

(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2010-24087

(P2010-24087A)

(43) 公開日 平成22年2月4日(2010.2.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 35/00 (2006.01)	C O 4 B 35/00 J	4 G O 3 O
C 2 3 C 14/08 (2006.01)	C 2 3 C 14/08 D	4 K O 2 9
C 2 3 C 14/34 (2006.01)	C 2 3 C 14/34 A	5 F 1 O 3
H O 1 L 21/363 (2006.01)	H O 1 L 21/363	5 F 1 1 O
H O 1 L 29/786 (2006.01)	H O 1 L 29/78 6 1 8 B	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-186816 (P2008-186816)	(71) 出願人	000183646
(22) 出願日	平成20年7月18日 (2008.7.18)		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	矢野 公規
			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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物焼結体の製造方法、酸化物焼結体、スパッタリングターゲット、酸化物薄膜、薄膜トランジスタの製造方法及び半導体装置

(57) 【要約】

【課題】酸化物半導体を形成する際に、ノジュールやアーキング等を発生しない酸化物焼結体を製造する方法、及びスパッタリングターゲットを提供する。

【解決手段】少なくともインジウム化合物及び亜鉛化合物を含む原料を混合する工程(A)と、

工程(A)で得られる混合物を成形する工程(B)と、

工程(B)で得られる成形体を、800℃以上1200℃未満の温度帯域まで加熱した後、1時間以上保持する工程(C)と、

工程(C)後の成形体を1200℃以上で焼結させる工程(D)を含む、酸化物焼結体の製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともインジウム化合物及び亜鉛化合物を含む原料を混合する工程（Ａ）と、
前記工程（Ａ）で得られる混合物を成形する工程（Ｂ）と、
前記工程（Ｂ）で得られる成形体を、８００ 以上１２００ 未満の温度帯域まで加熱した後、１時間以上保持する工程（Ｃ）と、
前記工程（Ｃ）後の成形体を１２００ 以上で焼結させる工程（Ｄ）を含む、酸化物焼結体の製造方法。

【請求項 2】

酸化インジウム及び酸化亜鉛を混合する工程（Ａ）と、 10
前記工程（Ａ）で得られる混合物を成形する工程（Ｂ）と、
前記工程（Ｂ）で得られる成形体を、室温から４００～４５０ に昇温し脱溶媒する工程を有し、
前記４００～４５０ の温度帯域から、８００ 以上１２００ 未満の温度帯域まで、
０．１～１．０ / 分の速度で昇温し、
８００ 以上１２００ 未満の温度帯域で１時間以上保持し、
その後、１２００ 以上で焼結させ、
焼結後、０．１～１．０ / 分で降温する工程を含む、酸化物焼結体の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の製造方法により製造した酸化物焼結体。 20

【請求項 4】

亜鉛元素が置換固溶した酸化インジウム相と、
 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ （ここで、 m は 2 ～ 20 の整数を示す）で表される六方晶層状化合物相を含有する酸化物焼結体。

【請求項 5】

前記酸化インジウム相が、正 4 価以上の金属元素（ M ）及び亜鉛元素が置換固溶した酸化インジウム相である請求項 4 に記載の酸化物焼結体。

【請求項 6】

前記正 4 価以上の金属元素（ M ）の含有量 $[M / (\text{酸化物焼結体中の全金属元素})]$ が、原子比で 0．０００１～０．００５である請求項 5 に記載の酸化物焼結体。 30

【請求項 7】

前記正 4 価以上の金属元素（ M ）の含有量 $[M / (\text{酸化物焼結体中の全金属元素})]$ が、前記亜鉛元素の含有量 $[\text{Zn} / (\text{酸化物焼結体中の全金属元素})]$ よりも少ない請求項 5 又は 6 に記載の酸化物焼結体。

【請求項 8】

前記正 4 価以上の金属元素（ M ）が、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 Nb 、 Ta 、 W 、 Ge 、 Sn 及び Ce からなる群から選択される 1 種以上の元素である請求項 5 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の酸化物焼結体。

【請求項 9】

酸化物焼結体中のインジウム元素及び亜鉛元素に対する亜鉛元素の含有量 $[\text{Zn} / (\text{Zn} + \text{In})]$ が、原子比で 0．０００１～０．１である請求項 4 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の酸化物焼結体。 40

【請求項 10】

前記請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に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 11】

請求項 10 に記載のスパッタリングターゲットを用い、２５～４５０ の成膜温度下でスパッタリングして得られる酸化物薄膜。

【請求項 12】

前記酸化物薄膜が、薄膜トランジスタのチャンネル層用の薄膜である、請求項 11 に記載 50

の酸化物薄膜。

【請求項 13】

酸化物薄膜と酸化物絶縁体層とを含む薄膜トランジスタの製造方法であって、

(i) 請求項 11 の酸化物薄膜を、酸化雰囲気中で熱処理する工程；及び

(ii) 前記熱処理した酸化物薄膜上に酸化物絶縁体層を形成する工程、

を含む、薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の薄膜トランジスタの製造方法により製造した薄膜トランジスタを備えた半導体装置。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化物焼結体の製造方法、酸化物焼結体、スパッタリングターゲット、酸化物薄膜、薄膜トランジスタの製造方法及び半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、薄膜トランジスタ (TFT) 等の電界効果型トランジスタの主要部材である半導体層 (チャンネル層) として、酸化物薄膜が検討されている。

酸化物薄膜は、例えば、酸化物からなるターゲットをスパッタリングして形成される。スパッタリングターゲットとしては、酸化インジウム・酸化亜鉛からなるターゲットが知られている。

20

【0003】

例えば、In と Zn を主成分とし、一般式 $In_2O_3(ZnO)_m$ ($m = 2 \sim 20$) で表わされる六方晶層状化合物の粉末又はこの粉末の酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲットが提案されている (特許文献 1)。

また、酸化物焼結体中の In 及び Zn の原子比 $[In / (In + Zn)]$ が $0.2 \sim 0.85$ であるスパッタリングターゲットが提案されている (特許文献 2)。

さらに、一般式 $In_2O_3(ZnO)_m$ ($m = 2 \sim 7$) で表される六方晶層状化合物を含み、かつ酸化物焼結体中の In と Zn の原子比 $[In / (In + Zn)]$ が $0.2 \sim 0.9$ であり、体積抵抗率が $10^{-2} \Omega \cdot cm$ 以下であることを特徴とするスパッタリングターゲットが知られている (特許文献 3)。

30

【0004】

しかしながら、上記のターゲットを用いて作製した薄膜は、結晶化温度が高いため結晶化しないか、又は結晶化したときに薄膜を半導体用途として適当な比抵抗の範囲 (例えば、 $0.01 \sim 100 \Omega \cdot cm$) に制御ができず、半導体として使用できないおそれがあった。

【0005】

また、酸化インジウム・酸化亜鉛からなるスパッタリングターゲットとして、酸化物焼結体中の In 及び Zn の原子比 $In / (In + Zn)$ で表わされる原子比を $0.75 \sim 0.97$ の範囲内の値とするとともに、 $In_2O_3(ZnO)_m$ (ただし、 m は $2 \sim 20$ の整数である。) で表される六方晶層状化合物を含有し、かつ、該六方晶層状化合物の結晶粒径を $5 \mu m$ 以下の値となるスパッタリングターゲットが知られている (特許文献 4)。

40

しかしながら、このターゲットでは酸化インジウムのインジウム元素の一部が亜鉛元素で置換固溶されておらず、酸化インジウム相と六方晶層状化合物相との抵抗差が大きく、ノジュールやアーキングの発生を制御できないおそれがある。

【0006】

尚、上記特許文献 1 ~ 4 に記載されたスパッタリングターゲットは、透明導電膜を形成するために開発されたものである。

【特許文献 1】特開平 06 - 236711 号公報

【特許文献 2】特開平 06 - 234565 号公報

50

【特許文献 3】特開平 09 - 071860 号公報

【特許文献 4】国際公開第 WO 01 / 038599

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、酸化物半導体を形成する際に、ノジュールやアーキング等を発生しない酸化物焼結体（スパッタリングターゲット）を製造する方法、及び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。

【課題を解決するための手段】

【0008】

10

本発明によれば、以下の酸化物焼結体の製造方法等が提供される。

1．少なくともインジウム化合物及び亜鉛化合物を含む原料を混合する工程（A）と、前記工程（A）で得られる混合物を成形する工程（B）と、前記工程（B）で得られる成形体を、800 以上 1200 未満の温度帯域まで加熱した後、1 時間以上保持する工程（C）と、前記工程（C）後の成形体を 1200 以上で焼結させる工程（D）を含む、酸化物焼結体の製造方法。

2．酸化インジウム及び酸化亜鉛を混合する工程（A）と、前記工程（A）で得られる混合物を成形する工程（B）と、前記工程（B）で得られる成形体を、室温から 400 ~ 450 に昇温し脱溶媒する工程を有し、前記 400 ~ 450 の温度帯域から、800 以上 1200 未満の温度帯域まで、0.1 ~ 1.0 / 分の速度で昇温し、800 以上 1200 未満の温度帯域で 1 時間以上保持し、その後、1200 以上で焼結させ、焼結後、0.1 ~ 1.0 / 分で降温する工程を含む、酸化物焼結体の製造方法。

20

3．上記 1 又は 2 に記載の製造方法により製造した酸化物焼結体。

4．亜鉛元素が置換固溶した酸化インジウム相と、 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ （ここで、 m は 2 ~ 20 の整数を示す）で表される六方晶層状化合物相を含有する酸化物焼結体。

5．前記酸化インジウム相が、正 4 価以上の金属元素（M）及び亜鉛元素が置換固溶した酸化インジウム相である 4 に記載の酸化物焼結体。

6．前記正 4 価以上の金属元素（M）の含有量 $[M / (\text{酸化物焼結体中の全金属元素})]$ が、原子比で 0.0001 ~ 0.005 である 5 に記載の酸化物焼結体。

7．前記正 4 価以上の金属元素（M）の含有量 $[M / (\text{酸化物焼結体中の全金属元素})]$ が、前記亜鉛元素の含有量 $[\text{Zn} / (\text{酸化物焼結体中の全金属元素})]$ よりも少ない 5 又は 6 に記載の酸化物焼結体。

30

8．前記正 4 価以上の金属元素（M）が、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、W、Ge、Sn 及び Ce からなる群から選択される 1 種以上の元素である 5 ~ 7 のいずれかに記載の酸化物焼結体。

9．酸化物焼結体中のインジウム元素及び亜鉛元素に対する亜鉛元素の含有量 $[\text{Zn} / (\text{Zn} + \text{In})]$ が、原子比で 0.0001 ~ 0.1 である 4 ~ 8 のいずれかに記載の酸化物焼結体。

10．前記請求項 1 ~ 9 のいずれかに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。

40

11．上記 10 に記載のスパッタリングターゲットを用い、25 ~ 450 の成膜温度下でスパッタリングして得られる酸化物薄膜。

12．前記酸化物薄膜が、薄膜トランジスタのチャネル層用の薄膜である、11 に記載の酸化物薄膜。

13．酸化物薄膜と酸化物絶縁体層とを含む薄膜トランジスタの製造方法であって、

(i) 上記 11 の酸化物薄膜を、酸化雰囲気中で熱処理する工程；及び

(ii) 前記熱処理した酸化物薄膜上に酸化物絶縁体層を形成する工程、

を含む、薄膜トランジスタの製造方法。

14．上記 13 に記載の薄膜トランジスタの製造方法により製造した薄膜トランジスタを備えた半導体装置。

50

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、ノジュールやアーキング等を発生しない酸化物焼結体（スパッタリングターゲット）及びその製造方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の酸化物焼結体の製造方法を具体的に説明する。

本発明の酸化物焼結体の製造方法は、下記の工程（A）～（D）を有する。

（A）少なくともインジウム化合物及び亜鉛化合物を含む原料を混合する工程

（B）工程（A）で得られる混合物を成形する工程

（C）工程（B）で得られる成形体を、800 以上1200 未満の温度帯域まで加熱した後、1時間以上保持する工程

（D）工程（C）後の成形体を1200 以上で焼結させる工程

【0011】

・工程（A）

本工程では、原料粉末であるインジウム化合物粉末及び亜鉛化合物粉末等を混合する。

インジウム化合物としては、例えば、酸化インジウム、水酸化インジウム等が挙げられる。亜鉛化合物としては、例えば、酸化亜鉛、水酸化亜鉛等が挙げられる。各々の化合物として、焼結のしやすさ、副生成物の発生の少なさから、酸化物が好ましい。

インジウム化合物粉末及び亜鉛化合物粉末の他に、正4価以上の金属元素（M）の化合物を混合してもよい。正4価以上の金属元素としては、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、W、Ge、Sn又はCeが挙げられる。これら金属元素の酸化物が好ましい。

【0012】

亜鉛化合物粉末の平均粒径は、インジウム化合物粉末の平均粒径よりも小さいことが好ましい。尚、原料粉末の平均粒径は、JIS R 1619に記載の方法によって測定することができる。

【0013】

上記各原料は、公知の混合及び粉碎手段により混合及び粉碎する。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、K、Caの含有量が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するため好ましい。

【0014】

上記原料粉末の混合は、通常の混合粉碎機、例えば、湿式ボールミルやビーズミル又は超音波装置を用いて、均一に混合・粉碎することが好ましい。原料粉末の混合は、好ましくは48～96時間、より好ましくは48～72時間実施することで、原料粉末を均一に分散させる。

【0015】

混合・粉碎後に得られる混合物の平均粒径は、通常10μm以下、好ましくは1～9μm、特に好ましくは1～6μmとすることが好ましい。平均粒径が10μm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ので好適である。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。

【0016】

原料粉末の比表面積は、例えば、2～10m²/g、好ましくは4～8m²/gであることが適当である。各原料粉同士の比表面積の差は、5m²/g以下、好ましくは3m²/g以下とすることが好ましい。比表面積の差が小さいほど、原料粉末を効率的に粉碎・混合することができる。尚、比表面積が異なる粉末を使用することにより、より効率的に粉碎混合できるようになる。比表面積が違いすぎると、効率的な粉碎混合が出来ず、焼結

10

20

30

40

50

体中に亜鉛化合物粒子が残る場合がある。

尚、比表面積はBET法で求めた値である。

さらに、原料について、比表面積が $3 \sim 16 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるインジウム化合物粉及び亜鉛化合物粉を含み、粉体全体の比表面積が $3 \sim 16 \text{ m}^2 / \text{g}$ である混合粉体を原料とすることが好ましい。尚、各原料粉末の比表面積が、ほぼ同じである粉末を使用することが好ましい。これにより、より効率的に粉碎混合できる。具体的には、比表面積の比を $1 / 4 \sim 4$ 倍以内にすることが好ましく、 $1 / 2 \sim 2$ 倍以内が特に好ましい。

【0017】

混合粉体は、例えば、湿式媒体攪拌ミルを使用して混合粉碎することが好ましい。この場合、粉碎後の比表面積が原料混合粉体の比表面積より $1.0 \sim 3.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 増加する程度か、又は粉碎後の平均メジアン径(d_{50})が $0.6 \sim 1 \mu\text{m}$ となる程度に粉碎することが好ましい。このように調整した原料粉を使用することにより、仮焼工程を全く必要とせずに、高密度の酸化物焼結体を得ることができる。また、還元工程も不要となる。

10

【0018】

尚、上記原料混合粉体の比表面積の増加分が $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上又は粉碎後の原料混合粉の平均メジアン径が $1 \mu\text{m}$ 以下であれば、焼結密度が十分に大きくなるので好ましい。一方、原料混合粉体の比表面積の増加分が $3.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下又は粉碎後の平均メジアン径が $0.6 \mu\text{m}$ 以上であれば、粉碎時の粉碎器機等からのコンタミ(不純物混入量)が増加することもないので好適である。

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

20

混合粉碎の際、ポリビニルアルコール(PVA)を1容積%程度添加した水、又はエタノール等を媒体として用いてもよい。

これらの原料酸化物粉末のメジアン径(d_{50})は、例えば、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。原料酸化物粉末のメジアン径(d_{50})が $0.5 \mu\text{m}$ 以上であれば、焼結体中に空胞ができ焼結密度が低下することを防ぐことができ、 $20 \mu\text{m}$ 以下であれば、焼結体中の粒径の増大が防げるので好ましい。

【0019】

本発明では、原料粉末の混合後、得られた混合物を仮焼する工程を含んでもよい。

30

仮焼工程では、上記工程で得られた混合物が仮焼される。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、 $500 \sim 1200$ 、好ましくは、 $800 \sim 1200$ で、 $1 \sim 100$ 時間、好ましくは $2 \sim 50$ 時間の条件で(a)工程で得られた混合物を熱処理することが好ましい。 500 以上かつ1時間以上の熱処理条件であれば、インジウム化合物や亜鉛化合物、錫化合物の熱分解が十分に行われるので好ましい。熱処理条件が、 1200 以下及び 100 時間以下であれば、粒子が粗大化することもないので好適である。

さらに、ここで得られた仮焼き後の混合物を、続く成形工程及び焼結工程の前に粉碎することが好ましい。この仮焼き後の混合物の粉碎は、ボールミル、ロールミル、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。粉碎後に得られた仮焼き後の混合物の平均粒径は、例えば、 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることが適当である。得られた仮焼き後の混合物の平均粒径が $0.01 \mu\text{m}$ 以上であれば、十分な嵩比重を保持することができ、かつ取り扱いが容易になるので好ましい。また、仮焼き後の混合物の平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ 以下であれば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。

40

尚、仮焼き後の混合物の平均粒径は、JIS R 1619に記載及び方法によって測定することができる。

【0020】

・工程(B)

成形工程は、原料粉末の混合物(上記仮焼工程を設けた場合には仮焼き後の混合物)を

50

加圧成形して成形体とする工程である。この工程により、混合物（又は仮焼き後の混合物）をスパッタリングターゲットとして好適な形状に成形する。

【0021】

本工程で用いることができる成形処理としては、例えば、プレス成形、冷間静水圧、一軸加圧、金型成形、鑄込み成形、射出成形等が挙げられる。焼結密度の高い焼結体（スパッタリングターゲット）を得るためには、冷間静水圧（CIP）等で成形するのが好ましい。

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

【0022】

プレス成形としては、コールドプレス（Cold Press）法やホットプレス（Hot Press）法等、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、100～100000kg/cm²、好ましくは、500～10000kg/cm²の圧力で行われる。

【0023】

尚、コールドプレス法では、混合粉を成形型に充填して成形体を作製し、焼結させる。ホットプレス法では、混合粉を成形型内で直接焼結させる。

乾式法のコールドプレス（Cold Press）法としては、粉碎工程後の原料をスプレードライヤー等で乾燥した後、成形する。

湿式のコールドプレス法としては、例えば、濾過式成形法（特開平11-286002号公報参照）を用いるのが好ましい。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得るための非水溶性材料からなる濾過式成形型であって、1個以上の水抜き孔を有する成形用下型と、この成形用下型の上に載置した通水性を有するフィルターと、このフィルターをシールするためのシール材を介して上面側から挟持する成形用型枠からなり、成形用下型、成形用型枠、シール材、及びフィルターが各々分解できるように組立てられている。該フィルター面側からのみスラリー中の水分を減圧排水する濾過式成形型を用い、混合粉、イオン交換水と有機添加剤からなるスラリーを調製し、このスラリーを濾過式成形型に注入し、該フィルター面側からのみスラリー中の水分を減圧排水して成形体を作製し、得られたセラミックス成形体を乾燥脱脂後、焼結する。

【0024】

・工程（C）

本工程は、上記工程（B）で得た成形体を、焼結工程の前に加熱するものである。具体的に、工程（B）で得られる成形体を、800 以上1200 未満の温度帯域まで加熱した後、1時間以上保持する。

本工程においては、酸素を流通させた酸素雰囲気中、大気圧又は加圧下で室温から400～450 まで、例えば、約50 刻みで段階的に温度を上げ、脱溶媒を行うことが好ましい。脱溶媒を行う温度が450 以下であれば、焼結工程において酸化物焼結体が割れることがないため好ましい。

ここで、50 刻みとは、焼結炉等の加熱装置の設定値を意味する。具体的に、装置内部の温度が設定値まで昇温した段階で、さらに、装置の設定温度を50 高く設定することである。この操作を繰り返すことにより、加熱装置内部の温度を400～450 に加熱する。

【0025】

その後、成形体を800 以上1200 未満の温度帯域、好ましくは1000～1100 の温度帯域まで加熱した後、所定の時間保持する。

上記の温度帯域までの昇温速度は、好ましくは0.1～1.0 /分であり、より好ましくは0.3～0.5 /分である。昇温速度を1.0 /分以下とすることにより、酸化インジウム相へ置換固溶された亜鉛元素の組成比が変化するおそれがなく好ましい。

上記温度帯域での保持時間は、好ましくは0.1～10時間であり、より好ましくは1

10

20

30

40

50

～ 5 時間である。

【 0 0 2 6 】

この工程により、酸化インジウム相への亜鉛元素の置換固溶が促進され、バルク抵抗が半導体用途に適した値となる。具体的に、バルク抵抗を $0.1 \sim 100 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $1 \sim 40 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 、さらにこの好ましくは $2 \sim 20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲とすることができる。

【 0 0 2 7 】

・工程 (D)

本工程は、上記工程 (C) に続けて、成形体を焼結するものである。

成形体の焼結温度は、 $1200 \sim 1600$ 、好ましくは $1250 \sim 1550$ 、特に好ましくは $1350 \sim 1500$ である。焼結温度が 1200 以上であれば、六方晶層状化合物が形成されることにより、酸化物焼結体の密度が上昇し、スパッタリングの際に酸化物焼結体が割れることもなく、異常放電が発生することもなく、さらに適度な時間内に焼結を行うことができるため好ましい。 1600 以下であれば、成分が気化することなく、亜鉛が蒸発し焼結体の組成が変化する及び/又は酸化物焼結体中にボイド (空隙) が発生するおそれもないので好適である。

【 0 0 2 8 】

また、焼結時間は、通常 $30 \text{ 分} \sim 360 \text{ 時間}$ 、好ましくは $8 \sim 180 \text{ 時間}$ 、より好ましくは $12 \sim 96 \text{ 時間}$ とする。焼結時間が 30 分 以上であれば、酸化物焼結体の密度を上昇しやすくなり、 360 時間 以下であれば、適度な時間内に焼結を行うことができる。

焼結後、冷却時の降温速度は $0.1 \sim 1.0$ / 分が好ましく、 $0.3 \sim 0.5$ / 分がさらに好ましい。降温速度が 1.0 / 分以下であれば、酸化インジウム相へ置換固溶された亜鉛元素の組成比が変化するおそれがなく好ましい。

【 0 0 2 9 】

焼結工程は、酸素ガス雰囲気で行うことが好ましい。これにより、酸化物焼結体の密度を高めることができ、スパッタリング時の異常放電の発生を抑制できる場合がある。酸素ガス雰囲気は、酸素濃度が、例えば、 $10 \sim 100 \text{ vol}\%$ である雰囲気と言う。

【 0 0 3 0 】

焼結は、大気圧下又は加圧下で行うことができる。圧力は、例えば、 $98000 \sim 1000000 \text{ Pa}$ 、好ましくは、 $100000 \sim 500000 \text{ Pa}$ であることが適当である。

【 0 0 3 1 】

尚、上記 (C) 工程の保持温度から焼結温度までの昇温速度は、通常 20 / 分以下、好ましくは 8 / 分以下、より好ましくは 4 / 分以下、さらに好ましくは 2 / 分以下、特に好ましくは 0.5 / 分以下である。 20 / 分以下であれば、ホモロガス結晶の形成が十分に行うことができる。

【 0 0 3 2 】

本発明においては、上記焼結工程 (D) の後、必要により還元工程を設けてもよい。還元工程により、上記焼結工程で得られた焼結体のバルク抵抗をターゲット全体として均一化することができる場合がある。

還元方法としては、例えば、還元性ガスを循環させる方法、真空中で焼結する方法、及び不活性ガス中で焼結する方法等が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

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。

【 0 0 3 4 】

還元処理時の温度は、通常 $100 \sim 800$ 、好ましくは $200 \sim 800$ である。また、還元処理の時間は、通常 $0.01 \sim 10 \text{ 時間}$ 、好ましくは $0.05 \sim 5 \text{ 時間}$ である。

還元ガスや不活性ガスの圧力は、例えば、 $9800 \sim 1000000 \text{ Pa}$ 、好ましくは、 $98000 \sim 500000 \text{ Pa}$ である。真空中で焼結する場合、真空とは、具体的には、 $10^{-1} \sim 10^{-8} \text{ Pa}$ 、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-5} \text{ a}$ 程度の真空を言い、残存ガスはアルゴンや窒素等である。

【0035】

上記の製造方法で得られた酸化物焼結体は、スパッタリングターゲットとして好適に使用できる。このスパッタリングターゲットでは、製膜時のアーキングの発生やノジュールの発生が抑えられ、表面平滑性に優れた結晶質酸化物半導体膜を製造することができる。

【0036】

スパッタリングターゲットは、必要に応じて焼結体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し、バックングプレート等の装着用治具を取り付けることで製造できる。

スパッタリングターゲットの厚みは、通常 $2 \sim 20 \text{ mm}$ 、好ましくは $3 \sim 12 \text{ mm}$ 、特に好ましくは $4 \sim 6 \text{ mm}$ である。スパッタリングターゲットの表面は $200 \sim 10,000$ 番のダイヤモンド砥石により仕上げを行うことが好ましく、 $400 \sim 5,000$ 番のダイヤモンド砥石により仕上げを行うことが特に好ましい。 200 番 $\sim 10,000$ 番のダイヤモンド砥石を使用すれば、スパッタリングターゲットが割れることもないので好ましい。また、複数のスパッタリング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。バックングプレートとしては、例えば、無酸素銅製のものが挙げられる。

【0037】

続いて、本発明の酸化物焼結体について説明する。

本発明の酸化物焼結体は、亜鉛元素が置換固溶した酸化インジウム相と、 In_2O_3 (ZnO)_m (ここで、mは $2 \sim 20$ の整数を示す)で表される六方晶層状化合物相を含有することを特徴とする。酸化物焼結体が有する置換固溶した酸化インジウム相と六方晶層状化合物相のバルク抵抗の差は小さいため、スパッタリング時のノジュールの発生やアーキングを抑えることができる。そのため、アーキング等による異物の発生が低減できるため、表面平滑性に優れた酸化物半導体の薄膜を形成することができる。

【0038】

六方晶層状化合物相及び酸化インジウム相を含有することは、X線回折により確認できる。測定した回折スペクトルが、六方晶層状化合物相及び酸化インジウム相のJCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)のピークパターン又はこれの類似(シフトした)パターンを有することで確認する。

【0039】

本発明において、上記の酸化インジウム相は、正4価以上の金属元素(M)及び亜鉛元素が置換固溶した酸化インジウム相であることが好ましい。これにより、酸化物焼結体のバルク抵抗を適正範囲に制御することができる。

【0040】

ここで、亜鉛元素、又は亜鉛元素及び正4価以上の金属元素(M)が置換固溶した酸化インジウム相は、X線回折から計算した格子定数(格子間距離)の変化や、高輝度放射光を用いた構造解析によって確認できる。具体的には、X線回折パターンのピークシフトから、結晶構造の軸長変化により判断することができる。尚、置換固溶により軸長が短くなった場合は、X線回折パターンのピークが高角度側にシフトする。さらに、格子定数はリートベルト解析を用いて求める。

【0041】

正4価以上の金属元素(M)の含有量[M/(酸化物焼結体中の全金属元素)]が、原子比で $0.0001 \sim 0.1$ であることが好ましい。 0.0001 未満では、バルク抵抗を適正な範囲内に制御するために、高温・長時間の焼結が必要になる場合がある。また、 0.1 超では、得られる酸化物半導体膜が導電性になる場合がある。好ましくは、 0.00

0.5 ~ 0.07、より好ましくは、0.001 ~ 0.05である。

尚、金属元素(M)の含有量は、例えば、原料粉末の混合量により制御できる。また、酸化物焼結体中の含有量(原子比)は、ICP(Inductively Coupled Plasma)測定により、各元素の存在量を測定することで求めることができる。

【0042】

また、正4価以上の金属元素(M)の含有量 $[M / (\text{酸化物焼結体中の全金属元素})]$ が、亜鉛元素の含有量 $[Zn / (\text{酸化物焼結体中の全金属元素})]$ よりも少ないことが好ましい。正4価以上の金属元素(M)と亜鉛元素の含有量が同じか、又は、正4価以上の金属元素(M)よりも亜鉛元素の含有量が多い場合、得られる酸化物半導体が導電性になり、酸化物半導体として正常に動作しない場合がある。

10

【0043】

上述した正4価以上の金属元素(M)としては、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、W、Ge、Sn及びCeからなる群から選択される1種以上の元素であることが好ましい。これらの金属元素の添加により、酸化物焼結体のバルク抵抗を適正範囲に制御することができる。また、スパッタリング時のノジュールの発生やアーキングを抑えることができる。そのため、アーキング等による異物の発生が低減できるため、表面平滑性に優れた酸化物半導体の薄膜を形成することができる。

正4価以上の金属元素(M)は、焼結体中ではドーパントとして機能し、キャリアを発生させるが、結晶質酸化物半導体薄膜状態では、キャリアの発生効率が低く抑えることができる元素が好ましい。従って、Ti、Nb、Ta、W、Ge、Sn又はCeは、薄膜でのキャリアを増加させる効果が小さいため、更に好適である。

20

【0044】

酸化物焼結体中のインジウム元素及び亜鉛元素に対する亜鉛元素の含有量 $[Zn / (Zn + In)]$ は、原子比で0.0001 ~ 0.1よりも小さいことが好ましい。これにより、得られる酸化物半導体の動作が安定する。0.0001未満では、酸化物半導体にならずに導電体になったりする場合があり、0.1よりも大きいでは、結晶化せずに導電体になったりする場合がある。好ましくは、 $Zn / (Zn + In) = 0.0005 \sim 0.05$ 、より好ましくは、 $Zn / (Zn + In) = 0.0005 \sim 0.03$ である。

尚、 $[Zn / (Zn + In)]$ は、例えば、原料粉末の混合量により制御できる。また、酸化物焼結体中の含有量(原子比)は、ICP(Inductively Coupled Plasma)測定により、各元素の存在量を測定することで求めることができる。

30

【0045】

本発明の酸化物焼結体のバルク抵抗の適正範囲は、 $1\text{ m}\Omega\text{ cm} \sim 100\text{ m}\Omega\text{ cm}$ である。好ましくは、 $1\text{ m}\Omega\text{ cm} \sim 10\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 、より好ましくは、 $5\text{ m}\Omega\text{ cm} \sim 10\text{ m}\Omega\text{ cm}$ である。 $1\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 未満では、スパッタリング時にノジュールが発生する場合があり、得られる酸化物半導体膜に異物が付着し、膜の表面平滑性を低下する場合がある。また、酸化物半導体膜が導電性になる場合もある。 $100\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 超では、アーキング等の異常放電が発生し、得られる酸化物半導体膜に異物が付着し、膜の表面平滑性の低下を招く場合がある。

また、酸化物焼結体の密度は、 6.7 g/cm^3 以上が好ましい。 6.7 g/cm^3 未満では、ノジュールが発生したり、アーキングが発生したりして、得られる酸化物半導体膜の表面平滑性の低下を招く場合がある。好ましくは、 6.8 g/cm^3 、より好ましくは、 6.9 g/cm^3 、更に好ましくは、 7.0 g/cm^3 以上である。上限に規定はないが、酸化インジウムの真密度である 7.14 g/cm^3 未満が好ましい。

40

【0046】

本発明の酸化物焼結体は、上述した本発明の製造方法にて得ることができる。

【0047】

本発明の酸化物薄膜は、上述した本発明のスパッタリングターゲットを用い、 $25 \sim 450$ の成膜温度下でスパッタリングして得られる。これにより、電子キャリア濃度が $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 未満の酸化物薄膜(酸化物半導体)を形成することができる。

50

スパッタリング法としては、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る。DC（直流）スパッタ法及びRF（高周波）スパッタ法が好ましく利用される。

スパッタ時の成膜温度は、スパッタ法によって異なるが、例えば、0～350、好ましくは、10～200、より好ましくは、20～120であることが適当である。ここで、成膜温度とは、薄膜を形成する基板の温度である。

スパッタ時のスパッタリングチャンバー内の圧力は、スパッタ法によって異なるが、例えば、DC（直流）スパッタ法の場合は、0.1～2.0MPa、好ましくは、0.3～0.8MPaであり、RF（高周波）スパッタ法の場合は0.1～2.0MPa、好ましくは、0.2～1.0MPaであることが適当である。

スパッタ時に投入される電力出力は、スパッタ法によって異なるが、例えば、DC（直流）スパッタ法の場合は、10～1000W、好ましくは、100～300Wであり、RF（高周波）スパッタ法の場合は、10～1000W、好ましくは、50～250Wであることが適当である。

RF（高周波）スパッタ法の場合の電源周波数は、例えば、50Hz～50MHz、好ましくは、10k～20MHzであることが適当である。

スパッタ時のキャリアーガスとしては、スパッタ法によって異なるが、例えば、酸素、ヘリウム、アルゴン、キセノン、クリプトンが挙げられる。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、Ar：O₂＝100～80：0～20、好ましくは、100～90：0～10であることが適当である。

【0048】

スパッタリングに先立ち、スパッタリングターゲットを支持体に接着（ボンディング）する。これは、ターゲットをスパッタリング装置に固定するためである。

ボンディングしたスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングを行い、基板上にIn及びZnの酸化物を主成分とする酸化物薄膜を得る。ここで、「主成分とする」とは、酸素を除く元素の原子比の和を100%として、In及びZnの各元素を原子比で50%以上含むことを意味する。

基板としては、ガラス、樹脂（PET、PESE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薄膜の膜厚は、成膜時間やスパッタ法によっても異なるが、例えば、5～300nm、好ましくは、10～90nmであることが適当である。

また、得られる酸化物薄膜の電子キャリア濃度は、例えば、 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 未満、好ましくは、 $5 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{12} / \text{cm}^3$ であることが適当である。

さらに、得られた酸化物薄膜の密度は、 $6.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上、好ましくは、 $6.1 \sim 7.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ であることが適当である。このような密度であれば、得られた酸化物薄膜においても、ノジュールやパーティクルの発生が少なく、膜特性に優れた酸化物薄膜を得ることができる。

【0049】

本発明の酸化物薄膜は、そのまま、あるいは熱処理することで薄膜トランジスタ、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。特に、薄膜トランジスタのチャネル層（半導体層）として好適である。

以下、本発明の酸化物薄膜を薄膜トランジスタのチャネル層に適用した例について説明する。

【0050】

図1は、薄膜トランジスタの一例の概略断面図である。

この薄膜トランジスタは、ガラス基板等の基板1上にゲート電極2を形成してある。ゲート電極2を覆うようにゲート絶縁膜3を有し、その上にチャネル層4がある。チャネル層4の両端部に、ソース電極5及びドレイン電極6のいずれか一方が形成されている。ソース電極5及びドレイン電極6の一部を除き、保護膜7が形成されている。

【0051】

尚、図1に示す薄膜トランジスタでは、ソース電極5及びドレイン6電極の形成後に保護膜7を形成しているが、これに限らず、例えば、図2に示す薄膜トランジスタとしてもよい。

図2の薄膜トランジスタでは、ガラス基板等の基板11上にゲート電極12を形成してある。ゲート電極12を覆うようにゲート絶縁膜13を有し、その上にチャネル層14がある。チャネル層14上に保護膜15（エッチングストッパー）を形成し、その後、ソース電極・ドレイン電極17を形成している（図2（1））。その後、ソース電極・ドレイン電極17をエッチング等によりパターンニングする（図2（2））

本発明の酸化物薄膜は、チャネル層4、14として好適に使用できる。

10

【0052】

本発明の酸化物薄膜をチャネル層4として使用する場合、酸化物薄膜と酸化物絶縁体層を積層構造とし、下記の工程を含む方法で製造することが好ましい。

（i）本発明の酸化物薄膜を、酸化雰囲気中で熱処理する工程

（ii）前記熱処理した酸化物薄膜上に酸化物絶縁体層を形成する工程

【0053】

上記工程（i）では、酸化雰囲気中で酸化物薄膜を熱処理する。酸化雰囲気とは、例えば、大気、又は酸素ガス雰囲気中でよい。

また、熱処理は、例えば、100～450、好ましくは150～350で、0.1～10時間、好ましくは、0.5～2時間行う。これにより、酸化物薄膜の半導体特性を安定化できる。

20

【0054】

上記工程（ii）では、熱処理した酸化物薄膜上に酸化物絶縁体層を形成する。酸化物絶縁体層は、半導体の保護膜として機能する。

酸化物絶縁体層の方法としては、例えば、CVD法やスパッタ法が挙げられる。

酸化物絶縁体層としては、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 、 PbTi_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、 SiO_2 、 SiN_x 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 Hf_2O_3 、 CaHfO_3 を用いるのが好ましく、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 等の酸化物である。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いても良い。

30

【0055】

酸化物絶縁体層は、異なる2層以上の絶縁膜を積層した構造でもよい。

また、結晶質、多結晶質、非晶質のいずれであってもよいが、工業的に製造しやすい多結晶質か、非晶質であるのが好ましく、非晶質であることが特に好ましい。非晶質膜であれば界面の平滑性が良好となり、高いキャリア移動度を維持することができ、閾値電圧やS値が大きくなりすぎることもない。

40

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。

また、S値は0.8V/déc以下が好ましく、0.3V/déc以下がより好ましく、0.25V/déc以下がさらに好ましく、0.2V/déc以下が特に好ましい。0

50

・ $8 \text{ V} / \text{dec}$ より大きいと駆動電圧が大きくなり消費電力が大きくなるおそれがある。特に、有機 EL ディスプレイで用いる場合は、直流駆動のため S 値を $0.3 \text{ V} / \text{dec}$ 以下にすると消費電力を大幅に低減できるため好ましい。

【0056】

以下、本発明の電界効果型トランジスタを構成部材について説明する。

1. 基板

基板としては、特に制限はなく、本技術分野で公知のものを使用できる。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。ガラス基板の場合は、化学的に、或いは熱的に強化させたものが好ましい。透明性や平滑性が求められる場合は、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。

【0057】

2. 半導体層 (チャネル層)

半導体層は、上述したとおり本発明のスパッタリングターゲットを使用して酸化物薄膜を形成することで作製できる。

本発明において、半導体層は製膜時に非晶質膜であることが好ましい。非晶質膜であることにより、エッチング特性が向上する。さらに、絶縁膜や保護膜との密着性が改善される、大面積でも均一なトランジスタ特性が容易に得られることとなる。ここで、半導体層が非晶質膜であるか否かは、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が非晶質である。

さらに熱処理を行うことにより、薄膜が半導体化し、半導体層となることが特徴である。結晶はX線回折でピクスバイト相のメインピークが観測されることにより確認できる。

バンドギャップが $2.0 \sim 6.0 \text{ eV}$ であることが好ましく、特に、 $2.8 \sim 5.0 \text{ eV}$ がより好ましい。バンドギャップは、 2.0 eV 以上であれば、可視光を吸収し電界効果型トランジスタが誤動作するおそれもない。一方、 6.0 eV 以下であれば、キャリアが供給されにくくなり電界効果型トランジスタが機能しなくなるおそれも低い。

半導体層は、熱活性型を示す非縮退半導体であることが好ましい。非縮退半導体であれば、キャリアが多すぎてオフ電流・ゲートリーク電流が増加する、閾値が負になりノーマリーオンとなるなどの不利益を回避できる。半導体層が非縮退半導体であるか否かは、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。また、半導体層を非縮退半導体とするには、成膜時の酸素分圧を調整する、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最適化することで達成できる。

【0058】

半導体層の表面粗さ (RMS) は、 1 nm 以下が好ましく、 0.6 nm 以下がさらに好ましく、 0.3 nm 以下が特に好ましい。 1 nm 以下であれば、移動度が低下するおそれもない。

【0059】

半導体層の膜厚は、通常 $0.5 \sim 500 \text{ nm}$ 、好ましくは $1 \sim 150 \text{ nm}$ 、より好ましくは $3 \sim 80 \text{ nm}$ 、特に好ましくは $10 \sim 60 \text{ nm}$ である。 0.5 nm 以上であれば、工業的に均一に成膜することが可能である。一方、 500 nm 以下であれば、成膜時間が長くなりすぎることもない。また、 $3 \sim 80 \text{ nm}$ の範囲内にあると、移動度やオンオフ比等 TFT 特性が特に良好である。

【0060】

本発明では、半導体層が結晶質膜であり、非局在準位のエネルギー幅 (E_0) が 14 meV 以下であることが好ましい。半導体層の非局在準位のエネルギー幅 (E_0) は 10 meV 以下がより好ましく、 8 meV 以下がさらに好ましく、 6 meV 以下が特に好ましい。非局在準位のエネルギー幅 (E_0) が 14 meV 以下であれば、半導体層をトランジス

タの活性層として用いた場合、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もない。

【0061】

3. 半導体層の保護膜

半導体層の保護膜は、上述した酸化物薄膜上に形成した酸化物絶縁体層である。半導体の保護膜があれば、真空中や低圧下で半導体の表面層の酸素が脱離せず、オフ電流が高くなったり、閾値電圧が負になるおそれもない。また、大気下でも湿度等周囲の影響を受けることもなく、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もない。

【0062】

半導体層の保護膜は、非晶質酸化物あるいは非晶質窒化物であることが好ましく、非晶質酸化物であることが特に好ましい。また、保護膜が酸化物であれば、半導体中の酸素が保護膜側に移動することなく、オフ電流が高くなることもなく、閾値電圧が負になりノーマリーオフを示すおそれもない。

尚、半導体層の保護膜として、さらに、ポリ(4-ビニルフェノール)(PVP)、バリレン等の有機絶縁膜を用いてもよい。さらに、半導体層の保護膜は無機絶縁膜及び有機絶縁膜の2層以上の積層構造を有してもよい。

【0063】

4. ゲート絶縁膜

ゲート絶縁膜を形成する材料にも特に制限はない。本発明の効果を失わない範囲で一般に用いられているものを任意に選択できる。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 、 PbTi_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、 SiO_2 、 SiN_x 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 Hf_2O_3 、 CaHfO_3 を用いるのが好ましく、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いても良い。

このようなゲート絶縁膜は、異なる2層以上の絶縁膜を積層した構造でもよい。また、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、工業的に製造しやすい多結晶質か、非晶質であるのが好ましい。

また、ゲート絶縁膜は、ポリ(4-ビニルフェノール)(PVP)、バリレン等の有機絶縁膜を用いてもよい。さらに、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。

ゲート絶縁膜は、厚さが50~500nmであることが好ましい。ゲート絶縁膜の成膜はスパッタ法でもよいが、TEOS-CVD法やPECVD法等のCVD法が好ましい。

【0064】

5. 電極

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、本発明の効果を失わない範囲で一般に用いられているものを任意に選択することができる。

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 等の透明電極や、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。また、それらを2層以上積層して接触抵抗を低減したり、界面強度を向上させることが好ましい。また、ソース電極、ドレイン電極の接触抵抗を低減させるため半導体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。

【0065】

積層電極は、例えば、電子ビーム蒸着法により、厚さ1~100nmのTi(密着層)、厚さ10~300nmのAu(接続層)及び厚さ1~100nmのTi(密着層)をこの順で積層し、この積層膜をフォトリソグラフィ法及びリフトオフ法により加工するこ

10

20

30

40

50

とにより形成できる。

【0066】

本発明の薄膜トランジスタは、半導体層を遮光する構造を持つことが好ましい。半導体層を遮光する構造（例えば、遮光層）があれば、光が半導体層に入射した場合にキャリア電子が励起されオフ電流が高くなるおそれもない。遮光層は、300～800nmに吸収を持つ薄膜が好ましい。遮光層は半導体層の上部、下部どちらかでも構わないが、上部及び下部の両方にあることが好ましい。また、遮光層はゲート絶縁膜やブラックマトリックス等と兼用されていても構わない。遮光層が片側だけにある場合、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工夫する必要がある。

【0067】

また、本発明の薄膜トランジスタでは、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。コンタクト層は半導体層よりも抵抗が低いことが好ましい。コンタクト層の形成材料は、上述した半導体層と同様な組成の複合酸化物が使用できる。即ち、コンタクト層はIn、Zn及びZr等の各元素を含むことが好ましい。これらの元素を含む場合、コンタクト層と半導体層の間で元素の移動が発生することなく、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もない。

コンタクト層の作製方法に特に制約はないが、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層を成膜したり、半導体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抵抗を高める層を構成してもよい。また、本発明の薄膜トランジスタでは、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ことが好ましい。酸化物抵抗層があればオフ電流が発生することなく、閾値電圧が負となりノーマリーオンとなることもなく、保護膜成膜やエッチングなど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もない。

【0068】

酸化物抵抗層としては、以下のものが例示できる。

- ・半導体膜の成膜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
- ・半導体層と同一組成であるが組成比を変えた結晶性酸化物膜

酸化物抵抗層は、In及びZnを含む酸化物であることが好ましい。これらを含む場合、酸化物抵抗層と半導体層の間で元素の移動が発生することなく、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もない。

【0069】

上述した薄膜トランジスタの各構成部材（層）は、本技術分野で公知の手法で形成できる。

具体的に、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。

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る。好ましくは、複合酸化物の焼結ターゲットを用いる。RF、DCあるいはACスパッタリングなど公知のものが利用できるが、均一性や量産性（設備コスト）からDCあるいはACスパッタリングが好ましい。

【0070】

形成した膜を各種エッチング法によりパターンニングできる。

本発明では半導体層を、本発明のターゲットを用い、DC又はACスパッタリングにより成膜することが好ましい。DC又はACスパッタリングを用いることにより、RFスパッタリングの場合と比べて、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

10

20

30

40

50

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。

【0071】

また、本発明では半導体層成膜後に100～450で熱処理することが好ましい。特に、半導体層と半導体の保護膜を形成した後に、100～450で熱処理することが好ましい。100以上であれば、得られるトランジスタの十分な熱安定性や耐熱性を保持することができ、十分な移動度を保持でき、S値が大きくなったり、閾値電圧が高くなるおそれもない。一方、450以下であれば、耐熱性のない基板も使用でき、熱処理用の設備費用がかかるおそれもない。

熱処理温度は120～350がより好ましく、150～320が特に好ましい。特に、熱処理温度が320以下であれば、基板として耐熱性の低い樹脂基板を利用できる。

熱処理時間は、通常1秒～24時間が好ましいが、処理温度により調整することが好ましい。例えば、100～200では、10分から24時間がより好ましく、20分から6時間がさらに好ましく、30分～3時間が特に好ましい。200～250では、6分から4時間がより好ましく、15分から2時間がさらに好ましい。250～300では、30秒から4時間がより好ましく、1分から2時間が特に好ましい。300～450では、1秒から1時間がより好ましく、2秒から30分が特に好ましい。

熱処理は、特に限定されないが、窒素等の不活性ガス中で酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の環境下で行うか、あるいは半導体層を保護膜で覆った後に行うことが好ましい。上記条件下だと再現性が向上する。

【0072】

本発明の製造方法で得られる薄膜トランジスタにおいて、移動度は $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上が好ましく、 $3\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上がより好ましく、 $8\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上が特に好ましい。 $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であればスイッチング速度が遅くなることもなく、大画面高精細のディスプレイに用いるのに最適である。

オンオフ比は、 10^6 以上が好ましく、 10^7 以上がより好ましく、 10^8 以上が特に好ましい。

オフ電流は、2 pA以下が好ましく、1 pA以下がより好ましい。オフ電流が2 pA以下であれば、ディスプレイのTFTとして用いた場合に十分なコントラストが得られ、良好な画面の均一性が得られる。

ゲートリーク電流は1 pA以下が好ましい。1 pA以上であれば、ディスプレイのTFTとして用いた場合に良好なコントラストが得られる。

閾値電圧は、通常0～10 Vであるが、0～4 Vが好ましく、0～3 Vがより好ましく、0～2 Vが特に好ましい。0 V以上であればノーマリーオンとなることもなく、オフ時に電圧をかけることも必要なく、消費電力を低く抑えることができる。10 V以下であれば駆動電圧が大きくなることもなく、消費電力を低く抑えることができ、移動度を低く抑えることができる。

また、S値は $0.8\text{ V}/\text{dec}$ 以下が好ましく、 $0.3\text{ V}/\text{dec}$ 以下がより好ましく、 $0.25\text{ V}/\text{dec}$ 以下がさらに好ましく、 $0.2\text{ V}/\text{dec}$ 以下が特に好ましい。 $0.8\text{ V}/\text{dec}$ 以下であれば、駆動電圧を低く抑えることができ、消費電力も抑制できる。特に、有機ELディスプレイで用いる場合は、直流駆動のためS値を $0.3\text{ V}/\text{dec}$ 以下にすると消費電力を大幅に低減できるため好ましい。

【0073】

また、 $10\text{ }\mu\text{A}$ 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、1.0 V以下が好ましく、0.5 V以下がより好ましい。1.0 V以下であれば有機ELディスプレイのトランジスタとして利用した場合、画質が変化することもない。

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。

また、チャンネル幅Wとチャンネル長Lの比 W/L は、通常0.1～100、好ましくは0.5～20、特に好ましくは1～8である。 W/L が100以下であれば漏れ電流が

10

20

30

40

50

増えることもなく、オンオフ比が低下したりするおそれがある。0.1以上であれば電界効果移動度が低下することなく、ピンチオフが明瞭になる。また、チャンネル長Lは通常0.1~1000 μm 、好ましくは1~100 μm 、さらに好ましくは2~10 μm である。0.1 μm 以上であれば工業的に製造が難しくまた漏れ電流が大きくなるおそれもなく、1000 μm 以下であれば素子が大きくなりすぎることもない。

【0074】

本発明の製造方法で作製した薄膜トランジスタは、例えば、液晶ディスプレイをはじめとする表示装置やセンサ等の半導体素子として好適である。

【実施例】

【0075】

以下、本発明の実施例を示すが、本発明は以下の実施例の態様に限定されるものではない。

実施例 1

(1) 酸化物焼結体の作製及び評価

原料粉として、比表面積が6 m^2/g である酸化インジウム粉と比表面積が3 m^2/g である酸化亜鉛粉を重量比で99.5:0.5(原子比 $[\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{In})]=0.008$)となるように秤量し、湿式媒体攪拌ミルを使用して72時間混合粉碎した。媒体には1mm ϕ のジルコニアビーズを使用した。混合粉碎の結果、粉碎後の混合粉の比表面積は原料混合粉の比表面積より2 m^2/g 増加した。

混合後、混合粉をスプレードライヤーで乾燥させた。その後、直径4インチの金型に充填しコールドプレス機にて加圧成形した。

酸素を流通させて酸素雰囲気とした炉内で、室温から400℃まで50℃刻みで段階的に温度を上げ、成形体の脱溶媒を行った。

次いで、炉内を昇温速度0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で400℃から1000℃まで昇温し、1000℃で2時間保持した。

その後、さらに0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で1000℃から1450℃まで昇温し、1450℃で48時間焼結した。焼結終了後は1.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で降温して室温まで冷却した。

これによって、密度が6.8 g/cm^3 である酸化物焼結体を得た。この焼結体のバルク抵抗は80 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

焼結体の組成をICP装置で測定したところ、原料比と組成はほぼ一致していた。

尚、バルク抵抗は三菱化学株式会社製の低抵抗率計「ロレスターEP」(JIS K 7194に準拠)によって測定した。

【0076】

図3は、得られた酸化物焼結体のX線回折のチャートである。測定は、焼結体を粉碎した粉末試料について実施した。図3のX線強度は、最も強度の強いピーク(第一ピーク)のX線強度を100とした相対強度である。図4は、図3の2 θ が29~37 $^{\circ}$ の領域を拡大したものである。尚、標準試料として In_2O_3 粉末、酸化インジウム(PDF#6-416)、 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ (PDF#20-1439)も記載した。

このX線回折チャートより、得られた焼結体中には、ビックスバイト相、及び六方晶層状化合物である $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ 相が存在することがわかる。即ち、図4に参照すると、標準試料である In_2O_3 と比較して焼結体のチャートが高角度側にシフトしていることから、Znがビックスバイト相に置換固溶していることがわかる。また、置換固溶していない酸化亜鉛と反応した $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ が析出していることがわかる。

【0077】

(2) 半導体膜の成膜と評価

上記(1)で得られた焼結体からなるスパッタリングターゲットを用いて、スパッタリング装置(島津HSM-552)で、Ar雰囲気、スパッタリング圧力0.2Pa、RF出力100Wで、膜厚50nmの薄膜を作製した。

得られた薄膜を300℃で1時間加熱した後、薄膜をX線回折(リガクUltima I

10

20

30

40

50

II)で測定した。その結果、 In_2O_3 ピックスバイト相が析出しており、結晶化していた。薄膜の表面をAFM装置(JSPM-4500、日本電子製)で10ミクロン×10ミクロン角の平均表面粗度を測定したところ、0.4nmと非常に平坦であった。薄膜のホール測定での比抵抗は $10^{-2}\Omega\text{cm}$ であり、キャリア濃度は $1.6 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ であった。尚、ホール測定装置、及びその測定条件は下記のとおりであった。

【0078】

・ホール測定装置

東陽テクニカ製: Resi Test 8310

・測定条件

測定温度: 室温(25)

測定磁場: 0.5 T

測定電流: $10^{-12} \sim 10^{-4} \text{ A}$

測定モード: AC 磁場

薄膜を薄膜トランジスタ半導体素子とし、室温下で測定したところ半導体特性が得られた。

【0079】

(3) ノジュール評価

(1)で得られた焼結体からなるスパッタリングターゲットを用いて、(2)と同様にスパッタリング装置に装着し、RF出力400W、8時間連続してスパッタリングを行ったところノジュールは全く発生しなかった。

酸化物焼結体の製造条件を表1に示す。また、作製した焼結体の性状、ノジュール評価、及び得られた薄膜の性状について表2に示す。

【0080】

【表1】

	原料(重量比)		焼結体の製造条件					
	In_2O_3	ZnO	混合粉碎 時間(Hr)	昇温速度*1 ($^{\circ}\text{C}/\text{分}$)	保持温度 ($^{\circ}\text{C}$)	保持時間 (Hr)	焼結温度 ($^{\circ}\text{C}$)	焼結時間 (Hr)
実施例1	99.5	0.5	72	0.5	1000	2	1450	48
実施例2	99	1	72	0.5	1000	2	1450	48
実施例3	98	2	72	0.5	1000	2	1450	48
実施例4	95	5	72	0.5	1000	2	1450	48
実施例5	97	3	72	0.5	1000	2	1500	48
実施例6	95*2	5	72	0.5	1000	2	1450	48
実施例7	95	5	72	1.2	1000	2	1450	48
実施例8	95	5	72	0.5	800	2	1450	48
実施例9	95	5	72	0.5	900	2	1450	48
実施例10	95	5	72	0.5	1050	2	1450	48
実施例11	95	5	72	0.5	1100	2	1450	48
比較例1	95	5	72	1	無し	無し	1450	36
比較例2	95*2	5	72	1	無し	無し	1100	10

*1:昇温速度は400 $^{\circ}\text{C}$ ～保持温度又は焼結温度までの速度である。

*2:SnO₂を2000ppm含む

【0081】

【表 2】

	焼結体の性状				薄膜の評価			成膜時の パルス 回数(8時間)
	密度 (g/cm ³)	バルク抵抗 (mΩ cm)	Zn 固溶	結晶相	平均表面 粗度 (nm)	比抵抗 (Ω cm)	キャリア濃度 (cm ⁻³)	
実施例1	6.8	80	有り	In ₂ O ₃ In ₂ O ₃ (ZnO) ₃	0.4	11	1.6×10 ¹⁶	0
実施例2	6.9	63.6	有り	In ₂ O ₃ In ₂ O ₃ (ZnO) ₃	0.3	0.5	6.2×10 ¹⁶	0
実施例3	7.0	25.5	有り	In ₂ O ₃ In ₂ O ₃ (ZnO) ₃	0.2	0.3	7.7×10 ¹⁶	0
実施例4	6.9	22.3	有り	In ₂ O ₃ In ₂ O ₃ (ZnO) ₃	0.3	0.2	8.2×10 ¹⁶	0
実施例5	6.8	40.3	有り	In ₂ O ₃ In ₂ O ₃ (ZnO) ₄	0.3	0.9	4.6×10 ¹⁶	0
実施例6	6.9	6.2	有り	In ₂ O ₃ In ₂ O ₃ (ZnO) ₃	0.3	0.7	5.6×10 ¹⁶	0
実施例7	6.7	10.2	有り	In ₂ O ₃ In ₂ O ₃ (ZnO) ₄ In ₂ O ₃ (ZnO) ₅	0.4	0.7	5.6×10 ¹⁶	0
実施例8	6.8	10.8	有り	In ₂ O ₃ In ₂ O ₃ (ZnO) ₃ In ₂ O ₃ (ZnO) ₄	0.4	2.3	3.4×10 ¹⁶	0
実施例9	6.7	12.4	有り	In ₂ O ₃ In ₂ O ₃ (ZnO) ₃ In ₂ O ₃ (ZnO) ₄	0.3	6.7	2.6×10 ¹⁶	0
実施例10	6.9	9.8	有り	In ₂ O ₃ In ₂ O ₃ (ZnO) ₃ In ₂ O ₃ (ZnO) ₄	0.2	1.1	4.3×10 ¹⁶	0
実施例11	7.0	8.4	有り	In ₂ O ₃ In ₂ O ₃ (ZnO) ₄ In ₂ O ₃ (ZnO) ₅	0.2	0.8	4.6×10 ¹⁶	0
比較例1	6.8	109	無し	In ₂ O ₃	0.3	0.0004	3.2×10 ²⁰	18
比較例2	6.0	1300		In ₂ O ₃	—	—	—	放電できず

【0082】

実施例 2

酸化インジウム粉と酸化亜鉛粉を重量比で 99 : 1 (原子比 $[Zn / (Zn + In)] = 0.017$) となるように秤量した他は、実施例 1 と同様にして酸化物焼結体を作製し、評価した。

焼結体密度は 6.9 g/cm^3 、 $63.6 \text{ m}\Omega\text{cm}$ であった。

10

20

30

40

50

図 5 に、得られた酸化物焼結体の X 線回折のチャートを示す。

実施例 1 (2) と同様の方法で半導体素子を作製したところ良好な半導体特性が得られた。

【 0 0 8 3 】

実施例 3

酸化インジウム粉と酸化亜鉛粉を重量比で 9 8 : 2 (原子比 $[Zn / (Zn + In)] = 0.034$) となるように秤量した他は、実施例 1 と同様にして酸化物焼結体を作製し、評価した。

焼結体密度は 7.0 g/cm^3 、 $25.5 \text{ m}\Omega\text{cm}$ であった。

図 6 に、得られた酸化物焼結体の X 線回折のチャートを示す。

10

実施例 1 (2) と同様の方法で半導体素子を作製したところ良好な半導体特性が得られた。

【 0 0 8 4 】

実施例 4

酸化インジウム粉と酸化亜鉛粉を重量比で 9 5 : 5 (原子比 $[Zn / (Zn + In)] = 0.08$) となるように秤量した他は、実施例 1 と同様にして酸化物焼結体を作製し、評価した。

焼結体密度は 6.9 g/cm^3 、 $22.3 \text{ m}\Omega\text{cm}$ であった。

図 7 に、得られた酸化物焼結体の X 線回折のチャートを示す。

実施例 1 (2) と同様の方法で半導体素子を作製したところ良好な半導体特性が得られた。

20

【 0 0 8 5 】

図 5 ~ 7 に示す X 線チャートから、実施例 1 と同様に焼結体が、Zn の置換固溶した酸化インジウムのピクスバイト相と六方晶層状化合物である $In_2O_3 (ZnO)_3$ の相からなっていることがわかる。

【 0 0 8 6 】

実施例 5

酸化インジウム粉と酸化亜鉛粉を重量比で 9 7 : 3 (原子比 0.05) となるように秤量し、焼結温度を 1 4 5 0 から 1 5 0 0 に変更した他は、実施例 1 と同様にして酸化物焼結体を作製し、評価した。

30

焼結体の密度は 6.8 g/cm^3 、バルク抵抗は $40.3 \text{ m}\Omega\text{cm}$ であった。

図 8 に、得られた酸化物焼結体の X 線回折のチャートを示す。

実施例 1 とは焼結温度及び組成が異なるため、この焼結体は、Zn の置換固溶した酸化インジウムのピクスバイト相と六方晶層状化合物である $In_2O_3 (ZnO)_4$ (PDF # 20 - 1438) からなる相を有する構造であった。

実施例 1 (2) と同様の方法で半導体素子を作製したところ良好な半導体特性が得られた。

【 0 0 8 7 】

実施例 6

酸化スズを 2 0 0 0 ppm 含む酸化インジウム粉であって、比表面積が $6.2 \text{ m}^2/\text{g}$ である粉末と、酸化亜鉛粉を、重量比で 9 5 : 5 (原子比 $[Zn / (Zn + In + X)] = 0.08$) となるように秤量した他は、実施例 1 と同様にして酸化物焼結体を作製し、評価した。

40

焼結体の密度は 6.9 g/cm^3 、バルク抵抗は $6.2 \text{ m}\Omega\text{cm}$ であった。

図 9 に、得られた酸化物焼結体の X 線回折のチャートを示す。

この酸化物焼結体は、Zn の置換固溶した酸化インジウムのピクスバイト相と六方晶層状化合物である $In_2O_3 (ZnO)_3$ からなる相を有し、添加したスズは酸化インジウム相に置換固溶している。酸化スズがピクスバイト相に置換固溶していることは、Sn の XAFS により確認した。

【 0 0 8 8 】

50

この焼結体をスパッタリング装置に装着し、実施例 1 (3) と同様の条件で、DC 出力 400 W で 8 時間連続スパッタ放電をした。その結果、ターゲット表面上にノジュールは全く観察されなかった。実施例 1 (2) と同様の方法で半導体素子を作製したところ良好な半導体特性が得られた。

【0089】

実施例 7

酸化インジウム粉と酸化亜鉛粉を重量比で 95 : 5 (原子比 0 . 08) となるように秤量し、400 から 1000 までの昇温速度を 1 . 2 / min、焼結時間を 2 時間とした他は、実施例 1 と同様にして酸化物焼結体を作製し、評価した。

焼結体の密度は 6 . 7 g / cm³、バルク抵抗は 10 . 2 mΩ cm であった。

10

この焼結体の X 線チャートから、Zn の置換固溶した酸化インジウムのピックスバイト相、六方晶層状化合物である In₂O₃ (ZnO)₄ 及び In₂O₃ (ZnO)₅ からなる相が確認された。

この焼結体をスパッタリング装置に装着し、実施例 1 (3) と同様の条件で、DC 出力 400 W で 8 時間連続スパッタ放電した。その結果、ターゲット表面上にノジュールは全く観察されなかった。実施例 1 (2) と同様の方法で半導体素子を作製したところ良好な半導体特性が得られた。

【0090】

実施例 8

酸化インジウム粉と酸化亜鉛粉を重量比で 95 : 5 (原子比 0 . 08) となるように秤量し、保持温度を 1000 から 800 に変更し、焼結を 1450 で 72 時間とした他は、実施例 1 と同様にして酸化物焼結体を作製し、評価した。

20

焼結体の密度は 6 . 8 g / cm³、バルク抵抗は 10 . 8 mΩ cm であった。

【0091】

実施例 9

保持温度を 800 から 900 に変更した他は、実施例 8 と同様にして酸化物焼結体を作製し、評価した。

焼結体の密度は 6 . 7 g / cm³、バルク抵抗は 12 . 4 mΩ cm であった。

【0092】

実施例 10

保持温度を 800 から 1050 に変更した他は、実施例 8 と同様にして酸化物焼結体を作製し、評価した。

30

焼結体の密度は 6 . 9 g / cm³、バルク抵抗は 9 . 8 mΩ cm であった。

【0093】

実施例 11

保持温度を 800 から 1100 に変更した他は、実施例 8 と同様にして酸化物焼結体を作製し、評価した。

焼結体の密度は 7 . 0 g / cm³、バルク抵抗は 8 . 4 mΩ cm であった。

【0094】

実施例 8 ~ 11 で作製した焼結体について、X 線チャートを測定した結果、いずれも、Zn の置換固溶した酸化インジウムのピックスバイト相と表 2 に示す相が確認された。

40

これら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装置に装着し、実施例 1 (3) と同様の条件で、DC 出力 400 W で 8 時間連続スパッタ放電をした。その結果、ターゲット表面上にノジュールは全く観察されなかった。実施例 1 (2) と同様の方法で半導体素子を作製したところ良好な半導体特性が得られた。

【0095】

比較例 1

原子比 [Zn / (Zn + In)] が 0 . 08 となるように、酸化インジウムと酸化亜鉛を混合し、湿式ボールミルで 72 時間混合粉碎した。スプレードライヤーで乾燥させた混合粉を、直径 4 インチの金型に充填しコールドプレス機にて加圧成形した。

50

成形物を、酸素雰囲気とした炉内で昇温速度を $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で 1450°C まで加熱し、その温度で 36 時間焼結して、酸化物焼結体を作製した。

焼結体の密度は 6.8 g/cm^3 、バルク抵抗は $109\text{ m}\Omega\text{cm}$ であった。

この焼結体の X 線回折では、亜鉛元素が置換固溶した酸化インジウム相が確認されなかった。また、この焼結体からなるスパッタリングターゲットを用いて、実施例 1 と同様にして成膜した結果、ノジュールの発生が観察された。

【0096】

比較例 2

酸化スズを 2000 ppm 含む酸化インジウム粉と、酸化亜鉛粉を、重量比で $95:5$ (原子比 $[\text{Zn}/(\text{Zn} + \text{In} + \text{X})] = 0.08$) となるように秤量したものを使用し、湿式ボールミルで 24 時間混合粉碎した。スプレードライヤーで乾燥させた混合粉を、直径 4 インチの金型に充填しコールドプレス機にて加圧成形した。酸素雰囲気とした炉内で、成形物を昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で 1100°C まで加熱し、その温度で 10 時間焼結し、酸化物焼結体を作製した。

焼結体の密度は 6.0 g/cm^3 、バルク抵抗は $1300\text{ }\Omega\text{cm}$ であった。

X 線回折の結果、この焼結体では酸化インジウムと酸化亜鉛からなる一般式： $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ (ここで、 m は $2 \sim 20$ の整数を示す) で現される六方晶層状化合物相が確認されなかった。

この焼結体からなるターゲットを用いて、実施例 1 と同様なスパッタしたところ、ターゲットのバルク抵抗が高いため安定した DC 放電ができなかった。

【産業上の利用可能性】

【0097】

本発明の酸化物焼結体の製造方法によりノジュールやアーキング等を発生しないスパッタリングターゲットを製造することができる。

本発明のスパッタリングターゲットは、酸化物半導体の形成材料として好適である。例えば、薄膜トランジスタの半導体層、結晶性酸化物半導体の形成に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【0098】

【図 1】薄膜トランジスタの一例の概略断面図である。

【図 2】薄膜トランジスタの他の例の概略断面図であり、(1) は薄層トランジスタ (ソース電極) の概略図であり、(2) は薄層トランジスタ (ドレイン電極) の概略図である。

【図 3】実施例 1 で作製した酸化物焼結体の X 線回折チャートである。

【図 4】図 1 の X 線回折チャートの拡大図である。

【図 5】実施例 2 で作製した酸化物焼結体の X 線回折チャートである。

【図 6】実施例 3 で作製した酸化物焼結体の X 線回折チャートである。

【図 7】実施例 4 で作製した酸化物焼結体の X 線回折チャートである。

【図 8】実施例 5 で作製した酸化物焼結体の X 線回折チャートである。

【図 9】実施例 6 で作製した酸化物焼結体の X 線回折チャートである。

【符号の説明】

【0099】

- 1 基板
- 2 ゲート電極
- 3 ゲート絶縁膜
- 4 チャネル層
- 5 ソース電極
- 6 ドレイン電極
- 7 保護膜
- 11 基板
- 12 ゲート電極

10

20

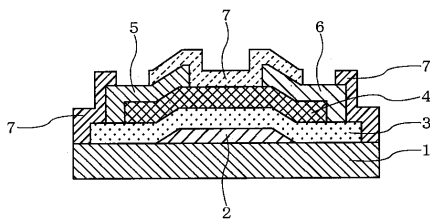
30

40

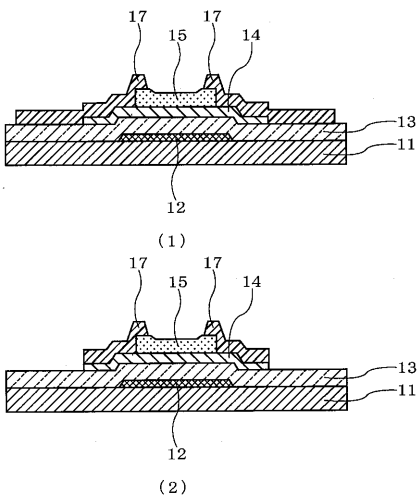
50

- 1 3 ゲート絶縁膜
- 1 4 チャネル層
- 1 5 保護膜
- 1 7 ソース・ドレイン電極

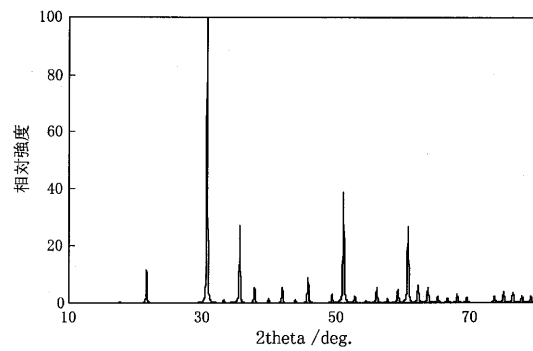
【図 1】



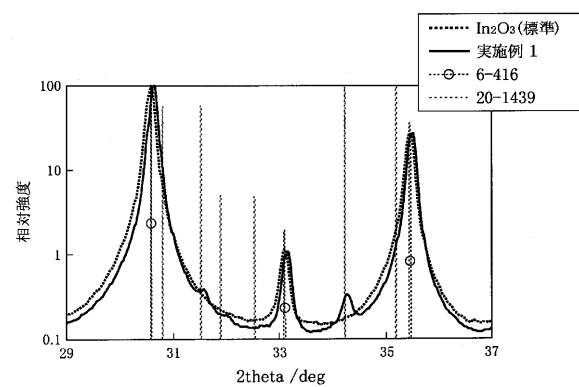
【図 2】



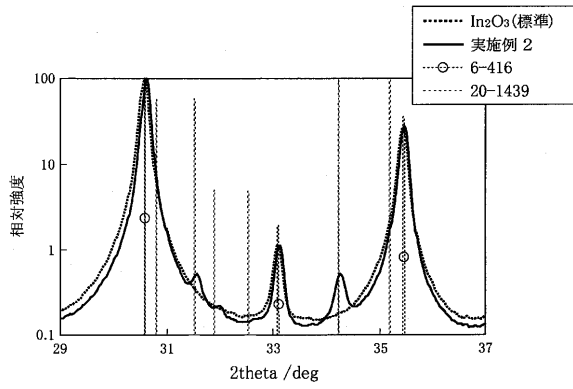
【図 3】



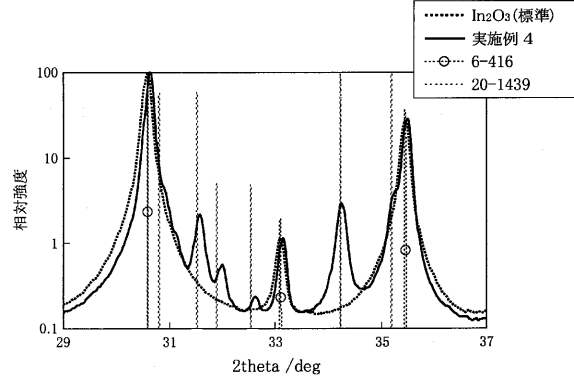
【図 4】



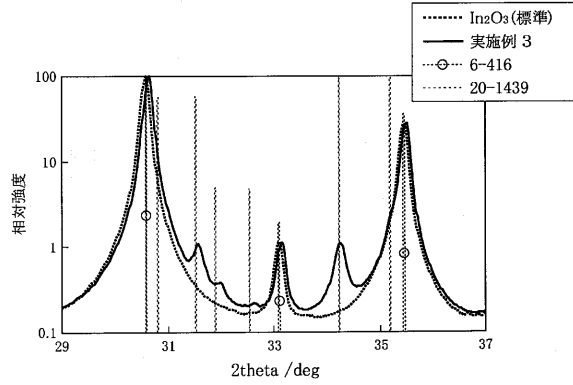
【図 5】



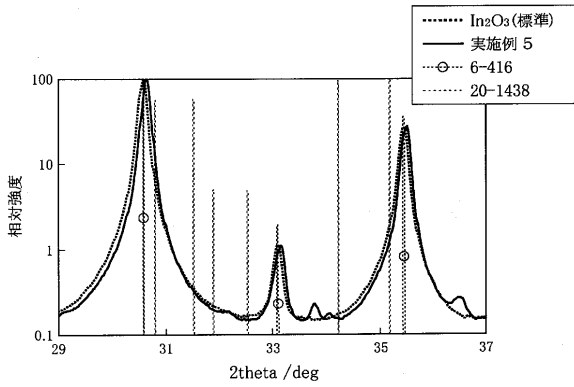
【図 7】



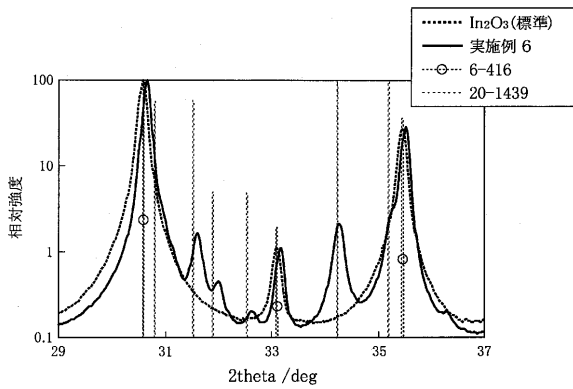
【図 6】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 L 21/336 (2006.01)

H 0 1 L 29/78 6 1 8 A

F ターム(参考) 4G030 AA32 AA34 BA01 GA27 GA28
 4K029 AA09 AA24 BA50 BB10 BC03 BD01 CA05 DC05 DC09 DC34
 EA08
 5F103 AA08 BB22 DD30 GG02 HH04 KK02 KK10 LL13 NN01 NN04
 NN06 NN10
 5F110 AA16 AA26 BB01 BB09 CC07 DD01 DD02 DD03 DD05 DD07
 EE02 EE03 EE04 EE06 EE07 EE14 EE15 EE42 EE43 EE44
 EE45 FF01 FF02 FF03 FF09 FF27 FF28 FF29 FF30 GG01
 GG06 GG07 GG15 GG16 GG25 GG28 GG29 GG42 GG43 GG44
 HK02 HK03 HK04 HK06 HK07 HK08 HK21 HK22 HK32 HK33
 HK34 NN13 NN22 NN23 NN24 NN27 NN33 NN34 NN35 NN36
 NN50 QQ14