

(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
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/168906 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) C04B 35/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/089114
- (22) 国際出願日: 2016年12月28日(28.12.2016)
- (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 2016-064641 2016年3月28日(28.03.2016) JP
- (71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 寺村 享祐(TERAMURA, Kyosuke); 〒8360003 福岡県大牟田市大字唐船2081 三井金属鉱業株式会社内 Fukuoka (JP). 武内 朋哉(TAKEUCHI, Tomoya); 〒8360003 福岡県大牟田市大字唐船2081 三井金属鉱業株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人翔和国际特許事務所(SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目5番7号 N I K K E N 赤坂ビル7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, 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, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SPUTTERING TARGET MATERIAL, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND SPUTTERING TARGET

(54) 発明の名称: スパッタリングターゲット材及びその製造方法、並びにスパッタリングターゲット

(57) Abstract: A sputtering target material comprises an oxide of at least one kind of metal selected from a group consisting of In, Ga, Zn, Sn and Al. The surface of said sputtering target material does not have discolored sections of $1000 \mu\text{m}^2$ area or greater that arise from iron, or if the surface has discolored sections of $1000 \mu\text{m}^2$ area or greater that arise from iron, the proportion thereof is not more than 0.02 sections/ 1200 cm^2 . Said sputtering target material is suitably manufactured by a method comprising at least one magnetic separation step in the manufacturing process.

(57) 要約: スパッタリングターゲット材は、In、Ga、Zn、Sn及びAlからなる群から選択される少なくとも1種の酸化物を含む。このスパッタリングターゲット材は、鉄に由来する、面積 $1000 \mu\text{m}^2$ 以上の変色部を表面に有さないか、又は鉄に由来する、面積 $1000 \mu\text{m}^2$ 以上の変色部を表面に有する場合には、その割合が0.02個/ 1200 cm^2 以下である。このスパッタリングターゲット材は、その製造工程に少なくとも1度の磁選工程を含む方法で好適に製造される。



WO 2017/168906 A1

明 細 書

発明の名称：

スパッタリングターゲット材及びその製造方法、並びにスパッタリングターゲット

技術分野

[0001] 本発明は、スパッタリングターゲット材及びその製造方法に関する。また本発明は、該スパッタリングターゲット材を備えたスパッタリングターゲットに関する。

背景技術

[0002] スパッタリング法は薄膜を大面積、高精度に形成する製法として極めて有効であり、近年、液晶表示装置などの表示デバイスにおいて、スパッタリング法が活用されている。

[0003] ところで最近の薄膜トランジスタ（以下「TFT」とも言う。）などの半導体素子の技術分野においては、アモルファスシリコンに代わってIn-Ga-Zn複合酸化物（以下「IGZO」とも言う。）に代表される酸化物半導体が注目されており、IGZO薄膜の形成についてもスパッタリング法が活用されている。IGZOに代表される酸化物半導体薄膜中に、FeやCuなど特定の遷移金属が混入すると、TFT特性の劣化が発生することが知られている。薄膜中のFeやCuの混入量が数ppmレベルであっても、その影響は酸化物半導体には極めて大きい。例えば、FeやCuが混入した薄膜半導体素子は、それらが混入していない薄膜半導体素子に比べて、TFTの各種の特性のうちの電界効果移動度が低くなる傾向があり、ON/OFF比も低下する傾向にある。このような不具合は、昨今のディスプレイパネルの大面積化への大きな障害要因として指摘されており、早急な技術改善が要求されている。

[0004] そこで特許文献1においては、複数のターゲット部材を接合して得られた分割スパッタリングターゲットにおいて、接合部材間の間隙部分にセラミッ

クス材などを充填することで、基材に由来するCuの混入を防止する技術が提案されている。

- [0005] 特許文献2には、ターゲット部材自体を長くして、接合部材間の間隙の数を極力少なくする技術が開示されている。同文献のように、ターゲット部材を長くすることによっても、基材に由来するCuやFeの混入を防止する効果が得られる。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：国際公開第2012/063523号公報

特許文献2：特開2013-147368号公報

発明の概要

- [0007] しかし、上述した特許文献1及び2に記載の技術はいずれも、ターゲット材自身への不純物の混入防止という点においては、原料に高純度品を使用するという方法が採用されているだけであり、原料に元来含まれている数ppmの不純物や、製造工程で混入する不純物を取り除くといった処理は実施されていない。この不純物のうち特に鉄は、例えばステンレス材など、設備や器具などの材質として使用されており、ターゲット材の実際の製造工程における様々な段階で混入する可能性があり、そのような混入は、酸化物半導体の技術分野では重大な問題となる場合がある。

- [0008] また近年、従来型の平板型マグネトロンスパッタリング装置に加えて、回転式マグネトロソードスパッタリング装置が普及してきている。回転式マグネトロソードスパッタリング装置は、円筒形ターゲットの内側に磁場発生装置を有し、ターゲットをその内側から冷却しつつ、ターゲットを回転させながらスパッタリングを行う装置である。回転式マグネトロソードスパッタリング装置では、ターゲット材の全面がエロージョンとなり均一に削られる。このことに起因して、平板型マグネトロンスパッタリング装置ではターゲット材の使用効率が通常20～30%であるのに対し、回転式マグネトロソードスパッタリング装置ではターゲット材の使用効率を70

%以上にすることができ、格段に高い使用効率を得られる。このような円筒形ターゲットにおいてはターゲット材の大部分がスパッタリングに使用されることから、混入する不純物の影響は平板型のものより大きくなる。

[0009] したがって本発明の課題は、前述した従来技術が有する種々の欠点を解消し得るスパッタリングターゲット材及びその製造方法、並びにスパッタリングターゲットを提供することにある。

[0010] 本発明は、 In 、 Ga 、 Zn 、 Sn 及び Al からなる群から選択される少なくとも1種の酸化物を含むスパッタリングターゲット材を提供するものである。このスパッタリングターゲット材は、鉄に由来する、面積 $1000\mu\text{m}^2$ 以上の変色部を表面に有さないか、又は鉄に由来する、面積 $1000\mu\text{m}^2$ 以上の変色部を表面に有する場合には、その割合が $0.02\text{個}/1200\text{cm}^2$ 以下である。

[0011] また本発明は、前記のスパッタリングターゲット材と、基材とを備えてなるスパッタリングターゲットを提供するものである。

[0012] 更に本発明は、前記のスパッタリングターゲット材の好適な製造方法を提供するものである。この製造方法は、前記のスパッタリングターゲット材の製造工程に少なくとも1度の磁選工程を含む。

発明の詳細な説明

[0013] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明のスパッタリングターゲット材は、 In 、 Ga 、 Zn 、 Sn 及び Al からなる群から選択される少なくとも1種の酸化物を含むものである。この酸化物は、インジウムの酸化物、ガリウムの酸化物、亜鉛の酸化物、スズの酸化物又はアルミニウムの酸化物のいずれか1種であり得る。あるいはこの酸化物は、 In 、 Ga 、 Zn 、 Sn 及び Al からなる群から選択される任意の2種以上の元素の複合酸化物であり得る。複合酸化物の具体的な例としては、 In-Ga 酸化物、 In-Zn 酸化物、 Zn-Sn 酸化物、 In-Ga-Zn 酸化物、 In-Zn-Sn 酸化物、 In-Al-Zn 酸化物、 In-Ga-Zn-Sn 酸化物、 In-Al-Zn-Sn 酸化物等が挙げられるが、これらに限ら

れるものではない。本発明のスパッタリングターゲット材は、In、Ga、Zn、Sn及びAlからなる群から選択される少なくとも1種の酸化物を含むものであり、且つこれらの元素以外の遷移金属元素を含むものでないことが好ましい。

[0014] 本発明のスパッタリングターゲット材は、上述した酸化物を含む焼結体から構成されている。かかる焼結体及びスパッタリングターゲット材の形状に特に制限はなく、従来公知の形状、例えば平板型及び円筒形などを採用することができるが、以下の説明においては、本発明において特に効果が大きい形状である酸化物円筒形焼結体及び酸化物円筒形スパッタリングターゲット材を例に挙げる。円筒形以外の形状の場合についても、以下の説明が同様に適用される。

[0015] <酸化物円筒形焼結体>

酸化物円筒形焼結体は、In、Ga、Zn、Sn及びAlからなる群から選択される少なくとも1種の酸化物を含む焼結体である。酸化物円筒形焼結体は、その相対密度に特に制限はないが、相対密度が高いほどスパッタリング装置の真空系への影響が小さく、良好な薄膜を形成するのに有利である。この観点から、相対密度が90%以上であることが好ましく、更に好ましくは95%以上、一層好ましくは98.0%以上である。相対密度は後述する実施例に記載の方法で測定される。

[0016] <酸化物円筒形スパッタリングターゲット材>

酸化物円筒形スパッタリングターゲット材は、前記の酸化物円筒形焼結体からなる。酸化物円筒形スパッタリングターゲット材は、酸化物円筒形焼結体に適宜加工を施すことによって作製される。例えば切削加工等を施すことにより作製される。酸化物円筒形スパッタリングターゲット材は、その大きさに特に制限はないが、外径が140mm以上170mm以下であることが好ましく、内径が110mm以上140mm以下であることが好ましく、長さが50mm以上であることが好ましい。長さは用途に応じて適宜決定される。

[0017] 本発明の酸化物円筒形スパッタリングターゲット材は、それに含まれる不純物である鉄の混入量が抑制されている点に特徴の一つを有する。詳細には、本発明のスパッタリングターゲット材は、好ましくは、鉄に由来する、面積 $1000\mu\text{m}^2$ 以上の変色部を表面に有さないものである。あるいは本発明のスパッタリングターゲット材は、鉄に由来する、面積 $1000\mu\text{m}^2$ 以上の変色部を表面に有する場合には、その割合が好ましくは $0.02\text{個}/12000\text{cm}^2$ 以下であるものである。本発明のスパッタリングターゲット材に鉄が混入していると、その混入部位は、鉄が混入していない部位と異なる色を呈する。そこで本発明においては、鉄の混入部位のことを変色部と呼んでいる。鉄の混入部位がスパッタリングターゲット材の表面に存在する場合には、外観観察によって変色部を確認することができる。その意味で、スパッタリングターゲット材の表面に認められる変色部のことを「表面変色部」とも言う。変色部は、鉄の酸化物、例えば Fe_2O_3 や Fe_3O_4 などから構成され、どのような化学的構造を有する場合であっても、本発明のスパッタリングターゲット材から製造される TFT の性能にマイナスの作用を及ぼす。したがって、変色部を構成する鉄がどのような化学的構造を有しているかは本発明において本質的な問題ではなく、鉄を含む変色部が存在していることが問題となる。なお、本発明において「鉄」と言うときには、合金や酸化物等に成分として含まれる鉄も含む。

[0018] 本発明のスパッタリングターゲット材に鉄が混入していないか、又は混入している場合であってもその混入量が特定の値以下であると、本発明のスパッタリングターゲット材を用いて製造された TFT の性能低下を効果的に防止できることを本発明者は初めて見出した。この観点から、スパッタリングターゲット材は、鉄に由来する、面積 $1000\mu\text{m}^2$ 以上の変色部を表面に有さないか、又は鉄に由来する、面積 $1000\mu\text{m}^2$ 以上の変色部を表面に有する場合には、その割合が $0.02\text{個}/12000\text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $0.01\text{個}/12000\text{cm}^2$ 以下であることが更に好ましい。変色部の最小の面積を $1000\mu\text{m}^2$ とした理由は、変色部の面積が $1000\mu\text{m}^2$ 以下

であれば、スパッタリングによって鉄が膜へ混入した場合であっても、その量がT F T特性の性能低下に影響しないためである。面積が $1000\mu\text{m}^2$ 以上の変色部を表面に有する場合であっても、その割合が $0.02\text{個}/1200\text{cm}^2$ 以下であれば、スパッタリングターゲット材の内部に存在する可能性のある鉄の混入量は十分に少なく、スパッタリングによって鉄が膜へ混入したとしても、その量がT F T特性の性能低下に影響しない。

[0019] スパッタリングターゲット材における変色部の特定、及び個数の計測は目視にて外表面を観察して行い、その面積の測定は、スケールを計測できるマイクロ스코プなどの顕微鏡を用いて測定する。スパッタリングターゲット材が変色部を有さないようにするための手段、あるいは変色部を有していたとしても、その量を特定の値以下に抑えるようにするための手段については後述する。

[0020] <酸化物円筒形スパッタリングターゲット>

前記の酸化物円筒形スパッタリングターゲット材を、接合材によって基材に接合することで酸化物円筒形スパッタリングターゲットが得られる。基材は、通常、円筒形スパッタリングターゲット材を接合し得る円筒形状を有する。基材の種類に特に制限はなく、従来使用されている基材を適宜選択して使用することができる。基材の材料としては、例えばステンレス、チタン及び銅等を挙げることができる。接合材の種類にも特に制限はなく、従来使用されている接合材を適宜選択して使用することができる。接合材としては、例えばインジウム製の半田等が挙げられる。

[0021] 酸化物円筒形スパッタリングターゲット材は、1本の基材の外側に、1本接合されてもよく、2本以上を同一軸線上に並べて接合されてもよい。2本以上を並べて接合する場合、各酸化物円筒形スパッタリングターゲット材間の隙間、つまり分割部の長さは通常 0.05mm 以上 0.5mm 以下である。分割部の長さが短いほどスパッタリング時にアーキングが発生しにくい、 0.05mm 未満の場合には、接合工程やスパッタリング中の熱膨張によってターゲット材どうしがぶつかり、割れることがある。基材と酸化物円筒

形スパッタリングターゲット材の接合方法にも特に制限はなく、従来知られている方法と同様の方法を採用することができる。

[0022] <酸化物円筒形焼結体の製造方法>

酸化物円筒形焼結体は、好適には原料粉末を粉砕、分級及び混合する工程を含む方法によって製造される。この工程のいずれかの段階において、不純物である鉄が混入する可能性がある。詳細には、鉄は、前記粉砕、分級及び混合のうちの少なくとも一つの工程において混入するか、あるいは元々原料粉末に含まれている。どのような理由によって混入した場合であっても、鉄を磁石に引きつけて除去する磁選を行うことが有利である。なお本発明において「磁選」とは、鉄等の、磁石に付着する不純物を除去する工程を指す。磁選を行うことにより、鉄だけに限られず、Ni及びその合金や酸化物、Co及びその合金や酸化物など磁石に付着する他の不純物も当然除去することができる。

[0023] 本製造方法は、前記原料粉末及び有機添加物を含有するスラリーを作製する工程を含んでもよい。あるいは、本製造方法は、磁選後の前記原料粉末及び有機添加物を含有するスラリーを作製する工程を含んでもよい。いずれの場合であっても、スラリー中に含まれる鉄を磁石に引きつけて除去する磁選を行うことが有利である。また本製造方法は、磁選前の前記スラリーから、又は磁選後の前記スラリーから造粒粉を製造する工程を含んでもよく、その場合には、製造された造粒粉を磁選して、鉄を磁石に引きつけて除去することが有利である。

[0024] 本製造方法においては、原料粉末を準備してから酸化物円筒形成形体を成形する工程までの間に少なくとも1回、磁力による磁選を実施することが好ましい。具体的には、例えば

(A) 原料粉末の磁選、

(B) 原料粉末を粉砕、分級、混合などの処理を実施する工程を含む場合は処理後の粉末の磁選、

(C) 原料粉末及び有機添加物を含有するスラリーを作製する工程を含む場

合はスラリーの磁選、

(D) 前記スラリーから造粒粉を製造する工程を含む場合は造粒粉の磁選、などが挙げられる。上述した中でも特に(C)スラリーの磁選をすることが好ましい。スラリーのように溶媒中に分散させた状態で磁選を実施した方が、含まれている鉄が磁石へ近づきやすく、磁選効率が高くなり有利である。スラリーを磁選する場合、スラリーの粘度は、磁選時の温度において200 mPa・s以下であることが好ましい。スラリーの粘度が200 mPa・sを超えると、スラリーが磁選機を通過しにくくなることがあり、またスラリーに含まれている鉄が磁石へ近づきにくくなる傾向がある。以上の理由により、スラリーの粘度は100 mPa・s以下であることが更に好ましく、80 mPa・s以下であることが特に好ましい。スラリーの粘度の下限値は特に定めるものではないが、通常1 mPa・s以上である。

また各工程での磁選回数は1回に限定されるものではない。例えば磁選を実施したスラリーを更に磁選するなど、複数回磁選を実施することで磁選効率を高くすることができるので有利である。

[0025] 酸化物円筒形焼結体は以下に述べる方法に従い効率的に製造することができる。尤も、酸化物円筒形焼結体の製造方法は、上述した磁選に関する製造条件を除いては特に制限されず、以下に述べる製造方法に限定されるものではない。酸化物円筒形焼結体の製造方法における好適な態様は、原料粉末及び有機添加物を含有するスラリーから造粒粉を製造する工程1、前記造粒粉をCIP成形して円筒形の成形体を作製する工程2、前記成形体を脱脂する工程3、前記脱脂された成形体を焼成する工程4を含む。以下、それぞれの工程について説明する。

[0026] <工程1>

工程1では、原料粉末及び有機添加物を含有するスラリーから造粒粉を製造する。原料粉末としては、例えば In_2O_3 粉末、 Ga_2O_3 粉末、 ZnO 粉末、 SnO_2 粉末、及び Al_2O_3 粉末のうちのいずれか1種又は任意の2種以上の粉末の混合粉末を使用できる。混合粉末を用いる場合には、各粉末の混

合比率は、本酸化物円筒形焼結体における構成元素の含有量により適宜決定される。例えば、最終的に得られる焼結体が原子比で $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} : \text{O} = 1 : 1 : 1 : 4$ である場合には、焼結体における In 、 Ga 、 Zn 、 O の含有量が原子比 $1 : 1 : 1 : 4$ になるように、原料粉末に含まれる各原料粉末の比率が決定される。また、あらかじめ反応、固溶した粉末を単独で使うことができ、その場合には、例えば最終的に得られる焼結体が原子比で $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} : \text{O} = 1 : 1 : 1 : 4$ であるときには、含有量が原子比で $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} : \text{O} = 1 : 1 : 1 : 4$ である InGaZnO 粉末を単独で用いることができる。本製造方法においては、原料粉末における各元素の比率が、最終的に得られる焼結体及びターゲット材における各元素の比率と同視することができる。

[0027] 本発明においては、造粒粉の製造に供される前記の酸化物粉末の混合粉末のことを「原料粉末」とも言う。あるいは前記の酸化物粉末が単独で用いられる場合にはその単独粉末を「原料粉末」とも言う。 In_2O_3 粉末、 Ga_2O_3 粉末、 ZnO 粉末、 SnO_2 粉末及び Al_2O_3 粉末のうちの任意の2種以上の組み合わせからなる混合粉末、及び単独粉末は、BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法で測定した比表面積がそれぞれ通常 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

[0028] 原料粉末として混合粉末を用いる場合、各酸化物粉末の混合方法には特に制限はなく、例えば、各酸化物粉末及びジルコニアボールをポットに入れ、ボールミル混合することができる。ボールミルでの混合後、ふるいによってジルコニアボールと混合粉末とを分離する。

[0029] 原料粉末は、乾式磁選機（例えば日本マグネティックス株式会社製、CG-150HHH）を使用して磁選処理に付することができる。磁選機の磁力は強いほど効果的に鉄を除去できる。鉄の混入の一因である、装置や器具に使用されているステンレスは一般に磁力が弱いため、磁選機の磁力は強く設定することが望ましく、具体的には 3000 G 以上であることが好ましく、より好ましくは 7000 G 以上、更に好ましくは 10000 G 以上であると一

層効果的に鉄を除去できる。

[0030] 磁選前の又は磁選後の原料粉末に添加される有機添加物は、スラリーや成形体の性状を好適に調整するために用いられる物質である。有機添加物としては、例えばバインダ、分散剤及び可塑剤等を挙げることができる。バインダは、成形体において原料粉末をバインドし、成形体の強度を高めるために添加される。バインダとしては、公知の粉末焼結法において成形体を得るときに通常使用されるバインダを使用することができる。バインダとしては、例えばポリビニルアルコールを挙げることができる。分散剤は、スラリー中の原料粉末の分散性を高めるために添加される。分散剤としては、例えばポリカルボン酸アンモニウム、ポリアクリル酸アンモニウム等を挙げることができる。可塑剤は、成形体の可塑性を高めるために添加される。可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコール（PEG）及びエチレングリコール（EG）等を挙げることができる。

[0031] 原料粉末及び有機添加物を含有するスラリーを作製する際に使用する分散媒には特に制限はなく、目的に応じて、水、及びアルコール等の水溶性有機溶媒から適宜選択して使用することができる。原料粉末及び有機添加物を含有するスラリーを作製する方法には特に制限はなく、例えば、原料粉末、有機添加物、分散媒及びジルコニアボールをポットに入れ、ボールミル混合する方法が使用できる。

[0032] 作製したスラリーは湿式磁選機（例えば日本マグネティックス株式会社製、マグネットストレーナー）を使用して磁選処理に付することができる。磁力に関しては、先に述べた乾式磁選機による原料粉末に対する磁選を行うときと同様の条件を採用することができる。

[0033] 磁選前の又は磁選後のスラリーを用いて造粒粉を製造する方法には、特に制限はない。例えばスプレードライ法、転動造粒法、押出し造粒法等を使用することができる。これらのうちで、造粒粉の流動性が高く、成形時に潰れやすい造粒粉を製造しやすいなどの点から、スプレードライ法を用いることが好ましい。スプレードライ法の条件に特に制限はなく、原料粉末の造粒に

通常使用される条件を適宜選択して実施することができる。

[0034] 造粒によって得られた造粒粉は、乾式磁選機（例えば日本マグネティックス株式会社製、CG-150HHH）を使用して磁選処理に付することができる。磁力に関しては、先に述べた乾式磁選機による原料粉末に対する磁選、及び湿式磁選機によるスラリーに対する磁選を行うときと同様の条件を採用することができる。

[0035] <工程2>

工程2では、工程1で得られた顆粒をCIP成形（冷間等方圧成形）して円筒形の成形体を作製する。CIP成形時の圧力は、通常800kgf/cm²以上である。圧力が高いほど緻密な成形体を得ることができ、それによって成形体を高密度化及び高強度化できる。

[0036] <工程3>

工程3では、工程2で作製された成形体を脱脂する。脱脂は一般に成形体を加熱することにより行われる。脱脂温度は、通常600℃以上800℃以下であることが好ましく、700℃以上800℃以下であることが更に好ましく、750℃以上800℃以下であることが一層好ましい。脱脂温度が高いほど成形体の強度が高くなるが、800℃を超えると成形体の収縮が起こる場合があるので、800℃以下で脱脂することが好ましい。

[0037] <工程4>

工程4、すなわち焼成工程では、工程3で脱脂された成形体を焼成する。焼成に用いられる焼成炉に特に制限はなく、酸化物焼結体の製造に従来使用されている焼成炉を使用することができる。焼成温度は、通常1300℃以上1700℃以下であることが好ましい。焼成時間は、焼成温度がこの範囲内であることを条件として、通常3時間以上30時間以下である。焼成の雰囲気は通常、大気あるいは酸素雰囲気である。

[0038] 以上の工程によって製造された酸化物円筒形焼結体に切削加工等を施すことによりスパッタリングターゲット材が得られる。このスパッタリングターゲット材を基材に接合することでスパッタリングターゲットが得られる。こ

のようにして得られたスパッタリングターゲットは、酸化物半導体の製造に好適に用いられる。このスパッタリングターゲットは鉄の混入が抑制されていることから、このことに起因して、該スパッタリングターゲットを用いて製造された酸化物半導体は、その特性が損なわれにくいものとなっている。したがってこのスパッタリングターゲットを用いることで、酸化物半導体素子の製造歩留を向上させることができる。

実施例

[0039] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。

以下に述べる実施例及び比較例において得られた酸化物焼結体の評価方法は以下のとおりである。

[0040] 1. 相対密度

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した。具体的には、酸化物焼結体の空中質量を体積（酸化物焼結体の水中質量／計測温度における水比重）で除し、下記の式（1）に基づく理論密度 ρ （ g / cm^3 ）に対する百分率の値を相対密度（単位：％）とした。

式（1）中、 $C_1 \sim C_i$ はそれぞれ焼結体の構成物質の酸化物換算での含有量（質量％）を示し、 $\rho_1 \sim \rho_i$ は $C_1 \sim C_i$ に対応する構成物質の酸化物での密度（ g / cm^3 ）を示す。

[0041] [数1]

$$\rho \equiv \left(\frac{C_1 / 100}{\rho_1} + \frac{C_2 / 100}{\rho_2} + \dots + \frac{C_i / 100}{\rho_i} \right)^{-1} \dots (1)$$

[0042] 2. スラリーの粘度

磁選機に通過させる前のスラリーを採取しスラリーの粘度を測定した。スラリーの粘度はスパイラル粘度計（株式会社マルコム製、PC-10C）を使用して測定した。

[0043] 3. 鉄による表面変色部

酸化物焼結体に鉄が混入し、ターゲット表面に鉄が露出した場合、鉄が含まれる部分は酸化されて赤く変色する。酸化物表面にすべての鉄が析出するわけではないが、本発明においては表面に現れる変色部の割合を尺度として、混入した鉄の量の相対評価とした。変色部はターゲット表面 1 m^2 の中に面積 $1000 \mu\text{m}^2$ 以上の変色部が何ヵ所発生しているかを目視にて確認した。

[0044] <実施例1>

BET法により測定された比表面積がいずれも $5 \text{ m}^2/\text{g}$ である In_2O_3 粉末、 Ga_2O_3 粉末、 ZnO 粉末を、 $\text{In}:\text{Ga}:\text{Zn}:\text{O}$ の原子比が $1:1:1:4$ になるように配合して混合粉末を得た。この混合粉末をポット中でジルコニアボールによってボールミル混合して、 IGZO 原料粉末を作製した。

[0045] ボールミルでの混合後、ふるいによってジルコニアボールと原料粉末に分離し、乾式磁選機を使用して原料粉末を磁選処理 (12000 G) に付した。磁選処理に付された後の原料粉末に、該原料粉末に対して 0.3 質量%のポリビニルアルコール (バインダ)、 0.5 質量%のポリカルボン酸アンモニウム (分散剤)、 0.3 質量%のポリエチレングリコール (可塑剤)、及び 50 質量%の水 (分散媒) を加え、ボールミル混合してスラリーを作製した。スラリーの粘度は $200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であった。

[0046] このスラリーを、湿式磁選機を使用して磁選処理に付した (10000 G)。その後、スラリーをスプレードライ装置に供給し、アトマイズ回転数 14000 rpm 、入口温度 200°C 、出口温度 80°C の条件でスプレードライを行い、造粒粉を製造した。製造した造粒粉を、乾式磁選機を使用して磁選処理に付した (12000 G)。

[0047] 磁選処理後の造粒粉を、円筒形状のウレタンゴム型にタッピングさせながら充填した。ウレタンゴム型は、内径 225 mm (肉厚 10 mm) で、長さ 400 mm であり、内部に外径 150 mm の円柱状の中子 (心棒) が配置されているものであった。ウレタンゴム型を密閉後、 $800 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ の圧力でCIP成形して、円筒形の成形体を製造した。

[0048] 次いで成形体を加熱脱脂した。脱脂温度は600℃、脱脂時間は10時間、昇温速度は、20℃/hとした。脱脂された成形体を、焼成温度1500℃、焼成時間12時間、昇温速度300℃/hの条件で焼成した。雰囲気は大気とした。焼成終了後、得られた焼成物を50℃/hの降温速度で冷却した。

[0049] このようにして得られた焼結体の相対密度は99.7%あった。得られた焼結体を切削加工し、外径153mm、内径135mm、長さ250mmのIGZO円筒形スパッタリングターゲット材を得た。切削加工は、砥石を用いて外径を加工し、外径を治具にて保持して内径を加工した後、内径を治具にて保持して外径の仕上げ加工をすることにより行った。このようにしてIGZO円筒形スパッタリングターゲット材を100本製造し、外表面を目視にて観察したところ面積1000 μm^2 以上の表面変色部の発生は0個/1200 cm^2 であった。製造条件と表面変色部の発生率の結果を以下の表1に示した。

製造したIGZO円筒形スパッタリングターゲット材をチタン製の基材にインジウムを接合材として使用して接合し、1000 μm^2 以上の表面変色部が存在しないIGZO円筒形スパッタリングターゲットを得た。

[0050] <実施例2>

原料粉末を磁選処理に付さなかった以外は実施例1と同様にしてIGZO円筒形スパッタリングターゲット材を製造した。このスパッタリングターゲット材について実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

[0051] <実施例3>

原料粉末及びスラリーを磁選処理に付さなかった以外は実施例1と同様にしてIGZO円筒形スパッタリングターゲット材を製造した。このスパッタリングターゲット材について実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

製造したIGZO円筒形スパッタリングターゲット材のうち、1000 μm^2 以上の表面変色部が存在しないターゲット材を、チタン製の基材にインジ

ウムを接合材として使用して接合し、 $1000\mu\text{m}^2$ 以上の表面変色部が存在しないIGZO円筒形スパッタリングターゲットを得た。

[0052] <実施例4>

原料粉末及び造粒粉を磁選処理に付さなかった以外は実施例1と同様にしてIGZO円筒形スパッタリングターゲット材を製造した。このスパッタリングターゲット材について実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

[0053] <実施例5>

スラリー及び造粒粉を磁選処理に付さなかった以外は実施例1と同様にしてIGZO円筒形スパッタリングターゲット材を製造した。このスパッタリングターゲット材について実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

[0054] <比較例1>

磁選処理を一切行わなかった以外は実施例1と同様にしてIGZO円筒形スパッタリングターゲット材を製造した。このスパッタリングターゲット材について実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

[0055] [表1]

	原料粉末の 乾式磁選	スラリーの 湿式磁選	スラリー粘度 [mPa·s]	顆粒の 乾式磁選	表面変色部 [個/1200cm ²]
実施例1	あり	あり	60	あり	0.00
実施例2	なし	あり	65	あり	0.00
実施例3	なし	なし	63	あり	0.01
実施例4	なし	あり	72	なし	0.00
実施例5	あり	なし	78	なし	0.02
比較例1	なし	なし	67	なし	0.20

[0056] 表1に示す結果から明らかなとおり、磁選処理に付された各実施例のスパッタリングターゲット材は、鉄に由来する表面変色部の量が非常に少なかったのに対して、磁選を行わずに得られた比較例1のスパッタリングターゲット材は、鉄に由来する表面変色部が各実施例よりも多く観察された。

産業上の利用可能性

[0057] 本発明によれば、薄膜への鉄の混入を防止でき、酸化物半導体素子の製造歩留を向上させることができる。

請求の範囲

- [請求項1] In 、 Ga 、 Zn 、 Sn 及び Al からなる群から選択される少なくとも1種の酸化物を含むスパッタリングターゲット材であって、
鉄に由来する、面積 $1000\mu\text{m}^2$ 以上の変色部を表面に有さないか、又は鉄に由来する、面積 $1000\mu\text{m}^2$ 以上の変色部を表面に有する場合には、その割合が $0.02\text{個}/1200\text{cm}^2$ 以下であるスパッタリングターゲット材。
- [請求項2] 請求項1に記載のスパッタリングターゲット材と、基材とを備えてなるスパッタリングターゲット。
- [請求項3] 面積 $1000\mu\text{m}^2$ 以上の変色部を表面に有さない請求項1に記載のスパッタリングターゲット材と、基材とを備えてなるスパッタリングターゲット。
- [請求項4] In 、 Ga 、 Zn 、 Sn 及び Al からなる群から選択される少なくとも1種の酸化物を含むスパッタリングターゲット材の製造方法であって、
前記スパッタリングターゲット材の製造工程に少なくとも1度の磁選工程を含む、スパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項5] 前記スパッタリングターゲット材の原料粉末を磁選する工程を含む請求項4に記載のスパッタリングターゲット材の製造方法。
- [請求項6] 前記酸化物を含むスラリーを作製する工程と、該スラリーを磁選する工程とを含む請求項4に記載のスパッタリングターゲット材の製造方法。
- [請求項7] 前記酸化物を含むスラリーを作製する工程と、該スラリーから造粒粉を製造する工程と、該造粒粉を磁選する工程とを含む請求項4に記載のスパッタリングターゲット材の製造方法。
- [請求項8] 前記スパッタリングターゲット材の原料粉末を磁選する工程と、前記酸化物を含むスラリーを作製する工程と、該スラリーを磁選する工程とを含む請求項4に記載のスパッタリングターゲット材の製造方法

。

[請求項9] 前記スパッタリングターゲット材の原料粉末を磁選する工程と、前記酸化物を含むスラリーを作製する工程と、該スラリーから造粒粉を製造する工程と、該造粒粉を磁選する工程とを含む請求項4に記載のスパッタリングターゲット材の製造方法。

[請求項10] 前記酸化物を含むスラリーを作製する工程と、該スラリーを磁選する工程と、該磁選したスラリーから造粒粉を製造する工程と、該造粒粉を磁選する工程とを含む請求項4に記載のスパッタリングターゲット材の製造方法。

[請求項11] 前記スパッタリングターゲット材の原料粉末を磁選する工程と、前記酸化物を含むスラリーを作製する工程と、該スラリーを磁選する工程と、該磁選したスラリーから造粒粉を製造する工程と、該造粒粉を磁選する工程とを含む請求項4に記載のスパッタリングターゲット材の製造方法。

[請求項12] 前記スラリーの粘度が $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である請求項6ないし11のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット材の製造方法

。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/089114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C14/34, C04B35/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

DWPI (Thomson Innovation)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-197310 A (Kobe Steel, Ltd.), 03 September 2009 (03.09.2009), claims; paragraphs [0006], [0010], [0016]; examples & US 2009/0211902 A1 claims; paragraphs [0009], [0014], [0023]; examples & DE 102009010496 A1 & TW 200948996 A	1-5 6-12
Y	JP 2013-147368 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 01 August 2013 (01.08.2013), claims; paragraphs [0027], [0034] to [0037], [0039] & WO 2013/108715 A1 & TW 201350459 A & KR 10-2014-0069146 A & CN 104066700 A & KR 10-2016-0101206 A & TW 201627254 A	6-12

☒ 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
27 February 2017 (27.02.17)

Date of mailing of the international search report
07 March 2017 (07.03.17)

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

International application No.

PCT/JP2016/089114

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-033092 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 10 March 2016 (10.03.2016), paragraph [0004] (Family: none)	6-12
Y	JP 2015-214437 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 03 December 2015 (03.12.2015), paragraph [0019] (Family: none)	6-12
Y	JP 2015-129348 A (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 16 July 2015 (16.07.2015), paragraphs [0004] to [0005] (Family: none)	6-12
Y	JP 2013-184882 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 19 September 2013 (19.09.2013), claims; paragraphs [0001], [0014] to [0015], [0026] (Family: none)	12
A	JP 2009-108400 A (Heraeus, Inc.), 21 May 2009 (21.05.2009), the entire specification & US 2009/0107837 A1 & EP 2055793 A1 & CN 101423896 A & SG 152110 A & KR 10-2009-0043422 A & TW 200918682 A & MY 154372 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C14/34(2006.01)i, C04B35/00(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 (IPC))

Int.Cl. C23C14/34, C04B35/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

DWPI (Thomson Innovation)

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 Y	JP 2009-197310 A (株式会社神戸製鋼所) 2009.09.03, 特許請求の 範囲, [0006], [0010], [0016], 実施例 & US 2009/0211902 A1, Claims, [0009], [0014], [0023], EXAMPLES & DE 102009010496 A1 & TW 200948996 A	1-5 6-12
Y	JP 2013-147368 A (三井金属鉱業株式会社) 2013.08.01, 特許請求 の範囲, [0027], [0034]-[0037], [0039] & WO 2013/108715 A1 & TW 201350459 A & KR 10-2014-0069146 A & CN 104066700 A & KR 10-2016-0101206 A & TW 201627254 A	6-12

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

27.02.2017

国際調査報告の発送日

07.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

岡田 隆介

4 G

3442

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
Y	JP 2016-033092 A (住友金属鉱山株式会社) 2016. 03. 10, [0004] (ファミリーなし)	6-12
Y	JP 2015-214437 A (出光興産株式会社) 2015. 12. 03, [0019] (ファミリーなし)	6-12
Y	JP 2015-129348 A (J X日鉱日石金属株式会社) 2015. 07. 16, [0004]-[0005] (ファミリーなし)	6-12
Y	JP 2013-184882 A (三井金属鉱業株式会社) 2013. 09. 19, 特許請求の範囲, [0001], [0014]-[0015], [0026] (ファミリーなし)	12
A	JP 2009-108400 A (ヘラエウス インコーポレーテッド) 2009. 05. 21, 明細書全体 & US 2009/0107837 A1 & EP 2055793 A1 & CN 101423896 A & SG 152110 A & KR 10-2009-0043422 A & TW 200918682 A & MY 154372 A	1-12