放電回数である。割れ発生電力の測定は、10分間スパッタリングした後のターゲットの割れの有無を $1.63\sim 13.04\text{W}/\text{cm}^2$ の範囲で確認した。
- [0045] 上記スパッタリングの条件を以下に示す。なお、ターゲットは銅製のバックリングプレートにインジウムを用いて接合した。ターゲットサイズ：直径 $125\text{mm}\times$ 厚さ 5mm 電源：直流電源 スパッタリングガス：Ar ガ

ス流量：50 s c c m ガスの全圧：0.4 P a

[0046] [表3]

	組成比(mol)			製造方法	相対密度 (%)	抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ビッカース硬さ	異常放 電回数	割れ発生電力 (W/cm ²)
	In	Ga	Zn						
従来例1	1	1	1	CIP+焼成	97	8.2×10^{-3}	354	25	9.78
実施例1	1	1	1	HP	96	9.5×10^{-4}	724	1	割れ無し
従来例2	1	1	3	CIP+焼成	90	1.8×10^{-2}	265	53	8.15
実施例7	1	1	3	HP	96	1.4×10^{-3}	534	2	割れ無し
従来例3	1	1	5	CIP+焼成	95	5.6×10^{-2}	221	51	8.15
実施例9	1	1	5	HP	97	4.2×10^{-3}	480	2	割れ無し

[0047] これより本発明所定の製造方法で作製した実施例1, 7, 9のスパッタリングターゲットは、従来例1～3のスパッタリングターゲットに比べ低抵抗であると共に高いビッカース硬さを示すことがわかる。特に、実施例1, 7のスパッタリングターゲットでは、従来例の約2倍のビッカース硬さを示した。また、実施例1, 7, 9のスパッタリングターゲットは、従来例1～3のスパッタリングターゲットに比べ異常放電回数が非常に少なく、従来例1～3が割れ発生電力の測定で全て割れが生じたのに対し、実施例1, 7, 9では全て割れが発生しなかった。なお、従来例は、いずれもスパッタリング時にノジュールの発生が認められたのに対し、いずれの実施例ともスパッタリング時にノジュールの発生がほとんど認められなかった。

[0048] <成膜試験> 次に、実施例1のスパッタリングターゲットを用いて実際にIGZO膜を成膜して評価した結果を説明する。実施例1のスパッタリングターゲットを、直径125mm×厚さ5mmに加工し、銅製のバックングプレートにインジウムを用いて接合し、成膜試験を行った。

[0049] まず、アルゴンガスを48.5 s c c mと酸素ガス1.5 s c c mとを一定の流量で供給し、ガスの全圧を0.4 P aとし、直流電源を用いて1.63 W/cm²の電力を投入して行った。10分間スパッタを行っても、異常放電は見られなかった。このときの成膜速度は1.0 nm/s e cであった。また、電力を13.04 W/cm²に変更しより厳しい条件で10分間スパッタを行っても、異常放電は見られなかった。このときの成膜速度は7.4 nm/s e cであった。

[0050] また、成膜速度1.0 nm/s e cの条件で無アルカリガラス基板に50 n

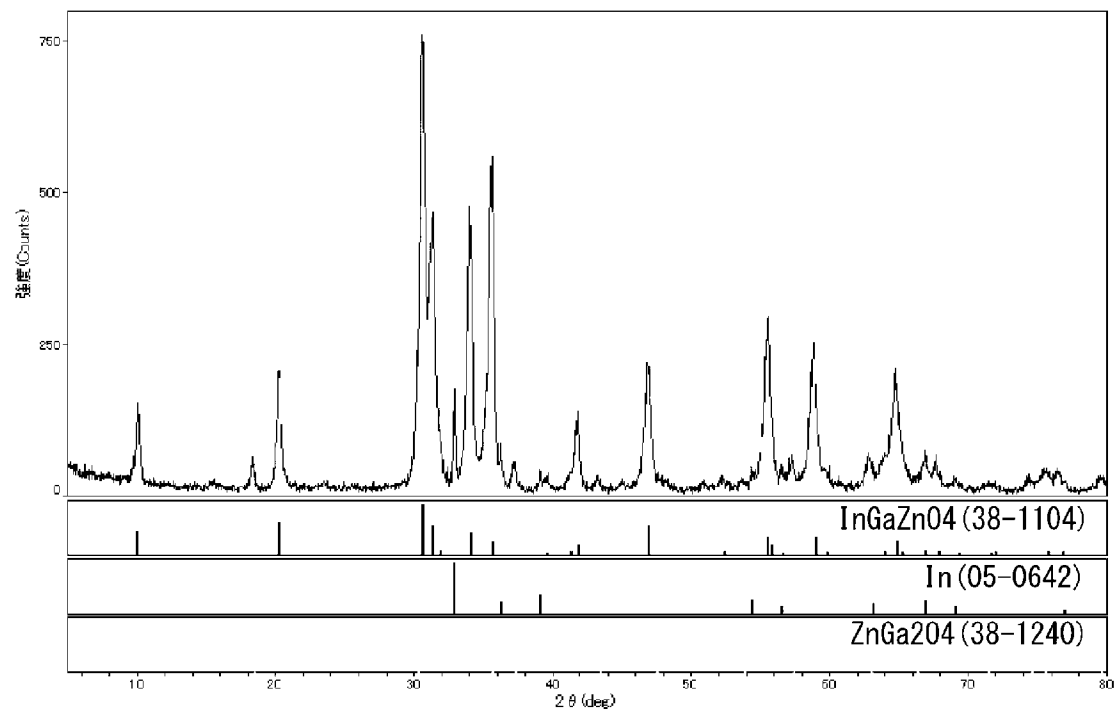
m成膜した。分光エリプソメトリーにて405nmの波長に対する屈折率と消衰係数とを測定したところ、屈折率 $n=2.12$ 、消衰係数 $k=0.003$ であった。このように実施例1のスパッタリングターゲットを用いて得られた膜は、保護膜として十分な消衰係数を示した。

[0051] なお、本発明の技術範囲は上記実施形態および上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。例えば、上記実施形態および上記実施例では、加圧焼結をホットプレスによって行っているが、他の方法としてHIP法（熱間等方加圧式焼結法）等を採用しても構わない。

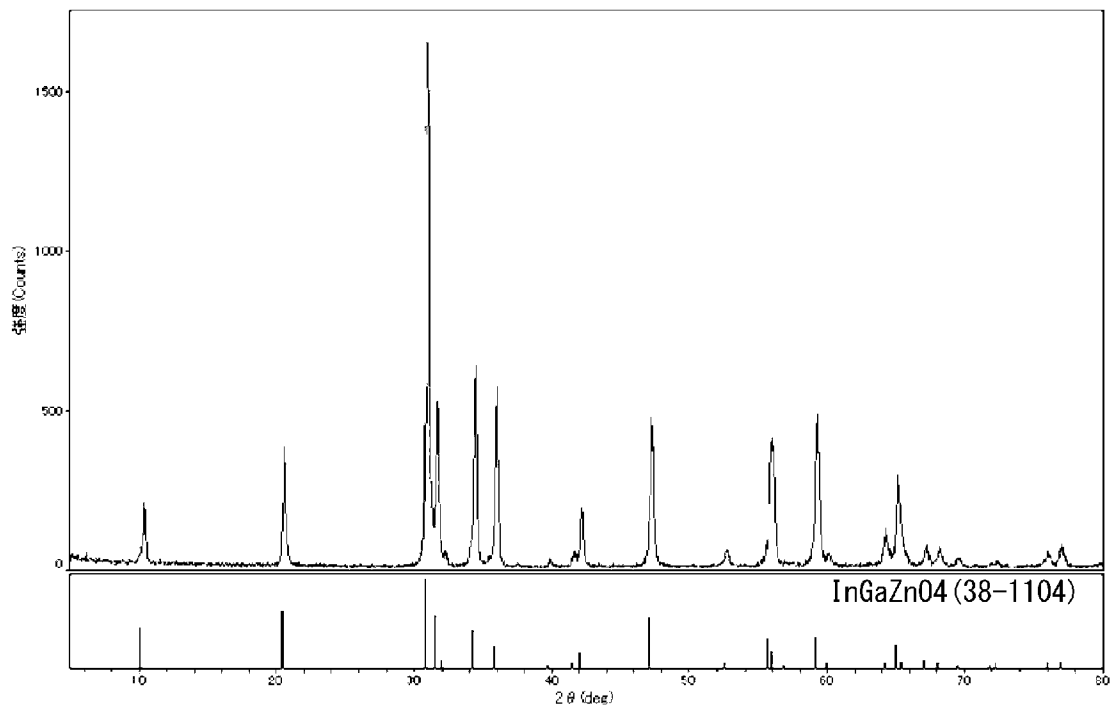
請求の範囲

- [請求項1] In_2O_3 粉と Ga_2O_3 粉と ZnO 粉とを混合して混合粉末を作製する工程と、該混合粉末を加圧焼結する工程と、を有し、前記 In_2O_3 粉の比表面積を A (m^2/g) とし、前記 Ga_2O_3 粉の比表面積を B (m^2/g) とし、前記 ZnO 粉の比表面積を C (m^2/g) としたとき、各比表面積を、 $10 \leq A \leq 30$, $13 \leq B \leq 30$, $C \geq 5$ かつ $A/C \geq 2$, $B/C \geq 2$ の範囲に設定し、前記混合粉末の金属成分組成比を原子比で、 $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 1 : 1 : X$ ($0.8 \leq X \leq 5$) に設定することを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項2] 請求項1に記載の製造方法により作製されたことを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [請求項3] In , Ga 及び Zn の複合酸化物を含有し、X線回折により前記複合酸化物に帰属する回折ピークが観察されると共に金属 In に帰属する回折ピークが観察されない焼結体からなり、比抵抗値が $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、焼結体の組織の平均粒径が、 $1 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [請求項4] 請求項3に記載のスパッタリングターゲットにおいて、ビッカース硬度が、480以上であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

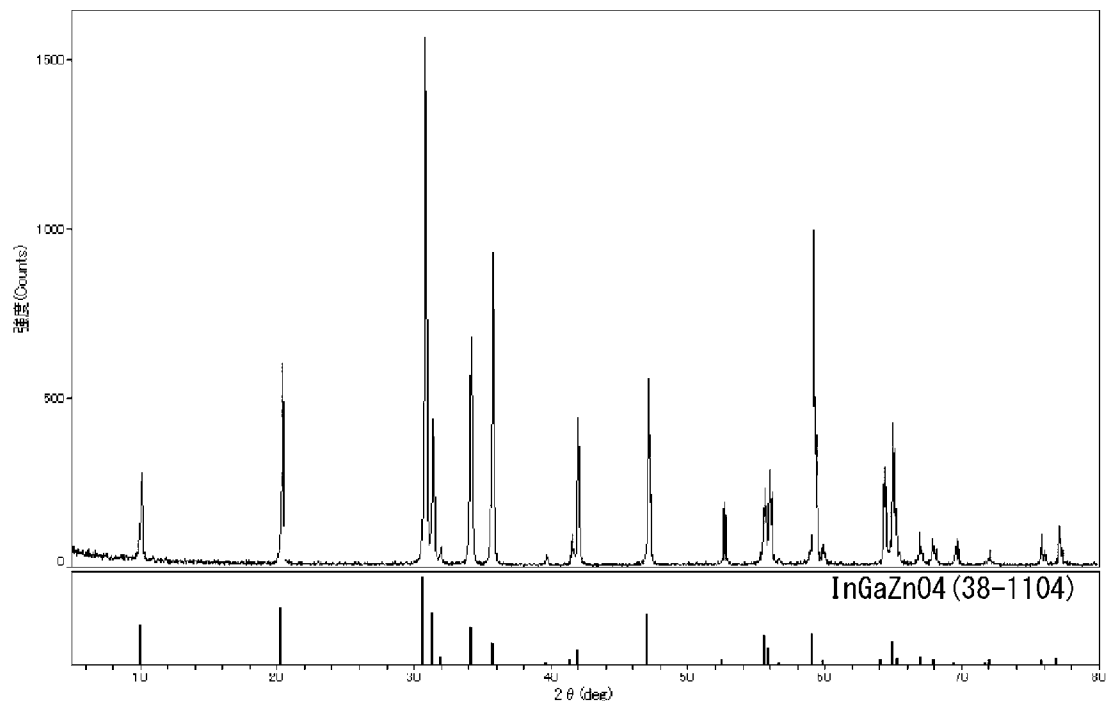
[図1]



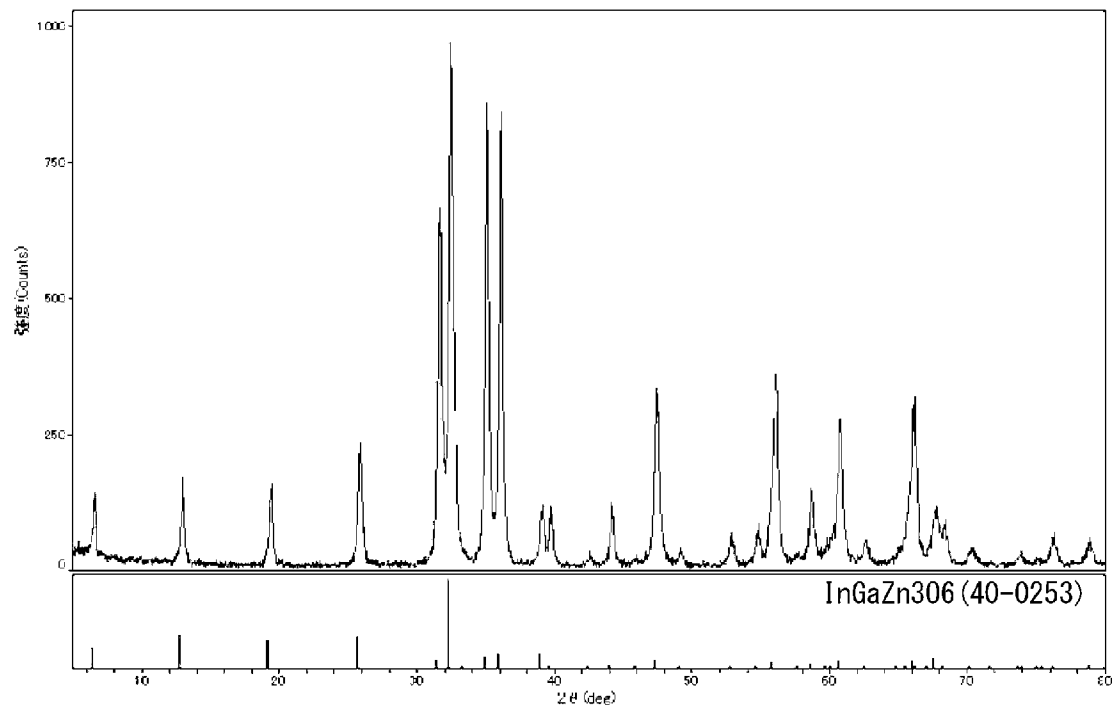
[図2]



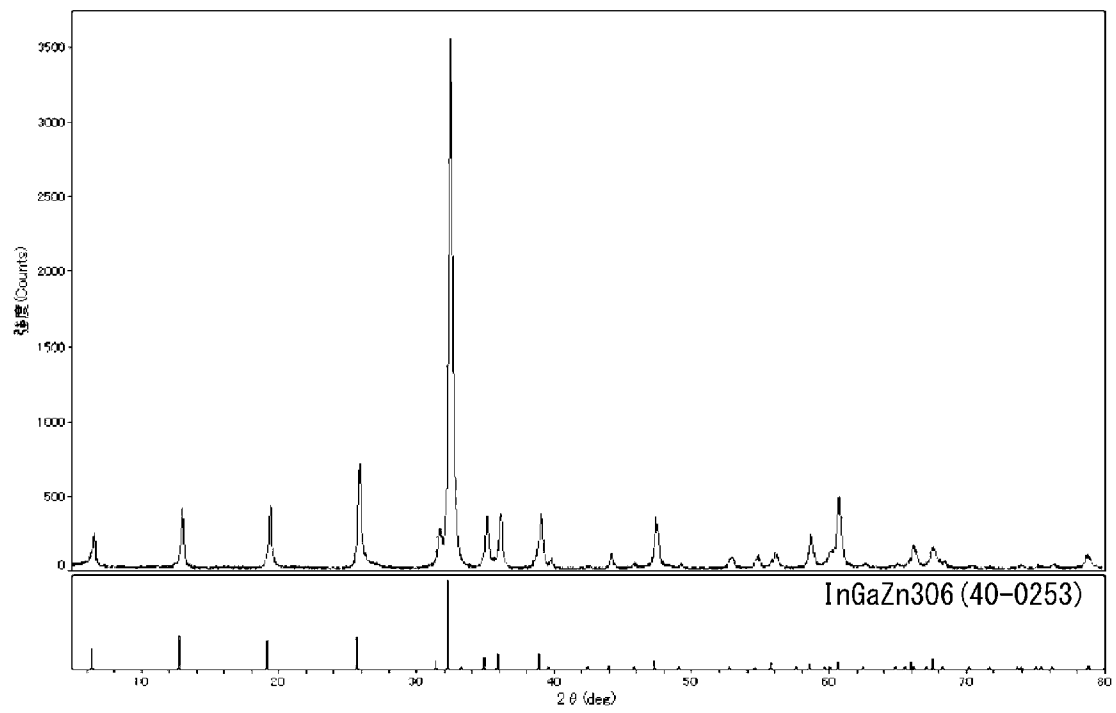
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/004417

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/34 (2006.01) i, C04B35/00 (2006.01) i, C04B35/453 (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, C04B35/00, C04B35/453

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2009/142289 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 26 November 2009 (26.11.2009), claims; paragraphs [0022], [0026], [0030]; table 1 & KR 10-2011-0010799 A	3, 4 1, 2
A	WO 2010/070832 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 24 June 2010 (24.06.2010), claim 13; table 1 (Family: none)	1-4
A	JP 2007-223849 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 06 September 2007 (06.09.2007), claims; table 1 (Family: none)	1-4



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
02 September, 2011 (02.09.11)

Date of mailing of the international search report
13 September, 2011 (13.09.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/004417

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2011-106002 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 02 June 2011 (02.06.2011), paragraph [0036]; table 1 (Family: none)	1-4
A	WO 2009/151003 A1 (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 17 December 2009 (17.12.2009), claims; paragraph [0024]; table 3 & US 2010/0300878 A1	1-4
A	WO 2009/157535 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 30 December 2009 (30.12.2009), claims; paragraphs [0022], [0023]; table 3 (Family: none)	1-4
A	JP 2010-47829 A (Toshima Mfg. Co., Ltd.), 04 March 2010 (04.03.2010), claims; paragraphs [0024] to [0026] (Family: none)	1-4
A	JP 2008-285760 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 27 November 2008 (27.11.2008), claim 10; paragraphs [0048] to [0052]; table 8 & EP 2264211 A1	1-4
A	WO 2009/084537 A1 (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 09 July 2009 (09.07.2009), claim 1; paragraph [0033] & KR 10-2010-0094597 A	1-4
A	JP 2008-163442 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 17 July 2008 (17.07.2008), claims; paragraph [0028]; examples & WO 2008/072486 A1	1-4
P, A	JP 2011-106003 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 02 June 2011 (02.06.2011), claims; table 1 (Family: none)	1-4

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, C04B35/453(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. C23C14/34, C04B35/00, C04B35/453

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 A	WO 2009/142289 A1（出光興産株式会社）2009.11.26, 請求の範囲、 [0022][0026][0030]、表 1 & KR 10-2011-0010799 A	3, 4 1, 2
A	WO 2010/070832 A1（出光興産株式会社）2010.06.24, 請求項 1 3、 表 1（ファミリーなし）	1～4
A	JP 2007-223849 A（住友金属鉱山株式会社）2007.09.06, 特許請求 の範囲、表 1（ファミリーなし）	1～4

☒ 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 2 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 9 . 2 0 1 1

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）

近野 光知

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

4 G

9 2 6 0

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
P, A	JP 2011-106002 A (出光興産株式会社) 2011.06.02, 【0036】、 表1 (ファミリーなし)	1～4
A	WO 2009/151003 A1 (日鉱金属株式会社) 2009.12.17, 請求の範囲、 [0024]、表3 & US 2010/0300878 A1	1～4
A	WO 2009/157535 A1 (出光興産株式会社) 2009.12.30, 請求の範囲、 [0022][0023]、表3 (ファミリーなし)	1～4
A	JP 2010-47829 A (株式会社豊島製作所) 2010.03.04, 特許請求の範 囲、【0024】～【0026】 (ファミリーなし)	1～4
A	JP 2008-285760 A (出光興産株式会社) 2008.11.27, 請求項10、【0 048】～【0052】、表8 & EP 2264211 A1	1～4
A	WO 2009/084537 A1 (日鉱金属株式会社) 2009.07.09, 請求項1、 [0033] & KR 10-2010-0094597 A	1～4
A	JP 2008-163442 A (出光興産株式会社) 2008.07.17, 特許請求の範 囲、【0028】、実施例 & WO 2008/072486 A1	1～4
P, A	JP 2011-106003 A (出光興産株式会社) 2011.06.02, 特許請求の範 囲、表1 (ファミリーなし)	1～4