

(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
2022年10月6日(06.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/209170 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) C30B 29/38 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/001705

(22) 国際出願日: 2022年1月19日(19.01.2022)

(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 2021-057250 2021年3月30日(30.03.2021) JP

(71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 野中 健太郎 (NONAKA Kentaro); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 磯田

佳範(ISODA Yoshinori); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 今井 克宏(IMAI Katsuhiko); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

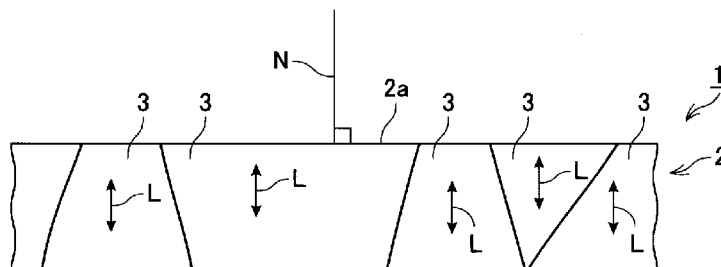
(74) 代理人: 細田 益稔, 外 (HOSODA Masutoshi et al.); 〒1020093 東京都千代田区平河町2-10-10 ハイックス平河町4階 Tokyo (JP).

(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, 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, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: SPUTTERING TARGET

(54) 発明の名称: スパッタリングターゲット

【図1】



(57) Abstract: [Problem] To provide a gallium nitride-based gallium sputtering target that has a low oxygen concentration, that is less likely to be broken during sputtering, and with which the rate of film growth by sputtering is high. [Solution] A sputtering target 1 comprising: a gallium nitride-based crystal body 2 formed of a plurality of gallium nitride-based monocrystalline particles 3 aligned in a c-axis direction that is normal to a predetermined surface 2a. The total oxygen concentration of the gallium nitride-based crystal body 2 is at most 150 ppm by mass, and the value of the oxygen concentration of the gallium nitride-based monocrystalline particles 3 as measured by dynamic SIMS is at least $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

(57) 要約: 【課題】低酸素濃度であって、スパッタリング時に割れにくく、スパッタリングによる成膜速度が速い窒化ガリウム系ガリウムスパッタリングターゲットを提供する。【解決手段】スパッタリングターゲット1は、所定面2aに対する法線方向でc軸方位に配向した複数の窒化ガリウム系単結晶粒子3によって構成される窒化ガリウム系結晶体2からなる。窒化ガリウム系結晶体2の全酸素濃度が150質量ppm以下であり、窒化ガリウム系単結晶粒子3の酸素濃度のダイナミックSIMS法による測定値が $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上である。

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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).

添付公開書類：

- 一 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

技術分野

[0001] 本発明は、窒化ガリウム系結晶体からなる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] 窒化ガリウム薄膜を形成する手法として、スパッタリング法が挙げられる。スパッタリング法では、原料として例えば窒化ガリウムで構成されたスパッタリングターゲットを用いることが検討されている。スパッタリングターゲットとしては、窒化ガリウム粉末を焼結して作製したターゲット（例えば特許文献1）やハイドライド気相堆積法などで作製された多結晶体のターゲット（例えば特許文献2、非特許文献1）が提案されている。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：“Synthesis of dense polycrystalline GaN of high purity by the chemical vapor reaction process’ ’（Journal of Crystal Growth Volume 286, Issue 1, 1 January 2006, Pages 50-54）

特許文献

[0004] 特許文献1：W02016/158651

特許文献2：特開2018-119171

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 窒化ガリウム粉末からなる焼結体を形成してスパッタリングターゲットとする場合には、原料の窒化ガリウム粉末の表面が酸化されやすく、スパッタリング開始時にターゲットから酸素が放出され、酸化ガリウムが形成されやすい。また、焼結粒子間に隙間が存在するために、ターゲットの密度が高めにくいという問題がある。

[0006] ハイドライド気相堆積法やフラックス法によって形成した多結晶体でスパッタリングターゲットを構成した場合は、密度の高いターゲットを得やすい。しかし、窒化ガリウム多結晶体を形成するには、例えば特許文献2に記載されているように、下地基板として窒化ガリウムとは結晶構造や格子定数が大きく異なる異種材料基板を用いたり、低温バッファ層を用いない形態で成膜する製法が考えられる。この場合は酸素などの不純物を取り込みやすく、スパッタターゲットに求められる低酸素濃度を得ることが難しい。

[0007] 一方、非特許文献1では、塩化物原料(NH_4Cl)を用いた気相成長法であるCVP法を用いて、比較的低酸素濃度で高密度な多結晶窒化ガリウムを合成した報告がなされている。しかし、得られた結晶は特定の結晶方位に配向しておらず、品質が不均質であるため、スパッタリング時にエロージョン(ターゲットが不均一に蒸発する)が発生し、ターゲット寿命が短くなると考えられる。

[0008] 本発明者は、窒化ガリウム単結晶基板をスパッタリングターゲットとして用いることも検討した。しかし、単結晶基板はスパッタリング中に割れやすく、また、スパッタ時の成膜速度が非常に遅いという問題がある。

[0009] 本発明の課題は、低酸素濃度であって、スパッタリング時に割れにくい窒化ガリウム系ガリウムスパッタリングターゲットを提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、所定面に対する法線方向でc軸方位に配向した複数の窒化ガリウム系単結晶粒子によって構成される窒化ガリウム系結晶体からなるスパッタリングターゲットであって、

前記窒化ガリウム系結晶体の全酸素濃度が150質量ppm以下であり、前記窒化ガリウム系単結晶粒子の酸素濃度のダイナミックSIMS法による測定値が $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 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に係るものである。

発明の効果

[0011] 本発明者は、c軸方向に配向した複数の窒化ガリウム系単結晶粒子で構成

された多結晶窒化ガリウム系結晶体をスパッタリングターゲットとして採用した。これによって、品質が均一になり易く、スパッタリング時のエロージョン（ターゲットが不均一に蒸発する現象）が抑制され、ターゲット寿命が長くなる。これを前提として、更に、窒化ガリウム系結晶体の全酸素濃度を低くすることで、スパッタリングによって得られる窒化ガリウム系結晶膜の酸素濃度を低くし、また安定させることができる。本発明者は、こうした目的で、窒化ガリウム系結晶体の酸素濃度を更に低下させることを試みてみた。

[0012] ところが、意外なことに、窒化ガリウム系結晶体中の酸素濃度を低くすると、スパッタリング時にスパッタリングターゲットに割れが生じやすくなることがわかった。この原因は明らかではないが、窒化ガリウム系結晶体中の酸素濃度を著しく低減させることで、窒化ガリウム系結晶体を構成する単結晶粒子の配列の規則性が高くなり、単結晶に近づくことで、割れが生じやすくなるものと考えられる。

[0013] 具体的には、窒化ガリウム系結晶体の全酸素濃度を150質量ppm以下とすることで、スパッタリングにより得られる窒化ガリウム系結晶膜の酸素濃度を低くし、品質を安定させることができる。これとともに、窒化ガリウム系結晶体を構成する窒化ガリウム系単結晶粒子の酸素濃度のダイナミックSIMS法による測定値を $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上に保持することによって、スパッタリング時のスパッタリングターゲットの割れを抑制できることを見だし、本発明に到達した。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]スパッタリングターゲット1を示す模式図である。

[図2]実施例で得られたX線回折チャートを示す。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、適宜図面を参照しつつ、本発明を詳細に説明する。

図1に模式的に示すように、本発明のスパッタリングターゲット1は、所定面2aに対する略法線方向Nでc軸方位に配向した複数の窒化ガリウム系

単結晶粒子 3 によって構成される窒化ガリウム系結晶体 2 からなる。

すなわち、窒化ガリウム系結晶体 2 は、複数の窒化ガリウム系単結晶粒子 3 によって構成される多結晶体である。そして、窒化ガリウム系結晶体の所定面 2 a をスパッタリングに用いる。そして、所定面に対する法線方向 N から見たとき、各窒化ガリウム系単結晶粒子 3 の結晶方位 L は概ね c 軸方位となっている。

[0016] 好適な実施形態においては、窒化ガリウム系結晶体の X 線ロックングカーブの (0 0 2) 面反射の半値幅が 1 0 0 0 秒以下である。このように c 軸配向性の高い窒化ガリウム系結晶体を用いることで、得られる窒化ガリウム系結晶の品質が一層向上する。こうした観点からは、窒化ガリウム系結晶体の X 線ロックングカーブの (0 0 2) 面反射の半値幅が 8 0 0 秒以下であることが更に好ましい。

[0017] 上記窒化ガリウム系結晶体 2 は、法線方向 N に見た場合に単結晶と観察され、水平面方向の切断面で見した場合に粒界が観察される柱状構造の単結晶粒子の集合体であると捉えることも可能である。ここで、「柱状構造」とは、典型的な縦長の柱形状のみを意味するのではなく、横長の形状、台形の形状、及び台形を逆さにしたような形状等、種々の形状を包含する意味として定義される。もっとも、上述のとおり、窒化ガリウム系結晶体は、法線ないしそれに類する方向にある程度揃った結晶方位を有する構造であればよく、必ずしも厳密な意味で柱状構造である必要はない。

[0018] 本発明のスパッタリングターゲットを構成する窒化ガリウム系結晶体の全酸素濃度が 1 5 0 質量 p p m 以下であり、窒化ガリウム系単結晶粒子の酸素濃度のダイナミック S I M S 法による測定値が $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上である。

[0019] ここで、窒化ガリウム系結晶体の全酸素濃度は、元素分析によって測定し、具体的には酸素・窒素同時分析装置(例えば、EMGA-650W(HORIBA社製))によって測定することができる。ここで、窒化ガリウム系結晶体の全酸素濃度を 1 5 0 質量 p p m 以下とするが、5 0 質量 p p m 以下とすることが更に好ま

しい。

[0020] 窒化ガリウム系結晶体の全酸素濃度を低下させるほど、スパッタリングによって得られる窒化ガリウム系結晶膜の酸素濃度も低くなり、安定する。しかし、本発明者が実際に検討してみると、窒化ガリウム系結晶体の酸素濃度が低くなりすぎると、スパッタリング時にスパッタリングターゲットの割れが生じやすくなる。こうしたスパッタリング時のターゲットの割れを抑制するという観点からは、微量の酸素を含有する必要があることが判明した。

[0021] しかし、窒化ガリウム系結晶体中の全酸素含有量を酸素・窒素同時分析装置で測定する手法では、測定限界に近く、ターゲットの割れの抑制に必要な量の酸素量を捕捉できないことが判明してきた。このため、ダイナミックSIMS法で各窒化ガリウム系単結晶粒子中の酸素濃度を定量する方法を検討してみた。これは窒化ガリウム系結晶体の所定面における微細領域の酸素濃度を定量する手法である。この結果、窒化ガリウム系単結晶粒子の酸素濃度のダイナミックSIMS法による測定値を $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上とすることによって、スパッタリング時のターゲットの割れを著しく抑制できることを見いだした。

なお、窒化ガリウム系単結晶粒子の酸素濃度のダイナミックSIMS法による測定値は、 $3 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以下とすることが好ましく、 $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以下とすることが更に好ましく、 $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以下とすることが特に好ましい。

[0022] 窒化ガリウム系単結晶粒子の酸素濃度のダイナミックSIMS法による測定は、以下のようにして行う。

すなわち、窒化ガリウム系結晶体の所定面について、ダイナミックSIMSで、 $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ の正方形視野について酸素濃度を測定する。この測定を9視野について実施し、平均値を算出する。

[0023] 窒化ガリウム系結晶体は、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ で表されるが、この場合に x は 0.5 以下であることが好ましく、0.2 以下であることが更に好ましい。 x は 0 であってもよい。

- [0024] 好適な実施形態においては、スパッタリングターゲットのアルキメデス法による相対密度の測定値が98.0%以上であり、好ましくは99.0%以上であり、より好ましくは99.5%以上である。このような高密度の窒化ガリウム系結晶体によって、スパッタリング時にエロージョンや酸化が起こりにくくなる。
- [0025] 好適な実施形態においては、スパッタリングターゲットの厚さが1 mm以上である。この厚さは2 mm以上であることが更に好ましく、4 mm以上が更に好ましい。また実際上は8 mm以下であることが好ましい。
- [0026] また、好適な実施形態においては、スパッタリングターゲットの直径が50 mm以上である。この直径は75 mm以上であることが好ましく、100 mm以上が更に好ましい。また実際上は160 mm以下であることが好ましい。
- [0027] 好適な実施形態においては、スパッタリングターゲットが透光性を有しない。すなわち、スパッタリングターゲットが着色している。この着色は、窒素欠損などの欠陥による光吸収が原因と考えられる。こうした欠陥を有することで、スパッタリング時の成膜速度が向上する。
- [0028] 好適な実施形態においては、窒化ガリウム系単結晶粒子の炭素濃度のダイナミックSIMS法による測定値が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。これによってスパッタリングにより生ずる窒化ガリウム系結晶の品質が一層向上する。
- [0029] 好適な実施形態においては、窒化ガリウム系単結晶粒子のゲルマニウム濃度のダイナミックSIMS法による測定値が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上である。これによって、ターゲット材の抵抗率を低下させた、導電性のあるスパッタリングターゲットを得ることができる。こうした観点からは、窒化ガリウム系単結晶粒子のゲルマニウム濃度のダイナミックSIMS法による測定値は、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることが更に好ましい。
- [0030] スパッタリングターゲットを構成する窒化ガリウム系結晶体の所定面は研磨加工することが、エロージョン防止の観点からは好ましい。この観点から

は、窒化ガリウム系結晶体の所定面の算術平均粗さ R_a は $0.1 \mu m$ 以下が好ましい。

[0031] スパッタリングターゲットを構成する窒化ガリウム系結晶体には、 n 型ドーパントおよび／または p 型ドーパントがドーピングされていてもよくこうしたドーパントとしては、亜鉛、カルシウム、鉄、ベリリウム、マグネシウム、ストロンチウム、カドミウム、スカンジウム、シリコン、ゲルマニウム、スズが挙げられる。

[0032] 本発明のスパッタリングターゲットを用いたスパッタリング方式としては、DCスパッタリング法、RFスパッタリング法、ACスパッタリング法、DCマグネトロンスパッタリング法、RFマグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法等を適宜選択することができる。

スパッタリング時のガス圧力は $0.05 \sim 7.0 Pa$ とすることが好ましい。また、スパッタリング時のガスは、アルゴン (Ar) ガスと窒素 (N_2) ガスとの混合ガスが好ましい。

また、スパッタリング時の温度は、 $100 \sim 1000^\circ C$ とすることが好ましい。

実施例

[0033] (実施例 1)

(スパッタリングターゲットの作製)

基本的には、WO 2017-145803A1記載の方法に従って、窒化ガリウム結晶体を作製した。

具体的には、径 $\phi 4$ インチの配向多結晶アルミナ焼結体上に、MOCVD 法で厚さ $2 \mu m$ の窒化ガリウムからなる種結晶膜を成膜し、種結晶基板を得た。

この種結晶基板を、窒素雰囲気グローブボックス内でアルミナ坩堝の中に配置した。次に、 $Ga/Ga+Na(mol\%) = 30mol\%$ となるように金属ガリウムと金属ナトリウムを坩堝内に充填し、アルミナ板で蓋をした。この坩堝をステンレス製内容器に入れ、さらにそれを収納できるステンレス製耐圧容器に入れて、窒素導入パイプの付いた容器蓋で閉じた。この耐圧容器を、予め真空ベ

ークしてある結晶製造装置内の加熱部に設置されている回転台の上に配置し、耐圧容器に蓋をして密閉した。

[0034] 次いで、耐圧容器内を真空ポンプにて0.1Pa以下まで真空引きした。続いて、上段ヒータ、中段ヒータ及び下段ヒータを調節して加熱空間の温度を880℃になるように加熱しながら、4.0MPaまで窒素ガスボンベから窒素ガスを導入し、外容器を中心軸周りに20rpmで一定周期の時計回りと反時計回りで回転させた。加速時間＝15秒、保持時間＝600秒、減速時間＝15秒、停止時間＝1秒とした。そして、この状態で10時間保持した。その後、加熱空間の温度が790℃になるように上段ヒータ、中段ヒータ及び下段ヒータを調整し、耐圧容器の回転速度を20rpmで一定周期の時計回りと反時計回りで回転させた。加速時間＝8秒、保持時間＝300秒、減速時間＝8秒、停止時間＝0.5秒とした。そして、この状態で200時間保持し、窒化ガリウム結晶を成長させた。ただし、本実施例では、各容器内における酸素源を可能な限り排除するとともに、窒化ガリウム結晶の成長温度を例えば800℃以下まで低くし、また耐圧容器の回転方向を定期的に変更することで、窒化ガリウム結晶体の全酸素濃度および窒化ガリウム単結晶粒子の酸素濃度のダイナミックSIMSによる測定値を調節した。

[0035] 次いで、室温まで自然冷却して大気圧にまで減圧した後、耐圧容器の蓋を開けて中から坩堝を取り出した。坩堝の中の固化した金属ナトリウムを除去し、種結晶基板から剥離したクラックのない窒化ガリウム結晶インゴットを回収した。

このインゴットの表面を研磨加工し、直径4インチ、厚さ2mmの窒化ガリウム結晶体からなるスパッタリングターゲットを得た。ただし、各元素濃度測定は破壊検査であるため、各元素濃度測定用の試料とスパッタリング実験用の試料とを分けて複数準備した。

[0036] (各元素濃度の測定)

作製したスパッタリングターゲットを20mm角に切り出し、酸素・窒素同時分析装置(EMGA-650W(HORIBA社製))で酸素濃度を測定したところ、150質量

ppmが得られた。

また、作製したスパッタリングターゲットの所定面について、ダイナミックSIMSで $200\mu\text{m}\times 200\mu\text{m}$ の領域での酸素濃度を9箇所測定し、平均値を求めたところ、 $2.0\times 10^{17}/\text{cm}^3$ であった。

酸素・窒素同時分析で測定した全酸素濃度とダイナミックSIMSで測定した酸素濃度に差異があるのは、通常よりも低温で結晶成長させたことにより、酸素取り込み量の多いファセット面成長の速度が向上したことで、c面成長部とファセット面成長部での酸素濃度差が発生したことを反映していると考えられる。

[0037] 更に、ダイナミックSIMSによって測定した炭素濃度は9点のいずれの測定点でも $5\times 10^{15}/\text{cm}^3$ 以下であった。

更に、ダイナミックSIMSによって測定したゲルマニウム濃度は9点のいずれの測定点でも $2\times 10^{16}/\text{cm}^3$ 以下であった。

[0038] (XRC-FWHM測定)

作製したスパッタリングターゲットの所定面について、X線源にCuK α 線を用いたXRD装置(Bruker-AXS製D8-DISCOVER)を用いて $2\theta-\omega$ 測定を行った。入射側光学系にはGe(022)非対称反射モノクロメーターおよび $w\ 1\text{mm}\times h\ 10\text{mm}$ のスリットを用いた。 2θ の範囲は 20° 以上 80° 以下で、測定間隔 0.01° 、計測時間0.5秒で測定を行った。図2は、 $2\theta-\omega$ 測定結果を示すグラフである。

[0039] 図2に示すように、c面と等価である(002)面および(004)面の回折ピークのみが確認された。さらに、X線ロッキングカーブの(002)反射を測定し、半値幅を求めたところ、684arcsecが得られた。以上の結果から、窒化ガリウム系単結晶粒子はc軸に強く配向していることがわかる。

[0040] (スパッタリング試験)

加熱した銅板(バックングプレート)に金属インジウムを用いてスパッタリングターゲットを接合することで接合体を得た。

この接合体を用い、RFスパッタリング装置にてチャンバー雰囲気:Ar 20sccm、N₂ 100sccm、チャンバー圧力0.25 Pa、基材として2インチサ

ファイア基板を用い、ターゲット-基板間距離を150mm、基板の温度を500℃に設定して、スパッタリングによる窒化ガリウム結晶の成膜を行った。さらに、スパッタリング後のスパッタリングターゲットの外観について検査を行った。

[0041] この結果、スパッタリング処理後、サファイア基板を取り出したところ、均一に厚さ1μmの窒化ガリウム結晶膜が形成されていた。窒化ガリウム結晶膜をSIMS分析したところ、酸素濃度は $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以下であった。

また、成膜後のスパッタリング後のスパッタリングターゲットの外観に、割れやひびの異常は現われなかった。

実施例1における測定結果をまとめて表1に示す。

[0042] (比較例1)

(スパッタリングターゲットの作製)

径φ4インチの配向多結晶アルミナ焼結体に、MOCVD法で厚さ2μmの窒化ガリウムからなる種結晶膜を成膜し、種結晶基板を得た。

この種結晶基板を、窒素雰囲気グローブボックス内でアルミナ坩堝の中に配置した。次に、 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{Na}) (\text{mol}\%) = 30 \text{mol}\%$ となるように金属ガリウムと金属ナトリウムを坩堝内に充填し、アルミナ板で蓋をした。

[0043] この坩堝をステンレス製内容器に入れ、さらにそれを収納できるステンレス製耐圧容器に入れて、窒素導入パイプの付いた容器蓋で閉じた。この耐圧容器を、予め真空バークしてある結晶製造装置内の加熱部に設置されている回転台の上に配置し、耐圧容器に蓋をして密閉した。

次いで、耐圧容器内を真空ポンプにて0.1Pa以下まで真空引きした。続いて、上段ヒータ、中段ヒータ及び下段ヒータを調節して加熱空間の温度を880℃になるように加熱しながら、4.0MPaまで窒素ガスボンベから窒素ガスを導入し、外容器を中心軸周りに20rpmで一定周期の時計回りと反時計回りで回転させた。加速時間=15秒、保持時間=600秒、減速時間=15秒、停止時間=1秒とした。そして、この状態で200時間保持した。その後、室温まで自然冷却して大気圧にまで減圧した後、耐圧容器の蓋を開けて中から坩堝を取り出し

たところ、窒化ガリウム結晶体インゴットは種結晶基板から剥離していたものの、クラックが発生していた。

[0044] (比較例2)

比較例1と同じ条件で保持時間を60時間としてGaN結晶を育成したところ、種結晶基板から剥離したクラックのない窒化ガリウム結晶体インゴットが作成できた。この窒化ガリウム結晶体インゴットの所定面を研磨加工し、厚さ0.8mmのスパッタリングターゲットを得た。

[0045] 作製したスパッタリングターゲットを20mm角に切り出し、表面を研磨加工したうえで、酸素・窒素同時分析装置(EMGA-650W(HORIBA社製))で全酸素濃度を測定したところ、測定下限値(10質量ppm)以下であった。

また、作製したスパッタリングターゲットの酸素濃度をダイナミックSIMSで9点測定したところ、いずれも $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下であった。

[0046] 更に、実施例1と同様にしてX線回折測定を行ったところ、(002)面および(004)面の回折ピークのみが確認された。さらに、X線ロッキングカーブの(002)反射を測定し、半値幅を求めたところ、83arcsecが得られた。

[0047] (スパッタリング実験)

実施例1と同様にしてスパッタリングを実施したところ、スパッタリング中にターゲットに割れが発生し、スパッタリング成膜が中止された。

[0048] (実施例2～5)

実施例1と同様にして、表1に示すように、実施例2～5の各窒化ガリウム結晶体インゴットおよびスパッタリングターゲットを作製した。ただし、実施例1において、200時間保持時における加熱空間の温度を調整することで、酸素濃度を調節した。

なお、実施例5においては、アルミナ坩堝内に四塩化ゲルマニウムを $\text{Ge} / \text{Ga} + \text{Na} + \text{Ge} (\text{mol}\%) = 0.6 \text{ mol}\%$ となるように金属ガリウムと金属ナトリウムと共に充填した。

[0049] 各実施例のスパッタリングターゲットについて、実施例1と同様にして各元素濃度を測定し、X線回折測定を行い、またスパッタリング実験を行った

。結果を表 1 に示す。

この結果、スパッタリング処理後、サファイア基板を取り出したところ、均一に厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ の窒化ガリウム結晶膜が形成されていた。窒化ガリウム結晶膜をSIMS分析したところ、酸素濃度は $2 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以上であった。

また、成膜後のスパッタリング後のターゲットの外観に、割れやひびの異常は現われなかった。

[0050] (比較例 3)

比較例 2 と同様にして窒化ガリウム結晶体インゴットおよびスパッタリングターゲットを作製した。ただし、比較例 2 においてはアルミナ坩堝内に四塩化ゲルマニウムを $\text{Ge} / \text{Ga} + \text{Na} + \text{Ge} (\text{mol}\%) = 0.6\text{mol}\%$ となるように金属ガリウムと金属ナトリウムと共に充填した。

[0051] 比較例 2 のスパッタリングターゲットについて、実施例 1 と同様にして各元素濃度を測定し、X線回折測定を行い、またスパッタリング実験を行った。結果を表 1 に示す。

また、実施例 1 と同様にしてスパッタリングを実施したところ、スパッタリング中にターゲットに割れが発生し、スパッタリング成膜が中止された。

[0052] (比較例 4)

WO 2016-158651A1 の [0067] の記載に基づいて窒化ガリウム焼結体を作製し、スパッタリングターゲットとした。

すなわち、平均粒子径 $1\text{ }\mu\text{m}$ の窒化ガリウム粉末 200 g を $\phi 120\text{ mm}$ の黒鉛製の型を用い、ホットプレスにて 1100°C で 3 時間、面圧 $200\text{ kgf} / \text{cm}^2$ の条件で焼成した。

このようにして得た焼結体を研磨加工し、厚さ 2.0 mm のスパッタリングターゲットを得た。

[0053] 本例のスパッタリングターゲットの全酸素濃度は 800 ppm であった。また、X線回折結果は無配向状態であった。

また、実施例 1 と同様にしてスパッタリング実験を行った。この結果、スパッタリング処理後、サファイア基板を取り出したところ、均一に厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$

の窒化ガリウム結晶膜が形成されていた。窒化ガリウム結晶膜をSIMS分析したところ、酸素濃度は $2 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ であった。

また、成膜後のスパッタリング後のターゲット外観に、割れやひびの異常は現われなかった。

[0054]

[表1]

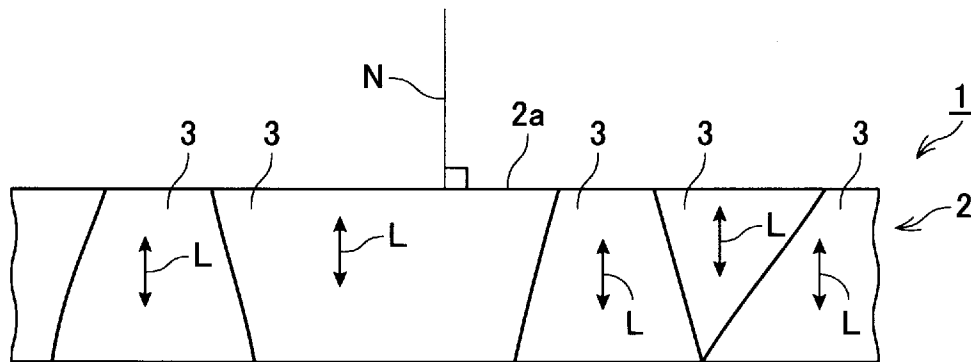
実施例	ターゲット作製						スパッタリング実験	
	密度[%]	全酸素濃度 [質量ppm]	D-SIMS 酸素濃度 [cm^{-3}]	D-SIMS 炭素濃度 [cm^{-3}]	D-SIMS ゲルマニウム濃度 [cm^{-3}]	XRC(002) [秒]	スパッタリング 後の割れ	GaN膜の 酸素濃度 [cm^{-3}]
実施例1	98.8	150	2×10^{17}	5×10^{15} 以下	2×10^{16} 以下	684	無し	1×10^{17} 以下
実施例2	99.5	130	3×10^{17}	5×10^{15} 以下	2×10^{16} 以下	649	無し	1×10^{17} 以下
実施例3	99.2	150	8×10^{17}	5×10^{15} 以下	2×10^{16} 以下	820	無し	1×10^{17} 以下
実施例4	98.3	150	5×10^{18}	5×10^{15} 以下	2×10^{16} 以下	710	無し	1×10^{17} 以下
実施例5	99.2	150	2×10^{17}	5×10^{15} 以下	6×10^{18}	723	無し	1×10^{17} 以下
比較例1	インゴット作製時点でクラックが発生したため未評価							
比較例2	99.7	下限値以下	3×10^{16} 以下	5×10^{15} 以下	2×10^{16} 以下	83	有り	-
比較例3	99.7	下限値以下	3×10^{16} 以下	5×10^{15} 以下	6×10^{18}	71	有り	-
比較例4	66.3	800	-	-	-	無配向	無し	2×10^{20}

請求の範囲

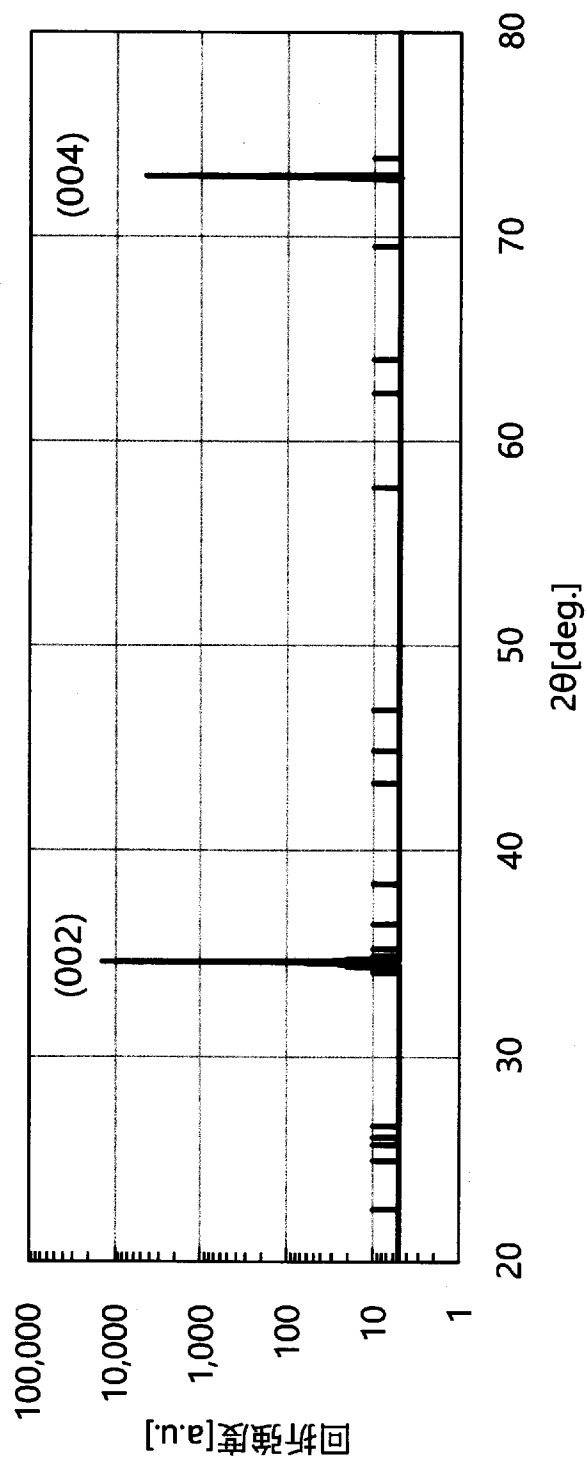
- [請求項1] 所定面に対する法線方向でc軸方位に配向した複数の窒化ガリウム系単結晶粒子によって構成される窒化ガリウム系結晶体からなるスパッタリングターゲットであって、
- 前記窒化ガリウム系結晶体の全酸素濃度が150質量ppm以下であり、前記窒化ガリウム系単結晶粒子の酸素濃度のダイナミックSIMS法による測定値が $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることを特徴とする、スパッタリングターゲット。
- [請求項2] 前記窒化ガリウム系結晶体のアルキメデス法による相対密度の測定値が98.0%以上であることを特徴とする、請求項1記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項3] 前記窒化ガリウム系結晶体のX線ロッキングカーブの(002)面反射の半値幅が1000秒以下であることを特徴とする、請求項1または2記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項4] 厚さが1mm以上であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つの請求項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項5] 直径が50mm以上であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一つの請求項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項6] 前記窒化ガリウム系結晶体が透光性を有しないことを特徴とする、請求項1～5のいずれか一つの請求項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項7] 前記窒化ガリウム系単結晶粒子の炭素濃度のダイナミックSIMS法による測定値が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする、請求項1～6のいずれか一つの請求項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項8] 前記窒化ガリウム系単結晶粒子のゲルマニウム濃度のダイナミックSIMS法による測定値が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることを特徴

とする、請求項 1 ～ 7 のいずれか一つの請求項に記載のスパッタリングターゲット。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/001705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C23C 14/34**(2006.01)i; **C30B 29/38**(2006.01)i

FI: C23C14/34 A; C30B29/38 D

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; C30B29/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
A	WO 2020/075599 A1 (TOKYO ELECTRON LTD) 16 April 2020 (2020-04-16) entire text, all drawings	1-8
A	JP 2019-194132 A (TOKYO ELECTRON LTD) 07 November 2019 (2019-11-07) entire text, all drawings	1-8
A	JP 2014-159368 A (TOSOH CORPORATION) 04 September 2014 (2014-09-04) entire text, all drawings	1-8
A	JP 2020-59644 A (TOSOH CORPORATION) 16 April 2020 (2020-04-16) entire text, all drawings	1-8
A	JP 2019-210210 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 12 December 2019 (2019-12-12) entire text, all drawings	1-8

☐ 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

16 March 2022

Date of mailing of the international search report

29 March 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/001705

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020/075599	A1	16 April 2020	CN	112771647	A	
				TW	202044347	A	
JP	2019-194132	A	07 November 2019	(Family: none)			
JP	2014-159368	A	04 September 2014	US	2013/0273346	A1	
				EP	2657208	A1	
				TW	201238933	A	
				CN	103270000	A	
				KR	10-2013-0141605	A	
JP	2020-59644	A	16 April 2020	CN	112805263	A	
				TW	202028157	A	
JP	2019-210210	A	12 December 2019	US	2015/0361587	A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 14/34(2006.01)i; C30B 29/38(2006.01)i FI: C23C14/34 A; C30B29/38 D		
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）） C23C14/34; C30B29/38		
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 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022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
A	WO 2020/075599 A1（東京エレクトロン株式会社）16.04.2020（2020 - 04 - 16） 全文、全図	1-8
A	JP 2019-194132 A（東京エレクトロン株式会社）07.11.2019（2019 - 11 - 07） 全文、全図	1-8
A	JP 2014-159368 A（東ソー株式会社）04.09.2014（2014 - 09 - 04） 全文、全図	1-8
A	JP 2020-59644 A（東ソー株式会社）16.04.2020（2020 - 04 - 16） 全文、全図	1-8
A	JP 2019-210210 A（三菱ケミカル株式会社）12.12.2019（2019 - 12 - 12） 全文、全図	1-8
☐ 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抵触するものではなく、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 16.03.2022		国際調査報告の発送日 29.03.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 山本 一郎 4G 8395 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/001705

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/075599	A1	16.04.2020	CN	112771647	A	
				TW	202044347	A	
JP	2019-194132	A	07.11.2019	(ファミリーなし)			
JP	2014-159368	A	04.09.2014	US	2013/0273346	A1	
				EP	2657208	A1	
				TW	201238933	A	
				CN	103270000	A	
				KR	10-2013-0141605	A	
JP	2020-59644	A	16.04.2020	CN	112805263	A	
				TW	202028157	A	
JP	2019-210210	A	12.12.2019	US	2015/0361587	A1	