

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6314198号
(P6314198)

(45) 発行日 平成30年4月18日 (2018.4.18)

(24) 登録日 平成30年3月30日 (2018.3.30)

| | | | |
|-----------------------|------------------|----------------|---------|
| (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 29/786 | (2006.01) | H O 1 L 29/78 | 6 1 8 B |
| H O 1 L 21/363 | (2006.01) | H O 1 L 21/363 | |

請求項の数 10 (全 29 頁)

| | | | |
|--------------|-----------------------------------|-----------|-------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2016-218503 (P2016-218503) | (73) 特許権者 | 000183646 |
| (22) 出願日 | 平成28年11月9日 (2016.11.9) | | 出光興産株式会社 |
| (62) 分割の表示 | 特願2015-83197 (P2015-83197) の分割 | | 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号 |
| 原出願日 | 平成21年12月3日 (2009.12.3) | (74) 代理人 | 110002354 |
| (65) 公開番号 | 特開2017-95346 (P2017-95346A) | | 特許業務法人平和国際特許事務所 |
| (43) 公開日 | 平成29年6月1日 (2017.6.1) | (72) 発明者 | 矢野 公規 |
| 審査請求日 | 平成28年12月8日 (2016.12.8) | | 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2008-318294 (P2008-318294) | (72) 発明者 | 川嶋 浩和 |
| (32) 優先日 | 平成20年12月15日 (2008.12.15) | | 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | 審査官 | 浅野 昭 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合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) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ホモロガス結晶構造の $In_2Ga_2ZnO_7$ と、スピネル構造の $ZnGa_2O_4$ と、 $InGaZnO_4$ を含み、

焼結体密度が相対密度で90%以上であり、平均結晶粒径が10μm以下である複合酸化物焼結体。

【請求項2】

ホモロガス結晶構造の $In_2Ga_2ZnO_7$ と、スピネル構造の $ZnGa_2O_4$ と、ピックスバイト構造の In_2O_3 を含み、

焼結体密度が相対密度で90%以上であり、平均結晶粒径が10μm以下である複合酸化物焼結体。

【請求項3】

窒素含有量が5ppm以下である請求項1又は2に記載の複合酸化物焼結体。

【請求項4】

バルク抵抗が30mΩ以下である請求項1～3のいずれかに記載の複合酸化物焼結体。

【請求項5】

平面方向における相対密度のばらつきが1%以下であり、平均空孔数が800個/mm²以下である請求項1～4のいずれかに記載の複合酸化物焼結体。

【請求項6】

10

20

- Ga_2O_3 相を含まない請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の複合酸化物焼結体。

【請求項 7】

原子比が下記式を満たす請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の複合酸化物焼結体。

$$0.30 \quad In / (In + Zn + Ga) \quad 0.60$$

$$0.30 \quad Ga / (In + Zn + Ga) \quad 0.60$$

$$0.10 \quad Zn / (In + Zn + Ga) \quad 0.40$$

【請求項 8】

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 [正四価以上の金属元素 / 全金属元素 : 原子比] が 0.0001 ~ 0.2 である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の複合酸化物焼結体。

10

【請求項 9】

前記正四価以上の金属元素がズ、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ゲステンから選ばれる 1 種以上の元素である請求項 8 に記載の複合酸化物焼結体。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の複合酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲット

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、ホモロガス結晶構造の $In_2Ga_2ZnO_7$ を含む複合酸化物焼結体、それからなるスパッタリングターゲット、そのターゲットを用いて得られるアモルファス酸化物膜、及びその酸化物膜を備えてなる薄膜トランジスタに関する。

【背景技術】

【0002】

電界効果型トランジスタは、半導体メモリ集積回路の単位電子素子、高周波信号増幅素子、液晶駆動用素子等として広く用いられており、現在、最も多く実用化されている電子デバイスである。

そのなかでも、近年における表示装置のめざましい発展に伴い、液晶表示装置 (LCD) のみならず、エレクトロルミネッセンス表示装置 (EL) や、フィールドエミッションディスプレイ (FED) 等の各種の表示装置において、表示素子に駆動電圧を印加して表示装置を駆動させるスイッチング素子として、薄膜トランジスタ (TFT) が多用されている。

30

【0003】

上記薄膜トランジスタの材料としては、シリコン半導体化合物が最も広く用いられている。一般に、高速動作が必要な高周波増幅素子、集積回路用素子等には、シリコン単結晶が用いられ、液晶駆動用素子等には、大面積化の要求からアモルファスシリコンが用いられている。

【0004】

40

しかしながら、結晶性シリコン系薄膜は、結晶化を図る際に、例えば 800 以上の高温が必要であり、ガラス基板上や有機物基板上への形成が困難である。このため、結晶性シリコン系薄膜は、シリコンウェハーや石英等の耐熱性の高い高価な基板上にしか形成できないばかりか、製造に際して多大なエネルギーと工程数を要する等の問題があった。

また、結晶性シリコン系薄膜を用いた TFT の素子構成は、通常、トップゲート構成に限定されるため、マスク枚数の削減等のコストダウンが困難であった。

【0005】

一方、比較的低温で形成できる非晶性シリコン半導体 (アモルファスシリコン) は、結晶性シリコン系薄膜に比べてスイッチング速度が遅いため、表示装置を駆動するスイッチング素子として使用したときに、高速な動画の表示に追従できない場合がある。

50

【 0 0 0 6 】

現在、表示装置を駆動させるスイッチング素子としては、シリコン系半導体膜を用いた素子が主流を占めている。これは、シリコン薄膜の安定性、加工性の良さに加え、スイッチング速度が速い等、種々の性能が良好なためである。そして、このようなシリコン系薄膜は、一般に化学蒸気析出法（CVD）法により製造されている。

【 0 0 0 7 】

従来の薄膜トランジスタ（TFT）は、例えばガラス等の基板の上にゲート電極、ゲート絶縁層、水素化アモルファスシリコン（a-Si:H）等の半導体層、ソース及びドレイン電極を積層した逆スタガ構造を有する。イメージセンサー等の大面積デバイスの分野において、この構造を有するTFTは、アクティブマトリクス型の液晶ディスプレイに代表されるフラットパネルディスプレイ等の駆動素子として用いられている。これらの用途では、従来のアモルファスシリコンでも、高機能化に伴い作動の高速化が求められている。

このような状況下、近年にあっては、シリコン系半導体薄膜よりも安定性が優れる、酸化物を有した酸化物半導体薄膜が注目されている。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、上記金属酸化物からなる透明半導体薄膜は、特に酸化亜鉛を高温で結晶化してなる透明半導体薄膜は、その電界効果移動度（以下、単に「移動度」という場合がある）が $1\text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 程度と低く、on-off比が小さい上、漏れ電流が発生しやすいため、工業的な実用化が困難であった。

【 0 0 0 9 】

酸化亜鉛を含有する結晶質を含む酸化物半導体については、多数の検討がなされているが、工業的に一般に行われているスパッタリング法で成膜した場合には、以下の問題があった。

例えば、酸化亜鉛を主成分とした伝導性透明酸化物の酸化物半導体膜は、酸素欠陥が入りやすく、キャリア電子が多数発生し、電気伝導度を小さくすることが難しかった。加えて、スパッタリング法による成膜の際に、異常放電が発生し、成膜の安定性が損なわれ、得られる膜の均一性及び再現性が低下する問題があった。

【 0 0 1 0 】

このため、酸化亜鉛を主成分とした伝導性透明酸化物の酸化物半導体膜を例えばTFTの活性層（チャンネル層）として使用する際には、ゲート電圧無印加時であってもソース端子及びドレイン端子間に大きな電流が流れてしまい、TFTのノーマリーオフ動作を実現できない問題があった。また、トランジスタのオン・オフ比を大きくすることも難しかった。

また、上記TFTは、移動度が低い、on-off比が低い、漏れ電流が大きい、ピンチオフが不明瞭、ノーマリーオンになりやすい等、TFTの性能が低くなるおそれがあるうえ、耐薬品性が劣るため、ウェットエッチングが難しい等製造プロセスや使用環境の制限があった。

【 0 0 1 1 】

酸化亜鉛を主成分とした伝導性透明酸化物の酸化物半導体膜は、性能を上げるためには高い圧力で成膜する必要があり成膜速度が遅くなるほか、700以上の高温処理が必要であるため工業化に問題もあった。また、酸化亜鉛を主成分とした伝導性透明酸化物の酸化物半導体膜を用いたTFTは、ボトムゲート構成での電解移動度等のTFT性能が低く、性能を上げるにはトップゲート構成で膜厚を100nm以上にする必要のある等のTFT素子構成に制限もあった。

【 0 0 1 2 】

このような問題を解決するため、細川等によって、酸化インジウムと酸化亜鉛を含むn型半導体材料が見出されて以来（特許文献4）、酸化インジウムと酸化亜鉛を含む種々の酸化物半導体が注目されてきた。特に最近では、酸化インジウム、酸化ガリウム及び酸化亜鉛からなる非晶質酸化物半導体膜を薄膜トランジスタとして駆動させる方法が検討されている。また、酸化インジウム、酸化ガリウム及び酸化亜鉛からなる非晶質酸化物半導体

10

20

30

40

50

膜を、工業的に量産性に優れたスパッタリング法で形成する検討も行われている。

【0013】

特許文献1は、 $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ のホモロガス構造を含むスパッタリングターゲットを開示している。また、特許文献2及び3では、 InGaZnO_4 のホモロガス構造を含むスパッタリングターゲットの製造方法の検討されている。しかし、 $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ のホモロガス構造を含むスパッタリングターゲットを用いた薄膜トランジスタ付ディスプレイ用パネルの量産検討や量産検討で明らかになった課題の解決等の実用化に関する検討は行われていなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0014】

【特許文献1】特開平8-245220号公報

【特許文献2】特開2007-223849号公報

【特許文献3】特開2007-73312号公報

【特許文献4】特開2006-114928号公報

【発明の概要】

【0015】

本発明は、TFT特性の均一性及びTFT特性の再現性が良好なTFTパネルが得られる複合酸化物焼結体、及びそれからなるスパッタリングターゲットを提供することを目的とする。

20

【0016】

本発明によれば、以下の複合酸化物焼結体等が提供される。

1. ホモロガス結晶構造の $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ を含み、
焼結体密度が相対密度で90%以上である複合酸化物焼結体。
2. 平均結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下である1に記載の複合酸化物焼結体。
3. 前記ホモロガス結晶構造の $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ から実質的になる1又は2に記載の複合酸化物焼結体。
4. さらにスピネル構造の ZnGa_2O_4 を含む1又は2に記載の複合酸化物焼結体。
5. さらにピックスバイト構造の In_2O_3 を含む1又は2に記載の複合酸化物焼結体。
6. さらにスピネル構造の ZnGa_2O_4 及びピックスバイト構造の In_2O_3 を含む1
7. バルク抵抗が $30\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下である1~6のいずれかに記載の複合酸化物焼結体。
8. 平面方向における相対密度のばらつきが1%以下であり、平均空孔数が $800\text{個}/\text{m}^2$ 以下である1~7のいずれかに記載の複合酸化物焼結体。
9. $-\text{Ga}_2\text{O}_3$ 相を含まない1~8のいずれかに記載の複合酸化物焼結体。
10. 原子比が下記式を満たす1~9のいずれかに記載の複合酸化物焼結体。

30

$$0.30 \quad \text{In} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga}) \quad 0.60$$

$$0.30 \quad \text{Ga} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga}) \quad 0.60$$

$$0.10 \quad \text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga}) \quad 0.40$$

11. 正四価以上の金属元素を含み、

40

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〔正四価以上の金属元素/全金属元素：原子比〕が $0.0001 \sim 0.2$ である1~10のいずれかに記載の複合酸化物焼結体。

12. 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11に記載の複合酸化物焼結体。

13. 1~12のいずれかに記載の複合酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲット。

14. 13に記載のスパッタリングターゲットを室温以上 450°C 以下の成膜温度でスパッタリングして得られるアモルファス酸化物膜であって、

50

電子キャリア濃度が $10^{18} / \text{cm}^3$ 未満であるアモルファス酸化物膜。

15.14に記載のアモルファス酸化物膜がチャンネル層である薄膜トランジスタ。

【0017】

本発明によれば、TFT特性の均一性及びTFT特性の再現性が良好なTFTパネルが得られる複合酸化物焼結体、及びそれからなるスパッタリングターゲットを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の薄膜トランジスタの一実施形態を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明の複合酸化物焼結体は、ホモロガス結晶構造の $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ を含み、焼結体密度が相対密度で90%以上である。

【0020】

「ホモロガス結晶構造」とは、異なる物質の結晶層を何層か重ね合わせた長周期を有する「自然超格子」構造からなる結晶である。

結晶周期又は各薄膜層の厚さがナノメートル程度の場合において、これら各層の化学組成や層の厚さの組み合わせによって、単一の物質又は各層を均一に混ぜ合わせた混晶の性質とは異なる固有の特性が得られる。

【0021】

ホモロガス相の結晶構造は、例えばターゲットを粉碎したパウダーにおけるX線回折パターンが、組成比から想定されるホモロガス相の結晶構造X線回折パターンと一致することから確認できる。具体的には、JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) カードから得られるホモロガス相の結晶構造X線回折パターンとターゲットのパターンが一致することから確認することができる。

尚、後述するスピネル構造及びピックスバイト構造も上記と同様の方法で確認することができる。

【0022】

本発明の複合酸化物焼結体は、好ましくはホモロガス結晶構造の $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ のみからなる。本発明の複合酸化物焼結体がホモロガス結晶構造の $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ のみからなる場合、相対密度のばらつきの抑制が期待できる。また、還元処理により低抵抗化させることができる。

【0023】

ホモロガス結晶構造の $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ を含む本発明の複合酸化物焼結体は、他の化合物をさらに含んでもよく、好ましくは以下の組合せ(1)~(3)のいずれかである。

(1) ホモロガス結晶構造の $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ 及びスピネル構造の ZnGa_2O_4 を含む複合酸化物焼結体

(2) ホモロガス結晶構造の $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ 及びピックスバイト構造の In_2O_3 を含む複合酸化物焼結体

(3) ホモロガス結晶構造の $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ 、スピネル構造の ZnGa_2O_4 及びピックスバイト構造の In_2O_3 を含む複合酸化物焼結体。

【0024】

本発明の複合酸化物焼結体がスピネル構造の ZnGa_2O_4 を含むことにより、本発明の複合酸化物焼結体をターゲットとした場合に、比較的低い温度で焼結して作製しても相対密度を上げやすいという利点、及び高抵抗の化合物である Ga_2O_3 の生成を抑制できるという利点がある。

【0025】

本発明の複合酸化物焼結体が、ピックスバイト構造の In_2O_3 を含むことにより、還元処理を省略又は還元処理の条件を緩和してもターゲットのバルク抵抗を低くすることが

10

20

30

40

50

できるという効果が得られる。また、Snを含有させた際の比抵抗を効率的に低下させられることが期待できる。

【0026】

本発明の複合酸化物焼結体は、その密度が相対密度で90%以上であり、好ましくは95%以上であり、より好ましくは98%以上である。複合酸化物焼結体の密度が相対密度で90%以上とすることにより、バルク抵抗を低くすることができ、また、得られる薄膜トランジスタのTF特性の均一性及びTF特性の再現性を良好にすることができる。

尚、相対密度の上限は特に限定されないが、例えば100%である。

【0027】

本発明の複合酸化物焼結体は、好ましくは平均結晶粒径が10 μ m以下であり、より好ましくは5 μ m以下であり、さらに好ましくは4 μ m以下である。複合酸化物焼結体の平均結晶粒径を10 μ m以下とすることにより、得られる薄膜トランジスタのTF特性の均一性及びTF特性の再現性を良好にすることができる。

10

【0028】

本発明の複合酸化物焼結体のバルク抵抗は、好ましくは30m Ω cm以下であり、より好ましくは10m Ω cm以下であり、さらに好ましくは5m Ω cm以下である。複合酸化物焼結体のバルク抵抗を30m Ω cm以下とすることにより、DCスパッタリングが可能となり、得られる薄膜トランジスタのTF特性の均一性及びTF特性の再現性を良好にすることができる。

【0029】

本発明の複合酸化物焼結体は、好ましくは平面方向における相対密度のばらつきが1%以下であり、平均空孔数が800個/mm²以下である。

20

【0030】

上記複合酸化物焼結体の平面方向における相対密度のばらつきは、より好ましくは0.5%以下であり、さらに好ましくは0.4%以下である。複合酸化物焼結体の平面方向における相対密度のばらつきを1%以下とすることにより、得られる薄膜トランジスタのTF特性の均一性及びTF特性の再現性を良好にすることができる。

【0031】

尚、複合酸化物焼結体の平面方向とは、ターゲットを製造する際に、複合酸化物焼結体が削られる側（エロージョン側）であって、プラズマが照射される面方向をいう。

30

「複合酸化物焼結体の平面方向における相対密度のばらつき」とは、プラズマを照射する面に沿って複数切り出した焼結体片の密度のばらつきをいう。

【0032】

上記複合酸化物焼結体の平均空孔数は、より好ましくは500個/mm²以下であり、さらに好ましくは300個/mm²以下であり、特に好ましくは100個/mm²以下である。複合酸化物焼結体の平均空孔数を800個/mm²以下とすることにより、得られる薄膜トランジスタのTF特性の均一性及びTF特性の再現性を良好にすることができる。

【0033】

本発明の複合酸化物焼結体は、好ましくは -Ga₂O₃相を含まない。複合酸化物焼結体が -Ga₂O₃相を含まないことにより、バルク抵抗を低減し、相対密度のばらつきを抑えられることができ、得られる薄膜トランジスタのTF特性の均一性及びTF特性の再現性を良好にすることができる。

40

尚、 -Ga₂O₃相の有無は、X線回折によって得られる -Ga₂O₃に起因するピーク（JCPDSカードNo.43-1012）の有無で確認することができる。

【0034】

本発明の複合酸化物焼結体に含まれるIn、Ga及びZnの原子比は、好ましくは下記式を満たす。

$$0.30 \leq \text{In} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga}) \leq 0.60$$

$$0.30 \leq \text{Ga} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Ga}) \leq 0.60$$

50

0.10 Zn / (In + Zn + Ga) 0.40
より好ましくは下記式を満たす。

0.35 In / (In + Zn + Ga) 0.50

0.35 Ga / (In + Zn + Ga) 0.50

0.10 Zn / (In + Zn + Ga) 0.30

さらに好ましくは下記式を満たす。

0.35 In / (In + Zn + Ga) 0.45

0.35 Ga / (In + Zn + Ga) 0.45

0.15 Zn / (In + Zn + Ga) 0.25

【0035】

複合酸化物焼結体に含まれるIn、Ga及びZnの原子比が上記式を満たすことにより、焼結体中にホモロガス結晶構造の $In_2Ga_2ZnO_7$ が生成しやすく、他の結晶型が混在しにくくできる。

In、Ga及びZnの原子比が上記範囲とするため、例えばこれら元素の酸化物が本発明の複合酸化物焼結体の原料として用いられる。

【0036】

本発明の複合酸化物焼結体は、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。

複合酸化物焼結体が正四価以上の金属元素を含むことにより、焼結体のバルク抵抗値を低減することができ、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。

【0037】

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、得られるアモルファス酸化物膜の安定性に問題が出るおそれがある。

【0038】

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複合酸化物焼結体の原料に添加される。

【0039】

本発明の複合酸化物焼結体は酸素欠損含んでいてもよい。従って、複合酸化物焼結体は必ずしも化学量論比を満たしていなくともよい。

【0040】

本発明の複合酸化物焼結は、好ましくは窒素含有量が5 ppm(原子)以下である。窒素含有量を5 ppm以下とすることにより、得られる半導体膜の窒素含有量が低下し、TFTの信頼性及び均一性を向上させることができる。

一方、複合酸化物焼結体の窒素含有量が5 ppm超の場合、得られるターゲットのスパッタリング時の異常放電、及びターゲット表面への吸着ガス量を十分に抑制できないおそれがあるうえ、ターゲット中の窒素とインジウムがスパッタリング時に反応して黑色窒化インジウム(InN)を生成して、半導体膜中に混入して歩留まりが低下するおそれがある。これは、窒素原子が5 ppm超含まれる場合、窒素原子が可動イオンとなりゲート電圧ストレスにより半導体界面に集まりトラップを生成するため、あるいは窒素がドナーとして働き性能を低下させるためと推測される。

【0041】

本発明の複合酸化物焼結体の製造方法では、原料粉としては、酸化インジウム粉末、酸化亜鉛粉末及び酸化ガリウム粉末を用いる。また、これら化合物の単体、化合物、複合酸

10

20

30

40

50

化物等を原料粉としてもよい。

【0042】

上記各原料粉の純度は、通常99.9% (3N)以上、好ましくは99.99% (4N)以上、さらに好ましくは99.995%以上、特に好ましくは99.999% (5N)以上である。各原料粉の純度が99.9% (3N)未満の場合、不純物により半導体特性が低下する、信頼性が低下する等のおそれがある。特に各原料粉のNa含有量が100ppm未満であると薄膜トランジスタを作製した際に信頼性が向上し好ましい。

【0043】

本発明では、比表面積が4~14m²/gである酸化インジウム粉、比表面積が4~14m²/gである酸化ガリウム粉、及び比表面積が2~13m²/gである酸化亜鉛粉を出発原料とし、好ましくは比表面積が6~10m²/gである酸化インジウム粉、比表面積が5~10m²/gである酸化ガリウム粉、及び比表面積が2~4m²/gである酸化亜鉛粉からなる混合粉体であって、混合粉体全体の比表面積が5~8m²/gである混合粉体を出発原料として用いる。

上記出発原料を用いることにより、得られる複合酸化物焼結体の相対密度のばらつきを小さくでき、TFT特性の均一性及びTFT特性の再現性を良好にできる。

【0044】

尚、各原料粉の比表面積は、好ましくはほぼ同じである。これにより、より効率的に後述する粉碎混合ができる。具体的には、各原料粉の比表面積の比は、好ましくは互いに1/4~4倍以内にし、より好ましくは1/2~2倍以内にす。各原料粉の比表面積の比が上記範囲にない場合、効率的な混合粉碎ができず、焼結体中に原料粉粒子が残る場合がある。

【0045】

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は特に限定されず、好ましくは原子比でIn:Ga:Zn=2:2:1となるように秤量する。

【0046】

上記出発原料を、例えば湿式媒体攪拌ミルを使用して混合粉碎し、混合粉体を調製する。この際に、好ましくは混合粉碎後の混合粉全体の比表面積を、混合粉碎前の混合粉全体の比表面積より1.0~3.0m²/g増加させるように粉碎する、又は粉碎後の混合粉体の平均メジアン径が好ましくは0.4~1.2μm程度、より好ましくは0.6~1μm程度となるように粉碎する。

尚、混合方法は特に限定されず、乾式法で行ってもよい。

【0047】

上記の混合粉体を用いることにより、仮焼工程及び還元工程を経ずとも高密度の複合酸化物焼結体を得ることができる。仮焼工程を省くことができるので、製造工程が簡略化されるだけでなく、仮焼工程での亜鉛の昇華による組成のばらつき及び相対密度のばらつきの増加を防止することができる。

【0048】

混合粉碎後の混合粉体の比表面積の増加分が1.0m²/g未満、又は混合粉碎後の混合粉体の平均メジアン径が1μm超の場合、得られる複合酸化物焼結体の焼結密度が十分に大きくなる場合がある。一方、混合粉碎後の混合粉体の比表面積の増加分が3.0m²/g超又は混合粉碎後の混合粉体の平均メジアン径が0.4μm未満の場合、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。

【0049】

尚、上記比表面積はBET法で測定でき、平均メジアン径は粒度分布計で測定できる。これらの値は、混合粉体を乾式粉碎法、湿式粉碎法等により粉碎することにより調整できる。

【0050】

上記混合粉体を成形して成形体を調製する。成形体の調製は、従来から公知の各種湿式法又は乾式法を用いることができる。

10

20

30

40

50

乾式法としては、コールドプレス (Cold Press) 法やホットプレス (Hot Press) 法等を挙げることができる。

【0051】

乾式法であるコールドプレス (Cold Press) 法は、粉碎後の混合粉体をスプレードライヤー等で乾燥した後、成形して成形体を調製する。成形は公知の方法、例えば、加圧成形、冷間静水圧加圧、金型成形、鑄込み成形射出成形が採用できる。焼結密度の高い焼結体 (ターゲット) を得るため、冷間静水圧 (CIP) 等の加圧により成形すると好ましい。

【0052】

プレス成形 (一軸プレス) 後に、冷間静水圧 (CIP)、熱間静水圧 (HIP) 等を行い2段階以上の成形工程を設けると、再現性が高まり好ましい。

CIP (冷間静水圧、あるいは静水圧加圧装置) を用いる場合、面圧 $800 \sim 4000 \text{ kgf/cm}^2$ で $0.5 \sim 60$ 分保持することが好ましく、面圧 $1900 \sim 3500 \text{ kgf/cm}^2$ で $3 \sim 45$ 分保持することがより好ましく、面圧 $2000 \sim 3000 \text{ kgf/cm}^2$ で $4 \sim 30$ 分保持することが特に好ましい。当該範囲内であると、成形体内部の組成むら等が減って、均一化が期待される。

面圧が 800 kgf/cm^2 未満であると、焼結後の密度が上がらない、あるいは抵抗が高くなるおそれがある。面圧 4000 kgf/cm^2 超であると装置が大きくなりすぎ不経済となるおそれがある。保持時間が 0.5 分未満であると焼結後の密度が上がらない、あるいは抵抗が高くなるおそれがある。 60 分超であると時間が掛かりすぎ不経済となるおそれがある。

【0053】

上述のように、乾燥 (造粒) はスプレードライヤーで行うと好ましい。造粒は自然乾燥によっても行うことができるが、自然乾燥で造粒すると、原料粉末の比重差によって沈降速度が異なるため、 Ga_2O_3 粉末、 In_2O_3 粉末、 ZnO 粉末の分離が起こり、均一な造粒粉が得られないおそれがある。この不均一な造粒粉を用いて焼結体を作製すると、酸化錫の凝集が生成する場合、又は相対密度のばらつきが大きくなる場合があり、TFTの歩留りが低下したり、ばらつきが増加する原因となる。一方、スプレードライヤーで造粒する場合、急速乾燥できるため、上記の問題は発生しない。

【0054】

湿式法としては、例えば、濾過式成形法 (特開平11-286002号公報参照) を用いることができる。この濾過式成形法は、セラミックス原料スラリーから水分を減圧排水して成形体を調製する。

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

【0055】

調製した成形体を焼結して複合酸化物焼結体を製造する。

焼結は、酸素を流通することにより酸素雰囲気中で、又は加圧下にて行うことができる。

【0056】

焼結を酸素雰囲気中で行う場合において、酸素流量としては、好ましくは $2 \sim 20 \text{ L/min}$ 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、平均空孔数が少なく、相対密度が高く、相対密度のばらつきが小さく、ボイド (空隙) のない複合酸化物焼結体を得られる。また、酸素雰囲気中で焼結することにより得られる複合酸化物焼結体は、密度が高いため、スパッタリング中のノジュールやパーティクルの発生を抑え、膜特性に優れた酸化物半導体膜を成膜することができる。一方、酸素流量が上記範囲外の場合、酸素の導入により酸素欠損が抑制され、焼結体の比抵抗が高くなるおそれがある。

【0057】

焼結温度は、好ましくは $1250 \sim 1490$ であり、より好ましくは $1250 \sim 14$

10

20

30

40

50

50、さらに好ましくは1350～1440である。焼結温度を1250以上とすることにより、焼結体の相対密度が向上させ、相対密度のばらつきも減少させることができ、また平均空孔数を抑制することができる。一方、焼結温度を1490以下とすることにより、結晶粒径の成長が抑制でき、また平均空孔数を抑制できる。

また、焼結温度を上記範囲とすることにより、 $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ 結晶が生成しやすくなる。

【0058】

焼結時間は、好ましくは2～35時間、より好ましくは2.5～25時間、特に好ましくは3～20時間である。焼結時間を2時間以上とすることにより、焼結体の相対密度が向上させ、相対密度のばらつきも減少させることができる。一方、焼結時間を35時間以下とすることにより、結晶粒径の成長を抑制でき、また平均空孔数を抑制できる。

10

また、焼結温度を上記範囲とすることにより、 $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ 結晶が生成しやすくなる。

【0059】

焼結では、好ましくは1000以上での昇温速度を30/h以上とし、冷却時の降温速度を30/h以上とする。1000以上での昇温速度が30/h未満の場合、酸化物の分解が進行し空孔数（ピンホール数）が多くなるおそれがある。一方、冷却時の降温速度が30/h未満の場合、 In 及び Ga の組成比が変化するおそれがある。

【0060】

本発明の複合酸化物焼結体の製造方法は、還元工程を含んでもよい。

20

還元工程は、得られた焼結体を還元処理して、焼結体のバルク抵抗を全体で均一化するために行う任意工程である。

【0061】

適用することができる還元方法としては、例えば還元性ガスを用いる方法、真空中で焼成する方法、及び不活性ガスによる還元等が挙げられる。

上記還元性ガスとしては、例えば、水素、メタン、一酸化炭素や、これらガスと酸素との混合ガス等を用いることができる。

また、上記不活性ガス中での焼成による還元処理の場合において、不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、これらガスと酸素との混合ガス等を用いることができる。

【0062】

還元処理時の温度は、通常300～1200、好ましくは500～800である。また、還元処理の時間は、通常0.01～10時間、好ましくは0.05～5時間である。

30

【0063】

以上、本発明の複合酸化物焼結体の製造方法を説明したが、ホモロガス結晶構造の $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ のみからなる複合酸化物焼結体は、例えば比表面積が $8\text{m}^2/\text{g}$ である酸化インジウム粉、比表面積が $8\text{m}^2/\text{g}$ である酸化ガリウム粉、及び比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ である酸化亜鉛粉を原料粉として混合し、得られた混合粉体をスプレードライヤーで造粒し、仮焼を行わず、酸素流入下で1400で2～8時間焼結することにより得られる。

40

【0064】

ホモロガス結晶構造の $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ 、スピネル構造の ZnGa_2O_4 及び/あるいはピックスバイト構造の In_2O_3 を含む複合酸化物焼結体を作製する場合には、好ましくは昇温速度3/分以下で焼結温度まで昇温し、より好ましくは昇温速度2/分以下で焼結温度まで昇温する。

また、仮焼によりスピネル構造の ZnGa_2O_4 を含む酸化物を原料粉とすることが好ましい。当該原料粉を用いることにより、スピネル構造の ZnGa_2O_4 及びピックスバイト構造の In_2O_3 を生成しやすくすることができる。

ホモロガス結晶構造の $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ 、スピネル構造の ZnGa_2O_4 及び/あるいはピックスバイト構造の In_2O_3 を含む複合酸化物焼結体を作製する場合には、昇

50

温時に600～1250で0.5～20時間保持すると(即ち、2段階以上の焼結を行う)好ましく、昇温時に700～1000で1～10時間保持することが特に好ましい。このように焼結することにより、 $ZnGa_2O_4$ を含む複合酸化物焼結体を生成しやすくできる。また、このように焼結することにより、平均空孔数の低減が期待できる。

【0065】

本発明の複合酸化物焼結体は、研磨等の加工を施すことによりターゲットとすることができる。具体的には、複合酸化物焼結体を平面研削盤で研削して、表面粗さRaを5 μ m以下とし、好ましくはRaを0.3 μ m以下とし、より好ましくはRaを0.1 μ m以下とする。

【0066】

上記研削して得られたターゲットのスパッタ面に鏡面加工をさらに施して、平均表面粗さRaが1000オングストローム以下としてもよい。この鏡面加工(研磨)は機械的な研磨、化学研磨、メカノケミカル研磨(機械的な研磨と化学研磨の併用)等の、すでに知られている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によって得ることができる。このような研磨方法には特に制限はない。

研削・研磨は、両面を各々厚さ0.3mm以上平面研削することが好ましく、各々厚さ0.5mm以上研削することがより好ましく、厚さ0.7mm以上研削することが特に好ましい。厚さ0.3mm以上平面研削することにより、ターゲットとして用いたとき長期に渡り成膜しても膜質を安定させることができる。研削の厚みに上限は無いが、研削の厚みが厚過ぎると原料の使用効率が悪化しコストアップとなるので通常5mm以下、好ましくは3mm以下、より好ましくは2mm以下である。

特に、ホモロガス結晶構造の $In_2Ga_2ZnO_7$ 、スピネル構造の $ZnGa_2O_4$ 及び/あるいはピックスバイト構造の In_2O_3 を含む複合酸化物焼結体を研削する場合には、両面を各々厚さ0.5mm以上平面研削することが好ましく、各々厚さ0.7mm以上研削することがより好ましく、厚さ0.8mm以上研削することが特に好ましい。両面を十分研削することで、相対密度のばらつき低減、成膜した際の再現性の向上、平均空孔数の低減が期待できる。

【0067】

尚、ターゲットの清浄処理には、エアブローや流水洗浄等を使用できる。エアブローで異物を除去する際には、ノズルの向い側から集塵機で吸気を行なうことより有効に除去できる。

エアブローや流水洗浄の他に、超音波洗浄等を行なうこともできる。超音波洗浄では、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のがよい。

【0068】

得られたターゲットを加工して、バックングプレートへボンディングすることにより、ターゲットは、成膜装置に装着して使用できるスパッタリングターゲットとなる。バックングプレートは銅製が好ましい。ボンディングにはインジウム半田を用いることが好ましい。

【0069】

上記加工は、ターゲットをスパッタリング装置への装着に適した形状に切削加工する、又はバックングプレート等の装着用治具に取り付けるために切削加工する、任意の工程である。

【0070】

ターゲットの厚みは通常2～20mm、好ましくは3～12mm、特に好ましくは4～6mmである。また、複数のターゲットを一つのバックングプレートに取り付け、実質一つのターゲットとしてもよい。

10

20

30

40

50

【0071】

ターゲット表面は、好ましくは200～10,000番のダイヤモンド砥石により仕上げを行い、より好ましくは400～5,000番のダイヤモンド砥石により仕上げを行う。200番未満、又は10,000番超のダイヤモンド砥石を使用するとターゲットが割れやすくなるおそれがある。

【0072】

本発明のアモルファス酸化物膜は、本発明の複合酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲットを室温以上450以下の成膜温度でスパッタリングすることにより得られ、電子キャリア濃度が $10^{18}/\text{cm}^3$ 未満である。

尚、本発明のアモルファス酸化物膜の組成は、通常、用いるスパッタリングターゲットの組成とほぼ一致する。

10

【0073】

成膜温度は、好ましくは30以上300以下である。

成膜温度が室温未満の場合、結露によって得られる膜が水分を含むおそれがある。一方、成膜温度が450超の場合、基板が変形したり膜に応力が残って割れるおそれがある。

【0074】

上記スパッタリングとしては、DC（直流）スパッタ法、AC（交流）スパッタ法、RF（高周波）マグネトロンスパッタ法、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挙げられ、好ましくはDCスパッタ法である。

20

【0075】

スパッタリング時のチャンパー内の圧力は、例えばDCスパッタ法の場合は、通常0.1～2.0MPaであり、好ましくは0.3～0.8MPaである。RFスパッタ法の場合は、通常0.1～2.0MPaであり、好ましくは0.3～0.8MPaである。

【0076】

スパッタ時に投入される電力出力は、例えばDCスパッタ法の場合は、通常10～1000Wであり、好ましくは100～300Wである。RFスパッタ法の場合は、通常10～1000Wであり、好ましくは50～250Wである。

RFスパッタ法の電源周波数は、例えば50Hz～50MHzであり、好ましくは10k～20MHzである。

30

【0077】

スパッタ時のキャリアーガスとしては、例えば酸素、ヘリウム、アルゴン、キセノン及びクリプトンが挙げられ、好ましくはアルゴンと酸素の混合ガスである。アルゴンと酸素の混合ガスを使用する場合、アルゴン：酸素の流量比は、通常、 $\text{Ar}:\text{O}_2=100\sim80:0\sim20$ であり、好ましくは $100\sim90:0\sim10$ である。

【0078】

基板としては、ガラス、樹脂（PET、PES等）等を用いることができる。

得られたアモルファス酸化物膜の膜厚は、成膜時間及びスパッタ法によっても異なるが、例えば5～300nmであり、好ましくは10～120nmである。

【0079】

本発明のアモルファス酸化物膜は、薄膜トランジスタのチャンネル層として好適に用いることができる。以下、本発明のアモルファス酸化物膜がチャンネル層（半導体層）である薄膜トランジスタについて説明する。

40

【0080】

図1は、本発明の薄膜トランジスタ（電界効果型トランジスタ）の一実施形態を示す概略断面図である。

薄膜トランジスタ1は、基板10上にゲート電極20が形成されている。ゲート電極20を覆うようにゲート絶縁膜30を有し、その上にチャンネル層40がさらに積層されている。チャンネル層40の両端部には、ソース電極50及びドレイン電極60がそれぞれ対向して形成されている。薄膜トランジスタ1は、ソース電極50及びドレイン電極60の一

50

部を除いて、保護膜70で覆われている。

【0081】

本発明の薄膜トランジスタでは、チャンネル層（半導体層）が本発明のアモルファス酸化物膜である。

本発明のアモルファス酸化物膜は非晶質であるので、絶縁膜や保護層との密着性が改善され、大面積でも均一なトランジスタ特性を容易に得ることができる。

尚、半導体層が非晶質膜であることは、X線結晶構造解析により確認できる。明確なピークが観測されない場合、半導体層は非晶質である。

【0082】

本発明のアモルファス酸化物膜は、電子キャリア濃度が $10^{18}/\text{cm}^3$ 未満であるので、アモルファス酸化物膜は非縮退半導体となりやすく、移動度及びオンオフ比のバランスが良好となる。尚、半導体層が非縮退半導体であることは、ホール効果を用いた移動度とキャリア密度の温度変化の測定を行うことにより判断できる。

半導体層（アモルファス酸化物膜）の電子キャリア濃度は、好ましくは $10^{13}/\text{cm}^3$ 以上 $10^{18}/\text{cm}^3$ 未満であり、より好ましくは $10^{14} \sim 10^{17}/\text{cm}^3$ である。

【0083】

成膜時の酸素分圧を調整する、又は後処理をすることで酸素欠陥量を制御し、キャリア密度を調整することにより半導体層を非縮退半導体とすることができる。

一方、半導体層が、非縮退半導体ではなく、縮退半導体である場合、キャリアが多すぎることにより、オフ電流・ゲートリーク電流が増加して閾値が負となり、ノーマリーオンとなるおそれがある。

【0084】

半導体層のバンドギャップは、好ましくは $2.0 \sim 6.0 \text{ eV}$ であり、より好ましくは $2.8 \sim 5.0 \text{ eV}$ である。半導体層のバンドギャップが、 2.0 eV 未満の場合、可視光を吸収して電界効果型トランジスタが誤動作するおそれがある。一方、半導体層のバンドギャップが 6.0 eV 超の場合、キャリアが供給されにくくなって電界効果型トランジスタが機能しなくなるおそれがある。

【0085】

半導体層の表面粗さ（RMS）は、好ましくは 1 nm 以下であり、より好ましくは 0.6 nm 以下であり、さらに好ましくは 0.3 nm 以下である。半導体層のRMSが 1 nm 超の場合、移動度が低下するおそれがある。

【0086】

半導体層は、好ましくは酸化インジウムのピクスバイト構造の稜共有構造の少なくとも一部を維持している非晶質膜である。酸化インジウムを含む非晶質膜が酸化インジウムのピクスバイト構造の稜共有構造の少なくとも一部を維持していることは、高輝度のシンクロトロン放射等を用いた微小角入射X線散乱（GISAXS）によって求めた動径分布関数（RDF）により、 $I_n - X$ （ X は、 I_n 、 Z_n ）を表すピークが 0.30 から 0.36 nm の間にあることから確認できる（F.Utsuno, et al., Thin Solid Films, Volume 496, 2006, Pages95-98）。

【0087】

また、上記 0.30 から 0.36 nm の間のRDFの最大値をA、 0.36 から 0.42 の間のRDFの最大値をBとした場合に、好ましくは原子間距離が $A/B > 0.7$ の関係を満たし、より好ましくは $A/B > 0.85$ の関係を満たし、さらに好ましくは $A/B > 1$ の関係を満たし、特に好ましくは $A/B > 1.2$ の関係を満たす。

A/B が 0.7 以下の場合、半導体層をトランジスタの活性層として用いた場合において、移動度が低下したり、閾値及びS値が大きくなりすぎるおそれがある。これは、非晶質膜の近距離秩序性が悪いことを反映しているものと考えられる。

【0088】

$I_n - I_n$ の平均結合距離は、好ましくは $0.3 \sim 0.322 \text{ nm}$ であり、より好まし

10

20

30

40

50

くは $0.31 \sim 0.32 \text{ nm}$ である。I n - I n の平均結合距離は X 線吸収分光法により求めることができる。

上記 X 線吸収分光法により、立ち上がりから数百 e V も高いエネルギーのところまで広がった X 線吸収領域微細構造 (EXAFS) を測定する。EXAFS は励起された原子の周囲の原子による電子の後方散乱によって引き起こされる。飛び出していく電子波と後方散乱された波との干渉効果が起こる。干渉は電子状態の波長と周囲の原子へ行き来する光路長に依存する。EXAFS をフーリエ変換することで動径分布関数 (RDF) が得られ、RDF のピークから平均結合距離を見積もることができる。

【0089】

半導体層は、好ましくは非晶質膜であり、非局在準位のエネルギー幅 (E_0) が 14 meV 以下である。半導体層の非局在準位のエネルギー幅 (E_0) は、より好ましくは 10 meV 以下であり、さらに好ましくは 8 meV 以下であり、特に好ましくは 6 meV 以下である。非局在準位のエネルギー幅 (E_0) が 14 meV 超の場合、半導体層をトランジスタの活性層として用いた場合において、移動度が低下したり、閾値や S 値が大きくなりすぎるおそれがある。これは、非晶質膜の近距離秩序性が悪いことを反映しているものと考えられる。

10

【0090】

半導体層の膜厚は、通常 $0.5 \sim 500 \text{ nm}$ であり、好ましくは $1 \sim 150 \text{ nm}$ であり、より好ましくは $3 \sim 80 \text{ nm}$ であり、特に好ましくは $10 \sim 60 \text{ nm}$ である。半導体層の膜厚がこの範囲にある場合、移動度やオンオフ比等の TFT 特性が特に良好である。

20

半導体層の膜厚が 0.5 nm 未満の場合、工業的に均一に成膜することが難しくなるおそれがある。一方、半導体層の膜厚が 500 nm 超の場合、成膜時間が長くなって工業的に採用できないおそれがある。

【0091】

基板は、特に制限はなく公知の基板を使用できる。例えば、ケイ酸アルカリ系ガラス、無アルカリガラス、石英ガラス等のガラス基板、シリコン基板、アクリル、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート (PEN) 等の樹脂基板、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリアミド等の高分子フィルム基材等が使用できる。

基板や基材の厚さは $0.1 \sim 10 \text{ mm}$ が一般的であり、 $0.3 \sim 5 \text{ mm}$ が好ましい。ガラス基板の場合、化学的に、或いは熱的に強化させたガラス基板が好ましい。透明性や平滑性が求められる場合、ガラス基板、樹脂基板が好ましく、ガラス基板が特に好ましい。軽量化が求められる場合は樹脂基板や高分子基材が好ましい。

30

【0092】

電界効果型トランジスタは、半導体層の保護膜があることが好ましい。半導体層の保護膜が無い場合、真空中や低圧下で半導体層の表面の酸素が脱離し、オフ電流が高くなる、閾値電圧が負になるおそれがある。また、大気下でも電界効果型トランジスタは湿度等周囲の影響を受け、閾値電圧等のトランジスタ特性のばらつきが大きくなるおそれがある。

【0093】

半導体層の保護膜を形成する材料は特に制限はなく、例えば SiO_2 , SiN_x , Al_2O_3 , Ta_2O_5 , TiO_2 , MgO , ZrO_2 , CeO_2 , K_2O , Li_2O , Na_2O , Rb_2O , Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Hf_2O_3 , CaHfO_3 , PbTiO_3 , BaTa_2O_6 , SrTiO_3 , AlN 等を用いることができる。これらのなかでも、好ましくは SiO_2 , SiN_x , Al_2O_3 , Y_2O_3 , Hf_2O_3 , CaHfO_3 であり、より好ましくは SiO_2 , SiN_x , Y_2O_3 , Hf_2O_3 , CaHfO_3 であり、特に好ましくは SiO_2 , Y_2O_3 , Hf_2O_3 , CaHfO_3 である。

40

これらの酸化物の酸素数は、必ずしも化学量論比と一致していなくともよい (例えば、 SiO_2 でも SiO_x でもよい)。また、 SiN_x は水素元素を含んでもよい。

【0094】

保護膜は、異なる 2 層以上の絶縁膜を積層した構造でもよい。

保護膜は、結晶質、多結晶質、非晶質のいずれであってもよいが、工業的な製造しやす

50

さの観点から、好ましくは多結晶質又は非晶質であり、より好ましくは非晶質である。保護膜が非晶質膜でない場合、界面の平滑性が悪く、移動度が低下したり、閾値電圧やS値が大きくなりすぎるおそれがある。

【0095】

半導体層の保護膜は、好ましくは非晶質酸化物又は非晶質窒化物であり、より好ましくは非晶質酸化物である。保護膜が酸化物でない場合、半導体層中の酸素が保護層側に移動し、オフ電流が高くなったり、閾値電圧が負になりノーマリーオフを示すおそれがある。

また、半導体層の保護膜は、ポリ(4-ビニルフェノール)(PVP)、パリレン等の有機絶縁膜でもよい。半導体層の保護膜は無機絶縁膜及び有機絶縁膜の2層以上積層構造を有してもよい。

10

【0096】

ゲート絶縁膜を形成する材料に特に制限はなく、例えば SiO_2 、 SiN_x 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 K_2O 、 Li_2O 、 Na_2O 、 Rb_2O 、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 Hf_2O_3 、 CaHfO_3 、 PbTiO_3 、 BaTa_2O_6 、 SrTiO_3 、 AlN 等を用いることができる。これらのなかでも、好ましくは SiO_2 、 SiN_x 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 Hf_2O_3 、 CaHfO_3 であり、より好ましくは SiO_2 、 SiN_x 、 Y_2O_3 、 Hf_2O_3 、 CaHfO_3 である。

これらの酸化物の酸素数は、必ずしも化学量論比と一致していなくともよい(例えば、 SiO_2 でも SiO_x でもよい)。また、 SiN_x は水素元素を含んでもよい。

【0097】

ゲート絶縁膜は、異なる2層以上の絶縁膜を積層した構造でもよい。

ゲート絶縁膜は、結晶質、多結晶質、非晶質のいずれであってもよいが、工業的な製造しやすさの観点から、多結晶質又は非晶質である。

20

【0098】

ゲート絶縁膜は、ポリ(4-ビニルフェノール)(PVP)、パリレン等の有機絶縁膜を用いてもよい。また、ゲート絶縁膜は無機絶縁膜及び有機絶縁膜の2層以上積層構造を有してもよい。

【0099】

ゲート電極、ソース電極及びドレイン電極の各電極を形成する材料に特に制限はなく、例えばインジウム錫酸化物(ITO)、インジウム亜鉛酸化物、 ZnO 、 SnO_2 等の透明電極； Al 、 Ag 、 Cr 、 Ni 、 Mo 、 Au 、 Ti 、 Ta 、 Cu 等の金属電極；又はこれらを含む合金の金属電極を用いることができる。

30

また、電極は、2層以上積層体とすることにより、接触抵抗を低減したり、界面強度を向上させることができ好ましい。ソース電極及びドレイン電極の接触抵抗を低減させるため、半導体層の電極との界面をプラズマ処理、オゾン処理等で抵抗を調整してもよい。

【0100】

本発明の電界効果型トランジスタでは、半導体層とソース電極・ドレイン電極との間にコンタクト層を設けてもよい。コンタクト層は、好ましくは半導体層よりも抵抗が低い。

コンタクト層の形成材料は、上述した半導体層と同様の組成の複合酸化物が使用できる。即ち、コンタクト層は、好ましくは In 、 Zn 、 Ga 等の各元素を含む。コンタクト層が、これらの元素を含まない場合、コンタクト層と半導体層の間で元素の移動が発生し、ストレス試験等を行った際に閾値電圧のシフトが大きくなるおそれがある。

40

【0101】

本発明の電界効果型トランジスタでは、好ましくは半導体層とゲート絶縁膜との間、及び/又は半導体層と保護膜との間に、半導体層よりも抵抗の高い酸化物抵抗層を有する。

酸化物抵抗層が無い場合、オフ電流が発生する、閾値電圧が負となりノーマリーオンとなる、及び保護膜成膜やエッチング等の後処理工程時に半導体層が変質し特性が劣化するおそれがある。

【0102】

酸化物抵抗層としては、以下の膜が例示できる。

50

(1) 半導体層の積層時よりも高い酸素分圧で成膜した半導体層と同一組成の非晶質酸化物膜

(2) 半導体層と同一組成であるが組成比を変えた非晶質酸化物膜

(3) In及びZnを含み半導体層と異なる元素Xを含む非晶質酸化物膜

(4) 酸化インジウムを主成分とする多結晶酸化物膜

(5) 酸化インジウムを主成分とし、Zn、Cu、Co、Ni、Mn、Mg等の正二価元素を1種以上ドーブした多結晶酸化物膜

【0103】

酸化物抵抗層が、半導体層と同一組成であるが組成比を変えた非晶質酸化物膜の場合は、In組成比は、好ましくは半導体層のIn組成比よりも少ないことが好ましい。

10

酸化物抵抗層は、好ましくはIn及びZnを含む酸化物である。酸化物半抵抗層がこの酸化物を含まない場合、酸化物抵抗層と半導体層の間で元素の移動が発生し、ストレス試験等を行った際に閾値電圧のシフトが大きくなるおそれがある。

【0104】

本発明の薄膜トランジスタは、好ましくは半導体層を遮光する構造(例えば遮光層)を有する。薄膜トランジスタが半導体層を遮光する構造を有さない場合、光が半導体層に入射してキャリア電子が励起され、オフ電流が高くなるおそれがある。

【0105】

薄膜トランジスタが遮光層を有する場合において、遮光層は、好ましくは300~800nmに吸収を持つ薄膜である。遮光層は、半導体層の上部及び下部のどちらに設けても構わないが、好ましくは上部及び下部の両方に設ける。

20

遮光層を、ゲート絶縁膜、ブラックマトリックス等として兼用してもよい。遮光層が半導体層の片側だけにある場合は、遮光層が無い側から光が半導体層に照射しないよう構造上の工夫が必要がある。

【0106】

上述した電界効果型トランジスタの各構成層は、本技術分野で公知の手法で形成できる。

成膜方法としては、スプレー法、ディップ法、CVD法等の化学的成膜方法、又はスパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、パルスレーザーディポジション法等の物理的成膜方法を用いることができる。キャリア密度が制御し易い、及び膜質向上が容易であることから、好ましくは物理的成膜方法を用い、より好ましくは生産性が高いことからスパッタ法を用いる。

30

【0107】

スパッタリングでは、複合酸化物の焼結ターゲットを用いる方法、複数の焼結ターゲットを用いコスパッタを用いる方法、合金ターゲットを用い反応性スパッタを用いる方法等が利用でき、好ましくは複合酸化物の焼結ターゲットを用いる方法を利用する。複数の焼結ターゲットを用いコスパッタを用いる方法、及び合金ターゲットを用い反応性スパッタを用いる方法では、均一性や再現性が悪くなる場合や、非局在準位のエネルギー幅(E_0)が大きくなる場合があり、移動度が低下したり、閾値電圧が大きくなる等、トランジスタ特性が低下するおそれがある。

40

RF、DC、ACスパッタリング等公知のスパッタリングが利用できるが、均一性や量産性(設備コスト)の観点から、DCスパッタリング又はACスパッタリングが好ましい。

形成した層は、各種エッチング法によりパターンニングできる。

【0108】

本発明では、好ましくは半導体層を、本発明のスパッタリングターゲットを用いて、DC又はACスパッタリングにより成膜する。DC又はACスパッタリングを用いることにより、RFスパッタリングを用いた場合と比べて、成膜時のダメージを低減できる。このため、電界効果型トランジスタにおいて、閾値電圧シフトの低減、移動度の向上、閾値電圧の減少、S値の減少等の効果が期待できる。

50

【0109】

本発明では、好ましくは半導体層成膜後に70～350で熱処理する。特に、半導体層と半導体層の保護膜を形成した後に、70～350で熱処理することが好ましい。

熱処理温度が70未満の場合、得られるトランジスタの熱安定性や耐熱性が低下したり、移動度が低くなったり、S値が大きくなったり、閾値電圧が高くなるおそれがある。一方、熱処理温度が350超の場合、耐熱性のない基板が使用できない、熱処理用の設備費用がかかるおそれがある。

【0110】

熱処理温度は、好ましくは80～260であり、より好ましくは90～180であり、さらに好ましくは100～150である。特に、熱処理温度を180以下とすることにより、基板としてPEN等の耐熱性の低い樹脂基板を利用できるため好ましい。

10

【0111】

熱処理時間は、通常1秒～24時間であり、熱処理温度により調整できる。

熱処理温度が70～180の場合、熱処理時間は好ましくは10分～24時間であり、より好ましくは20分～6時間であり、さらに好ましくは30分～3時間である。

熱処理温度が180～260の場合、熱処理時間は好ましくは6分～4時間であり、より好ましくは15分～2時間である。

熱処理温度が260～300の場合、熱処理時間は好ましくは30秒～4時間であり、より好ましくは1分～2時間である。

熱処理温度が300～350の場合、熱処理時間は好ましくは1秒～1時間であり、より好ましくは2秒～30分である。

20

【0112】

上記熱処理は、好ましくは不活性ガス中で酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の環境下で行う、又は半導体層を保護層で覆った後に行う。これら条件下で熱処理を行うことにより、再現性を向上させることができる。

【0113】

本発明の薄膜トランジスタがコンタクト層を有する場合において、コンタクト層の作製方法に特に制限はないが、成膜条件を変えて半導体層と同じ組成比のコンタクト層を成膜したり、半導体層と組成比の異なるコンタクト層を成膜したり、半導体層の電極とのコンタクト部分をプラズマ処理やオゾン処理により抵抗を高めることでコンタクト層を構成したり、半導体層を成膜する際に酸素分圧等の成膜条件により半導体層より抵抗が高くなる層としてコンタクト層を構成してもよい。

30

【0114】

本発明の薄膜トランジスタの移動度は、好ましくは $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であり、より好ましくは $3\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であり、さらに好ましくは $8\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上である。トランジスタの移動度が $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 未満の場合、スイッチング速度が遅くなって大画面高精細のディスプレイに用いることができないおそれがある。

【0115】

本発明の薄膜トランジスタのオンオフ比は、好ましくは 10^6 以上であり、より好ましくは 10^7 以上であり、さらに好ましくは 10^8 以上である。

オフ電流は、好ましくは2 pA以下であり、より好ましくは1 pA以下である。オフ電流が2 pA超の場合、本発明の薄膜トランジスタをディスプレイに用いた場合において、コントラストが悪くなる、及び画面の均一性が悪くなるおそれがある。

40

【0116】

ゲートリーク電流は、好ましくは1 pA以下である。ゲートリーク電流が1 pA超の場合、本発明の薄膜トランジスタをディスプレイに用いた場合において、コントラストが悪くなるおそれがある。

閾値電圧は、通常0～10Vであり、好ましくは0～4Vであり、より好ましくは0～3Vであり、さらに好ましくは0～2Vである。閾値電圧が0V未満の場合、ノーマリーオンとなり、オフ時に電圧をかける必要になり消費電力が大きくなるおそれがある。一方

50

、閾値電圧が10V超の場合、駆動電圧が大きくなって消費電力が大きくなったり、高い移動度が必要となるおそれがある。

【0117】

本発明の薄膜トランジスタのS値は、好ましくは0.8V/d e c以下であり、より好ましくは0.3V/d e c以下であり、さらに好ましくは0.25V/d e c以下であり、特に好ましくは0.2V/d e c以下である。S値が0.8V/d e c超の場合、駆動電圧が大きくなって消費電力が大きくなるおそれがある。特に、本発明の薄膜トランジスタを有機ELディスプレイに用いる場合は、直流駆動のため、S値を0.3V/d e c以下にすると消費電力を大幅に低減でき、好ましい。

【0118】

尚、S値(Swing Factor)とは、オフ状態からゲート電圧を増加させた際に、オフ状態からオン状態にかけてドレイン電流が急峻に立ち上がるが、この急峻さを示す値である。下記式で定義されるように、ドレイン電流が1桁(10倍)上昇するときのゲート電圧の増分をS値とする。

$$S \text{ 値} = dV_g / d \log(I_{ds})$$

S値が小さいほど急峻な立ち上がりとなる(「薄膜トランジスタ技術のすべて」、鶴飼育弘著、2007年刊、工業調査会)。S値が大きいと、オンからオフに切り替える際に高いゲート電圧をかける必要があり、消費電力が大きくなるおそれがある。

【0119】

本発明の薄膜トランジスタに10μAの直流電圧50で100時間加えた前後の閾値電圧のシフト量は、好ましくは1.0V以下であり、より好ましくは0.5V以下である。上記閾値電圧のシフト量が1V超の場合、本発明の薄膜トランジスタを有機ELディスプレイに用いた場合において、画質が変化してしまうおそれがある。

また、伝達曲線でゲート電圧を昇降させた場合のヒステリシスが小さい方が好ましい。

【0120】

本発明の薄膜トランジスタのチャンネル幅W及びチャンネル長Lの比W/Lは、通常0.1~100であり、好ましくは0.5~20であり、より好ましくは1~8である。W/Lが100超の場合、漏れ電流が増えたり、on-off比が低下したりするおそれがある。W/Lが0.1未満の場合、電界効果移動度が低下したり、ピンチオフが不明瞭になったりするおそれがある。

チャンネル長Lは通常0.1~1000μmであり、好ましくは1~100μmであり、さらに好ましくは2~10μmである。チャンネル長Lが0.1μm未満の場合、工業的に製造が難しくなり、また漏れ電流が大きくなるおそれがある。一方、チャンネル長Lが1000μm超の場合、素子が大きくなりすぎてしまうおそれがある。

【実施例】

【0121】

以下、本発明を実施例を基に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されない。

【0122】

参考例1

[複合酸化物焼結体の製造]

出発原料粉末として、下記の酸化物粉末を使用した。尚、これらの酸化物粉末の比表面積はBET法で測定した。

(a) 酸化インジウム粉 : 比表面積 8 m² / g

(b) 酸化ガリウム粉 : 比表面積 8 m² / g

(c) 酸化亜鉛粉 : 比表面積 5 m² / g

上記酸化物粉末を(a)が50重量%、(b)が35重量%、及び(c)が15重量%となるように秤量して混合し、(a)、(b)及び(c)からなる原料混合粉体を調製した。調製した原料混合粉体全体の比表面積は6.3 m² / gであった。

【0123】

10

20

30

40

50

調製した原料混合粉体を、湿式媒体攪拌ミルを使用して、混合粉体の比表面積を確認しながら混合粉碎した。得られた粉碎後の混合粉体の比表面積は、原料混合粉体の比表面積より $2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 増加していた。

尚、湿式媒体攪拌ミルの粉碎媒体としては、 1 mm のジルコニアビーズを使用した。

【0124】

得られた粉碎後の混合粉体をスプレードライヤーで乾燥した後、金型 ($150 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 厚) に充填し、コールドプレス機にて加圧成形して成形体を調製した。この成形体を酸素を流通させながら酸素雰囲気中 1400°C で2時間焼結し、さらにアルゴン雰囲気下で 880°C で2時間熱処理して還元処理を行って、焼結体を製造した。焼結体の製造条件を表1に示す。このように、仮焼工程を行うことなく、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。

10

尚、上記焼結は、昇温速度 $0.9^\circ\text{C}/\text{分}$ で 800°C まで昇温した後、昇温速度 $2.5^\circ\text{C}/\text{分}$ で 1100°C まで昇温し、その後、昇温速度 $5.0^\circ\text{C}/\text{分}$ で 1400°C まで昇温し、 1400°C で保持することで行った。途中で一定温度での保持時間は設けなかった。

【0125】

製造した焼結体をX線回折により分析した。その結果、焼結体がホモロガス結晶構造の $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ を含むこと、及び Ga_2O_3 相を含まないことを確認した。

尚、得られた焼結体について、ホモロガス結晶構造の $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ に帰属するピーク面積が全体のピーク面積の99%以上であった。また、 ZnO 、 InGaO_3 、 In_2O_3 (ZnO)₃ 等の $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ 以外の金属酸化物に帰属する結晶ピークも確認されなかった。

20

また、EPMAによるIn、Ga、Zn、Oの組成の面分析マップにより、各元素が均一に分散していることを確認した。

【0126】

焼結体中の窒素含有量は 5 ppm 以下であった。焼結体中の窒素含有量は、微量全窒素分析装置 (TN) で測定した。微量全窒素分析装置は、元素分析の中で窒素 (N) のみ、又は窒素 (N) 及び炭素 (C) のみを対象元素とし、窒素量、又は窒素量と炭素量を求めるための分析に用いる。

TNでは、含窒素無機物又は含窒素有機物を触媒存在下で分解させ、Nを一酸化窒素 (NO) に変換し、このNOガスをオゾンと気相反応させ、化学発光により光を発生し、その発光強度からNの定量を行う。

30

【0127】

上記X線回折の測定条件は以下の通りである。

装置：(株)リガク製Ultima-III

X線：Cu-K線 (波長 1.5406 \AA 、グラフアイトモノクロメータにて単色化)

2θ - 反射法、連続スキャン ($1.0^\circ/\text{分}$)

サンプリング間隔： 0.02°

スリット DS、SS： $2/3^\circ$ 、RS： 0.6 mm

【0128】

得られた焼結体について、相対密度、相対密度のばらつき、平均結晶粒径、バルク抵抗 (m cm)、最大密度差、平均空孔数、外観 (色むら)、及びクラックを以下の方法で評価した。結果を表1に示す。

40

【0129】

(1) 相対密度

焼結体の任意の10箇所を切り出して、その密度をアルキメデス法で求め、その密度の平均値を実測密度とし、これを原料の真密度の相加平均から算出される理論密度で割った値に100を掛けたものを焼結体の相対密度 (%) とした。

【0130】

(3) 相対密度のばらつき

焼結体の任意の10箇所を切り出して、その密度をアルキメデス法で求め、その密度を

50

上記の理論密度で割り、相対密度の平均値、最大値及び最小値を算出する。その値を基に相対密度のばらつきを下記式から算出した。

相対密度のばらつき = (最大相対密度 - 最小相対密度) / 平均相対密度 × 100 (%)

【0131】

(3) 平均結晶粒径

焼結体を樹脂に包埋し、その表面を粒径0.05 μmのアルミナ粒子で研磨した後、X線マイクロアナライザー (EPMA) であるJXA-8621MX (日本電子社製) を用いて研磨面を5000倍に拡大し、焼結体表面の30 μm × 30 μm四方の枠内で観察される結晶粒子の最大径を測定した。この結晶粒子の最大径を平均結晶粒径とした。

10

【0132】

(4) バルク抵抗

抵抗率計 (三菱化学 (株) 製、ロレスタ) を使用して、四探針法 (JIS R 1637) に基づき、焼結体の任意の10箇所についてバルク抵抗を測定し、その平均値を焼結体のバルク抵抗とした。

【0133】

(5) 平均空孔数

焼結体の任意の方向にて鏡面研磨後、エッチングし、組織をSEM (走査型電子顕微鏡) で観察し、単位面積当たりの直径1 μm以上の空孔の個数を数えた。

【0134】

(6) 外観 (色むら)

北窓日光下、50 cm離れた場所から焼結体を目視し、下記に分類した。

: 色むらが全くない

: 色むらがほとんどない

: 色むらが若干ある

x: 色むらがある

尚、焼結体に色むらがある場合、例えばターゲットを使用時にその状態が判断しづらくなるおそれがある。

【0135】

(7) クラック

北窓日光下、50 cm離れた場所から焼結体を目視し、クラック発生の有無を確認した。

: なし

x: あり

【0136】

[スパッタリングターゲットの製造]

製造した焼結から、ターゲット用焼結体を切り出した。切り出したターゲット用焼結体の側辺をダイヤモンドカッターで切断し、表面を平面研削盤で研削して表面粗さRa 5 μm以下のターゲット素材とした。次に、ターゲット素材の表面をエアブローし、さらに周波数25 ~ 300 KHzの間で25 KHz刻みに12種類の周波数を多重発振させて3分間超音波洗浄を行なった。この後、ターゲット素材をインジウム半田にて無酸素銅製のバックングプレートにボンディングしてターゲットとした。スパッタリングターゲットの表面粗さは、Ra 0.5 μmであり、方向性のない研削面を備えていた。

40

【0137】

[TFTパネルの製造]

以下の工程でボトムゲート型TFT素子を作製した。

ガラス基板上に、室温でRFスパッタリングしてモリブデン金属を200 nm積層した後、ウェットエッチングでパターンニングして、ゲート電極を作製した。次に、ゲート電極を作製した基板の上にプラズマ化学気相成長装置 (PECVD) を用いて、SiO_xを成膜してゲート絶縁膜とした。製造したスパッタリングターゲットを、DCスパッタ法の一つ

50

であるDCマグネトロンスパッタリング法の成膜装置に装着し、成膜温度50でゲート絶縁膜上にアモルファス酸化物膜を成膜した。アモルファス酸化物膜は、ホール効果測定装置(東洋テクニカ製)で測定した結果、電子キャリア濃度が $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であった。その後、アモルファス酸化物膜をドライエッチでパターンニングして半導体層(膜厚40nm)を形成した。PECVDにて、 SiO_x を成膜し、ドライエッチ(RIE)でパターンニングして、第一の保護層(エッチストッパー)とした。続いて、DCスパッタリングでTi/Al/Ti積層膜を成膜した。成膜後、ドライエッチ(RIE)でパターンニングしてソース電極・ドレイン電極を形成した。さらに、第二の保護層として、PECVDを用いて Si_3N_x を成膜した後、コンタクトホールを形成して外部配線と接続した。その後、大気下、280で1時間熱処理し、チャンネル長が $10 \mu\text{m}$ で、チャンネル幅が $100 \mu\text{m}$ のトランジスタを作製した。基板(TFTパネル)内には $10 \times 10 = 100$ 個のTFTを等間隔に配列して形成した。

10

【0138】

TFTパネル内100個の素子の特性をすべて評価した。その結果、ゲートの短絡の見られた3個を除き、電界効果移動度は、 $8 \sim 10 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{秒})$ の範囲に、閾値電圧は $0.5 \sim 2.0 \text{ V}$ の範囲に収まっていた。特に隣接するTFT素子の間では特性の差が殆ど見られなかった。

【0139】

こうして得られたTFTパネルの特性の変化について、作製したスパッタリングターゲットを用いて、連続5バッチ分TFTを作製し、その特性を以下の方法で評価した。結果を表1に示す。

20

【0140】

(8) TFT特性の均一性

同一パネル内の $V_g = 6 \text{ V}$ におけるオン電流の最大値と最小値の比(最大値/最小値)を測定した。最大値と最小値の比を以下の基準で分類し、評価した。

- 1.05以内:
- 1.10以内:
- 1.20以内:
- 1.20超 : x

【0141】

(9) TFT特性の再現性

連続5バッチ分における第1バッチと第5バッチの平均電界効果移動度の比(第1バッチ/第5バッチ)を測定した。平均電界効果移動度の比を以下の基準で分類し、評価した。

30

- 1.10以内:
- 1.20以内:
- 1.50以内:
- 1.50超 : x

【0142】

参考例2~3, 実施例4, 参考例5~7

40

表1に示す出発原料粉末を用い、表1に示す製造条件で焼結体を製造した他は参考例1と同様にして焼結体を作製し評価し、TFTパネルを作製し評価した。結果を表1に示す。

【0143】

参考例8~15

表2に示す出発原料粉末を用い、表2に示す製造条件で焼結体を製造した他は参考例1と同様にして焼結体を作製し評価し、TFTパネルを作製し評価した。結果を表2に示す。

尚、参考例8~15では出発原料粉末として、それぞれ酸化スズ、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、酸化モリブデン及び酸化

50

タングステンをを用いているが、これら正四価以上の金属元素の酸化物は、[正四価以上の金属元素/全金属元素：原子比] = 0.0005となるように添加した。

表2から分かるように、正四価以上の金属元素の添加により、相対密度、相対密度のばらつき、バルク抵抗及び平均空孔数の評価結果が向上した。

【0144】

実施例16

出発原料粉末として、下記の酸化物粉末を使用した。尚、これらの酸化物粉末の比表面積はBET法で測定した。

(a) 酸化インジウム粉：比表面積 $8 \text{ m}^2 / \text{g}$

(b) 酸化ガリウム粉：比表面積 $8 \text{ m}^2 / \text{g}$

(c) 酸化亜鉛粉：比表面積 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$

出発原料粉末である(a)酸化インジウム粉、(b)酸化ガリウム粉及び(c)酸化亜鉛粉を原子比で $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 2 : 2 : 1$ となるように秤量し、スーパーミキサーで、大気中、回転数 3000 rpm 、回転時間4分で混合した。この混合粉を電気炉内にて、大気雰囲気中で、 1000 で5時間保持し、仮焼した。

【0145】

調製した仮焼混合粉をアトライターにシリコニアビーズと一緒に投入し、回転数 300 rpm 、回転時間3時間で混合粉砕を行った。混合粉砕した原料粉を固形分50%のスラリーとなるように水を添加し、入口温度を 200 、出口温度 120 に設定して造粒を行った。

得られた造粒粉を面圧が $400 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ で1分間保持してプレス成形(一軸成形)し、CIP(静水圧加圧装置)にて面圧 $2100 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ で5分保持の条件により成形体を得た。

【0146】

得られた成形体を電気炉に投入し、酸素流入下、昇温速度 1.0 /分で 800 まで昇温して5時間保持し、その後さらに昇温速度 1.0 /分で 1400 まで昇温後、20時間保持して焼結した。その後、炉冷で降温した。

得られた厚み 6.6 mm の焼結体の外周を円筒研削した後、両面を各々 0.8 mm 平面研削して厚み 5.0 mm のターゲット用焼結体を得た。

【0147】

得られた焼結体について、参考例1と同様にして評価し、参考例1と同様にしてTFTパネルを作製し評価した。結果を表3に示す。

還元処理を行わなかったが、バルク抵抗の低いターゲット用焼結体を得られた。これは、ピクスバイト構造の In_2O_3 を含んでいるためと推定される。また、相対密度のばらつき、平均空孔数、TFT特性の再現性が良好となった。これは、 800 で保持時間を設けたためと推定される。

【0148】

実施例17

焼結を 1370 で12時間保持することで行なった他は実施例16と同様にして焼結体を製造した。

得られた焼結体について、参考例1と同様にして評価し、参考例1と同様にしてTFTパネルを作製し評価した。結果を表3に示す。

【0149】

実施例16及び17の研削後のターゲット用焼結体焼結体をX線回折により分析した結果、焼結体はホモロガス結晶構造の $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ を主成分として含み、さらに ZnGa_2O_4 で表されるスピネル構造と In_2O_3 で表されるピクスバイト構造の結晶型を含むことを確認した。

尚、「ホモロガス結晶構造の $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ を主成分として含む」とは、X線回折において、 $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ で表されるホモロガス結晶構造に帰属するピーク面積の合計が全体のピーク面積の合計の50%以上である場合を言う。当該ピーク面積の合計

10

20

30

40

50

は、より好ましくは80%以上であり、さらに好ましくは90%以上であり、特に好ましくは95%以上である。

また、実施例16及び17の焼結体からなるスパッタリングターゲットをスパッタリングしてアモルファス酸化物膜を成膜中に異常放電は確認されなかった。

【0150】

比較例1

[複合酸化物焼結体の製造]

出発原料粉末として、下記酸化物粉末を使用した。

(a') 酸化インジウム粉：4N、比表面積 $3\text{ m}^2/\text{g}$

(b') 酸化ガリウム粉：4N、比表面積 $3\text{ m}^2/\text{g}$

(c') 酸化亜鉛粉：4N、比表面積 $2\text{ m}^2/\text{g}$

上記酸化物粉末を(a')が45重量%、(b')が30重量%、及び(c')が25重量%となるように秤量し、これら酸化物粉末を直径2ミリのジルコニアビーズ200gが入った容量500mlのポリアミド容器に投入して、フリッツジャパン社製遊星ボールミル装置を用いて1時間湿式混合し、混合粉体を調製した。分散媒にはエタノールを用いた。

【0151】

調製した混合粉体をアルミナるつぼ中、大気下、1000℃で5時間仮焼した後、再び遊星ボールミル装置を用いて1時間解砕処理した。得られた仮焼粉体を一軸加圧($100\text{ kg}/\text{m}^2$)によって直径20ミリの円板状に成形し、大気下で1400℃で2時間焼成し、さらにアルゴン雰囲気下で880℃で2時間熱処理して、焼結体を製造した。

【0152】

製造した焼結体を参考例1と同様にして評価した。結果を表4に示す。

また、比較例1の焼結体を用いた他は参考例1と同様にしてスパッタリングターゲットを製造し、TF Tパネルを作製し評価した。結果を表4に示す。

【0153】

比較例2、4、5及び6

表4に示す出発原料粉末を用い、表4に示す製造条件で焼結体を製造した他は参考例1と同様にして焼結体を作製し評価し、TF Tパネルを作製し評価した。結果を表4に示す。

【0154】

比較例3

表4に示す出発原料粉末を用い、表4に示す製造条件で焼結体を製造した他は比較例1と同様にして焼結体を作製し評価し、TF Tパネルを作製し評価した。結果を表4に示す。

尚、比較例1及び3では、原料粉の調整にスプレードライヤーの代わりに12時間の自然乾燥を行った。

【0155】

製造した比較例1～6の焼結体をX線回折により分析した。その結果、比較例1～6の焼結体は、ホモロガス結晶構造の $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ の他に、 $-\text{Ga}_2\text{O}_3$ 相、 InGaZnO_4 (JCPDSカードNo.38-1104)、 ZnGa_2O_4 (JCPDSカードNo.38-1240)、 In_2O_3 (JCPDSカードNo.06-041)等を含んでいることを確認した。結果を表4に示す。

【0156】

10

20

30

40

【 表 1 】

| | | 参考例1 | 参考例2 | 参考例3 | 実施例4 | 参考例5 | 参考例6 | 参考例7 | |
|-------------------------------|-----------------------------|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------|
| 製造条件 | 比表面積 [m ² /g] | In ₂ O ₃ | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 6 | |
| | | Ga ₂ O ₃ | 8 | 8 | 8 | 8 | 12 | 6 | |
| | | ZnO | 5 | 5 | 5 | 5 | 8 | 3 | |
| | 全体の比表面積 | 混合粉砕前 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 9.7 | 4.4 |
| | | 混合粉砕後 | 8.3 | 8.3 | 8.3 | 8.3 | 8.3 | 11.8 | 6.4 |
| | 造粒方法 | スプレッドライヤー | スプレッドライヤー | スプレッドライヤー | スプレッドライヤー | スプレッドライヤー | スプレッドライヤー | スプレッドライヤー | |
| | 仮焼工程 | ナシ | ナシ | ナシ | ナシ | ナシ | ナシ | ナシ | |
| | 焼結雰囲気 | 酸素流入 | 酸素流入 | 酸素流入 | 酸素流入 | 酸素流入 | 酸素流入 | 酸素流入 | |
| | 焼結温度 [°C] | 1400 | 1400 | 1400 | 1400 | 1350 | 1400 | 1400 | |
| | 焼結時間 [h] | 2 | 4 | 8 | 10 | 4 | 2 | 2 | |
| 焼結体物性 | 組成 | In ₂ Ga ₂ ZnO ₇ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| | | β-Ga ₂ O ₃ | - | - | - | - | - | - | |
| | | InGaZnO ₄ | - | - | - | ○ | - | - | |
| | | ZnGa ₂ O ₄ | - | - | - | ○ | - | - | |
| | | In ₂ O ₃ | - | - | - | - | - | - | |
| | | (In,Ga) ₂ O ₃ | - | - | - | - | - | - | |
| | 相対密度 [%] | 平均 | 97.0 | 99.1 | 99.0 | 94.1 | 99.1 | 96.0 | 98.1 |
| | | 最大 | 97.2 | 99.2 | 99.2 | 94.3 | 99.2 | 96.2 | 98.3 |
| | | 最小 | 96.8 | 99.0 | 98.8 | 93.9 | 98.9 | 95.7 | 97.9 |
| | 相対密度のばらつき | 0.41 | 0.20 | 0.40 | 0.43 | 0.30 | 0.52 | 0.41 | |
| 結晶粒径 [μm] | 4 | 4 | 8 | 9 | 4 | 3 | 5 | | |
| バルク抵抗 [mΩ·cm] | 3.8 | 3.2 | 5.8 | 25 | 4.1 | 4.8 | 3.7 | | |
| 平均空孔数 [個/mm ²] | 80 | 70 | 60 | 400 | 70 | 80 | 60 | | |
| 外觀 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | | |
| クラック | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | | |
| スパッタ方式 | DC | DC | DC | DC | DC | DC | DC | | |
| 均一性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | | |
| 再現性 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | | |

【 0 1 5 7 】

【 表 2 】

| | | 参考例8 | 参考例9 | 参考例10 | 参考例11 | 参考例12 | 参考例13 | 参考例14 | 参考例15 | |
|--|---------------------------------------|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 製造条件 | 比表面積 [m ² /g] | In ₂ O ₃ | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | |
| | | Ga ₂ O ₃ | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | |
| | | ZnO | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | |
| | 正四価以上の金属元素 全体の比表面積 | 混合粉砕前 | Sn | Zr | Ge | Ce | Nb | Ta | Mo | W |
| | | 混合粉砕後 | 6.4 | 6.4 | 6.4 | 6.4 | 6.4 | 6.4 | 6.4 | 6.4 |
| | 造粒方法 仮焼工程 焼結雰囲気 焼結温度 [°C] | スプレードライヤー | スプレードライヤー | スプレードライヤー | スプレードライヤー | スプレードライヤー | スプレードライヤー | スプレードライヤー | スプレードライヤー | スプレードライヤー |
| | | ナシ | ナシ | ナシ | ナシ | ナシ | ナシ | ナシ | ナシ | ナシ |
| | | 酸素流入 | 酸素流入 | 酸素流入 | 酸素流入 | 酸素流入 | 酸素流入 | 酸素流入 | 酸素流入 | 酸素流入 |
| | | 1400 | 1400 | 1400 | 1400 | 1400 | 1400 | 1400 | 1400 | |
| | 焼結体物性 | 焼結時間 [h] | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| In ₂ Ga ₂ ZnO ₇ | | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| 組成 | | β-Ga ₂ O ₃ | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | InGaZnO ₄ | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | ZnGa ₂ O ₄ | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | In ₂ O ₃ | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | (In, Ga) ₂ O ₃ | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 相対密度 [%] | | 平均 | 99.3 | 99.3 | 99.2 | 99.3 | 99.1 | 99.2 | 99.4 | 99.2 |
| | | 最大 | 99.4 | 99.4 | 99.3 | 99.4 | 99.3 | 99.4 | 99.5 | 99.3 |
| | | 最小 | 99.1 | 99.2 | 99.0 | 99.1 | 98.9 | 99.0 | 99.2 | 99.1 |
| 相対密度のばらつき | 0.30 | 0.20 | 0.30 | 0.30 | 0.40 | 0.40 | 0.30 | 0.20 | | |
| 焼結体物性 | 結晶粒径 [μm] | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | |
| | バルク抵抗 [mΩcm] | 2.4 | 2.3 | 2.4 | 2.2 | 2.6 | 2.5 | 2.3 | 2.2 | |
| | 平均空孔数 [個/mm ²] | 40 | 30 | 50 | 25 | 50 | 45 | 30 | 30 | |
| | 外観 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| | クレーク | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| | スパッタ方式 | DC | DC | DC | DC | DC | DC | DC | DC | |
| TFT特性 | 均一性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| | 再現性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |

【 0 1 5 8 】

【表 3】

| | | 実施例16 | 実施例17 | |
|-------------|-------------------------------|--|-----------|-----------|
| 製造条件 | 比表面積 [m ² /g] | In ₂ O ₃ | 8 | 8 |
| | | Ga ₂ O ₃ | 8 | 8 |
| | | ZnO | 5 | 5 |
| | 混合方法 | | スーパーミキサー | スーパーミキサー |
| | 造粒方法 | | スプレッドライヤー | スプレッドライヤー |
| | 仮焼工程 | | アリ | アリ |
| | 焼結雰囲気 | | 酸素流入 | 酸素流入 |
| | 第1段階の焼結 | 焼結温度 [°C] | 800 | 800 |
| | | 保持時間 [h] | 5 | 5 |
| | 第2段階の焼結 | 焼結温度 [°C] | 1400 | 1370 |
| 保持時間 [h] | | 20 | 12 | |
| 還元処理 | | ナシ | ナシ | |
| 焼結体物性 | 組成 | In ₂ Ga ₂ ZnO ₇ | ○(主成分) | ○(主成分) |
| | | β-Ga ₂ O ₃ | — | — |
| | | InGaZnO ₄ | — | — |
| | | ZnGa ₂ O ₄ | ○ | ○ |
| | | In ₂ O ₃ | ○ | ○ |
| | | (In,Ga) ₂ O ₃ | — | — |
| | 相対密度 [%] | 平均 | 99.3 | 98.0 |
| | | 最大 | 99.4 | 98.2 |
| | | 最小 | 99.2 | 97.8 |
| | 相対密度のばらつき | | 0.20 | 0.20 |
| | 結晶粒径 [μm] | | 3 | 3 |
| | バルク抵抗 [mΩcm] | | 2.9 | 3.1 |
| | 平均空孔数 [個/mm ²] | | 30 | 40 |
| 外観 | | ◎ | ◎ | |
| クラック | | ○ | ○ | |
| TFT特性 | スパッタ方式 | | DC | DC |
| | 異常放電 | | ナシ | ナシ |
| | 均一性 | | ◎ | ◎ |
| | 再現性 | | ◎ | ◎ |

10

20

30

40

【 0 1 5 9 】

【表 4】

| | | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 |
|-------------------------------|--|-------------------------------------|-----------|------|-----------|-----------|-----------|
| 製造条件 | 比表面積 [m ² /g] | In ₂ O ₃ 3 | 3 | 16 | 8 | 8 | 8 |
| | | Ga ₂ O ₃ 3 | 3 | 16 | 8 | 8 | 8 |
| | | ZnO 2 | 2 | 16 | 5 | 5 | 5 |
| | 全体の比表面積 | 混合粉砕前 2.5 | 2.5 | 16 | 6.5 | 6.5 | 6.5 |
| | | 混合粉砕後 4.4 | 4.4 | 18.5 | 8.5 | 8.5 | 8.5 |
| | 造粒方法 | 自然乾燥 | スプレッドライヤー | 自然乾燥 | スプレッドライヤー | スプレッドライヤー | スプレッドライヤー |
| | 仮焼工程 | 有り | 無し | 有り | 無し | 無し | 無し |
| | 焼結雰囲気 | 大気下 | 酸素流入 | 大気下 | 酸素流入 | 酸素流入 | 酸素流入 |
| | 焼結温度 [°C] | 1400 | 1400 | 1400 | 1400 | 1150 | 1500 |
| | 焼結時間 [h] | 2 | 10 | 2 | 40 | 2 | 2 |
| 組成 | In ₂ Ga ₂ ZnO ₇ | ○ | ○ | ○ | — | — | — |
| | β-Ga ₂ O ₃ | ○ | ○ | ○ | — | ○ | — |
| | InGaZnO ₄ | — | — | — | ○ | ○ | — |
| | ZnGa ₂ O ₄ | — | — | — | ○ | ○ | — |
| | In ₂ O ₃ | — | — | — | — | ○ | — |
| | (In,Ga) ₂ O ₃ | — | — | — | — | — | ○ |
| 焼結体物性 | 平均 | 88.1 | 94.5 | 81.8 | 98.0 | 78.0 | 94.5 |
| | 最大 | 88.8 | 94.8 | 83.3 | 98.5 | 78.8 | 94.8 |
| | 最小 | 87.3 | 94.1 | 80.2 | 97.4 | 77.2 | 94.1 |
| | 相対密度のばらつき | 1.70 | 0.74 | 3.79 | 1.12 | 2.05 | 0.74 |
| 結晶粒径 [μm] | 18 | 16 | 13 | 22 | 6 | 18 | |
| バルク抵抗 [mΩcm] | 180 | 160 | 200 | 3.8 | 300 | 400 | |
| 平均空孔数 [個/mm ²] | 900 | 600 | 1100 | 120 | 2800 | 2100 | |
| 外観 | ○ | ◎ | △ | ◎ | △ | × | |
| クラック | ○ | ○ | ○ | × | ○ | × | |
| スパッタ方式 | RF | RF | RF | DC | RF | RF | |
| 均一性 | △ | △ | △ | ○ | × | × | |
| 再現性 | × | × | × | △ | × | × | |
| TFT特性 | | | | | | | |

【産業上の利用可能性】

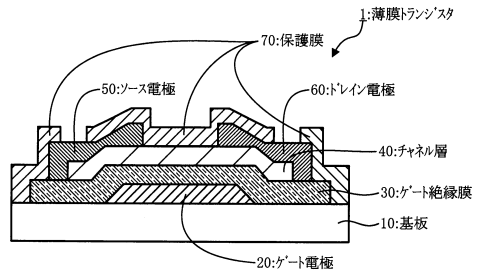
【0160】

本発明の複合酸化物焼結体はスパッタリングターゲットとして使用できる。本発明のスパッタリングターゲットを用いて形成した薄膜は、トランジスタのチャンネル層として使用できる。

【0161】

上記に本発明の実施形態及び/又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び/又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2008-144246(JP,A)
特開2007-073312(JP,A)
特開平05-148637(JP,A)
特開2008-163441(JP,A)
国際公開第2007/034733(WO,A1)
国際公開第03/014409(WO,A1)
特開2008-285760(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/01
C23C 14/34
H01L 29/786
C01G 15/00