

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年6月19日 (19.06.2008)

PCT

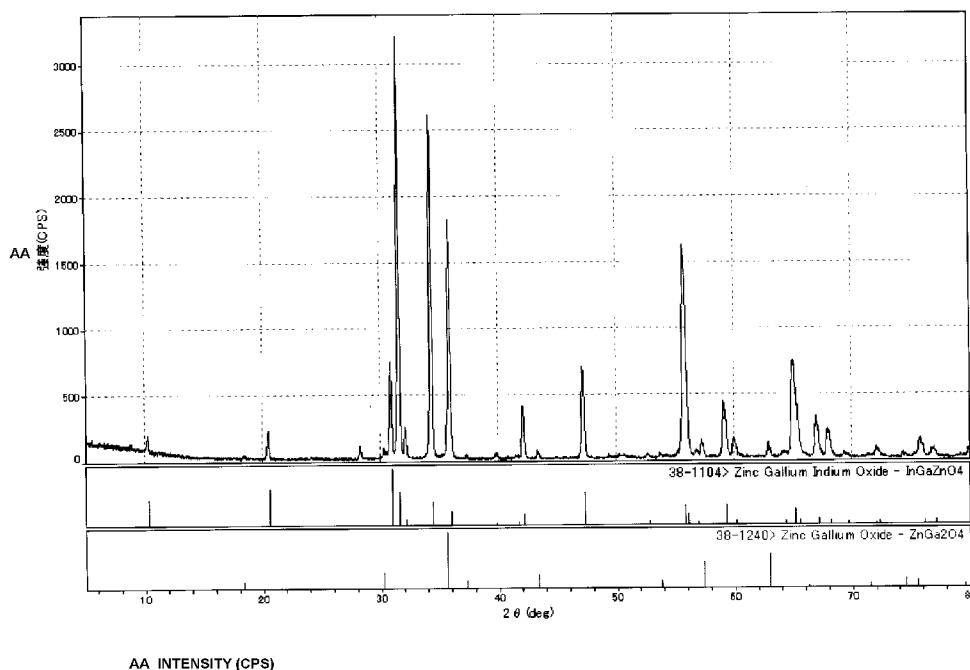
(10) 国際公開番号
WO 2008/072486 A1

- (51) 国際特許分類: 1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
C23C 14/34 (2006.01) C04B 35/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/073134
- (22) 国際出願日: 2007年11月30日 (30.11.2007)
- (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2006-335817 2006年12月13日 (13.12.2006) JP
特願2007-000417 2007年1月5日 (05.01.2007) JP
特願2007-000418 2007年1月5日 (05.01.2007) JP
特願2007-054185 2007年3月5日 (05.03.2007) 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]; 〒
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上一吉 (INOUE, Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 矢野公規 (YANO, Koki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 宇都野太 (UTSUNO, Futoshi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 渡辺喜平 (WATANABE, Kihei); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目26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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP,

[続葉有]

(54) Title: SPUTTERING TARGET AND OXIDE SEMICONDUCTOR FILM

(54) 発明の名称: スパッタリングターゲット及び酸化物半導体膜



(57) Abstract: Disclosed is a sputtering target containing an oxide of indium (In), gallium (Ga) and zinc (Zn), which specifically contains a compound expressed as ZnGa₂O₄ and a compound expressed as InGaZnO₄.

(57) 要約: インジウム (In)、ガリウム (Ga) 及び亜鉛 (Zn) の酸化物を含有するスパッタリングターゲットであって、ZnGa₂O₄ で表される化合物及び InGaZnO₄ で表される化合物を含むスパッタリングターゲット。

WO 2008/072486 A1



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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

スパッタリングターゲット及び酸化物半導体膜

技術分野

[0001] 本発明は、スパッタリングターゲット及び酸化物半導体膜に関する。

背景技術

[0002] 金属複合酸化物からなる酸化物半導体膜は、高移動度性及び可視光透過性を有しており、液晶表示装置、薄膜エレクトロルミネッセンス表示装置、電気泳動方式表示装置、粉末移動方式表示装置等のスイッチング素子、駆動回路素子等の用途に使用されている。

[0003] 金属複合酸化物からなる酸化物半導体膜としては、例えば、In、Ga及びZnの酸化物(IGZO)からなる酸化物半導体膜が挙げられる。IGZOスパッタリングターゲットを用いて成膜してなる酸化物半導体膜は、アモルファスシリコン膜よりも移動度が大きいという利点があり、注目を集めている(特許文献1～10)。

[0004] IGZOスパッタリングターゲットは、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m は1～20の整数)で表される化合物が主成分であることが知られている。しかし、IGZOスパッタリングターゲットを用いてスパッタリング(例えばDCスパッタリング)をする場合に、この $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ で表される化合物が異常成長して異常放電を起こし、得られる膜に不良が発生する問題点があった。

[0005] また、IGZOスパッタリングターゲットは、原料粉末を混合して混合物を調製し、混合物を仮焼、粉碎、造粒及び成形して成形体を作製し、成形体を焼結及び還元して製造されているが、その工程数が多いことからスパッタリングターゲットの生産性を低下させ、コスト増になる欠点を有している。

従って、上記工程を1つでも省略することが望ましいが、今まで工程の改善がなされておらず、従来通りの製造工程が踏襲されているのが現状である。

加えて、得られるスパッタリングターゲットの導電性は $90\text{S}/\text{cm}$ (バルク比抵抗: $0.011\ \Omega\text{cm}$)程度であり、抵抗が高く、スパッタ時に割れ等が発生しないターゲットを得ることは困難であった。

[0006] また、IGZOスパッタリングターゲットに含まれる $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$ 、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ 、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ 及び $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_7$ で表される化合物、並びにその製造法については、特許文献11～15に記載されている。

[0007] しかしながら、特許文献11～15では ZnGa_2O_4 で表される化合物及び InGaZnO_4 で表される化合物は得られていない。また、特許文献11～15において使用されている原料粉末の粒径は、その粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましいと記載されているのみである。さらに、半導体素子に使用できることが記載されているが、比抵抗値に関する記載がなく、スパッタリングターゲットに用いることができることは記載されていない。

特許文献1:特開平8-295514号公報

特許文献2:特開平8-330103号公報

特許文献3:特開2000-044236号公報

特許文献4:特開2006-165527号公報

特許文献5:特開2006-165528号公報

特許文献6:特開2006-165529号公報

特許文献7:特開2006-165530号公報

特許文献8:特開2006-165531号公報

特許文献9:特開2006-165532号公報

特許文献10:特開2006-173580号公報

特許文献11:特開昭63-239117号公報

特許文献12:特開昭63-210022号公報

特許文献13:特開昭63-210023号公報

特許文献14:特開昭63-210024号公報

特許文献15:特開昭63-265818号公報

発明の開示

[0008] 本発明の目的は、スパッタリング法を用いて酸化物半導体膜を成膜する際に発生する異常放電を抑制し、膜質異常がなく、表面平滑性に優れた酸化物半導体膜を製造できるスパッタリングターゲットを提供することである。

また、IGZOスパッタリングターゲットの有する特性を保持したまま、バルク抵抗が低く、密度が高く、粒径がより均一で微細化した組織を持ち、抗折強度が高いスパッタリングターゲットを提供することである。

また、IGZOスパッタリングターゲットをDCスパッタリングで使用しても、異常放電の発生を抑制できるスパッタリングターゲットを提供することである。

さらに、IGZOスパッタリングターゲットとしての特性を損なうことなく、製造工程を短縮できる製造方法を提供することである。

[0009] 本発明者らは、インジウム(In)、ガリウム(Ga)及び亜鉛(Zn)の酸化物を含むIGZOスパッタリングターゲットにおいて、 $ZnGa_2O_4$ で表される化合物が、 $InGaO_3(ZnO)_m$ (ここで、 m は2から20の整数)で表される化合物が異常成長を抑制し、スパッタリング中の異常放電を抑制できること、及び $InGaZnO_4$ で表される化合物が、 $InGaO_3(ZnO)_m$ (ここで、 m は2から20の整数)で表される化合物の異常成長を抑制し、スパッタリング中の異常放電を抑制できることを見出した。

また、正四価以上の金属元素を添加することによりスパッタリングターゲット自体のバルク抵抗率を低減でき、異常放電を抑制できることを見出した(第1発明)。

また、 $InGaZnO_4$ を主成分とするIGZOスパッタリングターゲットに正四価の金属元素を添加することにより、スパッタリング時に異常放電の発生を抑制できることを見出した(第2発明)。

さらに、IGZOスパッタリングターゲットの製造方法において、酸化インジウム-酸化ガリウム-酸化亜鉛又はこれらを主成分とする原料粉末を、特定の混合粉砕法にて混合粉砕し、原料混合粉末と粉砕後の粉末の比表面積又はメジアン径を調整することにより、仮焼工程及び還元工程を省略できることを見出した(第3発明)。

[0010] 本発明によれば、以下のスパッタリングターゲット等が提供される。

[第1発明]

・第1の態様

1. インジウム(In)、ガリウム(Ga)及び亜鉛(Zn)の酸化物を含有するスパッタリングターゲットであって、

$ZnGa_2O_4$ で表される化合物及び $InGaZnO_4$ で表される化合物を含むスパッタリング

ターゲット。

2. $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$ で表される原子比、 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$ で表される原子比及び $\text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$ で表される原子比が下記式を満たす1に記載のスパッタリングターゲット。

$$0.2 < \text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) < 0.77$$

$$0.2 < \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) < 0.50$$

$$0.03 < \text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) < 0.50$$

3. $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$ で表される原子比及び $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$ で表される原子比が下記式を満たす1又は2に記載のスパッタリングターゲット。

$$\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) > \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$$

4. 正四価以上の金属元素を含み、

全金属元素に対する前記正四価以上の金属元素の含有量が[正四価以上の金属元素/全金属元素 : 原子比] = 0.0001~0.2である1~3のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

5. 前記正四価以上の金属元素がスズ、ジルコニウム、ゲルマニウム、セリウム、ニオブ、タンタル、モリブデン及びタングステンから選ばれる1種以上の元素である4に記載のスパッタリングターゲット。

6. バルク抵抗が $5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 未満である1~5のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

7. 1~6のいずれかのスパッタリングターゲットをスパッタリングして成膜して得られる酸化物半導体膜。

[0011] [第1発明]

・第2の態様

1. インジウム(In)、ガリウム(Ga)及び亜鉛(Zn)の酸化物を含有するスパッタリングターゲットであって、

$\text{InGa}_3\text{O}_m(\text{ZnO})_m$ (mは1~20の整数)で表されるホモログス構造化合物及び ZnGa_2O_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。

2. 少なくとも InGaZnO_4 で表されるホモログス構造化合物を含む1に記載のスパッタ

リングターゲット。

3. 前記 ZnGa_2O_4 で表されるスピネル構造化合物の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下である1又は2に記載のスパッタリングターゲット。

4. 焼結体密度が $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である1～3のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

5. 表面粗さ(Ra)が $2\mu\text{m}$ 以下、及び平均抗折強度が 50MPa 以上である1～4のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

6. Fe、Al、Si、Ni及びCuの含有量がそれぞれ 10ppm (重量)以下である1～5のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

7. 酸化インジウム、酸化ガリウム及び酸化亜鉛を微粉碎及び混合造粒して混合物を調製し、

前記混合物を成形して成形体を作製し、

前記成形体を酸素気流中又は酸素加圧状態で 1250°C 以上 1450°C 未満で焼成する、

1～6のいずれかに記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

8. 1～6のいずれかに記載のスパッタリングターゲットをスパッタリングして成膜して得られる酸化物半導体膜。

[0012] [第2発明]

1. InGaZnO_4 で表される化合物を主成分とし、正四価以上の金属元素を含むことを特徴とするスパッタリングターゲット。

2. 前記正四価以上の金属元素の含有量が、スパッタリングターゲット中の全金属元素に対して 100ppm ～ 10000ppm であることを特徴とする1記載のスパッタリングターゲット。

3. 前記正四価以上の金属元素の含有量が、スパッタリングターゲット中の全金属元素に対して 200ppm ～ 5000ppm であることを特徴とする1記載のスパッタリングターゲット。

4. 前記正四価以上の金属元素の含有量が、スパッタリングターゲット中の全金属元素に対して 500ppm ～ 2000ppm であることを特徴とする1記載のスパッタリングター

ゲット。

5. バルク抵抗が、 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 未満であることを特徴とする1~4のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

6. 前記正四価以上の金属元素が、スズ、ジルコニウム、ゲルマニウム、セリウム、ニオブ、タンタル、モリブデン及びタングステンからなる群より選択される1種以上の元素であることを特徴とする1~5のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

[0013] [第3発明]

1. 比表面積が $6 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$ である酸化インジウム粉と、比表面積が $5 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$ である酸化ガリウム粉と、比表面積が $2 \sim 4 \text{m}^2/\text{g}$ である酸化亜鉛粉を含み、粉体全体の比表面積が $5 \sim 8 \text{m}^2/\text{g}$ である混合粉体を原料とし、前記原料を湿式媒体攪拌ミルにより混合粉碎し、比表面積を混合粉体全体の比表面積より $1.0 \sim 3.0 \text{m}^2/\text{g}$ 増加させる工程と、前記工程後の原料を成形し、酸素雰囲気中 $1250 \sim 1450^\circ\text{C}$ で焼結する工程を含む、スパッタリングターゲットの製造方法。

2. 粒度分布のメジアン径が $1 \sim 2 \mu\text{m}$ である酸化インジウム粉と、メジアン径が $1 \sim 2 \mu\text{m}$ である酸化ガリウム粉と、メジアン径が $0.8 \sim 1.6 \mu\text{m}$ である酸化亜鉛粉を含み、粉体全体のメジアン径が $1.0 \sim 1.9 \mu\text{m}$ である混合粉体を原料とし、前記原料を湿式媒体攪拌ミルにより混合粉碎し、原料のメジアン径を $0.6 \sim 1 \mu\text{m}$ とする工程と、前記工程後の原料を成形し、酸素雰囲気中 $1250 \sim 1450^\circ\text{C}$ で焼結する工程を含む、スパッタリングターゲットの製造方法。

3. 仮焼をせずに前記焼結を行う1又は2記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

4. 前記焼結する工程で得られる焼結体の密度が $6.0 \text{g}/\text{cm}^3$ 以上である1~3のいずれかに記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

[0014] 本発明によれば、スパッタリング法を用いて酸化物半導体膜を成膜する際に発生する異常放電を抑制し、膜質異常がなく、表面平滑性に優れた酸化物半導体膜を製造できるスパッタリングターゲットを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例1で作製したターゲットのX線チャートである。

[図2]実施例2で作製したターゲットのX線チャートである。

[図3]実施例3で作製したターゲットのX線チャートである。

[図4]比較例1で作製したターゲットのX線チャートである。

[図5]正四価以上の金属元素の添加量と焼結体のバルク抵抗の関係を示す図である。

[図6]スズを添加して作製したターゲットのX線回折チャートである。

[図7]実施例8で製造した焼結体のX線回折チャートである。

[図8]スズ元素の添加量と焼結体のバルク抵抗値の関係を示す図である。

[図9]正四価以上の金属元素の添加量と焼結体のバルク抵抗との関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0016] [第1発明]

・第1の態様

本発明のスパッタリングターゲット(以下、本発明のターゲットということがある)は、インジウム(In)、ガリウム(Ga)及び亜鉛(Zn)の酸化物を含有し、 ZnGa_2O_4 で表される化合物及び InGaZnO_4 で表される化合物を含む。

[0017] スパッタリングターゲット中に ZnGa_2O_4 で表される化合物及び InGaZnO_4 で表される化合物を生成させることにより $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (mは2~20の整数)で表される化合物の異常成長を抑えることができ、ターゲットのスパッタリング中の異常放電を抑制することができる。また、結晶粒径を小さくできることから結晶界面で酸素欠損を発生させ、バルク抵抗を低下させることができる。

[0018] また、本発明のスパッタリングターゲットは、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (mは2~20の整数)で表される化合物、 ZnGa_2O_4 で表される化合物等の複数の結晶系を含むので、それらの結晶粒界において結晶の不整合により酸素欠損が発生し、ターゲット中にキャリアが生成される。このキャリアがターゲットの抵抗が下げ、スパッタリング時の異常放電が抑えられる。

[0019] 本発明のスパッタリングターゲットにおいて、 $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$ で表される原子比、 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$ で表される原子比及び $\text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$ で表される原子

比は、好ましくは下記式を満たす。

$$0.2 < \text{In} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Zn}) < 0.77$$

$$0.2 < \text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Zn}) < 0.50$$

$$0.03 < \text{Zn} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Zn}) < 0.50$$

尚、上記原子比は、後述する焼結前のインジウム化合物、ガリウム化合物及び亜鉛化合物の混合比を調整することにより得られる。

[0020] $\text{In} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Zn})$ が0.77以上の場合、成膜して得られる酸化物半導体膜の導電性が高くなり、半導体としての利用が困難となるおそれがある。一方、 $\text{In} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Zn})$ が0.2以下の場合、成膜して得られる酸化物半導体膜の半導体として利用するときのキャリアー移動度が低下するおそれがある。

[0021] $\text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Zn})$ が0.5以上の場合、成膜して得られる酸化物半導体膜の半導体として利用するときのキャリアー移動度が低下するおそれがある。一方、 $\text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Zn})$ が0.2以下の場合、成膜して得られる酸化物半導体膜の導電性が高くなり、半導体としての利用が困難となるおそれがある。また、加熱等の外乱により半導体特性が変化したり、閾電圧(V_{th})シフトが大きくなるおそれがある。

[0022] $\text{Zn} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Zn})$ が0.03以下の場合、酸化物半導体膜が結晶化するおそれがある。一方、 $\text{Zn} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Zn})$ が0.5以上の場合、酸化物半導体膜自体の安定性に問題がある場合があり、それにより V_{th} シフトが大きくなる場合がある。

[0023] 尚、上記ターゲット中の各元素の原子比は、ICP(Inductively Coupled Plasma)測定により、各元素の存在量を測定することで求められる。

[0024] 本発明のスパッタリングターゲットにおいて、 $\text{In} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Zn})$ で表される原子比及び $\text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Zn})$ で表される原子比が好ましくは下記式を満たす。

$$\text{In} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Zn}) > \text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Zn})$$

この式を満たすスパッタリングターゲットは、成膜して酸化物半導体膜を製造した場合に、得られる酸化物半導体膜の安定性が高く、 V_{th} シフトが抑えられ、長期間の安定性に優れる。

[0025] 本発明のスパッタリングターゲットは、好ましくは正四価以上の金属元素を含み、全金属元素に対する上記正四価以上の金属元素の含有量が[正四価以上の金属元

素／全金属元素：原子比] $=0.0001\sim0.2$ である。

スパッタリングターゲットが正四価以上の金属元素を含むことにより、ターゲット自体のバルク抵抗値を低減することができ、ターゲットのスパッタリング時における異常放電の発生を抑制することができる。

[0026] 正四価以上の金属元素の含有量[正四価以上の金属元素／全金属元素：原子比]が 0.0001 未満の場合、バルク抵抗値を低減する効果が小さいおそれがある。一方、正四価以上の金属元素の含有量[正四価以上の金属元素／全金属元素：原子比]が 0.2 を超える場合、酸化物半導体膜の安定性に問題が出るおそれがある。

[0027] 好ましい上記正四価以上の金属元素としては、スズ、ジルコニウム、ゲルマニウム、セリウム、ニオブ、タンタル、モリブデン及びタングステンが挙げられ、より好ましくは、スズ、セリウム、ジルコニウムである。

上記正四価以上の金属元素は、例えば金属酸化物として金属元素の含有量が上記範囲となるように本発明のスパッタリングターゲットの原料に添加される。

[0028] 尚、本発明のスパッタリングターゲットは上記正四価以上の金属元素の他、本発明の効果を損なわない範囲で、例えばハフニウム、レニウム、チタン、バナジウム等を含んでもよい。

[0029] ・第2の態様

本発明のスパッタリングターゲット(以下、本発明のターゲットということがある)は、インジウム(In)、ガリウム(Ga)及び亜鉛(Zn)の酸化物を含有し、 $\text{InGa}_3\text{O}_m(\text{ZnO})_m$ (m は $1\sim20$ の整数)で表されるホモログス構造化合物及び ZnGa_2O_4 で表されるスピネル構造化合物を含む。

[0030] ホモログス構造化合物は、ホモログス相を有する化合物である。

ホモログス相(Homologous Series:同族化物列相)とは、例えば、 n を自然数として $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ の組成式で表されるマグネリ相で、こうした相では、 n が連続的に変化する一群の化合物群がある。

ホモログス構造化合物の具体例としては、 $\text{In}_2\text{O}_3\cdot(\text{ZnO})_m$ (m は $2\sim20$ の整数)、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m は $2\sim20$ の整数)等が挙げられる。

[0031] スピネル構造化合物は、「結晶化学」(講談社、中平光興 著、1973)等に開示されている通り、通常 AB_2X_4 の型あるいは A_2BX_4 の型をスピネル構造と呼び、このような結晶構造を有する化合物をスピネル構造化合物という。

一般にスピネル構造では陰イオン(通常は酸素)が立方最密充填をしており、その四面体隙間及び八面体隙間の一部に陽イオンが存在している。

尚、結晶構造中の原子やイオンが一部他の原子で置換された置換型固溶体、他の原子が格子間位置に加えられた侵入型固溶体もスピネル構造化合物に含まれる。

[0032] ターゲット中の化合物の結晶状態は、ターゲット(焼結体)から採取した試料をX線回折法により観察することによって判定することができる。

[0033] 本発明のターゲットの構成成分であるスピネル構造化合物は、 $ZnGa_2O_4$ で表される化合物である。即ち、X線回折で、JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) データベースの38-1240のピークパターンか、あるいは類似の(シフトした)パターンを示す。

[0034] スパッタリングターゲット中に $ZnGa_2O_4$ で表される化合物を生成させることにより、 $InGaO_3(ZnO)_m$ (m は2~20の整数)で表される化合物の異常成長を抑えることができ、ターゲットのスパッタリング中の異常放電を抑制することができる。さらに、好ましくは $InGaZnO_4$ で表される化合物を生成させることにより、 $InGaO_3(ZnO)_m$ (m は2~20の整数)で表される化合物の異常成長をさらに抑えることができる。

$InGaO_3(ZnO)_m$ (m は2~20の整数)で表される化合物の異常成長を抑えることにより、ターゲットの抗折強度を高くすることができ、スパッタリング中のターゲットの割れを抑制することができる。

[0035] 本発明のスパッタリングターゲットは、 $InGaO_3(ZnO)_m$ (m は1~20の整数)で表されるホモロガス構造化合物及び $ZnGa_2O_4$ で表されるスピネル構造化合物の複数の結晶系を含むので、それらの結晶粒界において結晶の不整合により酸素欠損が発生し、ターゲット中にキャリアーが生成される。このキャリアーがターゲットの抵抗が下げ、スパッタリング時の異常放電が抑えられる。

[0036] 本発明のターゲットにおいて、 $ZnGa_2O_4$ で表されるスピネル構造化合物の平均粒径は好ましくは $10\mu m$ 以下であり、より好ましくは $5\mu m$ 以下である。

ZnGa_2O_4 で表されるスピネル構造化合物の平均粒径を $10\ \mu\text{m}$ 以下とすることにより、より確実に $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m は2~20の整数)で表される化合物の粒成長を抑制し、ターゲットの抗折強度を高くしてスパッタリング中のターゲットの割れを抑制することができる。

[0037] 上記 ZnGa_2O_4 で表されるスピネル構造化合物の平均粒径は、例えば走査型電子顕微鏡(SEM)の二次電子像を観察することにより評価することができる。

[0038] 上記第1及び第2の態様のスパッタリングターゲットは、好ましくはバルク抵抗が $5 \times 10^{-3}\ \Omega\text{cm}$ 未満であり、より好ましくは $2 \times 10^{-3}\ \Omega\text{cm}$ 未満である。バルク抵抗が $5 \times 10^{-3}\ \Omega\text{cm}$ 以上の場合、スパッタリング中に異常放電を誘発したり、異物(ノジュール)が発生したりする場合がある。

本発明のターゲットのバルク抵抗は、四探針法によって測定することができる。

[0039] 本発明のスパッタリングターゲットは好ましくは焼結体密度が $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である。

ターゲットの焼結体密度を $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上とすることにより、ターゲットの抗折強度を高くしてスパッタリング中のターゲットの割れを抑制することができる。一方、ターゲットの焼結体密度が $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 未満の場合、ターゲット表面が黒化したりして異常放電が発生したりする場合がある。

焼結体密度の高い焼結体を得るため、後述するターゲットの製造方法において、冷間静水水圧(CIP)等で成形したり、熱間静水圧(HIP)等により焼結すると好ましい。

[0040] 本発明のターゲットは、好ましくは表面粗さ(Ra)が $2\ \mu\text{m}$ 以下、及び平均抗折強度が 50MPa 以上であり、より好ましくは表面粗さ(Ra)が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下、及び平均抗折強度が 55MPa 以上である。

[0041] ターゲットの表面粗さ(Ra)を $2\ \mu\text{m}$ 以下とすることにより、ターゲットの平均抗折強度を 50MPa 以上に維持することができ、スパッタリング中のターゲットの割れを抑制することができる。

尚、上記表面粗さ(Ra)はAFM法により測定でき、平均抗折強度は、JIS R 1601に準じて測定することができる。

[0042] 本発明のターゲットは、好ましくはFe、Al、Si、Ni及びCuの含有量がそれぞれ10ppm(重量)以下である。

Fe、Al、Si、Ni及びCuは、本発明のターゲットにおける不純物であり、その含有量をそれぞれ10ppm(重量)以下とすることにより、このターゲットを成膜して得られる酸化物半導体膜の閾値電圧の変動を抑え、安定した作動状態が得られる。

上記不純物元素の含有量は、誘導結合プラズマ(ICP)発光分析法によって測定できる。

[0043] 尚、本発明のスパッタリングターゲットは、インジウム(In)、ガリウム(Ga)及び亜鉛(Zn)の酸化物のほかに、本発明の効果を損なわない範囲で、例えば正四価の金属元素を含有していてもよい。

本発明のスパッタリングターゲットを用いて得られる酸化物半導体膜は非晶質であり、正四価の金属元素が含まれていても、キャリア発生の効果(ドーピング効果)はなく、安定した半導体特性を示す。

[0044] ・スパッタリングターゲットの製造方法

上記第1及び第2の態様のスパッタリングターゲットは、例えば、酸化インジウム、酸化ガリウム及び酸化亜鉛を、微粉碎及び混合造粒して混合物を調製し、混合物を成形して成形体を作製し、成形体を酸素気流中又は酸素加圧状態で1250°C以上1450°C未満で加熱処理することにより製造できる。

[0045] 本発明のスパッタリングターゲットの原料は、酸化インジウム、酸化ガリウム及び酸化亜鉛であり、好ましくは

比表面積が6~10m²/gである酸化インジウム粉末、比表面積が5~10m²/gである酸化ガリウム粉末及び比表面積が2~4m²/gである酸化亜鉛粉末、又はメジアン径が1~2μmである酸化インジウム粉末、メジアン径が1~2μmである酸化ガリウム粉末及びメジアン径が0.8~1.6μmである酸化亜鉛粉末である。

[0046] 尚、上記各原料の純度は、通常2N(99質量%)以上、好ましくは3N(99.9質量%)以上、より好ましくは4N(99.99質量%)以上である。純度が2Nより低いとFe、Al、Si、Ni、Cu等の不純物が多く含まれることがあり、これら不純物が含まれていると、このターゲットを用いて作製した酸化物半導体膜の作動が安定しない等のおそれがある。

ある。

[0047] 上記原料の微粉碎には、通常の混合粉碎機を用いることができ、例えば湿式媒体攪拌ミルやビーズミル、又は超音波装置を用いて、均一に混合・粉碎することができる。

[0048] 各原料の混合比は、例えば重量比でIn:Ga:Zn=45:30:25(モル比でIn:Ga:Zn=1:1:1)、又は $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ZnO}=51:34:15$ (モル比で $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ZnO}=1:1:1$)となるように秤量する。

[0049] 各原料の混合比は、本発明のスパッタリングターゲットにおいて、 $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$ で表される原子比、 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$ で表される原子比及び $\text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$ で表される原子比が、例えば下記式を満たすように混合する。

$$0.2 < \text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) < 0.77$$

$$0.2 < \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) < 0.50$$

$$0.03 < \text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) < 0.50$$

[0050] 微粉碎及び混合造粒後の各原料は、例えば混合造粒後の各原料の比表面積を、混合造粒前の各原料の比表面積より $1.0\sim 2.5\text{m}^2/\text{g}$ 増加させるか、又は各原料の平均メジアン径を $0.6\sim 1.0\mu\text{m}$ となるように混合物を調製する。

各原料の比表面積の増加分が $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 未満、又は各原料の平均メジアン径が $0.6\mu\text{m}$ 未満とすると、微粉碎及び混合造粒時の際に粉碎機器等からの不純物混入量が増加するおそれがある。

[0051] 上記微粉碎及び混合造粒において、微粉碎及び混合造粒前の酸化インジウム及び酸化ガリウムの比表面積がほぼ同じであると、より効率的に微粉碎及び混合造粒ができるようになり、微粉碎及び混合造粒前の酸化インジウム及び酸化ガリウムの比表面積の差が $3\text{m}^2/\text{g}$ 以下であると好ましい。比表面積の差が上記範囲にない場合、効率的な微粉碎及び混合造粒ができず、得られる焼結体中に酸化ガリウム粒子が残る場合がある。

[0052] また、微粉碎及び混合造粒前の酸化インジウム及び酸化ガリウムのメジアン径がほぼ同じであると、より効率的に微粉碎及び混合造粒ができるようになり、微粉碎及び混合造粒前の酸化インジウム及び酸化ガリウムのメジアン径の差が $1\mu\text{m}$ 以下である

と好ましい。メジアン径の差がこの範囲にない場合、得られる焼結体中に酸化ガリウム粒子が残る場合がある。

[0053] 上記混合物を成形する成形処理としては、金型成形、鋳込み成形、射出成形等が挙げられるが、焼結体密度の高い焼結体を得るため、CIP(冷間静水圧)等で成形すると好ましい。

尚、成形処理に際しては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリワックス、オレイン酸等の成形助剤を用いてもよい。

[0054] 上記の方法で得られる成形体を焼成することで本発明のスパッタリングターゲット用焼結体を製造することができる。

焼成温度は1250°C以上1450°C未満であり、好ましくは1300°C以上1450°C未満である。また、焼成時間は、通常2~100時間であり、好ましくは4~40時間である。

焼成温度が1250°C未満では得られる焼結体の焼成体密度が向上しないおそれがある。一方、焼成温度が1450°C以上の場合、亜鉛が蒸散し焼結体の組成が変化する及び/又はターゲット中にボイド(空隙)が発生するおそれがある。

[0055] 上記焼成は、酸素気流中又は酸素加圧下で行うと好ましい。酸素雰囲気下で焼成することにより亜鉛の蒸散を抑えることができ、ボイド(空隙)のない焼結体を製造することができる。この焼結体には、 InGaZnO_4 及び ZnGa_2O_4 が生成しており、このことはX線回折法により確認できる。

[0056] 上記焼成後の焼結体を、所望の表面粗さに例えば研磨等することにより本発明のスパッタリングターゲットが製造できる。

例えば、上記焼結体を平面研削盤で研削して平均表面粗さ(Ra)を5 μ m以下、好ましくは2 μ m以下とし、さらにスパッタ面に鏡面加工を施して、平均表面粗さ(Ra)を1000オングストローム以下とすることができる。

[0057] 鏡面加工(研磨)は特に限定されず、機械的研磨、化学研磨、メカノケミカル研磨(機械的研磨と化学研磨の併用)等の既知の研磨技術を用いることができる。例えば、固定砥粒ポリッシャー(ポリッシュ液:水)で#2000以上にポリッシングしたり、又は遊離砥粒ラップ(研磨材:SiCペースト等)にてラッピング後、研磨材をダイヤモンドペーストに換えてラッピングすることが挙げられる。

[0058] 本発明のスパッタリングターゲットの製造方法において、得られたスパッタリングターゲットに対して洗浄処理をすると好ましい。

洗浄処理としては、エアブロー、流水洗浄等が挙げられる。例えばエアブローで洗浄処理(異物の除去)をする場合、ノズルの向い側から集塵機で吸気を行なうとより有効に除去できる。

[0059] 上記エアブロー及び流水洗浄等の洗浄処理後、さらに超音波洗浄等を行なうと好ましい。この超音波洗浄は周波数25~300KHzの間で多重発振させて行なう方法が有効である。例えば周波数25~300KHzの間で、25KHz刻みに12種類の周波数を多重発振させて超音波洗浄を行なうとよい。

得られたスパッタリングターゲットをバックングプレートへボンディングすることにより、スパッタ装置に装着して使用できる。

[0060] 本発明のスパッタリングターゲットの製造方法は、仮焼工程を全く必要とせず、高密度のスパッタリングターゲット用焼結体を得ることができる。また、還元工程を全く必要とせず、バルク抵抗が低い焼結体を得ることができる。また、本発明のスパッタリングターゲットは、上記仮焼工程及び還元工程を省略できるので、生産性の高いスパッタリングターゲットである。

[0061] 本発明のターゲットを使用して酸化物半導体膜を成膜できる。成膜の方法としては、RFマグネトロンスパッタリング法、DCマグネトロンスパッタリング法、エレクトロンビーム蒸着法、イオンプレーティング法等が使用できる。なかでもRFマグネトロンスパッタリング法が好適に使用される。ターゲットのバルク抵抗が $1\ \Omega\text{cm}$ を超える場合、RFマグネトロンスパッタリング法を採用すれば、異常放電なしに安定したスパッタリング状態が保たれる。尚、ターゲットのバルク抵抗が $10\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下である場合には、工業的に有利なDCマグネトロンスパッタリング法を採用することもできる。

これにより、異常放電なしに安定したスパッタリング状態が保たれ、工業的に連続して安定な成膜が可能となる。

[0062] 本発明のスパッタリングターゲットを用いて成膜した酸化物半導体膜は、スパッタリングターゲットが高密度を備えているので、ノジュールやパーティクルの発生が少なく、膜特性(膜質異常がなく、表面平滑性に優れる)という利点を有する。

[0063] [第2発明]

本発明のスパッタリングターゲットは、主に酸化インジウム、酸化ガリウム及び酸化亜鉛から製造されるIGZOスパッタリングターゲットであって、 InGaZnO_4 で表される化合物を主成分とし、正四価以上の金属元素を含むことを特徴とする。正四価以上の金属元素を添加したIGZOスパッタリングターゲットでは、ターゲット自体のバルク抵抗値を低減でき、また、DCスパッタリング時における異常放電の発生を抑えることができる。

さらに、ターゲットの製造工程において、ターゲットのバルク抵抗を下げるための還元工程を省略することが可能である。従って、生産性が高く製造コストを削減できる。

尚、 InGaZnO_4 で表される化合物(結晶)を主成分とするとは、X線回折分析において、 InGaZnO_4 以外の構造が確認されないか、又は確認されても InGaZnO_4 の強度に比べて小さい場合を意味する。

[0064] 本発明のスパッタリングターゲットにおいて、ターゲット中の全金属元素に対する正四価以上の金属元素の添加量(重量)は、100ppm～10000ppmであることが好ましい。添加量が100ppm未満では、正四価以上の金属元素を添加した効果が小さい場合があり、一方、10000ppmを超えると、酸化物薄膜の安定性に問題が生じたり、キャリア移動度が低下する場合がある。正四価以上の金属元素の添加量は、好ましくは200ppm～5000ppm、さらに好ましくは、500ppm～2000ppmである。

[0065] また、本発明のスパッタリングターゲットでは、ターゲットのバルク抵抗が $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 未満であることが好ましい。バルク抵抗が $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以上の場合、DCスパッタリングを長い時間続けたときに、異常放電によりスパークが発生しターゲットが割れたり、スパークによりターゲットから飛び出した粒子が成膜基板に付着することにより、得られる膜の酸化物半導体膜としての性能を低下させる場合がある。

尚、バルク抵抗は抵抗率計を使用し、四探針法により測定した値である。

[0066] 本発明のスパッタリングターゲットは、例えば、酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化亜鉛及び正四価以上の金属元素を含む材料の各粉体を混合し、この混合物を粉砕、焼結することにより製造できる。

正四価以上の金属元素を含む材料としては、例えば、金属単体や酸化物が使用で

きる。尚、正四価以上の金属元素としては、スズ、ジルコニウム、ゲルマニウム、セリウム、ニオブ、タンタル、モリブデン及びタングステンから1種又は複数種を適宜選択すればよい。

[0067] 原料粉体について、酸化インジウム粉の比表面積を $8\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ 、酸化ガリウム粉の比表面積を $5\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ 、酸化亜鉛粉の比表面積を $2\sim 4\text{m}^2/\text{g}$ とすることが好ましい。又は、酸化インジウム粉のメジアン径を $1\sim 2\mu\text{m}$ 、酸化ガリウム粉のメジアン径を $1\sim 2\mu\text{m}$ 、酸化亜鉛粉のメジアン径を $0.8\sim 1.6\mu\text{m}$ とすることが好ましい。

尚、酸化インジウム粉の比表面積と酸化ガリウム粉の比表面積が、ほぼ同じである粉末を使用することが好ましい。これにより、より効率的に粉碎混合できる。具体的には、比表面積の差を $3\text{m}^2/\text{g}$ 以下にすることが好ましい。比表面積が違いすぎると、効率的な粉碎混合が出来ず、焼結体中に酸化ガリウム粒子が残る場合がある。

[0068] 原料粉体において、酸化インジウム粉、酸化ガリウム粉及び酸化亜鉛粉の配合比(酸化インジウム粉:酸化ガリウム粉:酸化亜鉛粉)は、重量比で、ほぼ $45:30:25$ (モル比で $\text{In}:\text{Ga}:\text{Zn}=1:1:1$)や、ほぼ $51:34:15$ (モル比で $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ZnO}=1:1:1$)となるように秤量する。

正四価以上の金属元素を含む材料の配合量は、上述したとおり、ターゲット中の全金属元素に対して $100\text{ppm}\sim 10000\text{ppm}$ であることが好ましく、酸化インジウム粉、酸化ガリウム粉及び酸化亜鉛粉の使用量にあわせて適宜調整する。

尚、酸化インジウム粉、酸化ガリウム粉、酸化亜鉛粉及び正四価以上の金属元素を含む材料を含有する混合粉体を使用する限り、スパッタリングターゲットの特性を改善する他の成分を添加してもよい。

[0069] 混合粉体を、例えば、湿式媒体攪拌ミルを使用して混合粉碎する。このとき、粉碎後の比表面積が原料混合粉体の比表面積より $1.5\sim 2.5\text{m}^2/\text{g}$ 増加する程度か、又は粉碎後の平均メジアン径が $0.6\sim 1\mu\text{m}$ となる程度に粉碎することが好ましい。このように調整した原料粉体を使用することにより、仮焼工程を全く必要とせず、高密度のIGZOスパッタリングターゲット用焼結体を得ることができる。また、還元工程も不要となる。

尚、原料混合粉体の比表面積の増加分が $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 未満又は粉碎後の原料混合

粉の平均メジアン径が $1\ \mu\text{m}$ を超えると、焼結密度が十分に大きくなる場合がある。一方、原料混合粉体の比表面積の増加分が $3.0\text{m}^2/\text{g}$ を超える場合又は粉碎後の平均メジアン径が $0.6\ \mu\text{m}$ 未満にすると、粉碎時の粉碎器機等からのコンタミ(不純物混入量)が増加する場合がある。

[0070] ここで、各粉体の比表面積はBET法で測定した値である。各粉体の粒度分布のメジアン径は、粒度分布計で測定した値である。これらの値は、粉体を乾式粉碎法、湿式粉碎法等により粉碎することにより調整できる。

[0071] 粉碎工程後の原料をスプレードライヤー等で乾燥した後、成形する。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。

[0072] 次に、得られた成形物を焼結して焼結体を得る。焼結は、 $1500\sim 1600^\circ\text{C}$ で2～20時間焼結することが好ましい。これによって、焼結体密度 $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であるIGZOスパッタリングターゲット用焼結体を得ることができる。 1500°C 未満では、密度が向上せず、また、 1600°C を超えると亜鉛が蒸散し、焼結体の組成が変化したり、蒸散により焼結体中にボイド(空隙)が発生したりする場合がある。

また、焼結は酸素を流通することにより酸素雰囲気中で焼結するか、加圧下にて焼結するのがよい。これにより亜鉛の蒸散を抑えることができ、ボイド(空隙)にない焼結体が得られる。

このようにして製造した焼結体は、密度が $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上と高いため、使用時におけるノジュールやパーティクルの発生が少ないことから、膜特性に優れた酸化物半導体膜を作製することができる。

得られた焼結体中には、 InGaZnO_4 が主成分として生成している。これは、X線回折による結晶構造の同定により確認できる。

[0073] 得られた焼結体は、上記の第1発明と同様に研磨、洗浄等を施すことによりスパッタリングターゲットとなる。

[0074] ボンディング後のスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングを行うことにより、基板等の対象物に、In及びGa及びZnの酸化物を主成分とするIGZO酸化物半導体膜を形成することができる。

本発明のターゲットより得られる酸化物薄膜は非晶質膜であり、添加された正四価

以上の金属元素はドーピング効果(キャリアー発生の効果)を示さないことから、電子密度が低減された膜として十分に良いものとなる。そのため、酸化物半導体膜として利用した場合、安定性が高く、また、 V_{th} シフトが抑えられることから、半導体としての作動も安定したものになる。

[0075] [第3発明]

本発明のスパッタリングターゲットの製造方法では、酸化インジウム粉と、酸化ガリウム粉と、酸化亜鉛粉を含む混合粉体、又は酸化インジウム、酸化ガリウム及び酸化亜鉛を主成分とする粉体を原料とする。ここで、各原料には比表面積又は粒度分布のメジアン径が所定値のものを使用することが本発明の特徴の一つである。

また、上記の原料粉体を湿式媒体攪拌ミルにより混合粉碎して、比表面積又は粒度分布のメジアン径を調整する粉碎工程と、粉碎工程後の原料を成形し、酸素雰囲気中 $1250\sim 1450^{\circ}\text{C}$ で焼結する工程を含むことを特徴とする。

以下、比表面積を調整する製造方法(1)、及び粒度分布のメジアン径を調整する製造方法(2)について、それぞれ説明する。

[0076] (1)粉体の比表面積を調整する製造方法

この方法では、原料粉体に下記(a)～(c)の各粉体含む混合粉体を使用する。

(a)酸化インジウム粉の比表面積: $6\sim 10\text{m}^2/\text{g}$

(b)酸化ガリウム粉の比表面積: $5\sim 10\text{m}^2/\text{g}$

(c)酸化亜鉛粉の比表面積: $2\sim 4\text{m}^2/\text{g}$

尚、後述するように、(a)～(c)成分の他に第4の成分を添加してもよい。この際、上記3種の合計が原料全体の90重量%以上であることが好ましい。

また、原料である混合粉体の比表面積は $5\sim 8\text{m}^2/\text{g}$ とする。

各酸化物の比表面積を上記範囲とすることにより、混合粉碎の効率が高まる。

[0077] ここで、各粉体の比表面積はBET法で測定した値である。また、比表面積は、粉体を乾式粉碎法、湿式粉碎法等により粉碎することにより調整できる。

[0078] 本発明においては、酸化インジウムと酸化ガリウムの比表面積は、ほぼ同じであることが好ましい。これにより、より効率的に粉碎混合できるようになる。尚、各原料粉間の比表面積の差は $3\text{m}^2/\text{g}$ 以下にすることが好ましい。比表面積の差が大きいと効率

的な粉碎混合が出来ず、焼結体中に酸化ガリウム粉体が残る場合がある。

[0079] 酸化インジウムと酸化ガリウムの配合比については、用途等に応じて適宜調整することが出来る。ターゲットのバルク抵抗を小さくし、安定したスパッタを得るために、酸化インジウムと酸化ガリウムの配合比(モル比)は、両者を同量とするか又は酸化インジウムの方を酸化ガリウムより多くなるように配合することが好ましい。酸化ガリウムのモル比が酸化インジウムのモル比より大きい場合、過剰の酸化ガリウム結晶粒子がターゲット中に存在することがあるため、異常放電の原因になったりする場合がある。

酸化亜鉛の配合量は、酸化インジウム、酸化ガリウムの配合比(モル比)の合計した量と同量とするか、若しくは少なくするほうが良い。

[0080] 具体的に、酸化インジウム:酸化ガリウム:酸化亜鉛(重量比)は、ほぼ45:30:25(In:Ga:Zn=1:1:1、モル比)又は50:35:15(In_2O_3 : Ga_2O_3 :ZnO=1:1:1、モル比)となるように秤量することが好ましい。

[0081] 上記原料粉体を湿式媒体攪拌ミルにより混合、粉碎することにより、粉体の比表面積を原料混合粉の比表面積より $1.0\sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ 増加させる。このように調整することにより、仮焼工程を全く必要とせず、高密度のIGZOスパッタリングターゲット用焼結体を得ることができる。

粉碎後の比表面積の増加が $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 未満では焼結工程後の焼結体の密度が向上せず、一方、 $3.0\text{m}^2/\text{g}$ を超えると、粉碎時の粉碎器機等からの不純物(コンタミ)の混入量が増加する。粉碎後の比表面積の増加量は $1.5\sim 2.5\text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。

尚、粉碎処理前の原料混合粉体の比表面積とは、各酸化物粉を混合した状態で測定した比表面積を意味する。

[0082] 湿式媒体攪拌ミルは、市販されている装置、例えば、ビーズミル、ボールミル、ロールミル、遊星ミル、ジェットミル等を使用できる。

例えば、ビーズミルを使用した場合、粉碎媒体(ビーズ)はジルコニア、アルミナ、石英、チタニア、窒化珪素、ステンレス、ムライト、ガラスビーズ、SiC等が好ましく、その粒径は $0.1\sim 2\text{mm}$ 程度が好ましい。

粉体の比表面積を原料粉体の比表面積より $1.0\sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ 増加させるには、処

理時間、ビーズの種類、粒径等を適宜調整すればよい。これら条件は使用する装置により調整する必要がある。

[0083] 上述した粉碎工程後の原料をスプレードライヤー等で乾燥した後、成形する。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。

[0084] 次いで、得られた成形物を焼結して焼結体を得る。

焼結温度は1250～1450℃、好ましくは1350℃～1450℃に制御し、酸素を流通すること、若しくは酸素を加圧することにより酸素雰囲気中で焼結する。1250℃未満では、焼結体の密度が向上せず、また、1450℃を超えると亜鉛が蒸散し、焼結体の組成が変化したり、蒸散により焼結体中にボイド(空隙)が発生する場合がある。焼結時間は2～72時間であり、好ましくは20～48時間である。

酸素雰囲気中で焼結することにより亜鉛の蒸散を抑えることができ、ボイド(空隙)のない焼結体を得られる。これにより、焼結体の密度を $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上にすることができる。

また、還元工程を全く必要とせず、焼結体のバルク抵抗が $5\text{m}\Omega\text{cm}$ 未満の焼結体を得ることが出来る。バルク抵抗が $5\text{m}\Omega\text{cm}$ 以上では、スパッタリング中に異常放電を誘発したり、異物(ノジュール)が発生したりする場合がある。

[0085] (2) 粉体のメジアン径を調整する製造方法

この方法では、原料粉体に下記(a')～(c')の各粉体含む混合粉体を使用する。

(a') 酸化インジウム粉の粒度分布のメジアン径: $1\sim 2\mu\text{m}$

(b') 酸化ガリウム粉の粒度分布のメジアン径: $1\sim 2\mu\text{m}$

(c') 酸化亜鉛粉の粒度分布のメジアン径: $0.8\sim 1.6\mu\text{m}$

尚、(a)～(c)成分の他に第4の成分を添加してもよい。この際、上記3種の合計が原料全体の90重量%以上であることが好ましい。

また、原料である混合粉体の粒度分布のメジアン径は $1.0\sim 1.9\mu\text{m}$ とする。

各酸化物の比表面積を上記範囲とすることにより、混合粉碎の効率が高まる。

[0086] ここで、各粉体の粒度分布のメジアン径は、粒度分布計で測定した値である。また、メジアン径は乾式粉碎、湿式粉碎を施した後、分級することで調整できる。

[0087] 酸化インジウムと酸化ガリウムのメジアン径は、ほぼ同じ粉末を使用することが好ま

しい。これにより効率的に粉碎混合できるようになる。尚、各原料粉間のメジアン径の差は $1\mu\text{m}$ 以下にすることが好ましい。メジアン径の差が大きいと、効率的な粉碎混合が出来ず、焼結体中に酸化ガリウム粒子が残る場合がある。

[0088] 酸化インジウムと酸化ガリウムの配合比や粉碎工程については、上記(1)の場合と同様である。

粉碎工程により、粉碎後のメジアン径を $0.6\sim 1\mu\text{m}$ とする。尚、粉碎前後における原料のメジアン径の変化量は $0.1\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましい。このように調整した原料粉を使用することにより、仮焼工程を全く必要とせず、高密度のIGZOスパッタリングターゲット用焼結体を得ることができる。粉碎後のメジアン径が $1\mu\text{m}$ を超えると焼結体の密度は上がらず、一方、 $0.6\mu\text{m}$ 未満では、粉碎時の粉碎器機等からの不純物の混入量が増加する。

尚、粉碎後のメジアン径は、混合粉体全体のメジアン径を意味する。

[0089] 粉碎後の原料を成形、焼結し焼結体を製造するが、これらは上記(1)と同様に実施すればよい。

[0090] 上記(1)又は(2)で作製した焼結体は、上記の第1発明と同様に研磨、洗浄等を施すことによりスパッタリングターゲットとなる。

ボンディング後のスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングを行うことで、In、Ga及びZnの酸化物を主成分とする酸化物半導体膜を得ることができる。本発明の製造方法はスパッタリングターゲットの生産性が向上するだけでなく、得られるスパッタリングターゲットの密度を $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上と高くすることができる。従って、ノジュールやパーティクルの発生が少なく、膜特性に優れた酸化物半導体膜を得ることができる。尚、スパッタリングターゲットの密度の上限は組成にもよるが $6.8\text{g}/\text{cm}^3$ 程度である。

[0091] 尚、本発明においては、スパッタリングターゲットのバルク抵抗値をさらに下げるために、例えば、正四価の金属元素を焼結体に $200\sim 5000\text{ppm}$ (原子比)含有させても良い。具体的に、上述した酸化インジウム、酸化ガリウム及び酸化亜鉛の他に、 SnO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 GeO_2 、 TiO_2 、 HfO_2 等を配合してもよい。

このように、本発明の製造方法では酸化インジウム、酸化ガリウム及び酸化亜鉛を

主成分とする限り、原料粉体にスパッタリングターゲットの特性を改善する他の成分を添加してもよい。例えば、正三価のランタノイド系元素等を添加してもよい。

尚、得られる酸化物半導体膜は非晶質であり正四価の金属元素が添加されても、キャリア発生の効果(ドーピング効果)はなく、安定した半導体特性を示す。

[実施例]

[0092] 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のみであり、この例が本発明を制限するものではない。従って、本発明は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ものである。

[0093] [第1発明]

実施例及び比較例で作製したスパッタリングターゲットの特性の測定方法を以下に示す。

(1)密度

一定の大きさに切り出したターゲットの重量及び外形寸法より算出した。

(2)ターゲットのバルク抵抗

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。

(3)ターゲット中に存在する酸化物の構造

X線回折により得られたチャート进行分析することにより酸化物の構造を同定した。

(4)原料粉末の比表面積

BET法により測定した。

(5)原料粉末のメジアン径

粒度分布測定装置にて測定した。

(6)平均抗折強度

三点曲げ試験により求めた。

(7)スパッタリングターゲットのワイブル係数

メジアン・ランク法により、曲げ強度に対する累積破壊確率、単一モードによるワイブルプロットを求め、破壊確率のばらつきを示すワイブル係数(m値)を求めた。尚、ワイブル係数は線形回帰直線を求めることによりm値を得た。

[0094] 実施例1

比表面積が $6\text{m}^2/\text{g}$ である純度99.99%の酸化インジウム粉末、比表面積が $6\text{m}^2/\text{g}$ である純度99.99%の酸化ガリウム粉末及び比表面積が $3\text{m}^2/\text{g}$ である純度99.99%の酸化亜鉛粉末を重量比で $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ZnO}=45:30:25$ 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砕した。尚、湿式媒体攪拌ミルの媒体には $1\text{mm}\phi$ のジルコニアビーズを使用した。

[0095] そして、各原料の混合粉砕後の比表面積を粉砕前の比表面積より $2\text{m}^2/\text{g}$ 増加させた後、スプレードライヤーで乾燥させた。得られた混合粉末を金型に充填しコールドプレス機にて加圧成形し成形体を作製した。

得られた成形体を、酸素を流通させながら酸素雰囲気中 1400°C の高温で4時間焼結した。これによって、仮焼工程を行うことなく焼結体密度 $6.06\text{g}/\text{cm}^3$ であるIGZOスパッタリングターゲット用焼結体(スパッタリングターゲット)を得た。X線回折により焼結体中には、 ZnGa_2O_4 、 InGaZnO_4 の結晶が存在することが確認された。X線回折のチャートを図1に示す。

また、この焼結体のバルク抵抗は、 $4.2\text{m}\Omega\text{cm}$ であった。

この焼結体をICP分析により不純物を測定したところ、Fe、Al、Si、Ni及びCuの含有量は、それぞれ10ppm未満であった。

[0096] 実施例2

メジアン径が $1.5\mu\text{m}$ である酸化インジウム粉末、メジアン径が $2.0\mu\text{m}$ である酸化ガリウム粉末及びメジアン径が $1.0\mu\text{m}$ である酸化亜鉛粉末を重量比でほぼ $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ZnO}=55:25:20$ 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砕した。尚、湿式媒体攪拌ミルの媒体には $1\text{mm}\phi$ のジルコニアビーズを使用した。

[0097] そして混合粉砕後の各原料の平均メジアン径を $0.8\mu\text{m}$ とした後、スプレードライヤーで乾燥させた。得られた混合粉末を金型に充填しコールドプレス機にて加圧成形し成形体を作製した。

得られた成形体を酸素を流通させながら酸素雰囲気中 1400°C の高温で4時間焼結した。これによって、仮焼工程を行うことなく焼結体密度 $6.14\text{g}/\text{cm}^3$ であるIGZOスパッタリングターゲット用焼結体を得た。X線回折により焼結体中には、 ZnGa_2O_4 、 InGaZnO_4 、及び $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$ の結晶が存在することが確認された。X線回折のチ

ャートを図2に示す。

また、この焼結体のバルク抵抗は、3.8mΩcmであった。

[0098] 実施例3

メジアン径が1.5μmである酸化インジウム粉末、メジアン径が2.0μmである酸化ガリウム粉末及びメジアン径が1.0μmである酸化亜鉛粉末を重量比でほぼ In_2O_3 : Ga_2O_3 : ZnO = 35:25:40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砕した。尚、湿式媒体攪拌ミルの媒体には1mmφのジルコニアビーズを使用した。

[0099] そして混合粉砕後の各原料の平均メジアン径を0.8μmとした後、スプレードライヤーで乾燥させた。得られた混合粉末を金型に充填しコールドプレス機にて加圧成形し成形体を作製した。

得られた成形体を、酸素を流通させながら酸素雰囲気中1400°Cの高温で4時間焼結した。これによって、仮焼工程を行うことなく焼結体密度6.02g/cm³であるIGZOスパッタリングターゲット用焼結体を得た。X線回折により焼結体中には、 ZnGa_2O_4 及び InGaZnO_4 の結晶が存在することが確認された。X線回折のチャートを図3に示す。

また、この焼結体のバルク抵抗は、4.9mΩcmであった。

[0100] 比較例1

メジアン径が1.5μmである酸化インジウム粉末、メジアン径が2.0μmである酸化ガリウム粉末及びメジアン径が1.0μmである酸化亜鉛粉末を重量比でほぼ In_2O_3 : Ga_2O_3 : ZnO = 34:46:20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砕した。尚、湿式媒体攪拌ミルの媒体には1mmφのジルコニアビーズを使用した。

[0101] そして混合粉砕後の各原料の平均メジアン径を0.8μmとした後、スプレードライヤーで乾燥させた。得られた混合粉末を金型に充填しコールドプレス機にて加圧成形し成形体を作製した。

得られた成形体を酸素を流通させながら酸素雰囲気中1200°Cの温度で4時間焼結した。これによって、焼結体密度5.85g/cm³であるIGZOスパッタリングターゲット用焼結体を得た。X線回折により焼結体中には、 ZnGa_2O_4 の結晶は存在するが、 InGaO_3 (ZnO) は生成していないことが確認された。X線回折のチャートを図4に示

す。この焼結体のバルク抵抗は、450mΩcmであった。

[0102] 実施例4及び5

次に、実施例1で製造したIGZOスパッタリングターゲット用焼結体を精密研磨(実施例4:ポリッシングにより精密研磨、実施例5:長手方向へ平面研削)し、スパッタリングターゲットを製造した。製造したスパッタリングターゲットの組織を走査型電子顕微鏡(SEM)の二次電子像を観察することによりターゲット表面の分析を行った。この結果、実施例4及び実施例5のターゲット中の $ZnGa_2O_4$ 結晶の平均粒径は共に4.4μmであった。また、表面粗さ計により、表面粗さを測定したところ、実施例4のターゲットの表面粗さRaは、0.5μmであり、実施例5のターゲットの表面粗さRaは、1.8μmであった。

[0103] 比較例2

比較例1で製造したIGZOスパッタリングターゲット用焼結体を精密研磨(長手方向へ平面研削)し、スパッタリングターゲットを製造した。製造したスパッタリングターゲットの組織を走査型電子顕微鏡(SEM)の二次電子像を観察することによりターゲット表面の分析を行った。この結果、ターゲット中の $ZnGa_2O_4$ 結晶の平均粒径は14μmであった。また、表面粗さ計により、ターゲットの表面粗さを測定したところ、表面粗さRaは、3.5μmであった。

[0104] 次に、実施例4, 5及び比較例2のスパッタリングターゲットについて、それぞれワイブル係数及び平均抗折強度を評価した。結果を表1に示す。

[0105] [表1]

	研削条件	表面粗さ Ra [μm]	ワイブル係数 [-]	平均抗折強度 [MPa]
実施例 4	ポリッシング	0.5	10.4	58
実施例 5	長手方向へ 平面研削	1.8	10.2	54
比較例 2	長手方向へ 平面研削	3.5	9.1	46

[0106] ワイブル係数は、その値が大きいほど、非破壊応力の最大値にバラツキが見られなくなることを意味している。表1より、本発明のスパッタリングターゲットはバラツキが少なく、安定した材料であることが確認できた。

[0107] また、平面研削後の表面粗さは、通常、結晶粒径に対応する。粒径が不均一な場合には、Raはより大きくなり、それに応じて抗折強度が低下する。

表1より、本発明のスパッタリングターゲットの結晶粒径は微細かつ表面粗さが小さいので、優れた品質を有することが確認された。

[0108] 実施例6

実施例4のターゲット(4インチφ、厚み5mm)をバックングプレートにボンディングし、DCスパッタ成膜装置に装着した。0.3PaのAr雰囲気下で、100Wにて100時間連続スパッタを行い、表面に発生するノジュールを計測した。その結果、表面にノジュールの発生は認められなかった。

[0109] 比較例3

比較例2のターゲット(4インチφ、厚み5mm)をバックングプレートにボンディングし、DCスパッタ成膜装置に装着した。0.3PaのAr雰囲気下で、100Wにて100時間連続スパッタを行い、表面に発生するノジュールを計測した。その結果、ターゲット表面のほぼ半分にノジュールの発生が認められた。

[0110] 実施例7

出発原料に、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化ゲルマニウム、酸化セリウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化モリブデン、又は酸化タングステン(正四価以上の金属元素酸化物)を添加したほかは実施例1と同様にして焼結体を製造し、焼結体のバルク抵抗を測定した。正四価以上の金属元素の添加量と焼結体のバルク抵抗の関係を図5に示す。また、正四価以上の金属元素としてスズを用い、スズを[スズ元素/全金属元素 : 原子比]=0.001となるように添加して得られたIGZOスパッタリングターゲット用焼結体のX線回折チャートを図6に示す。

図5から分かるように、正四価以上の金属元素の添加することにより、バルク抵抗は低減している。

[0111] [第2発明]

実施例8

原料粉として比表面積が $6\text{m}^2/\text{g}$ である酸化インジウム粉と比表面積が $6\text{m}^2/\text{g}$ である酸化ガリウム粉と比表面積が $3\text{m}^2/\text{g}$ である酸化亜鉛粉を重量比で45:30:25となるように秤量し、さらに、正四価の金属元素として SnO_2 を、全金属元素に対するSn元素の含有率 $[\text{Sn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}+\text{Sn}):\text{重量比}]$ が600ppmになるように添加した。

原料の混合粉を湿式媒体攪拌ミルにて混合粉碎した。媒体には1mmφのジルコニアビーズを使用した。粉碎後の比表面積を原料混合粉の比表面積より $2\text{m}^2/\text{g}$ 増加させた後、スプレードライヤーで乾燥させた。

粉碎後の混合粉を金型に充填し、コールドプレス機にて加圧成形した。さらに、酸素を流通させながら酸素雰囲気中 1550°C で8時間焼結した。これによって、仮焼工程を行うことなく焼結体密度 $6.12\text{g}/\text{cm}^3$ であるIGZOスパッタリングターゲット用焼結体を得た。

尚、焼結体の密度は、一定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。

[0112] この焼結体を、X線回折により分析した。図7は焼結体のX線回折チャートである。この図から、焼結体中には InGaZnO_4 の結晶が存在することが確認できた。また、 InGaZnO_4 以外の金属酸化物のピークが観察されないことから、 InGaZnO_4 を主成分とする焼結体を得られたことが確認できた。

この焼結体のバルク抵抗を、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結果、 $0.95 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であった。

[0113] 比較例4

正四価以上の金属元素を含む金属酸化物(酸化スズ)を添加しなかった他は、実施例8と同様にして焼結体を製造した。

その結果、この焼結体の密度は $5.98\text{g}/\text{cm}^3$ であった。また、X線回折による分析の結果、 InGaZnO_4 の結晶が存在すること、及び InGaZnO_4 以外の金属酸化物のピークが観察されないことから、 InGaZnO_4 を主成分とする焼結体を得られたことが確認できた。

この焼結体のバルク抵抗は、 $0.018 \Omega \text{cm}$ であった。

[0114] 図8は、スズ元素の添加量と焼結体のバルク抵抗との関係を示すグラフである。酸化スズ粉の添加量を500ppm、800ppm、1000ppmとした他は、実施例8と同様にして製造した焼結体と、比較例4(スズ元素の添加量が0ppm)について、バルク抵抗を図示した。図8より明らかなように、正四価の金属元素であるスズ元素を添加することにより、焼結体のバルク抵抗を低減できる。

[0115] 実施例9-15

正四価以上の金属元素を含む金属酸化物として、酸化スズに代えて表2に示す酸化物を所定量使用した他は、実施例8と同様にして焼結体を製造した。焼結体のバルク抵抗値を表2に示す。

[0116] [表2]

	金属酸化物	添加量 (重量 ppm)	バルク抵抗 (Ωcm)
実施例 9	酸化ジルコニウム	1010	0.94×10^{-3}
実施例 10	酸化ゲルマニウム	1020	0.89×10^{-3}
実施例 11	酸化セリウム	2000	0.92×10^{-3}
実施例 12	酸化ニオブ	5000	0.95×10^{-3}
実施例 13	酸化タンタル	10000	0.96×10^{-3}
実施例 14	酸化モリブデン	1500	0.92×10^{-3}
実施例 15	酸化タングステン	1020	0.91×10^{-3}

[0117] 図9は、実施例9-15の結果について、正四価以上の金属元素の添加量と焼結体のバルク抵抗との関係を示すグラフである。図9より明らかなように、正四価以上の金属元素を添加することで、焼結体のバルク抵抗は低減される。

[0118] [第3発明]

実施例16

原料である混合粉体として、下記の酸化物粉を使用、秤量した。尚、比表面積はBET法で測定した。

(a) 酸化インジウム粉: 45重量%、比表面積 $6\text{m}^2/\text{g}$

(b) 酸化ガリウム粉 : 30重量%、比表面積 $6\text{m}^2/\text{g}$

(c) 酸化亜鉛粉 : 25重量%、比表面積 $3\text{m}^2/\text{g}$

(a)～(c)からなる混合粉体全体の比表面積は $5.3\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0119] 上記の混合粉体を、湿式媒体攪拌ミルを使用して混合粉砕した。粉砕媒体として 1mm ϕ のジルコニアビーズを使用した。粉砕処理中、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の比表面積より $2\text{m}^2/\text{g}$ 増加させた。

粉砕後、スプレードライヤーで乾燥させて得た混合粉を金型(150mm ϕ 20mm 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 1400°C で40時間焼結して、焼結体を製造した。

[0120] 製造した焼結体の密度を、一定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結果、 $6.15\text{g}/\text{cm}^3$ であった。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IGZO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。

尚、X線回折により得られたチャートを分析した結果、焼結体中には、 InGaZnO_4 、及び Ga_2ZnO_4 の結晶が存在することを確認した。

また、この焼結体のバルク抵抗を、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結果、 $4.2\text{m}\Omega\text{cm}$ であった。

[0121] 実施例17

原料である混合粉体として、下記の酸化物粉を使用、秤量した。尚、メジアン径は粒度分布計で測定した。

(a') 酸化インジウム粉: 50重量%、メジアン径 $1.5\mu\text{m}$

(b') 酸化ガリウム粉 : 35重量%、メジアン径 $2.0\mu\text{m}$

(c') 酸化亜鉛粉 : 15重量%、メジアン径 $1.0\mu\text{m}$

(a')～(c')からなる混合粉体の平均メジアン径は $1.6\mu\text{m}$ であった。

[0122] 上記の混合粉体を、実施例16と同様に湿式媒体攪拌ミルを使用して混合粉砕した。粉砕処理中、混合粉体のメジアン径を確認しながら、メジアン径を $0.9\mu\text{m}$ とした。

以後、実施例16と同様にして、混合粉体を成形、焼結体を製造し、評価した。

その結果、焼結体の密度は $6.05\text{g}/\text{cm}^3$ であり、仮焼工程を行うことなく、焼結体の密度が高いIGZO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、焼結体中には、 InGaZnO_4 、 Ga_2ZnO_4 の結晶が存在することを確認した。

また、焼結体のバルク抵抗は3.8mΩcmであった。

[0123] 比較例5

原料である混合粉体として、下記の酸化物粉を使用、秤量した。

(a)酸化インジウム粉:45重量%、比表面積 $9\text{m}^2/\text{g}$

(b)酸化ガリウム粉 :30重量%、比表面積 $4\text{m}^2/\text{g}$

(c)酸化亜鉛粉 :25重量%、比表面積 $3\text{m}^2/\text{g}$

(a)～(c)からなる混合粉体全体の比表面積は $6\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0124] 上記の混合粉体を、実施例16と同様に湿式媒体攪拌ミルを使用して混合粉砕した。粉砕処理中、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の比表面積より $1.4\text{m}^2/\text{g}$ 増加させた。

以後、焼結条件を大気中 1400°C で40時間とした他は、実施例16と同様にして、混合粉体を成形、焼結体を製造し、評価した。

その結果、焼結体の密度は $5.76\text{g}/\text{cm}^3$ であり、低密度の焼結体しか得られなかった。

また、還元工程がないため焼結体のバルク抵抗は $140\text{m}\Omega\text{cm}$ であった。

尚、焼結体中には酸化ガリウムと思われる結晶が存在していた。

[0125] 比較例6

原料である混合粉体として、下記の酸化物粉を使用、秤量した。

(a')酸化インジウム粉:50重量%、メジアン径 $2.5\mu\text{m}$

(b')酸化ガリウム粉 :35重量%、メジアン径 $2.5\mu\text{m}$

(c')酸化亜鉛粉 :15重量%、メジアン径 $2.0\mu\text{m}$

(a')～(c')からなる混合粉体の平均メジアン径は $2.4\mu\text{m}$ であった。

[0126] 上記の混合粉体を、実施例16と同様に湿式媒体攪拌ミルを使用して混合粉砕した。粉砕処理中、混合粉体のメジアン径を確認しながら、メジアン径を $2.1\mu\text{m}$ とした。

以後、焼結条件を大気中 1400°C で10時間とした他は、実施例16と同様にして、混合粉体を成形、焼結体を製造し、評価した。

その結果、焼結体の密度は $5.85\text{g}/\text{cm}^3$ であり、低密度の焼結体しか得られなかった。

また、還元工程がないため焼結体のバルク抵抗は160mΩ cmであった。

尚、焼結体中には酸化ガリウムと思われる結晶が存在していた。

[0127] 比較例7

比較例5において、仮焼き工程を実施した。具体的に、比較例5と同じ混合粉体を1200°Cで10時間仮焼した。仮焼粉の比表面積は2m²/gであった。

この仮焼粉を湿式媒体攪拌ミルで粉砕し、比表面積を仮焼粉の比表面積より2m²/g増加させた。その後、実施例16と同様にして乾燥、加圧成形した。その後、酸素雰囲気中1450°Cで4時間焼結して焼結体を製造した。

[0128] この焼結体の密度は5.83g/cm³であった。比較例5と比べると密度を高めることができたものの、仮焼工程を行わない実施例16、17の結果よりも劣っていた。また、仮焼工程を含む分、焼結体の生産性を損なうものであった。

この焼結体を窒素気流下で500°Cにて還元処理を5時間行った。その結果、焼結体のバルク抵抗は23mΩ cmであった。

[0129] 比較例8

比較例6と同じ混合粉体を1200°Cで10時間仮焼した。仮焼粉の比表面積は2m²/gであった。

この仮焼粉を湿式媒体攪拌ミルで粉砕し、比表面積を仮焼粉の比表面積より2m²/g増加させた。その後、実施例16と同様にして乾燥、加圧成形した。その後、酸素雰囲気中1450°Cで40時間焼結して焼結体を製造した。

[0130] この焼結体の密度は5.94g/cm³であった。比較例6と比べると密度を高めることができたものの、仮焼工程を行わない実施例16、17の結果よりも劣っていた。また、仮焼工程を含む分、焼結体の生産性を損なうものであった。

この焼結体を窒素気流下で500°Cにて還元処理を5時間行った。その結果、焼結体のバルク抵抗は23mΩ cmであった。

産業上の利用可能性

[0131] 本発明のターゲットは、液晶表示装置(LCD)用透明導電膜、エレクトロルミネッセンス(EL)表示素子用透明導電膜、太陽電池用透明導電膜等、種々の用途の透明導電膜、酸化物半導体膜をスパッタリング法により得るためのターゲットとして好適で

ある。例えば、有機EL素子の電極や、半透過・半反射LCD用の透明導電膜、液晶駆動用酸化物半導体膜、有機EL素子駆動用酸化物半導体膜を得ることができる。また、液晶表示装置、薄膜エレクトロルミネッセンス表示装置、電気泳動方式表示装置、粉末移動方式表示装置等のスイッチング素子や駆動回路素子等の酸化物半導体膜の原料として好適である。

本発明のスパッタリングターゲットの製造方法は、仮焼工程や還元工程がふようであるため、ターゲットの生産性を向上できる優れた製造方法である。

請求の範囲

- [1] インジウム(In)、ガリウム(Ga)及び亜鉛(Zn)の酸化物を含有するスパッタリングターゲットであって、
 ZnGa_2O_4 で表される化合物及び InGaZnO_4 で表される化合物を含むスパッタリングターゲット。
- [2] $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (mは1～20の整数)で表されるホモロガス構造化合物及び ZnGa_2O_4 で表されるスピネル構造化合物を含む請求項1に記載のスパッタリングターゲット。
- [3] $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$ で表される原子比、 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$ で表される原子比及び $\text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$ で表される原子比が下記式を満たす請求項1又は2に記載のスパッタリングターゲット。

$$0.2 < \text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) < 0.77$$

$$0.2 < \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) < 0.50$$

$$0.03 < \text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) < 0.50$$
- [4] $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$ で表される原子比及び $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$ で表される原子比が下記式を満たす請求項1～3のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

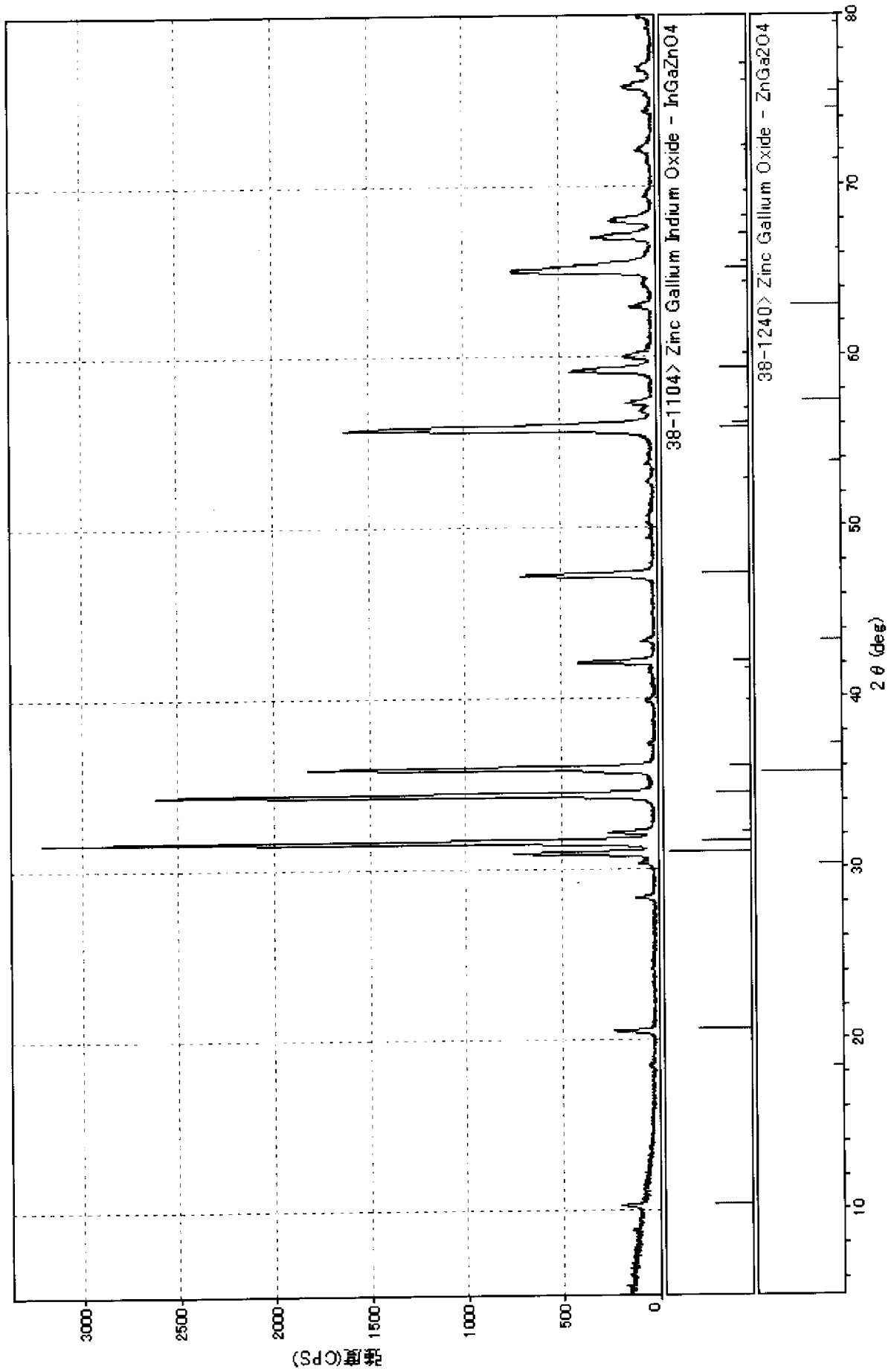
$$\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) > \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$$
- [5] 正四価以上の金属元素を含み、
 全金属元素に対する前記正四価以上の金属元素の含有量が[正四価以上の金属元素/全金属元素 : 原子比]=0.0001～0.2である請求項1～4のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。
- [6] 前記正四価以上の金属元素がスズ、ジルコニウム、ゲルマニウム、セリウム、ニオブ、タンタル、モリブデン及びタングステンから選ばれる1種以上の元素である請求項5に記載のスパッタリングターゲット。
- [7] バルク抵抗が $5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 未満である請求項1～6のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。
- [8] 前記 ZnGa_2O_4 で表されるスピネル構造化合物の平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下である請求項2に記載のスパッタリングターゲット。

- [9] 焼結体密度が $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である請求項1～8のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。
- [10] 表面粗さ(Ra)が $2\mu\text{m}$ 以下、及び平均抗折強度が 50MPa 以上である請求項1～9いずれかに記載のスパッタリングターゲット。
- [11] Fe、Al、Si、Ni及びCuの含有量がそれぞれ 10ppm (重量)以下である請求項1～10のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。
- [12] 酸化インジウム、酸化ガリウム及び酸化亜鉛を微粉碎及び混合造粒して混合物を調製し、
前記混合物を成形して成形体を作製し、
前記成形体を酸素気流中又は酸素加圧状態で 1250°C 以上 1450°C 未満で焼成する、
請求項1～11のいずれかに記載のスパッタリングターゲットの製造方法。
- [13] 請求項1～12のいずれかに記載のスパッタリングターゲットをスパッタリングして成膜して得られる酸化物半導体膜。
- [14] InGaZnO_4 で表される化合物を主成分とし、正四価以上の金属元素を含むことを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [15] 前記正四価以上の金属元素の含有量が、スパッタリングターゲット中の全金属元素に対して 100ppm ～ 10000ppm であることを特徴とする請求項14記載のスパッタリングターゲット。
- [16] 前記正四価以上の金属元素の含有量が、スパッタリングターゲット中の全金属元素に対して 200ppm ～ 5000ppm であることを特徴とする請求項14記載のスパッタリングターゲット。
- [17] 前記正四価以上の金属元素の含有量が、スパッタリングターゲット中の全金属元素に対して 500ppm ～ 2000ppm であることを特徴とする請求項14記載のスパッタリングターゲット。
- [18] バルク抵抗が、 $1 \times 10^{-3}\Omega\text{cm}$ 未満であることを特徴とする請求項14～17のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。
- [19] 前記正四価以上の金属元素が、スズ、ジルコニウム、ゲルマニウム、セリウム、ニオ

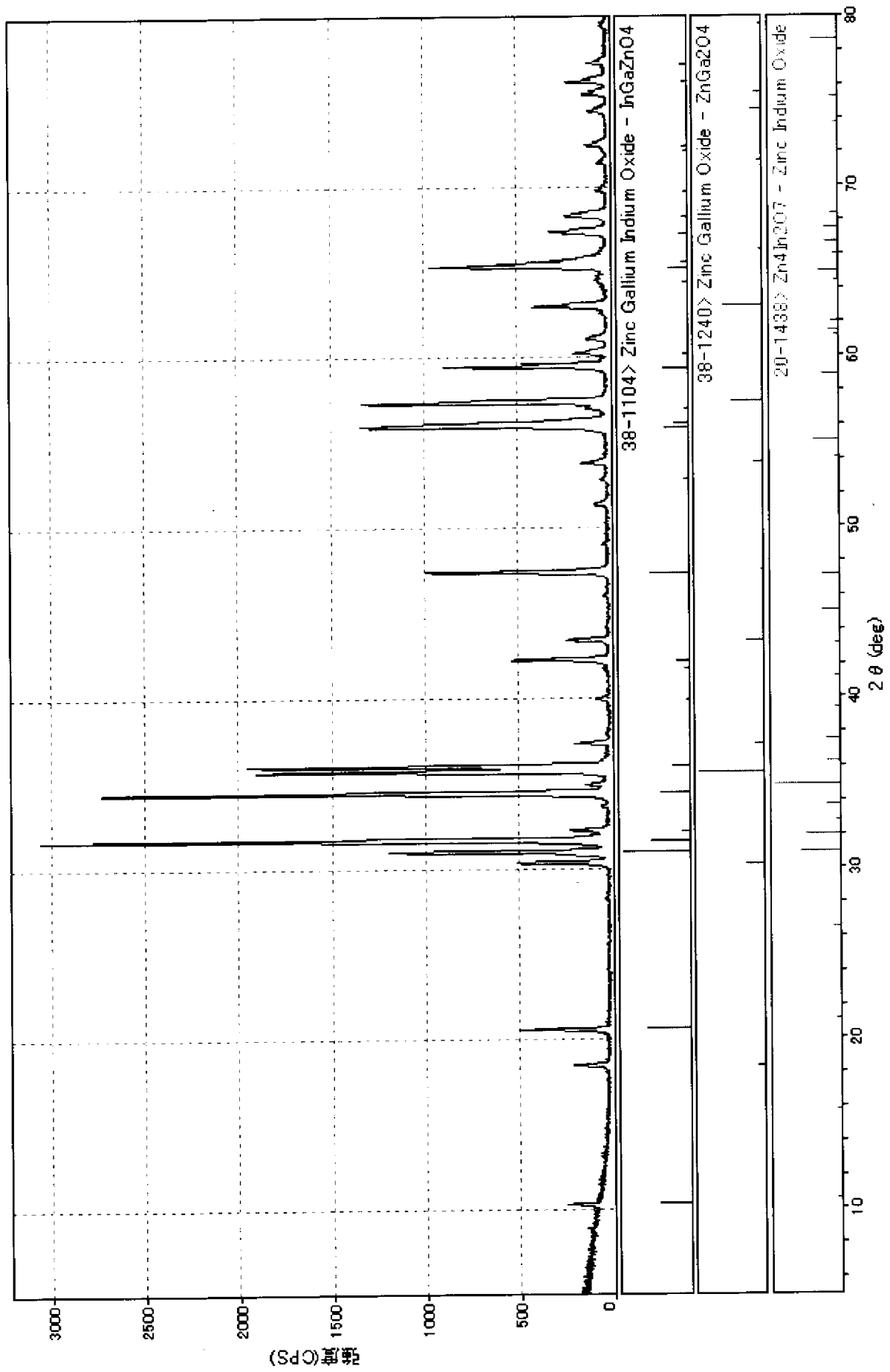
ブ、タンタル、モリブデン及びタングステンからなる群より選択される1種以上の元素であることを特徴とする請求項14～18のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

- [20] 比表面積が $6\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ である酸化インジウム粉と、比表面積が $5\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ である酸化ガリウム粉と、比表面積が $2\sim 4\text{m}^2/\text{g}$ である酸化亜鉛粉を含み、粉体全体の比表面積が $5\sim 8\text{m}^2/\text{g}$ である混合粉体を原料とし、前記原料を湿式媒体攪拌ミルにより混合粉碎し、比表面積を混合粉体全体の比表面積より $1.0\sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ 増加させる工程と、前記工程後の原料を成形し、酸素雰囲気中 $1250\sim 1450^\circ\text{C}$ で焼結する工程を含む、スパッタリングターゲットの製造方法。
- [21] 粒度分布のメジアン径が $1\sim 2\mu\text{m}$ である酸化インジウム粉と、メジアン径が $1\sim 2\mu\text{m}$ である酸化ガリウム粉と、メジアン径が $0.8\sim 1.6\mu\text{m}$ である酸化亜鉛粉を含み、粉体全体のメジアン径が $1.0\sim 1.9\mu\text{m}$ である混合粉体を原料とし、前記原料を湿式媒体攪拌ミルにより混合粉碎し、原料のメジアン径を $0.6\sim 1\mu\text{m}$ とする工程と、前記工程後の原料を成形し、酸素雰囲気中 $1250\sim 1450^\circ\text{C}$ で焼結する工程を含む、スパッタリングターゲットの製造方法。
- [22] 仮焼をせずに前記焼結を行う請求項20又は21に記載のスパッタリングターゲットの製造方法。
- [23] 前記焼結する工程で得られる焼結体の密度が $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である請求項20～22のいずれかに記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

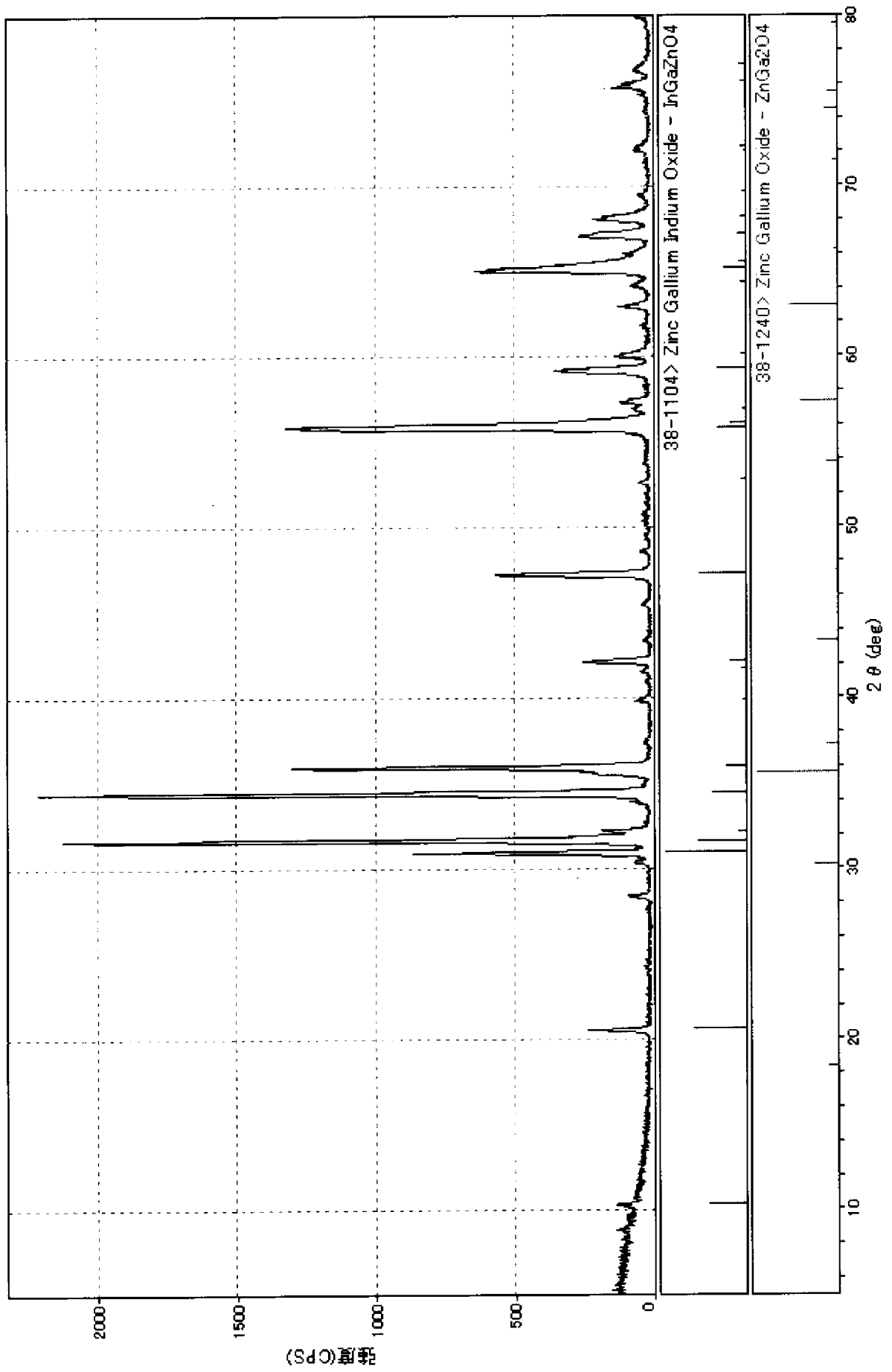
[図1]



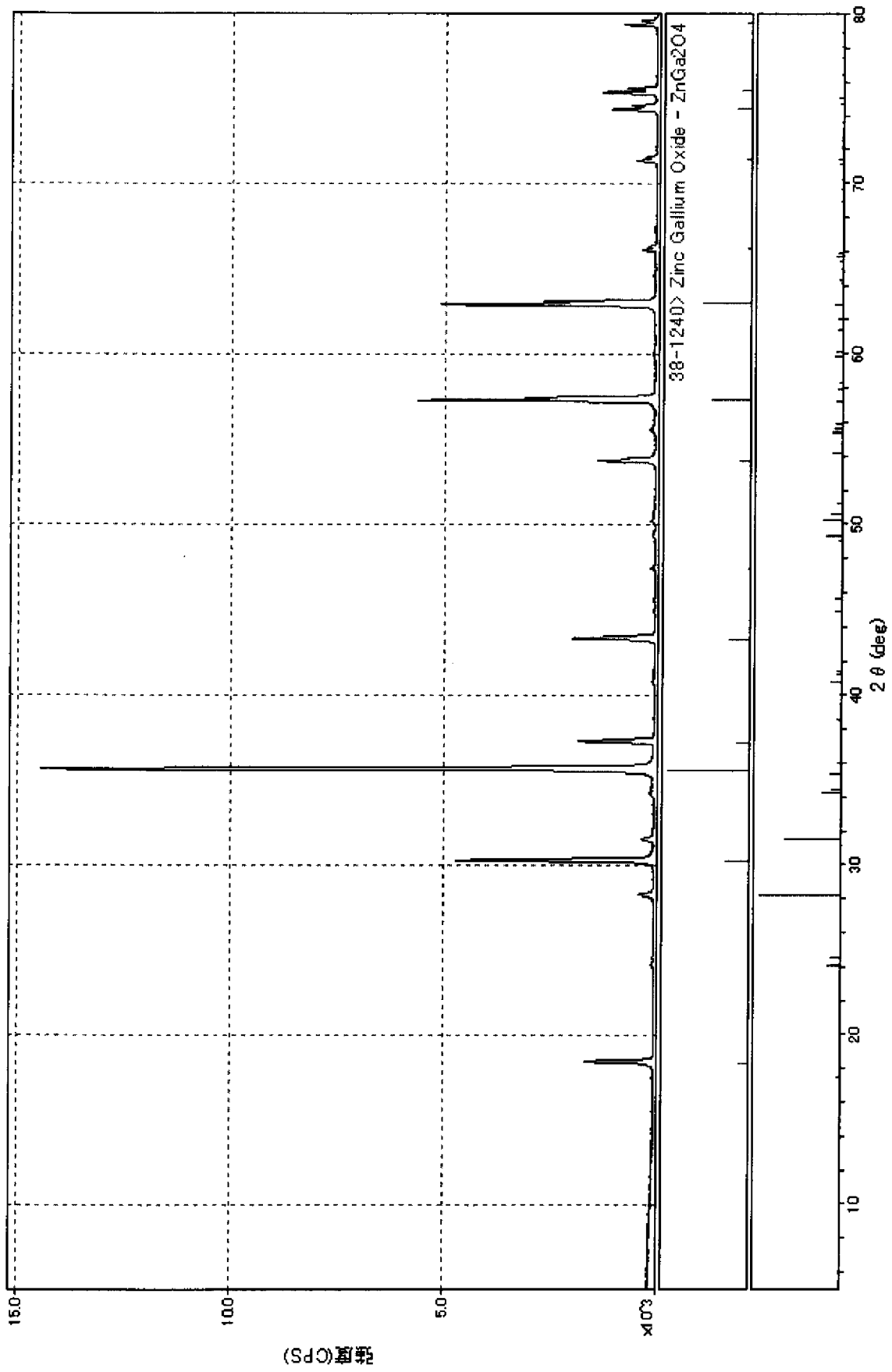
[図2]



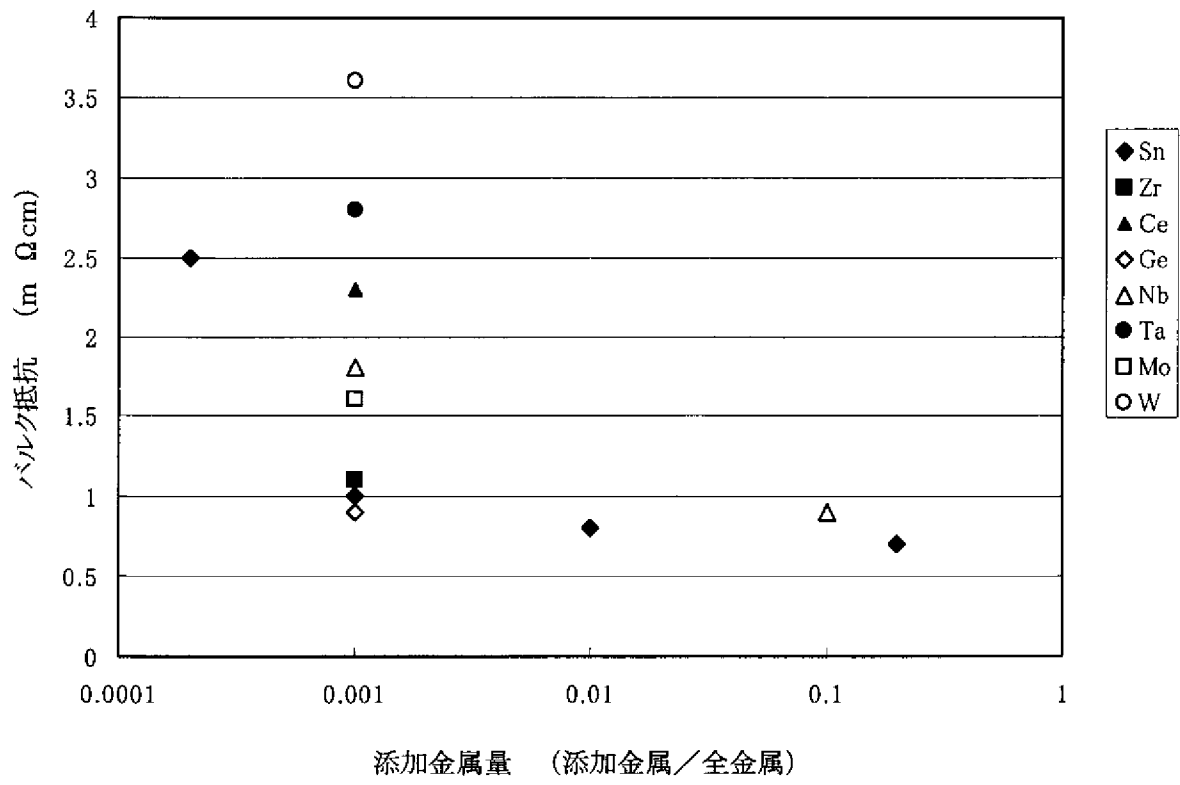
[図3]



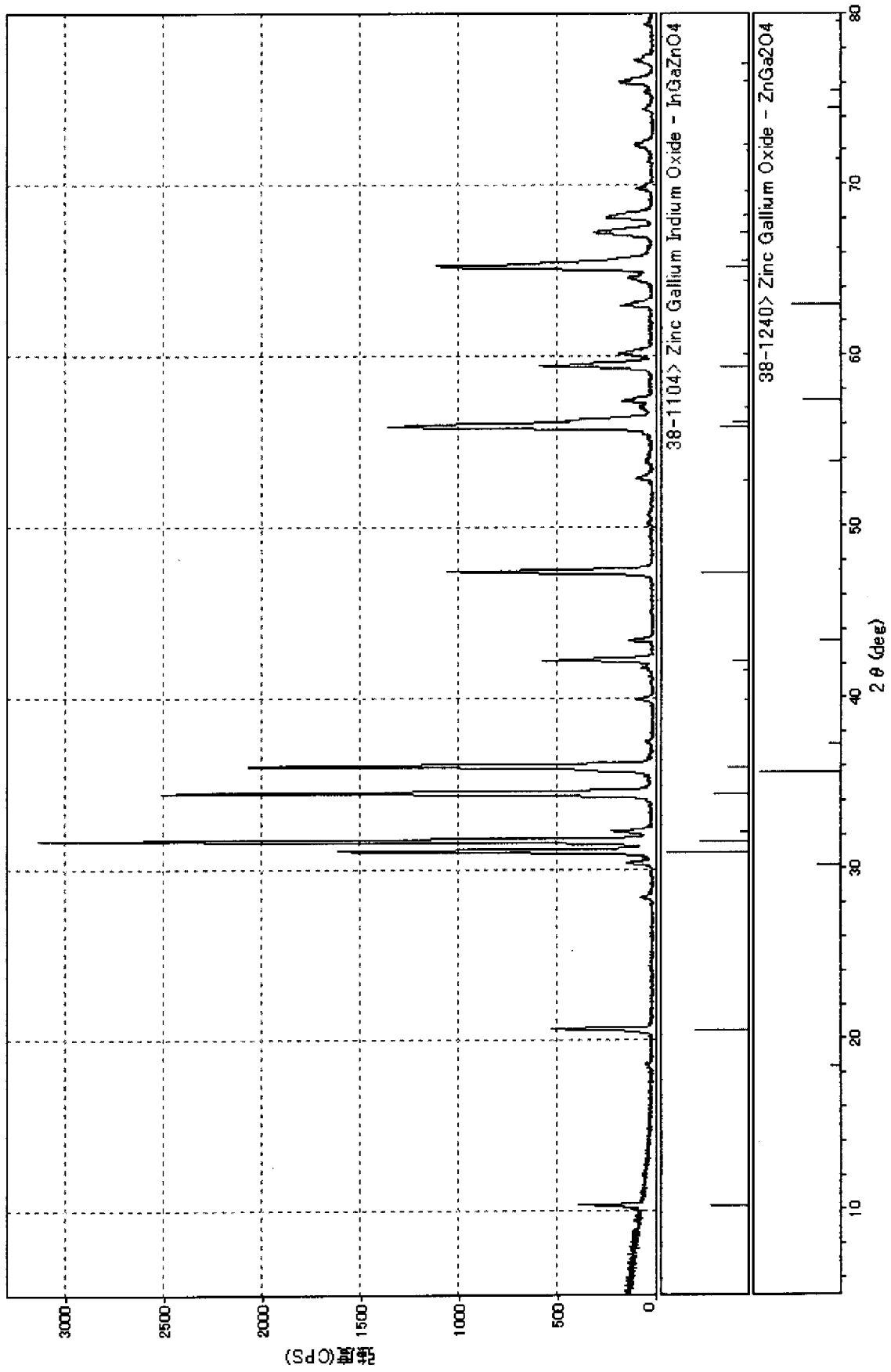
[図4]



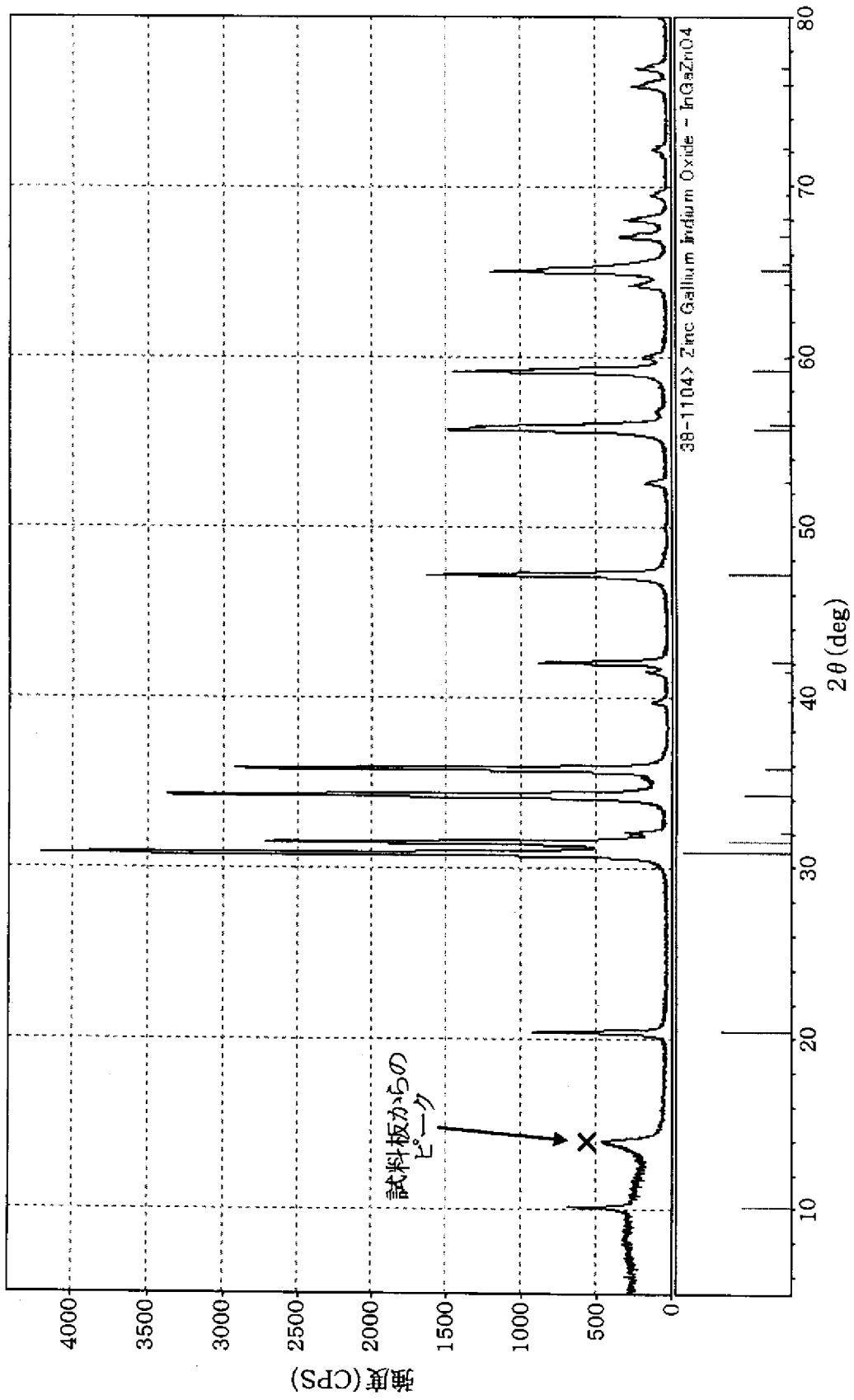
[図5]



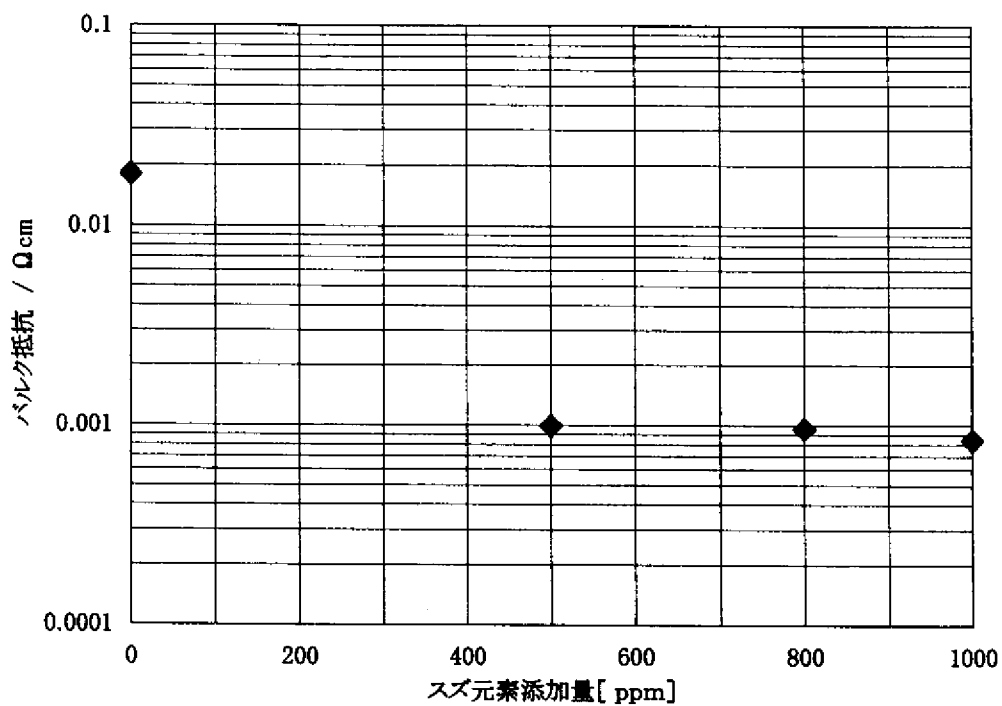
[図6]



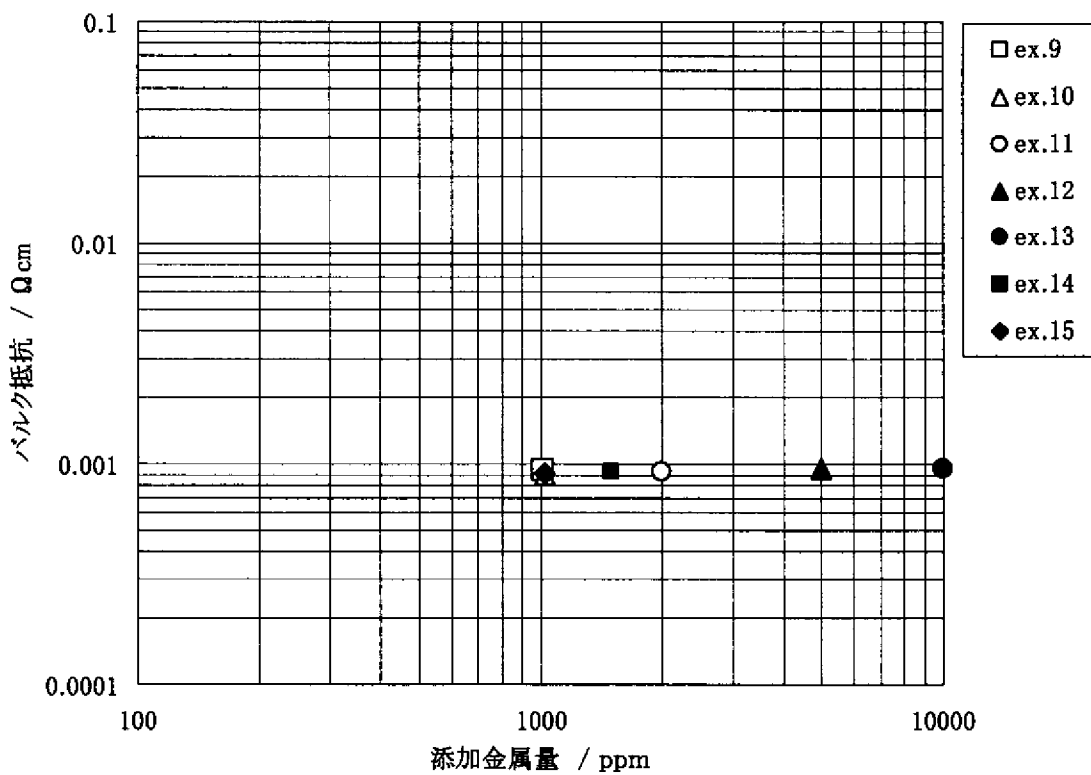
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/073134

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2003/014409 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 20 February, 2003 (20.02.03), Examples 14, 20, 21; table 10 & EP 1422312 A1 & US 2004/0180217 A1	12-19 1-11, 20-23
Y A	In-Keun JEONG et al., Photoluminescence of ZnGa ₂ O ₄ mixed with InGaZnO ₄ , Solid State Communications, 1998, Vol. 108, No. 11, pp.823-826	1, 2 3-23
Y A	JP 9-035670 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 07 February, 1997 (07.02.97), Par. No. [0047] (Family: none)	1, 2 3-23

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
18 February, 2008 (18.02.08)

Date of mailing of the international search report
04 March, 2008 (04.03.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/073134

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-295514 A (Hoya Corp.), 12 November, 1996 (12.11.96), Full text (Family: none)	1-23
A	JP 10-045496 A (Hoya Corp.), 17 February, 1998 (17.02.98), Full text (Family: none)	1-23
A	JP 2005-307269 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 04 November, 2005 (04.11.05), Full text & WO 2005/103320 A1	1-23
A	JP 10-306367 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 17 November, 1998 (17.11.98), Full text (Family: none)	1-23
P,A	JP 2007-223849 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 06 September, 2007 (06.09.07), Full text (Family: none)	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/073134

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 technical feature common to the inventions of claims 1-13, 20-23 is a sputtering target containing a compound expressed as $ZnGa_2O_4$ and a compound expressed as $InGaZnO_4$.

Meanwhile, the inventions of claims 14-19 do not include this common technical feature.

Consequently, the inventions of claims 1-13, 20-23 and the inventions of claims 14-19 do not have a common technical feature.

Since there is no other common feature which can be considered as a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, no technical relationship (continued to extra sheet)

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

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, 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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/073134

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

within the meaning of PCT Rule 13 can be seen between those different inventions.

It is therefore obvious that the inventions of claims 1-23 do not satisfy the requirement of unity of invention.

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	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008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 請求の範囲の番号
X A	WO 2003/014409 A1 (出光興産株式会社) 2003.02.20, [実施例14]、[実施例20]、[実施例21]、第10表 & EP 1422312 A1 & US 2004/0180217 A1	12-19 1-11,20-23
Y A	In-Keun JEONG et al., Photoluminescence of ZnGa ₂ O ₄ mixed with InGaZnO ₄ , Solid State Communications, 1998, Vol. 108, No. 11, pp.823-826	1,2 3-23

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

18.02.2008

国際調査報告の発送日

04.03.2008

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)

鮎沢 輝万

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3551

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 請求の範囲の番号
Y A	JP 9-035670 A (大日本印刷株式会社) 1997.02.07, 【0047】 (ファミリーなし)	1,2 3-23
A	JP 8-295514 A (ホーヤ株式会社) 1996.11.12, 全文 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 10-045496 A (ホーヤ株式会社) 1998.02.17, 全文 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 2005-307269 A (出光興産株式会社) 2005.11.04, 全文 & WO 2005/103320 A1	1-23
A	JP 10-306367 A (住友金属鉱山株式会社) 1998.11.17, 全文 (ファミリーなし)	1-23
PA	JP 2007-223849 A (住友金属鉱山株式会社) 2007.09.06, 全文 (ファミリーなし)	1-23

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. 請求の範囲 _____ 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. 請求の範囲 _____ 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. 請求の範囲 _____ 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。

請求の範囲1-13、20-23に係る発明の共通の事項は、 $ZnGa_2O_4$ で表される化合物及び $InGaZnO_4$ で表される化合物を含むスパッタリングターゲットである。

しかしながら、請求の範囲14-19に係る発明は、この共通事項を有さない。

それ故、請求の範囲1-13、20-23に係る発明と、請求の範囲14-19に係る発明との間に共通事項はない。

PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。

よって、請求の範囲1-23に係る発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

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の範囲について作成した。
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の範囲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の範囲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の範囲について作成した。

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。