

(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
2011 年 9 月 1 日(01.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/105047 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) H01L 21/363 (2006.01)
C04B 35/00 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/000972
- (22) 国際出願日: 2011 年 2 月 22 日(22.02.2011)
- (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 2010-038979 2010 年 2 月 24 日(24.02.2010) 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). 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, 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, 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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2011/105047 A1

(54) Title: In-Ga-Sn OXIDE SINTER, TARGET, OXIDE SEMICONDUCTOR FILM, AND SEMICONDUCTOR ELEMENT

(54) 発明の名称: In-Ga-Sn 系酸化物焼結体、ターゲット、酸化物半導体膜、及び半導体素子

(57) Abstract: Disclosed is an oxide sinter containing indium (In), gallium (Ga), and tin (Sn) at atomic ratios expressed by the following formulas (1) to (3). Formula (1): $0.10 \leq \text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Sn}) \leq 0.60$; formula (2): $0.10 \leq \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Sn}) \leq 0.55$; and formula (3): $0.0001 < \text{Sn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Sn}) \leq 0.60$.

(57) 要約: インジウム元素 (In)、ガリウム元素 (Ga) 及び錫元素 (Sn) を、下記式 (1) ~ (3) の原子比で含む酸化物焼結体。 $0.10 \leq \text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Sn}) \leq 0.60$ (1) $0.10 \leq \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Sn}) \leq 0.55$ (2) $0.0001 < \text{Sn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Sn}) \leq 0.60$ (3)

明 細 書

発明の名称：

I n - G a - S n 系酸化物焼結体、ターゲット、酸化物半導体膜、及び半導体素子

技術分野

[0001] 本発明は、I n - G a - S n 系酸化物焼結体、スパッタリングターゲット、酸化物半導体膜、及び半導体素子に関する。

背景技術

[0002] 酸化インジウムを含む非晶質の酸化物膜は、可視光透過性を有し、かつ導電体、半導体から絶縁体まで広い電気特性を有するため、透明導電膜や薄膜トランジスタ等に用いる半導体膜として着目されている。

酸化物膜の成膜方法としては、スパッタリング、P L D（パルスレーザーデポジション）、蒸着等の物理的な成膜や、ゾルゲル法等の化学的な成膜が検討されている。比較的低温で大面積に均一に成膜できる方法として、スパッタリング法、P L D 法、電子線ビーム蒸着法等の物理的成膜が中心に検討されている。物理的成膜法で酸化物薄膜を成膜する際は、均一に、安定して、効率よく、高い成膜速度で成膜するために、酸化物焼結体からなるターゲットを用いることが一般的である。特に、酸化物焼結体からなるターゲットをスパッタリング法に適用すると量産性に優れるため、フラットディスプレイ等大面積の用途に用いることができる。

[0003] 酸化物焼結体について、細川・中村等によって、酸化インジウムと酸化亜鉛を含む n 型半導体材料が見出されて以来、特に、酸化インジウムと酸化亜鉛を含む種々の酸化物半導体が注目されてきた（特許文献 1）。最近では、酸化インジウム、酸化ガリウム及び酸化亜鉛からなるターゲットを利用して作製した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（特許文献 2）。しかし、酸化亜鉛を大量に含む非晶質酸化物半導体膜は、有機酸系エッチング液（例えば、蔞酸エッチング液）でウェ

ットエッチングできるというメリットがある一方、無機酸系ウェットエッチング液（例えばリン酸／硝酸／酢酸の混酸ウェットエッチング液）にも溶けやすく、Mo（モリブデン）やAl（アルミニウム）等とのウェットエッチングの選択比が小さいという課題があった。また、酸化亜鉛を含む非晶質酸化物半導体膜はドライエッチングでパターニングする際にエッチング速度が遅いという課題があった。

[0004] 一方、これらの課題を解決するために、酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化亜鉛に酸化錫を加えた酸化物半導体膜及びその作製のためのスパッタリングターゲットが公開されている（特許文献3）。しかし、酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化亜鉛及び酸化錫からなるスパッタリングターゲットは、管理すべき元素数が多く、製造工程や品質管理が複雑となるという課題があった。

また、亜鉛元素を含むとシリコン基板上等のSi含有層上で種々の素子を作製する際、亜鉛元素がSi含有層内に拡散し、特性が劣化するという課題があり、適用できる素子構成が制限されていた。

[0005] また、酸化インジウム、酸化ガリウム及び酸化錫からなる酸化物薄膜及び酸化物薄膜を作製するためのターゲットが公開されている。しかし、透明導電膜を目指した検討であり、酸化物半導体膜、特に、薄膜トランジスタの検討はなされていなかった。また、インジウム含有量が多く酸化物半導体膜の作製に適したものではなかった（特許文献3）。

[0006] また、T phaseと呼ぶ領域で $Ga_{3-x}In_{5+x}Sn_2O_{16}$ で表される化合物が合成できることが開示されている。しかし、ターゲットへの適用、酸化物半導体膜作製への適用等を行われていなかった（非特許文献1）。

[0007] また、酸化インジウム、酸化ガリウム及び酸化錫からなる酸化物焼結体ターゲットの検討がなされている（特許文献4、5）。しかし、透明導電膜の作製を意図したものであり、半導体膜を成膜するには組成比が不適切であり、半導体成膜時に適した性状の検討もなされていなかった。

[0008] また、 $InGaSnO_5$ ターゲットを用いることで $InGaSnO_x$ （ $4 \leq$

$x \leq 5$) 薄膜を形成し、薄膜トランジスタの活性層とすることが検討されている（特許文献6）。しかし、適切なターゲット性状、ターゲットの製造方法の検討、プロセスに適した組成比の検討等を行われていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2006-114928号公報

特許文献2：国際公開第2009/075281号パンフレット

特許文献3：国際公開第2008/139654号パンフレット

特許文献4：国際公開第2009/128424号パンフレット

特許文献5：特開2000-129432号公報

特許文献6：特開2007-123661号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：D. D. Edwards et. al., Appl. Phys. Lett. 70 (13), (1997) 1706

発明の概要

[0011] 本発明は、半導体素子の作製の際のパターニング工程に適した酸化物半導体膜、及び前記半導体膜を成膜できる酸化物焼結体を提供することを目的とする。

[0012] 本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、酸化錫を含み酸化亜鉛を含まない組成（酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化錫からなる組成）の酸化物焼結体ターゲットにより、元素数を増加させることなく、無機酸系ウェットエッチング液（例えばリン酸／硝酸／酢酸の混酸ウェットエッチング液）に耐性のある酸化物半導体膜が作製できることを見出した。また、このターゲットにより、酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化亜鉛からなる半導体膜同等の特性を示す半導体膜が作製できることを見出した。

さらに、酸化錫の組成比を選定することで、ドライエッチングの際の選択比も向上できることを見出した。

さらに、 $Ga_{3-x}In_{5+x}Sn_2O_{16}$ （式中、 x は0～1である。）で表される結晶構造の化合物を含む製造条件を見出した。 $Ga_{3-x}In_{5+x}Sn_2O_{16}$ で表される結晶構造の化合物を含むことで、抵抗が低く密度が高くターゲットとして適した特性を持つ酸化物焼結体を得られることを見出した。

[0013] 本発明によれば、以下の酸化物焼結体等が提供される。

1. インジウム元素（ In ）、ガリウム元素（ Ga ）及び錫元素（ Sn ）を、下記式（1）～（3）の原子比で含む酸化物焼結体。

$$0.10 \leq In / (In + Ga + Sn) \leq 0.60 \quad (1)$$

$$0.10 \leq Ga / (In + Ga + Sn) \leq 0.55 \quad (2)$$

$$0.0001 < Sn / (In + Ga + Sn) \leq 0.60 \quad (3)$$

2. 前記 In 、 Ga 及び Sn の原子比が下記式（4）及び（5）を満たす1に記載の酸化物焼結体。

$$0.01 \leq Sn / (In + Ga + Sn) \leq 0.30 \quad (4)$$

$$0.30 \leq Ga / (In + Ga + Sn) \leq 0.55 \quad (5)$$

3. 前記 In 、 Ga 及び Sn の原子比が下記式（6）及び（7）を満たす1に記載の酸化物焼結体。

$$0.30 < Sn / (In + Ga + Sn) \leq 0.60 \quad (6)$$

$$0.10 \leq In / (In + Ga + Sn) < 0.60 \quad (7)$$

4. 亜鉛元素（ Zn ）の含有量が10000ppm以下である1～3のいずれかに記載の酸化物焼結体。

5. $Ga_{3-x}In_{5+x}Sn_2O_{16}$ （式中、 x は0～1である。）で表される結晶構造の化合物を含む1～4のいずれかに記載の酸化物焼結体。

6. 上記1～5のいずれかに記載の酸化物焼結体を用いたスパッタリングターゲット。

7. 下記（a）～（e）の工程を含む6のスパッタリングターゲットの製造方法。

（a）原料化合物粉末を混合して混合物を調製する工程

（b）前記混合物を成形して平均厚み5.5mm以上の成形体を調製する

工程

(c) 前記成形体を 1280°C 以上 1520°C 以下で 2 時間以上 96 時間以下焼結する工程

(d) 工程 (c) で得た焼結体の表面を 0.3mm 以上研削する工程

(e) 焼結体をバッキングプレートにボンディングする工程

8. インジウム元素 (In)、ガリウム元素 (Ga) 及び錫元素 (Sn) を、下記式 (1) ~ (3) の原子比で含み、電子キャリア密度が 10^{14}cm^{-3} 以上 10^{19}cm^{-3} 以下である酸化物半導体膜。

$$0.10 \leq \text{In} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Sn}) \leq 0.60 \quad (1)$$

$$0.10 \leq \text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Sn}) \leq 0.55 \quad (2)$$

$$0.0001 < \text{Sn} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Sn}) \leq 0.60 \quad (3)$$

9. 上記 8 の酸化物半導体膜を用いた半導体素子。

[0014] 本発明では、元素数が増加させることなく、半導体素子の作製の際のパターニング工程に適した酸化物半導体膜、及び前記半導体膜を成膜できる酸化物焼結体ターゲットを提供できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1] 実施例で作製した薄膜トランジスタの概略断面図である。

[図2] 実施例 1 で作製した酸化物焼結体の X 線回折チャートである。

[図3] 実施例 6 で作製した酸化物焼結体の X 線回折チャートである。

[図4] 実施例 7 で作製した酸化物焼結体の X 線回折チャートである。

[図5] 実施例 8 で作製した酸化物焼結体の X 線回折チャートである。

[図6] 実施例 1, 6, 7, 8 の X 線回折チャートの拡大図 ($2\theta = 28 - 38^{\circ}$) である。

[図7] 実施例 1, 6, 7, 8 の X 線回折チャートの拡大図 ($2\theta = 47 - 57^{\circ}$) である。

[図8] 実施例 1, 6, 7, 8 の X 線回折チャートの拡大図 ($2\theta = 57 - 67^{\circ}$) である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の酸化物焼結体は、インジウム元素（ I_n ）、ガリウム元素（ G_a ）及び錫元素（ S_n ）を含有する酸化物焼結体である。そして、各元素の原子比が下記式（１）～（３）を満たすことを特徴とする。

$$0.10 \leq I_n / (I_n + G_a + S_n) \leq 0.60 \quad (1)$$

$$0.10 \leq G_a / (I_n + G_a + S_n) \leq 0.55 \quad (2)$$

$$0.0001 < S_n / (I_n + G_a + S_n) \leq 0.60 \quad (3)$$

[0017] 上記（１）～（３）を満たすことにより、半導体素子の作製の際のパターニング工程に適した酸化物半導体膜を成膜できる酸化物焼結体を得られる。さらに、抵抗が低く、相対密度の高い酸化物焼結体や色むらが少なく外観の良好な酸化物焼結体を得られる。

[0018] 本発明の酸化物焼結体において、 S_n 及び G_a の原子比は、下記式（４）及び（５）を満たすことが好ましく、さらに、下記式（８）及び（９）を満たすことが好ましく、特に、下記式（１０）及び（１１）を満たすことが好ましい。

$$0.01 \leq S_n / (I_n + G_a + S_n) \leq 0.30 \quad (4)$$

$$0.30 \leq G_a / (I_n + G_a + S_n) \leq 0.55 \quad (5)$$

$$0.03 \leq S_n / (I_n + G_a + S_n) \leq 0.15 \quad (8)$$

$$0.30 < G_a / (I_n + G_a + S_n) \leq 0.50 \quad (9)$$

$$0.04 \leq S_n / (I_n + G_a + S_n) \leq 0.11 \quad (10)$$

$$0.32 \leq G_a / (I_n + G_a + S_n) \leq 0.48 \quad (11)$$

[0019] 上記範囲内であると、有機酸系エッチング液（例えば蔞酸エッチング液）でウェットエッチングでき、かつ無機酸系ウェットエッチング液（例えばリン酸／硝酸／酢酸の混酸ウェットエッチング液）には溶けにくく、電極に使用する Mo （モリブデン）や Al （アルミニウム）等とのウェットエッチングの選択比が大きい。

また、 $S_n / (I_n + G_a + S_n)$ を３０原子％以下とすることにより、酸化錫の低級酸化物の生成（ S_n 平均価数の低下）によるトランジスタ性能の低下（移動度の低下、オンオフ比の低下）を避けることができる。１５原

子%以下だと、特に移動度やオンオフ比の向上が期待できる。

また、 $Ga / (In + Ga + Sn)$ を 30 原子%以上とすることで、透過率が向上し、TFTとした際に光劣化を抑えられることが期待できる。

尚、 Sn 及び Ga の原子比が、上式 (4)、(5)、(8) ~ (11) を満たす場合、 In の原子比は下記式の範囲が好ましい。

$$0.40 \leq In / (In + Ga + Sn) \leq 0.60$$

[0020] また、本発明の酸化物焼結体においては、 Sn の原子比が下記式 (6) 及び (7) を満たす場合も好ましい。

$$0.30 < Sn / (In + Ga + Sn) \leq 0.60 \quad (6)$$

$$0.10 \leq In / (In + Ga + Sn) < 0.60 \quad (7)$$

[0021] Sn の原子比が式 (6) の範囲内であると、ドライエッチングの速度が速く、半導体層の形成にドライエッチングを用いる際に製造速度を早くすることができる。尚、 Sn 元素の原子比が大きいほどドライエッチングの速度は速くなるが、 Sn 元素の原子比が 0.60 超であると、酸化物半導体中に酸化錫の低級酸化物が生成し、特性を低下させるおそれがある。

尚、 Sn の原子比が、上式 (6) を満たす場合、 In 及び Ga の原子比は下記式の範囲が好ましい。

$$0.20 \leq In / (In + Ga + Sn) \leq 0.40$$

$$0.20 \leq Ga / (In + Ga + Sn) \leq 0.40$$

[0022] 本発明の酸化物焼結体では、亜鉛元素 (Zn) の含有量が 10000 ppm 以下であることが好ましい。即ち、本発明の効果を損なわない範囲で Zn を含んでいてもよい。 Zn の含有量は、1000 ppm 以下がより好ましく、100 ppm 以下 (実質的に含んでいない) が特に好ましい。尚、本願において「ppm」は「原子 ppm」を意味する。 Zn の含有量が少ないことで、熱処理等を行っても Si 基板等への亜鉛の拡散が起きないという利点がある。また、無機酸に対する耐性が向上するので、無機系ウェットエッチング液に対する Mo や Al とのエッチング選択比が向上する。さらに、高温で焼結しても表面部分の変質が少なくなり、その結果、研削の厚みを薄くで

きる（研削せず研磨のみでも表面の性状が安定する）。さらに、表面と内部の性状（結晶構造・抵抗・粒子径）の差が少なくなる。

[0023] 尚、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, Ga 及び Sn のみであってもよい。ここで、本願において「実質的」とは、ターゲットとしての効果が上記金属酸化物焼結体を構成する金属元素の組成に起因すること、又は金属酸化物焼結体を構成する金属酸化物の 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、特に好ましくは 99.99 重量%以上 100.00 重量%以下）が上記金属元素の酸化物であることを意味する。

さらに、本発明は、通常入手可能な原料の精製工程上不可避免的に含まれている元素やプロセス上不可避免的に混入する不純物を含んでいてもよい。上記元素や上記不純物は、全構成成分に対して 10 ppm 以下であることが好ましい。

[0024] 本発明の酸化物焼結体に含まれる各元素の原子比は、誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP-AES）により含有元素を定量分析して求めることができる。

具体的に、ICP-AES を用いた分析では、溶液試料をネブライザーで霧状にして、アルゴンプラズマ（約 6000～8000℃）に導入すると、試料中の元素は熱エネルギーを吸収して励起され、軌道電子が基底状態から高いエネルギー準位の軌道に移る。この軌道電子は $10^{-7} \sim 10^{-8}$ 秒程度で、より低いエネルギー準位の軌道に移る。この際にエネルギーの差を光として放射し発光する。この光は元素固有の波長（スペクトル線）を示すため、スペクトル線の有無により元素の存在を確認できる（定性分析）。

[0025] また、それぞれのスペクトル線の大きさ（発光強度）は試料中の元素数に比例するため、既知濃度の標準液と比較することで試料濃度を求めることができる（定量分析）。

定性分析で含有されている元素を特定後、定性分析で含有量を求め、その結果から各元素の原子比を求める。

[0026] 本発明の酸化物焼結体は、 $Ga_{3-x}In_{5+x}Sn_2O_{16}$ （式中、 x は0～1である。）で表される結晶構造の化合物を含むことが好ましい。

$Ga_{3-x}In_{5+x}Sn_2O_{16}$ で表される結晶構造の化合物としては、 $Ga_2In_6Sn_2O_{16}$ や $Ga_{2.4}In_{5.6}Sn_2O_{16}$ 等が挙げられる。 $Ga_{3-x}In_{5+x}Sn_2O_{16}$ で表される結晶構造の化合物であれば制限はない。

$Ga_{3-x}In_{5+x}Sn_2O_{16}$ で表される結晶構造の化合物であることは、JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) カードと参照して $Ga_2In_6Sn_2O_{16}$ (JCPDSカード: 51-0205) や $Ga_{2.4}In_{5.6}Sn_2O_{16}$ (JCPDSカード: 51-0204) と一致する、あるいは同一のパターンでピークシフトしていることから判断する。

本発明の酸化物焼結体を後述のX線回析で分析すると、(1) $30.0 \sim 32.0^\circ$ 、(2) $35.0 \sim 37.0^\circ$ 、(3) $51.0 \sim 53.0^\circ$ 、(4) $60.5 \sim 63.0^\circ$ の範囲にピークが存在する。好ましくは、(1) $30.5 \sim 31.5^\circ$ 、(2) $35.5 \sim 36.5^\circ$ 、(3) $51.5 \sim 52.5^\circ$ 、(4) $61.0 \sim 62.5^\circ$ の範囲にピークが存在する。

[0027] 本発明の酸化物焼結体は、上記 $Ga_{3-x}In_{5+x}Sn_2O_{16}$ で表される結晶構造の化合物が、主成分、又は第二成分であることが望ましい。主成分であることが、特に望ましい。主成分、又は第二成分であるか否かは、後述のX線回析によって得られたピークの高さによって判断する。具体的には、主成分とは最大ピーク強度が最も高いものであり、第二成分とは最大ピーク強度が主成分の次に高いものである。

上記 $Ga_{3-x}In_{5+x}Sn_2O_{16}$ で表される結晶構造の化合物を含む酸化物焼結体は、ターゲットとして使用すると特に抵抗が低く密度が高いという特性を示す。

[0028] X線回折の測定条件は例えば以下の通りである。

装置：(株)リガク製Ultima-III

X線：Cu-K α 線（波長1.5406 Å、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. 6 mm

[0029] 尚、結晶構造 X 線回折パターンで構造が判断されれば、酸素が過剰であったり不足 (酸素欠損) であったりしても構わない。即ち、化学量論比通りでもずれていてもよい。本発明では、酸素欠損を持っていることが好ましい。酸素が過剰であるとターゲットとした時抵抗が高くなりすぎるおそれがある。

[0030] 本発明の酸化物焼結体は、スパッタリングターゲットに好適である。以下、本発明の酸化物焼結体及び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。

本発明のスパッタリングターゲット (酸化物焼結体) は、下記 (a) ~ (e) の工程を含む製法により得ることができる。

(a) 原料化合物粉末を混合して混合物を調製する工程

(b) 前記混合物を成形して平均厚み 5. 5 mm 以上の成形体を調製する工程

(c) 前記成形体を 1280°C 以上 1520°C 以下で 2 時間以上 96 時間以下焼結する工程

(d) 焼結体の表面を 0. 3 mm 以上研削する工程

(e) 焼結体をバックングプレートにボンディングする工程

[0031] (1) 工程 (a) : 配合工程

配合工程は、スパッタリングターゲットの原料である金属酸化物を混合する必須の工程である。

原料としては、インジウム化合物の粉末、ガリウム化合物の粉末、スズ化合物の粉末等の粉末を用いる。インジウムの化合物としては、例えば、酸化インジウム、水酸化インジウム等が挙げられる。錫及びガリウムの化合物としては、例えば、それぞれの酸化物、水酸化物等が挙げられる。各々の化

物として、焼結のしやすさ、副生成物の残存のし難さから、酸化物が好ましい。

また、原料の純度は、通常2 N（99質量%）以上、好ましくは3 N（99.9質量%）以上、特に好ましくは4 N（99.99質量%）以上である。純度が2 Nより低いと耐久性が低下する、液晶ディスプレイに用いた際に液晶側に不純物が入り、焼き付けが起こるおそれがある。

金属酸化物等のターゲットの製造に用いる原料を混合し、通常の混合粉砕機、例えば、湿式ボールミルやビーズミル又は超音波装置を用いて、均一に混合・粉砕することが好ましい。

[0032] 本発明においては、原料の成形前に仮焼工程を設けてもよい。仮焼工程は、スパッタリングターゲットの原料である化合物の混合物を得た後、この混合物を仮焼する、必要に応じて設けられる工程である。

仮焼により、得られる焼結体の密度を上げることが容易になり好ましいが、コストアップになるおそれがある。そのため、仮焼を行わずに密度を上げることがより好ましい。

仮焼工程においては、原料混合物を500～1200℃で、1～100時間熱処理することが好ましい。500℃未満又は1時間未満の熱処理では、インジウム化合物、ガリウム化合物、錫化合物の熱分解が不十分となる場合がある。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る。

仮焼は、特に、800～1200℃の温度範囲で、2～50時間実施することが好ましい。

尚、ここで得られた仮焼物は、下記の成形工程及び焼成工程の前に粉砕するのが好ましい。

[0033] （2）工程（b）：成形工程

成形工程は、原料混合物（上記仮焼工程を設けた場合には仮焼物）を加圧成形して成形体とする必須の工程である。この工程により、ターゲットとして好適な形状に成形する。仮焼工程を設けた場合には、得られた仮焼物の微

粉末を造粒した後、プレス成形により所望の形状に成形することができる。

成形体の平均厚みは5.5 mm以上が好ましく、6 mm以上がより好ましく、8 mm以上がさらに好ましく、12 mm以上が特に好ましい。5.5 mm以上だと、膜厚方向の温度勾配が減少し、表面と深部の結晶型の組合せの変動が生じにくくなることが期待できる。

[0034] 本工程で用いることができる成形処理としては、例えば、プレス成形（一軸プレス）、金型成形、鋳込み成形、射出成形等も挙げられる。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。

また、プレス成形（一軸プレス）後に、冷間静水圧（CIP）、熱間静水圧（HIP）等で成形するように、2段階以上の成形工程を設けてもよい。

冷間静水圧、又は静水圧加圧装置を用いる場合、面圧800～4000 kgf/cm²で0.5～60分保持することが好ましく、面圧2000～3000 kgf/cm²で2～30分保持することがより好ましい。前記範囲内であると、成形体内部の組成むら等が減り、均一化されることが期待される。面圧が800 kgf/cm²未満であると、焼結後の密度が上がらなかったり、抵抗が高くなるおそれがある。面圧4000 kgf/cm²超であると、装置が大きくなりすぎ不経済となるおそれがある。保持時間が0.5分未満であると焼結後の密度が上がらなかったり、抵抗が高くなるおそれがある。60分超であると時間が掛かりすぎ不経済となるおそれがある。

尚、成形処理は、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。

[0035] （3）工程（c）：焼結工程

焼結工程は、上記成形工程で得られた成形体を焼成する必須の工程である。

焼結条件としては、酸素ガス含有雰囲気、酸素ガス雰囲気又は酸素ガス加圧下で行うことが好ましい。酸素ガスを含むしない雰囲気で焼結すると、得られるターゲットの密度を十分に向上させることができず、スパッタリング

時の異常放電の発生を十分に抑制できなくなる場合がある。

- [0036] 焼結温度までの昇温速度は $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下が好ましく、 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下がより好ましく、 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下が特に好ましい。昇温速度が $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 超だと、表面と深部の結晶型の組合せが変動するおそれがある。これは、昇温時にターゲットの厚み方向に温度むら等が生じるためと思われる。

尚、昇温の途中で一度昇温を止め所定の温度で保持し、2段階以上で焼結を行ってもよい。

- [0037] 焼結温度は、 1280°C 以上 1520°C 以下が好ましく、 1300°C 以上 1500°C 以下がより好ましく、 1320°C 以上 1480°C 以下がより好ましい。

焼結時間は、2時間以上96時間以下が好ましく、4時間以上48時間以下がより好ましく、6時間以上24時間以下が特に好ましい。

- [0038] 冷却時の降温速度は、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。 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下であると本発明の結晶型が得られやすい。また、降温時にクラックが発生しにくい。

- [0039] 本発明においては、上記焼結工程で得られた焼結体のバルク抵抗を全体として低減するために、還元処理工程を設けてもよい。還元方法としては、例えば、還元性ガスによる方法や真空焼成又は不活性ガスによる還元等が挙げられる。

還元性ガスによる還元処理の場合、水素、メタン、一酸化炭素や、これらのガスと酸素との混合ガス等を用いることができる。

不活性ガス中での焼成による還元処理の場合、窒素、アルゴンや、これらのガスと酸素との混合ガス等を用いることができる。

尚、本発明では、還元処理は行わないことが好ましい。還元処理を行うと、表面部と深部の抵抗値の違いを発生、又は増幅させるおそれがある。

- [0040] (4) 工程(d) : 研削工程

研削(加工)工程は、上記のようにして焼結して得られた焼結体を、スパ

ッターリング装置への装着に適した形状に切削加工する工程である。

本発明では、上記工程（c）で得た焼結体の表面を0.3mm以上研削する。研削する深さは、0.5mm以上が好ましく、2mm以上が特に好ましい。0.3mm未満だと表面付近の結晶構造の変動部分を取り除けないおそれがある。

[0041] 酸化物焼結体をスパッターリングターゲット素材とするには、該焼結体を例えば、平面研削盤で研削して表面粗さ R_a 5 μ m以下の素材とする。ここで、さらにスパッター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。この鏡面加工（研磨）は機械的な研磨、化学研磨、メカノケミカル研磨（機械的な研磨と化学研磨の併用）等の、すでに知られている研磨技術を用いることができる。例えば、固定砥粒ポリッシャー（ポリッシュ液：水）で#2000以上にポリッシングしたり、又は遊離砥粒ラップ（研磨材：SiCペースト等）にてラッピング後、研磨材をダイヤモンドペーストに換えてラッピングすることによって得ることができる。このような研磨方法には特に制限はない。

[0042] （5）工程（e）：ボンディング工程

研削後の焼結体をバックングプレートにボンディングする工程である。

尚、研削工程後の酸化物焼結体の清浄処理には、エアブローや流水洗浄等を使用できる。エアブローで異物を除去する際には、ノズルの向い側から集塵機で吸気を行なうとより有効に除去できる。尚、エアブローや流水洗浄では限界があるので、さらに超音波洗浄等を行なうこともできる。この超音波洗浄は周波数25～300KHzの間で多重発振させて行なう方法が有効である。例えば周波数25～300KHzの間で、25KHz刻みに12種類の周波数を多重発振させて超音波洗浄を行なうのがよい。

[0043] 本発明の酸化物焼結体からなるスパッターリングターゲットは、相対密度が85%以上が好ましく、92%以上がより好ましく、95%以上がさらに好ましく、97%以上が特に好ましい。焼結体の相対密度が85%以上であればスパッターリングターゲットとして用いた時、割れやクラックの発生するお

それが少なくなる。また、成膜速度が速くなる。

また、比抵抗は、 $700\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 以下が好ましく、 $100\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 以下がより好ましく、 $50\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 以下がさらに好ましく、 $20\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 以下が特に好ましい。焼結体の比抵抗が $700\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 以下だとスパッタリングターゲットとして用いた時、スパッタ電力を下げても成膜することができる。特に $20\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 以下だと、DCスパッタリングしてもターゲットにクラックが発生するおそれが少ない。

また、酸化物焼結体内部において、粒径 $2\text{ }\mu\text{ m}$ 以上のガリウム酸化物の凝集部分の数が $10\text{ 個}/8100\text{ }\mu\text{ m}^2$ 以下であることが好ましい。

[0044] 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、本発明の酸化物半導体薄膜を成膜することができる。

本発明の酸化物半導体膜は、 In 、 Ga 及び Sn の各元素を、上記式(1)～(3)の原子比で含み、電子キャリア密度が 10^{14} cm^{-3} 以上 10^{19} cm^{-3} 以下である。酸化物半導体膜は、上述した本発明のスパッタリングターゲット、及び公知のスパッタリング装置を使用して作製できる。

電子キャリア密度は、ホール測定装置（例えば、東陽テクニカ製、 Resi Test 8310 ）を用いて評価する。

また、作製した酸化物半導体膜のX線光電子分光法(XPS)で測定した Sn 平均価数は、 $+3.0$ 以上が好ましく、 $+3.2$ 以上がより好ましく、 $+3.6$ 以上が特に好ましく、 $+3.8$ 以上がさらに好ましい。 Sn 平均価数は高いほど好ましいが、通常上限は $+4.0$ である。

Sn 平均価数は、 $+3.0$ 以上であると、TFETを作製した際に、移動度が高くなる等TFETの特性が向上する。

XPS価電子帯スペクトルでは、 $\text{Sn } 5s$ に起因するバンドは、低級酸化物である SnO ($\text{Sn}+2: 4d^{10}5s^2$ の電子配置)のスペクトルのみにみられ、 SnO_2 ($\text{Sn}+4: 4d^{10}$ の電子配置)にはみられない。そのため、 $\text{Sn } 5s$ バンドの相対強度から Sn 平均価数を求めることができる(参照: X線光電子分光法、1998年、丸善株式会社刊)。通常、スパッタで作製

した SnO_2 膜の Sn 平均価数は、+2.8程度である。

Sn 平均価数を+3.0以上にするには、組成比を本発明の範囲内とし、スパッタリングの際に酸素分圧を $2 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 以上とすると好ましい。また、得られた膜を酸素プラズマに曝す等で酸化させてもよい。

[0045] 酸化物半導体薄膜は、各種半導体素子に好適に使用できる。特に、薄膜トランジスタの半導体層、酸化物薄膜層等に、中でも半導体層として好適に使用できる。

以下、半導体素子の例として、薄膜トランジスタについて説明する。

[0046] 薄膜トランジスタの一例として、本願実施例で作製した薄膜トランジスタの概略断面図を図1に示す。この薄膜トランジスタは、チャンネルストップ型（逆スタガ型薄膜トランジスタ）である。この薄膜トランジスタは、基板10及びゲート絶縁膜30の間にゲート電極20を挟持しており、ゲート絶縁膜30上にはチャンネル層（酸化物半導体）40が活性層として積層されている。さらに、半導体膜40の端部付近を覆うようにしてソース電極50及びドレイン電極52がそれぞれ設けられている。半導体膜40、ソース電極50及びドレイン電極52で囲まれた部分にエッチングストッパー層（保護膜）60を形成している。

[0047] （1）基板

特に制限はなく、本技術分野で公知のものを使用できる。例えば、ケイ酸アルカリ系ガラス、無アルカリガラス、石英ガラス等のガラス基板、シリコン基板、アクリル、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート（PEN）等の樹脂基板、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリアミド等の高分子フィルム基材等が使用できる。

[0048] （2）半導体層

半導体層は、 In 、 Sn 及び Ga 複合酸化物からなる。このような半導体層は、例えば、本発明のスパッタリングターゲットを使用して薄膜を形成することで作製できる。2種以上の組成の異なるターゲットを用いたコスパッタ法、PLD法（パルスレーザーデポジション法）、ゾルゲル法等でも形成

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が、工業化が容易であり好ましい。

本発明において、半導体層は非晶質膜であることが好ましい。非晶質膜であることにより、絶縁膜や保護層との密着性が改善できる、大面積でも均一なトランジスタ特性が容易に得られることとなる。ここで、半導体層が非晶質膜であるかは、X線結晶構造解析により確認できる。明確なピークが観測されない場合が非晶質である。尚、非晶質中に微結晶が含まれていても構わない。

[0049] (3) 半導体層の保護層

電界効果型トランジスタは、半導体の保護層を有していてもよい。半導体の保護層を形成する材料は特に制限はない。本発明の効果を失わない範囲で一般に用いられているものを任意に選択できる。例えば、 SiO_2 , SiN_x , Al_2O_3 , Ta_2O_5 , TiO_2 , MgO , ZrO_2 , CeO_2 , K_2O , Li_2O , Na_2O , Rb_2O , Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Hf_2O_3 , CaHfO_3 , PbTi_3 , BaTa_2O_6 , SrTiO_3 , AlN 等を用いることができる。これらのなかでも、 SiO_2 , SiN_x , Al_2O_3 , Y_2O_3 , Hf_2O_3 , CaHfO_3 を用いるのが好ましく、より好ましくは SiO_2 , SiN_x , Y_2O_3 , Hf_2O_3 , CaHfO_3 であり、特に好ましくは SiO_2 , Y_2O_3 , Hf_2O_3 , CaHfO_3 等の酸化物である。これらの酸化物の酸素数は、必ずしも化学量論比と一致していなくともよい（例えば、 SiO_2 でも SiO_x でもよい）。また、 SiN_x は水素元素を含んでいてもよい。

このような保護膜は、異なる2層以上の絶縁膜を積層した構造でもよい。

[0050] (4) ゲート絶縁膜

ゲート絶縁膜を形成する材料にも特に制限はない。本実施形態の発明の効果を失わない範囲で一般に用いられているものを任意に選択できる。例えば、 SiO_2 , SiN_x , Al_2O_3 , Ta_2O_5 , TiO_2 , MgO , ZrO_2 , CeO_2 , K_2O , Li_2O , Na_2O , Rb_2O , Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Hf_2O_3 , CaHfO_3 , PbTi_3 , BaTa_2O_6 , SrTiO_3 , AlN 等を用い

ることができる。これらのなかでも、 SiO_2 、 SiN_x 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 Hf_2O_3 、 CaHfO_3 を用いるのが好ましく、より好ましくは SiO_2 、 SiN_x 、 Y_2O_3 、 Hf_2O_3 、 CaHfO_3 である。これらの酸化物の酸素数は、必ずしも化学量論比と一致していなくともよい（例えば、 SiO_2 でも SiO_x でもよい）。また、 SiN_x は水素元素を含んでいてもよい。

このようなゲート絶縁膜は、異なる2層以上の絶縁膜を積層した構造でもよい。また、ゲート絶縁膜は、結晶質、多結晶質、非晶質のいずれであってもよいが、工業的に製造しやすい多結晶質か、非晶質であるのが好ましい。

また、ゲート絶縁膜は、ポリ（４－ビニルフェノール）（PVP）、パリレン等の有機絶縁膜を用いてもよい。さらに、ゲート絶縁膜は無機絶縁膜及び有機絶縁膜の2層以上積層構造を有してもよい。

[0051] （５）電極

ゲート電極、ソース電極及びドレイン電極の各電極を形成する材料に特に制限はなく、本発明の効果を失わない範囲で一般に用いられているものを任意に選択することができる。

例えば、インジウム錫酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物、 ZnO 、 SnO_2 等の透明電極や、 Al 、 Ag 、 Cr 、 Ni 、 Mo 、 Au 、 Ti 、 Ta 、 Cu 等の金属電極、又はこれらを含む合金の金属電極を用いることができる。

[0052] 薄膜トランジスタの各構成部材（層）は、本技術分野で公知の手法で形成できる。具体的に、成膜方法としては、スプレー法、ディップ法、CVD法等の化学的成膜方法、又はスパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、パルスレーザーディポジション法等の物理的成膜方法を用いることができる。キャリア密度が制御し易い、及び膜質向上が容易であることから、好ましくは物理的成膜方法を用い、より好ましくは生産性が高いことからスパッタ法を用いる。

形成した膜を各種エッチング法によりパターンニングできる。

本発明では半導体層を、本発明のターゲットを用い、DC又はACスパッ

タリングにより成膜することが好ましい。DC又はACスパッタリングを用いることにより、RFスパッタリングの場合と比べて、成膜時のダメージを低減できる。このため、薄膜トランジスタにおいて、移動度の向上等の効果が期待できる。

また、本発明では半導体層と半導体の保護層を形成した後に、70～350℃で熱処理することが好ましい。70℃より低いと得られるトランジスタの熱安定性や耐熱性が低下したり、移動度が低くなったり、S値が大きくなったり、閾値電圧が高くなるおそれがある。一方、350℃より高いと耐熱性のない基板が使用できなかつたり、熱処理用の設備費用がかかるおそれがある。

熱処理は、不活性ガス中で酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の環境下で行うか、あるいは半導体層を保護層で覆った後に行うことが好ましい。上記条件下だと再現性が向上する。

[0053] 上述した薄膜トランジスタでは、移動度は $3\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上が好ましく、 $6\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上がより好ましく、 $10\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上が特に好ましい。 $3\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上だとスイッチング速度が速くなり、4K2K等大画面高精度のディスプレイに用いることが期待できる。

オンオフ比は、通常 10^8 以上が好ましく、 10^9 以上がより好ましく、 10^{10} 以上が特に好ましい。オンオフ比が高いと、画像の明暗が明瞭になり画質の向上が期待できる。

オフ電流は通常50 pA以下、10 pA以下が好ましく、5 pA以下がより好ましく、1 pA以下が特に好ましい。オフ電流が50 pA以下だと、リーク電流が少なくディスプレイのTFTに用いた場合に画質の向上が期待できる。

閾値電圧(V_{th})は、通常-1.0～3.0V、-0.5～2.0Vが好ましく、-0.2～1.0Vがより好ましく、0～0.5Vが特に好ましい。閾値電圧が上記範囲内だと駆動電圧を下げることができ、消費電力を低減できる。

実施例

[0054] 実施例 1

(1) 酸化物焼結体の作製

出発原料として、 In_2O_3 （純度 4 N、BET 表面積 $15\text{ m}^2/\text{g}$ ）、 Ga_2O_3 （純度 4 N、BET 表面積 $15\text{ m}^2/\text{g}$ ）及び SnO_2 （純度 4 N、BET 表面積 $4\text{ m}^2/\text{g}$ ）を使用した。

これらの原料を、金属元素の原子比が表 1 に示す酸化物焼結体の比となるように秤量し、ボールミルを使用して混合粉砕した。

そして混合粉砕後、自然乾燥させた。得られた混合粉末を金型に充填し、プレス機にて加圧成形して厚み 15 mm 以上の成形体を作製した。尚、この際の面圧は $400\text{ kgf}/\text{cm}^2$ とし、保持時間を 2 分とした。その後、CIP（静水圧加圧装置）にて加圧した。面圧は $2000\text{ kgf}/\text{cm}^2$ とし、5 分保持した。

その後、得られた成形体を焼結炉にて焼結した。焼結条件は以下のとおりとした。焼結後、室温まで自然冷却して酸化物焼結体（厚さ 9 mm ）を得た。

昇温速度： $1^\circ\text{C}/\text{分}$

焼結温度： 1400°C

焼結時間： 12 時間

焼結雰囲気： 大気下

[0055] (2) スパッタリングターゲットの作製

焼結後、厚さ 9 mm の焼結体からスパッタリングターゲット用焼結体を切り出した。焼結体の上面、下面及び側辺をダイヤモンドカッターで切断し、表面を平面研削盤で研削して、厚さ 5 mm のターゲット素材とした。

次に、表面をエアブローし、3 分間超音波洗浄した。この後、ターゲット素材をインジウム半田にて無酸素銅製のバックングプレートにボンディングしてターゲットとした。

[0056] 得られた酸化物焼結体（ターゲット）について、下記の評価を行った。結

果を表 1 に示す。

(A) 組成

誘導プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) により原子比を分析した。

(B) 結晶型

X線回折測定 (XRD) にて焼結体及びその切断片を下記条件で直接測定した。

・装置: (株) リガク製Ultima-III

・X線: Cu-K α 線 (波長 1.5406 Å、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: 0.6 mm

[0057] (C) 比抵抗

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) に基づき測定し、10箇所の平均値を抵抗率値とした。

(D) 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。

$$\text{相対密度 (\%)} = (\text{アルキメデス法で測定した密度}) \div (\text{理論密度}) \times 100$$

(E) 外観 (色むら)

北窓日光下、50 cm離れた場所から焼結体を目視し、下記に分類した。

A: 色むらがほとんどない

B: 色むらが若干ある

C: 色むらがある

尚、焼結体に色むらがある場合、例えばターゲットの使用時に状態の判断が難しくなるおそれがある。

[0058] (3) 薄膜の作製、評価

マグネトロンRFスパッタリングにより、全圧0.5Pa、酸素5%、アルゴン95%の条件で、100nmの酸化物膜を成膜して評価した。

有機酸として修酸系ウェットエッチング液（ITO-06N、関東化学(株)製）、無機酸としてリン酸系ウェットエッチング液（重量比で、 H_3PO_4 ：73%、 HNO_3 ：3%、 CH_3COOH ：7%、 H_2O ：17%、に調整したもの）を用い、40℃におけるエッチング及び耐性を評価した。また、ドライエッチング速度を測定した。

評価は以下の通りとした。

・修酸系ウェットエッチング液エッチング速度

A：エッチング速度20nm/分以上

B：エッチング速度5nm/分以上20nm/分未満

C：エッチング速度5nm/分未満

・リン酸系ウェットエッチング液に対する耐性

A：エッチング速度5nm/分以下

B：エッチング速度5nm/分より速く20nm/分以下

C：エッチング速度20nm/分より速い

・ドライエッチング速度

A：エッチング速度50Å/分以上

B：エッチング速度50Å/分未満

また、得られた薄膜についてXPSで測定したSn平均価数は、+3.9であった。

[0059] (4) 薄膜トランジスタ（TFT）の作製

上記（2）で作製したスパッタリングターゲットを用いて、図1のチャンネルストッパー型薄膜トランジスタ（逆スタガ型薄膜トランジスタ）を作製し、評価した。

基板10は、ガラス基板（Corning1737）を用いた。まず、基板10上に電子ビーム蒸着法により、厚さ10nmのMoと厚さ80nmのAlと厚さ10nmのMoをこの順で積層した。積層膜をフォトリソグラフ

イー法とリフトオフ法を用いて、ゲート電極 20 に形成した。

ゲート電極 20 及び基板 10 上に、厚さ 200 nm の SiO_2 膜を TEOS-CVD 法により成膜し、ゲート絶縁層 30 を形成した。尚、ゲート絶縁層の成膜はスパッタ法でもよいが、TEOS-CVD 法や PECVD 法等の CVD 法で形成することが好ましい。スパッタ法ではオフ電流が高くなるおそれがある。

続いて、RF スパッタ法により、上記 (2) で作製したターゲットを使用して、厚さ 50 nm の半導体膜 40 (チャネル層) を形成した。その後、大気中 300°C で 60 分間熱処理した。

半導体膜 40 の上に、スパッタ法によりエッチングストッパー層 60 (保護膜) として SiO_2 膜を堆積した。尚、保護膜の成膜方法は CVD 法でもよい。

本実施例では、投入 RF パワーは 200 W としている。成膜時の雰囲気は、全圧 0.4 Pa であり、その際のガス流量比は $\text{Ar} : \text{O}_2 = 95 : 5$ である。また、基板温度は 50°C である。堆積させた酸化物半導体膜と保護膜は、フォトリソグラフィ法及びエッチング法により、適当な大きさに加工した。

エッチングストッパー層 60 の形成後に、厚さ 5 nm の Mo と厚さ 50 nm の Al と厚さ 5 nm の Mo をこの順で積層し、フォトリソグラフィ法とウェットエッチングにより、ソース電極 50 及びドレイン電極 52 を形成した。

その後、大気中 300°C で 60 分間熱処理し、チャネル長が 20 μm で、チャネル幅が 20 μm のトランジスタを作製した。

[0060] 薄膜トランジスタの移動度 (電界効果移動度 (μ))、オンオフ比、オフ電流、しきい値電圧 (V_{th}) を測定した。測定は、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、遮光環境下で測定した。

[0061] 実施例 2 ~ 9、比較例 1 ~ 5

酸化物焼結体の組成比、及び研削量を表 1 及び表 3 に示すように変更した

他は、実施例 1 と同様に酸化物焼結体等を作製し、評価した。

実施例 1、6、7、8 の X 線回折測定 (XRD) の結果を、それぞれ図 2 ～ 5 に示す。実施例 1、6、7、8 で作製した酸化物焼結体は、 $\text{Ga}_{3-x}\text{In}_{5+x}\text{Sn}_2\text{O}_{16}$ (X は 0 ～ 1 である。) で表される結晶構造の化合物を含んでいることが確認できた。

また、実施例 1、6、7、8 の X 線回折チャートの拡大図 ($2\theta = 28 - 38^\circ$ 、 $47 - 57^\circ$ 、 $57 - 67^\circ$) を、図 6 ～ 8 に示す。

表 4 に上記チャートから読み取ったピーク位置 (角度) を示す。また、表 5 に「表 4 の各角度 ÷ ピーク (1) (図 6 中の丸 1) の角度」の計算値を示す。表 5 の結果から、パターンが一致し、同じ構造を持った格子間距離の異なった結晶であることが確認できる。

[0062] 実施例 10, 11

出発原料として、 In_2O_3 (純度 4 N、BET 表面積 $6\text{ m}^2/\text{g}$)、 Ga_2O_3 (純度 4 N、BET 表面積 $6\text{ m}^2/\text{g}$) 及び SnO_2 (純度 4 N、BET 表面積 $6\text{ m}^2/\text{g}$) を使用した。

これらの原料を、金属元素の原子比が表 2 に示す比となるように秤量し、スーパーミキサーにて混合した後、これらをアルミナ製容器に詰め、大気雰囲気下で 950°C 、5 時間仮焼した。次に、これらの原料をアトライター ($\phi 3\text{ mm}$ ジルコニアビーズ、アジテーター回転数 300 rpm) にて 0.5 ～ 5 時間程度、微粉碎した。微粉碎後のスラリーをスプレードライヤーで、 $100 \sim 150^\circ\text{C} \times 5 \sim 48$ 時間乾燥し、目開き $250\text{ }\mu\text{m}$ 篩で篩別して粉を回収した。尚、微粉碎は、BET 表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上になるまで行なった。

以下、表 2 に示すように焼結体の作製条件 (仮焼有無、混合方法、造粒方法、焼結雰囲気、焼結温度、焼結時間、研削量等) を変更した他は、実施例 1 と同様に酸化物焼結体等を作製し、評価した。

[0063] 実施例 12

出発原料として、 In_2O_3 (純度 4 N、メジアン径 $1.8\text{ }\mu\text{m}$)、 Ga_2O

3 (純度4 N、メジアン径1.8 μm) 及び SnO_2 (純度4 N、メジアン径1.5 μm) を使用した。これらの原料を、金属元素の原子比が表2に示す比となるように秤量した。

実施例10と同様に仮焼きし、その後、混合原料のメジアン径が1.0 (μm) になるまで粉碎した。以下、実施例10と同様に酸化物焼結体等を作製し、評価した。

[0064] 実施例13～16

酸化物焼結体の組成比を表2に示すように変更した他は、実施例1と同様にスパッタリングターゲットを作製した。また、半導体膜の形成時にドライエッチングを用いた他は、実施例1と同様にTFTを作製し、評価した。

[0065] 実施例17～20

出発原料として、 In_2O_3 (純度4 N、メジアン径1.8 μm)、 Ga_2O_3 (純度4 N、メジアン径1.8 μm) 及び SnO_2 (純度4 N、メジアン径1.5 μm) を用い、酸化物焼結体の組成比、焼結温度を表2に示すように変更した他は、実施例10と同様にスパッタリングターゲットを作製した。また、実施例1と同様にTFTを作製し、評価した。

[0066] 以上の実施例及び比較例において、粒径2 μm 以上のガリウム酸化物の凝集部分の数は、実施例1～18、20は5個/8100 μm^2 以下、実施例19は8個/8100 μm^2 、比較例1, 2は10個/8100 μm^2 超であった。スパッタリングを行った際、実施例1～20は異常放電が少なかった。一方、比較例1, 2は異常放電が頻発した。

また、得られた薄膜について実施例1と同様にXPSで測定したSn平均価数は実施例16で+3.1、比較例1で+2.8であった。

[0067]

[表1]

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
焼結体の作製	仮焼	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	混合方法	ボールミル	ボールミル	ボールミル	ボールミル	ボールミル	ボールミル	ボールミル	ボールミル	ボールミル
	造粒方法	自然乾燥	自然乾燥	自然乾燥	自然乾燥	自然乾燥	自然乾燥	自然乾燥	自然乾燥	自然乾燥
	成形方法	CIP	CIP	CIP	CIP	CIP	CIP	CIP	CIP	CIP
	焼結条件	大気下	大気下	大気下	大気下	大気下	大気下	大気下	大気下	大気下
	焼結雰囲気	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400
	焼結温度(°C)	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	焼結時間(Hr)	0.45	0.50	0.50	0.55	0.55	0.475	0.60	0.40	0.50
	焼結体の組成比(原子比)	0.45	0.40	0.45	0.40	0.35	0.475	0.30	0.40	0.40
		0.10	0.10	0.05	0.05	0.10	0.050	0.10	0.20	0.10
研削	Sn/(In+Ga+Sn)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.00
	Zn/(In+Ga+Sn+Zn)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	5.8
	研削前の厚み(mm)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	研削後の厚み(mm)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.4
	上下面からの削除量(各mm)	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
還元処理	還元処理	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	結晶型	①	①	①	①	①	②	①	①	①
	Ga _{3-x} In _{5+x} Sn ₂ O ₁₆	②	②	②	②	②	①	②	②	②
	上記以外	28	18	26	14	17	86	14	68	38
	比抵抗(mΩcm)	96	97	96	97	97	95	97	92	96
薄膜評価	相対密度(%)	A	A	A	A	A	A	B	B	B
	外観(色むら)	4×10 ¹⁷	8×10 ¹⁷	6×10 ¹⁷	1×10 ¹⁸	2×10 ¹⁸	5×10 ¹⁷	5×10 ¹⁸	6×10 ¹⁷	7×10 ¹⁷
	電子キャリア密度(cm ⁻³)	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	ウェットエッチング速度	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	有機酸(溶けやすさ)	A	A	A	A	A	A	A	A	A
TFT評価	無機酸への耐性	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	ドライエッチング速度	12	16	14	19	21	12	23	13	14
	移動度(cm ² /Vs)	10 ⁹	10 ⁹	10 ⁹	10 ⁹	10 ⁹	10 ⁹	10 ⁹	10 ⁹	10 ⁹
	オンオフ比	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	オフ電流(pA)	0.3	-0.1	0.3	-0.1	-0.1	0.6	-1.3	-0.1	-0.1
	Vth(V)									

*:結晶型について、①は主成分を示し、②は副成分を示す。

[0068] [表2]

		実施例											
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
焼結体の作製	仮焼	あり	あり	あり	無し	無し	無し	無し	あり	あり	あり	あり	
	混合方法	ビーズミル	ビーズミル	ビーズミル	ボールミル	ボールミル	ボールミル	ボールミル	ビーズミル	ビーズミル	ビーズミル	ビーズミル	
	造粒方法	スプレードラ ヤー	スプレードラ ヤー	スプレードラ ヤー	自然乾 燥	自然乾 燥	自然乾 燥	自然乾 燥	スプレードラ ヤー	スプレードラ ヤー	スプレードラ ヤー	スプレードラ ヤー	
	成形方法	CIP	CIP	CIP	CIP	CIP	CIP	CIP	CIP	CIP	CIP	CIP	
	焼結条件	酸素流 1500	酸素流 1500	酸素流 1500	大気下 1400	大気下 1400	大気下 1400	大気下 1400	酸素流 1500	酸素流 1500	酸素流 1500	酸素流 1350	
		焼結温度(℃)	15	15	15	12	12	12	12	15	15	15	15
		焼結時間(Hr)											
		焼結体の組成比 (原子比)	In/(In+Ga+Sn) 0.50	In/(In+Ga+Sn) 0.55	In/(In+Ga+Sn) 0.50	In/(In+Ga+Sn) 0.30	In/(In+Ga+Sn) 0.40	In/(In+Ga+Sn) 0.20	In/(In+Ga+Sn) 0.25	In/(In+Ga+Sn) 0.40	In/(In+Ga+Sn) 0.44	In/(In+Ga+Sn) 0.55	In/(In+Ga+Sn) 0.50
			Ga/(In+Ga+Sn) 0.10	Ga/(In+Ga+Sn) 0.05	Ga/(In+Ga+Sn) 0.10	Ga/(In+Ga+Sn) 0.40	Ga/(In+Ga+Sn) 0.40	Ga/(In+Ga+Sn) 0.40	Ga/(In+Ga+Sn) 0.50	Ga/(In+Ga+Sn) 0.10	Ga/(In+Ga+Sn) 0.05	Ga/(In+Ga+Sn) 0.01	Ga/(In+Ga+Sn) 0.10
			Sn/(In+Ga+Sn) 0.00	Sn/(In+Ga+Sn) 0.00	Sn/(In+Ga+Sn) 0.00	Sn/(In+Ga+Sn) 0.00	Sn/(In+Ga+Sn) 0.00	Sn/(In+Ga+Sn) 0.00	Sn/(In+Ga+Sn) 0.00	Sn/(In+Ga+Sn) 0.00	Sn/(In+Ga+Sn) 0.00	Sn/(In+Ga+Sn) 0.00	Sn/(In+Ga+Sn) 0.00
焼結体の評価	研削	10.0	10.0	10.0	9.0	9.0	9.0	9.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
		研削前の厚み(mm)	6.0	6.0	6.0	5.0	5.0	5.0	5.0	6.0	6.0	6.0	
		研削後の厚み(mm)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
		上下面からの削除量(各mm)	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	
	還元処理												
	結晶型	Ga _{3-x} In _{5+x} Sn ₂ O ₁₆	①	①	①	①	①	①	①	①	②	①	
		上記以外	②	②	②	②	②	②	②	②	①	②	
	比抵抗(mΩcm)	4	4	4	400	300	450	600	18	24	95	70	
	相対密度(%)	99	99	99	89	90	88	86	98	97	95	93	
	外観(色むら)	A	A	A	B	B	B	B	A	A	A	A	
薄膜評価	電子キャリア密度 (cm ⁻³)	8×10 ¹⁷	1×10 ¹⁸	8×10 ¹⁷	2×10 ¹⁷	9×10 ¹⁷	1×10 ¹⁷	9×10 ¹⁶	4×10 ¹⁷	3×10 ¹⁷	3×10 ¹⁷	4×10 ¹⁷	
	ウェットエッチング速度	A	A	A	C	C	C	C	A	A	A	A	
	有機酸(溶けやすさ)	有機酸(溶けやすさ)	有機酸(溶けやすさ)	有機酸(溶けやすさ)	有機酸(溶けやすさ)	有機酸(溶けやすさ)	有機酸(溶けやすさ)	有機酸(溶けやすさ)	有機酸(溶けやすさ)	有機酸(溶けやすさ)	有機酸(溶けやすさ)	有機酸(溶けやすさ)	
	無機酸への耐性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	
	ドライエッチング速度	B	B	B	A	A	A	A	B	B	B	B	
	(エッチングされやすさ)												
	移動度(cm ² /Vs)	17	17	17	9	10	7	6	14	13	9	13	
	オンオフ比	10 ⁹	10 ⁹	10 ⁹	10 ⁹	10 ⁹	10 ⁹	10 ⁸	10 ¹⁰	10 ¹⁰	10 ⁹	10 ¹⁰	
	オフ電流(pA)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.1	0.1	0.5	0.1	
	Vth(V)	-0.1	-0.1	-0.1	0.8	0.8	0.9	1.5	0.4	0.7	2.1	0.4	

*: 結晶型について、①は主成分を示し、②は副成分を示す。

[0069] [表3]

			比較例				
			1	2	3	4	5
焼結体の作製	仮焼		無し	無し	無し	無し	無し
	混合方法		ボールミル	ボールミル	ボールミル	ボールミル	ボールミル
	造粒方法		自然乾	自然乾	自然乾	自然乾	自然乾
	成形方法		CIP	CIP	CIP	CIP	CIP
	焼結条件	焼結雰囲気	大気下	大気下	大気下	大気下	大気下
		焼結温度(°C)	1400	1400	1400	1400	1400
		焼結時間(Hr)	12	12	12	12	12
	焼結体の組成比(原子比)	In/(In+Ga+Sn)	0.50	0.00	0.50	0.00	0.00
		Ga/(In+Ga+Sn)	0.50	0.50	0.00	0.00	0.00
		Sn/(In+Ga+Sn)	0.00	0.50	0.50	1.00	0.00
		Zn/(In+Ga+Sn+Zn)	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00
	研削	研削前の厚み(mm)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
		研削後の厚み(mm)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		上下面からの削除量(各mm)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	還元処理		無し	無し	無し	無し	無し
焼結体(ターゲット)評価	結晶型	$Ga_{3-x}In_{5+x}Sn_2O_{16}$	-	-	-	-	-
		上記以外	①	①	①	①	①
	比抵抗($m\Omega cm$)		900	8000	3000	7000	6000
	相対密度(%)		84	72	82	76	78
薄膜評価	外観(色むら)		C	C	C	C	C
	電子キャリア密度(cm^{-3})		6×10^{16}	1×10^{16}	3×10^{19}	8×10^{18}	9×10^{17}
	ウェットエッチング速度	有機酸(溶けやすさ)	C	C	C	C	A
	無機酸への耐性	無機酸(溶けにくさ)	A	A	A	C	C
TFT評価	ドライエッチング速度	(エッチングされやすさ)	A	A	A	A	B
	移動度(cm^2/Vs)		2	<0.5	-	0.1	0.5
	オンオフ比		10^4	10^2	<10	10	10^3
	オフ電流(pA)		100	10000	500000	100000	1000
	Vth(V)		4.7	>5	<-10	6.8	-2.8

*: 結晶型について、①は主成分を示し、②は副成分を示す。

[0070] [表4]

	実施例1	実施例6	実施例7	実施例8
ピーク①	31.06	30.96	30.88	31.14
ピーク②	36.04	35.96	35.84	36.18
ピーク③	51.96	51.92	51.64	52.10
ピーク④	61.80	61.60	61.46	61.96

単位: 角度 $^{\circ}$

① 30.5~31.5 $^{\circ}$

② 35.5~36.5 $^{\circ}$

③ 51.5~52.5 $^{\circ}$

④ 61.0~62.5 $^{\circ}$

[0071] [表5]

	実施例1	実施例6	実施例7	実施例8
ピーク①	1.00	1.00	1.00	1.00
ピーク②	1.16	1.16	1.16	1.16
ピーク③	1.67	1.68	1.67	1.67
ピーク④	1.99	1.99	1.99	1.99

産業上の利用可能性

[0072] 本発明の酸化物焼結体は、酸化物薄膜を形成する際に使用するスパッタリ

ングターゲット等に好適に使用できる。

[0073] 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 ）、ガリウム元素（ G_a ）及び錫元素（ S_n ）を、下記式（1）～（3）の原子比で含む酸化物焼結体。

$$0.10 \leq I_n / (I_n + G_a + S_n) \leq 0.60 \quad (1)$$

$$0.10 \leq G_a / (I_n + G_a + S_n) \leq 0.55 \quad (2)$$

$$0.0001 < S_n / (I_n + G_a + S_n) \leq 0.60 \quad (3)$$

[請求項2] 前記 I_n 、 G_a 及び S_n の原子比が下記式（4）及び（5）を満たす請求項1に記載の酸化物焼結体。

$$0.01 \leq S_n / (I_n + G_a + S_n) \leq 0.30 \quad (4)$$

$$0.30 \leq G_a / (I_n + G_a + S_n) \leq 0.55 \quad (5)$$

[請求項3] 前記 I_n 、 G_a 及び S_n の原子比が下記式（6）及び（7）を満たす請求項1に記載の酸化物焼結体。

$$0.30 < S_n / (I_n + G_a + S_n) \leq 0.60 \quad (6)$$

$$0.10 \leq I_n / (I_n + G_a + S_n) < 0.60 \quad (7)$$

[請求項4] 亜鉛元素（ Z_n ）の含有量が10000ppm以下である請求項1～3のいずれかに記載の酸化物焼結体。

[請求項5] $Ga_{3-x}In_{5+x}Sn_2O_{16}$ （式中、 x は0～1である。）で表される結晶構造の化合物を含む請求項1～4のいずれかに記載の酸化物焼結体。

[請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の酸化物焼結体を用いたスパッタリングターゲット。

[請求項7] 下記（a）～（e）の工程を含む請求項6のスパッタリングターゲットの製造方法。

（a）原料化合物粉末を混合して混合物を調製する工程

（b）前記混合物を成形して平均厚み5.5mm以上の成形体を調製する工程

（c）前記成形体を1280℃以上1520℃以下で2時間以上96時間以下焼結する工程

(d) 工程 (c) で得た焼結体の表面を 0.3 mm 以上研削する工程

(e) 焼結体をバッキングプレートにボンディングする工程

[請求項8] インジウム元素 (In)、ガリウム元素 (Ga) 及び錫元素 (Sn) を、下記式 (1) ~ (3) の原子比で含み、電子キャリア密度が 10^{14} cm^{-3} 以上 10^{19} cm^{-3} 以下である酸化物半導体膜。

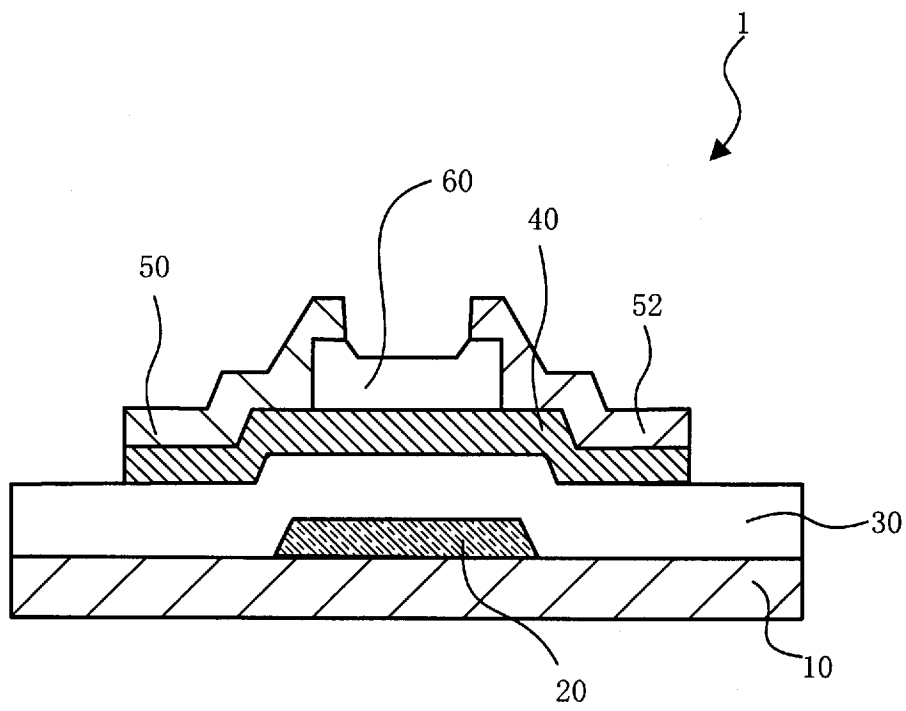
$$0.10 \leq \text{In} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Sn}) \leq 0.60 \quad (1)$$

$$0.10 \leq \text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Sn}) \leq 0.55 \quad (2)$$

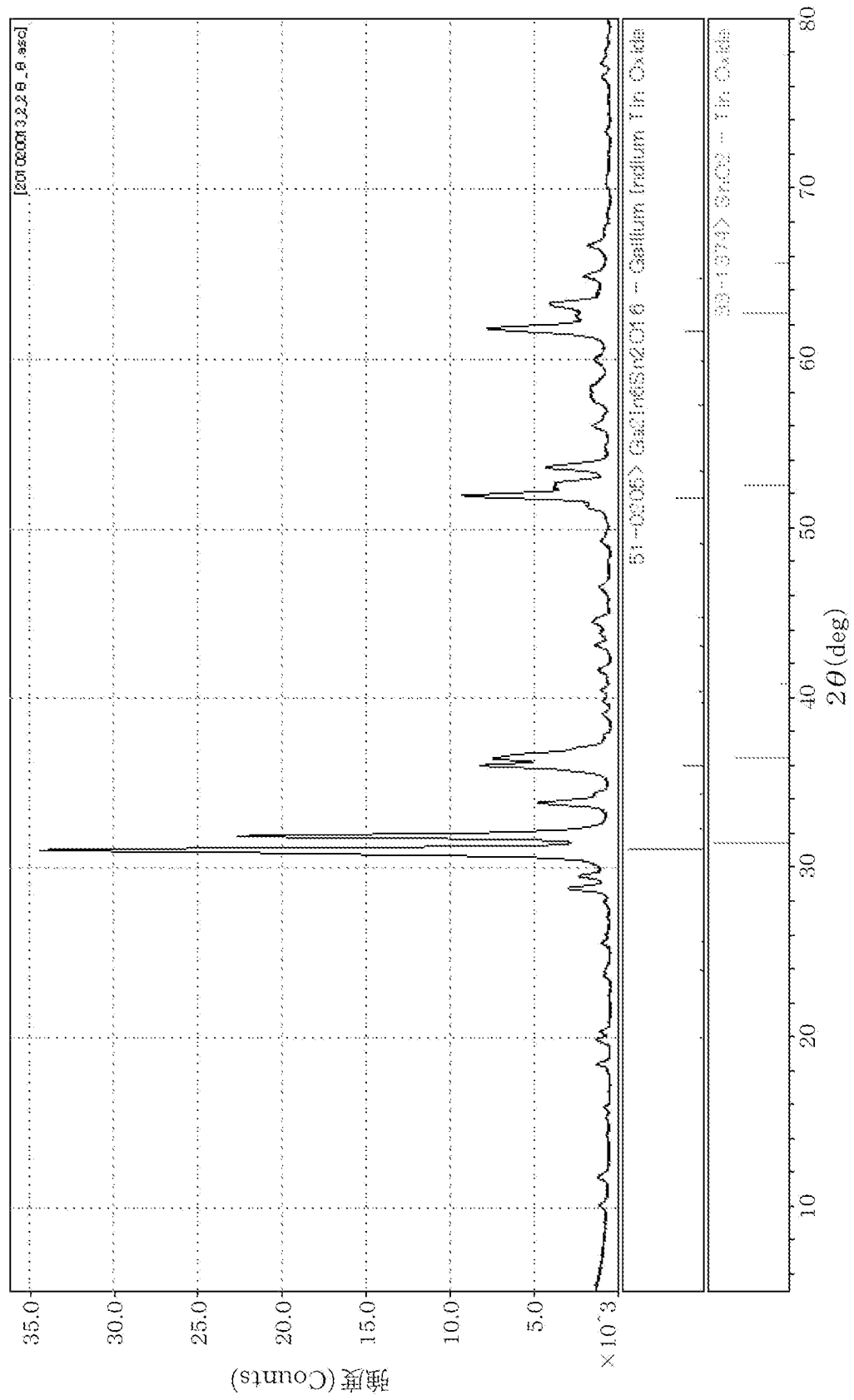
$$0.0001 < \text{Sn} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Sn}) \leq 0.60 \quad (3)$$

[請求項9] 請求項8の酸化物半導体膜を用いた半導体素子。

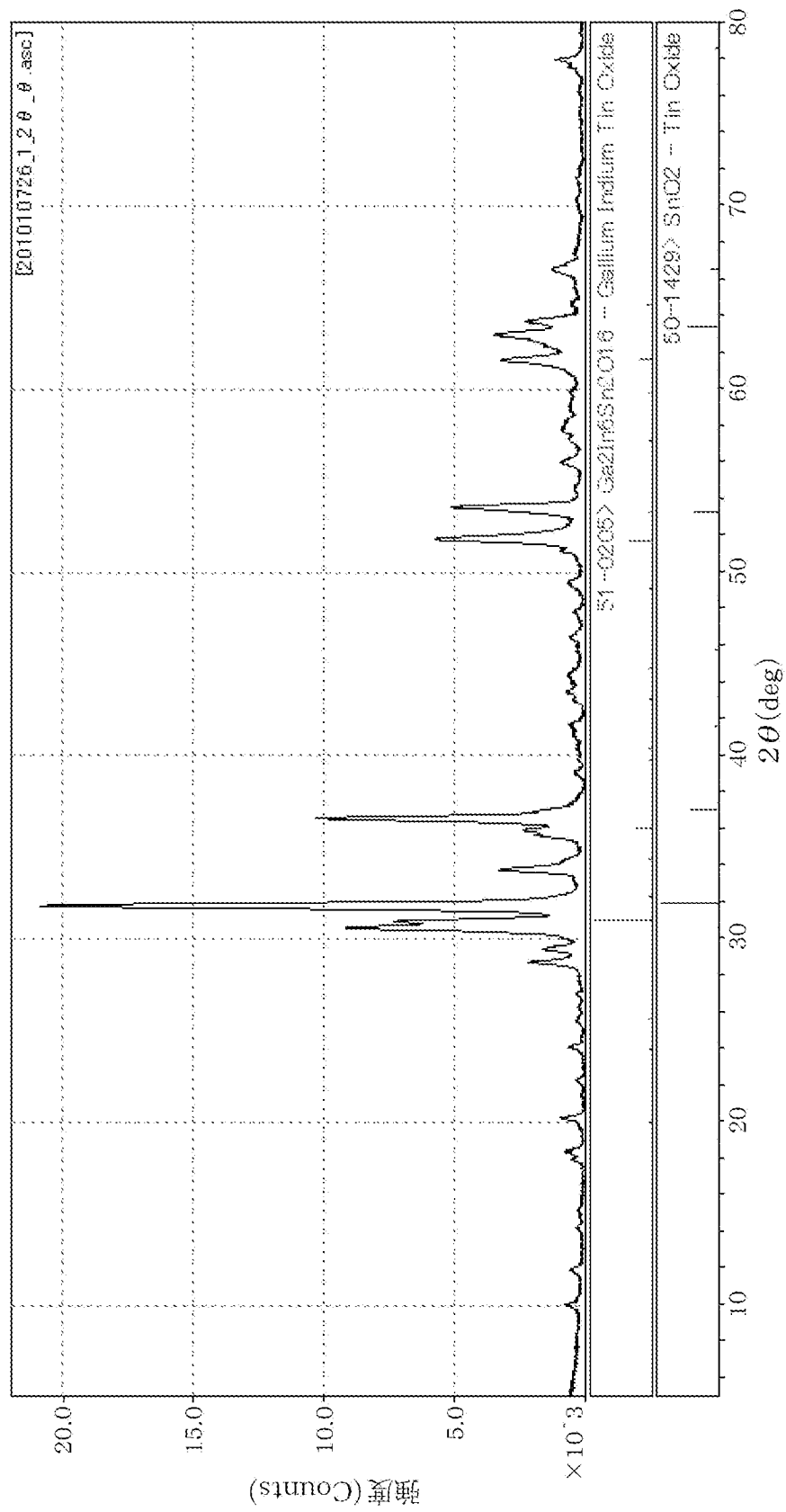
[図1]



[図2]



[図3]



[図4]

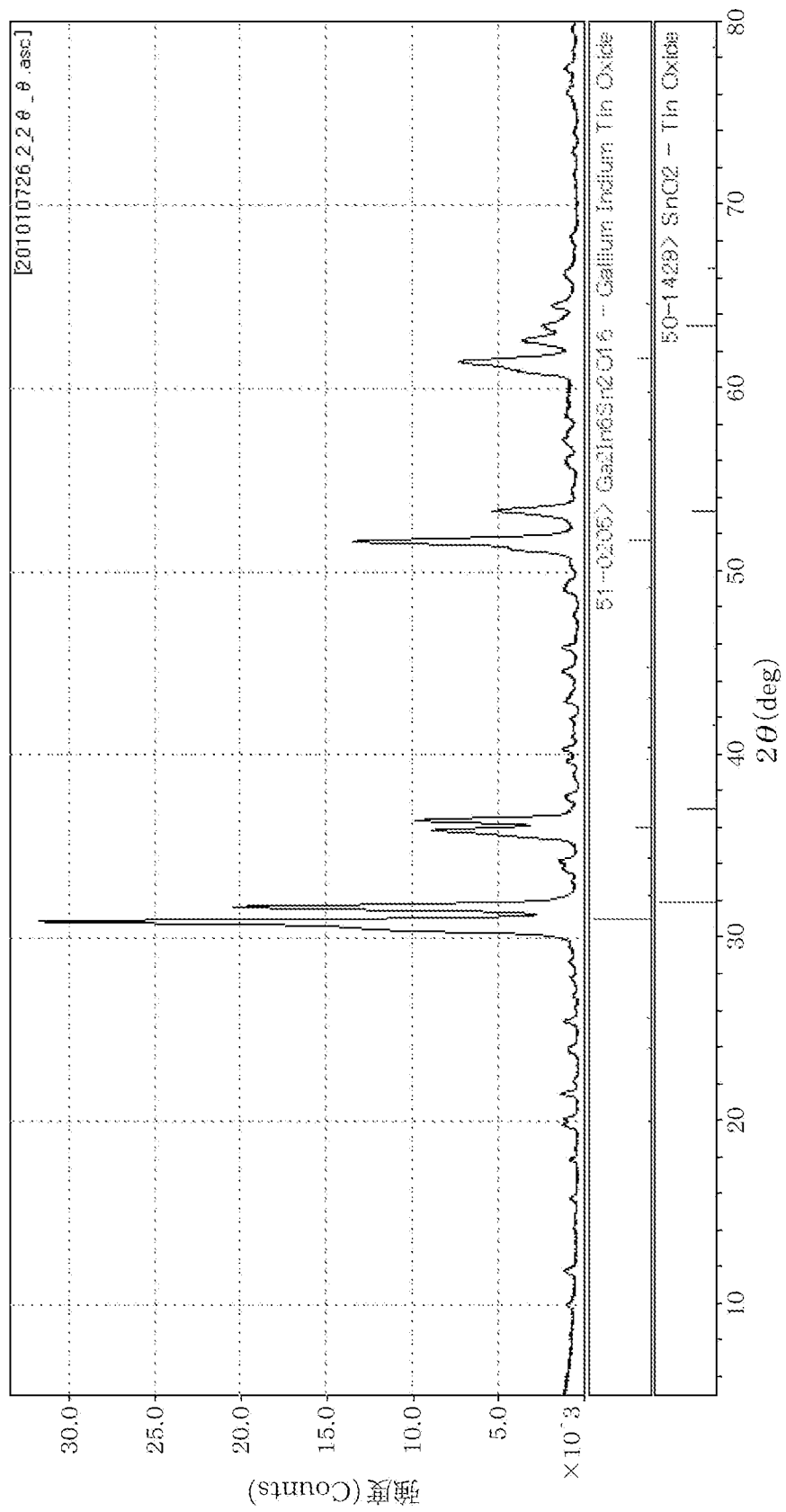
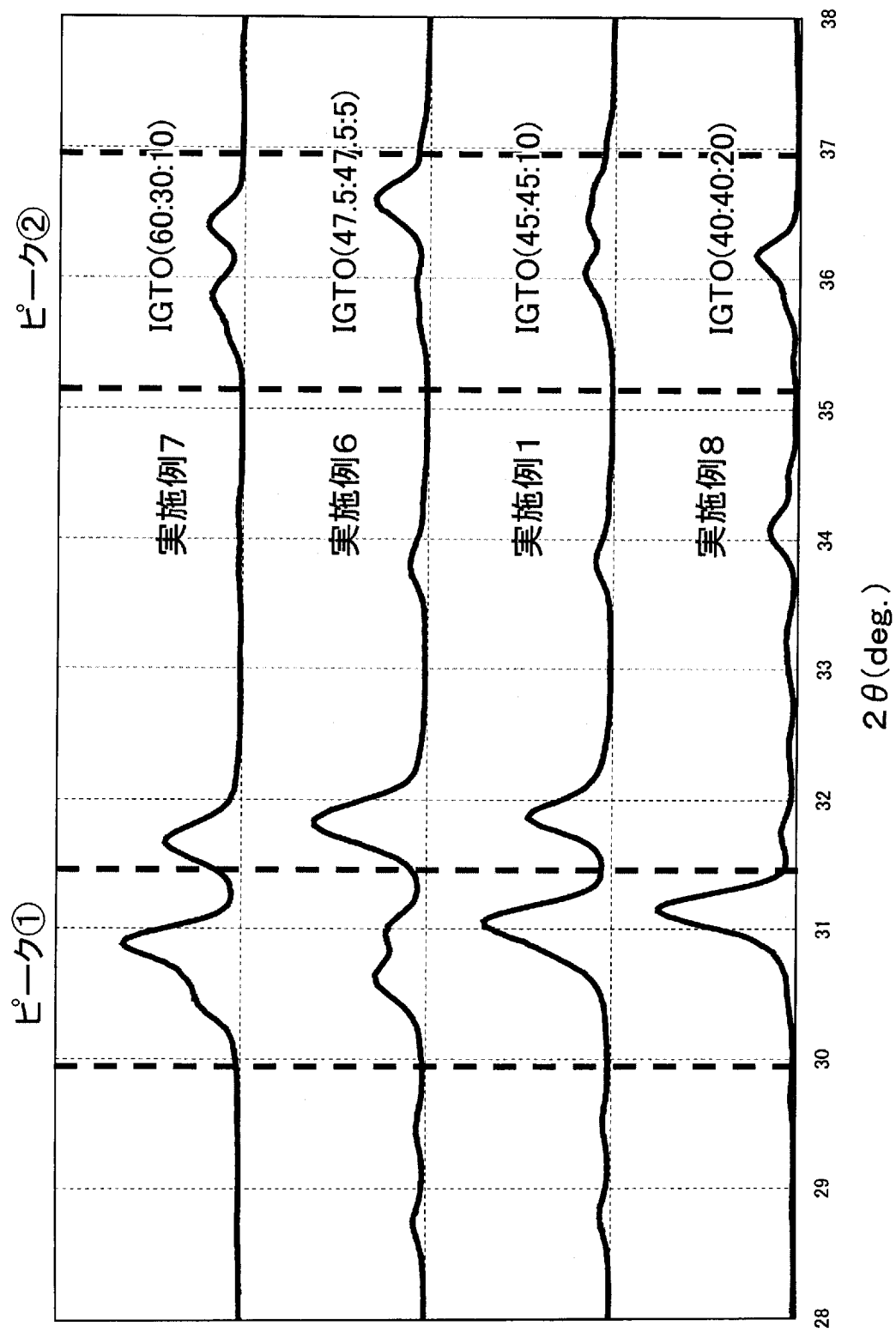
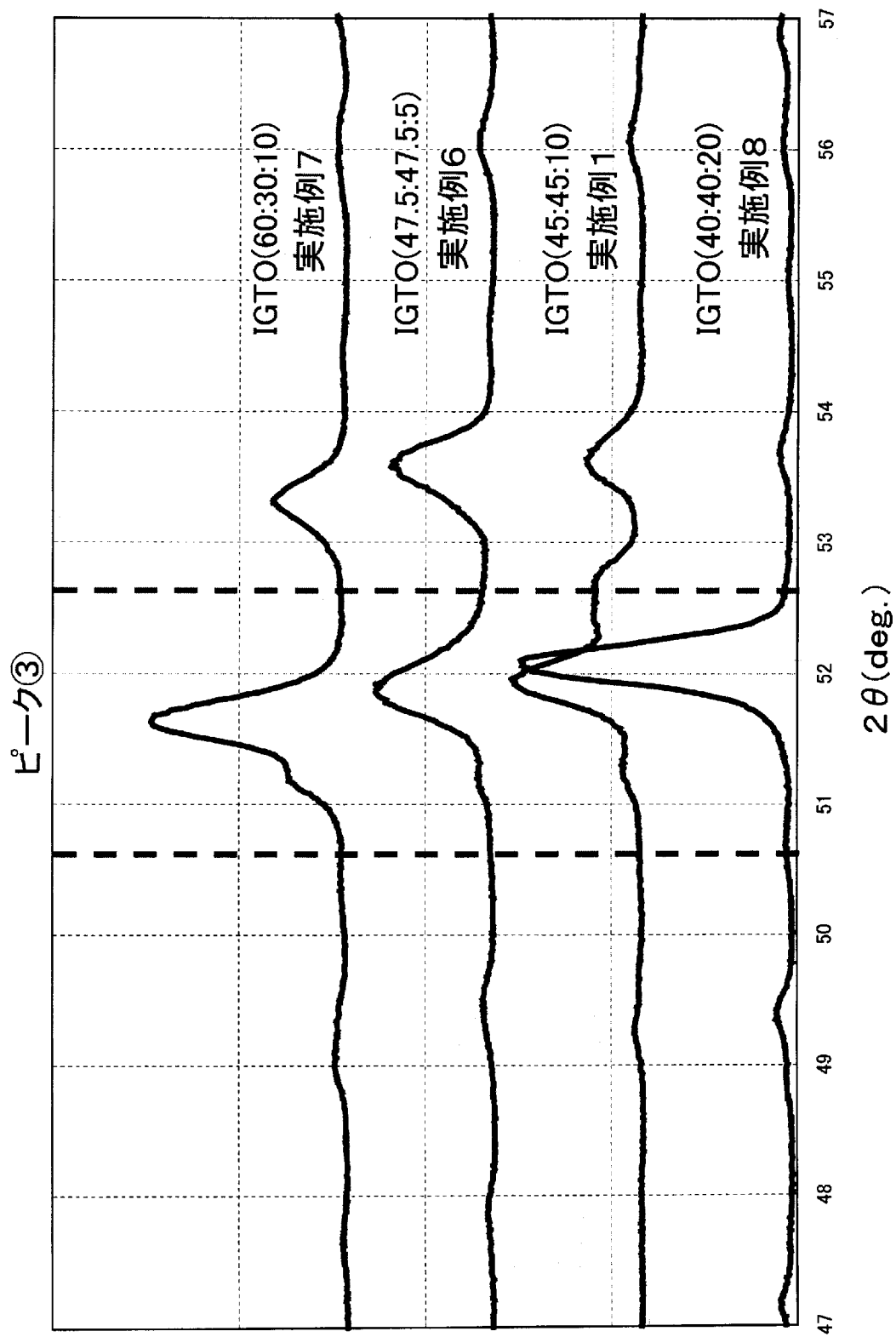


Figure 1 shows the X-ray diffraction (XRD) pattern of the synthesized $\text{Ga}_2\text{In}_6\text{Sn}_2\text{O}_{16}$ (black line). The x-axis represents the diffraction angle 2θ in degrees, ranging from 10 to 80. The y-axis represents the intensity in counts, ranging from 0 to 35.0. The pattern exhibits a sharp peak at approximately 31.5° and a broad peak around 51° . The inset shows the reference patterns for $\text{Ga}_2\text{In}_6\text{Sn}_2\text{O}_{16}$ (black line), $\text{Ga}_2\text{In}_6\text{Sn}_2\text{O}_{12}$ (red line), and SnO_2 (blue line) for comparison.

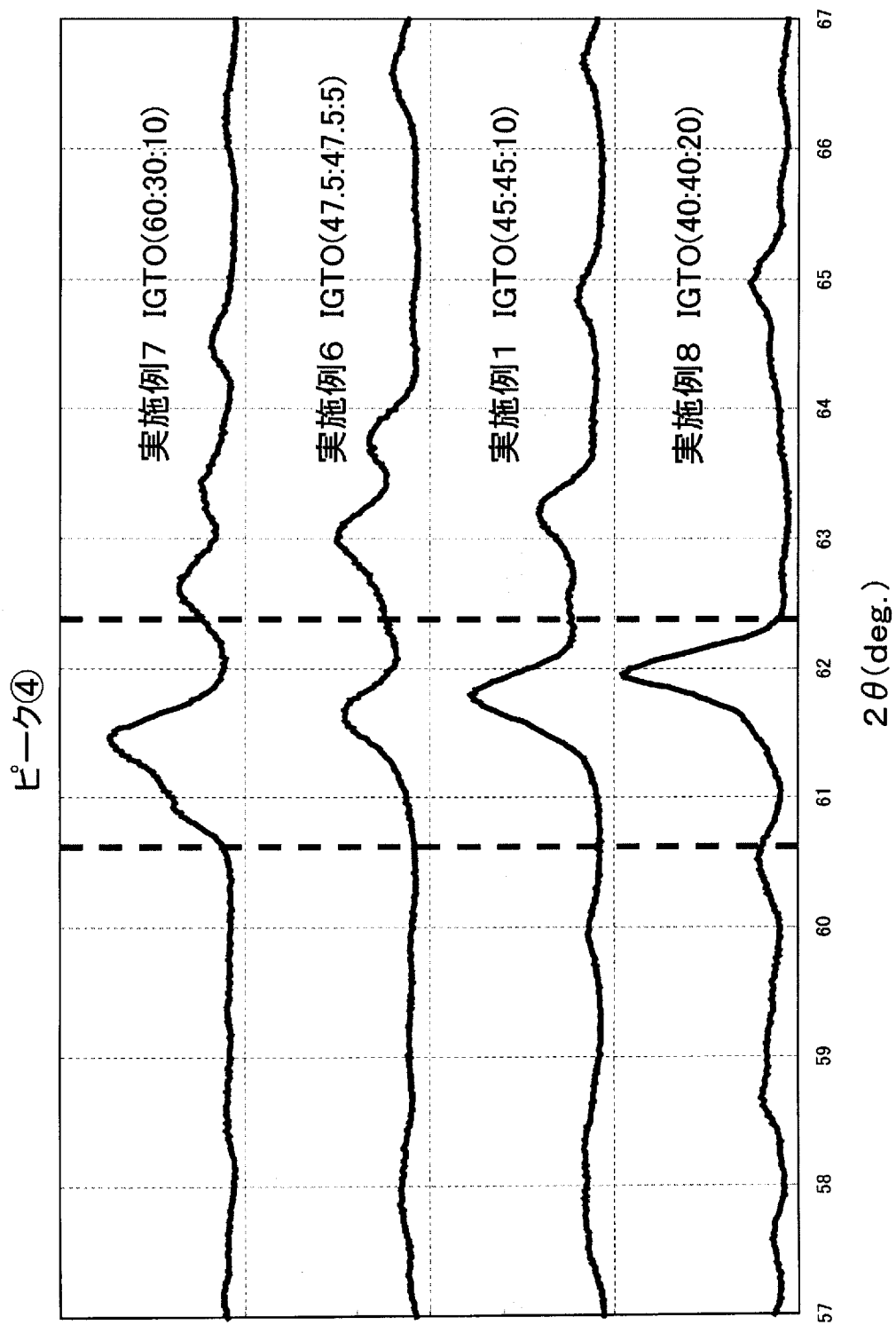
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/000972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

C23C14/34

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 2009/128424 A1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), paragraphs [0001], [0045], [0047], [0062] to [0066], [0071], [0114] (Family: none)	1, 2, 4-9 3
X A	JP 2000-77358 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 March 2000 (14.03.2000), claim 6; paragraphs [0002], [0028], [0031], [0054], [0055]; tables 1, 2 (Family: none)	1, 3-9 2



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
14 March, 2011 (14.03.11)

Date of mailing of the international search report
29 March, 2011 (29.03.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/000972

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-280216 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 20 November 2008 (20.11.2008), paragraphs [0002], [0041] to [0043]; table 1 & WO 2008/139654 A1 & CN 101663250 A & KR 10-2010-0016406 A	1-3, 5-9 4
P, X P, A	JP 2010-118407 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 27 May 2010 (27.05.2010), claims 1 to 5; paragraphs [0018] to [0020], [0029]; table 1 (Family: none)	1-3, 5-9 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, 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. C23C14/34

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	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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 2009/128424 A1（住友金属鉱山株式会社）2009.10.22, [0001], [0045], [0047], [0062] - [0066], [0071], [0114]（ファミリーなし）	1, 2, 4-9 3
X A	JP 2000-77358 A（旭硝子株式会社）2000.03.14, 請求項6, 【0002】, 【0028】, 【0031】, 【0054】, 【0055】, 表1, 2（ファミリーなし）	1, 3-9 2
X	JP 2008-280216 A（出光興産株式会社）2008.11.20, 【0002】,	1-3, 5-9

☒ 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

14.03.2011

国際調査報告の発送日

29.03.2011

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100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

櫻木 伸一郎

4 G

4140

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	【 0 0 4 1 】－【 0 0 4 3 】 , 表 1 & WO 2008/139654 A1 & CN 101663250 A & KR 10-2010-0016406 A	4
PX PA	JP 2010-118407 A (出光興産株式会社) 2010.05.27, 請求項 1－5 , 【 0 0 1 8 】－【 0 0 2 0 】 , 【 0 0 2 9 】 , 表 1 (ファミリーなし)	1-3, 5-9 4