



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월04일
(11) 등록번호 10-1303987
(24) 등록일자 2013년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/363 (2006.01) C04B 35/453 (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7008042
(22) 출원일자(국제) 2011년07월27일
심사청구일자 2013년03월29일
(85) 번역문제출일자 2013년03월29일
(65) 공개번호 10-2013-0046449
(43) 공개일자 2013년05월07일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/067131
(87) 국제공개번호 WO 2012/029454
국제공개일자 2012년03월08일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-194469 2010년08월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR100753328 B1
JP2010150093 A
JP2009253204 A
JP2009231613 A

(73) 특허권자
제이엑스 닛코 닛세키 킨조쿠 가부시기가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2초메 6반 3고
(72) 발명자
다카미 히데오
일본 이바라키켄 기타이바라키시 하나카와쵸 우스
바 187반치 4 제이엑스 닛코 닛세키 킨조쿠 가부
시기가이샤 이소하라고쵸 나이
오사다 고조
일본 이바라키켄 기타이바라키시 하나카와쵸 우스
바 187반치 4 제이엑스 닛코 닛세키 킨조쿠 가부
시기가이샤 이소하라고쵸 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김영진

(54) 발명의 명칭 산화물 소결체 및 산화물 반도체 박막

(57) 요약

고가의 갈륨 (Ga) 을 함유하지 않은 산화물 반도체막 제조용의 산화물 소결체를 제공하는 것을 과제로 한다.
또한, 당해 산화물 소결체와 동일 조성을 갖는 산화물 반도체 박막을 제공하는 것을 별도의 과제로 한다.

3 개의 인듐 이온 (In^{3+}) 과, 3 개의 철 이온 (Fe^{3+}) 과, 2 개의 X 이온 (X^{2+}) (단, X 는 Cu, Zn, 및 Fe 에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 나타낸다) 과, 산소 이온 (O^{2-}) 으로 이루어지는 산화물 소결체로서, 3 개의 인듐 이온 (In^{3+}), 3 개의 철 이온 (Fe^{3+}), 및 2 개의 X 이온 (X^{2+}) 의 원자수비가 각각, $0.2 \leq (\text{In}^{3+}) / \{(\text{In}^{3+}) + (\text{Fe}^{3+}) + (\text{X}^{2+})\} \leq 0.8$, $0.1 \leq (\text{Fe}^{3+}) / \{(\text{In}^{3+}) + (\text{Fe}^{3+}) + (\text{X}^{2+})\} \leq 0.5$, 및 $0.1 \leq (\text{X}^{2+}) / \{(\text{In}^{3+}) + (\text{Fe}^{3+}) + (\text{X}^{2+})\} \leq 0.5$ 를 만족하는 산화물 소결체 및 이것과 동일 조성을 갖는 산화물 반도체 박막.

특허청구의 범위

청구항 1

3 개의 인듐 이온 (In^{3+}) 과, 3 개의 철 이온 (Fe^{3+}) 과, 2 개의 X 이온 (X^{2+}) (단, X 는 Cu, Zn, 및 Fe 에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 나타낸다) 과, 산소 이온 (O^{2-}) 으로 이루어지는 산화물 소결체로서, 3 개의 인듐 이온 (In^{3+}), 3 개의 철 이온 (Fe^{3+}), 및 2 개의 X 이온 (X^{2+}) 의 원자수비가 각각, $0.2 \leq (\text{In}^{3+})/[(\text{In}^{3+}) + (\text{Fe}^{3+}) + (\text{X}^{2+})] \leq 0.8$, $0.1 \leq (\text{Fe}^{3+})/[(\text{In}^{3+}) + (\text{Fe}^{3+}) + (\text{X}^{2+})] \leq 0.5$, 및 $0.1 \leq (\text{X}^{2+})/[(\text{In}^{3+}) + (\text{Fe}^{3+}) + (\text{X}^{2+})] \leq 0.5$ 를 만족하고, 또한, 벌크 저항이 $3 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 이하인, 산화물 소결체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상대밀도가 98 % 이상인, 산화물 소결체.

청구항 3

3 개의 인듐 이온 (In^{3+}) 과, 3 개의 철 이온 (Fe^{3+}) 과, 2 개의 X 이온 (X^{2+}) (단, X 는 Cu, Zn, 및 Fe 에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 나타낸다) 과, 산소 이온 (O^{2-}) 으로 이루어지는 산화물 반도체 박막으로서, 3 개의 인듐 이온 (In^{3+}), 3 개의 철 이온 (Fe^{3+}), 2 개의 X 이온 (X^{2+}) 의 원자수비가, $0.2 \leq (\text{In}^{3+})/[(\text{In}^{3+}) + (\text{Fe}^{3+}) + (\text{X}^{2+})] \leq 0.8$, $0.1 \leq (\text{Fe}^{3+})/[(\text{In}^{3+}) + (\text{Fe}^{3+}) + (\text{X}^{2+})] \leq 0.5$, $0.1 \leq (\text{X}^{2+})/[(\text{In}^{3+}) + (\text{Fe}^{3+}) + (\text{X}^{2+})] \leq 0.5$ 를 만족하고, 또한, 비정질인, 산화물 반도체 박막.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

캐리어 농도가 $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 인, 산화물 반도체 박막.

청구항 5

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

이동도가 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상인, 산화물 반도체 박막.

청구항 6

제 3 항 또는 제 4 항에 기재된 산화물 반도체 박막을 활성층으로서 구비한, 박막 트랜지스터.

청구항 7

제 5 항에 기재된 산화물 반도체 박막을 활성층으로서 구비한, 박막 트랜지스터.

청구항 8

제 6 항에 기재된 박막 트랜지스터를 구비한, 액티브 매트릭스 구동 표시 패널.

청구항 9

제 7 항에 기재된 박막 트랜지스터를 구비한, 액티브 매트릭스 구동 표시 패널.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 표시 장치 속의 박막 트랜지스터의 제작에 유용한 산화물 소결체 및 산화물 반도체 박막에 관한 것이

다.

배경 기술

[0002] 산화물 반도체는 액정 표시 장치, 플라즈마 표시 장치 및 유기 EL 표시 장치 등과 같은 표시 장치 속의 박막 트랜지스터의 활성층 외에, 태양 전지 및 터치 패널 등의 전극으로서 이용되고 있다. 종래, 산화물 반도체로는 투명한 In-Ga-Zn-O 계 (이하, 「IGZO 계」로 기재)가 알려져 있고 (비특허문헌 1 참조), 또한, 특성 개선을 의도하여 주석 (Sn) 을 첨가한 계에 관한 보고도 있다 (특허문헌 1 및 2 참조). 그러나, 이들 계의 필수 구성 요소인 갈륨 (Ga) 은 희소 원소로서, 가격도 고가라는 등의 이유에서 산업상, 대량으로 사용하기에는 큰 제약이 있었다.

[0003] Ga 를 사용하지 않은 투명 산화물 반도체로는, In-Zn-O 계 (특허문헌 3 참조), In-Zn-Sn-O 계 (특허문헌 4 참조), 및 Zn-Sn-O 계 (특허문헌 5 참조) 의 보고가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2008-280216호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2010-118407호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2007-142195호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2008-243928호
(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2007-142196호

비특허문헌

- [0005] (비특허문헌 0001) Nature 432, p488-492, October 2004

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기 특허문헌 3 ~ 5 에 기재된 IGZO 계 대체 후보 재료는, IGZO 계가 투명 반도체라는 점에서, 산화물로서 투명한 원소의 재료계로만 좁혀져 온 것이 현실이다. 그러나, IGZO 계는 트랜지스터의 채널층으로서 사용되어, 투명성이 반드시 필요로 되어 있지 않은 경우가 대부분이다. 따라서, 투명하지 않지만, 트랜지스터의 채널층으로서 사용 가능한 재료계에 관해서는, 지금까지 IGZO 대체 재료로서 검토가 이루어지고 있지 않았다.

[0007] 그래서, 본 발명은 희소 자원이며, 고가의 갈륨 (Ga) 을 함유하지 않은 산화물 반도체막 제조용의 산화물 소결체를 제공하는 것을 과제로 한다. 또한, 본 발명은 당해 산화물 소결체와 동일 조성을 갖는 산화물 반도체 박막을 제공하는 것을 별도의 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 일 측면에 있어서, 3 개의 인듐 이온 (In^{3+}) 과, 3 개의 철 이온 (Fe^{3+}) 과, 2 개의 X 이온 (X^{2+}) (단, X 는 Cu, Zn, 및 Fe 에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 나타낸다) 과, 산소 이온 (O^{2-}) 으로 이루어지는 산화물 소결체로서, 3 개의 인듐 이온 (In^{3+}), 3 개의 철 이온 (Fe^{3+}), 2 개의 X 이온 (X^{2+}) 의 원자수비가, $0.2 \leq (\text{In}^{3+})/[(\text{In}^{3+})+(\text{Fe}^{3+})+(\text{X}^{2+})] \leq 0.8$, $0.1 \leq (\text{Fe}^{3+})/[(\text{In}^{3+})+(\text{Fe}^{3+})+(\text{X}^{2+})] \leq 0.5$, $0.1 \leq (\text{X}^{2+})/[(\text{In}^{3+})+(\text{Fe}^{3+})+(\text{X}^{2+})] \leq 0.5$ 를 만족하는 산화물 소결체이다.

- [0009] 본 발명에 관련된 산화물 소결체는 일 실시형태에 있어서, 상대밀도가 98 % 이상이다.
- [0010] 본 발명에 관련된 산화물 소결체는 별도의 일 실시형태에 있어서, 벌크 저항이 3 mΩ 이하이다.
- [0011] 본 발명은 별도의 일 측면에 있어서, 3 개의 인듐 이온 (In^{3+}) 과, 3 개의 철 이온 (Fe^{3+}) 과, 2 개의 X 이온 (X^{2+}) (단, X 는 Cu, Zn, 및 Fe 에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 나타낸다) 과, 산소 이온 (O^{2-}) 으로 이루어지는 산화물 반도체 박막으로서, 3 개의 인듐 이온 (In^{3+}), 3 개의 철 이온 (Fe^{3+}), 및 2 개의 X 이온 (X^{2+}) 의 원자수비가 각각, $0.2 \leq (\text{In}^{3+})/((\text{In}^{3+})+(\text{Fe}^{3+})+(\text{X}^{2+})) \leq 0.8$, $0.1 \leq (\text{Fe}^{3+})/((\text{In}^{3+})+(\text{Fe}^{3+})+(\text{X}^{2+})) \leq 0.5$, 및 $0.1 \leq (\text{X}^{2+})/((\text{In}^{3+})+(\text{Fe}^{3+})+(\text{X}^{2+})) \leq 0.5$ 를 만족하는 산화물 반도체 박막이다.
- [0012] 본 발명에 관련된 산화물 반도체 박막은 일 실시형태에 있어서, 비정질이다.
- [0013] 본 발명에 관련된 산화물 반도체 박막은 별도의 일 실시형태에 있어서, 캐리어 농도가 $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이다.
- [0014] 본 발명에 관련된 산화물 반도체 박막은 또 다른 별도의 일 실시형태에 있어서, 이동도가 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상이다.
- [0015] 본 발명은 또 다른 별도의 일 측면에 있어서, 상기 산화물 반도체 박막을 활성층으로서 구비한 박막 트랜지스터이다.
- [0016] 본 발명은 또 다른 별도의 일 측면에 있어서, 상기 박막 트랜지스터를 구비한 액티브 매트릭스 구동 표시 패널이다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 의하면 갈륨 (Ga) 을 함유하지 않은 산화물 반도체막 제조용의 산화물 소결체를 제공할 수 있다. 본 산화물 소결체는 스퍼터링 타겟으로서 유용하다. 본 타겟을 사용하여 스퍼터 성막함으로써, 산화물 반도체막을 제작할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] (산화물 소결체의 조성)
- [0019] 본 발명에 관련된 산화물 소결체는, 3 개의 인듐 이온 (In^{3+}) 과, 3 개의 철 이온 (Fe^{3+}) 과, 2 개의 X 이온 (X^{2+}) (단, X 는 Cu, Zn, 및 Fe 에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 나타낸다) 과, 산소 이온 (O^{2-}) 으로 구성된다. 단, 통상적으로 입수 가능한 원료의 정제 공정 상 불가피하게 함유되게 되는 원소나, 산화물 소결체 제조 프로세스 상 불가피하게 혼입되는 불순물 원소를 불가피하게 함유되는 농도 정도, 예를 들어 각 원소 10 ppm 정도까지 함유하는 것은 본 발명에 관련된 소결체에 포함된다.
- [0020] 3 개의 인듐 이온 (In^{3+}), 3 개의 철 이온 (Fe^{3+}), 및 2 개의 X 이온 (X^{2+}) 의 합계 원자수에 대한 3 개의 인듐 이온 (In^{3+}) 의 원자수의 비 ($\text{In}^{3+})/((\text{In}^{3+})+(\text{Fe}^{3+})+(\text{X}^{2+}))$ 는 0.2 ~ 0.8 인 것이 바람직하다. ($\text{In}^{3+})/((\text{In}^{3+})+(\text{Fe}^{3+})+(\text{X}^{2+}))$ 가 0.2 미만이면, 막의 캐리어 농도가 지나치게 작아져 버려, 타겟 제작시의 상대 밀도가 작아지고, 벌크 저항이 높아져, 스퍼터시의 이상 (異常) 방전이 발생하기 쉬워진다. 반대로, ($\text{In}^{3+})/((\text{In}^{3+})+(\text{Fe}^{3+})+(\text{X}^{2+}))$ 가 0.8 을 초과하면, 그 조성의 타겟을 스퍼터하여 얻어지는 막의 캐리어 농도가 지나치게 높아져, 트랜지스터의 채널층으로서는 온 오프비가 작아진다. ($\text{In}^{3+})/((\text{In}^{3+})+(\text{Fe}^{3+})+(\text{X}^{2+}))$ 는, 보다 바람직하게는 0.25 ~ 0.6 의 범위이고, 더욱 바람직하게는 0.3 ~ 0.5 의 범위이다.
- [0021] 3 개의 인듐 이온 (In^{3+}), 3 개의 철 이온 (Fe^{3+}), 및 2 개의 X 이온 (X^{2+}) 의 합계 원자수에 대한 3 개의 철 이온 (Fe^{3+}) 의 원자수의 비 ($\text{Fe}^{3+})/((\text{In}^{3+})+(\text{Fe}^{3+})+(\text{X}^{2+}))$ 는 0.1 ~ 0.5 인 것이 바람직하다. ($\text{Fe}^{3+})/((\text{In}^{3+})+(\text{Fe}^{3+})+(\text{X}^{2+}))$ 가 0.1 미만이면, 그 조성의 타겟을 스퍼터하여 얻어지는 막의 캐리어 농도가 지나치게 높아져, 트랜지스터의 채널층으로서는 온 오프비가 작아진다. 반대로, ($\text{Fe}^{3+})/((\text{In}^{3+})+(\text{Fe}^{3+})+(\text{X}^{2+}))$ 가 0.5 를 초과하면, 막의 캐리어 농도가 지나치게 작아져, 타겟 제작시의 상대밀도가 작아지고, 벌크 저항

이 높아져, 스퍼터시의 이상 방전이 발생하기 쉬워진다. $(\text{Fe}^{3+})/\{(\text{In}^{3+})+(\text{Fe}^{3+})+(\text{X}^{2+})\}$ 는, 보다 바람직하게는 0.15 ~ 0.4 의 범위이고, 더욱 바람직하게는 0.2 ~ 0.35 의 범위이다.

[0022] 3 개의 인듐 이온 (In^{3+}), 3 개의 철 이온 (Fe^{3+}), 및 2 개의 X 이온 (X^{2+}) 의 합계 원자수에 대한 금속 원소 X 의 합계 원자수의 비 $(\text{X}^{2+})/\{(\text{In}^{3+})+(\text{Fe}^{3+})+(\text{X}^{2+})\}$ 는 0.1 ~ 0.5 인 것이 바람직하다. $(\text{X}^{2+})/\{(\text{In}^{3+})+(\text{Fe}^{3+})+(\text{X}^{2+})\}$ 가 0.1 미만이면, 막의 캐리어 농도가 지나치게 커져 버린다. 반대로, $(\text{X}^{2+})/\{(\text{In}^{3+})+(\text{Fe}^{3+})+(\text{X}^{2+})\}$ 가 0.5 를 초과하면, 막의 캐리어 농도가 지나치게 작아지고, 타깃 제작시의 상대밀도가 작아진다. $(\text{X}^{2+})/\{(\text{In}^{3+})+(\text{Fe}^{3+})+(\text{X}^{2+})\}$ 는, 보다 바람직하게는 0.15 ~ 0.4 의 범위이고, 더욱 바람직하게는 0.2 ~ 0.35 의 범위이다.

[0023] 2 개의 X 이온으로서 철 이온 (Fe^{2+}) 을 선택한 경우, 금속 이온의 종류로는 인듐과 철만이 된다. 그러나, 철 이온에 관해서는 2 가 및 3 개의 종류가 있고, 산화물 소결체 중에 존재하게 된다. 철은 천이 금속으로, 복수의 가수 (價數) 를 취할 수 있어, 어떤 화합물 중에도 가수가 상이한 철 이온이 존재하는 경우가 있다. 본 발명의 바람직한 실시형태에서는, 미리 철 이온의 가수를 제어하여 화합물을 형성한다. 이것에 의해 원하는 특성을 보다 용이하게 얻을 수 있는 것이다.

[0024] (산화물 소결체의 상대밀도)

[0025] 산화물 소결체의 상대밀도는 스퍼터시의 표면의 노듈 (nodule) 발생과 상관이 있어, 산화물 소결체가 저밀도이면, 그 산화물 소결체를 타깃으로 가공하여 스퍼터 성막할 때에, 스퍼터 성막의 경과에 따라서 표면에 인듐의 저급 산화물인, 돌기상의 노듈이라고 불리는 고저항 부분이 발생하여, 그 후의 스퍼터시에 이상 방전의 기점이 되기 쉽다. 본 발명에서는, 조성의 적정 범위의 적정화에 의해 산화물 소결체의 상대밀도를 98 % 이상으로 할 수 있고, 이 정도의 고밀도이면, 스퍼터시의 노듈에 의한 악영향은 거의 없다. 상대밀도는 바람직하게는 99 % 이상이고, 보다 바람직하게는 99.5 % 이상이다.

[0026] 또, 산화물 소결체의 상대밀도는, 산화물 소결체를 소정 형상으로 가공한 후의 중량과 외형 치수로부터 산출한 밀도를 그 산화물 소결체의 이론밀도로 나눔으로써 구할 수 있다.

[0027] (산화물 소결체의 벌크 저항)

[0028] 산화물 소결체의 벌크 저항은, 스퍼터시의 이상 방전이 발생하기 쉬운 정도와 상관이 있어, 벌크 저항이 높으면 스퍼터시에 이상 방전이 발생하기 쉽다. 본 발명에서는, 조성의 적정 범위나 제조 조건의 적정화에 의해서 벌크 저항을 3 mΩcm 이하로 할 수 있고, 이 정도의 저벌크 저항이면, 스퍼터시의 이상 방전 발생에 대한 악영향은 거의 없다. 벌크 저항은 바람직하게는 2.7 mΩcm 이하이고, 보다 바람직하게는 2.5 mΩcm 이하이다.

[0029] 또, 벌크 저항은 사탐침법에 의해 저항률계를 사용하여 측정할 수 있다.

[0030] (산화물 소결체의 제조 방법)

[0031] 본 발명에 관련된 각종 조성의 산화물 소결체는, 예를 들어, 원료인 산화인듐 (In_2O_3), 산화철 (3 가 철의 공급원으로서 Fe_2O_3 , 2 가 철의 공급원으로서 FeO), 산화아연 (ZnO), 산화구리 (CuO) 등의 각 원료 분체 (粉體) 의 배합비나 원료 분체의 입경, 분쇄 시간, 소결 온도, 소결 시간, 소결 분위기 가스 종류 등의 조건을 조정함으로써 얻을 수 있다.

[0032] 원료 분말은 평균 입경 1 ~ 2 μm 인 것이 바람직하다. 평균 입경이 2 μm 를 초과하면, 소결체의 밀도가 향상되기 어려워지므로, 그 원료 분말 단독 또는 혼합 분말로서 습식 미분쇄 등을 실시하여 평균 입경을 약 1 μm 정도로 작게 하면 된다. 습식 혼합 분쇄 전에 소결성의 향상을 목적으로 하여, 예비 소성하는 것도 유효하다. 한편, 1 μm 미만의 원료는 입수하기 어렵고, 또한, 너무 작으면 입자간의 응집이 일어나기 쉬워 취급하기 어려워지므로, 소결 전의 혼합 분말의 평균 입경은 1 ~ 2 μm 가 바람직하다. 여기서, 원료 분말의 평균 입경은 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치에 의해 측정된 체적 분포에 있어서의 메디안 직경을 가리킨다. 또, 본 발명의 균등으로 해석할 수 있는 범위에서, 소정의 원료 분말 외에 소결체 특성에 악영향을 미치지 않고, 소결성을 향상시키는 등의 효과를 갖는 다른 성분을 첨가해도 된다. 분쇄 후의 원료 혼합 분말을 스프레이 드라이어 등으로 조립하여 유동성이나 성형성을 높인 후에 성형하는 것이 바람직하다. 성형은 통상적인 가압 성형이나 냉간 정수압 가압 등의 방법을 채용할 수 있다.

- [0033] 그 후, 성형물을 소결하여 소결체를 얻는다. 소결은, 1400 ~ 1600 °C 에서 2 ~ 20 시간 소결하는 것이 바람직하다. 이로써, 상대밀도를 98 % 이상으로 할 수 있다. 소결 온도가 1400 °C 미만에서는 밀도가 향상되기 어렵고, 반대로, 소결 온도가 1600 °C 를 초과하면, 구성 성분 원소의 휘발 등에 의해 소결체의 조성이 변화하거나, 휘발로 인한 공극 발생에 따른 밀도 저하의 원인이 되기도 한다. 소결시의 분위기 가스에는 대기를 사용할 수 있고, 소결체에 대한 산소 결손량을 증가시켜, 벌크 저항을 작게 할 수 있다. 단, 소결체의 조성에 따라서는, 분위기 가스를 산소로 해도 충분히 고밀도의 소결체를 얻을 수도 있다.
- [0034] (스퍼터 성막)
- [0035] 상기와 같이 하여 얻어진 산화물 소결체는, 연삭이나 연마 등의 가공을 실시함으로써 스퍼터링용 타깃으로 할 수 있고, 이것을 사용하여 성막함으로써 당해 타깃과 동일 조성을 갖는 산화물막을 형성할 수 있다. 가공시에는 평면 연삭 등의 방법으로 표면을 연삭함으로써, 표면 조도 (Ra) 를 5 μm 이하로 하는 것이 바람직하다. 표면 조도를 작게 함으로써, 이상 방전의 원인이 되는 노돌 발생의 기점을 감소시킬 수 있다.
- [0036] 스퍼터링용 타깃은, 구리제 등의 배킹 플레이트에 첨부 (貼付) 하여 스퍼터 장치 내에 설치하고, 적절한 진공도, 분위기 가스, 스퍼터 파워 등의 적절한 조건에서 스퍼터함으로써, 타깃과 거의 동일한 조성의 막을 얻을 수 있다.
- [0037] 스퍼터법의 경우, 성막 전의 챔버내 도달 진공도를 2×10^{-4} Pa 이하로 하는 것이 바람직하다. 압력이 지나치게 높으면, 잔류 분위기 가스 중의 불순물의 영향에 의해, 얻어진 막의 이동도가 저하될 가능성이 있다.
- [0038] 스퍼터 가스로서, 아르곤 및 산소의 혼합 가스를 사용할 수 있다. 혼합 가스 중의 산소 농도를 조정하는 방법으로는, 예를 들어, 아르곤 100 % 의 가스 봄베와 아르곤 중의 산소가 2 % 인 가스 봄베를 사용하여, 각각의 가스 봄베로부터 챔버로의 공급 유량을 매스 플로우로 적절히 설정함으로써 실시할 수 있다. 여기서, 혼합 가스 중의 산소 농도란, 산소 분압/(산소 분압+아르곤 분압) 을 의미하는 것으로, 산소의 유량을 산소와 아르곤의 유량의 합계로 나눈 것과도 동일하다. 산소 농도는 원하는 캐리어 농도에 따라서 적절히 변경하면 되지만, 전형적으로는 1 ~ 3 % 로 할 수 있고, 보다 전형적으로는 1 ~ 2 % 로 할 수 있다.
- [0039] 스퍼터 가스의 전체 압력 (total pressure) 은 0.3 ~ 0.8 Pa 정도로 한다. 전체 압력이 이보다 낮으면, 플라즈마 방전이 시작되기 어려워지고, 시작되어도 플라즈마가 불안정해지고 만다. 또한, 전체 압력이 이보다 높으면, 성막 속도가 느려져, 생산성에 악영향을 미치는 등의 문제가 발생한다.
- [0040] 스퍼터 파워는, 타깃 사이즈가 6 인치인 경우, 200 ~ 1200 W 정도로 성막한다. 스퍼터 파워가 지나치게 작으면, 성막 속도가 작아, 생산성이 떨어지고, 반대로, 지나치게 크면, 타깃의 쪼개짐 등의 문제가 생긴다. 200 ~ 1200 W 는 스퍼터 파워 밀도로 환산하면, 1.1 W/cm² ~ 6.6 W/cm² 이고, 3.2 ~ 4.5 W/cm² 로 하는 것이 바람직하다. 여기서, 스퍼터 파워 밀도란, 스퍼터 파워를 스퍼터링 타깃의 면적으로 나눈 것으로, 같은 스퍼터 파워라도 스퍼터링 타깃 사이즈에 따라서 스퍼터링 타깃이 실제로 받는 파워가 상이하고, 성막 속도가 상이하기 때문에, 스퍼터링 타깃에 인가하는 파워를 통일적으로 표현하기 위한 지표이다.
- [0041] 산화물 소결체로부터 막을 얻는 방법으로는, 진공 증착법, 이온 플레이팅법, PLD (펄스 레이저 디포지션) 법 등도 사용할 수도 있는데, 산업상 이용하기 쉬운 것은, 대면적, 고속 성막, 방전 안정성 등의 요건을 만족하는 DC 마그네트론 스퍼터법이다.
- [0042] 스퍼터 성막시에는, 기판을 가열할 필요가 없다. 기판을 가열하지 않아도 비교적 고이동도를 얻을 수 있기 때문이고, 또한, 승온을 위한 시간이나 에너지를 가할 필요가 없다. 기판을 가열하지 않고 스퍼터 성막하면, 얻어지는 막은 비정질이 된다. 단, 기판을 가열함으로써 실온 성막 후의 어닐과 동일한 효과를 얻는 것도 기대할 수 있기 때문에, 기판 가열로 성막해도 된다.
- [0043] (산화물막의 캐리어 농도)
- [0044] 산화물막의 캐리어 농도는, 그 막을 트랜지스터의 채널층에 사용했을 때에 트랜지스터의 각종 특성과 상관이 있다. 캐리어 농도가 지나치게 높으면, 트랜지스터의 오프시에도 미소 누설 전류가 발생하여, 온 오프비가 저하되어 버린다. 한편, 캐리어 농도가 지나치게 낮으면, 트랜지스터를 흐르는 전류가 작아진다. 본 발명에서는, 조성의 적정 범위 등에 의해서 산화물막의 캐리어 농도를 $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 로 할 수 있고, 이 범위이면, 특성이 양호한 트랜지스터를 제작할 수 있다.
- [0045] (산화물막의 이동도)

- [0046] 이동도는 트랜지스터의 특성 중에서도 가장 중요한 특성의 하나로, 산화물 반도체가 트랜지스터의 채널층으로서 사용되는 경합 재료인 아모르퍼스 실리콘의 이동도인 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상인 것이 바람직하다. 이동도는 기본적으로는 높으면 높을수록 좋다. 본 발명에 관련된 산화물막은 조성의 적정 범위 등에 의해서 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 이동도를 가질 수 있고, 바람직하게는 $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 이동도를 가질 수 있으며, 보다 바람직하게는 $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 이동도를 가질 수 있다. 이것에 의해 아모르퍼스 실리콘보다 우수한 특성이 되어, 산업상 응용 가능성이 보다 높아진다.
- [0047] 본 발명에 관련된 산화물 반도체 박막은 예를 들어 박막 트랜지스터의 활성층으로서 사용할 수 있다. 또한, 상기 제조 방법을 사용하여 얻어진 박막 트랜지스터를 액티브 소자로서 사용하여, 액티브 매트릭스 구동 표시 패널에 이용할 수 있다.
- [0048] **실시예**
- [0049] 이하에 본 발명의 실시예를 비교예와 함께 나타내는데, 이들 실시예는 본 발명 및 그 이점을 보다 잘 이해하기 위해서 제공하는 것으로, 발명이 한정되는 것을 의도하는 것은 아니다. 따라서, 본 발명은, 본 발명의 기술 사상의 범위 내에서 실시예 이외의 양태 또는 변형을 모두 포함하는 것이다.
- [0050] 하기의 실시예 및 비교예에 있어서, 소결체 및 막의 물성은 이하의 방법에 의해서 측정하였다.
- [0051] (가) 소결체의 상대밀도
- [0052] 중량 및 외형 치수의 측정 결과와, 구성 원소로부터의 이론밀도에 의해 구하였다.
- [0053] (나) 소결체의 벌크 저항
- [0054] 사탐침법 (JIS K7194) 에 의해, NPS (엔피에스) 사 제조 형식 $\Sigma-5+$ 장치를 사용하여 구하였다.
- [0055] (다) 소결체 및 막의 조성
- [0056] SII 나노테크놀로지사 제조 형식 SPS3000 을 사용하여 ICP (고주파 유도 결합 플라즈마) 분석법에 의해 구하였다.
- [0057] (라) 막두께
- [0058] 단차계 (Veeco 사 제조, 형식 Dektak8 STYLUS PROFILER) 를 사용하여 구하였다.
- [0059] (마) 막의 캐리어 농도 및 이동도
- [0060] 성막한 유리 기판을 약 가로세로 10 mm 로 잘라내고, 네 모서리에 인듐 전극을 붙여, 홀 측정 장치 (토요 테크 니카사 제조, 형식 Resitest8200) 에 세팅하고 측정하였다.
- [0061] (바) 막의 결정 또는 비정질 구조
- [0062] 리가쿠사 제조 RINT-1100 X 선 회절 장치를 사용하여 결정성을 판정하였다. 백그라운드 레벨 이상의 유의한 피크가 인정되지 않은 경우, 비정질로 판단하였다.
- [0063] (사) 분체의 평균 입경
- [0064] 시마즈 제작소 제조 SALD-3100 으로 평균 입경을 측정하였다.
- [0065] <실시예 1>
- [0066] 산화인듐 (In_2O_3) 분말 (평균 입경 $1.0 \mu\text{m}$), 산화철 (Fe_2O_3) 분말 (평균 입경 $1.0 \mu\text{m}$), 및 산화아연 (ZnO) 분말 (평균 입경 $1.0 \mu\text{m}$) 을 금속 원소의 원자수비 ($\text{In} : \text{Fe} : \text{Zn}$) 가 $0.4 : 0.3 : 0.3$ 이 되도록 칭량하고, 습식 혼합 분쇄하였다. 분쇄 후의 혼합 분말의 평균 입경 $0.8 \mu\text{m}$ 였다. 이 혼합 분말을 스프레이 드라이어로 조립 후, 이 혼합 분말을 금형에 충전하고 가압 성형한 후, 대기 분위기 중 1450°C 의 고온에서 10 시간 소결 하였다. 얻어진 소결체를 직경 6 인치, 두께 6 mm 의 원반상으로 가공하고, 평면 연삭하여 스퍼터링 타깃으 로 하였다. 당해 타깃에 관해서, 중량과 외형 치수의 측정 결과와 이론밀도로부터 상대밀도를 산출한 결과 99.6 % 였다. 또한, 사탐침법에 의해 측정한 소결체의 벌크 저항은 $2.0 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 이었다. ICP (고주파 유도 결합 플라즈마) 분석법에 의한 소결체 조성 분석의 결과, $\text{In}^{3+} : \text{Fe}^{3+} : \text{Zn}^{2+} = 0.4 : 0.3 : 0.3$ (원자비) 이 었다.

- [0067] 상기에서 제작한 스퍼터링 타깃을 구리제의 배킹 플레이트에 인듐을 납재로서 사용하여 첨부하고, DC 마그네트론 스퍼터 장치 (ANELVA 제 SPL-500 스퍼터 장치) 에 설치하였다. 유리 기판은 코닝 1737 을 사용하고, 스퍼터 조건을, 기판 온도 : 25 ℃, 도달 압력 : 1.2×10^{-4} Pa, 분위기 가스 : Ar 99 %, 산소 1 %, 스퍼터 압력 (전체 압력) : 0.5 Pa, 투입 전력 500 W 로 하여, 막두께가 약 100 nm 의 박막을 제작하였다. 산화물 반도체 박막의 성막시에는, 이상 방전은 인정되지 않았다.
- [0068] 얻어진 막의 홀 측정을 실시한 결과, 캐리어 농도 $5.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 이동도 $5.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를 얻었다. ICP (고주파 유도 결합 플라즈마) 분석법에 의한 막조성 분석의 결과, $\text{In}^{3+} : \text{Fe}^{3+} : \text{Zn}^{2+} = 0.4 : 0.3 : 0.3$ (원자비) 이었다. X 선 회절에 의한 측정의 결과, 당해 막은 비정질이었다.
- [0069] <실시에 2 ~ 실시예 12>
- [0070] 원료 분말의 조성비를 표 1 에 기재된 각각의 값이 되도록 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 산화물 소결체 및 산화물 반도체 박막을 얻었다. 각각의 상대밀도, 벌크 저항, 캐리어 농도, 이동도는 표 1 에 기재된 바와 같았다. 또한, 소결체 및 막의 조성은 각각 원료 분말의 조성비와 동일하였다.
- [0071] 또, In^{3+} 의 공급원으로서 산화인듐 (In_2O_3) 분말 (평균 입경 1.0 μm), Fe^{3+} 의 공급원으로서 산화철 (Fe_2O_3) 분말 (평균 입경 1.0 μm), Zn^{2+} 의 공급원으로서 산화아연 (ZnO) 분말 (평균 입경 1.0 μm), Cu^{2+} 의 공급원으로서 (CuO) 분말 (평균 입경 1.0 μm), Fe^{2+} 의 공급원으로서 산화철 (FeO) 분말 (평균 입경 1.0 μm) 을 사용하였다.
- [0072] <비교예 1 ~ 비교예 10>
- [0073] 원료 분말의 조성비를 표 1 에 기재된 각각의 값이 되도록 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 산화물 소결체 및 산화물 반도체 박막을 얻었다. 각각의 상대밀도, 벌크 저항, 캐리어 농도, 이동도는, 표 1 에 기재된 바와 같았다. 또한, 소결체 및 막의 조성은 각각 원료 분말의 조성비와 동일하였다.
- [0074] 표 1 에 기재된 결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예에 따른 산화물 소결체는 상대밀도가 높고, 벌크 저항이 작다. 또한, 본 발명에 관련된 산화물 소결체를 스퍼터링 타깃으로 하여 성막한 경우, 적절한 캐리어 농도 및 높은 이동도를 갖는 산화물 반도체 박막이 얻어진다.

표 1

	조성 (원자 비)					상대 밀도 %	벌크 저항 mΩcm	캐리어 농도 cm^{-3}	이동도 cm^2/Vs	막의 결정성
	In^{3+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}					
실시예1	0.4	0.3	0.3			99.6	2.0	$5.2\text{E}+17$	5.0	비정질
실시예2	0.4	0.5	0.1			99.3	2.8	$2.8\text{E}+17$	3.8	비정질
실시예3	0.4	0.1	0.5			99.4	0.8	$7.3\text{E}+17$	5.9	비정질
실시예4	0.4	0.3		0.3		99.5	1.8	$4.8\text{E}+17$	4.8	비정질
실시예5	0.4	0.5		0.1		99.2	2.1	$3.3\text{E}+17$	3.2	비정질
실시예6	0.4	0.1		0.5		99.4	1.0	$7.5\text{E}+17$	5.7	비정질
실시예7	0.4	0.3			0.3	99.6	1.3	$5.1\text{E}+17$	5.1	비정질
실시예8	0.4	0.5			0.1	99.2	2.2	$3.0\text{E}+17$	3.5	비정질
실시예9	0.4	0.1			0.5	99.3	0.9	$5.3\text{E}+17$	5.8	비정질
실시예10	0.2	0.4	0.4			98.4	2.9	$4.3\text{E}+16$	2.1	비정질
실시예11	0.6	0.2	0.2			99.5	0.7	$7.4\text{E}+17$	7.1	비정질
실시예12	0.8	0.1	0.1			99.6	0.5	$8.9\text{E}+17$	8.9	비정질
비교예1	0.1	0.45	0.45			92.8	5.7	$3.8\text{E}+15$	0.7	비정질
비교예2	0.9	0.05	0.05			99.4	0.3	$7.8\text{E}+18$	9.1	비정질
비교예3	0.6	0.05	0.35			99.3	0.7	$3.7\text{E}+18$	6.3	비정질
비교예4	0.3	0.6	0.1			93.1	8.9	$2.3\text{E}+15$	0.8	비정질
비교예5	0.6	0.35	0.05			98.4	5.7	$8.8\text{E}+15$	3.3	비정질
비교예6	0.3	0.1	0.6			93.5	2.9	$7.5\text{E}+15$	0.9	비정질
비교예7	0.6	0.35		0.05		98.7	6.2	$8.2\text{E}+15$	3.8	비정질
비교예8	0.3	0.1		0.6		92.7	2.8	$7.3\text{E}+15$	0.9	비정질
비교예9	0.6	0.35			0.05	98.1	6.1	$8.4\text{E}+15$	3.5	비정질
비교예10	0.3	0.1			0.6	92.2	2.7	$7.7\text{E}+15$	0.9	비정질

[0075]