

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5345952号
(P5345952)

(45) 発行日 平成25年11月20日(2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月23日(2013.8.23)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/363 (2006.01)

H O 1 L 21/363

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 21/336 (2006.01)

H O 1 L 29/78 6 1 8 A

C 2 3 C 14/08 (2006.01)

C 2 3 C 14/08 K

請求項の数 9 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-548044 (P2009-548044)
 (86) (22) 出願日 平成20年12月24日(2008.12.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2008/073439
 (87) 国際公開番号 W02009/084537
 (87) 国際公開日 平成21年7月9日(2009.7.9)
 審査請求日 平成23年4月8日(2011.4.8)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-336398 (P2007-336398)
 (32) 優先日 平成19年12月27日(2007.12.27)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 502362758
 J X 日鉱日石金属株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号
 (74) 代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人
 (72) 発明者 生澤 正克
 茨城県北茨城市華川町白場187番地4日
 鉱金属株式会社磯原工場内
 (72) 発明者 矢作 政隆
 茨城県北茨城市華川町白場187番地4日
 鉱金属株式会社磯原工場内

審査官 栗野 正明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 a - I G Z O 酸化物薄膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

主としてインジウム (In)、ガリウム (Ga)、亜鉛 (Zn) 及び酸素 (O) を構成元素とし、インジウムとガリウムの含量に対するインジウムの原子数比 $[In] / ([In] + [Ga])$ が 20% ~ 80%、インジウムとガリウムと亜鉛の含量に対する亜鉛の原子数比 $[Zn] / ([In] + [Ga] + [Zn])$ が 10% ~ 50% であり、比抵抗が $5 \cdot 0 \times 10^{-3} \text{ cm}$ 以下である酸化物焼結体をスパッタリングターゲットとして用いて、基板温度を 25 ~ 50、スパッタパワー密度を 2.7 ~ 6.6 W / cm^2 として基板上に直流スパッタ成膜することを含む非晶質 In - Ga - Zn - O 系酸化物薄膜の製造方法。

【請求項 2】

前記酸化物焼結体の相対密度は 95% 以上である請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】

成膜速度が 2.5 / min ~ 5.5 / min である請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 4】

基板上に直流スパッタ成膜した後に、更に、一定濃度の酸素を含有する雰囲気中で、得られた膜を 200 ~ 400 でアニール処理し、キャリア濃度を減少させることを含む請求項 1 ~ 3 何れか一項記載の製造方法。

【請求項 5】

アニール処理時の雰囲気中の酸素濃度が100体積%である請求項4記載の製造方法。

【請求項6】

請求項1～5何れか一項記載の製造方法を使用して活性層を形成する工程を含む薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項7】

請求項6記載の製造方法を使用してアクティブ素子を形成する工程を含むアクティブマトリックス駆動表示パネルの製造方法。

【請求項8】

請求項1～5何れか一項記載の製造方法においてスパッタリングターゲットとして使用する酸化物焼結体であって、主としてインジウム（In）、ガリウム（Ga）、亜鉛（Zn）及び酸素（O）を構成元素とし、インジウムとガリウムの含量に対するインジウムの原子数比 $[In]/([In]+[Ga])$ が20%～80%、インジウムとガリウムと亜鉛の含量に対する亜鉛の原子数比 $[Zn]/([In]+[Ga]+[Zn])$ が10%～50%であり、比抵抗が 5.0×10^{-3} cm以下、相対密度が95%以上である酸化物焼結体。

10

【請求項9】

直流スパッタ成膜するときのスパッタガス中の酸素濃度が1～3%である請求項1～5何れか一項記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、a-IGZO酸化物薄膜の製造方法に関し、より詳細には主としてインジウム（In）、ガリウム（Ga）、亜鉛（Zn）、及び酸素（O）を構成元素とする酸化物焼結体をスパッタリングターゲットとしてスパッタリング法でa-IGZO酸化物薄膜を製造する方法に関する。また、本発明は、上記製造方法を利用したトランジスタ、更にはアクティブマトリックス駆動表示パネルの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置等の各種表示装置の表示素子中には、駆動電圧を印加して表示装置を駆動させる薄膜トランジスタが多用されており、その活性層には安定性、加工性等に優れたシリコン系材料が使用されてきた。

30

【0003】

しかし、シリコン系材料は可視光領域で吸収を起こすため、光入射によるキャリアの発生で薄膜トランジスタが誤動作を起こすことがある。その防止策として、金属等の光遮断層を設けているが、開口率が減少してしまう、あるいは、画面輝度を保つためにバックライトの高輝度化が必要となり、消費電力が増大してしまう等の欠点があった。

【0004】

更に、これらのシリコン系材料の作製には、多結晶シリコンより低温作製が可能とされているアモルファスシリコンの成膜においても、約200℃以上の高温を必要とするため、安価、軽量、フレキシブルという利点を有するポリマーフィルムを基材とすることはできない。更に、高温でのデバイス作製プロセスは、エネルギーコストがかかり、加熱のための所要時間を要する等、生産上の欠点もあった。

40

【0005】

そこで、近年、シリコン系材料に代えて、透明酸化物半導体を用いた薄膜トランジスタの開発が行われている。透明酸化物半導体は、基板無加熱による低温成膜が可能で、約 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の高移動度を示す等、従来のシリコン系材料より優れた特性を示すことから注目されている。中でも、インジウム、ガリウム、亜鉛、酸素を構成元素とする非晶質In-Ga-Zn-O系材料（以下、「a-IGZO」ともいう。）を用いた電界効果型トランジスタはオンオフ比も高くすることができ、有望視されている（非特許文献1、特許文献1参照）。

50

a - I G Z O は、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ 組成を有する多結晶焼結体をターゲットとして、スパッタ法、パルスレーザー蒸着法及び電子ビーム蒸着法などの気相法により成膜を行うこと、量産性の観点からスパッタ法が最も適しているとされる（特許文献 1）。

また、a - I G Z O において、膜の電気伝導を考える上で重要な因子である電子キャリア濃度は、成膜時の酸素分圧により制御可能であることが示されている（非特許文献 2、3 及び 4）。

【特許文献 1】国際公開 WO2005/088726A1 パンフレット

【非特許文献 1】K. Nomura et al. "Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors", Nature, 432, p488-492 (2004)

【非特許文献 2】K. Nomura et al. "Amorphous Oxide Semiconductors for High-Performance Flexible Thin-Film Transistors", Japanese Journal of Applied Physics vol. 45 No. 5B, p4303-4308 (2006)

【非特許文献 3】H. Hosono, "Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application", Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) p851-858

【非特許文献 4】H. Yabuta et al. "High-mobility thin-film transistor with amorphous InGaZnO_4 channel fabricated by room temperature rf-magnetron sputtering", Applied Physics Letters 89, 112123 (2006)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、上記文献に開示された技術では、酸素分圧の極僅かな違いによって、膜のキャリア濃度が大きく変化してしまい、安定して所望のキャリア濃度をもつ a - I G Z O 膜を得ることができないという問題がある。すなわち、従来の方法で一定のキャリア濃度を得るためには、酸素濃度の非常に高精度な制御が要求されるが、実際上は、要求される程度の精度での酸素濃度制御は不可能であるために、膜のキャリア濃度が成膜毎にばらついており、再現性良くキャリア濃度が一定の膜を得ることができない。そのため、工業的生産という観点からは未だ改善の余地が残っている。

【0007】

本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、大面積成膜に適しているスパッタリング法において、膜キャリア濃度を再現性良く所定の値とすることができるような、a - I G Z O 酸化物薄膜の製造方法、及び上記製造方法を利用したトランジスタ、更にはアクティブマトリックス駆動表示パネルの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は前記課題の解決のため鋭意検討した結果、スパッタリング法による成膜時に、直流スパッタリング法を採用した上でスパッタパワー密度を高くすることで、膜のキャリア濃度の酸素濃度依存性が緩やかになり、a - I G Z O 酸化物薄膜のキャリア濃度の制御性が向上することを見出した。

【0009】

すなわち、本発明は一側面において、主としてインジウム (In)、ガリウム (Ga)、亜鉛 (Zn) 及び酸素 (O) を構成元素とし、インジウムとガリウムの含量に対するインジウムの原子数比 $[\text{In}] / ([\text{In}] + [\text{Ga}])$ が 20% ~ 80%、インジウムとガリウムと亜鉛の含量に対する亜鉛の原子数比 $[\text{Zn}] / ([\text{In}] + [\text{Ga}] + [\text{Zn}])$ が 10% ~ 50% であり、比抵抗が $1.0 \times 10^{-1} \text{ cm}$ 以下である酸化物焼結体をスパッタリングターゲットとして用いて、スパッタパワー密度を $2.5 \sim 5.5 \text{ W/cm}^2$ として基板上に直流スパッタ成膜することを含む非晶質 In - Ga - Zn - O 系酸化物薄膜の製造方法である。

【0010】

本発明に係る酸化物薄膜の製造方法は一実施形態において、前記酸化物焼結体の相対密度が95%以上である。

【0011】

本発明に係る酸化物薄膜の製造方法は別の一実施形態において、成膜速度が2.5 / min ~ 5.5 / minである。

【0012】

さらに、本発明者等は、直流スパッタ成膜した後に膜をアニール処理すると、雰囲気ガス中の酸素濃度に応じて、膜のキャリア濃度が一定値へ収束していく傾向にあることを見出した。

【0013】

すなわち、本発明に係る酸化物薄膜の製造方法は別の一実施形態において、基板上に直流スパッタ成膜した後に、更に、一定濃度の酸素を含有する雰囲気中で、得られた膜をアニール処理することを含む。

【0014】

本発明に係る酸化物薄膜の製造方法は更に別の一実施形態において、アニール処理時の雰囲気中の酸素濃度が100体積%である。

【0015】

本発明は更に別の一側面において、上記酸化物薄膜の製造方法を使用して活性層を形成する工程を含む薄膜トランジスタの製造方法である。

【0016】

本発明は更に別の一側面において、上記薄膜トランジスタの製造方法を使用してアクティブ素子を形成する工程を含むアクティブマトリックス駆動表示パネルの製造方法である。

【0017】

本発明は更に別の一側面において、上記酸化物薄膜の製造方法においてスパッタリングターゲットとして使用する酸化物焼結体であって、主としてインジウム (In)、ガリウム (Ga)、亜鉛 (Zn) 及び酸素 (O) を構成元素とし、インジウムとガリウムの含量に対するインジウムの原子数比 $[In] / ([In] + [Ga])$ が20% ~ 80%、インジウムとガリウムと亜鉛の含量に対する亜鉛の原子数比 $[Zn] / ([In] + [Ga] + [Zn])$ が10% ~ 50%であり、比抵抗が $1.0 \times 10^{-1} \text{ cm}$ 以下である酸化物焼結体である。

【0018】

本発明に係る前記酸化物焼結体は、一実施形態において相対密度が95%以上である。

【発明の効果】

【0019】

以上の様に、本発明によれば、大面積成膜に適しているスパッタリング法において、a - IGZO膜のキャリア濃度を再現性良く所定の値とすることができる。そのため、品質安定性に優れた薄膜トランジスタ、更にはアクティブマトリックス駆動表示パネルを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明に係る酸化物焼結体をスパッタ成膜した時の酸素濃度、スパッタパワーと膜キャリア濃度との相関を示すグラフである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、酸化物焼結体、酸化物薄膜の製造方法、膜の評価方法、酸化物薄膜のアニール方法について本発明の好ましい実施形態を説明するが、本発明は下記例に限定されるものではない。

【0022】

(酸化物焼結体)

10

20

30

40

50

本発明に使用する酸化物焼結体は、主としてインジウム（ In ）、ガリウム（ Ga ）、亜鉛（ Zn ）及び酸素（ O ）を構成元素とし、インジウムとガリウムの含量に対するインジウムの原子数比 $[\text{In}] / ([\text{In}] + [\text{Ga}])$ が 20% ~ 80%、インジウムとガリウムと亜鉛の含量に対する亜鉛の原子数比 $[\text{Zn}] / ([\text{In}] + [\text{Ga}] + [\text{Zn}])$ が 10% ~ 50% であり、比抵抗が $1.0 \times 10^{-1} \text{ cm}$ 以下である酸化物焼結体である。ここで、 $[\text{In}]$ はインジウムの原子数、 $[\text{Ga}]$ はガリウムの原子数、 $[\text{Zn}]$ は亜鉛の原子数をそれぞれ表す。

【0023】

上記酸化物焼結体の構成元素は、主として In 、 Ga 、 Zn 及び O であり、「主として」という語句の意味するところは、酸化物焼結体の構成元素として、 In 、 Ga 、 Zn 及び O 以外の元素であって、通常入手可能な原料の精製工程上、不可避免的に含まれてくる元素や、酸化物焼結体製造プロセス上不可避免的に混入する不純物元素を、不可避免的に含まれる濃度程度、例えば 10 ppm 程度まで含むものをも本発明に係る焼結体に包含する趣旨である。

【0024】

また、本発明に係る酸化物焼結体は、インジウムとガリウムの含量に対するインジウムの原子数比 $[\text{In}] / ([\text{In}] + [\text{Ga}])$ が 20% ~ 80%、インジウムとガリウムと亜鉛の含量に対する亜鉛の原子数比 $[\text{Zn}] / ([\text{In}] + [\text{Ga}] + [\text{Zn}])$ が 10% ~ 50% の組成条件を満たしている。組成条件がこの様に規定されている理由は、その組成を有する酸化物焼結体をスパッタリングターゲットとして、スパッタ成膜して得られる膜の抵抗率が、透明半導体として使用されるのに適した範囲となるようにするためである。

【0025】

In の比率を上げると酸化物焼結体をスパッタリングターゲットとしてスパッタ成膜して得られる膜のキャリア濃度は上昇する傾向にあり、一方、 Ga の比率を上げると膜のキャリア濃度は下降する傾向にある。具体的には、 $[\text{In}] / ([\text{In}] + [\text{Ga}])$ が 80% より大きいと、膜のキャリア濃度が高すぎてしまい、その膜を活性層とする薄膜トランジスタを作製すると、素子特性の重要な指標である on/off 比が悪くなってしまう。一方、 $[\text{In}] / ([\text{In}] + [\text{Ga}])$ が 20% より小さいと、今度は逆に膜のキャリア濃度が低すぎてしまい、膜の移動度が低下してしまっており、素子特性上好ましくない。

【0026】

$[\text{Zn}] / ([\text{In}] + [\text{Ga}] + [\text{Zn}])$ が 50% より大きいと、膜の安定性、耐湿性等が劣化してしまう。一方、 $[\text{Zn}] / ([\text{In}] + [\text{Ga}] + [\text{Zn}])$ が 10% より小さいと、スパッタ成膜した膜の非晶質性が弱くなり、結晶化し易くなってしまう。結晶化した膜は特性の面内ばらつきが大きく、素子特性のばらつきの原因となってしまう。更に、 Zn 濃度が減少する分、 In または Ga 濃度が増加することになるが、これらの金属は比較的高価であるため、酸化物焼結対自体のコストアップとなってしまう。

【0027】

一般に In は 3 価、 Ga は 3 価、 Zn は 2 価で存在するので、上記酸化物焼結体においては、酸素欠損を考慮しなければ、一実施形態において、次式： $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Zn}_z\text{O}_a$ （式中、 $0.2 \leq x / (x + y) \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq z / (x + y + z) \leq 0.5$ 、及び $a = (3/2)x + (3/2)y + z$ ）で表すことができる。例えば、 $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 1 : 1 : 1$ の場合は、 InGaZnO_4 、 $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 2 : 2 : 1$ の場合は、 InGaZnO_7 と表すことができる。

【0028】

上記酸化物焼結体は、相対密度を 95% 以上とするのが好ましい。酸化物焼結体の相対密度が、95% 未満であると、膜のキャリア濃度のばらつきが大きくなることに加えて、その酸化物焼結体をスパッタリングターゲットとして用いて、スパッタ成膜した場合、スパッタ時間の経過に伴って、ノジュールの発生が多くなり、異常放電の発生頻度が高くなり、得られる膜特性が劣化する。相対密度は好ましくは 97% 以上、典型的には 95 ~ 9

10

20

30

40

50

9 %である。

【0029】

酸化物焼結体の相対密度の測定方法は、まず、各組成に対して、各構成元素と形態から酸化物焼結体の相対密度が100%となる密度の値が決定でき、次に、実際に作製した酸化物焼結体の密度をアルキメデス法等で求めて、相対密度が100%の密度の値で除したものとして求めることができる。

【0030】

特許文献1では、In-Ga-Zn-O系材料の酸化物焼結体製造についての記載があるが、その相対密度は実施例の欄に90%以上とされているのみで、本発明におけるような相対密度95%以上の酸化物焼結体を製造したとの記述は全く無い。また、酸化物焼結体を高密度にする必要性は全く認識されておらず、解決する技術も何ら開示されていない。特許文献1で作製されたとされる酸化物焼結体の密度が90%以上とさほど高密度となっていないのは、酸化物焼結体製造条件の中で、粉碎処理時間や一軸加圧圧力等が不十分なためと推測される。

【0031】

また、上記酸化物焼結体をスパッタリングターゲットとして用いてスパッタリング法によりa-IGZO膜を基板上に成膜することが可能である。

スパッタリング法は、一般に、アルゴンガスを雰囲気ガスとして、基板を陽極、スパッタリングターゲットを陰極として、電圧を印加して、グロー放電によって発生したアルゴンプラズマ中のアルゴン陽イオンが、陰極のスパッタリングターゲットに衝突して、スパッタリングターゲットから弾き飛ばされた粒子が、基板上に堆積して薄膜を形成する方法である。スパッタリング法は、アルゴンプラズマ発生方法で2種類に分類され、高周波プラズマを用いるものは、高周波スパッタリング法(RFスパッタリング法)、直流プラズマを用いるものは、直流スパッタリング法(DCスパッタリング法)という。

【0032】

スパッタリング法としては、本発明ではDCスパッタリング法を使用する。膜のキャリア濃度の制御性が格段に向上するからである。すなわち、高周波(RF)スパッタの場合は成膜時の雰囲気中の僅かな酸素濃度の変化によって、キャリア濃度が大きく変化してしまうが、直流スパッタでは酸素濃度の変化によって緩やかにキャリア濃度が変化するため、厳密な酸素濃度の制御が不要となる。

更に、直流スパッタリング法は、高周波スパッタリング法と比較して、高速成膜が可能、電源設備が安価、プラズマ生成等を含む操作が簡便等の利点がある。ここでの直流スパッタリング法の中には、スパッタリングターゲットに印加する電圧を周期的に停止させて、低い正電圧を印加して、電気的中和を行う直流パルス法をも含む。

【0033】

本発明の酸化物焼結体は、比抵抗を $1.0 \times 10^{-1} \text{ cm}$ 以下に規定したため直流スパッタリング法に使用するスパッタリングターゲットとして適している。酸化物焼結体の比抵抗がこの値以下であると、安定的に直流スパッタリング法でスパッタ成膜することができる。さらに、比抵抗が $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}$ 以下であると、スパッタ条件のかなり広い範囲で、安定的に直流スパッタリング法での成膜が可能であるためにより好ましい。本発明に係る酸化物焼結体は典型的には $1.2 \sim 4.0 \times 10^{-3} \text{ cm}$ の比抵抗を有する。酸化物焼結体の比抵抗の測定は、4端子法等によって測定することができる。

【0034】

上記の本発明に係る酸化物焼結体は、以下の様にして作製することができる。

【0035】

原料としては、酸化インジウム(In_2O_3)、酸化ガリウム(Ga_2O_3)、及び酸化亜鉛(ZnO)を使用することができる。不純物による電気特性への悪影響を避けるために、純度4N以上の原料を用いることが望ましい。各々の原料粉を所望の組成比となるように秤量する。

【0036】

次に混合を行う。混合が不十分であると、製造したターゲット中に各成分が偏析して、高抵抗率領域と低抵抗率領域が存在することになり、スパッタ成膜時に高抵抗率領域での帯電等によるアーキングなどの異常放電の原因となってしまうので、十分な混合が必要である。そのためには例えば、スーパーミキサーで、大気中、回転数2000～4000rpm、回転時間3～5分混合する。原料紛は酸化物であるために雰囲気ガスは、特に原料の酸化を防止する必要がないので、アルゴン等の高価なガスを使用する必要は無く、大気でもかまわない。混合方法としては他にボールミルによる長時間混合等の方法でも良く、その他の方法でも原料の均一混合という趣旨を実現できる方法であればかまわない。

【0037】

次に、混合粉を電気炉にて、大気雰囲気中で、900～1100の温度範囲で、4～6時間程度保持することで、混合粉の仮焼を行う。

10

【0038】

次に微粉砕を行う。この目的も原料の混合と同様に、原料紛のターゲット中での均一分散化であり、粒径の大きい原料粉が存在するということは、場所により組成むらが生じていることを意味し、スパッタ成膜時の異常放電の原因となってしまう。仮焼粉をアトライターにジルコニアビーズと共に投入し、回転数200～400rpm、回転時間2～4時間微粉砕を行う。微粉砕は原料紛の粒径が平均粒径(D50)が、1μm以下、好ましくは0.6μm以下となるまで行うことが望ましい。

【0039】

次に、造粒を行う。これは、原料紛の流動性を良くして、プレス成型時の充填状況を充分良好なものにするためである。微粉砕した原料を固形分40～60%のスラリーとなるように水分量を調整して造粒を行う。この際、入口温度は180～220、出口温度は110～130に設定する。

20

【0040】

次に、プレス成型を行う。造粒粉を400～800kgf/cm²の面圧、1～3分保持の条件でプレス成形する。面圧力400kgf/cm²未満であると、十分な密度の成形体を得ることができず、面圧力800kgf/cm²超にする必要も無く、無駄なコストやエネルギーを要するので生産上好ましくない。

【0041】

次に、静水圧加圧装置(CIP)で1700～1900kgf/cm²の面圧、1～3分保持の条件で成形する。

30

【0042】

次に、電気炉にて酸素雰囲気中、昇温速度0.5～2.0/minで700～900まで昇温後、4～6時間保持、その後、昇温速度0.5～5.0/minで1300～1500まで昇温後、10～30時間保持、その後、炉冷または降温速度2.0～5.0/minで降温する。焼結温度が1300より低いと、焼結体の密度が充分大きくなり、逆に、1500を超えると、炉ヒーター寿命が低下してしまう。保持時間が10時間より短いと、原料紛間の反応が充分進まず、焼結体の密度が充分大きくなり、焼結体が反ってしまったりする。焼結時間が30時間を越えても、不必要なエネルギーと時間を要する無駄が生じて生産上好ましくない。昇温速度が0.5/分より小さいと、所定温度になるまでに不必要に時間を要してしまい、昇温速度が5.0/分より大きいと、炉内の温度分布が均一に上昇せずに、むらが生じたり、焼結体が割れてしまったりする。この様にして得られた焼結体の密度は、相対密度で約95%以上、比抵抗は組成によって異なるが、 5.0×10^{-3} cm以下となる。

40

【0043】

以下にスパッタリングターゲットの製造方法について説明する。

上記の様な製造方法によって得られた酸化物焼結体の外周の円筒研削、面側の平面研削をすることによって厚さ4～6mm程度、直径は例えば、6インチ等、使用するスパッタ装置に対応したサイズに加工し、銅製のバックングプレートに、インジウム系合金などをボンディングメタルとして、貼り合わせることでスパッタリングターゲットとすることが

50

できる。

【0044】

(酸化物薄膜の製造方法)

以下に直流スパッタ成膜について説明する。

上記記載の製造方法によって製造したスパッタリングターゲットとガラス基板等をスパッタ装置内にセットして、ローターリーポンプ及びクライオポンプによって、スパッタチャンパー内を、真空度が約 5×10^{-4} Pa 以下となるまで真空排気する。この真空度が充分でないと、チャンパー内に酸素や水分が残留して、スパッタ成膜時に膜に取り込まれて、膜の電気的特性に悪影響を及ぼす。

【0045】

スパッタガスとして、アルゴン及び酸素の混合ガスを使用することができる。混合ガス中の酸素濃度を調整する方法としては、例えば、アルゴン100%のガスボンベと、アルゴン中の酸素が2%のガスボンベを用いて、それぞれのガスボンベからチャンパーへの供給流量をマスフローで適宜設定することで行うことができる。ここで、混合ガス中の酸素濃度とは、酸素分圧 / (酸素分圧 + アルゴン分圧) を意味するものであり、酸素の流量を酸素とアルゴンの流量の合計で除したものと等しい。酸素濃度は所望のキャリア濃度に応じて適宜変更すればよいが、典型的には1~3%とすることができ、より典型的には1~2%とすることができる。

【0046】

スパッタガスの全圧は0.3~0.8 Pa程度とする。全圧がこれより低いと、プラズマ放電が立ち難くなり、立ったとしてもプラズマが不安定となってしまう。また、全圧がこれより高いと、成膜速度が遅くなり、生産性に悪影響を及ぼす等の不都合が生じる。

【0047】

プラズマ発生方式としては、高周波(RF)スパッタリング法及び直流(DC)スパッタリング法の両方の方式があり、単に成膜するというのみの目的であれば、両方式とも利用できる。高周波(RF)スパッタリング法は、ターゲットの比抵抗によらず、例えば、絶縁体のターゲットであっても行うことができるが、直流(DC)スパッタリング法は、ターゲットの比抵抗が一定値以下、例えば 1×10^{-1} $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下でなければならない。

【0048】

本発明における酸化物焼結体は、直流(DC)スパッタリング法でのスパッタが可能な程度にまで、比抵抗が小さいために直流(DC)スパッタリング法も利用できる。本発明では、一定のキャリア濃度を有する膜を再現性良く得るために、直流(DC)スパッタリング法でのスパッタ成膜を行う。

【0049】

ターゲットと基板との間隔は70~120 mmとする。この間隔が短過ぎると、基板に到達するターゲット構成元素の粒子の運動エネルギーが大きくなりすぎて、基板へのダメージが大きくなり、良好な膜特性が得られないと共に、膜厚や膜の電気的特性の面内分布が悪化する。一方、間隔が長過ぎると、基板に到達するターゲット構成元素の粒子の運動エネルギーが小さくなりすぎて、緻密な膜が形成されず、膜特性が良くならない。

【0050】

本発明のスパッタ膜は基板を加熱することなく成膜することができる。成膜時の基板の温度は25~50 程度である(スパッタによる温度上昇分程度)。これは、基板加熱に要するエネルギーや時間を要することがない点で優れているが、最も有用なのは、基板としてガラス以外のものも使用可能である点にある。例えば、高温にすることができない樹脂材料を基板として用いることができる。基板は透明であることが望ましい。その中には、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PAR)または、これらに密着性向上や脱ガス防止等を目的とした膜を成膜したものをも含むことができる。

【0051】

スパッタパワーを、例えば、ターゲットサイズが6インチの場合は、 $500 \sim 1200$ W、スパッタパワー密度に換算すると、 $2.7 \text{ W/cm}^2 \sim 6.6 \text{ W/cm}^2$ 、好ましくは $3.2 \sim 4.5 \text{ W/cm}^2$ とすることが望ましい。ここで、スパッタパワー密度とは、スパッタパワーをスパッタリングターゲットの面積で除したものであり、同じスパッタパワーでもスパッタリングターゲットサイズによって、スパッタリングターゲットが実際に受けるパワーが異なり、成膜速度が異なることから、スパッタリングターゲットに印加するパワーを統一的に表現するための指標である。スパッタパワー密度が 2.7 W/cm^2 未満であると、スパッタリング成膜で得られた膜のキャリア濃度の酸素濃度依存性が大きくなってしまふ。つまり、少しの酸素濃度の変化でもキャリア濃度が大きく変化してしまふ、再現性良く一定のキャリア濃度を有する膜を得ることが困難となる。一方、スパッタパワー密度が 6.6 W/cm^2 より大きくなると、成膜速度が大きくなりすぎて、膜厚の制御性が悪くなる。つまり、同じようにシャッターの開閉によって成膜時間を一定値に調整しようとしても、少しのシャッター開閉時間の際によって、膜厚が大きく変化してしまふ。

10

【0052】

また、上記スパッタパワーの適切範囲は、通常のスパッタ成膜条件では、成膜速度が約 $2.5 / \text{sec} \sim 5.5 / \text{sec}$ であることに相当するので、成膜速度で制御しても良い。ここで成膜速度とは、スパッタ成膜において、膜厚を成膜時間で除したものであり、通常の成膜条件範囲では、スパッタパワー密度に比例するものである。成膜速度が上記範囲となっているのは、スパッタパワー密度の範囲を規定した理由と同様であり、キャリア濃度の制御性と膜厚の制御性との両立のためである。成膜速度は好ましくは約 $3.0 / \text{sec} \sim 4.5 / \text{sec}$ である。

20

【0053】

基板を加熱することなく成膜すれば、一般にa-IGZO膜となる。a-IGZO膜は表面が平坦であり、多結晶化した膜のように粒界がなく、膜面内の均一性が良いので、膜を活性層として素子を作製した場合に、素子特性のばらつきを非常に小さく抑えることができるという利点がある。

【0054】

(膜の評価方法)

以下に膜の特性評価方法について説明する。

30

スパッタ成膜して得られた膜の膜厚は、段差計によって測定することができる。また、膜のキャリア濃度はvan der Pauw法によるホール測定によって求めることができる。具体的には、膜の付いたガラス等の基板を約 10 mm 角に切り出し、四隅にインジウム等の電極をつけて、ホール測定装置にセットすることで、膜の抵抗率、キャリア濃度、移動度が測定できる。膜が非晶質であることはX線回折を行って確認することができる。膜の組成は蛍光X線分析によって測定することができる。

【0055】

(酸化物薄膜のアニール方法)

以下に酸化物薄膜のアニール方法について説明する。

スパッタ成膜して得られた膜を有するガラス基板を所定の温度に設定可能な炉に入れ、まず、炉内の大気をロータリーポンプ等で排気した後に、純酸素または所定の種類と濃度を有するガスを導入し、所定の温度（一般的には $100 \sim 600$ 、アニールの効果を十分に発現させるため、及び膜が結晶化してしまわないようにとの理由から好ましくは $200 \sim 400$ ）に達するまで昇温後、一定時間（一般には $1 \sim 60$ 分、あまりに長時間アニールを行っても効果が飽和することから好ましくは $1 \sim 20$ 分）保持し、降温することで酸化物薄膜をアニールすることができる。その際に重要な点は、酸化物薄膜を設置する炉内の大気を排気することであり、これが不充分であると、所定の種類と濃度を有するガス中でのアニールが行われず、大気中の残留酸素や窒素の影響を受けてしまふ。

40

【0056】

本発明に係るa-IGZO膜のキャリア濃度は膜中の酸素欠損によって支配されており

50

、酸素を含む雰囲気ガス中でのアニールによって、膜中の酸素欠損が無くなりキャリア濃度が減少する等の膜のキャリア濃度制御が可能となる。一方、窒素等の酸素を含まない雰囲気ガス中でのアニールによって膜中の酸素欠損が更に増加して、キャリア濃度の増加が起こる。キャリア濃度は、雰囲気ガス中の酸素濃度に応じて、一定値へ収束していく傾向にあるため、ロット毎の膜のキャリア濃度のばらつきを更に低減させることができる。但し、酸素濃度が低い場合よりも高い場合の方が一定値へ収束しやすい。これはキャリアの原因である酸素欠損がより有効になくなり易いという理由によると考えられる。従って、アニール時の雰囲気中の酸素濃度は典型的には25体積%以上、より典型的には50体積%以上、更には100体積%酸素とすることで、より効果的にキャリア濃度のばらつきを低減できる。

10

【0057】

本発明に係る製造方法を使用して得られた酸化物薄膜は薄膜トランジスタの活性層として使用することができる。また、上記製造方法を使用して得られた薄膜トランジスタをアクティブ素子として使用し、アクティブマトリックス駆動表示パネルに利用することができる。

【実施例】

【0058】

以下、実施例によって本発明をより具体的に説明する。

【0059】

焼結体及び膜の物性は以下の方法によって測定した。

20

(ア) 焼結体の相対密度

アルキメデス法で実測して、構成元素からの理論密度で除することで求めた。

(イ) 焼結体の比抵抗

焼結体を切り出して、東陽テクニカ社製型式RESISTEST 8200を用いたホール測定によって求めた。

(ウ) 焼結体の結晶構造

X線回折装置(リガク社製、型式RINT-1100)を用いて求めた。

(エ) 焼結体の組成

SIIナノテクノロジー-社製型式SPS3000を用いてICP(高周波誘導結合プラズマ)分析法によって求めた。

30

(オ) 膜厚

段差計(Veeco社製、型式Dektak 8 STYLUS PROFILER)を用いて求めた。

(カ) 膜の抵抗率、キャリア濃度、移動度

成膜したガラス基板を約10mm角に切り出し、四隅にインジウム電極をつけて、ホール測定装置(東陽テクニカ社製、型式Resistest 8200)にセットして測定した。

(キ) 膜の結晶又は非晶質構造

リガク社製RINT-1100 X線回折装置を用いて結晶性を判定した。

(ク) 膜の組成

40

SIIナノテクノロジー-社製型式SPS3000を用いてICP(高周波誘導結合プラズマ)分析法によって求めた。

【0060】

実施例1-1

原料となる酸化インジウム(In_2O_3)、酸化ガリウム(Ga_2O_3)、酸化亜鉛(ZnO)の各粉末を各金属元素の組成比が $\text{In}:\text{Ga}:\text{Zn}=1:1:1$ となるように秤量した。秤量した原料粉をスーパーミキサーで、大気中、回転数3000rpm、回転時間4分混合した。混合粉を電気炉にて、大気雰囲気中で、1000℃で、5時間程度保持した。仮焼粉をアトライターにジルコニアビーズと共に投入し、回転数300rpm、回転時間3時間微粉碎を行った。微粉碎は原料粉の粒径が平均粒径(D_{50})0.59 μm とな

50

った。微粉碎した原料粉を固形分50%のスラリーとなるように水分量を調整し、入口温度を200℃、出口温度を120℃に設定し、造粒を行った。造粒粉を400 kgf/cm²の面圧、1分保持の条件でプレス成形した後、静水圧加圧装置(CIP)で1800 kgf/cm²の面圧で、1分保持の条件で成形した。次に、電気炉にて酸素雰囲気中、昇温速度1.0℃/minで800℃まで昇温後、5時間保持、その後、昇温速度1.0℃/minで1450℃まで昇温後、20時間保持、その後、炉冷で降温した。得られた焼結体の密度は、相対密度で約98%、比抵抗は 3.2×10^{-3} cmであった。また、X線回折の結果、組成InGaZnO₄で表される結晶性の酸化物であった。

【0061】

比較例1-1

実施例1-1の酸化物焼結体作製条件とほぼ同様としたが、変化させた条件は、仮焼粉のアトライターによる微粉碎時間を1時間とし、造粒粉のプレス圧力を100 kgf/cm²の面圧とし、静水圧加圧装置(CIP)での加圧形成を行わなかったことである。得られた焼結体の密度は、相対密度で約80%、比抵抗は4.0 cmであった。また、X線回折の結果、組成InGaZnO₄で表される結晶性の酸化物であった。

【0062】

比較例1-2

実施例1-1の酸化物焼結体作製条件とほぼ同様としたが、変化させた条件は、造粒粉のプレス圧力を200 kgf/cm²の面圧とし、静水圧加圧装置(CIP)での加圧形成を行わなかったことである。得られた焼結体の密度は、相対密度で約85%、比抵抗は3.9 cmであった。また、X線回折の結果、組成InGaZnO₄で表される結晶性の酸化物であった。

【0063】

比較例1-3

実施例1-1の酸化物焼結体作製条件とほぼ同様としたが、変化させた条件は、静水圧加圧装置(CIP)での面圧を900 kgf/cm²としたことである。得られた焼結体の密度は、相対密度で約92%、比抵抗は3.8 cmであった。また、X線回折の結果、組成InGaZnO₄で表される結晶性の酸化物であった。

【0064】

実施例1-1及び比較例1-1～1-3のまとめ

上記の様に、実施例1-1の酸化物焼結条件によって作製した酸化物焼結体は、所定の密度及び比抵抗を有することができたが、比較例の酸化物焼結条件によって作製した酸化物焼結体は十分な焼結密度が得られなかった。

【0065】

実施例2-1

上記実施例1-1記載の製造方法によって製造した焼結体を、直径6インチ、厚さ5mmの円板状に加工して、スパッタリングターゲットとして使用した。スパッタリングターゲットと直径4インチ、厚さ0.7mmのコーニング#1737ガラス基板をスパッタ装置内にセットして、ロータリーポンプ及びクライオポンプによって、スパッタチャンバー内を、真空度が約 5×10^{-4} Pa以下となるまで真空排気した後、スパッタガスとして、酸素濃度が2.0%となるように、純アルゴンガス及び酸素濃度2%含有アルゴンガスの流量を各々のガス流量を制御するマスフローコントローラーを調整してチャンバーへ導入した。チャンバー内のスパッタガスの全圧は0.5 Paとした。直流(DC)スパッタリング法でスパッタパワー1000W、ターゲットと基板との間隔は80mmとした。基板は加熱しなかった。成膜時間は197秒で、膜厚は1043 Åであり、成膜速度は5.29 Å/secであった。膜のホール測定をした結果、キャリア濃度は 1.79×10^{18} cm⁻³、移動度は9.35 cm²/Vs、抵抗率は 3.74×10^{-1} cmであった。膜の組成はInGaZnO₄であり、非晶質であった。これらの条件と結果を表1に記す。

【0066】

10

20

30

40

【表 1】

	電源 種類	パワー (W)	パワー 密度 (W/cm ²)	酸素 濃度 (%)	キャリア濃度 (cm ⁻³)	移動度 (cm ² /Vs)	抵抗率 (Ωcm)	膜厚 (Å)	時間 (秒)	成膜速度 (Å/sec)
実施例2-1	DC	1000	5.48	2.00	1.79×10^{18}	9.35	3.74×10^{-1}	1043	197	5.29
実施例2-2	DC	1000	5.48	1.76	4.32×10^{18}	10.10	1.43×10^{-1}	1010	189	5.34
実施例2-3	DC	1000	5.48	1.52	8.02×10^{18}	12.50	6.26×10^{-2}	1007	187	5.39
実施例2-4	DC	1000	5.48	1.00	1.75×10^{19}	12.00	2.96×10^{-2}	997	187	5.33
実施例2-5	DC	1000	5.48	0.52	4.04×10^{19}	11.10	1.39×10^{-2}	1020	188	5.43
実施例2-6	DC	500	2.74	2.00	5.60×10^{15}	4.98	2.24×10^2	1017	394	2.58
実施例2-7	DC	500	2.74	1.76	4.51×10^{16}	7.59	1.83×10^1	993	378	2.63
実施例2-8	DC	500	2.74	1.52	5.17×10^{17}	9.73	1.24×10^0	997	373	2.67
実施例2-9	DC	500	2.74	1.00	5.99×10^{18}	11.10	9.36×10^{-2}	1010	379	2.66
実施例2-10	DC	500	2.74	0.52	3.89×10^{19}	10.40	1.54×10^{-2}	1013	376	2.69
比較例2-1	DC	250	1.37	1.52	1.06×10^{15}	5.90	1.00×10^3	965	742	1.30
比較例2-2	DC	250	1.37	1.00	4.13×10^{17}	9.10	1.66×10^0	944	706	1.34
比較例2-3	DC	250	1.37	0.52	1.10×10^{19}	11.10	5.09×10^{-2}	952	702	1.36
比較例2-4	RF	1000	5.48	0.50	6.67×10^{17}	11.80	7.92×10^{-1}	1006	365	2.76
比較例2-5	RF	1000	5.48	0.40	2.82×10^{18}	9.87	2.25×10^{-1}	1006	356	2.83
比較例2-6	RF	1000	5.48	0.32	6.42×10^{18}	12.10	8.08×10^{-2}	1039	361	2.88
比較例2-7	RF	1000	5.48	0.20	1.69×10^{19}	12.10	8.08×10^{-2}	976	338	2.89
比較例2-8	RF	1000	5.48	0.08	2.78×10^{19}	11.10	1.97×10^{-2}	1023	357	2.87
比較例2-9	RF	1000	5.48	0.00	3.17×10^{19}	7.08	2.79×10^{-2}	969	328	2.95
比較例2-10	RF	500	2.74	0.50	1.30×10^{14}	2.88	1.67×10^4	1013	730	1.39
比較例2-11	RF	500	2.74	0.40	2.41×10^{15}	11.70	2.21×10^2	1005	713	1.41
比較例2-12	RF	500	2.74	0.32	2.13×10^{17}	9.09	3.22×10^0	1071	722	1.48
比較例2-13	RF	500	2.74	0.20	3.64×10^{18}	11.80	1.45×10^{-1}	1000	676	1.48
比較例2-14	RF	500	2.74	0.08	2.26×10^{19}	11.70	2.36×10^{-2}	1068	714	1.50
比較例2-15	RF	500	2.74	0.00	2.40×10^{19}	11.70	2.23×10^{-2}	989	656	1.51
比較例2-16	RF	250	1.37	0.40	1.29×10^{14}	15.10	3.20×10^3	490	722	0.68
比較例2-17	RF	250	1.37	0.32	8.44×10^{15}	10.40	7.14×10^1	480	676	0.71
比較例2-18	RF	250	1.37	0.08	9.25×10^{18}	12.70	5.30×10^{-2}	522	714	0.73
比較例2-19	RF	250	1.37	0.00	6.95×10^{18}	13.80	6.51×10^{-2}	477	656	0.73

【 0 0 6 7 】

実施例 2 - 2 ~ 2 - 1 0

実施例 1 - 1 記載の製造方法によって製造した焼結体をスパッタリングターゲットとして用いて、表 1 に記載の各条件とした他は実施例 2 - 1 と同様の条件として実施例 2 - 2 ~ 2 - 1 0 の酸化物薄膜を製造した。何れの膜についても組成は InGaZnO_4 であり、非晶質であった。膜の電気的特性の測定結果を表 1 に合わせて記す。

【 0 0 6 8 】

比較例 2 - 1 ~ 2 - 3

実施例 1 - 1 記載の製造方法によって製造した焼結体をスパッタリングターゲットとし

10

20

30

40

50

て用いて、表 1 に記載の各条件とした他は実施例 2 - 1 と同様の条件として比較例 2 - 1 ~ 2 - 3 の酸化物薄膜を製造した。何れの膜についても組成は InGaZnO_4 であり、非晶質であった。膜の電気的特性の測定結果を表 1 に合わせて記す。

【0069】

比較例 2 - 4 ~ 2 - 19

実施例 1 - 1 記載の製造方法によって製造した焼結体をスパッタリングターゲットとして用いて、電源種類を高周波 (RF) とし、表 1 に記載の各条件とした他は実施例 2 - 1 と同様の条件として比較例 2 - 4 ~ 2 - 19 の酸化物薄膜を製造した。何れの膜についても組成は InGaZnO_4 であり、非晶質であった。膜の電気的特性の測定結果を表 1 に合わせて記す。

【0070】

実施例 2 - 1 ~ 2 - 10 及び比較例 2 - 1 ~ 2 - 19 結果のまとめ

上記例の結果について、酸素濃度を横軸に膜のキャリア濃度を縦軸にしたグラフを図 1 に示す。酸素濃度が大きくなるにつれて、膜のキャリア濃度が小さくなっている。この膜のキャリア濃度は膜中の酸素欠損によるものが支配的であると考えられるために、上記傾向は合理的なものである。また、同じ酸素濃度の場合、スパッタパワーが大きくなるにつれて、膜のキャリア濃度が大きくなる傾向がある。しかし、より詳細に見ると直流スパッタの場合、酸素濃度が小さい場合は、スパッタパワーの違いによる膜のキャリア濃度の違いは小さく、酸素濃度が大きくなってくると、スパッタパワーの違いによる膜のキャリア濃度の違いが顕著になってくる。従って、スパッタ成膜時に酸素濃度だけでなく、スパッタ

【0071】

さらに、上記傾向を見出したことから判明することは、膜のキャリア濃度の酸素濃度に対する依存性が、スパッタパワーが大きくなるにつれて小さくなることである。つまり、所定のキャリア濃度を有する膜を作製する場合に、酸素濃度の変化に鈍感になり、キャリア濃度の制御性が向上することである。このキャリア濃度の制御性は、高周波 (RF) スパッタの場合はあまり良くなく、僅かな酸素濃度の変化によって、キャリア濃度が大きく変化してしまう。直流スパッタでスパッタパワーが大きい場合に膜のキャリア濃度の制御性は最も良くなる。

【0072】

実施例 3 - 1

実施例 1 - 1 に記載の焼結体をスパッタリングターゲットとして用い、実施例 2 - 1 に記載の成膜条件のうち、酸素濃度比を 1 . 5 % とした他は同様の条件として酸化物薄膜を製造した。

スパッタ成膜して得られた膜を有するガラス基板を、アニール炉に入れ、まず、炉内の大気をロータリーポンプ等で $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ まで排気した後に、純酸素ガスを導入し、所定の 300 まで約 1 分間で昇温した後に 10 分間保持し、その後は炉冷して降温することで酸化物薄膜をアニールした。膜のキャリア濃度をホール測定した結果、アニール前は $8.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、アニール後は $9.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0073】

実施例 3 - 2 ~ 3 - 9

実施例 3 - 1 の酸化物薄膜の他に、実施例 3 - 1 の成膜条件のうち酸素濃度比を 0 . 8 %、0 % と変更することで 2 種類のキャリア濃度の酸化物薄膜を製造し、全部で 3 種類の酸化物薄膜を用意した。これらの酸化物薄膜について表 2 に記載のように適宜アニール条件を変更してアニールを行った。アニール後の膜のキャリア濃度は表 2 に記載の通りであった。

【0074】

実施例 3 - 1 ~ 3 - 9 結果のまとめ

上記結果について判明したことは、アニール前の膜のキャリア濃度が多少ばらついていても、酸素または酸素 50 体積 % と窒素 50 体積 % の雰囲気中でアニールをすると、アニ

10

20

30

40

50

ール後の膜のキャリア濃度は小さくなると共にばらつきが少なくなる。特に、雰囲気ガスが酸素の場合は非常にキャリア濃度が近くなる。一方、窒素雰囲気中でアニールすると、酸素欠損が増加して、キャリア濃度がアニール前よりも増加する。

【 0 0 7 5 】

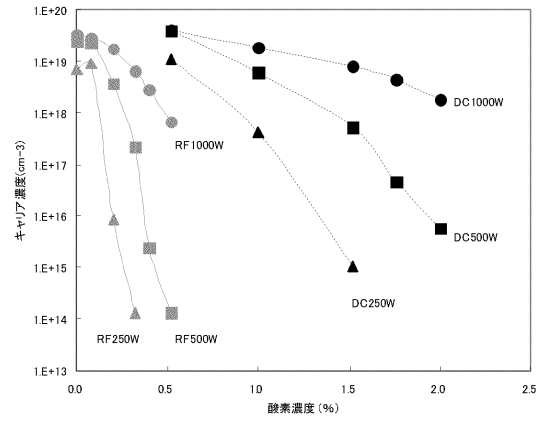
【表 2】

	アニール 雰囲気	アニール 温度(°C)	アニール 時間(分)	アニール前 キャリア濃度(cm^{-3})	アニール後 キャリア濃度(cm^{-3})
実施例3-1	酸素	300	10	8.1×10^{18}	9.9×10^{16}
実施例3-2	酸素	300	10	2.0×10^{19}	1.0×10^{17}
実施例3-3	酸素	300	10	6.0×10^{19}	1.1×10^{17}
実施例3-4	酸素50%,窒素50%	300	10	8.1×10^{18}	7.6×10^{17}
実施例3-5	酸素50%,窒素50%	300	10	2.0×10^{19}	8.0×10^{17}
実施例3-6	酸素50%,窒素50%	300	10	6.0×10^{19}	8.3×10^{17}
実施例3-7	窒素	300	10	8.1×10^{18}	2.3×10^{19}
実施例3-8	窒素	300	10	2.0×10^{19}	2.6×10^{19}
実施例3-9	窒素	300	10	6.0×10^{19}	6.1×10^{19}

10

20

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 F 1/1368 (2006.01) G 0 2 F 1/1368

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 1 4 4 2 4 6 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 2 2 3 8 4 9 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 2 6 1 1 9 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 5 / 0 8 8 7 2 6 (WO , A 1)
特開平 0 8 - 2 4 5 2 2 0 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 0 7 3 7 0 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L	2 1 / 3 6 3
C 2 3 C	1 4 / 0 8
C 2 3 C	1 4 / 3 4
G 0 2 F	1 / 1 3 6 8
H 0 1 L	2 1 / 3 3 6
H 0 1 L	2 9 / 7 8 6
C 0 4 B	3 5 / 0 0