

(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
2020年8月27日(27.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/170949 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) C04B 35/453 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/005666

(22) 国際出願日: 2020年2月13日(13.02.2020)

(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 2019-026785 2019年2月18日(18.02.2019) JP

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(71) 出願人: 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: 海上 暁(KAIJO Akira); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).

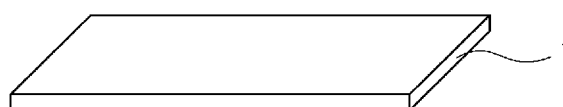
(74) 代理人: 特許業務法人樹之下知的財産事務所(KINOSHITA & ASSOCIATES); 〒1670051 東京都杉並区荻窪五丁目26番13号3階 Tokyo (JP).

(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, 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, 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, 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,

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

(54) 発明の名称: 酸化物焼結体、スパッタリングターゲット及びスパッタリングターゲットの製造方法



(57) Abstract: An oxide sintered body (1) in which the average value of the Vickers Hardness values of the surface of the oxide sintered body (1) is 500 to 900 Hv exclusive.

(57) 要約: 酸化物焼結体(1)であって、酸化物焼結体(1)の表面のビッカース硬度の平均値が、500Hvを超え、900Hv未満である、酸化物焼結体(1)。



WO 2020/170949 A1

明 細 書

発明の名称：

酸化物焼結体、スパッタリングターゲット及びスパッタリングターゲットの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸化物焼結体、スパッタリングターゲット及びスパッタリングターゲットの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、薄膜トランジスタ（以下、「TFT」という。）で駆動する方式の液晶ディスプレイまたは有機ELディスプレイなどの表示装置では、TFTのチャネル層に非晶質シリコン膜または結晶質シリコン膜が主に採用されていた。

一方で、近年、ディスプレイの高精細化の要求に伴い、TFTのチャネル層に使用される材料として酸化物半導体が注目されている。

[0003] 酸化物半導体のなかでも特に、インジウム、ガリウム、亜鉛及び酸素からなるアモルファス酸化物半導体（ In-Ga-Zn-O 、以下「IGZO」と略記する。）は、高いキャリア移動度を有するため、好ましく用いられている。しかしながら、IGZOは、原料としてIn及びGaを使用するため原料コストが高いといった欠点がある。

[0004] 原料コストを安くする観点から、 Zn-Sn-O （以下、「ZTO」と略記する。）または、IGZOのGaの代わりにSnを添加した In-Sn-Zn-O （以下「ITZO」と略記する。）が提案されている。

ITZOは、IGZOに比べて非常に高い移動度を示すことから、TFTの小型化及びパネルの狭額縁化に有利な次世代酸化物半導体材料として期待されている。

[0005] しかしながら、ITZOは、熱膨張係数が大きく、熱伝導率が低いことから、CuやTiなどのバッキングプレートへのボンディング時及びスパッタ

リング時に熱応力によりクラックが発生し易いといった課題がある。

最近の研究では、酸化物半導体材料の最大の課題である信頼性は、膜を緻密化することによって改善できるとの報告がある。

膜を緻密化するには高パワー製膜が効果的である。しかしながら、大型量産装置ではプラズマが集中するターゲットのエンド部の割れが問題になり、特に I T Z O 系材料のターゲットは、割れ易い傾向にあった。

[0006] 例えば、非特許文献 1 には、セラミックスにおいて、ビッカース硬度と引張強度とが比例関係にあることが記載されている。

[0007] 特許文献 1 には、酸化亜鉛と、酸化スズと、Al、Hf、Ni、Si、Ga、In 及び Ta よりなる群から選択される少なくとも 1 種の金属 (M 金属) の酸化物と、を混合および焼結して得られる酸化物焼結体であって、ビッカース硬度が 400 Hv 以上である酸化物焼結体が記載されている。特許文献 1 には、このような酸化物焼結体を用いて直流スパッタリング法で成膜してもノジュールが発生し難く、長時間安定して放電することが可能であることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献 1：特開 2012-180247 号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献 1：Journal of the Ceramic Society of Japan, 104, [7], 654-658 (1996)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 特許文献 1 には、酸化物焼結体を含むスパッタリングターゲットのビッカース硬度を所定範囲内に規定することが記載されているが、特許文献 1 におけるビッカース硬度は、酸化物焼結体を $t/2$ (t ：厚さ) で切断した切断面の表面の位置を測定した値である。そのため、特許文献 1 には、酸化物焼

結体の表面におけるビッカース硬度については、記載されていない。

近年、スパッタリング時のクラック耐性を向上させたターゲットが要望されているところ、特許文献1には、酸化物焼結体の硬さ制御により、ノジュールの発生が抑制されるという推測が記載されているが、クラック耐性を向上させる手法については、記載されていない。また、特許文献1には、酸化物焼結体の硬さを制御するために、焼結条件及びその後の熱処理条件を適切に制御するとの記載があるものの、特許文献1に記載の当該条件では、クラック耐性を向上させることが難しい。

[0011] 本発明は、クラック耐性を向上させた酸化物焼結体及びスパッタリングターゲットを提供すること、並びに当該スパッタリングターゲットの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

[0012] [1A]．酸化物焼結体であって、前記酸化物焼結体の表面のビッカース硬度の平均値が、500Hvを超え、900Hv未満である、酸化物焼結体。

[0013] [2A]．[1A]に記載の酸化物焼結体を含むスパッタリングターゲット。

[0014] [1]．酸化物焼結体を含むスパッタリングターゲットであって、前記酸化物焼結体の表面のビッカース硬度の平均値が、500Hvを超え、900Hv未満である、スパッタリングターゲット。

[0015] [2]．[1]又は[2A]に記載のスパッタリングターゲットにおいて、前記酸化物焼結体は、インジウム元素、スズ元素及び亜鉛元素を含む、スパッタリングターゲット。

[0016] [3]．[2]に記載のスパッタリングターゲットにおいて、前記酸化物焼結体は、さらに、X元素を含み、X元素は、ゲルマニウム元素、シリコン元素、イットリウム元素、ジルコニウム元素、アルミニウム元素、マグネシウム元素、イッテルビウム元素及びガリウム元素からなる群から選択される少なくとも1種以上の元素である、スパッタリングターゲット。

[0017] [4]．[2]または[3]に記載のスパッタリングターゲットにおいて、

前記酸化物焼結体は、下記式（１）、（２）及び（３）で表される原子組成比の範囲を満たす、スパッタリングターゲット。

$$0.40 \leq Z n / (I n + S n + Z n) \leq 0.80 \quad \cdots (1)$$

$$0.15 \leq S n / (S n + Z n) \leq 0.40 \quad \cdots (2)$$

$$0.10 \leq I n / (I n + S n + Z n) \leq 0.35 \quad \cdots (3)$$

[0018] [５]．[２]から[４]のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲットにおいて、

前記酸化物焼結体は、 $I n_2 O_3 (Z n O)_m$ [$m=2 \sim 7$] で表わされる六方晶層状化合物及び $Z n_2 S n O_4$ で表されるスピネル構造化合物を含むスパッタリングターゲット。

[0019] [５Ａ]．前記酸化物焼結体は、 $I n_2 O_3 (Z n O)_m$ [$m=2 \sim 7$] で表わされる六方晶層状化合物及び $Z n_{2-x} S n_{1-y} I n_{x+y} O_4$ [$0 \leq x < 2$, $0 \leq y < 1$] で表されるスピネル構造化合物を含む、

[２]から[４]のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット

[0020] [６]．[１]から[５]、[２Ａ]並びに[５Ａ]のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲットを製造するためのスパッタリングターゲットの製造方法であって、

前記酸化物焼結体の原料を造粒して、粒径が、 $25 \mu m$ 以上、 $150 \mu m$ 以下である原料造粒粉を得る工程と、

前記原料造粒粉を金型内に充填し、前記金型内に充填された前記原料造粒粉を成形して成形体を得る工程と、

前記成形体を、 $1310^\circ C$ 以上、 $1440^\circ C$ 以下で焼結する工程と、を含む、

スパッタリングターゲットの製造方法。

[0021] [７]．[６]に記載のスパッタリングターゲットの製造方法において、前記原料造粒粉の粒径が、 $25 \mu m$ 以上、 $75 \mu m$ 以下である、スパッタリングターゲットの製造方法。

[0022] 本発明の一態様によれば、クラック耐性を向上させた酸化物焼結体及びス

スパッタリングターゲットを提供できる。

本発明の一態様によれば、本発明の一態様に係るスパッタリングターゲットの製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の一実施形態に係るターゲットの形状を示す斜視図である。

[図2]本発明の一実施形態に係るターゲットの形状を示す斜視図である。

[図3]本発明の一実施形態に係るターゲットの形状を示す斜視図である。

[図4]本発明の一実施形態に係るターゲットの形状を示す斜視図である。

[図5]実施例において調製した原料造粒粉のSEM観察画像である。

[図6]実施例に係る酸化物焼結体のXRDチャートである。

発明を実施するための形態

[0024] スパッタリングターゲットのクラックは、ターゲット中の強度が弱い部分を起点に発生する。

そこで、本発明者は、クラック耐性を向上させるための方策として、スパッタリングターゲット面内の強度のバラツキを低減すること、特に、最低強度を向上させることを考えた。

本発明者は、スパッタリングターゲットの製造条件を鋭意検討した結果、原料造粒粉の粒径及び焼結温度を最適化することで、酸化物焼結体のスパッタリング面におけるビッカース硬度の最小値が向上し、平均値が向上するという知見を得た。

また、酸化物焼結体におけるビッカース硬度の平均値には最適範囲があり、ビッカース硬度が高すぎるとターゲットの研削加工工程でマイクロクラックが生じ、クラック耐性が低下するという知見も得た。

本発明者は、これらの知見に基づいて本発明を発明した。

[0025] 以下、実施の形態について図面等を参照しながら説明する。但し、実施の形態は多くの異なる態様で実施することが可能であり、趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることは当業者であれば容易に理解される。従って、本発明は、以下の実施の形態の記載内容に

限定して解釈されない。

[0026] 図面において、大きさ、層の厚さ及び領域は、明瞭化のために誇張されている場合がある。よって、必ずしもそのスケールに限定されない。なお、図面は、理想的な例を模式的に示したものであり、本発明は、図面に示す形状及び値などに限定されない。

[0027] 本明細書にて用いる「第1」、「第2」、「第3」という序数詞は、構成要素の混同を避けるために付したものであり、数的に限定するものではないことを付記する。

[0028] 本明細書等において、「膜」または「薄膜」という用語と、「層」という用語とは、場合によっては、互いに入れ替えることが可能である。

[0029] 本明細書等の焼結体及び酸化物半導体薄膜において、「化合物」という用語と、「結晶相」という用語は、場合によっては、互いに入れ替えることが可能である。

[0030] 本明細書において、「酸化物焼結体」を単に「焼結体」と称する場合がある。

本明細書において、「スパッタリングターゲット」を単に「ターゲット」と称する場合がある。

[0031] [スパッタリングターゲット]

本発明の一実施形態に係るスパッタリングターゲット（以下、単に本実施形態に係るスパッタリングターゲットと称する場合がある。）は、酸化物焼結体を含む。

本実施形態に係るスパッタリングターゲットは、例えば、酸化物焼結体のバルクを、スパッタリングターゲットとして好適な形状に切削及び研磨して得られる。

また、本実施形態に係るスパッタリングターゲットは、酸化物焼結体のバルクを研削及び研磨して得たスパッタリングターゲット素材を、バックングプレートへボンディングすることによっても得ることができる。

また、別の態様に係る本実施形態のスパッタリングターゲットとしては、

酸化物焼結体のみからなるターゲットも挙げられる。

[0032] 酸化物焼結体の形状は特に限定されない。

図1の符号1に示すような板状の酸化物焼結体でもよい。

図2の符号1Aに示すような円筒状の酸化物焼結体でもよい。

酸化物焼結体が板状の場合、当該酸化物焼結体の平面形状は、図1の符号1に示すような矩形でもよく、図3の符号1Bに示すような円形でもよい。

[0033] 酸化物焼結体は、一体成型物でもよいし、図4に示すように、複数の分割されていてもよい。複数の分割された酸化物焼結体（符号1C）のそれぞれを、バックングプレート3に固定してもよい。このように、複数の酸化物焼結体1Cを1つのバックングプレート3にボンディングして得たスパッタリングターゲットを、多分割式スパッタリングターゲットと称する場合がある。バックングプレート3は、酸化物焼結体の保持及び冷却用の部材である。バックングプレート3の材料は、特に限定されない。バックングプレート3の材料としては、例えば、Cu、Ti及びSUS等からなる群から選択される少なくとも一種の材料が使用される。

[0034] （ビッカース硬度）

本実施形態に係るターゲットにおいて、酸化物焼結体の表面のビッカース硬度の平均値（ H_{av} ）が、500Hvを超え、900Hv未満である。本明細書において、ビッカース硬度の測定は、Hardness Tester（AKASHI MVK-E3）を用い、JIS Z 2244:2009に準拠して実施される。測定点は、酸化物焼結体（142×305mmサイズ）の中央のラインに沿って片方の端から30mm毎のデータを採取し、採取したデータの平均値を酸化物焼結体の表面のビッカース硬度の平均値（ H_{av} ）とする。

酸化物焼結体の表面のビッカース硬度の平均値（ H_{av} ）が、500Hvを超えることで、ターゲットのスパッタリング面における強度が弱い部分が少ない。そのため、本実施形態に係るスパッタリングターゲットのクラック耐性が、向上する。

ビッカース硬度が高すぎると研削加工工程でマイクロクラックが生じることがある。しかしながら、本実施形態においては、酸化物焼結体の表面のビッカース硬度の平均値 (H_{av}) が、 900Hv 未満であるため、ターゲットの研削加工工程でマイクロクラックが生じることを抑制できる。その結果、マイクロクラックに起因したクラック耐性の低下も抑制できる。

酸化物焼結体の表面のビッカース硬度の平均値 (H_{av}) は、 520Hv 以上、 850Hv 以下であることが好ましく、 600Hv 以上、 750Hv 以下であることがより好ましい。

[0035] 酸化物焼結体の表面のビッカース硬度の最小値 (H_{min}) が 500Hv を超えることが好ましく、 600Hv 以上であることがより好ましい。ビッカース硬度の最小値 (H_{min}) が 500Hv を超えると、ターゲットのスパッタリング面における強度が弱い部分がより少なく、クラック耐性がさらに向上する。なお、本明細書において、ビッカース硬度の最小値 (H_{min}) は、酸化物焼結体の表面の 10 箇所におけるビッカース硬度を測定し、当該 10 箇所のビッカース硬度の値の内、最も低い値である。

[0036] 酸化物焼結体の表面のビッカース硬度の最大値 (H_{max}) が 900Hv 未満であることが好ましく、 850Hv 以下であることがより好ましい。ビッカース硬度の最小値 (H_{max}) が 900Hv 未満であると、ターゲットの研削加工工程におけるマイクロクラックの発生をさらに抑制し、その結果、クラック耐性がさらに向上する。なお、本明細書において、ビッカース硬度の最大値 (H_{max}) は、酸化物焼結体の表面の 10 箇所におけるビッカース硬度を測定し、当該 10 箇所のビッカース硬度の値の内、最も大きい値である。

[0037] (酸化物焼結体の組成)

本実施形態に係る酸化物焼結体は、インジウム元素 (In)、スズ元素 (Sn) 及び亜鉛元素 (Zn) を含むことが好ましい。

本実施形態に係る酸化物焼結体は、本発明の効果を損なわない範囲において、 In 、 Sn 及び Zn 以外の他の金属元素を含有していてもよいし、実質的に In 、 Sn 及び Zn のみ含有していてもよいし、又は In 、 Sn 及び Z

nのみからなっている。ここで、「実質的」とは、酸化物焼結体の金属元素の95質量%以上100質量%以下（好ましくは98質量%以上100質量%以下）がインジウム元素（In）、スズ元素（Sn）及び亜鉛元素（Zn）であることを意味する。本実施形態に係る酸化物焼結体は、本発明の効果を損なわない範囲でIn、Sn、Zn及び酸素元素（O）の他に不可避不純物を含んでいてもよい。ここでいう不可避不純物とは、意図的に添加しない元素であって、原料又は製造工程で混入する元素を意味する。

[0038] 本実施形態に係る酸化物焼結体は、インジウム元素（In）、スズ元素（Sn）、亜鉛元素（Zn）及びX元素を含むことも好ましい。

本実施形態に係る酸化物焼結体は、本発明の効果を損なわない範囲において、In、Sn、Zn及びX元素以外の他の金属元素を含有していてもよいし、実質的にIn、Sn、Zn及びX元素のみ含有していてもよいし、又はIn、Sn、Zn及びX元素のみからなっている。ここで、「実質的」とは、酸化物焼結体の金属元素の95質量%以上100質量%以下（好ましくは98質量%以上100質量%以下）がIn、Sn、Zn及びX元素であることを意味する。本実施形態に係る酸化物焼結体は、本発明の効果を損なわない範囲でIn、Sn、Zn、X元素及び酸素元素（O）の他に不可避不純物を含んでいてもよい。ここでいう不可避不純物とは、意図的に添加しない元素であって、原料又は製造工程で混入する元素を意味する。

X元素は、ゲルマニウム元素（Ge）、シリコン元素（Si）、イットリウム元素（Y）、ジルコニウム元素（Zr）、アルミニウム元素（Al）、マグネシウム元素（Mg）、イッテルビウム元素（Yb）及びガリウム元素（Ga）からなる群から選択される少なくとも1種以上の元素である。

[0039] 不可避不純物の例としては、アルカリ金属（Li、Na、K、Rb等）、アルカリ土類金属（Ca、Sr、Ba等）、水素（H）元素、ホウ素（B）元素、炭素（C）元素、窒素（N）元素、フッ素（F）元素及び塩素（Cl）元素である。

[0040] 不純物濃度は、ICP又はSIMSにより測定できる。

[0041] <不純物濃度（H、C、N、F、Si、Cl）の測定>

得られた焼結体中の不純物濃度（H、C、N、F、Si、Cl）は、セクタ型ダイナミック二次イオン質量分析計（IMS 7f-Auto、AMETEK CAMECA社製）を用いたSIMS分析によって定量評価できる。

具体的には、まず一次イオンCs⁺を用い、14.5 kVの加速電圧で測定対象の焼結体表面から20 μmの深さまでスパッタを行う。その後、ラスター100 μm²（100 μm×100 μmのサイズ）、測定エリア30 μm²（30 μm×30 μmのサイズ）、深さ1 μm分を一次イオンでスパッタしながら不純物（H、C、N、F、Si、Cl）の質量スペクトル強度を積分する。

[0042] さらに質量スペクトルから不純物濃度の絶対値を算出するため、それぞれの不純物をイオン注入によってドーズ量を制御して焼結体に注入し不純物濃度が既知の標準試料を作製する。標準試料についてSIMS分析によって不純物（H、C、N、F、Si、Cl）の質量スペクトル強度を得て、不純物濃度の絶対値と質量スペクトル強度の関係式を検量線とする。

最後に、測定対象の焼結体の質量スペクトル強度と検量線を用い、測定対象の不純物濃度を算出し、これを不純物濃度の絶対値（atom·cm⁻³）とする。

[0043] <不純物濃度（B、Na）の測定>

得られた焼結体の不純物濃度（B、Na）についても、セクタ型ダイナミック二次イオン質量分析計（IMS 7f-Auto、AMETEK CAMECA社製）を用いたSIMS分析によって定量評価できる。一次イオンをO₂⁺、一次イオンの加速電圧を5.5 kV、それぞれの不純物の質量スペクトルの測定をすること以外は、H、C、N、F、Si、Clの測定と同様の評価により測定対象の不純物濃度の絶対値（atom·cm⁻³）を得ることができる。

[0044] 本実施形態に係る酸化物焼結体においては、各元素の原子組成比が以下の

式(1)～(3)の少なくとも1つを満たすことがより好ましい。

$$0.40 \leq Z_n / (I_n + S_n + Z_n) \leq 0.80 \quad \dots (1)$$

$$0.15 \leq S_n / (S_n + Z_n) \leq 0.40 \quad \dots (2)$$

$$0.10 \leq I_n / (I_n + S_n + Z_n) \leq 0.35 \quad \dots (3)$$

[0045] 式(1)～(3)中、 I_n 、 Z_n 及び S_n は、それぞれ酸化物焼結体中のインジウム元素、亜鉛元素及びスズ元素の含有量を表す。

[0046] $Z_n / (I_n + S_n + Z_n)$ が0.40以上であれば、酸化物焼結体中にスピネル相が生じやすくなり、半導体特性を容易に得られる。

$Z_n / (I_n + S_n + Z_n)$ が0.80以下であれば、酸化物焼結体においてスピネル相の異常粒成長による強度の低下を抑制できる。また、 $Z_n / (I_n + S_n + Z_n)$ が0.80以下であれば、酸化物半導体薄膜の移動度の低下を抑制できる。

$Z_n / (I_n + S_n + Z_n)$ は、0.50以上、0.70以下であることがより好ましい。

[0047] $S_n / (S_n + Z_n)$ が、0.15以上であれば、酸化物焼結体においてスピネル相の異常粒成長による強度の低下を抑制できる。

$S_n / (S_n + Z_n)$ が0.40以下であれば、酸化物焼結体中において、スパッタ時の異常放電の原因となる酸化錫の凝集を抑制できる。また、 $S_n / (S_n + Z_n)$ が、0.40以下であれば、スパッタリングターゲットを用いて成膜された酸化物半導体薄膜は、シュウ酸等の弱酸によるエッチング加工を容易に行うことができる。 $S_n / (S_n + Z_n)$ が0.15以上であれば、エッチング速度が速くなり過ぎるのを抑制できエッチングの制御が容易になる。

$S_n / (S_n + Z_n)$ は、0.15以上、0.35以下であることがより好ましい。

[0048] $I_n / (I_n + S_n + Z_n)$ が0.10以上であれば、得られるスパッタリングターゲットのバルク抵抗を低くできる。また、 $I_n / (I_n + S_n + Z_n)$ が、0.10以上であれば、酸化物半導体薄膜の移動度が極端に低く

なることを抑制できる。

$I_n / (I_n + S_n + Z_n)$ が 0.35 以下であれば、スパッタリング成膜した際に、膜が導電体になるのを抑制でき、半導体としての特性を得ることが容易になる。

$I_n / (I_n + S_n + Z_n)$ は、0.10 以上、0.30 以下であることが好ましい。

[0049] 本実施形態に係る酸化物焼結体が X 元素を含む場合、各元素の原子比は、下記式 (1 X) を満たすことが好ましい。

$$0.001 \leq X / (I_n + S_n + Z_n + X) \leq 0.05 \quad \dots (1 X)$$

(式 (1 X) 中、 I_n 、 Z_n 、 S_n 及び X は、それぞれ酸化物焼結体中のインジウム元素、亜鉛元素、スズ元素及び X 元素の含有量を表す。)

[0050] 上記式 (1 X) の範囲内であれば、本実施形態に係る酸化物焼結体のクラック耐性を十分に高くできる。

X 元素は、シリコン元素 (Si)、アルミニウム元素 (Al)、マグネシウム元素 (Mg)、イッテルビウム元素 (Yb) 及びガリウム元素 (Ga) からなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。

X 元素は、シリコン元素 (Si)、アルミニウム元素 (Al) 及びガリウム元素 (Ga) からなる群から選択される少なくとも一種であることがより好ましい。

アルミニウム元素 (Al) 及びガリウム元素 (Ga) は、原料としての酸化物の組成が安定しており、クラック耐性の向上効果が高いので、さらに好ましい。

[0051] $X / (I_n + S_n + Z_n + X)$ が 0.001 以上であれば、スパッタリングターゲットの強度低下を抑制できる。 $X / (I_n + S_n + Z_n + X)$ が 0.05 以下であれば、その酸化物焼結体を含むスパッタリングターゲットを用いて成膜された酸化物半導体薄膜は、シュウ酸等の弱酸によるエッチング加工を行うことが容易になる。さらには、 $X / (I_n + S_n + Z_n + X)$ が 0.05 以下であれば、TFT 特性、特に移動度の低下を抑制できる。

$X / (I_n + S_n + Z_n + X)$ は、0.001以上、0.05以下であることが好ましく、0.003以上、0.03以下であることがより好ましく、0.005以上、0.01以下であることがさらに好ましく、0.005以上、0.01未満であることがよりさらに好ましい。

本実施形態に係る酸化物焼結体がX元素を含有する場合、X元素は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。X元素を2種以上含むときは、式(1X)におけるXは、X元素の原子比の合計とする。

酸化物焼結体中のX元素の存在形態は、特に規定されない。酸化物焼結体中のX元素の存在形態としては、例えば、酸化物として存在している形態、固溶している形態及び粒界に偏析している形態が挙げられる。

[0052] 酸化物焼結体の各金属元素の原子比は、原料の配合量により制御できる。また、各元素の原子比は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(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。

[0053] 本実施形態に係る酸化物焼結体は、 $Zn_{2-x}Sn_{1-y}In_{x+y}O_4$ [$0 \leq x < 2$, $0 \leq y < 1$] で表されるスピネル構造化合物を含有することが好ましい。本明細書において、スピネル構造化合物をスピネル化合物と称する場合がある。 $Zn_{2-x}Sn_{1-y}In_{x+y}O_4$ において、xが0であり、yが0である場合、 Zn_2SnO_4 で表される。

[0054] 本実施形態に係る酸化物焼結体は、 $In_2O_3(ZnO)_m$ で表される六方晶層状化合物を含有することが好ましい。本実施形態において、 $In_2O_3(ZnO)_m$ で表される式中、mは、2~7の整数であり、3~5の整数であることが好ましい。mが2以上であれば、化合物が六方晶層状構造をとる。mが7以下であれば、酸化物焼結体のバルク抵抗が低くなる。

[0055] 本実施形態に係る酸化物焼結体は、 $In_2O_3(ZnO)_m$ [$m = 2 \sim 7$] で表わされる六方晶層状化合物及び $Zn_{2-x}Sn_{1-y}In_{x+y}O_4$ [$0 \leq x < 2$, $0 \leq y < 1$] で表されるスピネル構造化合物を含有することがより好ましい。

[0056] 酸化インジウムと酸化亜鉛からなる六方晶層状化合物は、X線回折法によ

る測定において、六方晶層状化合物に帰属されるX線回折パターンを示す化合物である。酸化物焼結体に含有される六方晶層状化合物は、 In_2O_3 (ZnO)_m で表される化合物である。

[0057] 本実施形態に係る酸化物焼結体は、 $\text{Zn}_{2-x}\text{Sn}_{1-y}\text{In}_{x+y}\text{O}_4$ [$0 \leq x < 2$, $0 \leq y < 1$] で表されるスピネル構造化合物及び In_2O_3 で表されるビックスバイト構造化合物を含有しても良い。

[0058] (バルク抵抗)

本実施形態に係る酸化物焼結体がX元素を含有する場合、X元素の含有割合が上記式(1X)の範囲内であれば、スパッタリングターゲットのバルク抵抗を十分に低くすることもできる。

[0059] 本実施形態に係るスパッタリングターゲットのバルク抵抗は、 $50\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 以下であることが好ましく、 $25\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 以下であることがより好ましく、 $10\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 以下であることがさらに好ましく、 $5\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 以下であることがよりさらに好ましく、 $3\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 以下であることが特に好ましい。バルク抵抗が $50\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 以下であれば、直流スパッタで安定した成膜を行うことができる。

バルク抵抗値は、公知の抵抗率計を使用して四探針法(JIS R 1637:1998)に基づき測定できる。測定箇所は9箇所程度であり、測定した9箇所の値の平均値をバルク抵抗値とするのが好ましい。

測定箇所は、酸化物焼結体の平面形状が四角形の場合には、面を 3×3 の9分割し、それぞれの四角形の中心点9箇所とするのが好ましい。

なお、酸化物焼結体の平面形状が円形の場合は、円に内接する正方形を 3×3 に9分割し、それぞれの正方形の中心点9箇所とするのが好ましい。

[0060] (平均結晶粒径)

本実施形態に係る酸化物焼結体の平均結晶粒径は、異常放電の防止及び製造容易性の観点から、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

平均結晶粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、粒界に起因する異常放電を防止で

きる。酸化物焼結体の平均結晶粒径の下限は、特に規定されないが、製造容易性の観点から $1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

平均結晶粒径は、原料の選択及び製造条件の変更により調整できる。具体的には、平均粒径が小さい原料を用いることが好ましく、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の原料を用いることがより好ましい。さらに、焼結の際、焼結温度が高い程、又は焼結時間が長い程、平均結晶粒径が大きくなる傾向がある。

[0061] 平均結晶粒径は以下のようにして測定できる。

酸化物焼結体の表面を研磨し、平面形状が四角形の場合には、面を等面積に 16 分割し、それぞれの四角形の中心点 16 箇所において、倍率 1000 倍 ($80\ \mu\text{m} \times 125\ \mu\text{m}$) の枠内で観察される粒子径を測定し、16 箇所の枠内の粒子の粒径の平均値をそれぞれ求め、最後に 16 箇所の測定値の平均値を平均結晶粒径とする。

酸化物焼結体の表面を研磨し、平面形状が円形の場合、円に内接する正方形を等面積に 16 分割し、それぞれの正方形の中心点 16 箇所において、倍率 1000 倍 ($80\ \mu\text{m} \times 125\ \mu\text{m}$) の枠内で観察される粒子の粒径を測定し、16 箇所の枠内の粒子の粒径の平均値を求める。

粒径は、アスペクト比が 2 未満の粒子については、JIS R 1670 : 2006 に基づき、結晶粒の粒径を円相当径として測定する。円相当径の測定手順としては、具体的には、微構造写真の測定対象グレインに円定規を当て対象グレインの面積に相当する直径を読み取る。アスペクト比が 2 以上の粒子については、最長径と最短径の平均値をその粒子の粒径とする。結晶粒は走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察できる。六方晶層状化合物、スピネル化合物及びピックスバイト構造化合物は、後述する実施例に記載の方法により確認できる。

[0062] 本実施形態に係る酸化物焼結体が、六方晶層状化合物とスピネル化合物とを含む場合、六方晶層状化合物の平均結晶粒径と、スピネル化合物の平均結晶粒径との差は、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均結晶粒径をこのような範囲とすることにより、酸化物焼結体の強度を向上させることができる。

。

本実施形態に係る酸化物焼結体の平均結晶粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、六方晶層状化合物の平均結晶粒径と、スピネル化合物の平均結晶粒径の差が $1\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0063] また、本実施形態に係る酸化物焼結体が、ビックスバイト構造化合物とスピネル化合物とを含む場合、ビックスバイト構造化合物の平均結晶粒径と、スピネル化合物の平均結晶粒径との差は、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均結晶粒径をこのような範囲とすることにより、酸化物焼結体の強度を向上させることができる。

本実施形態に係る酸化物焼結体の平均結晶粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、ビックスバイト構造化合物の平均結晶粒径と、スピネル化合物の平均結晶粒径の差が $1\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0064] (相対密度)

本実施形態に係る酸化物焼結体の相対密度は、 95% 以上であることが好ましく、 96% 以上であることがより好ましい。

本実施形態に係る酸化物焼結体の相対密度が 95% 以上であれば、本実施形態に係るスパッタリングターゲットの機械的強度が高く、かつ導電性に優れる。そのため、本実施形態に係るスパッタリングターゲットを RF マグネトロンスパッタリング装置または DC マグネトロンスパッタリング装置に装着してスパッタリングを行う際の、プラズマ放電の安定性をより高めることができる。酸化物焼結体の相対密度は、焼結体における酸化物それぞれの固有の密度及びこれらの組成比から算出される、理論密度に対する酸化物焼結体の実際に測定した密度を、百分率で示したものである。酸化物焼結体の相対密度は、例えば、酸化インジウム、酸化亜鉛及び酸化錫、並びに必要に応じて含まれる X 元素の酸化物それぞれの固有の密度及びこれらの組成比から算出される、理論密度に対する酸化物焼結体の実際に測定した密度を、百分率で示したものである。

[0065] 酸化物焼結体の相対密度は、アルキメデス法に基づき測定できる。相対密

度（単位：％）は、具体的には、酸化物焼結体の空中重量を、体積（＝焼結体の水中重量／計測温度における水比重）で除し、下記式（数５）に基づく理論密度 ρ （ g / cm^3 ）に対する百分率の値とする。

$$\text{相対密度} = \{ (\text{酸化物焼結体の空中重量} / \text{体積}) / \text{理論密度 } \rho \} \times 100$$

[0066] $\rho = (C_1 / 100 / \rho_1 + C_2 / 100 / \rho_2 \cdots + C_n / 100 / \rho_n)^{-1} \cdots (\text{数} 5)$

なお、式（数５）中で、 $C_1 \sim C_n$ は、それぞれ、酸化物焼結体又は酸化物焼結体の構成物質の含有量（質量％）を示し、 $\rho_1 \sim \rho_n$ は、 $C_1 \sim C_n$ に対応する各構成物質の密度（ g / cm^3 ）を示す。

尚、密度と比重がほぼ同等であることから、各構成物質の密度は、化学便覧 基礎編 | 日本化学会編 改定２版（丸善株式会社）に記載されている酸化物の比重の値を用いることができる。

[0067] [酸化物焼結体の製造方法]

本実施形態に係る酸化物焼結体の製造方法は、混合・粉砕工程、造粒工程、成形工程及び焼結工程を含む。酸化物焼結体の製造方法は、その他の工程を含んでいてもよい。その他の工程としては、アニーリング工程が挙げられる。

以下、ＩＴＺＯ系酸化物焼結体を製造する場合を例に挙げて、各工程について具体的に説明する。

[0068] 本実施形態に係る酸化物焼結体は、インジウム原料、亜鉛原料、錫原料及びＸ元素原料を混合及び粉砕する混合・粉砕工程、原料混合物を造粒する造粒工程、成形する成形工程、成形物を焼結する焼結工程及び必要に応じて焼結体をアニーリングする、アニーリング工程を経て製造できる。

[0069] （１）混合・粉砕工程

混合・粉砕工程は、酸化物焼結体の原料を混合及び粉砕して原料混合物を得る工程である。原料混合物は、例えば、粉末状であることが好ましい。

混合・粉砕工程では、まず、酸化物焼結体の原料を用意する。

[0070] In 、 Zn 及び Sn を含む酸化物焼結体を製造する場合の原料は、次の通

りである。

インジウム原料（I n 原料）は、I n を含む化合物又は金属であれば特に限定されない。

亜鉛原料（Z n 原料）は、Z n を含む化合物又は金属であれば特に限定されない。

スズ原料（S n 原料）は、S n を含む化合物又は金属であれば特に限定されない。

[0071] X 元素を含む酸化物焼結体を製造する場合の原料は、次の通りである。

X 元素の原料も、X 元素を含む化合物または金属であれば、特に限定されない。

[0072] I n 原料、Z n 原料、S n 原料及び X 元素の原料は、好ましくは酸化物である。

酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化錫及び X 元素酸化物等の原料は、高純度であることが好ましい。酸化物焼結体の原料の純度は、99 質量%以上であることが好ましく、99.9 質量%以上であることがより好ましく、99.99 質量%以上であることがさらに好ましい。高純度の原料を用いると緻密な組織の焼結体を得られ、その焼結体からなるスパッタリングターゲットの体積抵抗率が低くなる。

[0073] 原料としての金属酸化物の 1 次粒子の平均粒径は、0.01 μm 以上、10 μm 以下であることが好ましく、0.05 μm 以上、5 μm 以下であることがより好ましく、0.1 μm 以上、5 μm 以下であることがさらに好ましい。

原料としての金属酸化物の 1 次粒子の平均粒径が 0.01 μm 以上であれば凝集し難くなり、平均粒径が 10 μm 以下であれば混合性が充分になり、緻密な組織の焼結体を得られる。平均粒径は、メジアン径 D50 を採用し、レーザー回折式粒度分布測定装置 SALD-300V（株式会社島津製作所製）により測定する。

[0074] 酸化物焼結体の原料は、凝集を解くための分散剤とスプレードライヤーで

の造粒に適した粘度に調整するための増粘剤を加え、ビーズミル等で混合粉砕される。分散剤としては、例えば、アクリル酸メタクリル酸共重合体アンモニア中和物等が挙げられ、増粘剤としては、例えば、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

[0075] (2) 仮焼処理工程

混合・粉砕工程で得られた原料混合物は、直ちに造粒してもよいが、造粒前に仮焼処理を施してもよい。仮焼処理は、通常、700℃以上、900℃以下で、1時間以上、5時間以下、原料混合物を焼成する。

[0076] (3) 造粒工程

仮焼処理を施していない原料混合物、又は仮焼処理を施した原料混合物は、造粒処理することによって、下記(4)の成形工程における流動性及び充填性を改善できる。

本明細書において、酸化物焼結体の原料を造粒して原料造粒粉を得る工程を造粒工程と称する場合がある。

造粒処理は、スプレードライヤー等を用いて行うことができる。造粒工程で得られる造粒粉は、成形工程での型への均一充填のために真球状であることが望ましい。

造粒条件は、導入する原料スラリー濃度、スプレードライヤーの回転数及び熱風温度等を調整して適宜選定される。

スラリー溶液の調製は、仮焼処理を施していない原料混合物を用いる場合は、混合・粉砕工程で得られたスラリー溶液をそのまま用い、仮焼処理を施した原料混合物を用いる場合は、再度、混合・粉砕工程を経て、スラリー溶液に調製した上で用いられる。

[0077] 本実施形態に係る酸化物焼結体の製造方法においては、造粒処理によって形成される原料造粒粉の粒径を、25 μm 以上、150 μm 以下の範囲内に制御する。

原料造粒粉の粒径が25 μm 以上であれば、下記(4)の成形工程で使用する金型の表面に対する原料造粒粉の滑り性が向上し、金型内に原料造粒粉

を十分に充填できる。

原料造粒粉の粒径が $150\mu\text{m}$ 以下であれば、粒径が大きすぎて金型内の充填率が低くなることを抑制できる。

原料造粒粉の粒径は、 $25\mu\text{m}$ 以上、 $75\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0078] 所定範囲内の粒径である原料造粒粉を得る方法は、特に限定されない。例えば、造粒処理を施した原料混合物（原料造粒粉）を、篩にかけて、所望の粒径範囲に属する原料造粒粉を選別する方法が挙げられる。この方法に用いる篩は、所望の粒径の原料造粒粉が通過できるサイズの開口部を有する篩であることが好ましい。粒径範囲の下限値を基準に原料造粒粉を選別するための第1篩と、粒径範囲の上限値を基準に原料造粒粉を選別するための第2篩を用いることが好ましい。例えば、原料造粒粉の粒径を、 $25\mu\text{m}$ 以上、 $150\mu\text{m}$ 以下の範囲内に制御する場合、まず、 $25\mu\text{m}$ 未満の原料造粒粉が通過可能であり、 $25\mu\text{m}$ 以上の原料造粒粉を通過させないサイズの開口部を有する篩（第1篩）を用いて、 $25\mu\text{m}$ 以上の粒径を有する原料造粒粉を選別する。次に、この選別後の原料造粒粉を、 $150\mu\text{m}$ 以下の原料造粒粉が通過可能であり、 $150\mu\text{m}$ を超える原料造粒粉を通過させないサイズの開口部を有する篩（第2篩）を用いて、 $25\mu\text{m}$ 以上、 $150\mu\text{m}$ 以下の範囲内の原料造粒粉を選別する。第2篩を先に用い、次に第1篩を用いる順番でもよい。

原料造粒粉の粒径範囲を制御する方法は、上記のような篩を用いる方法に限定されず、下記（4）の成形工程に供する原料造粒粉が、 $25\mu\text{m}$ 以上、 $150\mu\text{m}$ 以下の範囲内であればよい。

[0079] なお、仮焼処理を施した原料混合物においては、粒子同士が結合しているため、造粒処理を行う場合は、造粒処理前に粉碎処理を行うことが好ましい。

[0080] （4）成形工程

本明細書において、造粒工程で得た原料造粒粉を金型内に充填し、金型内

に充填された前記原料造粒粉を成形して成形体を得る工程を成形工程と称する場合がある。

成形工程における成形方法としては、例えば、金型プレス成形が挙げられる。

スパッタリングターゲットとして、焼結密度の高い焼結体を得る場合には、成形工程において金型プレス成形等により予備成形した後に、冷間静水圧プレス（C I P ; C o l d I s o s t a t i c P r e s s i n g）成形等によりさらに圧密化することが好ましい。

[0081] 原料造粒粉の粒径が $25\mu\text{m}$ 以上、 $150\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $25\mu\text{m}$ 以上、 $75\mu\text{m}$ 以下であればより好ましい。

原料造粒粉の粒径が $25\mu\text{m}$ 以上、 $150\mu\text{m}$ 以下であれば、成形工程で使用する金型内に原料造粒粉を十分に充填できるため、成形体における密度のバラツキも低減できる。

[0082] (5) 焼結工程

本明細書において、成形工程で得た成形体を、所定の温度範囲内で焼結する工程を焼結工程と称する場合がある。

焼結工程においては、常圧焼結、ホットプレス焼結、または熱間静水圧プレス（H I P ; H o t I s o s t a t i c P r e s s i n g）焼結等の通常行われている焼結方法を用いることができる。

[0083] 焼結温度は、 1310°C 以上、 1440°C 以下であることが好ましく、 1320°C 以上、 1430°C 以下であることがより好ましい。

焼結温度が 1310°C 以上、 1440°C 以下であれば、酸化物焼結体の表面のビッカース硬度の平均値（ H_{av} ）を上記範囲内に制御し易い。すなわち、造粒工程で得た所定範囲内の粒径を有する原料造粒粉を用いて成形体を作製し、この成形体を所定温度にて焼結することにより、酸化物焼結体における強度のバラツキを低減でき、ビッカース硬度が大きくなり過ぎることも防止できる。

焼結温度が 1310°C 以上であれば、十分な焼結密度が得られ、スパッタ

リングターゲットのバルク抵抗も低くできる。

焼結温度が1440℃以下であれば、焼結時の酸化亜鉛の昇華を抑制できる。

[0084] 焼結工程において、室温から焼結温度に到達するまでの昇温速度を、0.1℃/分以上、3℃/分以下とすることが好ましい。

また、昇温の過程において、700℃以上、800℃以下で、温度を1時間以上、10時間以下保持し、所定温度で所定時間保持した後、焼結温度まで昇温してもよい。

[0085] 焼結時間は、焼結温度によって異なるが、1時間以上、50時間以下であることが好ましく、2時間以上、30時間以下であることがより好ましく、3時間以上、20時間以下であることがさらに好ましい。

焼結時の雰囲気としては、例えば、空気あるいは酸素ガスの雰囲気、空気あるいは酸素ガスと還元性ガスとを含んだ雰囲気、又は空気あるいは酸素ガスと不活性ガスとを含んだ雰囲気が挙げられる。還元性ガスとしては、例えば、水素ガス、メタンガス及び一酸化炭素ガス等が挙げられる。不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス及び窒素ガス等が挙げられる。

[0086] (6) アニーリング工程

本実施形態に係る酸化物焼結体の製造方法において、アニーリング工程は、必須でない。アニーリング工程を実施する場合は、通常、700℃以上、1100℃以下で、1時間以上、5時間以下、温度を保持する。

アニーリング工程は、焼結体を、一旦、冷却した後、再度、昇温しアニーリングしてもよいし、焼結温度から降温する際にアニーリングしてもよい。

アニーリング時の雰囲気としては、例えば、空気あるいは酸素ガスの雰囲気、空気あるいは酸素ガスと還元性ガスとを含んだ雰囲気、又は空気あるいは酸素ガスと不活性ガスとを含んだ雰囲気が挙げられる。還元性ガスとしては、例えば、水素ガス、メタンガス及び一酸化炭素ガス等が挙げられる。不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス及び窒素ガス等が挙げられる。

[0087] なお、ITZO系とは異なる系統の酸化物焼結体を製造する場合も、前述

と同様の工程により製造できる。

[0088] [スパッタリングターゲットの製造方法]

前述の製造方法によって得た酸化物焼結体を、適当な形状に切削加工し、必要に応じて酸化物焼結体の表面を研磨することによりスパッタリングターゲットを製造できる。

具体的には、酸化物焼結体をスパッタリング装置への装着に適した形状に切削加工することで、スパッタリングターゲット素材（ターゲット素材と称する場合もある。）を得る。このターゲット素材をバックングプレートに接着することで、スパッタリングターゲットが得られる。

[0089] 酸化物焼結体をターゲット素材として用いる場合には、焼結体の表面粗さ R_a は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。焼結体の表面粗さ R_a を調整する方法としては、例えば、焼結体を平面研削盤で研削する方法が挙げられる。

[0090] スパッタリングターゲット素材の表面は100番～1,000番のダイヤモンド砥石により、仕上げを行うことが好ましく、400番～800番のダイヤモンド砥石により仕上げを行うことが特に好ましい。100番以上、又は1,000番以下のダイヤモンド砥石を使用することにより、スパッタリングターゲット素材の割れを防ぐことができる。

スパッタリングターゲット素材の表面粗さ R_a が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、方向性のない研削面を備えていることが好ましい。スパッタリングターゲット素材の表面粗さ R_a が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、方向性のない研磨面を備えていれば、異常放電及びパーティクルの発生を防ぐことができる。

[0091] 最後に、得られたスパッタリングターゲット素材を清浄処理する。清浄処理の方法としては、例えば、エアブロー及び流水洗浄等のいずれかの方法が挙げられる。エアブローで異物を除去する際には、エアブローのノズルの向い側から集塵機で吸気を行なうことで、より有効に異物を除去できる。

なお、以上のエアブロー又は流水洗浄による清浄処理に加えて、さらに

超音波洗浄等を実施してもよい。超音波洗浄としては、周波数25kHz以上300kHz以下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25kHz以上300kHz以下の間で、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方法が好ましい。

[0092] スパッタリングターゲット素材の厚みは、通常、2mm以上、20mm以下であり、3mm以上、12mm以下であることが好ましく、4mm以上、9mm以下であることがより好ましく、4mm以上、6mm以下であることがさらに好ましい。

[0093] 前述の工程及び処理を経て得たスパッタリングターゲット素材を、バックリングプレートへボンディングすることによって、スパッタリングターゲットを製造できる。また、複数のスパッタリングターゲット素材を1つのバックリングプレートに取り付け、実質的に1つのスパッタリングターゲット（多分割式スパッタリングターゲット）を製造してもよい。

[0094] 本実施形態に係るスパッタリングターゲットは、酸化物焼結体を含み、当該酸化物焼結体の表面のビッカース硬度の平均値（ H_{av} ）が、500HVを超え、900HV未満であるため、クラック耐性が向上したスパッタリングターゲットである。

[0095] 本実施形態に係るスパッタリングターゲットを用いてスパッタリング成膜すれば、クラック耐性が向上しているので、安定して酸化物半導体薄膜を製造できる。

実施例

[0096] 以下、実施例に基づき本発明を具体的に説明する。本発明は、実施例に限定されない。

[0097] ITZO系酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲットを作製した。

[0098] （実施例1）

まず、原料として原子比（In：25原子%、Sn：15原子%、Zn：60原子%）となるように、以下の粉末を秤量した。

・In原料：純度99.99質量%の酸化インジウム粉末

(平均粒径：0.3 μm)

・Sn原料：純度99.99質量%の酸化錫粉末

(平均粒径：1.0 μm)

・Zn原料：純度99.99質量%の酸化亜鉛粉末

(平均粒径：3.0 μm)

[0099] 原料として用いた前記酸化物の粉末の平均粒径としてメジアン径D50を採用し、当該平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-300V（株式会社島津製作所製）で測定した。

[0100] 次に、これらの原料に分散剤としてアクリル酸メタクリル酸共重合体アンモニア中和物（三明化成株式会社製、バンスターX754B）、増粘剤としてポリビニルアルコール、及び水を加えて、ビーズミルにて2時間混合粉砕し、固形分濃度70質量%の造粒用スラリー溶液を得た。得られたスラリー溶液をスプレードライヤーに供給し、回転数12,000回転、熱風温度150℃の条件で造粒して原料造粒粉を得た。

原料造粒粉を200メッシュの篩を通すことで75 μm を超える粒径の造粒粉を除去し、次に500メッシュの篩を通すことで25 μm 未満の造粒粉を除去し、原料造粒粉の粒径を25 μm 以上、75 μm 以下の範囲内に調整した。

図5に、実施例1において調製した原料造粒粉のSEM観察画像を示す。

[0101] 次に、この原料造粒粉を内径300mm×600mm×9mmの金型へ均一に充填し、コールドプレス機にて加圧成形した。加圧成形後、冷間等方圧加圧装置（CIP装置）で294MPaの圧力で成形し、成形体を得た。

このようにして得た成形体3枚を、焼結炉にて酸素雰囲気下で780℃まで昇温後、780℃で5時間保持し、さらに1325℃まで昇温し、この焼結温度（1325℃）で20時間保持し、その後、炉冷して酸化物焼結体を得た。なお、昇温速度は2℃/分で行った。

得られた酸化物焼結体3枚を、それぞれ切断、平面研削し、142mm×305mm×5mmの酸化物焼結体板3枚を得た。このうち1枚を特性評

価用に、2枚をG1ターゲット[142mm×610mm(2分割)×5mm]に用いた。

平面研削は、平面研削装置を用いて、まず#100のダイヤモンド砥石を用いて酸化物焼結体板を平面研削し、#200→#400→#800と細かい番手のダイヤモンド砥石で、順次、研削加工した。

研削加工後の酸化物焼結体板を光学顕微鏡で観察したところ、マイクロクラック等は特に観察されなかった。

[0102] 得られた酸化物焼結体板3枚の内、1枚を用い、まず、ビッカース硬度を測定した後、適宜、所定サイズに切り出し、各種測定を行った。

[0103] (1) ビッカース硬度の測定

ビッカース硬度の測定は、Hardness Tester (AKASHI MVK-E3)を用い、JIS Z 2244:2009に準拠して実施した。測定点は酸化物焼結体(142×305mmサイズ)の中央のラインで片方の端から30mm毎のデータを10点採取し、平均値で評価した。

[0104] (2) 結晶構造の確認

ビッカース硬度測定済の酸化物焼結体板をX線回折測定用に切り出し、X線回折測定装置(XRD)を用い、以下の条件により結晶構造を調べた。その結果、実施例1に係る酸化物焼結体においては、 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ (式中、 $m=2\sim7$ の整数)で表される六方晶層状化合物及び、 $\text{Zn}_{2-x}\text{Sn}_{1-y}\text{In}_{x+y}\text{O}_4$ [$0\leq x<2$, $0\leq y<1$]で表されるスピネル化合物が存在することを確認した。図6に、実施例1に係る酸化物焼結体のXRDチャートを示す。

- ・装置：(株)リガク製Smartlab
- ・X線：Cu-K α 線(波長1.5418×10⁻¹⁰m)
- ・平行ビーム、2 θ - θ 反射法、連続スキャン(2.0°/分)
- ・サンプリング間隔：0.02°
- ・発散スリット(Divergence Slit、DS)：1.0mm

m

・散乱スリット (Scattering Slit、SS) : 1.0 mm

・受光スリット (Receiving Slit、RS) : 1.0 mm

[0105] (3) 組成の確認

同様に酸化物焼結体板の余りを用い、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES、株式会社島津製作所製) で酸化物焼結体の原子比を分析した。結果は次のとおりである。

$$\text{Zn} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{Zn}) = 0.60$$

$$\text{Sn} / (\text{Sn} + \text{Zn}) = 0.20$$

$$\text{In} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{Zn}) = 0.25$$

[0106] (実施例 2～5)

実施例 2～5 に係る酸化物焼結体は、実施例 1 における焼結温度を表 1 に記載の焼結温度にそれぞれ変更したこと以外、実施例 1 と同様にして製造した。

[0107] (比較例 1～2)

比較例 1～2 に係る酸化物焼結体は、実施例 1 における焼結温度を表 1 に記載の焼結温度にそれぞれ変更したこと以外、実施例 1 と同様にして製造した。

比較例 2 に係る酸化物焼結体は、研削加工後、光学顕微鏡で観察したところ、マイクロクラックが確認された。

[0108] (比較例 3～4)

比較例 3～4 に係る酸化物焼結体は、実施例 1 における原料の造粒を実施せずに、金型により成形したこと、並びに焼結温度を表 1 に記載の焼結温度にそれぞれ変更したこと以外、実施例 1 と同様にして製造した。

[0109] (比較例 5～6)

比較例 5～6 に係る酸化物焼結体は、実施例 1 における焼結温度を表 1 に記載の焼結温度にそれぞれ変更したこと以外、実施例 1 と同様にして製造した。

[0110] [表1]

	原料造粒粉 (μm)	焼結温度 ($^{\circ}\text{C}$)	焼結体中の 結晶構造化合物	ビッカース硬度(HV)			マイクロ クラック	クラック耐性 (kW)
				平均値	最小値	最大値		
実施例1	25~75	1325	$\text{Zn}_2\text{SnO}_4 + \text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$	543	521	560	無	2.25
実施例2	25~75	1350	$\text{Zn}_2\text{SnO}_4 + \text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$	645	628	669	無	2.50
実施例3	25~75	1375	$\text{Zn}_2\text{SnO}_4 + \text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$	722	709	745	無	2.50
実施例4	25~75	1400	$\text{Zn}_2\text{SnO}_4 + \text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$	783	759	798	無	2.25
実施例5	25~75	1425	$\text{Zn}_2\text{SnO}_4 + \text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$	864	844	880	無	2.00
比較例1	25~75	1300	$\text{Zn}_2\text{SnO}_4 + \text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$	401	389	430	無	1.50
比較例2	25~75	1450	$\text{Zn}_2\text{SnO}_4 + \text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$	969	950	991	有	1.75
比較例3	—	1375	$\text{Zn}_2\text{SnO}_4 + \text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$	439	415	458	無	1.50
比較例4	—	1400	$\text{Zn}_2\text{SnO}_4 + \text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$	443	426	459	無	1.50
比較例5	25~75	1309	$\text{Zn}_2\text{SnO}_4 + \text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$	481	460	500	無	1.50
比較例6	25~75	1442	$\text{Zn}_2\text{SnO}_4 + \text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$	914	900	935	有	1.75

[0111] (スパッタリングターゲットの製造)

次に、実施例 1 ～ 5 並びに比較例 1 ～ 6 に係る酸化物焼結体板 2 枚を用いて、バックングプレートにボンディングすることで、G 1 サイズ：1 4 2 m m × 6 1 0 m m（2 分割）× 5 m m t のスパッタリングターゲットを製造した。

[0112] すべてのターゲットにおいて、ボンディング率は、9 8 % 以上であった。酸化物焼結体をバックングプレートへボンディングした際には、酸化物焼結体にクラックは発生せず、スパッタリングターゲットを良好に製造できた。ボンディング率（接合率）は、X 線 C T により確認した。

[0113] （スパッタリング時のクラック耐性）

作製したスパッタリングターゲットを用いて、G 1 スパッタ装置にて、雰囲気ガスが 1 0 0 % A r であり、スパッタ電力が 1 k W である条件で 1 時間プレスパッタを行った。ここで、G 1 スパッタ装置とは、基板サイズが 3 0 0 m m × 4 0 0 m m 程度の第 1 世代の量産用スパッタ装置のことを指す。プレスパッタの後、表 2 に示す成膜条件でパワーを変えて 2 時間連続放電を実施し、放電終了後にチャンバー開放し、クラックの有無を目視確認し、パワーを上げ、再度放電テストを繰り返すことで、クラック耐性を評価した。

クラック耐性は、スパッタリングターゲットに割れが生じない最大限のスパッタ電力である。クラック耐性は、1 . 8 0 k W 以上の場合を合格とした。各スパッタリングターゲットのクラック耐性の評価結果を表 1 に示す。

[0114] [表 2]

連続放電テスト条件	雰囲気ガス	Ar+O ₂
	成膜前の背圧 (Pa)	2×10^{-4}
	成膜時のスパッタ圧 (Pa)	0.5
	成膜時の酸素分圧 (%)	20

[0115] 実施例 1 ～ 5 に係る酸化物焼結体を用いたスパッタリングターゲットによれば、クラック耐性に優れることが分かった。酸化物焼結体の表面のビッカース硬度が高かったためと考えられる。

比較例 1、3 及び 4 に係る酸化物焼結体を用いたスパッタリングターゲットは、研削研磨の際のマイクロクラックは発生しなかったが、スパッタリン

グ時のクラック耐性が実施例 1 ～ 5 よりも劣ることが分かった。比較例 1、3 及び 4 に係る酸化物焼結体の表面のビッカース硬度が低いことに起因していると考えられる。

比較例 5 に係る酸化物焼結体を用いたスパッタリングターゲットは、研削研磨の際のマイクロクラックは発生しなかったが、スパッタリング時のクラック耐性が実施例 1 ～ 5 よりも劣ることが分かった。比較例 5 に係る酸化物焼結体の表面のビッカース硬度が低いことに起因していると考えられる。

比較例 6 に係る酸化物焼結体については、研削加工後の酸化物焼結体を光学顕微鏡で観察したところ、マイクロクラックが確認された。

符号の説明

[0116] 1、1 A、1 B、1 C…酸化物焼結体、3…バックングプレート。

請求の範囲

- [請求項1] 酸化物焼結体であって、
前記酸化物焼結体の表面のビッカース硬度の平均値が、500HVを超え、900HV未満である、
酸化物焼結体。
- [請求項2] 請求項1に記載の酸化物焼結体を含む、スパッタリングターゲット。
。
- [請求項3] 前記酸化物焼結体は、インジウム元素、スズ元素及び亜鉛元素を含む、
請求項2に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項4] 前記酸化物焼結体は、さらに、X元素を含み、
X元素は、ゲルマニウム元素、シリコン元素、イットリウム元素、ジルコニウム元素、アルミニウム元素、マグネシウム元素、イッテルビウム元素及びガリウム元素からなる群から選択される少なくとも1種以上の元素である、
請求項3に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項5] 前記酸化物焼結体は、下記式(1)、(2)及び(3)で表される原子組成比の範囲を満たす、
請求項3または請求項4に記載のスパッタリングターゲット。

$$0.40 \leq Z_n / (I_n + S_n + Z_n) \leq 0.80 \quad \cdots (1)$$

$$0.15 \leq S_n / (S_n + Z_n) \leq 0.40 \quad \cdots (2)$$

$$0.10 \leq I_n / (I_n + S_n + Z_n) \leq 0.35 \quad \cdots (3)$$
- [請求項6] 前記酸化物焼結体は、 $I_n O_3 (Z_n O)_m$ [$m=2 \sim 7$] で表わされる六方晶層状化合物及び $Z_{n-2-x} S_{n-1-y} I_{n+x+y} O_4$ [$0 \leq x < 2$, $0 \leq y < 1$] で表されるスピネル構造化合物を含む、

請求項 2 から請求項 5 のいずれか一項に記載のスputタリングターゲット。

[請求項 7] 請求項 2 から請求項 6 のいずれか一項に記載のスputタリングターゲットを製造するためのスputタリングターゲットの製造方法であって、

前記酸化物焼結体の原料を造粒して、粒径が、 $25\mu\text{m}$ 以上、 $150\mu\text{m}$ 以下である原料造粒粉を得る工程と、

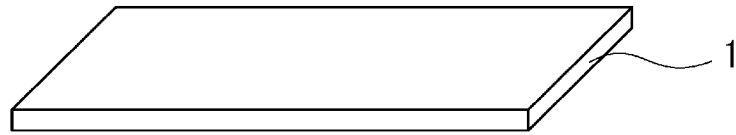
前記原料造粒粉を金型内に充填し、前記金型内に充填された前記原料造粒粉を成形して成形体を得る工程と、

前記成形体を、 1310°C 以上、 1440°C 以下で焼結する工程と、を含む、

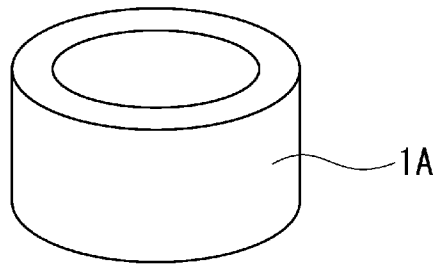
スputタリングターゲットの製造方法。

[請求項 8] 請求項 7 に記載のスputタリングターゲットの製造方法において、前記原料造粒粉の粒径が、 $25\mu\text{m}$ 以上、 $75\mu\text{m}$ 以下である、スputタリングターゲットの製造方法。

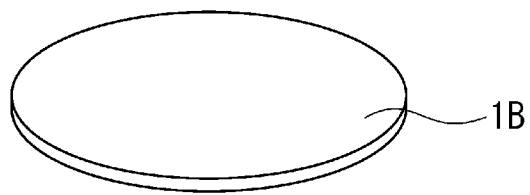
[図1]



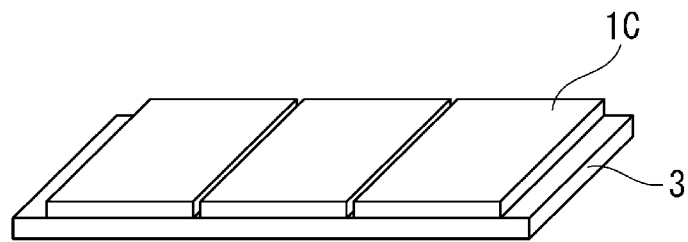
[図2]



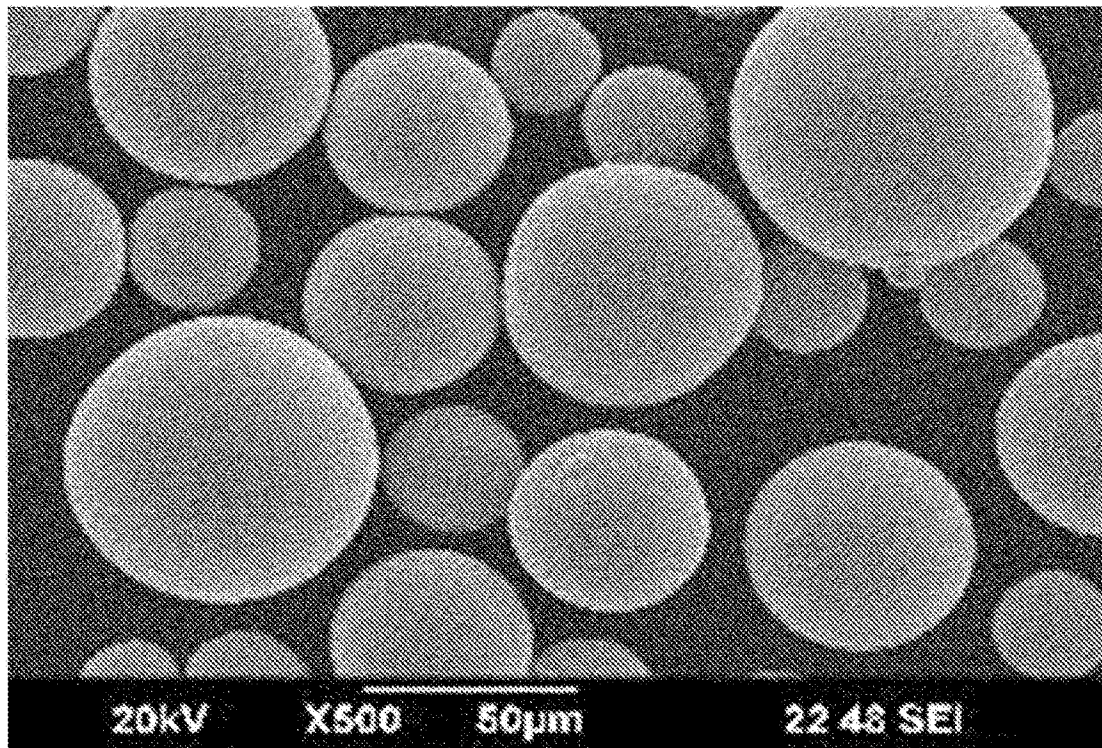
[図3]



[図4]

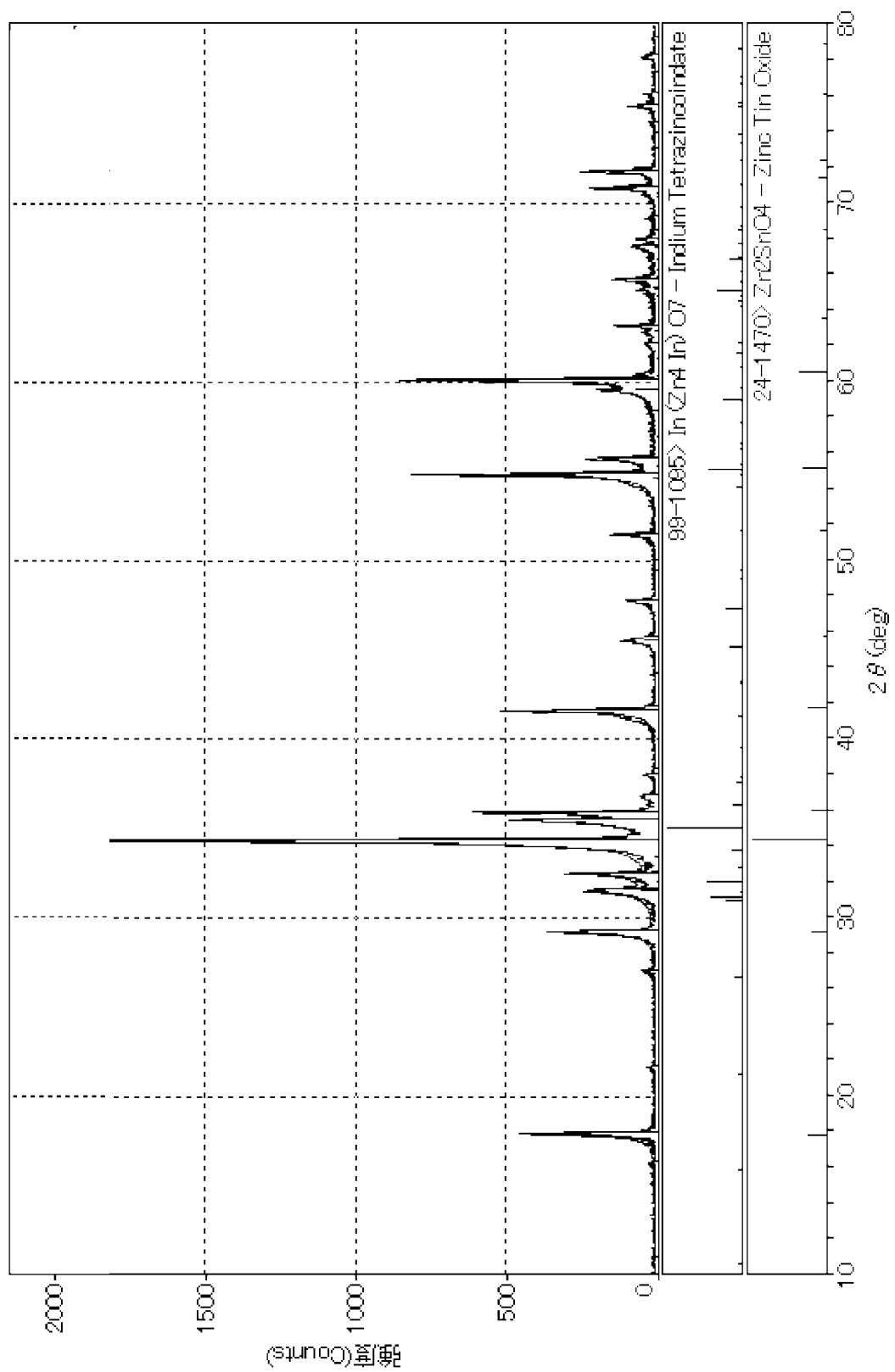


[図5]



[図6]

実施例1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/005666

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C23C14/34 (2006.01) i, C04B35/453 (2006.01) i
FI: C23C14/34A, C04B35/453

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)

Int.Cl. C23C14/34, C04B35/453

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2017/122618 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 20.07.2017 (2017-07-20), paragraphs [0080], [0083]	1, 2 3-5, 7 6, 8
Y	WO 2007/026783 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 08.03.2007 (2007-03-08), claim 1	3-5, 7
Y	WO 2007/034749 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 29.03.2007 (2007-03-29), claims 1, 2	3-5, 7
Y	WO 2007/058318 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 24.05.2007 (2007-05-24), paragraphs [0028]-[0030]	7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
12.03.2020

Date of mailing of the international search report
24.03.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
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/JP2020/005666

WO 2017/122618 A1	20.07.2017	(Family: none)
WO 2007/026783 A1	08.03.2007	US 2010/0170696 A1 claim 1 CN 103469167 A
WO 2007/034749 A1	29.03.2007	US 2010/0266787 A1 claims 1, 2 CN 101268026 A
WO 2007/058318 A1	24.05.2007	US 2009/0114886 A1 paragraphs [0042]-[0044] CN 101313082 A

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; C04B 35/453(2006.01)i FI: C23C14/34 A; C04B35/453		
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; 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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） JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2017/122618 A1（住友化学株式会社）20.07.2017（2017-07-20） 段落0080、0083	1, 2
Y	段落0080、0083	3-5, 7
A		6, 8
Y	WO 2007/026783 A1（出光興産株式会社）08.03.2007（2007-03-08） 請求項1	3-5, 7
Y	WO 2007/034749 A1（出光興産株式会社）29.03.2007（2007-03-29） 請求項1、2	3-5, 7
Y	WO 2007/058318 A1（出光興産株式会社）24.05.2007（2007-05-24） 段落0028-0030	7
☐ 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、一般的な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 12.03.2020		国際調査報告の発送日 24.03.2020
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） 神▲崎▼ 賢一 4G 6109 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/JP2020/005666

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2017/122618	A1	20.07.2017	(ファミリーなし)	
WO	2007/026783	A1	08.03.2007	US 2010/0170696	A1
				請求項 1	
				CN 103469167	A
WO	2007/034749	A1	29.03.2007	US 2010/0266787	A1
				請求項 1、2	
				CN 101268026	A
WO	2007/058318	A1	24.05.2007	US 2009/0114886	A1
				段落 0 0 4 2 - 0 0 4 4	
				CN 101313082	A