

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-18457

(P2010-18457A)

(43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 35/453 (2006.01)	C O 4 B 35/00 P	4 G O 3 O
C O 4 B 35/457 (2006.01)	C O 4 B 35/00 R	4 K O 2 9
C O 1 G 19/00 (2006.01)	C O 1 G 19/00 A	
C 2 3 C 14/34 (2006.01)	C 2 3 C 14/34 A	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2008-178383 (P2008-178383)	(71) 出願人	000183646
(22) 出願日	平成20年7月8日 (2008.7.8)		出光興産株式会社
			東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
		(74) 代理人	100086759
			弁理士 渡辺 喜平
		(74) 代理人	100112977
			弁理士 田中 有子
		(74) 代理人	100141944
			弁理士 佐藤 猛
		(72) 発明者	宇都野 太
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	井上 一吉
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		Fターム(参考)	4G030 AA32 AA34 AA39 BA02 BA15
			CA01 GA14 GA22 GA27
			最終頁に続く

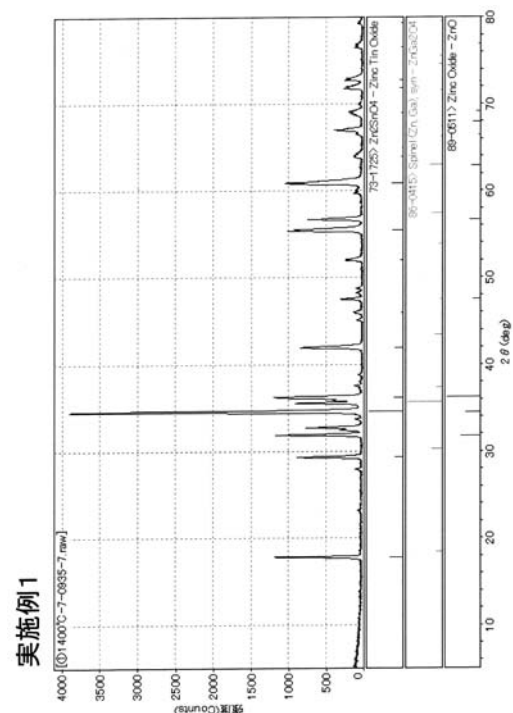
(54) 【発明の名称】 酸化物焼結体及びそれからなるスパッタリングターゲット

(57) 【要約】

【課題】バルク抵抗が低く、高密度の酸化物焼結体及びスパッタリングターゲット、及び金属薄膜に対し選択的エッチング可能な透明非晶質酸化物半導体膜を提供する。

【解決手段】酸化亜鉛と酸化ガリウムと酸化スズからなり、 $ZnGa_2O_4$ で表されるスピネル化合物の格子定数と Zn_2SnO_4 で表されるスピネル化合物の格子定数との中間の格子定数を有する AB_2O_4 型化合物で表されるスピネル化合物を含有する酸化物焼結体。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化亜鉛と酸化ガリウムと酸化スズからなり、 $ZnGa_2O_4$ で表されるスピネル化合物の格子定数と Zn_2SnO_4 で表されるスピネル化合物の格子定数との中間の格子定数を有する AB_2O_4 型化合物で表されるスピネル化合物を含有する酸化物焼結体。

【請求項 2】

スズ原子がドーピングした $ZnGa_2O_4$ 化合物を含む請求項 1 記載の酸化物焼結体。

【請求項 3】

ガリウム原子がドーピングした Zn_2SnO_4 化合物を含む請求項 1 又は 2 記載の酸化物焼結体。

【請求項 4】

原子比が、 $Zn / (Zn + Ga + Sn) = 0.2 \sim 0.8$ 、 $Ga / (Zn + Ga + Sn) = 0.08 \sim 0.7$ 、 $Sn / (Zn + Ga + Sn) = 0.03 \sim 0.5$ である請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の酸化物焼結体。

【請求項 5】

亜鉛化合物とガリウム化合物とスズ化合物とを、 $Zn : Ga : Sn = 0.2 \sim 0.8 : 0.08 \sim 0.7 : 0.03 \sim 0.5$ の原子比で、混合して混合物を得る工程と、前記混合物を成形して成形物を得る工程と、前記成形物を焼結して、 AB_2O_4 型化合物を含む酸化物焼結体を得る工程とを含む酸化物焼結体の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲット。

【請求項 7】

請求項 6 記載のスパッタリングターゲットをスパッタすることにより得られる透明非晶質酸化物半導体膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化物焼結体及びその製造方法、それを用いて得られるスパッタリングターゲット、並びにそれから製造される透明非晶質半導体薄膜に関する。

【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、種々な表示装置がパソコンやワ - 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、シリコン系の半導体膜が主流を占めている。シリコン系薄膜が安定性、加工性が良く、さらに、スイッチング速度が速いためである。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となり、製造の際多大なエネルギーと所定の工程を要す。

【0005】

特許文献 1 には、シリコン系薄膜よりも安定性に優れるとともに ITO (インジウム錫酸化物) 膜と同等の光透過率を有する透明半導体膜として、酸化亜鉛と酸化マグネシウムからなる透明半導体膜、及び酸化インジウムと酸化ガリウムと酸化亜鉛からなる透明半導

10

20

30

40

50

体膜が提案されている。さらに、このような透明半導体膜を得るためのスパッタリングターゲットとして、それぞれの成分を含むスパッタリングターゲットが開示されている。

【0006】

しかしながら、これらの透明半導体膜は、弱酸でのエッチング性が非常に高いが、金属薄膜のエッチング液でもエッチングされる。従って、透明半導体膜上の金属薄膜をエッチングする場合に、同時にエッチングされることがあり、透明半導体膜上の金属薄膜だけを選択的にエッチングするときには不適であった。

【0007】

一方、透明導電膜を作製するために、酸化亜鉛 - 酸化スズからなるスパッタリングターゲットも提案されている。

例えば、特許文献2等には、 Zn_2SnO_4 からなる化合物が観察されることが記載されている。但し、得られたターゲットの比抵抗は、数 $k\Omega cm$ と高抵抗である。また、このターゲットを用いて成膜した薄膜は透明導電性であり、酸化物半導体としての使用は困難であった。

【0008】

特許文献3は、酸化ガリウムと酸化亜鉛からなる透明半導体膜を開示している。しかし、この膜の成膜に用いるスパッタリングターゲットはバルク抵抗が高いため、スパッタリングの際にアーク放電のような異常放電が発生し、放電できないおそれがあった。

【特許文献1】特開2004-119525号公報

【特許文献2】特開2007-277075号公報

【特許文献3】特開2007-123698号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、バルク抵抗が低く、高密度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。

本発明の目的は、金属薄膜に対し選択的エッチング可能な透明非晶質酸化物半導体膜を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、以下の酸化物焼結体等を提供する。

1. 酸化亜鉛と酸化ガリウムと酸化スズからなり、 $ZnGa_2O_4$ で表されるスピネル化合物の格子定数と Zn_2SnO_4 で表されるスピネル化合物の格子定数との中間の格子定数を有する AB_2O_4 型化合物で表されるスピネル化合物を含有する酸化物焼結体。

2. スズ原子がドーピングした $ZnGa_2O_4$ 化合物を含む1記載の酸化物焼結体。

3. ガリウム原子がドーピングした Zn_2SnO_4 化合物を含む1又は2記載の酸化物焼結体。

4. 原子比が、 $Zn / (Zn + Ga + Sn) = 0.2 \sim 0.8$ 、 $Ga / (Zn + Ga + Sn) = 0.08 \sim 0.7$ 、 $Sn / (Zn + Ga + Sn) = 0.03 \sim 0.5$ である1～3のいずれか記載の酸化物焼結体。

5. 亜鉛化合物とガリウム化合物とスズ化合物とを、 $Zn : Ga : Sn = 0.2 \sim 0.8 : 0.08 \sim 0.7 : 0.03 \sim 0.5$ の原子比で、混合して混合物を得る工程と、

前記混合物を成形して成形物を得る工程と、

前記成形物を焼結して、 AB_2O_4 型化合物を含む酸化物焼結体を得る工程とを含む酸化物焼結体の製造方法。

6. 1～4のいずれか記載の酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲット。

7. 6記載のスパッタリングターゲットをスパッタすることにより得られる透明非晶質酸化物半導体膜。

【発明の効果】

【0011】

10

20

30

40

50

本発明によれば、バルク抵抗が低く、高密度の酸化物焼結体及びスパッタリングターゲットを提供できる。

本発明によれば、金属薄膜に対し選択的エッチング可能な透明非晶質酸化物半導体膜を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の酸化物焼結体は、酸化亜鉛と酸化ガリウムと酸化スズからなり、 $ZnGa_2O_4$ で表されるスピネル化合物の格子定数と Zn_2SnO_4 で表されるスピネル化合物の格子定数との中間の格子定数を有する一般式 AB_2O_4 で表される酸化物（ AB_2O_4 型化合物）（スピネル化合物）を含有する。

10

【0013】

$ZnGa_2O_4$ で表されるスピネル化合物の格子定数は、 8.3349 （ICDD No 86-0415）であり、 Zn_2SnO_4 で表されるスピネル化合物の格子定数は 8.6574 （ICDD No 73-1725）である。 AB_2O_4 型化合物は、これら格子定数の間、 8.3349 より大きく 8.6574 より小さい値の格子定数を有する。

【0014】

本発明の酸化物焼結体は、例えば、スズ元素がドーピングした $ZnGa_2O_4$ 化合物及び／又はガリウム原子がドーピングした Zn_2SnO_4 化合物を含有する。

本発明の酸化物焼結体は、実質的に、スズ元素がドーピングした $ZnGa_2O_4$ 化合物及び／又はガリウム原子がドーピングした Zn_2SnO_4 化合物からなることができる。

20

ここで、ドーピングとは、固溶置換している場合に限らず、 AB_2O_4 型化合物の結晶格子の間に原子が入り込む侵入型固溶も含む。

【0015】

本発明の焼結体は、 AB_2O_4 型化合物の他、 SnO_2 、 ZnO 、 Ga_2O_3 、 Ga_4SnO_8 、 $ZnSnO_3$ を含み得る。

【0016】

固溶置換の場合、 Zn_2SnO_4 タイプ AB_2O_4 の A サイトには、 Zn のみ、B サイトには、 Zn 、 Sn が存在する。

このとき、 Ga が Zn_2SnO_4 タイプの AB_2O_4 の B サイトに置換できる。従って、 Ga の濃度により、 Ga が固溶置換した Zn_2SnO_4 が生成される。

30

【0017】

また、 $ZnGa_2O_4$ タイプ AB_2O_4 の A サイトには、 Zn のみが存在し、B サイトは Ga のみで構成される。

このとき、 Sn が $ZnGa_2O_4$ タイプの AB_2O_4 の B サイトに置換できる。従って、 Sn の濃度により、 Sn が固溶置換した $ZnGa_2O_4$ が生成される。

【0018】

本発明の焼結体は AB_2O_4 型化合物を含むことにより、バルク抵抗が低くなる。これは、結晶格子が歪むことにより、酸素欠損を発生しやすくなり、バルク抵抗が下がると考えられる。また、酸素欠損が発生し、理論量の酸素が存在しなくなり、還元性の焼結体となることから相対的に高密度化していると考えられる。このような焼結体から、安定してスパッタリングできるスパッタリングターゲットが得られる。

40

【0019】

バルク抵抗は、 $100\ \Omega\text{cm}$ 未満が好ましい。より好ましくは、 $5\ \Omega\text{cm}$ 未満であり、さらに好ましくは、 $1\ \Omega\text{cm}$ 未満である。

【0020】

本発明の酸化物焼結体は、相対密度 = (実密度) / (理論密度) は、 90% 以上が好ましく、より好ましくは、 95% 以上、 100% 未満である。相対密度が 90% 未満では、得られるスパッタリングターゲットのバルク抵抗が高くなりすぎ、スパッタリング中にアーク放電等の異常放電を起こす場合がある。

50

【0021】

本発明の焼結体はスパッタリングターゲットとして好適に使用できる。例えば、焼結体は、適切なサイズに加工・研磨後、銅製のバックングプレートにボンディングを行い、スパッタリングとして用いる。このターゲットをスパッタリング装置に装着し、適切な条件でスパッタリング製膜して薄膜を基板上に作製する。薄膜は、エッチングして、所望の形状に加工できる。

【0022】

本発明の焼結体において、亜鉛、ガリウム、スズの組成は、原子比で、 $Zn / (Zn + Ga + Sn) = 0.2 \sim 0.8$ 、 $Ga / (Zn + Ga + Sn) = 0.08 \sim 0.7$ 、 $Sn / (Zn + Ga + Sn) = 0.03 \sim 0.5$ が好ましい。原子比はICP発光分析により求めることができる。

10

【0023】

Zn の組成が、0.2未満では、得られる薄膜のエッチング速度が遅くなりすぎ、有機酸でエッチングできない場合もある。また、0.8超では、エッチング速度が速くなりすぎて、制御できずに、所望のエッチングパターンが得られない場合がある。

Ga の組成が、0.08未満では、所望のスズ元素がドーピングした $ZnGa_2O_4$ 化合物が得られない場合があり、その酸化物からなる焼結体のスパッタリングターゲットは、バルク抵抗が高く、安定したスパッタリングが得られない場合がある。また、0.7超では、同じくバルク抵抗が高くなる場合があり、安定したスパッタリングが得られない場合がある。

20

Sn の組成が、0.03未満では、スズの添加効果であるバルク抵抗の低減効果が小さく、バルク抵抗が高くなり、安定したスパッタリングが得られない場合がある。また、0.5超では、所望のスズ元素がドーピングした $ZnGa_2O_4$ 化合物が得られない場合があり、高密度化しない場合がある。この場合も安定したスパッタリングが得られない場合がある。

【0024】

組成のより好ましい範囲は、 $Zn / (Zn + Ga + Sn) = 0.3 \sim 0.7$ 、 $Ga / (Zn + Ga + Sn) = 0.2 \sim 0.6$ 、 $Sn / (Zn + Ga + Sn) = 0.05 \sim 0.4$ である。

さらに好ましい範囲は、 $Zn / (Zn + Ga + Sn) = 0.3 \sim 0.7$ 、 $Ga / (Zn + Ga + Sn) = 0.2 \sim 0.6$ 、 $Sn / (Zn + Ga + Sn) = 0.1 \sim 0.4$ である。

30

【0025】

本発明の焼結体はガリウム元素(Ga)を含有しているので、得られる薄膜のバンドギャップを拡大させ、透明性を向上させることが可能となる。

【0026】

本発明の酸化物焼結体はスズ元素(Sn)を含有しているので、任意の抵抗を有するように制御することが容易となり、得られるターゲットを用いてスパッタリングする際に安定した放電が可能となる。スズ元素の濃度が酸化ガリウムに対し、高くなれば、バルク抵抗が低くなる傾向にある。

40

【0027】

また、スズ元素を含有することで、エッチング速度を制御することが可能となる。酸化亜鉛に対し、スズ元素の濃度が高くなるとエッチング速度が低下し、スズ元素の濃度が低くなると、エッチング速度が上昇する傾向にあるため、スズ濃度を調整することによりエッチング速度を任意の値に調整することができる。

【0028】

さらに、スズ元素の濃度が酸化亜鉛に対し、高くなれば、金属配線をエッチングする混酸(燐酸・酢酸・硝酸)に対し耐性(エッチングされなくなる)を有するようになり、金属配線との選択エッチングが可能になる傾向にある。

【0029】

50

本発明の酸化物焼結体は、亜鉛化合物とガリウム化合物とスズ化合物とを混合して混合物を得る工程と、前記混合物をプレス成形して成形物を得る工程と、前記成形物を焼結して、 AB_2O_4 型化合物を含む酸化物焼結体を得る工程とを含む方法により製造できる。

【0030】

さらに、具体的には、本発明の酸化物焼結体は、以下の方法により製造することができる。

(1) 酸化インジウム、酸化ガリウム及び酸化亜鉛からなる原料酸化物粉末を秤量し、混合し、粉砕する工程(混合工程)

(2) 任意に、得られた混合物を熱処理する工程(仮焼工程)

(3) 得られた混合物を成形する工程(成形工程)

10

(4) 得られた成形体を焼結する工程(焼結工程)

(5) 任意に、得られた焼結体を還元処理する工程(還元工程)

【0031】

以下、各工程について説明する。

(1) 混合工程

亜鉛化合物、ガリウム化合物及びスズ化合物は、酸化物又は焼結後に酸化物になるもの(酸化物前駆体)を用いることができる。好ましくは酸化物を用いる。

【0032】

亜鉛酸化物前駆体、ガリウム酸化物前駆体、スズ酸化物前駆体としては、亜鉛、ガリウム、スズのそれぞれの硫化物、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。

20

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、この中でも、硝酸塩、有機酸塩、アルコキシド、有機金属錯体を用いるのが好ましい。

【0033】

亜鉛化合物、ガリウム化合物、スズ化合物は、好ましくは、溶液法(共沈法)又は物理混合法により混合する。より好ましくは、物理混合法である。

【0034】

物理混合法では、上記の亜鉛化合物、ガリウム化合物、スズ化合物をボールミル、ロールミル、ジェットミル、パールミル、ビーズミル等の混合器に入れ、化合物を均一に混合させる。混合時間は好ましくは1~200時間である。1時間未満では均一化が不十分となりやすく、200時間を超えると生産性が低下するからである。特に好ましい混合時間は10~120時間である。

30

【0035】

ボールミル、ロールミル、パールミル、ジェットミル、ビーズミル等を用いて、粒子径が $0.01 \sim 1.0 \mu m$ となるように混合することが好ましい。粒子径が $0.01 \mu m$ 未満では粉末が凝集しやすく、ハンドリングが悪くなる上、緻密な焼結体が得にくい。一方 $1.0 \mu m$ を超えると緻密な焼結体が得にくい。

【0036】

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、Fe、Al、Si、Ni、Cu等の不純物により半導体特性が低下することもなく、信頼性を十分に保持できる。特にNa含有量が100ppm未満であると本発明の薄膜から薄膜トランジスタ(TFT)を作製した際に信頼性が向上するため好ましい。

40

【0037】

混合・粉砕後に得られる混合物の平均粒径は、通常 $10 \mu m$ 以下、好ましくは $1 \sim 9 \mu m$ 、特に好ましくは $1 \sim 6 \mu m$ である。平均粒径が $10 \mu m$ 以下であれば、得られるスパッタリングターゲットの密度を高くすることができる。ここで平均粒径は、JIS R 1619に記載の方法によって測定することができる。

50

【0038】

(2) 仮焼工程

この工程は任意工程である。混合工程の後、成形工程の前に、混合物を仮焼する工程を含んでもよい。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。

仮焼工程においては、通常、500～1200 で1～100時間、混合物を熱処理する。

さらに、ここで得られた仮焼物を、続く成形工程の前に粉碎することが好ましい。この仮焼物の粉碎は、ボールミル、ローミル、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。

10

【0039】

(3) 成形工程

混合物の成形は、金型成型、鋳込み成型、射出成型等により行なわれるが、焼結密度の高い焼結体を得るためには、プレス成形が好ましい。特に、CIP（冷間静水圧）等で成形し、その後焼結処理するのが好ましい。所望の形状の成形体得られるが、スパッタリングターゲットとして好適な各種形状とすることができる。

【0040】

成形の際、PVA（ポリビニルアルコール）、MC（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。

【0041】

20

また、プレス成形は、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）下、100～100000 kg/cm²、好ましくは、500～10000 kg/cm²の圧力で行われる。さらに、温度プロファイルは、1000 までの昇温速度を30 / 時間以上、冷却時の降温速度を30 / 時間以上とするのが好ましい。

【0042】

(4) 焼結工程

成形後の焼結は、常圧焼成、HIP（熱間静水圧）焼成等により行なわれる。焼結温度は、亜鉛化合物、ガリウム化合物、スズ化合物が反応し、ZnGa₂O₄又はZn₂SnO₄等のAB₂O₄型化合物を生成する温度以上であればよく、通常1200～1500 が好ましい。1500 を超えると酸化亜鉛が昇華し組成のずれを生じるので好ましくない。特に好ましい焼結温度は1300～1450 である。焼結時間は焼結温度にもよるが、通常1～50時間、特に2～30時間が好ましい。

30

【0043】

焼結は酸化雰囲気で行なってもよく、酸化雰囲気としては例えば、大気や酸素ガスを流入させた雰囲気が挙げられる。尚、酸素加圧下に焼結することもできる。酸化亜鉛の昇華を防ぐには、酸素流入下、酸素加圧下に行うのが好ましい。

このようにして焼結を行なうことにより、Zn、GaとSnを主成分とし、AB₂O₄型化合物で表されるスピネル化合物を含む酸化物焼結体を得ることができる。

40

【0044】

(5) 還元工程

この工程は任意工程である。還元処理することにより、焼結体のバルク比抵抗を均一化できる。還元方法としては、例えば、還元性ガスを循環させる方法、真空中で焼成する方法、及び不活性ガス中で焼成する方法等が挙げられる。還元性ガスとしては、例えば、水素、メタン、一酸化炭素、これらのガスと酸素との混合ガス等を用いることができる。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、これらのガスと酸素との混合ガス等を用いることができる。

【0045】

本発明の焼結体を、スパッタリング装置への装着に適した形状に加工してスパッタリン

50

グターゲットが得られる。

【0046】

このスパッタリングターゲットをスパッタすることにより透明非晶質酸化物半導体膜が得られる。

【0047】

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。

【0048】

スパッタリング成膜時の酸素分圧を1%以上、20%以下にすることが好ましい。1%未満では、成膜直後の透明非晶質膜は、導電性を有する場合があります、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、3~10%である。

【0049】

また、成膜時の基板温度は、室温から300℃が好ましい。室温未満に冷却するにはコストがかかりすぎ、300℃超にする場合もコストがかかりすぎる。好ましくは、室温(基板加熱なし)から200℃である。連続してスパッタする場合には、スパッタ中のプラズマにより基板が加熱される場合があります、フィルム基板等の場合には室温程度に保つために冷却しながら行うのも好ましい。ガラス基板等の耐熱基板に成膜する場合には、スパッタの後に基板を150℃~350℃に加熱すると、透明非晶質酸化物半導体膜が安定して均一に製造できる。150℃未満では、加熱により安定化効果が小さく、350℃超では、加熱にコストがかかりすぎる場合がある。200℃~300℃が好ましい。加熱時間は、10分~120分がよい。10分未満では加熱効果が見られない場合があります、120分超では、加熱時間が長すぎてコストがかかりすぎる場合がある。30分から90分が好適である。また、加熱の雰囲気は、大気雰囲気、酸素流通雰囲気が好ましい。非晶質酸化物半導体薄膜の場合、半導体薄膜内に存在する電子キャリアーは、酸素欠損により発生していると考えられ、電子キャリアーの濃度は、酸素欠損の濃度に比例すると考えられる。よって電子キャリアー濃度を制御する場合、酸素欠損濃度を制御する必要がある。より高い酸素濃度の雰囲気では加熱処理すると、より低い加熱温度で酸素欠損濃度を低下させることができ、経済的である。但し、純酸素中で高温に加熱すると、酸素欠損が完全に消失し、絶縁体化する場合がある。好ましい酸素濃度は、19%~50%である。

【0050】

本発明のスパッタリングターゲットは、 AB_2O_4 型化合物を含むことにより、バルク抵抗が低く、高密度となる。高密度化することにより、スパッタリングの際に発生する粒子であるイエローフレイクの発生が抑えられ、異常放電が発生しなくなる。また、イエローフレイクの発生が抑えられ、ターゲット上に堆積したノジュールも抑制されると考えられる。従って、スパッタリング中にアーク放電のような異常放電が発生せず、かつターゲット上にノジュールと呼ばれる黒色の突起物が発生しないことから、塊状の異物のない薄膜が得られる。

【0051】

塊状の異物が発生すると、エッチング時にエッチングされず、所望のパターンが得られず、異物により、上下の配線金属がショートする恐れがある。従って、本発明のスパッタリングターゲットを用いて作製した透明非晶質酸化物半導体からは、歩留まりが向上した、信頼性の高いTFT素子が得られる。

【0052】

このようにして得られた薄膜は、そのまま、あるいは熱処理することで薄膜トランジスタ、薄膜トランジスタのチャネル層、太陽電池、ガスセンサー等の半導体膜として使用することができる。必要により、成膜後熱処理する。

【実施例】

【0053】

以下に、本発明の実施例を示す。

得られた焼結体及び透明膜の特性の測定方法は以下の通りである。

- (1) 焼結体のバルク抵抗は、三菱化学製ロレスタを用いて求めた。
- (2) 焼結体の焼結密度は相対密度(実測密度/理論密度)として求めた。理論密度は、混合する原料の理論密度を重量分率に按分し、混合物の密度を算出して求めた。実測密度は水を溶媒としたアルキメデス法により測定した。
- (3) 焼結体におけるZn、Ga、Snの分散状態は、EPMA測定により確認した。
- (4) 透明膜のエッチングレートは、酸水溶液に浸漬し、浸漬時間と抵抗を測定し、測定抵抗が2MΩ以上になった点をエッチング終了時間とし、薄膜の厚みより算出した。

【0054】

実施例 1

酸化亜鉛600g、酸化ガリウム100g、酸化スズ300gをイオン交換水に分散させて、造粒剤であるPVAも混合し、ZrO₂製のビーズミルにて粉碎・混合した。

得られたスラリーをスプレイドライヤーにて乾燥・造粒した後、得られた粉末を直径140mmの金型に装入し、金型プレス成型機により100kg/cm²の圧力で予備成型を行った。次に、冷間静水圧プレス成型機により4t/cm²の圧力で圧密化した後、1400℃で15時間焼結して、焼結体を得た。

この焼結体の組成は $Zn / (Zn + Ga + Sn) = 0.7$ 、 $Ga / (Zn + Ga + Sn) = 0.1$ 、 $Sn / (Zn + Ga + Sn) = 0.2$ であった。

【0055】

得られた焼結体のX線回折結果から、Zn₂SnO₄のピークは、Zn₂GaO₄のピーク側にシフトしており、格子定数は、8.6146 Åであった(図1)。

焼結体のバルク抵抗は、30Ωcmであった。Zn、Ga、Snの分散状態は実質的に均一であった。また、この焼結体の相対密度は95%であった。

【0056】

この焼結体を研削、研磨し、直径4インチ、厚み5mmのスパッタリングターゲットを得た。

【0057】

このターゲットを用いて成膜した薄膜は、蔞酸(4wt%)水溶液でエッチングすることができ、その速度は、100nm/分であった。また、混酸(蔞酸・酢酸・硝酸)では、エッチングできなかった。

10時間連続でスパッタを行ったところ、異常放電は観察されなかった。スパッタ後、ターゲット表面を観察しノジュールの発生を確認したが、ノジュールの発生は認められなかった。

【0058】

実施例 2

実施例1において、酸化亜鉛500g、酸化ガリウム200g、酸化スズ300gを用いた他は、実施例1と同様にして焼結体を得た。

この焼結体の組成は $Zn / (Zn + Ga + Sn) = 0.6$ 、 $Ga / (Zn + Ga + Sn) = 0.2$ 、 $Sn / (Zn + Ga + Sn) = 0.2$ であった。

【0059】

得られた焼結体のX線回折結果から、Zn₂SnO₄のピークは、Zn₂GaO₄のピーク側にシフトしており、格子定数は、8.5244 Åであった(図2)。

焼結体のバルク抵抗は、3Ωcmであった。Zn、Ga、Snの分散状態は実質的に均一であった。また、この焼結体の相対密度は94%であった。

【0060】

この焼結体を研削、研磨し、直径4インチ、厚み5mmのスパッタリングターゲットを得た。

【0061】

このターゲットを用いて成膜した薄膜は、蔞酸(4wt%)水溶液でエッチングするこ

10

20

30

40

50

とができ、その速度は、50 nm / 分であった。また、混酸（磷酸・酢酸・硝酸）では、エッチングできなかった。

10時間連続でスパッタを行ったところ、異常放電は観察されなかった。スパッタ後、ターゲット表面を観察しノジュールの発生を確認したが、ノジュールの発生は認められなかった。

【0062】

実施例3

実施例1において、酸化亜鉛400g、酸化ガリウム300g、酸化スズ300gを用いた他は、実施例1と同様にして焼結体を得た。

この焼結体の組成は $Zn / (Zn + Ga + Sn) = 0.5$ 、 $Ga / (Zn + Ga + Sn) = 0.3$ 、 $Sn / (Zn + Ga + Sn) = 0.2$ であった。 10

【0063】

得られた焼結体のX線回折結果から、 Zn_2SnO_4 のピークは、 Zn_2GaO_4 のピーク側にシフトしており、 Zn_2GaO_4 のピークは Zn_2SnO_4 化合物のピーク側へシフトしており、格子定数は、8.4491 であった（図3）。

この焼結体のバルク抵抗は、5 Ω cmであった。 Zn 、 Ga 、 Sn の分散状態は実質的に均一であった。また、この焼結体の相対密度は91%であった。

【0064】

焼結体を研削、研磨し、直径4インチ、厚み5mmのスパッタリングターゲットを得た。 20

【0065】

このターゲットを用いて成膜した薄膜は、稀酸（4wt%）水溶液でエッチングすることができ、その速度は、30 nm / 分であった。また、混酸（磷酸・酢酸・硝酸）では、エッチングできなかった。

10時間連続でスパッタを行ったところ、異常放電は観察されなかった。スパッタ後、ターゲット表面を観察しノジュールの発生を確認したが、ノジュールの発生は認められなかった。

【0066】

実施例4

実施例1において、酸化亜鉛240g、酸化ガリウム260g、酸化スズ430gを用いた他は、実施例1と同様にして焼結体を得た。 30

この焼結体の組成は $Zn / (Zn + Ga + Sn) = 0.33$ 、 $Ga / (Zn + Ga + Sn) = 0.34$ 、 $Sn / (Zn + Ga + Sn) = 0.33$ であった。

【0067】

得られた焼結体のX線回折結果から、得られたピークは、 Zn_2SnO_4 のピークであり、その格子定数は、8.3948 で、 Zn_2GaO_4 のピークの中間に位置している事が確認できた。

この焼結体のバルク抵抗は、0.9 Ω cmであった。 Zn 、 Ga 、 Sn の分散状態は実質的に均一であった。また、この焼結体の相対密度は93%であった。

【0068】

焼結体を研削、研磨し、直径4インチ、厚み5mmのスパッタリングターゲットを得た。 40

【0069】

このターゲットを用いて成膜した薄膜は、稀酸（4wt%）水溶液でエッチングすることができ、その速度は、10 nm / 分であった。また、混酸（磷酸・酢酸・硝酸）では、エッチングできなかった。

10時間連続でスパッタを行ったところ、異常放電は観察されなかった。スパッタ後、ターゲット表面を観察しノジュールの発生を確認したが、ノジュールの発生は認められなかった。

【0070】

実施例 5

実施例 1 において、酸化亜鉛 200 g、酸化ガリウム 450 g、酸化スズ 350 g を用いた他は、実施例 1 と同様にして焼結体を得た。

この焼結体の組成は $Zn / (Zn + Ga + Sn) = 0.25$ 、 $Ga / (Zn + Ga + Sn) = 0.50$ 、 $Sn / (Zn + Ga + Sn) = 0.25$ であった。

【0071】

得られた焼結体の X 線回折結果から、 Zn_2GaO_4 のピークは Zn_2SnO_4 化合物のピーク側へシフトしており、格子定数は、 8.3382 であった (図 5)。

この焼結体のバルク抵抗は、 $5 \Omega \text{ cm}$ であった。 Zn 、 Ga 、 Sn の分散状態は実質的に均一であった。また、この焼結体の相対密度は 90 % であった。

10

【0072】

焼結体を研削、研磨し、直径 4 インチ、厚み 5 mm のスパッタリングターゲットを得た。

【0073】

このターゲットを用いて成膜した薄膜は、蔭酸 (4 wt %) 水溶液でエッチングすることができ、その速度は、 20 nm / 分 であった。また、混酸 (蔭酸・酢酸・硝酸) では、エッチングできなかった。

10 時間連続でスパッタを行ったところ、異常放電は観察されなかった。スパッタ後、ターゲット表面を観察しノジュールの発生を確認したが、ノジュールの発生は認められなかった。

20

【0074】

実施例 6

実施例 3 で得られたスパッタリングターゲットを用いて、以下のように透明非晶質酸化物半導体膜を製造した。

まず、基板 (厚さ 1.1 mm のガラス板) をパルス DC マグネトロンスパッタ装置に装着し (パルスは 150 KHz 、 $On / Off = 50 \%$)、真空槽内を $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下まで減圧した。この後、酸素 8 % を含むアルゴンガスを真空圧 $3 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ まで導入し、出力 100 W 、基板温度室温の条件でスパッタリングを行い、膜厚 50 nm の透明膜を成膜した。

成膜後、 300°C にて 1 時間、アニールをした後、評価をした。

30

【0075】

得られた透明膜は、X 線回折測定の結果、非晶質であることが確認された。

透明膜の比抵抗は $10^2 \Omega \text{ cm}$ であり半導体膜であり、可視光透過率は 83.2% であった。透明非晶質酸化物半導体膜のエネルギーギャップは、 3.1 eV 以上であり、可視光に対して、不活性であり、透明 TFT 素子として使用可能であることが分かった。

【0076】

透明非晶質酸化物半導体膜を、アモルファス ITO や IZO 等のエッチング液である、4 wt % 蔭酸水溶液 40°C に 5 分間浸漬したところエッチング可能であることが判明した。

40°C 、90 % RH の条件での耐湿性試験 1000 時間後でも比抵抗は $10^2 \Omega \text{ cm}$ と変化なく、透明非晶質酸化物半導体膜は、耐湿性に優れていることが確認された。

40

透明非晶質酸化物半導体膜を、アルミのエッチング液である、蔭酸・酢酸・硝酸液 30°C に 5 分間浸漬したが変化は見られなかった。

さらに、透明非晶質酸化物半導体膜を、3 % 水酸化ナトリウム水溶液に 30°C に 5 分間浸漬した結果、抵抗値は変化なく、耐アルカリ性が十分にあることが明らかになった。

【0077】

同様に、実施例 1, 2, 4, 5 で得られたスパッタリングターゲットを用いて得られた透明非晶質酸化物半導体膜を上記蔭酸・酢酸・硝酸液に 30°C で 5 分間浸漬したが変化は見られなかった。また、これらの透明非晶質酸化物半導体膜のエネルギーギャップは、 3.0 eV 以上であり、可視光に対して不活性であり、透明 TFT 素子として使用可能であ

50

ることが分かった。

【0078】

このように、実施例の透明非晶質酸化物半導体膜は、砒酸水溶液によりエッチング加工が可能であるが、リン酸・酢酸・硝酸液には溶解しない。従って、リン酸・酢酸・硝酸液等により、透明非晶質酸化物半導体膜の上に成膜される配線金属である、Mo, Al, Cu等は加工できるが、透明非晶質酸化物半導体膜は溶解しないことから、選択エッチングが可能となりバックチャンネルエッチ型のTFETが構成できる。

【0079】

比較例 1

実施例 1 において、酸化亜鉛 700 g、酸化ガリウム 50 g、酸化スズ 250 g を用いた他は、実施例 1 と同様にして焼結体を得た。 10

この焼結体の組成は $Zn / (Zn + Ga + Sn) = 0.57$ 、 $Ga / (Zn + Ga + Sn) = 0.05$ 、 $Sn / (Zn + Ga + Sn) = 0.38$ であった。

【0080】

得られた焼結体の X 線回折結果から、焼結体の格子定数は Zn_2SnO_4 の格子定数である 8.6574 であり、焼結体は Zn_2SnO_4 を含むことが確認された (図 6)。

この焼結体のバルク抵抗は、 $1 K \Omega cm$ であった。 Zn 、 Ga 、 Sn の分散状態は実質的に均一であった。また、この焼結体の相対密度は 90 % 以上であった。

【0081】

焼結体を研削、研磨し、直径 4 インチ、厚み 5 mm のスパッタリングターゲットを得た。 20

【0082】

このターゲットを用いて成膜した薄膜は、砒酸 (4 wt %) 水溶液でエッチングすることができ、その速度は、 $30 nm / 分$ であった。また、混酸 (リン酸・酢酸・硝酸) では、エッチングできなかった。

10 時間連続でスパッタを行ったところ、イエローフレークの発生が確認でき、数回の異常放電が観察された。スパッタ後、ターゲット表面を観察しノジュールの発生を確認したが、数点のノジュールの発生が認められた。

【0083】

さらに、得られたターゲットを用いて実施例 6 と同様にして薄膜を得た。この薄膜は比抵抗が $10^{-2} \Omega cm$ であり、導電性であった。 30

【0084】

比較例 2

実施例 1 において、酸化亜鉛 520 g、酸化スズ 480 g を用いた他は、実施例 1 と同様にして焼結体を得た。

この焼結体の組成は $Zn / (Zn + Ga + Sn) = 0.67$ 、 $Ga / (Zn + Ga + Sn) = 0.00$ 、 $Sn / (Zn + Ga + Sn) = 0.33$ であった。

【0085】

得られた焼結体の X 線回折結果から、焼結体の格子定数は Zn_2SnO_4 の格子定数である 8.6574 であり、焼結体は Zn_2SnO_4 からなることが確認された。 40

この焼結体のバルク抵抗は、 $102 K \Omega cm$ であった。この焼結体の相対密度は 84 % であった。

【0086】

この焼結体を研削、研磨し、直径 4 インチ、厚み 5 mm のスパッタリングターゲットを得た。

このターゲットを用いて成膜した薄膜は、砒酸 (4 wt %) 水溶液でエッチングすることができたが、混酸 (リン酸・酢酸・硝酸) でもエッチング可能であった。

また、ターゲット抵抗が高く、DC によるスパッタ放電は不可能であった。

【0087】

得られたターゲットを用いて実施例 6 と同様にした薄膜を得た。この薄膜は比抵抗が 1 50

$0.2 \Omega \text{ cm}$ であり、導電性であった。

【産業上の利用可能性】

【0088】

本発明の酸化物焼結体からスパッタリングターゲットが製造でき、このスパッタリングターゲットから得られる薄膜は、半導体素子の半導体膜として使用できる。例えば、TFT、太陽電池、ガスセンサー等の半導体膜として使用できる。

【図面の簡単な説明】

【0089】

【図1】実施例1で得られた焼結体のX線回析チャートである。

【図2】実施例2で得られた焼結体のX線回析チャートである。

【図3】実施例3で得られた焼結体のX線回析チャートである。

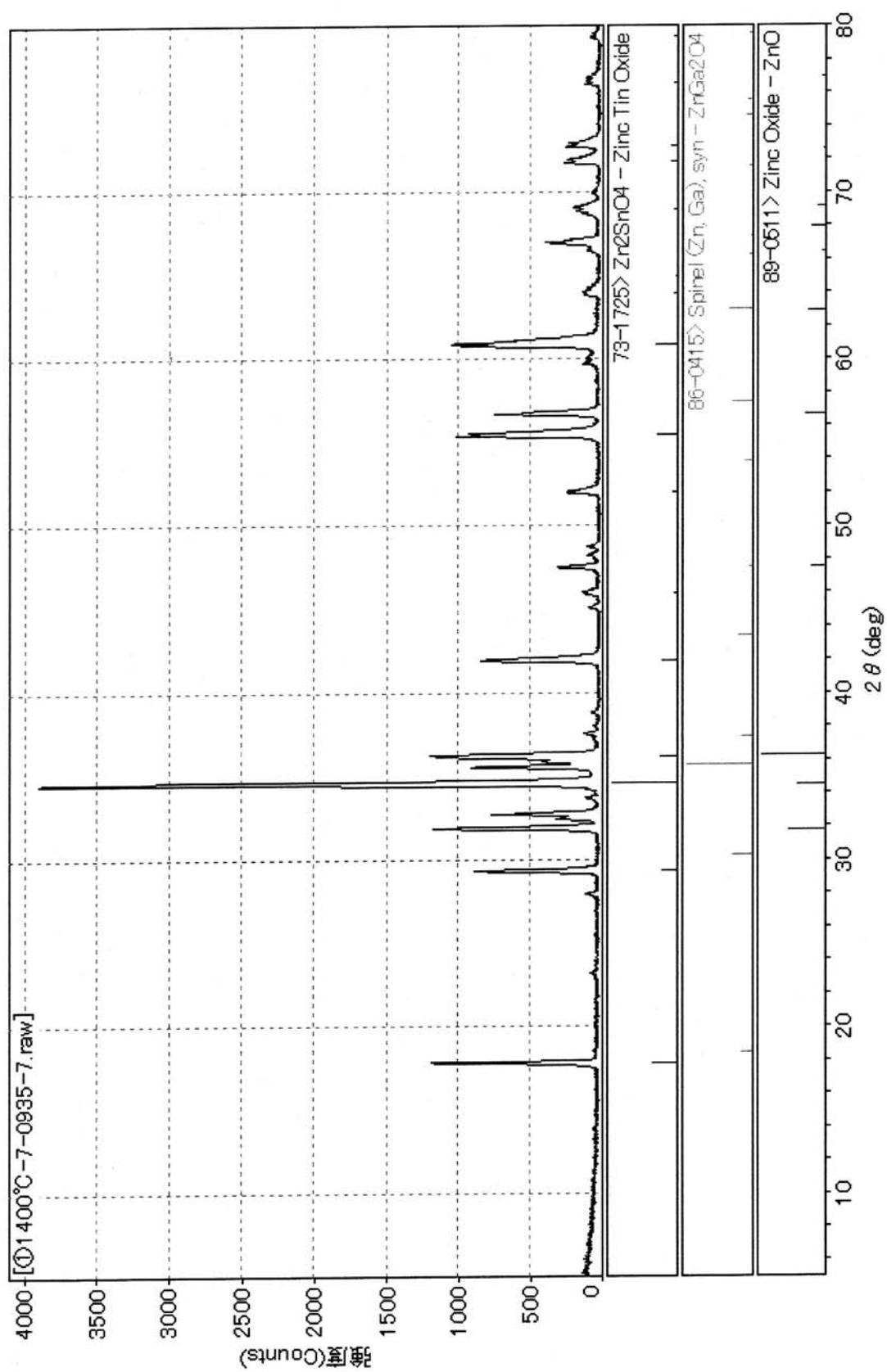
【図4】実施例4で得られた焼結体のX線回析チャートである。

【図5】実施例5で得られた焼結体のX線回析チャートである。

【図6】比較例1で得られた焼結体のX線回析チャートである。

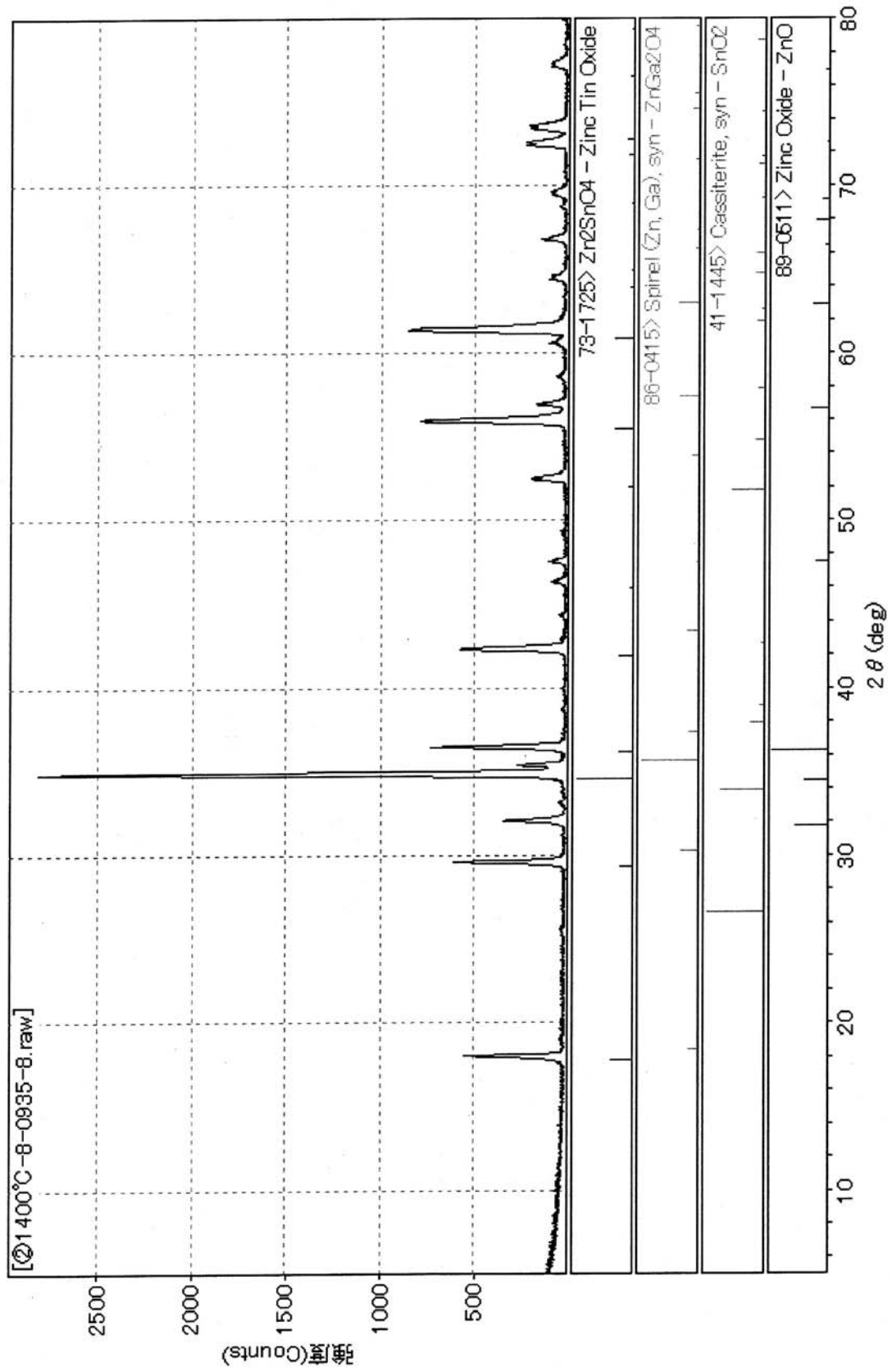
【 図 1 】

実施例 1



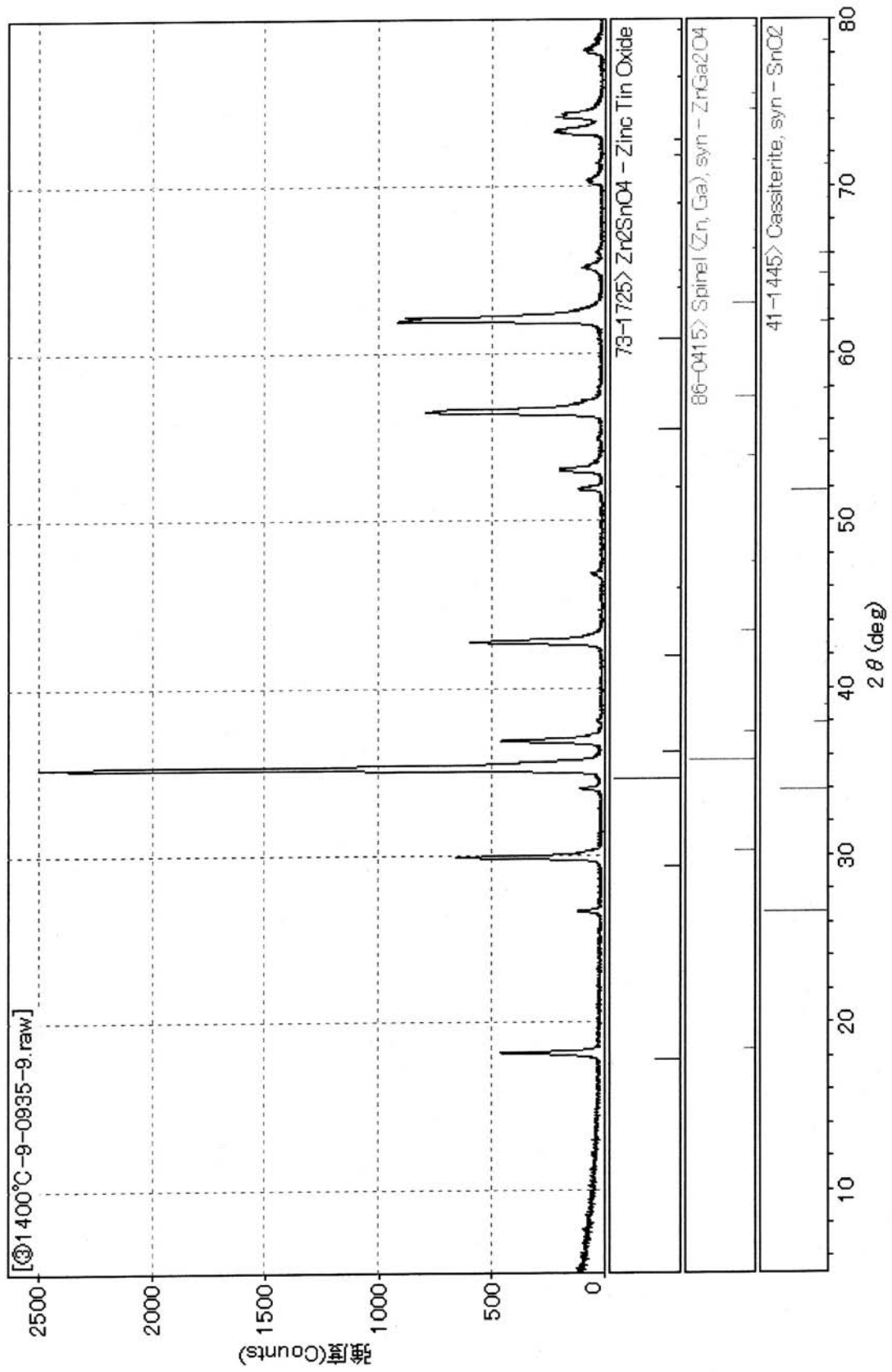
【 図 2 】

実施例2



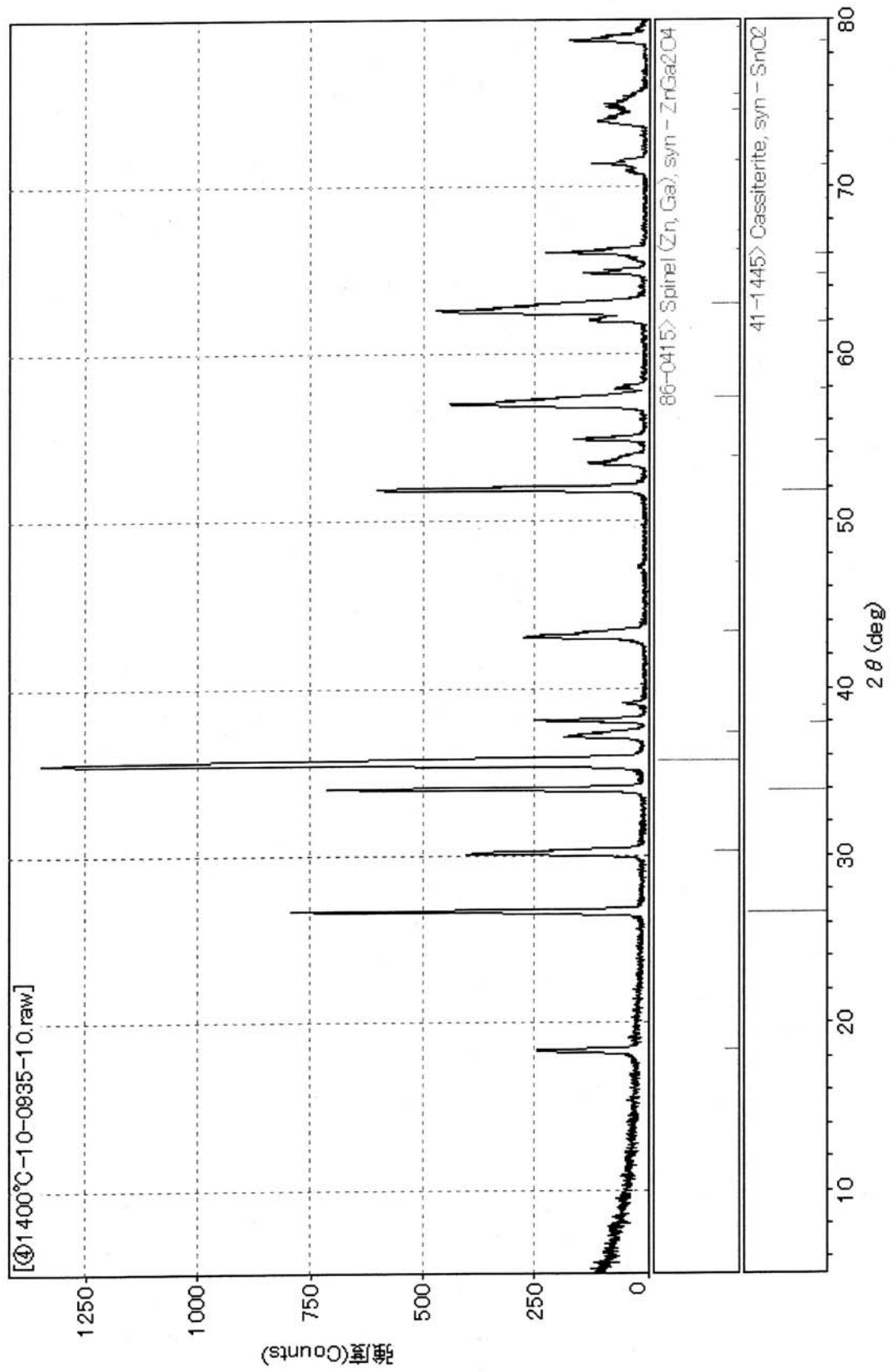
【 図 3 】

実施例3



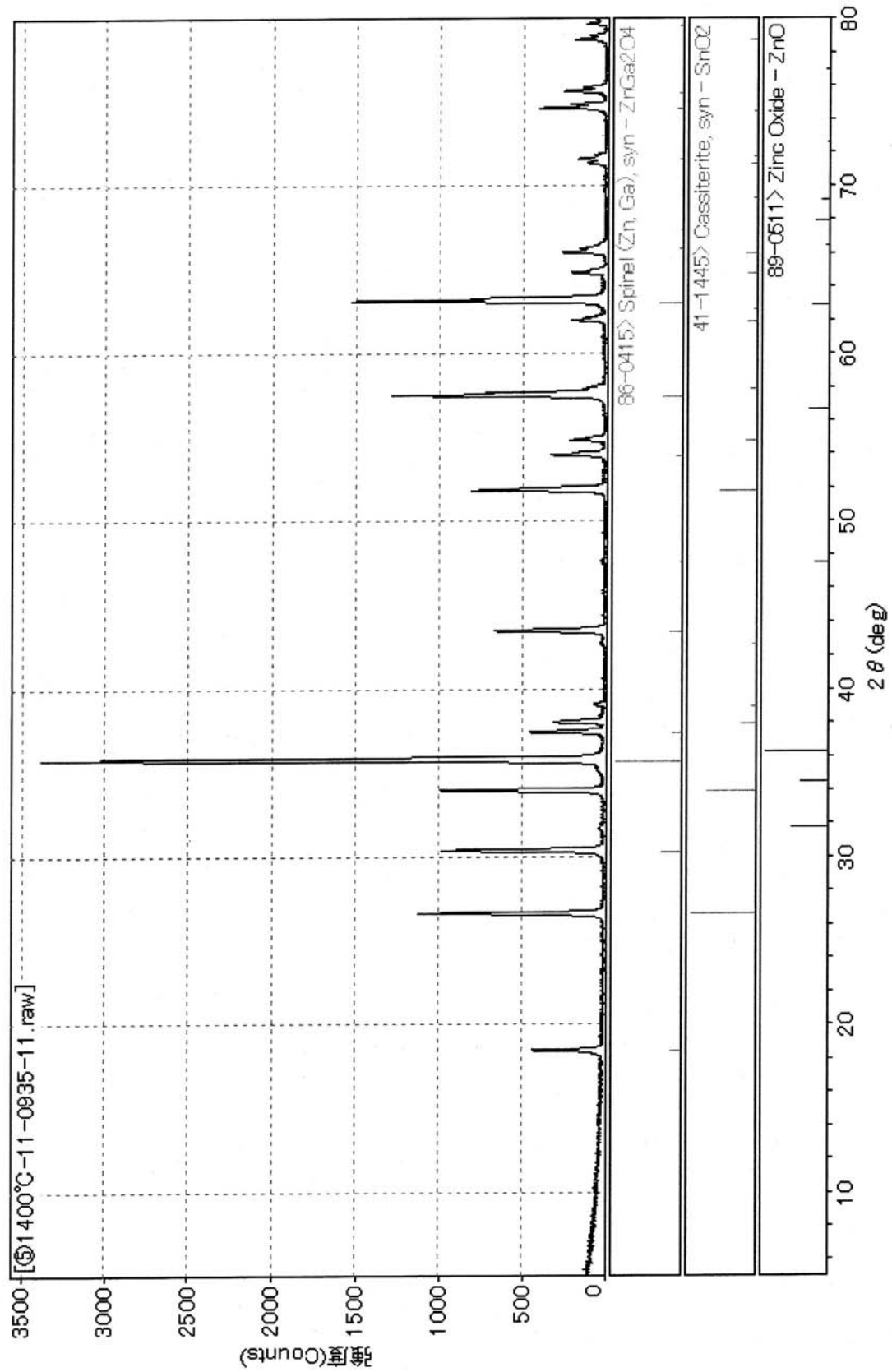
【 図 4 】

実施例4



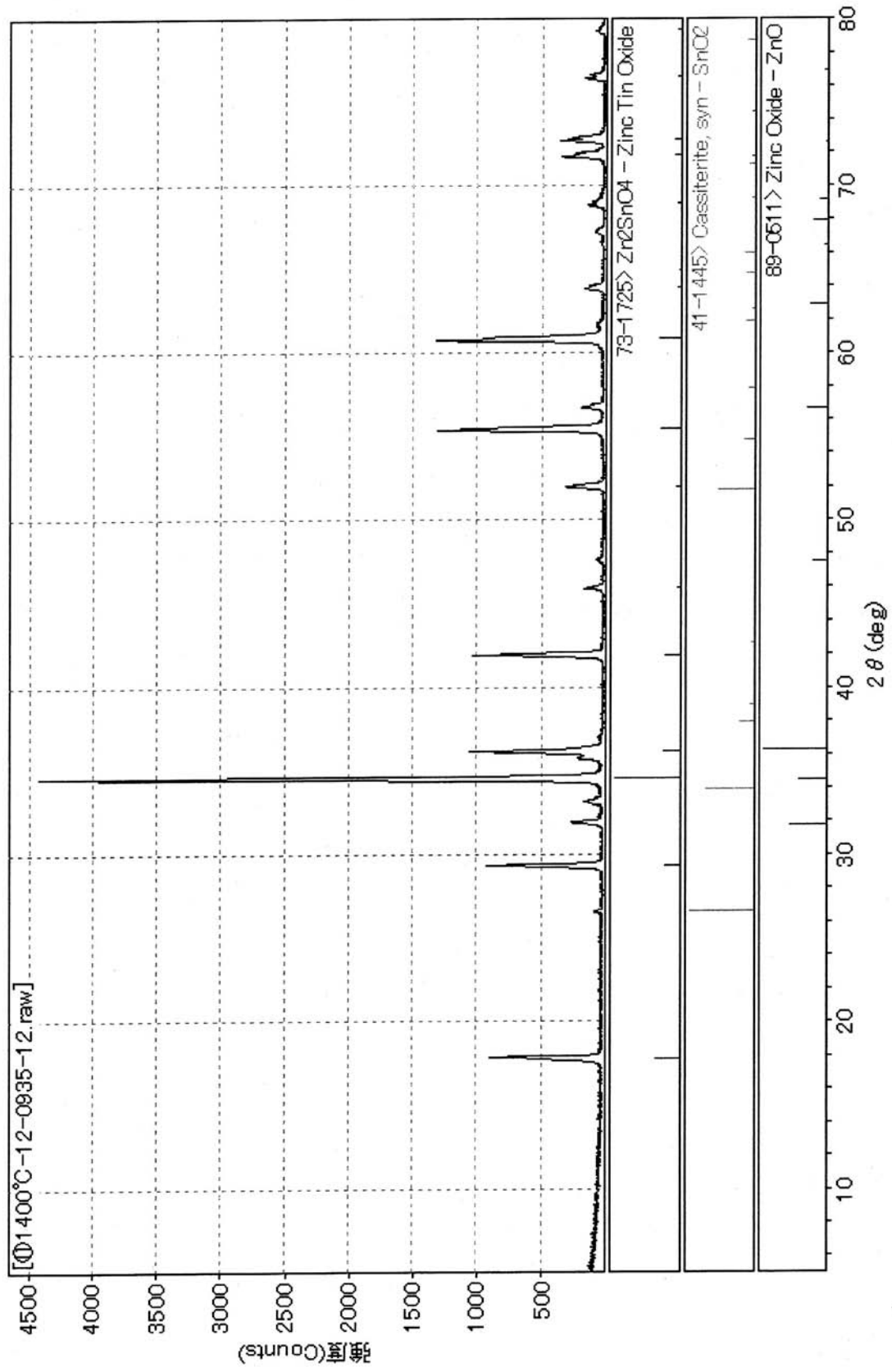
【 図 5 】

実施例5



【 図 6 】

比較例 1



フロントページの続き

F ターム(参考) 4K029 AA09 AA24 BA43 BA49 BC09 BD01 CA06 DC05 DC07 DC09
DC33 DC34 GA00