

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6254308号
(P6254308)

(45) 発行日 平成29年12月27日 (2017.12.27)

(24) 登録日 平成29年12月8日 (2017.12.8)

(51) Int. Cl.	F I	
C O 4 B 35/01 (2006.01)	C O 4 B 35/01	
C 2 3 C 14/34 (2006.01)	C 2 3 C 14/34	A
H O 1 L 21/363 (2006.01)	H O 1 L 21/363	

請求項の数 14 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2017-7850 (P2017-7850)	(73) 特許権者	000130259
(22) 出願日	平成29年1月19日 (2017.1.19)		株式会社コベルコ科研
(65) 公開番号	特開2017-193478 (P2017-193478A)		兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通1丁目5番1号
(43) 公開日	平成29年10月26日 (2017.10.26)	(74) 代理人	100101454
審査請求日	平成29年2月9日 (2017.2.9)		弁理士 山田 卓二
(31) 優先権主張番号	特願2016-83840 (P2016-83840)	(74) 代理人	100145403
(32) 優先日	平成28年4月19日 (2016.4.19)		弁理士 山尾 憲人
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100206140
			弁理士 大釜 典子
		(72) 発明者	田尾 幸樹
			兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号
			株式会社コベルコ科研内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物焼結体およびスパッタリングターゲット、並びにそれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸素を除く全金属元素に対する、亜鉛、インジウム、ガリウム及び錫の含有量の割合（原子％）を夫々、 $[Zn]$ 、 $[In]$ 、 $[Ga]$ 及び $[Sn]$ としたとき、

40原子％ $[Zn]$ 55原子％、
20原子％ $[In]$ 40原子％、
5原子％ $[Ga]$ 15原子％、および
5原子％ $[Sn]$ 20原子％

を満足し、

相対密度が95％以上であり、

$[Zn]/[In]$ が1.5未満であり、

結晶相として、

$InGaZn_2O_5$ を5～20体積％および

In_2O_3 を30～90体積％で含有する酸化物焼結体。

【請求項2】

前記酸化物焼結体中の気孔の最大円相当径が3μm以下である請求項1に記載の酸化物焼結体。

【請求項3】

前記酸化物焼結体中の気孔の最大円相当径（μm）に対する平均円相当径（μm）の相対比が0.3以上1.0以下である請求項1または2に記載の酸化物焼結体。

【請求項 4】

結晶相としてさらに $\text{InGaZn}_3\text{O}_6$ を 0 体積% 超、10 体積% 以下で含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の酸化物焼結体。

【請求項 5】

結晶粒径が $20 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の酸化物焼結体。

【請求項 6】

結晶粒径が $5 \mu\text{m}$ 以下である請求項 5 に記載の酸化物焼結体。

【請求項 7】

比抵抗が $1 \cdot \text{cm}$ 以下である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の酸化物焼結体。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の酸化物焼結体が、バックングプレート上にボンディング材によって固定されて成るスパッタリングターゲット。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の酸化物焼結体を製造する方法であって、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ガリウムおよび酸化錫を所定の割合で含有する混合粉末を準備する工程と、

前記混合粉末を所定形状に焼結する工程と、を含む酸化物焼結体の製造方法。

【請求項 10】

前記焼結する工程において、成形型で前記混合粉末に面圧 $10 \sim 39 \text{MPa}$ かけた状態で、焼結温度 $900 \sim 1100$ に $1 \sim 12$ 時間保持することを含む、請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 11】

前記焼結する工程において、前記焼結温度までの平均昇温速度が $600 / \text{hr}$ 以下である請求項 10 に記載の製造方法。

【請求項 12】

さらに、前記混合粉末を準備する工程より後で、前記焼結する工程より前に、前記混合粉末を予備成形する工程を含み、

前記焼結する工程において、予備成形された成形体を、常圧下で、焼結温度 $1450 \sim 1550$ に $1 \sim 5$ 時間保持することを含む、請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 13】

前記焼結する工程において、前記焼結温度までの平均昇温速度が $100 / \text{hr}$ 以下である請求項 12 に記載の製造方法。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の酸化物焼結体または請求項 9 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の製造方法で製造された酸化物焼結体を、バックングプレート上にボンディング材で接合する工程を含むスパッタリングターゲットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶ディスプレイや有機 EL ディスプレイなどの表示装置に用いられる薄膜トランジスタ (TFT、Thin Film Transistor) の酸化物半導体薄膜をスパッタリング法で成膜するとき用いられる酸化物焼結体、およびスパッタリングターゲット、並びにそれらの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

TFT に用いられるアモルファス (非晶質) 酸化物半導体薄膜は、汎用のアモルファスシリコン (a-Si) に比べると、キャリア移動度が高く、光学バンドギャップが大きく、そして低温で成膜できる。そのため、大型、高解像度かつ高速駆動が要求される次世代ディスプレイでの利用、および耐熱性の低い樹脂基板上への適用などが期待されている。これらの用途に好適な酸化物半導体として、In 含有の非晶質酸化物半導体が提案されて

10

20

30

40

50

いる。例えば、In-Ga-Zn系酸化物半導体が注目されている。

【0003】

上記酸化物半導体薄膜の形成にあたっては、当該薄膜と同じ組成を有する材料から成るスパッタリングターゲット（以下、「ターゲット材」ということがある）をスパッタリングするスパッタリング法が好適に用いられている。

【0004】

スパッタリング中に異常放電が生じると、ターゲット材が割れることがある。そこで、ターゲット材の割れを抑制するために、ターゲット材中の結晶相の含有量を調節することが検討されている（例えば、特許文献1～4）。

特許文献1は、In-Ga-Zn-Sn系酸化物焼結体から成るターゲット材であって、主相として、InGaZn₂O₅相の割合を3%以下に制御したものが開示されている。

10

特許文献2は、In-Ga-Sn系酸化物焼結体から成るターゲット材であって、InGaO₃相の割合を0.05%以上に制御したものが開示されている。

特許文献3は、In-Ga-Sn系酸化物焼結体から成るターゲット材であって、Ga₃InSn₅O₁₆相の割合を0.02%以上、0.2%以下に制御したものが開示されている。

特許文献4は、In-Ga-Sn系酸化物焼結体から成るターゲット材であって、Ga₃InSn₅O₁₆相の割合を0.02%以上、0.2%以下に制御したものが開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2014-58415号公報

【特許文献2】特開2015-127293号公報

【特許文献3】特開2015-166305号公報

【特許文献4】特開2011-252231号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

30

半導体薄膜の特性をより向上させる目的で、又は異なる特性を付与する目的で、薄膜中のインジウム、ガリウム、亜鉛および錫の含有量を変えたIn-Ga-Zn-Sn系酸化物半導体薄膜が研究されている。そのような酸化物半導体薄膜を形成するためには、目的とする酸化物半導体薄膜の組成と同様の組成を有するIn-Ga-Zn-Sn系酸化物焼結体を備えたターゲット材を使用する。

In-Ga-Zn-Sn系酸化物焼結体のターゲット材については、特許文献1に開示があるが、ターゲット材中の各元素の含有量を特許文献1とは異なる量としたときに、InGaZn₂O₅相の割合を3%以下に制御しても、ターゲットの割れを抑制できない場合があった。

【0007】

40

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、第1の目的は、In-Ga-Zn-Sn系酸化物半導体薄膜の製造に適したスパッタリングターゲットに使用するためのIn-Ga-Zn-Sn系酸化物焼結体であって、各元素を特定量で含有する酸化物焼結体について、バックングプレートにボンディングする際の割れの発生を抑制できる酸化物焼結体を提供することである。

本発明の第2の目的は、上述した酸化物焼結体の製造方法を提供することである。

本発明の第3の目的は、上述した酸化物焼結体を用いたスパッタリングターゲットを提供することである。

本発明の第4の目的は、スパッタリングターゲットの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

50

【0008】

発明者らは前記課題を解決するために鋭意検討を重ねたところ、亜鉛、インジウム、ガリウム及び錫の酸化物を所定量で含有する酸化物焼結体において、結晶相、特に $\text{InGaZn}_2\text{O}_5$ を特定の含有率で含有することによって、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

本発明に係る酸化物焼結体は、酸素を除く全金属元素に対する、亜鉛、インジウム、ガリウム及び錫の含有量の割合（原子％）を夫々、 $[\text{Zn}]$ $[\text{In}]$ 、 $[\text{Ga}]$ 及び $[\text{Sn}]$ としたとき、

40原子％ $[\text{Zn}]$ 55原子％、

20原子％ $[\text{In}]$ 40原子％、

5原子％ $[\text{Ga}]$ 15原子％、および

5原子％ $[\text{Sn}]$ 20原子％

を満足し、

相対密度が95％以上であり、

結晶相として、 $\text{InGaZn}_2\text{O}_5$ を5～20体積％で含有する。

10

【0010】

酸化物焼結体中の気孔の最大円相当径が3 μm 以下であるのが好ましい。

【0011】

酸化物焼結体中の気孔の最大円相当径に対する平均円相当径の相対比が0.3以上1.0以下であるのが好ましい。

20

【0012】

上記酸化物焼結体において、 $[\text{Zn}] / [\text{In}]$ が1.75超、2.25未満である場合には、

結晶相としてさらに

Zn_2SnO_4 を30～90体積％、および

InGaZnO_4 を1～20体積％で含有するのが好ましい。

【0013】

上記酸化物焼結体において、 $[\text{Zn}] / [\text{In}]$ が1.5未満である場合には、結晶相としてさらに In_2O_3 を30～90体積％で含有するのが好ましい。

30

【0014】

上記酸化物焼結体は、結晶相としてさらに $\text{InGaZn}_3\text{O}_6$ を0体積％超、10体積％以下で含有するのが好ましい。

【0015】

上記酸化物焼結体は、結晶粒径が20 μm 以下であるのが好ましく、結晶粒径が5 μm 以下であるのが特に好ましい。

【0016】

上記酸化物焼結体は、比抵抗が1 $\cdot\text{cm}$ 以下であるのが好ましい。

【0017】

本発明に係るスパッタリングターゲットは、上記酸化物焼結体が、バックングプレート上にボンディング材によって固定されて成る。

40

【0018】

本発明に係る酸化物焼結体の製造方法は、

酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ガリウムおよび酸化錫を所定の割合で含有する混合粉末を準備する工程と、

前記混合粉末を所定形状に焼結する工程と、を含む。

【0019】

上記製造方法では、前記焼結する工程において、成形型で前記混合粉末に面圧10～39 MPaかけた状態で、焼結温度900～1100 に1～12時間保持することを含んでもよい。

50

このとき、前記焼結する工程において、前記焼結温度までの平均昇温速度が600 / hr以下であるのが好ましい。

【0020】

上記製造方法では、さらに、前記混合粉末を準備する工程より後で、前記焼結する工程より前に、前記混合粉末を予備成形する工程を含み、

前記焼結する工程において、予備成形された成形体を、常圧下で、焼結温度1450～1550 に1～5時間保持することを含んでもよい。このとき、前記焼結する工程において、前記焼結温度までの平均昇温速度が100 / hr以下であるのが好ましい。

【0021】

本発明に係るスパッタリングターゲットは、上記酸化物焼結体、または上記製造方法で製造された酸化物焼結体を、バックングプレート上にボンディング材で接合する工程を含む。

10

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、バックングプレートにボンディングする際の割れの発生を抑制できる酸化物焼結体、および該酸化物焼結体を用いたスパッタリングターゲット、並びに酸化物焼結体およびスパッタリングターゲットの製造方法を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】図1は、本発明に係るスパッタリングターゲットの概略断面図である。

20

【図2】図2は、酸化物焼結体の二次電子像である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

<酸化物焼結体>

まず、本発明に係る酸化物焼結体について、詳細に説明する。

本発明の酸化物焼結体は、亜鉛、インジウム、ガリウムおよび錫の酸化物を含むものである。ここで、TFT特性に優れた効果を有する酸化物半導体薄膜を形成できるスパッタリングターゲットを製造するためには、スパッタリングターゲットに使用する酸化物焼結体に含まれる金属元素の含有量と、結晶相の含有率を夫々適切に制御する必要がある。

【0025】

30

そこで、本発明の酸化物焼結体は、素を除く全金属元素に対する、亜鉛、インジウム、ガリウム及び錫の含有量の割合(原子%)を夫々、[Zn][In]、[Ga]及び[Sn]としたとき、

40原子% [Zn] 55原子%、

20原子% [In] 40原子%、

5原子% [Ga] 15原子%、および

5原子% [Sn] 20原子%

を満足し、

相対密度が95%以上であり、

結晶相として、InGaZn₂O₅を5～20体積%で含有する。

40

【0026】

「酸化物焼結体に含まれる酸素を除く全金属元素」とは、亜鉛、インジウム、ガリウム、錫であり、さらに、製造上不可避免的な金属不純物を含み得る。

ここで、不可避な金属不純物は微量であるため、酸化物焼結体内の金属元素の比率を規定する上での影響が小さい。よって、「酸化物焼結体に含まれる酸素を除く全金属元素」は、実質的には、亜鉛、インジウム、ガリウムおよび錫である。

【0027】

よって、本明細書では、酸化物焼結体中の亜鉛、インジウム、ガリウムおよび錫の含有量を原子数で表現し、その全量(合計原子数)に対する亜鉛の含有率が"[Zn]"、インジウムの含有率が"[In]"、ガリウムの含有率が"[Ga]"、および錫の含有率が"[

50

[Sn]"と言い換えることができる。そして、 $[Zn] + [In] + [Ga] + [Sn] = 100$ 原子%となる。このように規定した亜鉛、インジウム、ガリウムおよび錫の各元素の含有率(原子%) ($[Zn]$ 、 $[In]$ 、 $[Ga]$ および $[Sn]$)が、所定範囲を満足するように、各元素の含有量を制御する。

【0028】

亜鉛、インジウム、ガリウムおよび錫の各元素の含有率(原子%)について、以下に詳細に説明する。なお、各元素の含有量は、主に、スパッタリングターゲットを用いて成膜される酸化半導体薄膜の特性を考慮して、設定されている。

【0029】

亜鉛の含有率：40原子% $[Zn]$ 55原子%

10

亜鉛は、酸化半導体薄膜のアモルファス構造の安定性を向上する。亜鉛の含有率は、好ましくは42原子% $[Zn]$ 54原子%であり、より好ましくは44原子% $[Zn]$ 53原子%である。

【0030】

インジウムの含有率：20原子% $[In]$ 40原子%

インジウムは、酸化半導体薄膜のキャリア移動度を増加させる。インジウムの含有率は、好ましくは21原子% $[In]$ 39原子%であり、より好ましくは22原子% $[In]$ 38原子%である。

【0031】

ガリウムの含有率：5原子% $[Ga]$ 15原子%

20

ガリウムは、酸化半導体薄膜の対光ストレス信頼性、つまり閾値バイアスシフトを向上する。ガリウムの含有率は、好ましくは6原子% $[Ga]$ 14原子%であり、より好ましくは7原子% $[Ga]$ 13原子%である。

【0032】

錫の含有率：5原子% $[Sn]$ 20原子%

錫は、酸化半導体薄膜のエッチャント耐性を向上する。錫の含有率は、好ましくは6原子% $[Sn]$ 22原子%であり、より好ましくは7原子% $[Sn]$ 20原子%である。

【0033】

$[Sn] / [Ga]$: 0.5超、2.5未満

30

$[Sn] / [Ga]$ は、 $InGaZn_3O_6$ の含有量の指標となる。 $[Sn] / [Ga]$ は0.5超、2.5未満であるのが好ましい。 $[Sn] / [Ga]$ が0.5未満の場合には、 $InGaZn_3O_6$ が20体積%を超えてしまい、 $[Sn] / [Ga]$ が2.5以上では $InGaZn_3O_6$ が0体積%となる。

【0034】

酸化物焼結体は、亜鉛、インジウム、ガリウムおよび錫の酸化物を含む。具体的には、 Zn_2SnO_4 相、 $InGaZnO_4$ 相、 $InGaZn_2O_5$ 相、 $InGaZn_3O_6$ 相、 In_2O_3 相および SnO_2 相を構成相として含有する。さらに、製造上不可避免的に混入または生成される酸化物などの不純物を含んでいてもよい。

特に、本発明では、 $InGaZn_2O_5$ 相を所定の比率で含有することにより、酸化物焼結体の割れを効果的に抑制することができる。

40

【0035】

ここで結晶相の割合は、酸化物焼結体のX線回折スペクトルを解析して求めることができる。上述した結晶相(つまり、 Zn_2SnO_4 相、 $InGaZnO_4$ 相、 $InGaZn_2O_5$ 相、 $InGaZn_3O_6$ 相、 In_2O_3 相および SnO_2 相)が存在することを前提として、X線回折スペクトルのピークをそれら6つの結晶相の特定の結晶面に帰属させる。各結晶相に帰属された複数のピークから1つのピークを選択し、その選択ピークのピーク強度を測定する。6つの結晶相から、6つのピーク強度の測定値が得られ、その6つの測定値を、各結晶相の最強ピーク強度に換算する。6つの換算値を合計して得られた値(合計値)に対する各結晶相の換算値の比率を求める。この比率を、酸化物結晶体中に含

50

まれる各結晶相の比率（含有率：体積％）とする。つまり、本明細書では、各結晶相から得られる6つのピーク強度の換算値を合計し、その合計値を100％としたとき、各結晶相に対応する各換算値の割合（％）を、各結晶相の含有率（体積％）として用いる。

【0036】

上述の通り、本明細書においては、結晶相の含有率（体積％）を計算する際に Zn_2SnO_4 相、 $InGaZnO_4$ 相、 $InGaZn_2O_5$ 相、 $InGaZn_3O_6$ 相、 In_2O_3 相および SnO_2 相のみを考慮している。実際には、上記した結晶相以外の結晶相も含み得るが、本発明の効果（酸化物焼結体の割れ防止）において影響を及ぼさない。よって、本発明においては、酸化物焼結体の割れ防止の効果を得るために、上記した6つの結晶相のみを考慮している。

10

【0037】

酸化物焼結体に含まれ得る各結晶相の含有率（体積％）について詳細に説明する。なお、結晶相の含有率（体積％）の単位を単に「％」と表記することがある。

【0038】

$InGaZn_2O_5$ ：5～20体積％

$InGaZn_2O_5$ は、結晶粒間のピン止め効果を有する。 $InGaZn_2O_5$ を含むことにより、結晶粒径成長を抑制して材料強度を上げることができ、バックングプレートにボンディングする際の酸化物焼結体の割れを抑制できる。

$InGaZn_2O_5$ の含有率が5体積％未満であると、材料強度が十分ではなく、酸化物焼結体の割れが生じやすくなる。含有率が30体積％を超えると、比抵抗が増大するので、異常放電を誘発するおそれがある。よって、 $InGaZn_2O_5$ を5体積％含むことにより、酸化物焼結体の割れ防止効果を十分に発揮することができる。一方、 $InGaZn_2O_5$ が多すぎると主相の平衡状態を崩し放電の安定性が低下するので、30体積％以下とする。

20

$InGaZn_2O_5$ の含有率は、好ましくは5～20体積％であり、より好ましくは5～15体積％である。

【0039】

$InGaZn_3O_6$ ：0体積％超、～10体積％以下

$InGaZn_3O_6$ は、 $InGaZn_2O_5$ と同様に、結晶粒間のピン止め効果を有する。 $InGaZn_2O_5$ に加えて $InGaZn_3O_6$ を含むと、ピン止め効果をさらに向上することができる。よって、バックングプレートにボンディングする際の酸化物焼結体の割れをさらに抑制できる。

30

$InGaZn_3O_6$ は、0.5～8体積％含むのが好ましく、1～6体積％含むのがより好ましい。

【0040】

さらに、元素の含有率の比率によって、結晶相の含有率の範囲を異ならせることにより、酸化物焼結体の割れを抑制する効果を向上し得る。

例えば、 Zn_2SnO_4 、 $InGaZnO_4$ および In_2O_3 は、 $[Zn]/[In]$ の比率によって好ましい含有量が異なる。

Zn_2SnO_4 ならびに In_2O_3 は、相対密度の向上、比抵抗の低減に寄与という効果を有する。放電の安定性向上が図れる。

40

$InGaZnO_4$ は、 $InGaZn_2O_5$ および $InGaZn_3O_6$ と同様に、結晶粒間のピン止め効果を有する。 $InGaZn_2O_5$ に加えて $InGaZnO_4$ を含むと、ピン止め効果をさらに向上することができる。よって、バックングプレートにボンディングする際の酸化物焼結体の割れをさらに抑制できる。

【0041】

$[Zn]/[In]$ が1.75超、2.25未満の場合には、 Zn_2SnO_4 を30～90体積％、および $InGaZnO_4$ を1～20体積％で含有するのが好ましい。

$[Zn]/[In]$ が1.5未満の場合には、 In_2O_3 を30体積％以上で含有するのが好ましい。

50

【 0 0 4 2 】

酸化物焼結体の相対密度は、95%以上であるのが好ましい。これにより、酸化物焼結体の強度が上昇して、バックングプレートにボンディングする際の酸化物焼結体の割れを効果的に抑制できる。相対密度は、より好ましくは97%以上であり、さらに好ましくは99%以上である。

【 0 0 4 3 】

本明細書における相対密度は、以下のように求める。

測定用試料として準備した酸化物焼結体を任意の位置で厚さ方向に切断し、その切断面の任意の位置を鏡面研削する。次に、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて倍率1000倍で写真撮影し、100 μ m角の領域内における気孔の面積率 (%) を測定して「気孔率 (%)」とした。同じ試料において20箇所の切断面で同様の気孔率測定を行い、20回の測定で得られた気孔率の平均値を当該試料の平均気孔率 (%) とした。[100 - 平均気孔率] により求めた値を、本明細書における「相対密度 (%)」とした。

10

【 0 0 4 4 】

図2に、酸化物焼結体の二次電子像 (倍率1000倍) の一例を示す。図2において、黒色の点状部分が気孔である。気孔は、SEM写真および二次電子像のいずれにおいても他の金属組織と容易に識別することができる。

【 0 0 4 5 】

酸化物焼結体中の気孔については、気孔率が低だけでなく、気孔のサイズが小さいほうが好ましい。

20

気孔を含む成形体を焼結すると、小さい気孔は、焼結により消滅するが、大きい気孔は消滅せず、酸化物焼結体の内部に残る。酸化物焼結体中の気孔内には、気体が圧縮された状態で存在する。また、成形体中のSn、Ga等が焼結中に分解して、酸化物焼結体の内部に気孔を生じることがある。このように生じた気孔の内部にも、圧縮された気体が存在し得る。酸化物焼結体中に、圧縮された気体を含む気孔が存在すると内部応力が高くなり、酸化物焼結体の機械強度および熱衝撃耐性が低下する。

【 0 0 4 6 】

気孔に起因する酸化物焼結体の割れは、気孔が大きいほど高くなる傾向がある。そのため、酸化物焼結体中の気孔のサイズを小さく抑えることにより、酸化物焼結体の機械強度が上がり、酸化物焼結体の割れを抑制できる。気孔の最大円相当径Dmaxを3 μ m以下とすることにより、内部応力を十分に低くすることができる。気孔率の最大円相当径が2 μ m以下であるのがより好ましい。

30

【 0 0 4 7 】

また、酸化物焼結体中の気孔の最大円相当径 D_{max} (μ m) に対する平均円相当径 D_{ave} (μ m) の相対比が0.3以上1.0以下であるのが好ましい (つまり、 $0.3 \leq D_{ave} / D_{max} < 1.0$)。相対比が1.0のとき円形であり、相対比が小さくなるほど扁平な楕円形となる。

気孔の形状が楕円形であると、円形の場合に比べて、機械強度が下がってしまい酸化物焼結体が割れやすくなってしまふ。特に、扁平な楕円になるほど、その傾向が顕著になる。そのため、相対比が0.3以上とすることにより、酸化物焼結体の強度を高くすることができる。相対比が0.5以上であるのがより好ましい。

40

【 0 0 4 8 】

本明細書における気孔の最大円相当径および平均円相当径は、以下のように求める。

測定用試料として準備した酸化物焼結体を任意の位置で厚さ方向に切断し、その切断面の任意の位置を鏡面研削する。次に、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて適切な倍率 (例えば倍率1000倍) で写真撮影し、100 μ m角の領域内に存在する全ての気孔の円相当径を求めた。同じ試料において20箇所の切断面で、同様に、全ての気孔の円相当径を求めた。20回の測定で得られた全ての円相当径のうち、最も大きい円相当径を、その酸化物焼結体の「気孔の最大円相当径」とし、全ての円相当径の平均値を、その酸化物焼結体の「気孔の平均円相当径」とした。

50

【 0 0 4 9 】

酸化物焼結体の結晶粒を微細化すると、バックングプレートにボンディングする際の酸化物焼結体の割れを抑制する効果を高めることができる。結晶粒の平均結晶粒径は、好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下であり、これにより、酸化物焼結体の割れ抑制効果をより一層向上することができる。平均結晶粒径は、より好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $8 \mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $5 \mu\text{m}$ である。

一方、当該平均結晶粒径の下限値は特に限定されないが、平均結晶粒径の微細化と製造コストのバランスから、平均結晶粒径の好ましい下限は $0.05 \mu\text{m}$ 程度である。

【 0 0 5 0 】

結晶粒の平均結晶粒径は、以下のように測定する。

測定用試料として準備した酸化物焼結体を任意の位置で厚さ方向に切断し、その切断面の任意の位置を鏡面研削する。次に、切断面における組織を、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて倍率 400 倍で写真撮影する。撮影した写真上で、任意の方向に長さ $100 \mu\text{m}$ 相当の直線を引き、この直線上に存在する結晶粒の数 (N) を求める。[$100 / N$] (μm) で算出した値を当該「直線上での結晶粒径」とする。さらに、写真上に長さ $100 \mu\text{m}$ 相当の直線を 20 本作成して、各直線上での結晶粒径を算出する。そして、[(各直線上での結晶粒径の合計) / 20] で算出した値を、を本明細書における「酸化物焼結体の平均結晶粒径」とした。

【 0 0 5 1 】

酸化物焼結体の結晶粒の平均結晶粒径の制御に加えて、粒度分布を適切に制御することがさらに好ましい。特に、結晶粒径が $30 \mu\text{m}$ を超える粗大結晶粒は、ボンディング時の酸化物焼結体の割れの原因となるため、できるだけ少ない方がよい。結晶粒径が $30 \mu\text{m}$ を超える粗大結晶粒は、面積率で、好ましくは 10% 以下、より好ましくは 8% 以下、さらに好ましくは 6% 以下、さらに好ましくは 4% 以下、最も好ましくは 0% である。

【 0 0 5 2 】

結晶粒径が $30 \mu\text{m}$ を超える結晶粒の面積率は、以下のように測定する。

上述した「結晶粒の平均結晶粒径」の測定において、長さ $100 \mu\text{m}$ 相当の直線を引いた際に、その直線で切り取られる長さが $30 \mu\text{m}$ 以上となる結晶粒を「粗大粒」とする。長さ $100 \mu\text{m}$ の直線上で、この粗大粒の占める長さ (つまり、直線のうち、粗大粒を横切っている部分の長さ) を L (μm) とする。L (μm) を 100 (μm) で除した値を、この直線上の粗大粒の割合 R (%) とした。

$$R (\%) = (L (\mu\text{m}) / 100 (\mu\text{m})) \times 100 (\%)$$

なお、長さ $100 \mu\text{m}$ の直線上に複数の粗大粒がある場合は、各粗大粒を横切る部分の長さの合計を L (μm) として、粗大粒の割合 R (%) を求める。

結晶粒の平均結晶粒径の測定で引く 20 本の直線のそれぞれにおいて、粗大粒の割合 R (%) を求めて、その平均値をこの焼結体の粗大粒の割合とした。

【 0 0 5 3 】

酸化物焼結体の比抵抗は、好ましくは $1 \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^{-1} \cdot \text{cm}$ 以下、さらに好ましくは $10^{-2} \cdot \text{cm}$ 以下である。後述するように、酸化物焼結体は、バックングプレートに固定されてスパッタリングターゲットを形成する。このスパッタリングターゲットを使用する際、酸化物焼結体の比抵抗を低く抑えることにより、スパッタリング中の異常放電を抑制することができ、ひいては異常放電に起因する酸化物焼結体の割れを抑制することができる。これにより、スパッタリングターゲットを用いた酸化物半導体薄膜の成膜のコストを抑えることができる。さらに、スパッタリング中の異常放電による成膜不良を抑制できるので、均一かつ良好な特性を有する酸化物半導体薄膜を製造することができる。

例えば、表示装置を製造する生産ラインで、スパッタリングターゲットを用いて TFT の酸化物半導体薄膜を製造することにより、TFT の製造コスト、ひいては表示装置の製造コストを抑制することができる。さらに、良好な TFT 特性を示す酸化物半導体薄膜を形成することができ、高性能の表示装置を製造することができる。

【 0 0 5 4 】

酸化物焼結体の比抵抗は、四探針法により測定した。詳細には、酸化物焼結体の比抵抗を、既知の比抵抗測定器（例えば、三菱化学アナリテック社製のロレスターGPなど）を用いて測定することができる。なお、本明細書の比抵抗は、各端子間の距離を1.5mmとして測定して得たものを指す。異なる場所で比抵抗を複数回（例えば4回）測定し、その平均値を酸化物焼結体の比抵抗とした。

【 0 0 5 5 】

<スパッタリングターゲット>

次に、酸化物焼結体を用いたスパッタリングターゲットについて説明する。

図1は、スパッタリングターゲット1の概略断面図である。スパッタリングターゲット1は、バックングプレート20と、バックングプレート20上にボンディング材30で固定された酸化物焼結体10とを含む。

10

酸化物焼結体10には、本発明に係る酸化物焼結体を用いている。よって、バックングプレート20にボンディング材30でボンディングする際に、酸化物焼結体が割れにくく、歩留まりよくスパッタリングターゲット1を製造することができる。

【 0 0 5 6 】

<製造方法>

次に、本発明の酸化物焼結体およ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。

【 0 0 5 7 】

20

本発明の酸化物焼結体は、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ガリウムおよび酸化錫を含む混合粉末を焼結して得られる。本発明のスパッタリングターゲットは得られた酸化物焼結体をバックングプレート上に固定することにより得られる。

より詳細には、酸化物焼結体は、以下の工程(a)~(e)により製造される。スパッタリングターゲットは、以下の工程(f)および(g)により製造される。

工程(a)：酸化物の粉末を混合し粉砕する

工程(b)：得られた混合粉末を乾燥し造粒する

工程(c)：造粒した混合粉末を予備成形する

工程(d)：予備成形した成形体を脱脂する

工程(e)：脱脂した成形体を焼結して、酸化物焼結体を得る

30

工程(f)：得られた酸化物焼結体を加工する

工程(g)：加工した酸化物焼結体をバックングプレートにボンディングして、スパッタリングターゲットを得る

【 0 0 5 8 】

本発明では、工程(a)では、最終的に得られる酸化物焼結体中に、亜鉛、インジウム、ガリウムおよび錫が所定の割合で含まれるように、それらの酸化物を含む混合粉末を調製する。また、工程(e)では、酸化物焼結体中の結晶相が適切な範囲で形成されるように、焼結条件を制御する。工程(b)~(d)および(f)~(g)は、酸化物焼結体およびスパッタリングターゲットを製造することができれば特に限定されず、酸化物焼結体およびスパッタリングターゲットの製造において通常用いられる工程を適宜適用することができる。以下、各工程を詳細に説明するが、本発明をこれらの工程に限定する趣旨ではない。

40

【 0 0 5 9 】

(工程(a)：酸化物の粉末を混合し粉砕する)

酸化亜鉛、酸化インジウム粉末、酸化ガリウム粉末および酸化錫粉末を所定の割合に配合し、混合し粉砕する。用いられる各原料粉末の純度はそれぞれ、約99.99%以上が好ましい。微量の不純物元素が存在すると、酸化物半導体薄膜の半導体特性を損なう恐れがあるためである。

各原料粉末の「所定の割合」とは、焼結後に得られる酸化物焼結体に含まれる酸素を除く全金属元素(亜鉛、インジウム、ガリウムおよび錫)に対する、亜鉛、インジウム、ガ

50

リウムおよび錫の含有量の割合が以下の範囲内となるような割合のことである。

40原子% [Zn] 55原子%、
20原子% [In] 40原子%、
5原子% [Ga] 15原子%、
5原子% [Sn] 20原子%

【0060】

通常は、各原料粉末（酸化亜鉛、酸化インジウム粉末、酸化ガリウム粉末および酸化錫粉末）を混合した後の混合粉末に含まれる酸素を除く全金属元素に対する、亜鉛、インジウム、ガリウムおよび錫の含有量の割合が上記の範囲内となるように、各原料粉末を配合すればよい。

10

【0061】

混合および粉碎には、ボールミルまたはビーズミルを使用するのが好ましい。原料粉末と水をミル装置に投入して、原料粉末を粉碎し混合することにより、混合粉末を得ることができる。このとき、原料粉末を均一に混合する目的で、分散材を添加して混合してもよく、さらに、後で成形体を形成するのを容易にするためにバインダーを添加して混合してもよい。

ボールミルおよびビーズミルで使用されるボールやビーズ（これらを「メディア」と称する）としては、酸化ジルコニウム製、ナイロン製またはアルミナ製のものを使用できる。ボールミルおよびビーズミルに使用するポッドは、ナイロンポッド、アルミナポッド、およびジルコニアポッドを利用することができる。

20

【0062】

ボールミルまたはビーズミルによる混合時間は、1時間以上であるのが好ましく、より好ましくは10時間以上であり、更に好ましくは20時間以上である。

【0063】

（工程（b）：混合粉末を乾燥し造粒する）

工程（a）で得られた混合粉末について例えばスプレードライヤなどで乾燥して、造粒を行うことが好ましい。

【0064】

（工程（c）：造粒した混合粉末を予備成形する）

造粒後の混合粉末を所定寸法の金型に充填し、金型プレスで所定の圧力（例えば約49 MPa～約98 MPa）の圧力をかけることにより、所定の形状に予備成形するのが好ましい。

30

工程（e）における焼結をホットプレスで行う場合には、工程（c）を省略してもよく、焼結用の金型に混合粉末を装填して加圧焼結することにより、緻密な酸化物焼結体を製造することができる。なお、取扱いを容易にするために、工程（c）で予備成形を行った後に、成形体を焼結用の成形型に入れてホットプレスを行ってもよい。

一方、工程（e）における焼結を常圧焼結で行う場合には、工程（c）において予備成形することにより、緻密な酸化物焼結体を製造することができる。

【0065】

（工程（d）：予備成形した成形体を脱脂する）

40

工程（a）において、混合粉末に分散材および/またはバインダーを添加した場合には、成形体を加熱して、成形体中の分散材およびバインダーを除去（すなわち脱脂）するのが好ましい。加熱条件（加熱温度および保持時間）は、分散材およびバインダーを除去できる温度および時間であれば特に限定されない。例えば、成形体を、大気中、約500の加熱温度に約5時間保持する。

工程（a）において、分散材およびバインダーを使用しなかった場合には、工程（d）を省略してもよい。

工程（c）を省略した場合、すなわち、工程（e）でホットプレスにより焼結する場合であってかつ成形体を形成しない場合には、混合粉末を加熱して、混合粉末中の分散材およびバインダーを除去（脱脂）してもよい。

50

【0066】

(工程(e)：成形体を焼結して、酸化物焼結体を得る)

脱脂後の成形体を所定の焼結条件で焼結して、酸化物焼結体を得る。焼結方法としては、ホットプレスと、常圧焼結のいずれも利用できる。なお、ホットプレスは、焼結温度を低くすることができるため、得られた酸化物焼結体の結晶粒径を小さくできる点で有利である。常圧焼結は、加圧する必要がないため加圧設備が不要となる点で有利である。

以下にホットプレスと常圧焼結のそれぞれについて、焼結条件等を説明する。

【0067】

(i)ホットプレス

ホットプレスでは、成形体を焼結用の成形型内に入れた状態で焼結炉内に配置して、加圧状態で焼結を行う。成形体に圧力をかけながら成形体を焼結することにより、焼結温度を比較的強く抑えながら、緻密な酸化物焼結体を得ることができる。

ホットプレスでは、成形体に加圧するための焼結用成形型を利用する。焼結用成形型としては、焼結温度に応じて金属製の成形型(金型)、黒鉛製の成形型(黒鉛型)のいずれも用いることができる。特に、耐熱性に優れた黒鉛型が好ましく、900以上の高温にも耐えうる。

【0068】

成形型にかける圧力は特に限定されないが、面圧(加圧圧力)10~39MPaが好ましい。圧力が高すぎると、焼結用の黒鉛型が破損する恐れがあり、また、大型のプレス設備が必要となる。また、39MPaを超えると、焼結体の緻密化促進効果が飽和するため、それ以上の圧力で加圧する利益が少ない。一方、圧力が10MPa未満であると、焼結体の緻密化が十分に進みにくい。より好ましい加圧条件は10~30MPaである。

【0069】

焼結温度は、成形体内の混合粉末の焼結が進行する温度以上とし、例えば、面圧10~39MPaの圧力下での焼結であれば、焼結温度は900~1200であるのが好ましい。

焼結温度が900以上であると、焼結が十分に進み、得られる酸化物焼結体の密度を高くすることができる。焼結温度は、より好ましくは920以上であり、さらに好ましくは940以上である。また、焼結温度が1200以下であると、焼結中の粒成長が抑制され、酸化物焼結体中の結晶粒径を小さくすることができる。焼結温度は、より好ましくは1100以下であり、さらに好ましくは1000以下である。

【0070】

所定の焼結温度で保持する時間(保持時間)は、混合粉末の焼結が十分に進行し、かつ得られる酸化物焼結体の密度が所定の密度以上となる時間とする。例えば、焼結温度が900~1200であれば、保持時間を1~12時間であるのが好ましい。

保持時間が1時間以上であると、得られる酸化物焼結体中の組織を均一化できる。保持時間は、より好ましくは2時間以上であり、さらに好ましくは3時間以上である。また、保持時間が12時間以下であると、焼結中の粒成長を抑制して、酸化物焼結体中の結晶粒径を小さくすることができる。保持時間は、より好ましくは10時間以下であり、さらに好ましくは8時間以下である。

【0071】

焼結温度までの平均昇温速度は、酸化物焼結体中の結晶粒の寸法および酸化物焼結体の相対密度に影響を及ぼし得る。平均昇温速度は、600/h以下であるのが好ましく、結晶粒の異常成長が起こりにくいので、粗大結晶粒の割合を抑えることができる。また、600/h以下であると、焼結後の酸化物焼結体の相対密度を高くすることができる。平均昇温速度は、より好ましくは400/h以下、更に好ましくは300/h以下である。

平均昇温速度の下限は特に限定されないが、生産性の観点からは50/h以上とすることが好ましく、より好ましくは100/h以上である。

【0072】

10

20

30

40

50

焼結工程では、焼結用の黒鉛型の酸化および消失を抑制するために、焼結雰囲気を不活性ガス雰囲気とすることが好ましい。好適な不活性雰囲気は、例えばArガスおよびN₂ガス等の不活性ガスの雰囲気が適用できる。例えば、焼結炉内に不活性ガスを導入することによって、焼結雰囲気を調整することができる。また雰囲気ガスの圧力は、蒸気圧の高い金属の蒸発を抑制するために大気圧とすることが望ましいが、真空（つまり、大気圧より低い圧力）にしてもよい。

【0073】

(ii) 常圧焼結

常圧焼結では、成形体を焼結炉内に配置して、常圧で焼結を行う。なお、常圧焼結では、焼結時に圧力がかかっていないため焼結が進みにくいので、通常は、ホットプレスよりも高い焼結温度で焼結する。

【0074】

焼結温度は、成形体内の混合粉末の焼結が進行する温度以上であれば特に限定されず、例えば、焼結温度1450～1600にすることができる。

焼結温度が1450以上であると、焼結が十分に進み、得られる酸化物焼結体の密度を高くすることができる。焼結温度は、より好ましくは1500以上であり、さらに好ましくは1550以上である。また、焼結温度が1600以下であると、焼結中の粒成長を抑制して、酸化物焼結体中の結晶粒径を小さくすることができる。焼結温度は、より好ましくは1580以下であり、さらに好ましくは1550以下である。

【0075】

保持時間は、混合粉末の焼結が十分に進行し、かつ得られる酸化物焼結体の密度が所定の密度以上となる時間であれば特に限定されず、例えば1～5時間にすることができる。

保持時間が1時間以上であると、得られる酸化物焼結体中の組織を均一化できる。保持時間は、より好ましくは2時間以上であり、さらに好ましくは3時間以上である。また、保持時間が5時間以下であると、焼結中の粒成長を抑制して、酸化物焼結体中の結晶粒径を小さくすることができる。保持時間は、より好ましくは4時間以下であり、さらに好ましくは3時間以下である。

【0076】

平均昇温速度は、100/h以下であるのが好ましく、結晶粒の異常成長が起こりにくいので、粗大結晶粒の割合を抑えることができる。また、100/h以下であると、焼結後の酸化物焼結体の相対密度を高くすることができる。平均昇温速度は、より好ましくは90/h以下、更に好ましくは80/h以下である。

平均昇温速度の下限は特に限定されないが、生産性の観点からは50/h以上とすることが好ましく、より好ましくは60/h以上である。

【0077】

焼結雰囲気は大気もしくは酸素リッチな雰囲気とすることが好ましい。特に、雰囲気中の酸素濃度が50～100体積%であることが望ましい。

【0078】

このように、工程(a)～(e)により、酸化物焼結体を製造することができる。

【0079】

(工程(f)：酸化物焼結体を加工する)

得られた酸化物焼結体を、スパッタリングターゲットに適した形状に加工してもよい。酸化物焼結体の加工方法は特に限定されず、公知の方法によって各種用途に応じた形状に加工すればよい。

【0080】

(工程(g)：酸化物焼結体をバッキングプレートにボンディングする)

図1のように、加工した酸化物焼結体10をバッキングプレート20上にボンディング材30によって接合する。これにより、スパッタリングターゲット1が得られる。バッキングプレート20の材料は特に限定されないが、熱伝導性に優れた純銅または銅合金が好ましい。ボンディング材30には、導電性を有する各種公知のボンディング材を使用する

10

20

30

40

50

ことができ、例えば、In系はんだ材、Sn系はんだ材などが好適である。接合方法は、使用するボンディング材30によりバックングプレート20と酸化物焼結体10とが接合される方法であれば、特に限定されない。一例としては、酸化物焼結体10とバックングプレート20を、ボンディング材30が溶解する温度（例えば約140～約220）に加熱する。バックングプレート20のボンディング面23（酸化物焼結体10が固定される面、すなわちバックングプレート20の上面）に溶融したボンディング材30を塗布した後、ボンディング面23上に酸化物焼結体10を載置する。バックングプレート20と酸化物焼結体10とを圧着した状態で冷却することにより、ボンディング材30が固化して、ボンディング面23上に酸化物焼結体10が固定される。

【実施例】

10

【0081】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記実施例に限定されず、本発明の趣旨に適合し得る範囲で適切に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0082】

<実施例1：ホットプレス>

（酸化物焼結体の作製）

純度99.99%の酸化亜鉛粉末（ZnO）純度99.99%の酸化インジウム粉末（ In_2O_3 ）、純度99.99%の酸化ガリウム粉末（ Ga_2O_3 ）、純度99.99%の酸化錫粉末（ SnO_2 ）を表1に示す原子比率（原子%）で配合して原料粉末とした。水と分散剤（ポリカルボン酸アンモニウム）を加えてボールミルで20時間混合および粉砕した。この実施例では、ナイロンポッドと、メディアとしてジルコニアボールとを使用したボールミルを用いた。次に、上記工程で得られた混合粉末を乾燥して造粒を行った。

20

【0083】

【表1】

（表1）

成分No.	[In]	[Ga]	[Zn]	[Sn]	[Zn]/[In]	[Sn]/[Ga]
a	26	11	51	12	1.96	1.09
b	24	7	52	17	2.17	2.43
c	38	12	41	9	1.08	0.75

30

【0084】

得られた混合粉末を、金型プレスを用いて、圧力1.0ton/cm²で加圧して、直径110mm×厚さ13mmのディスク状の成形体を作成した。成形体を、常圧、大気雰囲気下で500℃まで加熱し、その温度で5時間保持して脱脂した。脱脂後の成形体を黒鉛型にセットし、表2の条件でホットプレスを行った。この際、炉内にはN₂ガスを導入し、N₂雰囲気下で焼結した。

【0085】

40

【表 2】

(表 2)

	焼結温度 (℃)	保持時間 (時間)	焼結温度までの 平均昇温速度 (℃/h r)	面圧 (MP a)
A	950	2	200	30
B	1200	2	200	30
C	850	2	200	30

10

【0086】

(相対密度の測定)

酸化物焼結体の相対密度は、以下のように測定した気孔率を用いて求めた。

酸化物焼結体を任意の位置で厚さ方向に切断し、その切断面の任意の位置を鏡面研削する。次に、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて倍率 1000 倍で写真撮影し、100 μm 角の領域内における気孔の面積率 (%) を測定して「気孔率 (%)」とした。同じ試料において 20 箇所切断面で同様の気孔率測定を行い、20 回の測定で得られた気孔率の平均値を当該試料の平均気孔率 (%) とした。[100 - 平均気孔率] により求めた値を、本明細書における「相対密度 (%)」とした。

20

【0087】

【表 3】

(表 3)

	ICDD カード番号	面指数			主ピークとの 強度比
		h	k	l	
Zn ₂ SnO ₄	74-2184	2	2	0	4.74
InGaZnO ₄	70-3625	1	0	10	2.55
In ₂ O ₃	71-2194	2	1	1	8.13
SnO ₂	71-0652	2	1	1	1.00
InGaZn ₂ O ₅	40-0252	0	0	6	3.33
InGaZn ₃ O ₆	40-0253	0	0	12	2.78

30

【0088】

以下の計算式によって、選択ピークの強度の測定値 I から各結晶相 (Zn₂SnO₄、InGaZnO₄、InGaZn₂O₅、InGaZn₃O₆ および In₂O₃) の含有率 (体積比率) を求めた。計算式では、6 つの結晶相の主ピークの強度の合計 (I_{sum}) に対して、対象となる結晶相の主ピークの強度の比率を求めることができる。本明細書においては、対象となる結晶相の強度の比率を、その結晶相の含有率 (%) とした。

40

$$\text{Zn}_2\text{SnO}_4 \text{ の主ピークの強度の比率} = \text{Zn}_2\text{SnO}_4 \text{ の含有率} (\%) = I [\text{Zn}_2\text{SnO}_4] \times 4.74 / I_{\text{sum}} \times 100 (\%)$$

$$\text{InGaZnO}_4 \text{ の主ピークの強度の比率} = \text{InGaZnO}_4 \text{ の含有率} (\%) = I [\text{InGaZnO}_4] \times 2.55 / I_{\text{sum}} \times 100 (\%)$$

$$\text{InGaZn}_2\text{O}_5 \text{ の主ピークの強度の比率} = \text{InGaZn}_2\text{O}_5 \text{ の含有率} (\%) = I [\text{InGaZn}_2\text{O}_5] \times 3.33 / I_{\text{sum}} \times 100 (\%)$$

$$\text{InGaZn}_3\text{O}_6 \text{ の主ピークの強度の比率} = \text{InGaZn}_3\text{O}_6 \text{ の含有率} (\%) =$$

50

$$I [\text{InGaZn}_3\text{O}_6] \times 2.78 / I_{\text{sum}} \times 100 (\%)$$

$$\text{In}_2\text{O}_3 \text{ の主ピークの強度の比率} = \text{In}_2\text{O}_3 \text{ の含有率} (\%) = I [\text{In}_2\text{O}_3] \times 8.13 / I_{\text{sum}} \times 100 (\%)$$

ここで、 $I_{\text{sum}} = I [\text{Zn}_2\text{SnO}_4] \times 4.74 + I [\text{InGaZnO}_4] \times 2.55 + I [\text{In}_2\text{O}_3] \times 8.13 + I [\text{SnO}_2] + I [\text{InGaZn}_2\text{O}_5] \times 3.33 + I [\text{InGaZn}_3\text{O}_6] \times 2.78$ である。

【0089】

(平均結晶粒径)

酸化物焼結体の「平均結晶粒径 (μm)」は以下のようにして測定した。まず、酸化物焼結体の任意の位置で厚さ方向に切断し、その切断面の任意の位置を鏡面研削した。次に、切断面における組織を、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて倍率 400 倍で写真撮影した。撮影した写真上で、任意の方向に長さ 100 μm 相当の直線を引き、この直線上に存在する結晶粒の数 (N) を求めた。[100 / N] (μm) で算出した値を当該「直線上での結晶粒径」とした。さらに、写真上に長さ 100 μm 相当の直線を 20 本作成して、各直線上での結晶粒径を算出した。なお、複数の直線を引く場合には、同一の結晶粒を複数回カウントするのを回避するために、隣接する直線の間隔が少なくとも 20 μm (粗大結晶粒の粒径相当) となるように、直線を引いた。

そして、[(各直線上での結晶粒径の合計) / 20] で算出した値を「酸化物焼結体の平均結晶粒径」とした。平均結晶粒径の測定結果を表 2 に示す。

【0090】

(ボンディング時の割れ)

酸化物焼結体について、バックングプレートにボンディング材でボンディングした時に割れが生じるか否かを調べた。

機械加工した酸化物焼結体を上述の条件でバックングプレートにボンディングした後、酸化物焼結体の表面に割れが生じていないか目視で確認した。酸化物焼結体表面に長さ 1 mm を超えるクラックが確認された場合には、「割れが生じた」と判定し、長さ 1 mm を超えるクラックが確認できない場合には「割れが生じなかった」と判定した。

各実施例及び比較例について、機械加工した酸化物焼結体を 10 枚準備して、バックングプレートにボンディングする操作を 10 回行った。酸化物焼結体が 1 枚でも「割れが生じた」場合には、表 4 の「割れ」に「有」と記載した。10 枚全てについて「割れが生じなかった」場合には、表 4 の「割れ」に「無」と記載した。

【0091】

10

20

30

【表 4】

成分 No.	焼成 条件	[Zn]/[In]	[Sn]/[Ga]	相对 密度 (%)	結晶相 (体積%)				平均 結晶 粒径 (μm)	割れ		
					Zn ₂ SnO ₄	InGaZnO ₄	InGaZn ₂ O ₅	InGaZn ₃ O ₆			In ₂ O ₃	SnO ₂
実施例 1	A	1.96	1.09	99	48	12	18	2	20	0	3	無
実施例 2	B	2.17	2.43	99	68	11	5	1	15	0	4	無
実施例 3	C	1.08	0.75	99	32	20	13	5	30	0	3	無

(表 4)

【0092】

本発明に規定される範囲内の相対密度及び結晶相の含有率を有する実施例 1 ~ 3 では、

10

20

30

40

50

酸化物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が生じなかった。

【0093】

<実施例2：常圧焼結>

実施例1と同様の方法で、表1に示す原料粉末a～cを準備した。

得られた混合粉末を、金型プレスを用いて、圧力1.0 t o n / c m²で加圧して、直径110 mm × 厚さ13 mmのディスク状の成形体を作成した。成形体を、常圧、大気雰囲気下で500 まで加熱し、その温度で5時間保持して脱脂した。脱脂後の成形体を黒鉛型にセットし、表5の条件で常圧焼結を行った。この際、炉内にはN₂ガスを導入し、N₂雰囲気下で焼結した。

【0094】

【表5】

(表5)

	焼結温度 (℃)	保持時間 (時間)	焼結温度までの 平均昇温速度 (℃/h r)
I	1550	2	50
II	1500	2	50
III	1400	2	50

【0095】

得られた酸化物焼結体を、実施例1と同様に、相対密度の測定、結晶相の含有率、平均結晶粒径およびボンディング時の割れを測定した。測定結果を表6および表7に示した。

【0096】

10

20

【 表 6 】

(表6)

	成分 No.	焼成 条件	[Zn]/[In]	[Sn]/[Ga]	相对 密度 (%)	結晶相 (体積%)					平均 結晶 粒径 (μm)	割れ	
						Zn ₂ SnO ₄	InGaZnO ₄	InGaZn ₂ O ₅	InGaZn ₃ O ₆	In ₂ O ₃			SnO ₂
実施例5	a	I	1.96	1.09	98	48	14	17	0	21	0	20	無
実施例6	a	II	1.96	1.09	96	46	12	18	1	23	0	15	無
実施例7	b	I	2.17	2.43	96	67	9	6	0	18	0	20	無
比較例1	a	III	1.96	1.09	91	46	11	19	0	24	0	10	有

【 0 0 9 7 】

10

20

30

40

【表 7】

(表 7)	成分 No.	焼成 条件	[Zn]/[In]	[Sn]/[Ga]	相对 密度 (%)	結晶相 (体積%)					平均 結晶 粒径 (μm)	割れ	
						Zn ₂ SnO ₄	InGaZnO ₄	InGaZn ₂ O ₅	InGaZn ₃ O ₆	In ₂ O ₃			SnO ₂
実施例 8	c	I	1.08	0.75	97	0	5	16	0	79	0	12	無

10

20

30

40

【0098】

本発明に規定される範囲内の相対密度を有する実施例 5 ~ 8 では、酸化物焼結体をパッ

50

キングプレートにボンディングする際に割れが生じなかった。

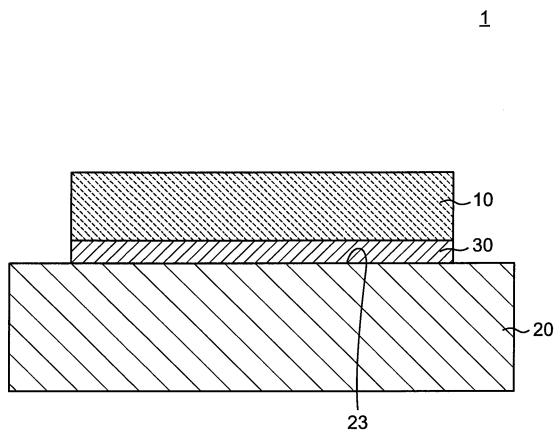
比較例 1 は、密度が 91% と低かったため、酸化物焼結体をバックキングプレートにボンディングする際に割れが生じた。

【符号の説明】

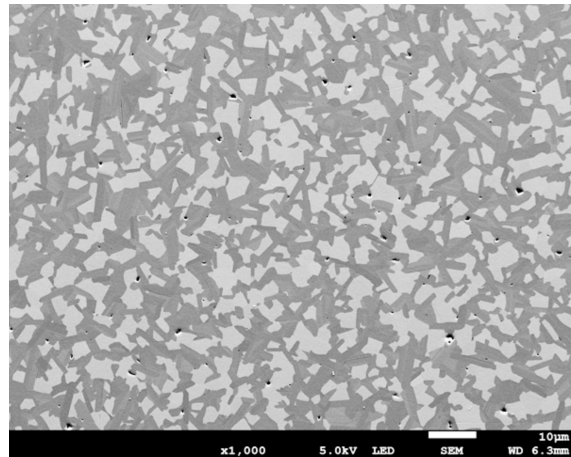
【0099】

- 1 スパッタリングターゲット
- 10 酸化物焼結体
- 20 バックキングプレート
- 30 ボンディング材

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 中根 靖夫
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号 株式会社コベルコ科研内
- (72)発明者 畠 英雄
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号 株式会社コベルコ科研内

審査官 小野 久子

- (56)参考文献 特開2014-058416(JP,A)
特開2014-058415(JP,A)
特開2013-108181(JP,A)
国際公開第2013/179676(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|--------|
| C04B | 35/01 |
| C04B | 35/453 |
| C23C | 14/34 |
| H01L | 21/363 |