

(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 12 月 8 日(08.12.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/152048 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/00 (2006.01) *H01L 21/363* (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01) *H01L 29/786* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/003087
- (22) 国際出願日: 2011 年 6 月 1 日(01.06.2011)
- (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 2010-126497 2010 年 6 月 2 日(02.06.2010) 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 (米国についてのみ): 筈井 重和 (TOMAI, Shigekazu) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 江端 一晃 (EBATA, Kazuaki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 松崎 滋夫

(MATSUZAKI, Shigeo) [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).

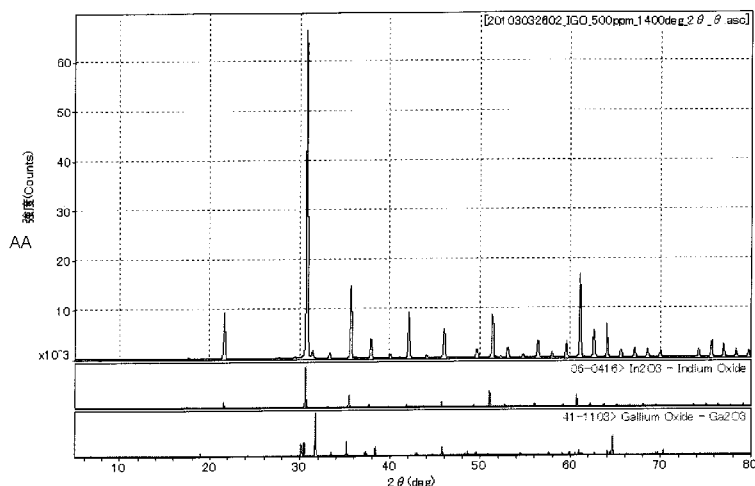
- (74) 代理人: 渡辺 喜平, 外 (WATANABE, Kihei et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, 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

[続葉有]

(54) Title: SPUTTERING TARGET

(54) 発明の名称: スパッタリングターゲット

[図1]



AA INTENSITY (Counts)

(57) Abstract: A sintered oxide material comprising oxides of indium (In), gallium (Ga) and a tripositive metal and/or a tetrapositive metal (X), which is characterized in that the ratio of the content of the metal (X) to the total content of In and Ga is 100 to 10000 ppm (by weight).

(57) 要約: インジウム (In)、ガリウム (Ga) 及び正三価及び／又は正四価の金属Xの酸化物を含有し、InとGaの合計に対する金属Xの配合量が100～10000ppm(重量)であることを特徴とする酸化物焼結体。



WO 2011/152048 A1



(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))

明 細 書

発明の名称：スパッタリングターゲット

技術分野

[0001] 本発明は、酸化物焼結体、それからなるスパッタリングターゲット、そのターゲットを用いて作製される酸化物薄膜及びその酸化物薄膜を含む酸化物半導体素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、表示装置の発展は目覚ましく、液晶表示装置やＥＬ表示装置等、種々の表示装置がパソコンやワープロ等のＯＡ機器へ活発に導入されている。これらの表示装置は、いずれも表示素子を透明導電膜で挟み込んだサンドイッチ構造を有している。

[0003] これら表示装置を駆動させるスイッチング素子には、現在、シリコン系半導体膜が主流を占めている。これは、シリコン系薄膜の安定性、加工性の良さの他、スイッチング速度が速い等のためである。このシリコン系薄膜は、一般に化学蒸気析出法（ＣＶＤ）法により作製されている。

[0004] しかしながら、シリコン系薄膜は非晶質の場合、スイッチング速度が比較的遅く、高速な動画等を表示する場合は画像を表示できないという難点を有している。また、結晶質のシリコン系薄膜の場合には、スイッチング速度は比較的速いが、結晶化に８００℃以上の高温や、レーザーによる加熱等が必要であり、製造に対して多大なエネルギーと工程を要する。また、シリコン系薄膜は、電圧素子としても性能は優れているものの、電流を流した場合、その特性の経時変化が問題となっている。

[0005] そこでシリコン系薄膜以外の膜が検討されている。シリコン系薄膜よりも安定性に優れるとともにＩＴＯ（酸化インジウム錫）膜と同等の光透過率を有する透明半導体膜、及びそれを得るためのターゲットとして、酸化インジウム、酸化ガリウム及び酸化亜鉛からなる透明半導体薄膜や、酸化亜鉛と酸化マグネシウムからなる透明半導体薄膜が提案されている（例えば特許文献

1)。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2004-149883号公報

発明の概要

[0007] 本発明の目的は、酸化物半導体素子に使用できる非シリコン系半導体薄膜、及びそれを形成するための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である。また、本発明の目的は新規な非シリコン系半導体薄膜を用いた酸化物半導体素子を提供することである。

[0008] 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 (In)、ガリウム (Ga) 及び正三価及び／又は正四価の金属 X の酸化物を含有し、 In と Ga の合計に対する金属 X の配合量が $100 \sim 10000 \text{ ppm}$ (重量) であることを特徴とする酸化物焼結体。
2. 金属 X が、 Sn , Zr , Ti , Ge , Hf から選ばれる1種以上であることを特徴とする1に記載の酸化物焼結体。
3. 前記金属 X が少なくとも Sn を含有することを特徴とする1又は2に記載の酸化物焼結体。
4. 原子比 $\text{Ga} / (\text{Ga} + \text{In})$ が、 $0.005 \sim 0.15$ であることを特徴とする1～3のいずれかに記載の酸化物焼結体。
5. バルク抵抗が $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ 以下であることを特徴とする1～4のいずれかに記載の酸化物焼結体。
6. 分散しているガリウムの粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする1～5のいずれかに記載の酸化物焼結体。
7. In_2O_3 のビックスバイト構造に、ガリウムと金属 X が固溶分散していることを特徴とする1～6のいずれかに記載の酸化物焼結体。
8. 平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満のインジウム化合物粉末と、平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満のガリウム化合物粉末と、平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満の金属 X の化合物の粉末を、ガリウムとインジウムの原子比 $\text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga}) = 0.001 \sim 0$

、 10、及び In と Ga の合計に対する金属 X の配合量が 100～10000 ppm となるように混合する工程、混合物を成形して成形体を調製する工程、及び前記成形体を 1200℃～1600℃で 2～96 時間焼成する工程を含むことを特徴とする 1～7 のいずれかに記載の酸化物焼結体の製造方法。

9. 焼成を酸素雰囲気中又は加圧下で行うことを特徴とする 8 に記載の酸化物焼結体の製造方法。

10. 1～7 のいずれかに記載の酸化物焼結体からなることを特徴とするスパッタリングターゲット。

11. 10 に記載のスパッタリングターゲットを用いて成膜されたことを特徴とする酸化物薄膜。

12. インジウム (In)、ガリウム (Ga) 及び正三価及び／又は正四価の金属 X の酸化物を含有し、In と Ga の合計に対する金属 X の配合量が 100～10000 ppm (重量) であることを特徴とする酸化物薄膜。

13. 活性層が 11 又は 12 に記載の酸化物薄膜からなることを特徴とする酸化物半導体素子。

[0009] 本発明によれば、酸化物半導体素子に使用できる非シリコン系半導体薄膜、及びそれを形成するための酸化物焼結体及びスパッタリングターゲットが提供できる。本発明によれば、新規な非シリコン系半導体薄膜を用いた酸化物半導体素子が提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例 2 の X 線回折により得られたチャートを示す図である。

[図2]実施例 3 の X 線回折により得られたチャートを示す図である。

[図3]実施例 2 の EPMA (電子線マイクロアナライザ) による観察結果を示す図である。

[図4]比較例 1 の X 線回折により得られたチャートを示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の酸化物焼結体は、インジウム (In)、ガリウム (Ga) 及び正

三価及び／又は正四価の金属Xの酸化物を含有する。また、InとGaの合計に対するXの配合量（以下、「 $X / (In + Ga)$ 」という）が100～10000ppm（重量）である。

金属Xは、好ましくはSn, Zr, Ti, Ge, Hfから選ばれる1種以上の元素である。金属Xは好ましくは少なくともSnを含有する。

[0012] 原子比 $Ga / (In + Ga)$ は好ましくは0.001～0.15である。

$Ga / (In + Ga)$ が0.001未満では、酸化インジウム結晶の格子定数の変化が小さくなり、ガリウムを添加する効果が現れない場合があり、0.15超では、 $InGaO_3$ 等が析出する場合がある。 $InGaO_3$ 等が析出するほど、ターゲットの電気抵抗が高くなり、生産性に優れた直流スパッタによる生産が行いにくくなる。

好ましくは $Ga / (In + Ga) = 0.005 \sim 0.15$ であり、より好ましくは $Ga / (In + Ga) = 0.01 \sim 0.12$ であり、さらに好ましくは $Ga / (In + Ga) = 0.03 \sim 0.10$ である。

[0013] また、 $X / (In + Ga)$ が100ppm未満では、ターゲットの電気抵抗が高くなる。10,000ppm超においては、酸化物半導体の抵抗が制御できなくなる。

[0014] 本発明の酸化物焼結体は、好ましくは実質的にインジウム、ガリウム及び金属Xの酸化物のみからなる。好ましくはケイ素は含まない。

本発明において「実質的」とは、酸化物焼結体としての効果が上記に起因すること、又は酸化物焼結体の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）がインジウム、ガリウム及び金属Xの酸化物であることを意味する。

上記のように本発明の酸化物焼結体は、実質的にインジウム、ガリウム及び金属Xの酸化物からなり、本発明の効果を損なわない範囲で他に不可避不純物を含んでいてもよい。

[0015] また、本発明の酸化物焼結体は、好ましくは In_2O_3 のビックスバイト構造に、ガリウムと金属Xが固溶分散している。GaはInサイトに通常固溶

分散するが、一部 Ga_2O_3 が残ることがあり、これが焼結体製造時にクラック等の原因となる。そこで微量の元素 X ($X = Sn, Zr, Ge, Ti$ から選ばれる 1 種以上) を添加することで、 Ga_2O_3 が存在しないようにすることができる。また、熱伝導性も向上するため、大型の焼結体をバックングプレートにボンディングする際に割れにくくなる。

[0016] 本発明の酸化物焼結体の密度は、好ましくは $6.5 \sim 7.2 \text{ g/cm}^3$ である。密度が低いと、酸化物焼結体から形成するスパッタリングターゲットの表面が黒化し、異常放電を誘発し、スパッタ速度が低下する場合がある。

焼結体の密度を上げるためには、原料の粒子径が $10 \mu\text{m}$ 以下のものを使用し、原料を均質に混合すると好ましい。粒子径が大きいとインジウム化合物とガリウム化合物の反応が進まない恐れがある。均質に混合されない場合も同様に、未反応や、異常粒成長した粒子が存在し密度が上がらない恐れがある。

[0017] また、本発明の酸化物焼結体は、通常酸化インジウムに Ga が分散しているが、分散している Ga の集合体の直径は $1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。ここでいう分散とは酸化インジウム結晶中にガリウムイオンが固溶している場合でもよく、酸化インジウム粒内に Ga 化合物粒子が細かく分散していてもよい。 Ga が細かく分散することにより、安定したスパッタ放電ができる。 Ga の集合体の直径は EPM (電子線マイクロアナライザ) により測定できる。

[0018] 本発明の酸化物焼結体のバルク抵抗は、好ましくは $10 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 以下である。 Ga が完全に固溶していないで、 Ga_2O_3 等が観察される場合には、異常放電の原因になる場合がある。より好ましくは $5 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 以下である。下限は特にないが、 $1 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 未満にする必要はない。

[0019] 本発明の酸化物焼結体は、正三価及び／又は正四価の金属 X を、 In 及び Ga に対して $100 \sim 10000 \text{ ppm}$ 含む。正三価及び／又は正四価の金属を含むことで、焼結体の抵抗を低く抑えることが可能となる。この中でも錫が好ましく、その濃度は $100 \text{ ppm} \sim 5000 \text{ ppm}$ が好ましい。

金属Xとインジウム金属の原子比は好ましくは $X/(In+Ga)=200\sim5000\text{ ppm}$ である。より好ましくは $X/(In+Ga)=300\sim3000\text{ ppm}$ 、さらに好ましくは $X/(In+Ga)=500\sim1000\text{ ppm}$ である。

[0020] 本発明の酸化物焼結体の製造方法は、

(a) 平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満のIn化合物粉末と、平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満のGa化合物粉末と、平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満の金属Xの化合物粉末を、ガリウムとインジウムの原子比 $Ga/(In+Ga)=0.001\sim0.10$ 、Xとインジウム・ガリウムとの原子比 $X/(In+Ga)=100\sim10000\text{ ppm}$ で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成形体を調製する工程；及び

(c) 前記成形体を $1200^{\circ}\text{C}\sim1600^{\circ}\text{C}$ で2～96時間焼成する工程を含む。

尚、平均粒径はJIS R 1619に記載の方法により測定する。

[0021] 原料化合物粉末を混合する工程において、用いる原料粉末のインジウム化合物、ガリウム化合物、及び金属Xの化合物は、酸化物又は焼成後に酸化物になるもの（酸化物前駆体）であればよい。インジウム酸化物前駆体及び金属Xの酸化物前駆体としては、インジウム又は金属Xの硫化物、硫酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物（塩化物、臭化物等）、炭酸塩、有機酸塩（酢酸塩、プロピオン酸塩、ナフテン酸塩等）、アルコキシド（メトキシド、エトキシド等）、有機金属錯体（アセチルアセトナート等）等が挙げられる。

[0022] この中でも、低温で完全に熱分解し、不純物が残存しないようにするためには、硝酸塩、有機酸塩、アルコキシド又は有機金属錯体が好ましい。尚、各金属の酸化物を用いるのが最適である。

[0023] 上記各原料の純度は、通常99.9質量%（3N）以上、好ましくは99.99質量%（4N）以上、さらに好ましくは99.995質量%以上、特に好ましくは99.999質量%（5N）以上である。各原料の純度が99.9質量%（3N）以上であれば、金属X以外の正四価以上の金属やFe、

Ni、Cu等の不純物により半導体特性が低下することなく、信頼性を十分に保持できる。特にNa、K、Caの含有量が100ppm以下であると薄膜を作製した際に電気抵抗が経年劣化しないため好ましい。

[0024] 混合は、(i) 溶液法（共沈法）又は(ii) 物理混合法により実施するのが好ましい。より好ましくは、コスト低減のため物理混合法である。

物理混合法では、上記のインジウム化合物、ガリウム化合物及び金属Xの化合物を含む原料粉体を、ボールミル、ジェットミル、パールミル、ビーズミル等の混合器に入れ、均一に混合する。

[0025] 混合時間は1～200時間とするのが好ましい。1時間未満では分散する元素の均一化が不十分となるおそれがあり、200時間を超えると時間がかかりすぎ、生産性が悪くなるおそれがある。特に好ましい混合時間は10～60時間である。

[0026] 混合した結果、得られる原料混合粉末の平均粒子径が0.01～1.0 μ mになることが好ましい。粒子径が0.01 μ m未満では粉末が凝集しやすく、ハンドリングが悪く、また、緻密な焼結体を得られない場合がある。一方、1.0 μ mを超えると緻密な焼結体を得られない場合がある。

[0027] 本発明では、原料粉末の混合後、得られた混合物を仮焼する工程を含んでもよい。仮焼工程では、上記工程で得られた混合物が仮焼される。仮焼を行うことにより、最終的に得られるスパッタリングターゲットの密度を上げることが容易になる。

[0028] 仮焼工程においては、好ましくは200～1000℃で、1～100時間、より好ましくは2～50時間の条件で(a)工程で得られた混合物を熱処理することが好ましい。200℃以上かつ1時間以上の熱処理条件であれば、原料化合物の熱分解が十分に行われる。熱処理条件が、1000℃以下及び100時間以下であれば、粒子が粗大化することもない。

[0029] さらに、ここで得られた仮焼き後の混合物を、続く成形工程及び焼結工程の前に粉碎することが好ましい。この仮焼き後の混合物の粉碎は、ボールミル、ロールミル、パールミル、ジェットミル等を用いて行うことが適当であ

る。粉碎後に得られた仮焼き後の混合物の平均粒径は、例えば、 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることが適当である。得られた仮焼き後の混合物の平均粒径が $0.01 \mu\text{m}$ 以上であれば、十分な嵩比重を保持することができ、かつ取り扱いが容易になるので好ましい。また、仮焼き後の混合物の平均粒径が $3.0 \mu\text{m}$ 以下であれば最終的に得られるスパッタリングターゲットの密度を上げることが容易になる。尚、原料粉末の平均粒径は、JIS R 1619に記載の方法によって測定することができる。

[0030] 混合した原料粉末の成形は公知の方法、例えば、加圧成形、冷間静水圧加圧が採用できる。

加圧成形は、コールドプレス（Cold Press）法やホットプレス（Hot Press）法等、公知の成形方法を用いることができる。例えば、得られた混合粉を金型に充填し、コールドプレス機にて加圧成形する。加圧成形は、例えば常温（ 25°C ）下、 $100 \sim 100000 \text{ kg/cm}^2$ で行われる。

[0031] 原料粉末の成形体を焼成することにより酸化物焼結体を製造する。

焼結温度は $1200 \sim 1600^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $1250 \sim 1580^{\circ}\text{C}$ であり、特に好ましくは $1300 \sim 1550^{\circ}\text{C}$ である。

[0032] 上記の焼結温度の範囲において、酸化インジウムにガリウムが固溶しやすく、バルク抵抗を下げるができる。また、焼結温度を 1600°C 以下とすることにより、GaやSnの蒸散を抑制することができる。

焼結時間は2～96時間であり、好ましくは10～72時間である。

[0033] 焼結時間を2時間以上とすることにより、得られる酸化物焼結体の焼結密度を向上させ、表面の加工が可能とすることができる。また、焼結時間を96時間以下とすることにより、適当な時間で焼結を行うことができる。

[0034] 焼結は、好ましくは酸素ガス雰囲気下で行う。酸素ガス雰囲気下で焼結を行うことにより、得られる酸化物焼結体の密度を高めることができ、酸化物焼結体のスパッタリング時の異常放電を抑制することができる。酸素ガス雰

囲気は、酸素濃度が、例えば10～100vol%の雰囲気であるとよい。ただし、非酸化性雰囲気、例えば、真空あるいは窒素雰囲気下で行ってもよい。

[0035] また、焼結は大気圧下又は加圧下で行うことができる。圧力は、例えば9800～1000000Pa、好ましくは100000～500000Paである。

[0036] 本発明の酸化物焼結体は、上述した方法により製造することができる。本発明の酸化物焼結体はスパッタリングターゲットとして使用できる。本発明の酸化物焼結体は高い導電性を有することから、スパッタリングターゲットとした場合に成膜速度が速いDCスパッタリング法を適用することができる。

[0037] 本発明のスパッタリングターゲットは、上記DCスパッタリング法に加えて、RFスパッタリング法、ACスパッタリング法、パルスDCスパッタリング法等いずれのスパッタリング法も適用することができ、異常放電のないスパッタリングが可能である。

[0038] 酸化物薄膜は、上記の酸化物焼結体を用いて、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、パルスレーザー蒸着法等により作製できる。スパッタリングの方法としては、例えばRFマグネトロンスパッタ法、DCマグネトロンスパッタ法、ACマグネトロンスパッタ法、パルスDCマグネトロンスパッタ法等が挙げられる。

[0039] スパッタリングガスとしてはアルゴン等の不活性ガスと、酸素、水、水素等の反応性ガスとの混合ガスを用いることができる。ここでスパッタリング時の反応性ガスの分圧は放電方式やパワーにより異なるが、おおむね0.1%以上、20%以下にすることが好ましい。0.1%未満では、成膜直後の透明非晶質膜は、導電性を有し、酸化物半導体としての使用が困難な場合がある。一方、20%超では、透明非晶質膜が絶縁体化し、酸化物半導体としての使用が困難な場合がある。好ましくは、1～10%である。

[0040] 本発明の酸化物薄膜は上記の本発明のスパッタリングターゲットを用いて

成膜する。

また、本発明の酸化物薄膜は、インジウム（I n）、ガリウム（G a）及び正三価及び／又は正四価の金属Xの酸化物を含有し、 $X / (I n + G a)$ が100～10000 ppmである。原子比 $G a / (I n + G a)$ は、好ましくは0.005～0.08である。好ましくは、酸化物薄膜は実質的にインジウム、ガリウム及び金属Xの酸化物のみからなり、珪素を含まない。

金属Xは、好ましくはS n, Z r, T i, G e, H fから選ばれる1種以上である。また好ましくは、本発明の酸化物薄膜は $I n_2O_3$ のビックスバイト構造を有し、ガリウムが酸化インジウムに固溶していて、原子比 $G a / (I n + G a)$ が0.001～0.15である。

[0041] ガリウムは、酸化インジウムの格子定数を小さくする効果があり、従って移動度を大きくする効果がある。また、酸素との結合力が強く、多結晶化酸化インジウム薄膜の酸素欠損量を低減する効果がある。ガリウムは、酸化インジウムと完全固溶する領域を有し、結晶化した酸化インジウムと完全に一体化し、格子定数を低下させることができる。固溶限界以上のガリウムを加えると、析出した酸化ガリウムが電子の散乱原因となったり、酸化インジウムの結晶化を阻害したりする場合がある。

また、添加元素Xはターゲットの熱伝導を高める効果がある。従って、生産性に優れた大型の焼結体をボンディングする際に、クラック等の割れを防止することができる。

$G a / (G a + I n)$ の比が0.10を超えると、ターゲットの熱伝導は極端に低下するが、Xを添加することでこれを防止できる。

[0042] 本発明の酸化物薄膜は通常ビックスバイト構造の単相からなり、ビックスバイト構造の格子定数は、下限は特に限定しないが、好ましくは10.01 Å以上10.118 Å未満である。格子定数が低いことは、結晶格子が縮小され金属間距離が小さいことを意味している。金属間距離が小さくなることより、金属の軌道上を移動する電子の動く速度が早まり、得られる薄膜トランジスタの移動度が速くなる。格子定数が大きすぎると、酸化インジウムそ

のものの結晶格子と等しくなり、移動度が向上しない。

本発明の酸化物薄膜は好ましくは、分散しているGaの集合体の直径が1 μ m未満である。

[0043] 本発明の酸化物薄膜は酸化物半導体素子の活性層として使用できる。酸化物半導体素子としては、薄膜トランジスタ、パワートランジスタ、相変化メモリ等が挙げられる。

本発明の酸化物薄膜は好ましくは薄膜トランジスタに使用できる。特にチャネル層として使用できる。酸化物薄膜はそのまま又は熱処理して使用できる。

[0044] 薄膜トランジスタはチャンネルエッチ型でもよい。本発明の薄膜は結晶質であり耐久性があるので、本発明の薄膜を用いた薄膜トランジスタの製造において、Al等の金属薄膜をエッチングしてソース・ドレイン電極、チャンネル部を形成するフォトリソ工程も可能となる。

[0045] また、薄膜トランジスタはエッチストップパー型でもよい。本発明の薄膜は、エッチストップパーが半導体層からなるチャンネル部を保護することができ、且つ成膜時に半導体膜に酸素を大量に取り込ませておくことができるため、エッチストップパー層を介して外部より酸素を供給する必要がなくなる。また、成膜直後には非晶質膜であるので、Al等の金属薄膜をエッチングしてソース・ドレイン電極、チャンネル部を形成すると同時に、半導体層をエッチングできフォトリソ工程を短縮することも可能となる。

[0046] また、薄膜トランジスタは、トップコンタクト型でもボトムコンタクト型でもよい。ただし、ボトムコンタクトの場合、ソース・ドレイン電極表面に付着した水分や酸化皮膜の影響で、酸化物半導体との界面に接触抵抗が生じやすい。このため、酸化物半導体スパッタ成膜前に、逆スパッタしたり、真空加熱してこれらを取り除くことで、接触抵抗を減らし、良好なトランジスタを得やすくなる。

[0047] 薄膜トランジスタの製造方法は、本発明のスパッタリングターゲットを用いて酸化物薄膜を形成する工程、前記酸化物薄膜を酸素雰囲気中で熱処理す

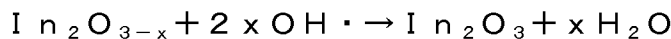
る工程、及び前記熱処理した酸化物薄膜上に酸化物絶縁体層を形成する工程を含む。熱処理により結晶化する。

[0048] 薄膜トランジスタにおいて、好ましくは、熱処理した酸化物薄膜上に半導体特性の経時劣化を防ぐために、酸化物絶縁体層を形成する。

[0049] 好ましくは、酸素の含有量が10体積%以上の成膜ガスにおいて、酸化物薄膜を形成する。成膜ガスとしては、例えばアルゴンと酸素の混合ガスやアルゴンと水蒸気の混合ガスを用いる。

成膜ガス中の酸素濃度を10体積%以上、あるいは水蒸気の濃度を1体積%以上とすることで、後に続く結晶化を安定化することができる。

[0050] 特に成膜中に水蒸気を導入すると、良好なトランジスタ特性を得るために効果的である。水蒸気をプラズマ中に導入すると、酸化力の強いOHラジカル(OH・)が発生し、酸化インジウムをたとえば次のように効率的に酸化させることができる。



[0051] 酸化反応は酸素ガスだけでも進行するが、酸素欠損が残りやすい。酸素欠損が多いと、導電体近傍のトラップやドナーとして働き、On/Off比の低下やS値の悪化を招くことがある。

また、スパッタ中にOH・が基板全体に均一に行き渡るように、プラズマの広がり方も重要である。特に大型基板の場合、マグネットの揺動速度を端部で遅くすることで、均一性を確保することが可能となる。スパッタ中に導入する水の濃度は、スパッタ装置や製造条件により異なるため、単純ではないが、プラズマの広がり方、放電方式の違い、成膜速度、基板・ターゲット距離などに依存する。

[0052] さらに、水の代わりに水素と酸素を同時に導入してもよい。ただし、酸素が不足すると、水素プラズマによる還元効果が支配的になるため、酸素は水素に対して1:2以上の割合で導入する必要がある。この場合も、OH・の濃度の制御が重要である。

[0053] 酸化物薄膜の結晶化工程においては、酸素の存在下又は不存在下でランプ

アニール装置、レーザーアニール装置、熱プラズマ装置、熱風加熱装置、接触加熱装置等を用いることができる。

- [0054] 昇温速度は、通常 $40^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であり、好ましくは $70^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上、より好ましくは $80^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、さらに好ましくは $100^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上である。加熱速度に上限は無く、レーザー加熱、熱プラズマによる加熱の場合には、瞬間的に所望の熱処理温度まで昇温可能である。

冷却速度も高い方が好ましいが、基板速度が大きすぎる場合は基板が割れたり、薄膜に内部応力が残るために電気特性が下がる恐れがある。冷却速度が低すぎる場合は、アニール効果により、結晶が異常に成長する可能性があり、加熱速度と同様に冷却速度を設定することが好ましい。冷却速度は、通常、 $5\sim 300^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、より好ましくは $10\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、さらに好ましくは、 $20\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{分}$ である。

- [0055] 酸化物薄膜の熱処理は好ましくは $250\sim 500^{\circ}\text{C}$ 、 $0.5\sim 1200$ 分で行う。 250°C 未満では、結晶化が達成されない場合があり、 500°C 超では、基板や半導体膜にダメージを与える場合がある。また、 0.5 分未満では、熱処理時間が短すぎて、結晶化が達成されない場合があり、 1200 分では、時間がかかりすぎる場合がある。

実施例

- [0056] 続いて、本発明を実施例により比較例と対比しながら説明する。尚、本実施例は好適な例を示すものであり、これらに本発明が制限されるものではない。従って、本発明の技術思想に基づく変形又は他の実施例は本発明に包含される。

- [0057] 実施例 1～8

原料粉体として、下記の酸化物粉末を使用した。尚、平均粒径はレーザ回折式粒度分布測定装置 S A L D - 3 0 0 V（島津製作所製）で、比表面積は B E T 法で測定した。

（a）酸化インジウム粉：比表面積 $6\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $1.2\text{ }\mu\text{m}$

（b）酸化ガリウム粉：比表面積 $6\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $1.5\text{ }\mu\text{m}$

(c) 酸化錫粉：比表面積 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$

(d) 酸化ジルコニア粉：比表面積 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$

(e) 酸化チタン粉：比表面積 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$

(f) 酸化ゲルマニウム粉：比表面積 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$

(a) 及び (b) からなる原料混合粉体全体の比表面積は $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0058] 上記の粉体を、表 1 に示す $\text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$ 比、 $\text{X}/(\text{In} + \text{Ga})$ となるように秤量し、湿式媒体攪拌ミルを使用して混合粉碎した。粉碎媒体として 1 mm のジルコニアビーズを使用した。粉碎処理中、混合粉体の比表面積を確認しながら、比表面積を原料混合粉体の比表面積より $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 増加させた。

[0059] 粉碎後、スプレードライヤーで乾燥させて得た混合粉を金型 (350 mm ϕ 20 mm 厚) に充填し、コールドプレス機にて加圧成形した。成形後、酸素を流通させながら酸素雰囲気中、表 1 に示す温度で 20 時間焼結して、焼結体を製造した。

[0060] 製造した焼結体の密度を、 200 mm $\phi \times 10 \text{ mm}$ の大きさに切り出した焼結体の重量と外形寸法より算出した。このように、仮焼工程を行うことなく、焼結体の密度が高いスパッタリングターゲット用焼結体を得ることができた。

また、この焼結体のバルク抵抗 (導電性) ($\text{m}\Omega \text{ cm}$) を、抵抗率計 (三菱油化製、ロレスタ) を使用し四探針法により測定した。

この焼結体の元素組成比 (原子比) は、誘導プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) により測定した。焼結体の原子比は原料の原子比と対応していた。結果を表 1 に示す。

[0061] 得られた焼結体について X 線回折を実施した。図 1, 2 に実施例 2, 3 の X 線チャートを示す。

チャートを分析した結果、実施例 2, 3 の焼結体中には、 In_2O_3 のビックスパイト構造が観察された。また、 Ga_2O_3 構造はほとんど認めることが

できなかった。

また、実施例 2 で作製した焼結体を EPMA で観察した結果、 In_2O_3 中に Ga が固溶しており、Ga の直径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを確認した。

図 3 に EPMA の観察結果を示す。図 3 より、Ga は In_2O_3 に均一固溶していることが分かる。図 3 の右上の像において、一部に Ga_2O_3 も観察されるが、直径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0062] また、得られた焼結体をバッキングプレートに貼り合わせ、 $200\text{mm}\phi$ のスパッタリングターゲットとした。貼り合わせは、ホットプレート上に銅製のバッキングプレートを設置し、 0.2mm のインジウムワイヤを載せ、その上に焼結体を載せた。その後、ホットプレートを 250°C に加熱して、インジウムが融着することで、スパッタリングターゲットを得た。

[0063] 100nm 厚みの熱酸化膜 (SiO_2 膜) 付きの導電性シリコン基板上と、石英ガラス基板上に、それぞれ、実施例 1～8 で得られたターゲットを用いて、表 1 に示す条件でスパッタリング法により 50nm の半導体膜を成膜した (a s - d e p o)。このようにして得られた薄膜の XRD (X 線回折) を測定したところ、全て非晶質であった。

[0064] 次に、金属マスクを設置し、 $L:200\text{ }\mu\text{m}$ 、 $W:1000\text{ }\mu\text{m}$ のチャンネル部を形成し、ソース・ドレイン電極を金を蒸着して形成した。

当該素子を、空气中、 300°C に加熱した加熱炉内で 1 時間アニールし、チャンネル部分の XRD (X 線回折) を測定したところ全て結晶化していた。

[0065] 得られたトランジスタの特性を測定したところ、実施例 1～8 とともに表 1 に示すとおり、良好なトランジスタ特性を示した。

[0066]

[表1]

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
焼結体組成	組成	In-Ga-Sn-O	In-Ga-Sn-O	In-Ga-Sn-O	In-Ga-Zr-O	In-Ga-Ti-O	In-Ga-Ge-O	In-Ga-Sn-O
	組成比 (%)	In:99.5 Ga:0.5	In:95 Ga:5	In:85 Ga:15	In:99.5 Ga:0.5	In:95 Ga:5	In:90 Ga:10	In:85 Ga:15
	X/(In+Ga)	Sn:100ppm	Sn:500ppm	Sn:10000ppm	Zr:500ppm	Sn:100ppm Ti:100ppm	Ge:10000ppm	Sn:100ppm
焼成	温度 (°C)	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400
	時間 (h)	20	20	20	20	20	20	20
ターゲット評価	ハット抵抗 ($m\Omega \cdot cm$)	8	9	8	10	4	8	20
	密度 (cm^{-3})	6.8	6.5	6.3	6	6.9	6.3	6
	クラックの有無	無	無	無	無	無	無	無
スパッタ条件	到達圧力 (Pa)	1.00E-04	1.00E-04	1.00E-04	1.00E-04	1.00E-04	1.00E-04	1.00E-04
	スパッタ圧力 (Pa)	0.4	0.4	0.4	0.1	0.4	0.4	0.1
	導入ガス	Ar, O ₂	Ar, H ₂ O	Ar, H ₂ O, O ₂	Ar, O ₂	Ar, H ₂ O	Ar, H ₂ O, O ₂	Ar, H ₂ O
	導入比	98:2	98:2	90:5:5	98:2	98:2	90:5:5	98:2
	電力	DC100W	DC100W	DC100W	DC100W	DC100W	DC100W	DC100W
XRD	as-depo	非晶質	非晶質	非晶質	非晶質	非晶質	非晶質	非晶質
	アニール	300°Cx1h	300°Cx1h	300°Cx1h	300°Cx1h	300°Cx1h	300°Cx1h	300°Cx1h
	アニール後	結晶	結晶	結晶	結晶	結晶	結晶	結晶
FET性能	移動度 (cm^2/Vs)	50	60	60	50	60	60	50
	Vth (V)	0.5	-2	5	0.5	-2	5	0.5
	S 値 (V/dec)	0.5	0.5	1.5	1.5	0.5	1.5	1.5

[0067] 比較例 1 ～ 3

表 2 に示す比で原料粉末を混合し、焼結した他は、実施例 1 と同様に焼結体を製造し、評価した。結果を表 2 に示す。

図 4 には比較例 1 の X 線回折により得られたチャートを示す。X 線回折チャートには In_2O_3 のビックスバイトの他、 Ga_2O_3 構造も確認された。

[0068] 比較例 1 及び 3 のターゲットは、ボンディングしたところクラックが入った。これは 2 種類の結晶が混在することで熱伝導に劣り脆かったためと推測される。

クラックの入らなかった比較例 2 のターゲットを用いて、実施例 8 と同様にしてトランジスタを作製し、評価した。その結果、比較例 2 の半導体は錫の添加量が多いため導電性が高く、閾値電圧が -10V と他の半導体に比べて劣っていた。

[0069]

[表2]

比較例		1	2	3
焼結体組成	組成	In-Ga-O	In-Ga-Sn-O	In-Ga-O
	組成比 (%)	In:95 Ga:5	In:90 Ga:10	In:90 Ga:10
	X/(In+Ga)		Sn:100000ppm	
焼成	温度(°C)	1400	1400	1400
	時間(h)	20	20	20
ターゲット評価	バルク抵抗($m\Omega \cdot cm$)	40	8	100
	密度(cm^{-3})	5	6.5	6.5
	クラックの有無	有(放電不能)	無	有(放電不能)
スパッタ条件	到達圧力(Pa)		1.00E-04	
	スパッタ圧力(Pa)		0.1	
	導入ガス		Ar, H ₂ O	
	導入比		98:2	
	電力		DC100W	
XRD	As-depo		非晶質	
	アニール		300°Cx1h	
	アニール後		結晶	
FET 性能	移動度(cm^2/Vs)		50	
	V _{th} (V)		-10(ノーマリーオン)	
	S 値(V/dec)		5	

産業上の利用可能性

[0070] 本発明の酸化物焼結体はスパッタリングターゲットとして使用できる。本発明のスパッタリングターゲットを用いて形成した薄膜は、薄膜トランジスタに使用できる。

[0071] 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。

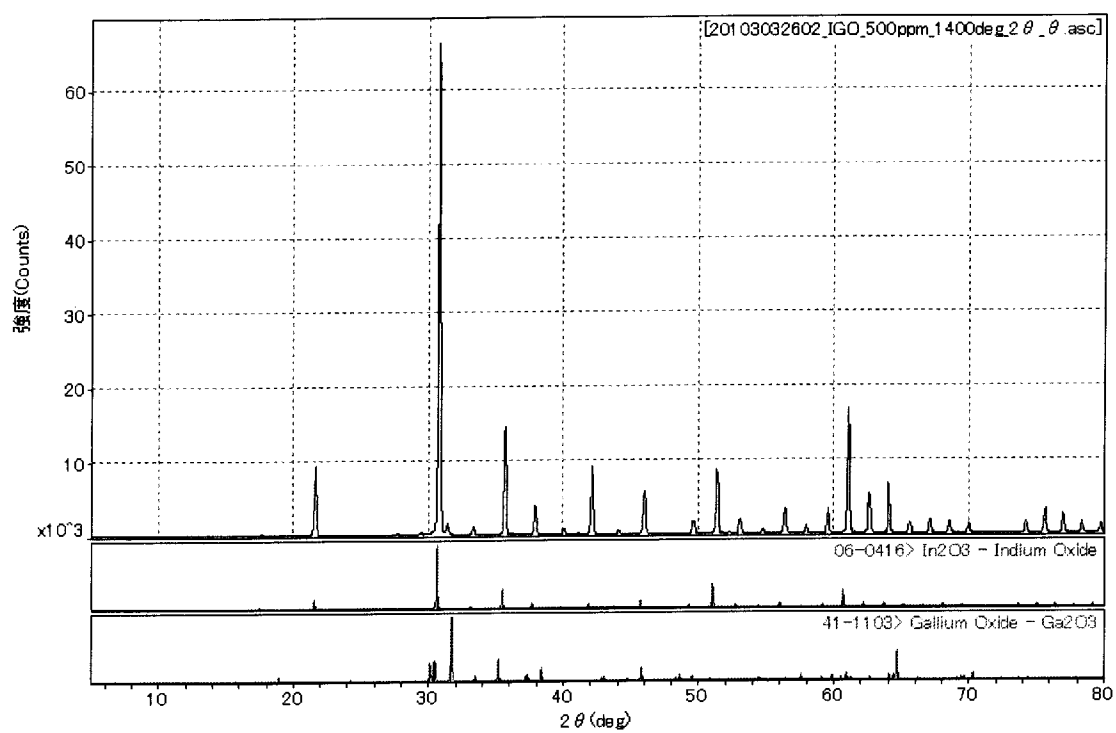
この明細書に記載の文献の内容を全てここに援用する。

請求の範囲

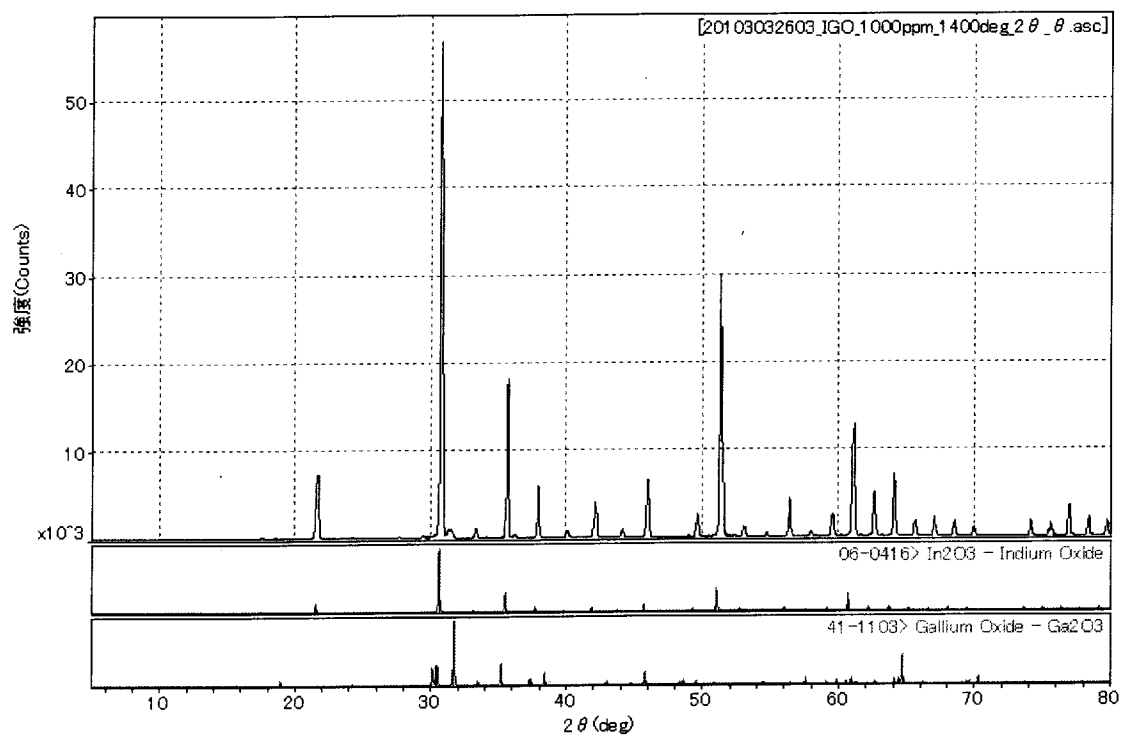
- [請求項1] インジウム（ In ）、ガリウム（ Ga ）及び正三価及び／又は正四価の金属 X の酸化物を含有し、 In と Ga の合計に対する金属 X の配合量が $100 \sim 10000 \text{ ppm}$ （重量）であることを特徴とする酸化物焼結体。
- [請求項2] 金属 X が、 Sn 、 Zr 、 Ti 、 Ge 、 Hf から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1に記載の酸化物焼結体。
- [請求項3] 前記金属 X が少なくとも Sn を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の酸化物焼結体。
- [請求項4] 原子比 $\text{Ga} / (\text{Ga} + \text{In})$ が、 $0.005 \sim 0.15$ であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の酸化物焼結体。
- [請求項5] バルク抵抗が $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の酸化物焼結体。
- [請求項6] 分散しているガリウムの粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の酸化物焼結体。
- [請求項7] In_2O_3 のビックスバイト構造に、ガリウムと金属 X が固溶分散していることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の酸化物焼結体。
- [請求項8] 平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満のインジウム化合物粉末と、平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満のガリウム化合物粉末と、平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満の金属 X の化合物の粉末を、ガリウムとインジウムの原子比 $\text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga}) = 0.001 \sim 0.10$ 、及び In と Ga の合計に対する金属 X の配合量が $100 \sim 10000 \text{ ppm}$ となるように混合する工程、混合物を成形して成形体を調製する工程、及び前記成形体を $1200^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ で $2 \sim 96$ 時間焼成する工程を含むことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の酸化物焼結体の製造方法。
- [請求項9] 焼成を酸素雰囲気中又は加圧下で行うことを特徴とする請求項8に記載の酸化物焼結体の製造方法。

- [請求項10] 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の酸化物焼結体からなることを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [請求項11] 請求項 1 0 に記載のスパッタリングターゲットを用いて成膜されたことを特徴とする酸化物薄膜。
- [請求項12] インジウム（I n）、ガリウム（G a）及び正三価及び／又は正四価の金属 X の酸化物を含有し、I n と G a の合計に対する金属 X の配合量が 1 0 0 ～ 1 0 0 0 0 p p m（重量）であることを特徴とする酸化物薄膜。
- [請求項13] 活性層が請求項 1 1 又は 1 2 に記載の酸化物薄膜からなることを特徴とする酸化物半導体素子。

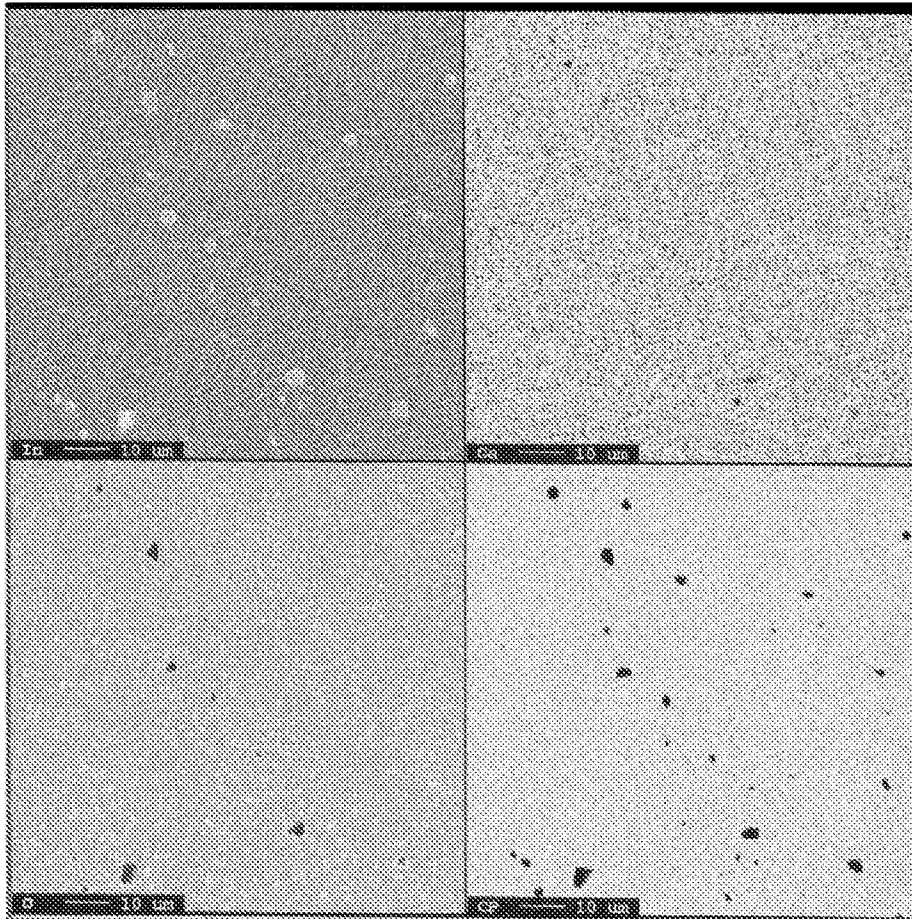
[図1]



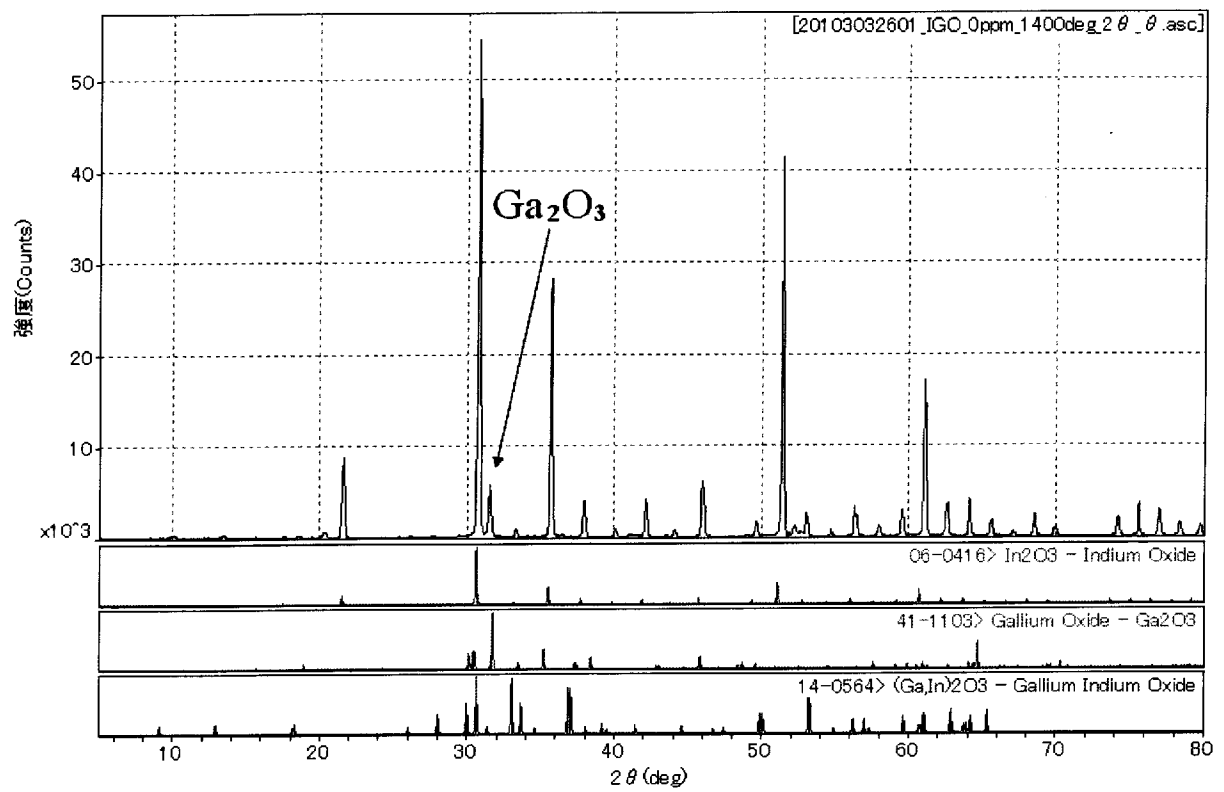
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/003087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

C04B35/00, C23C14/34, H01L21/363, H01L29/786

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	WO 2009/148154 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 10 December 2009 (10.12.2009), claims 1, 4, 17, 19, 21, 23, 26, 28; paragraphs [0024] to [0037], [0106] (Family: none)	1-13
Y A	WO 2009/008297 A1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 15 January 2009 (15.01.2009), claim 1; paragraphs [0074] to [0098] & US 2010/0129660 A1 & EP 2168933 A1 & CN 101679124 A & KR 10-2010-0029780 A	1-12 13
Y A	WO 2000/068456 A1 (Japan Energy Corp.), 16 November 2000 (16.11.2000), claim 1; pages 5 to 13 & CN 1350599 A	1-12 13

☒ 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
25 August, 2011 (25.08.11)

Date of mailing of the international search report
06 September, 2011 (06.09.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/003087

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/032422 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 25 March 2010 (25.03.2010), entire text (Family: none)	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/003087

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is described in the following document 1, and consequently, the invention in claim 1 does not comply with the requirement of unity.

Document 1: WO 2009/148154 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 10 December 2009 (10.12.2009), claims 1, 4, 17, 19, 21, 23, 26, 28, paragraphs [0024] to [0037], [0106] (Family: none)

The inventions in claims indicated below are relevant to main invention.
Claims 1-7

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B35/00(2006.01)i, C23C14/34(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. C04B35/00, C23C14/34, H01L21/363, H01L29/786

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2009/148154 A1（出光興産株式会社）2009.12.10, 請求項1、請求項4、請求項17、請求項19、請求項21、請求項23、請求項26、請求項28、[0024]～[0037]、[0106]（ファミリーなし）	1-13
Y A	WO 2009/008297 A1（住友金属鉱山株式会社）2009.01.15, 請求項1、 【0074】～【0098】 & US 2010/0129660 A1 & EP 2168933 A1 & CN 101679124 A & KR 10-2010-0029780 A	1-12 13

☒ 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

2 5 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号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）

武石 卓

4 T

3 7 6 7

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

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 A	WO 2000/068456 A1 (株式会社ジャパンエナジー) 2000.11.16, 請求 項1、及び、第5～13頁 & CN 1350599 A	1-12 13
A	WO 2010/032422 A1 (出光興産株式会社) 2010.03.25, 全文 (ファミ リーなし)	1-13

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記の文献1に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満足しない。

・文献1：W0 2009/148154 A1（出光興産株式会社）2009.12.10，請求項1、請求項4、請求項17、請求項19、請求項21、請求項23、請求項26、請求項28、[0024]～[0037]、[0106]（ファミリーなし）

次に示す請求項に係る発明が、主発明である。

・請求項1～7

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。