(19) **日本国特許庁(JP)** 

# (12) 特許公報(B2)

FL

(11)特許番号

特許第5697723号 (P5697723)

(45) 発行日 平成27年4月8日(2015.4.8)

(24) 登録日 平成27年2月20日(2015.2.20)

(51) Int. Cl.

C23C 14/06 (2006, 01) HO1L 21/28 (2006, 01)

C23C 14/06 L HO1L 21/28 301R

請求項の数 3 (全 30 頁)

||(73)特許権者 000153878 (21) 出願番号 特願2013-182676 (P2013-182676) (22) 出願日 平成25年9月4日(2013.9.4) (62) 分割の表示 特願2009-249677 (P2009-249677) の分割 平成21年10月30日(2009.10.30) 原出願日 特開2013-249546 (P2013-249546A) (65) 公開番号 平成25年12月12日 (2013.12.12) (43) 公開日 平成25年9月12日 (2013.9.12) 審査請求日 (31) 優先権主張番号 特願2008-281752 (P2008-281752) (32) 優先日 平成20年10月31日 (2008.10.31) ||(72)発明者 井本 裕己 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

株式会社半導体エネルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地

(72) 発明者 坂田 淳一郎

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社

半導体エネルギー研究所内

|(72)発明者 丸山 哲紀

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社

半導体エネルギー研究所内

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社

半導体エネルギー研究所内

|(72) 発明者 淺野 裕治

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社

半導体エネルギー研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電膜及び電極

### (57)【特許請求の範囲】

#### 【請求項1】

インジウム、ガリウム、亜鉛、酸素及び窒素を有する非単結晶膜を有し、

## 水素原子を有し、

酸素(〇)に対する窒素(N)の組成比(N/O)が5原子%以上80原子%以下の範 囲であることを特徴とする導電膜。

## 【請求項2】

In-Ga-Zn-O-N系非単結晶膜を有し、

#### 水素原子を有し、

酸素(0)に対する窒素(N)の組成比(N/O)が5原子%以上80原子%以下の範 囲であることを特徴とする導電膜。

## 【請求項3】

請求項1又は2に記載の導電膜を有することを特徴とする電極。

## 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

## [0001]

本発明の一態様は、導電性酸窒化物およびその作製方法に関する。特に、インジウム、ガ リウム、及び亜鉛を含む酸窒化物からなる導電性酸窒化物および導電性酸窒化物膜の作製 方法に関する。

【背景技術】

#### [0002]

近年、フラットディスプレイ(液晶表示装置や発光表示装置や電気泳動式表示装置)が盛んに開発されている。その多くは透明導電性酸化物を用いた電極を通して表示もしくは表示光を観察する構造を有している。透明導電性酸化物の例としては、酸化スズを酸化インジウムに添加して焼結したターゲットを用いて成膜した酸化インジウム酸化スズ合金(In2O3 SnO2、ITOと略記する)膜をその代表的な例として挙げることができる

#### [0003]

酸化インジウム酸化スズ合金(ITO)膜の成膜方法としては、スパッタリング法が広く用いられている。特に、水素や水蒸気を添加した雰囲気で酸化インジウム酸化スズ合金(ITO)膜を成膜すると、成膜中の結晶化が抑制される。その結果、結晶性を有する透明導電性酸化物膜に比べて加工性に優れた非晶質性を有する透明導電性酸化物膜となることが知られている。また、水素や水蒸気が放った水素原子は透明導電性酸化物を構成する他の原子のダングリングボンド(未結合手)を補償するため、ダングリングボンドにトラップされる電子が減少し、透明導電性酸化物膜の導電性を向上できることも知られている。

(特許文献1)

【先行技術文献】

【特許文献】

[0004]

【特許文献1】特開平9-293693

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0005]

水素や水蒸気を添加した雰囲気で酸化インジウム酸化スズ合金(ITO)膜を成膜する方法は、成膜中の結晶化の抑制に有効である。しかし、この方法で成膜した酸化インジウム酸化スズ合金(ITO)膜であっても、成膜後に高い温度で加熱処理すると結晶化してしまう。具体的には、酸化インジウム酸化スズ合金(ITO)膜を200 ~250 を超える温度で一時間以上加熱すると結晶化が進んでしまう。

[0006]

加熱処理によって結晶化が進んだ透光性を有する導電膜は表面凹凸が大きくなってしまう。そして、表面凹凸が大きくなってしまった透光性を有する導電膜を薄膜素子の電極に用いると、短絡が起こり易くなり、その結果素子の信頼性が損なわれてしまう。また、加熱処理によって結晶化が進んだ透光性を有する導電膜はエッチング液に溶解し難くなるため、加熱処理より前に微細加工を終える必要が生じ、工程の順序が制約されてしまうといった問題がある。

[0007]

本発明の一態様は加熱処理しても結晶化が進まない透光性を有する導電性酸窒化物を提供することを課題とする。また、加熱処理しても結晶化が進まない透光性を有する導電性酸窒化物の作製方法を提供することを課題とする。なお、ここではフラットディスプレイの電極に用いて表示もしくは表示光を取り出すこのできる程度の透光性を有する導電膜を透光性を有する導電膜もしくは透明導電膜という。

【課題を解決するための手段】

[0008]

発明者等は、水素原子を含有したインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜が、加熱処理しても結晶化しない透光性を有する導電性酸窒化物となることを見いだし課題の解決に至った。

[0009]

本明細書中で透光性を有する導電膜に用いる導電性酸窒化物は、インジウム、ガリウム、 及び亜鉛を含む。なお、ガリウムの他、ガリウムとニッケル、またはガリウムと鉄など、 ガリウム以外の上記金属が含まれる場合がある。また、上記酸窒化物膜において、不純物 10

20

30

40

元素としてFe、Niその他の遷移金属元素、又は該遷移金属の酸化物が含まれているものがある。本明細書においてはこの薄膜をIn-Ga-Zn-O-N系非単結晶膜とも呼ぶ。

#### [0010]

In-Ga-Zn-O-N系非単結晶膜の組成比は成膜条件により変化する。また、<math>In-Ga-Zn-O-N系非単結晶膜の結晶構造は、アモルファス構造が <math>X 線回折(XRD:X-ray diffraction)の分析では観察される。なお、In-Ga-Zn-O-N系非単結晶膜はスパッタリング法で成膜した後、<math>200-500 、代表的には 300-400 で 100 分の 100 かの 100 かい 100 は 100 かい 1000 かい 1000 かい 1000 かい 1000 かい 1000 かい 1000 かい

#### [0011]

また、酸窒化物とはその組成に酸素と窒素を含むものであって、酸素(O)に対する窒素(N)の組成比(N/O)が5原子%以上80原子%以下の範囲、好ましくは、10原子%以上50原子%以下の範囲で含まれるものをいう。

#### [0012]

インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物中の窒素原子および水素原子は不純物準位を形成するだけでなく、窒素原子は構成する原子が膜中で密に充填されるのを阻害する。また、水素原子の膜中への拡散と水素原子の膜中への固溶化を促進する働きをする。また、水素原子は膜中の他の原子と結合し、例えば・OH基、・NH基、・H基、等を形成してダングリングボンドを補償して導電性を向上する。こうした窒素原子と水素原子の働きにより、熱処理しても結晶化し難い透光性を有する導電性酸窒化物が実現できる。

#### [0013]

水素原子を含有したインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物からなる透光性を有する導電膜を作製する方法の一例としては、インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸化物を焼結したターゲットを窒素ガスを含む雰囲気でスパッタリングして、インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を成膜する。次いで、当該酸窒化物膜に水素原子の供給源となる化合物を吸着させた後、加熱処理して水素原子を膜中に拡散する方法を挙げることができる。

#### [0014]

また別な方法としては、当該インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜への水素原子の供給源となる化合物を含む雰囲気で、当該酸窒化物を加熱処理して水素原子を膜中に拡散する方法を挙げることができる。

## [0015]

また別な方法としては、インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸化物を焼結したターゲットを水素と窒素ガスもしくはアンモニアを含む雰囲気でスパッタリングして、水素を含有したインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を成膜する。次いで、水素を含有した当該酸窒化物膜を加熱処理する方法を挙げることができる。

## [0016]

本発明の一態様である透光性を有する導電性酸窒化物膜は、インジウム、ガリウム、及び 亜鉛を含む酸窒化物からなり、水素原子を含んでいることを特徴とする導電性酸窒化物で ある。

## [0017]

また、前記導電性酸窒化物中の酸素(O)に対する窒素(N)の組成比(N/O)が5原子%以上80原子%以下の範囲、好ましくは、10原子%以上50原子%以下の範囲であり、かつ水素原子を含んでいることを特徴とする導電性酸窒化物である。

#### [0018]

また、インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を成膜し、前記酸窒化物膜の表面に水素原子の供給源となる化合物を吸着させ、その後加熱処理して前記酸窒化物膜中に水素原子を拡散する導電性酸窒化物膜の作製方法である。

#### [0019]

また、インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を成膜し、水素原子の供給源と

10

20

30

40

なる化合物を含む雰囲気で加熱処理して前記酸窒化物膜中に水素原子を拡散する導電性酸窒化物膜の作製方法である。

[0020]

また、インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を水素原子の供給源となる膜上に積層し、加熱処理して前記酸窒化物膜中に水素原子を拡散する導電性酸窒化物膜の作製方法である。

[0021]

また、酸窒化物膜への水素原子の供給源となる化合物を含む雰囲気で、インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を成膜し、当該酸窒化物膜を加熱処理する導電性酸窒化物膜の作製方法である。

[0022]

また、インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸化物を成分とするターゲットを窒素ガスを含む雰囲気でスパッタリングして成膜したインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜に、水素原子を拡散する導電性酸窒化物膜の作製方法である。

【発明の効果】

[0023]

本発明の一態様によれば、加熱処理しても結晶化が進まない透光性を有する導電性酸窒化物を提供することができる。また、加熱処理しても結晶化が進まない透光性を有する導電性酸窒化物膜の作製方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

[0024]

【図1】インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む膜の成膜雰囲気と導電率を説明する図。

【図2】インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む膜のXRDの測定結果を説明する図。

【図3】インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む膜の二次イオン質量分析結果を説明する図。

【図4】インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む膜の二次イオン質量分析結果を説明する 図。

【図5】インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む膜の二次イオン質量分析結果を説明する図。

【図 6 】インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む膜の電子線マイクロアナライザーによる 分析結果を説明する図。

【図7】本発明の一態様の半導体装置を説明する上面図及び断面図。

【図8】本発明の一態様の半導体装置を説明する断面図。

【図9】本発明の一態様の発光装置を説明する図。

【図10】本発明の一態様の発光装置を説明する図。

【図11】インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む膜の二次イオン質量分析結果を説明する図。

【図12】インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む膜の二次イオン質量分析結果を説明する図。

【図13】インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む膜の二次イオン質量分析結果を説明す 40る図。

【図14】インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む膜のXRDの測定結果を説明する図。

【図15】インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む膜の加熱処理温度と導電率、移動度及びキャリア濃度を説明する図。

【図 1 6 】インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む膜の二次イオン質量分析結果を説明する図。

【図17】インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む膜の成膜雰囲気と導電率を説明する図

【図18】インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む膜の加熱処理温度と導電率、及び活性 化エネルギーを説明する図。 10

20

30

00

【図19】インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む膜の透過率を説明する図。

【図20】インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む膜の成膜雰囲気と導電率を説明する図

【図21】インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む膜のXPSの測定結果を説明する図。

【図22】インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む膜のXPSの測定結果を説明する図。

【図23】インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む膜のXPSの測定結果を説明する図。

【発明を実施するための形態】

## [0025]

以下では、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨およびその範囲から逸脱することなくその形態および詳細を様々に変更し得ることは、当業者であれば容易に理解される。したがって、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、以下に説明する本発明の構成において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を異なる図面間で共通して用い、その繰り返しの説明は省略する。

#### [0026]

#### (実施の形態1)

本実施の形態では、本発明の一態様である透光性を有する導電性酸窒化物膜について、その作製方法と共に説明する。具体的には、窒素ガスを含む雰囲気でインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を成膜し、水素原子の供給源となる化合物を当該酸窒化物膜の表面に吸着させ、その後、加熱処理する透光性を有する導電性酸窒化物膜の作製方法について説明する。

#### [0027]

導電性酸窒化物を成膜する基板は、本作製工程の処理温度に耐えうるものであれば特に限定されない。例えば、バリウムホウケイ酸ガラス、アルミノホウケイ酸ガラス、若しくはアルミノシリケートガラスなど、フュージョン法やフロート法で作製される無アルカリガラス基板、セラミック基板の他、プラスチック基板等を用いることができる。また、成分比としてホウ酸(B2O3)よりも酸化バリウム(BaO)を多く含み、歪み点が730以上のガラス基板を用いると好ましい。700 程度の高温で熱処理する工程がある場合でも、ガラス基板が歪まないで済むからである。また、ステンレス合金などの金属基板の表面に絶縁膜を設けた基板を適用しても良い。

#### [0028]

また、本発明の一態様の透光性を有する導電性酸窒化物膜を薄膜素子の電極材料として利用することができる。例えば、薄膜トランジスタ上に形成した保護膜や平坦化膜の上に本発明の一態様の透光性を有する導電性酸窒化物膜を成膜して利用することができる。

#### [0029]

また、導電性酸窒化物膜を形成する側に酸窒化物への水素原子の供給源となる膜を成膜した基板を用いてもよい。酸窒化物への水素原子の供給源となる膜としては、 - SiOH基や、 - AlOH基などの水酸基を有する膜や水素添加された膜を用いることができる。また、基板表面に存在するシラノール基や、吸着した水分子などの微量な物質も、基板から酸窒化物膜への水素原子の供給源となる。

## [0030]

次に、導電性酸窒化物を基板上に成膜する。成膜は窒素を含む雰囲気で行い、インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を成膜する。具体的には、インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜中の酸素(〇)に対する窒素(N)の組成比(N/O)が5原子%以上80原子%以下の範囲、好ましくは、10原子%以上50原子%以下の範囲になるように、窒素ガスを含む雰囲気にてスパッタリング法で成膜する。

#### [0031]

 10

20

30

40

(6)

窒素の混合ガス雰囲気下で成膜する。酸窒化物膜の膜厚は20nm~100nmとする。本実施の形態では酸窒化物膜の膜厚は50nmとする。なお、パルス直流(DC)電源を用いると、ごみが軽減でき、膜厚分布も均一となるために好ましい。

#### [0032]

成膜雰囲気の窒素濃度が低すぎると、インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜中の窒素の組成比が小さくなってしまう。窒素の導入量が少なすぎると、当該膜中の酸素を置換する窒素が減り、キャリアの生成が不足するため、次の工程で加熱処理を施しても、導電率を十分に高めることができない。

#### [0033]

また、成膜雰囲気の窒素濃度が高すぎると、インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜中の窒素の組成比が大きくなりすぎてしまう。窒素の導入量が多すぎると、当該膜中の酸素を置換する窒素が増え、欠陥が増えるため、次の工程で加熱処理を施しても、導電率を十分に高めることができない。このような理由から、成膜雰囲気に含まれる窒素濃度に適正な範囲が存在する。

#### [0034]

次に、インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を、水素原子の供給源となる化合物にさらす。酸窒化物膜への水素原子の供給源となる化合物としては、水素ガス、水、アンモニア、アルコール等の炭化水素をその例に挙げることができる。ここでは、成膜室から大気中に基板を搬出して、インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を大気中の水蒸気にさらした。その結果、酸窒化物膜の表面に現れている原子、例えば酸素原子などに大気中の水分子が吸着する。

#### [0035]

次に、大気に曝されたインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を200~600、代表的には300~500で加熱処理する。ここでは、窒素雰囲気下で350、1時間の熱処理を行う。なお、加熱処理は窒素雰囲気下に限られるものではなく、大気中もしくは酸素雰囲気下であってもよい。

#### [0036]

この加熱処理によって、表面に吸着した物質から水素原子がインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む酸窒化物膜の内部へ拡散する。また、この熱処理によりインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む酸窒化物膜は原子レベルの再配列が行われる。この熱処理によりキャリアの移動を阻害する歪が解放されるため、ここでの熱処理(光アニールも含む)は重要である

#### [0037]

水素原子を拡散したインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む酸窒化物膜の導電性は高まり、 透光性を有する導電膜となる。なお、熱処理を行うタイミングは、酸窒化物膜の成膜後で あれば特に限定されず、例えばエッチングによる微細加工を行った後であってもよい。

#### [0038]

本発明の一態様の透光性を有する導電膜は、フォトリソグラフィ法を用いて、微細加工できる。具体的には、フォトマスクを用いて形成したレジストマスクを用いて、エッチングによりインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む酸窒化物膜の不要な部分を除去して透光性を有する導電層を形成することができる。インジウム、ガリウム及び亜鉛を含む酸窒化物膜のエッチングはウェットエッチングに限定されずドライエッチングを用いてもよい。

#### [0039]

ここではITO07N(関東化学社製)を用いたウェットエッチングにより、インジウム、ガリウム及び亜鉛を含む酸窒化物膜の不要な部分を除去する。以上の工程で微細加工された透光性を有する導電層を形成できる。

#### [0040]

本実施の形態に例示される導電性酸窒化物膜は350 の加熱処理を施しても導電性を有し、また250~700 の高い温度で処理しても結晶化が進まず、平坦性やエッチング液への溶解性が損なわれることがない。よって、本実施の形態によれば、耐熱性にすぐれ

10

20

30

40

た透光性を有する導電膜を提供できる。

#### [0041]

## (実施の形態2)

本実施の形態では、本発明の一態様である透光性を有する導電性酸窒化物膜について、その作製方法と共に説明する。具体的には、窒素ガスを含む雰囲気でインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を成膜し、水素原子の供給源となる化合物を含む雰囲気で前記酸窒化物膜を加熱処理する導電性酸窒化物膜の作製方法について説明する。

#### [0042]

実施の形態 1 と同様の方法でインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を基板上に形成する。

## [0043]

次に、インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を成膜した基板を、大気にさらすことなく成膜室から加熱処理用の炉に搬出する。具体的には、ロードロック室を介して成膜室と加熱処理室が接続されたマルチチャンバー型の装置を使う。大気にさらすことなく連続して加熱処理することにより、インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜への水素原子の供給源となる化合物の量を厳密に制御できる。また、大気中に浮遊する不純物元素やゴミによる汚染を防ぐことができる。

#### [0044]

インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を成膜した基板は、加熱処理用の炉内で水蒸気や水素を含む雰囲気下で200~600、代表的には300~500で加熱処理する。ここでは水蒸気を含む窒素雰囲気下で350、1時間の熱処理を行う。なお、水蒸気や水素を希釈する気体は窒素に限られるものではなく、アルゴンガスもしくは酸素雰囲気下であってもよい。

#### [0045]

この加熱処理により、インジウム、ガリウム及び亜鉛を含む酸窒化物膜に含まれる窒素原子が、当該酸窒化物膜の表面に吸着した水蒸気や水素から水素原子を奪い、膜の内部へ水素原子を取り込む。また、この熱処理によりインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む酸窒化物膜は原子レベルで再配列が行われる。この熱処理によりキャリアの移動を阻害する歪が解放されるため、ここでの熱処理(光アニールも含む)は重要である。

### [0046]

水素原子が拡散したインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む酸窒化物膜は、導電性が高まり、透光性を有する導電膜となる。なお、熱処理を行うタイミングは、酸窒化物膜の成膜後であれば特に限定されず、例えばエッチングによる微細加工を行った後であってもよい。

#### [0047]

次に、実施の形態 1 と同様に、エッチングにより不要な部分を除去して、微細加工された 透光性を有する導電層を形成することができる。

## [0048]

本実施の形態により形成した導電性酸窒化物膜は350 の加熱処理を施しても導電性を有し、また250~700 の高い温度で処理しても結晶化が進まず、平坦性やエッチング液への溶解性が損なわれることがない。よって、本実施の形態によれば、耐熱性にすぐれた透光性を有する導電膜を提供できる。

#### [0049]

#### (実施の形態3)

本実施の形態では、本発明の一態様である透光性を有する導電性酸窒化物膜について、その作製方法と共に説明する。具体的には、水素原子の供給源となる化合物及び窒素を含む雰囲気で水素、インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を成膜し、その後加熱処理する導電性酸窒化物膜の作製方法について説明する。

#### [0050]

実施の形態 1 と同様な基板を用いる。成膜は水素および窒素を含む雰囲気で行い、水素が拡散したインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を成膜する。

10

20

30

40

#### [0051]

具体的には、インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜中の酸素(O)に対する窒素(N)の組成比(N/O)が5原子%以上80原子%以下の範囲、好ましくは、10原子%以上50原子%以下の範囲になるように、水素ガス及び窒素ガスを含む雰囲気中にてスパッタリング法で成膜する。なお、成膜雰囲気に0.1~10体積%の水素ガスを添加することで酸窒化物膜中に水素原子を含ませることができる。

#### [0052]

ここでは、実施の形態1と同様のターゲットとスパッタリング装置を用いて、水素(6体積%)、窒素(10体積%)、及びアルゴン(84体積%)からなる混合ガス雰囲気下で成膜する。なお、酸窒化物膜への水素原子の供給源となる化合物として、水素ガスの代わりに水蒸気、アンモニア、アルコール等の炭化水素を希釈して用いても良い。

[0053]

本実施の形態では、水素を含ませたインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜が スパッタリング法により成膜される。成膜後に熱処理して、原子の再配列を促進する。

#### [0054]

水素原子を拡散したインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む酸窒化物膜の導電性は高まり、 透光性を有する導電膜となる。なお、熱処理を行うタイミングは、水素原子を含有したイ ンジウム、ガリウム及び亜鉛を含む酸窒化物膜の成膜後であれば特に限定されず、例えば エッチングによる微細加工を行った後であってもよい。

#### [0055]

次に、実施の形態 1 と同様に、エッチングにより不要な部分を除去して透光性を有する導電層を形成する。

#### [0056]

本実施の形態により形成した導電性酸窒化物膜は350 の加熱処理を施しても導電性を有し、また250~700 の高い温度で処理しても結晶化が進まず、平坦性やエッチング液への溶解性が損なわれることがない。よって、本実施の形態によれば、耐熱性にすぐれた透光性を有する導電膜を提供できる。

#### [0057]

#### (実施の形態4)

本実施の形態では、本発明の一態様の導電性酸窒化物をフラットディスプレイに応用した一例として液晶表示装置の例を示す。

## [0058]

ここでは、本発明の一態様の導電性酸窒化物膜を用いて透明な画素電極を形成し、同一基板上に薄膜トランジスタで画素部や駆動回路を形成した、いわゆるアクティブマトリクス 基板に適用して、表示装置を作成する場合について説明する。

#### [0059]

表示装置は表示素子を含む。表示素子としては液晶素子(液晶表示素子ともいう)、発光素子(発光表示素子ともいう)を用いることができる。発光素子は、電流または電圧によって輝度が制御される素子をその範疇に含んでおり、具体的には無機 E L ( E l e c t r o L u m i n e s c e n c e )、有機 E L 等が含まれる。また、電子インクなど、電気的作用によりコントラストが変化する表示媒体も適用することができる。

#### [0060]

また、表示装置は、表示素子が封止された状態にあるパネルと、該パネルにコントローラを含むIC等を実装した状態にあるモジュールとを含む。さらに本発明の一態様は、該表示装置を作製する過程における、表示素子が完成する前の一形態に相当する素子基板に関し、該素子基板は、電流を表示素子に供給するための手段を複数の各画素に備える。

#### [0061]

具体的には、本発明の一態様の透光性を有する導電膜を適用した表示素子の画素電極のみが形成された素子基板であっても良いし、画素電極となる本発明の一態様の透光性を有する導電膜を成膜した後であって、エッチングして画素電極を形成する前の状態であっても

10

20

30

40

良いし、あらゆる形態があてはまる。

### [0062]

なお、表示装置とは、画像表示デバイス、表示デバイス、もしくは光源(照明装置含む)を指す。また、コネクター、例えばFPC(Flexible printed circuit)もしくはTAB(Tape Automated Bonding)テープもしくはTCP(Tape Carrier Package)が取り付けられたモジュール、TABテープやTCPの先にプリント配線板が設けられたモジュール、または表示素子にCOG(Chip On Glass)方式によりIC(集積回路)が直接実装されたモジュールも全て表示装置に含むものとする。

#### [0063]

本実施の形態では、本発明の一態様の導電性酸窒化物膜を適用した導電層を有する表示装置の一形態を説明する。具体的には、本発明の一態様の導電性酸窒化物膜を適用した導電層を有する液晶表示パネルの外観及び断面について、図7を用いて説明する。図7(A1)(A2は、第1の基板4001上に形成された薄膜トランジスタ4010のソース電極層またはドレイン電極層と接続した画素電極層4030と、第2の基板4006との間に液晶材料を挟んでシール材4005によって封止したパネルの上面図であり、図7(B)は、図7(A1)(A2)のM-Nにおける断面図に相当する。

#### [0064]

第1の基板4001上に設けられた画素部4002と、走査線駆動回路4004とを囲むようにして、シール材4005が設けられている。また画素部4002と、走査線駆動回路4004の上に第2の基板4006が設けられている。よって画素部4002と、走査線駆動回路4004とは、第1の基板4001とシール材4005と第2の基板4006とによって、液晶層4008と共に封止されている。また第1の基板4001上のシール材4005によって囲まれている領域とは異なる領域に、別途用意された基板上に単結晶半導体膜又は非単結晶半導体膜で形成された信号線駆動回路4003が実装されている。

#### [0065]

なお、別途形成した駆動回路の接続方法は、特に限定されるものではなく、COG方法、ワイヤボンディング方法、或いはTAB方法などを用いることができる。図7(A1)は、COG方法により信号線駆動回路4003を実装する例であり、図7(A2)は、TAB方法により信号線駆動回路4003を実装する例である。

#### [0066]

また第1の基板4001上に設けられた画素部4002と、走査線駆動回路4004は、薄膜トランジスタを複数有しており、図7(B)では、画素部4002に含まれる薄膜トランジスタ4010と、走査線駆動回路4004に含まれる薄膜トランジスタ4011とを例示している。薄膜トランジスタ4010、4011上には絶縁層4020、4021が設けられている。

## [0067]

薄膜トランジスタ4010、4011は、アモルファスシリコンや低温ポリシリコンやインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸化物半導体等をチャネル形成層としてもつ薄膜トランジスタを適用することができる。本実施の形態において、薄膜トランジスタ4010、4011はnチャネル型薄膜トランジスタである。

#### [0068]

また、液晶素子4013が有する画素電極層4030は、水素原子を含有したインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を用いた透光性を有する導電膜からなる。画素電極層4030は、薄膜トランジスタ4010と電気的に接続されている。そして液晶素子4013の対向電極層4031は第2の基板4006上に形成されている。画素電極層4030と対向電極層4031と液晶層4008とが重なっている部分が、液晶素子4013に相当する。なお、画素電極層4030、対向電極層4031はそれぞれ配向膜として機能する絶縁層4032、4033が設けられ、絶縁層4032、4033を介して液晶層4008を挟持している。

10

20

30

40

#### [0069]

なお、第1の基板4001、第2の基板4006としては、ガラス、金属(代表的にはステンレス)、セラミックス、プラスチックを用いることができる。プラスチックとしては、FRP(Fiberglass-Reinforced Plastics)板、PVF(ポリビニルフルオライド)フィルム、ポリエステルフィルムまたはアクリル樹脂フィルムを用いることができる。また、アルミニウムホイルをPVFフィルムやポリエステルフィルムで挟んだ構造のシートを用いることもできる。

#### [0070]

また 4 0 3 5 は絶縁膜を選択的にエッチングすることで得られる柱状のスペーサであり、 画素電極層 4 0 3 0 と対向電極層 4 0 3 1 との間の距離(セルギャップ)を制御するため に設けられている。なお球状のスペーサを用いていても良い。また、対向電極層 4 0 3 1 は、薄膜トランジスタ 4 0 1 0 と同一基板上に設けられる共通電位線と導電性粒子を介し て電気的に接続される。なお、導電性粒子はシール材 4 0 0 5 に含有させる。

## [0071]

また、配向膜を用いないブルー相を示す液晶を用いてもよい。ブルー相は液晶相の一つであり、コレステリック液晶を昇温していくと、コレステリック相から等方相へ転移する直前に発現する相である。ブルー相は狭い温度範囲でしか発現しないため、温度範囲を改善するために 5 重量 % 以上のカイラル剤を混合させた液晶組成物を用いて液晶層 4 0 0 8 に用いる。ブルー相を示す液晶とカイラル剤とを含む液晶組成物は、応答速度が 1 0  $\mu$  s と短く、光学的等方性であるため配向処理が不要であり、視野角依存性が小さい。

#### [0072]

なお本実施の形態は透過型液晶表示装置の例であるが、本発明の一態様は反射型液晶表示 装置でも半透過型液晶表示装置でも適用できる。

#### [0073]

また、本実施の形態の液晶表示装置では、基板の外側(視認側)に偏光板を設け、内側に着色層、表示素子に用いる電極層という順に設ける例を示すが、偏光板は基板の内側に設けてもよい。また、偏光板と着色層の積層構造も本実施の形態に限定されず、偏光板及び着色層の材料や作製工程条件によって適宜設定すればよい。また、ブラックマトリクスとして機能する遮光膜を設けてもよい。

#### [0074]

また、本実施の形態では、薄膜トランジスタの表面凹凸を低減するため、及び薄膜トランジスタの信頼性を向上させるため、薄膜トランジスタを保護膜や平坦化絶縁膜として機能する絶縁層(絶縁層4020、絶縁層4021)で覆う構成となっている。なお、保護膜は、大気中に浮遊する有機物や金属物、水蒸気などの汚染不純物の侵入を防ぐためのものであり、緻密な膜が好ましい。保護膜は、スパッタ法を用いて、酸化珪素膜、窒化珪素膜、酸化アルミニウム膜、窒化アルミニウム膜、酸化窒化・酸化プルミニウム膜、又は積層で形成すればよい。本実施の形態では保護膜をスパッタ法で形成する例を示すが、特に限定されず種々の方法で形成すればよい。

## [0075]

ここでは、保護膜として積層構造の絶縁層 4 0 2 0 を形成する。ここでは、絶縁層 4 0 2 0 の一層目として、スパッタ法を用いて酸化珪素膜を形成する。保護膜として酸化珪素膜を用いると、ソース電極層及びドレイン電極層として用いるアルミニウム膜のヒロック防止に効果がある。

## [0076]

また、保護膜の二層目として絶縁層を形成する。ここでは、絶縁層 4 0 2 0 の二層目として、スパッタ法を用いて窒化珪素膜を形成する。保護膜として窒化珪素膜を用いると、ナトリウム等の可動イオンが半導体領域中に侵入して、TFTの電気特性を変化させることを抑制することができる。

10

20

30

10

20

30

40

50

#### [0077]

また、平坦化絶縁膜として絶縁層4021を形成する。絶縁層4021としては、ポリイミド、アクリル、ベンゾシクロブテン、ポリアミド、エポキシ等の、耐熱性を有する有機材料を用いることができる。また上記有機材料の他に、低誘電率材料(1ow-k材料)、シロキサン系樹脂、PSG(リンガラス)、BPSG(リンボロンガラス)等を用いることができる。シロキサン系樹脂は、置換基に水素の他、フッ素、アルキル基、またはアリール基のうち少なくとも1種を有していてもよい。なお、これらの材料で形成される絶縁膜を複数積層させることで、絶縁層4021を形成してもよい。

#### [0078]

なおシロキサン系樹脂とは、シロキサン系材料を出発材料として形成されたSi-O-S i結合を含む樹脂に相当する。

[0079]

絶縁層4021の形成法は、特に限定されず、その材料に応じて、スパッタ法、SOG法、スピンコート、ディップ、スプレー塗布、液滴吐出法(インクジェット法、スクリーン印刷、オフセット印刷等)、ドクターナイフ、ロールコーター、カーテンコーター、ナイフコーター等を用いることができる。

[0800]

画素電極層4030、及び対向電極層4031の両方、もしくは少なくともどちらか一方を、水素原子を含有したインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を用いた透光性を有する導電膜からなり、実施の形態1乃至3に記載した方法で成膜する。

[0081]

また、画素電極層 4 0 3 0、及び対向電極層 4 0 3 1 のどちらか一方を、酸化タングステンを含むインジウム酸化物、酸化タングステンを含むインジウム亜鉛酸化物、酸化チタンを含むインジウム酸化物、インジウム錫酸化物(以下、ITOと示す。)、インジウム亜鉛酸化物、酸化ケイ素を添加したインジウム錫酸化物などの透光性を有する導電性材料を用いてもよい。

[0082]

また、対向電極層 4 0 3 1 として、導電性高分子(導電性ポリマーともいう)を含む導電性組成物を用いて形成することができる。

[0083]

導電性高分子としては、いわゆる 電子共役系導電性高分子が用いることができる。例えば、ポリアニリンまたはその誘導体、ポリピロールまたはその誘導体、ポリチオフェンまたはその誘導体、若しくはこれらの2種以上の共重合体などがあげられる。

[0084]

また別途形成された信号線駆動回路4003と、走査線駆動回路4004または画素部4002に与えられる各種信号及び電位は、FPC4018から供給されている。

[0085]

本実施の形態では、接続端子電極4015が、液晶素子4013が有する画素電極層40 30と同じ導電膜から形成され、端子電極4016は、薄膜トランジスタ4010、40 11のソース電極層及びドレイン電極層と同じ導電膜で形成されている。

[0086]

接続端子電極4015は、FPC4018が有する端子と、異方性導電膜4019を介して電気的に接続されている。

[0087]

また図7においては、信号線駆動回路4003を別途形成し、第1の基板4001に実装している例を示しているが、本実施の形態はこの構成に限定されない。走査線駆動回路を別途形成して実装しても良いし、信号線駆動回路の一部または走査線駆動回路の一部のみを別途形成して実装しても良い。

[0088]

図8は、本発明の一態様を適用して作製されるTFT基板2600を用いて半導体装置と

して液晶表示モジュールを構成する一例を示している。

### [0089]

図8は液晶表示モジュールの一例であり、TFT基板2600と対向基板2601がシール材2602により固着され、その間に導電性酸窒化物からなる画素電極等を含む画素部2603、液晶層を含む表示素子2604、着色層2605が設けられ表示領域を形成している。着色層2605はカラー表示を行う場合に必要であり、RGB方式の場合は、赤、緑、青の各色に対応した着色層が各画素に対応して設けられている。TFT基板2600と対向基板2601の外側には偏光板2606、偏光板2607、拡散板2613が配設されている。光源は冷陰極管2610と反射板2611により構成され、回路基板2612は、フレキシブル配線基板2609によりTFT基板2600の配線回路部2608と接続され、コントロール回路や電源回路などの外部回路が組みこまれている。また偏光板と、液晶層との間に位相差板を有した状態で積層してもよい。

#### [0090]

液晶表示モジュールには、TN(Twisted Nematic)モード、IPS(In-Plane‐Switching)モード、FFS(Fringe Field Switching)モード、MVA(Multi‐domain Vertical Alignment)モード、PVA(Patterned Vertical Alignment)、ASM(Axially Symmetric aligned Micro‐cell)モード、OCB(Optical Compensated Birefringence)モード、FLC(Ferroelectric Liuuid Crystal)などを用いることができる。

#### [0091]

以上の工程により、液晶表示パネルを作製することができる。水素を含有するインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜からなる透光性を有する導電膜は耐熱性を有しているため、配向膜を画素電極上に形成する際の加熱工程により発光装置の信頼性が損なわれず、信頼性の高い液晶表示パネルを作製することができる。

#### [0092]

本実施の形態は、他の実施の形態に記載した構成と適宜組み合わせて実施することが可能である。

#### [0093]

## (実施の形態5)

本実施の形態5では、導電性酸窒化物を用いた画素電極を有する発光装置について図9を用いて説明する。なお、図9(A)は、発光装置を示す上面図、図9(B)は図9(A)をA-A'で切断した断面図である。点線で示された401は駆動回路部(ソース側駆動回路)、402は画素部、403は駆動回路部(ゲート側駆動回路)である。また、404は封止基板、405はシール材であり、シール材405で囲まれた内側は、空間407になっている。

#### [0094]

なお、引き回し配線408はソース側駆動回路401及びゲート側駆動回路403に入力される信号を伝送するための配線であり、外部入力端子となるFPC(フレキシブルプリントサーキット)409からビデオ信号、クロック信号、スタート信号、リセット信号等を受け取る。なお、ここではFPCしか図示されていないが、このFPCにはプリント配線基盤(PWB)が取り付けられていても良い。本明細書における発光装置には、発光装置本体だけでなく、それにFPCもしくはPWBが取り付けられた状態をも含むものとする。

#### [0095]

次に、断面構造について図9(B)を用いて説明する。基板410上には駆動回路部及び複数の画素を有する画素部が形成されているが、ここでは、駆動回路部であるソース側駆動回路401と画素部402に複数形成された画素のうち一つの画素が示されている。

10

20

30

40

10

20

30

40

#### [0096]

なお、ソース側駆動回路401はnチャネル型TFT423とpチャネル型TFT424とを組み合わせたCMOS回路が形成される。また、駆動回路を形成するTFTは、種々のCMOS回路、PMOS回路もしくはNMOS回路で形成しても良い。また、本実施の形態5では、基板上に駆動回路を形成したドライバー一体型を示すが、必ずしもその必要はなく、基板上ではなく外部に形成することもできる。

#### [0097]

また、画素部402はスイッチング用TFT411と、電流制御用TFT412とそのドレインに電気的に接続された第1の電極413とを含む複数の画素により形成される。なお、第1の電極413の端部を覆って絶縁物414が形成されている。ここでは、ポジ型の感光性アクリル樹脂膜を用いることにより形成する。

#### [0098]

また、カバレッジを良好なものとするため、絶縁物414の上端部または下端部に曲率を有する曲面が形成されるようにする。例えば、絶縁物414の材料としてポジ型の感光性アクリルを用いた場合、絶縁物414の上端部のみに曲率半径(0.2μm~3μm)を有する曲面を持たせることが好ましい。また、絶縁物414として、感光性の光によってエッチャントに不溶解性となるネガ型、或いは光によってエッチャントに溶解性となるポジ型のいずれも使用することができる。

#### [0099]

発光素子の信頼性は素子内部の空間や絶縁物414などの構成物中に残留する水分、酸素、その他不純物の影響を著しく受ける。例えば、絶縁物414を高分子で形成する場合、発光素子の使用中に不純物が析出しないように高温で加熱処理して完全に硬化させる必要がある。また、発光物質を含む層416を成膜する前の基板に加熱処理を施し、不純物をできるだけ取り除く必要がある。

#### [0100]

このような理由から、第1の電極413には耐熱性が求められる。第1の電極413の耐熱性が乏しいと、例えば不純物を取り除くための加熱処理により結晶化が進み、表面凹凸が大きくなってしまう。第1の電極413の表面凹凸が大きいと、発光素子の短絡が起こり易くなり信頼性が低下してしまう。そこで、本実施の形態では、水素原子を含有したインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を用いて第1の電極413を形成する。

## [0101]

第1の電極413上には、発光物質を含む層416、および第2の電極417をそれぞれ 形成する。発光物質を含む層416は、蒸着マスクを用いた蒸着法により成膜できる。イ ンクジェット法、スピンコート法等の湿式法によっても発光物質を含む層416を成膜で きる。

#### [0102]

発光物質を含む層416には、通常、有機化合物を単層もしくは積層で用いるが、本発明の一態様においては、有機化合物からなる膜の一部に無機化合物を用いる構成も含めることとする。また、第1の電極413から発光物質を含む層416へホールを注入し易くするために、第1の電極413と発光物質を含む層416の間にホール注入層を設けてもよい。

#### [0103]

さらに、発光物質を含む層 4 1 6 上に形成される第 2 の電極 4 1 7 に用いる材料としては、仕事関数の小さい材料(A 1、A g、L i、C a、またはこれらの合金や化合物、M g A g、M g I n、A l L i、C a F 2、窒化カルシウム、またはフッ化カルシウム)を用いることが好ましい。なお、発光物質を含む層 4 1 6 で生じた光が陰極として機能する第 2 の電極 4 1 7 を透過させる場合には、第 2 の電極 4 1 7 として、膜厚を薄くした金属薄膜と、透明導電膜(I T O (酸化インジウム酸化スズ合金)、酸化インジウム酸化亜鉛合金(I n 2 O 3 Z n O)、酸化亜鉛(Z n O)等)との積層を用いるのが良い。

## [0104]

さらにシール材 4 0 5 で封止基板 4 0 4 を基板 4 1 0 と貼り合わせることにより、基板 4 1 0、封止基板 4 0 4、およびシール材 4 0 5 で囲まれた空間 4 0 7 に発光素子 4 1 8 が備えられた構造になっている。なお、空間 4 0 7 には、不活性気体(窒素やアルゴン等)が充填される場合の他、シール材 4 0 5 で充填される構成も含むものとする。

[0105]

なお、シール材405にはエポキシ系樹脂を用いるのが好ましい。また、これらの材料はできるだけ水分や酸素を透過しない材料であることが望ましい。また、封止基板404に用いる材料としてガラス基板や石英基板の他、FRP(Fiberglass-Reinforced Plastics)、PVF(ポリビニルフロライド)、ポリエステルまたはアクリル樹脂等からなるプラスチック基板を用いることができる。

[0106]

本発明の一態様の導電性酸窒化物を画素電極に用いた発光装置は、耐熱性に優れた第1の電極413を有しているため、発光物質を含む層416の成膜前に十分に基板を加熱処理できる。その結果、発光素子内部に残留する水分、酸素、その他不純物が少なくなり、信頼性の優れた発光装置を得ることができる。

[0107]

以上では、トランジスタによって発光素子の駆動を制御するアクティブマトリクス型の発光装置について説明したが、この他、パッシブマトリクス型の発光装置であってもよい。図10には本発明の一態様を適用して作製したパッシブマトリクス型の発光装置を示す。なお、図10(A)は、パッシブマトリクス型の発光装置を示す斜視図、図10(B)は図10(A)をX-Yで切断した断面図である。図10において、基板951上には、水素原子を含有したインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を用いて電極952が形成され、発光物質を含む層955を介してそのうえに電極956が設けられている。電極952の端部は絶縁層953で覆われている。そして、絶縁層953上には隔壁層954が設けられている。

[0108]

隔壁層954の側壁は、基板面に近くなるに伴って、一方の側壁と他方の側壁との間隔が狭くなっていくような傾斜を有する。つまり、隔壁層954の短辺方向の断面は、台形状であり、底辺(絶縁層953の面方向と同様の方向を向き、絶縁層953と接する辺)の方が上辺(絶縁層953の面方向と同様の方向を向き、絶縁層953と接しない辺)よりも短い。このように、隔壁層954を設けることで、静電気等に起因した発光素子の不良を防ぐことが出来る。

[0109]

パッシブマトリクス型の発光装置においても、素子内部に残留する水分、酸素、その他不 純物は装置の信頼性に著しい影響を与える。それゆえ、隔壁層の形成後および、発光物質 を含む層の成膜前の基板の加熱処理は重要であり、電極 9 5 2 には耐熱性が求められる。

[0110]

本発明の一態様の導電性酸窒化物を画素電極に用いたパッシブマトリクス型の発光装置は、耐熱性に優れた電極 9 5 2 を有しているため、発光物質を含む層 9 5 5 の成膜前に十分に基板を加熱処理できる。その結果、発光素子内部に残留する水分、酸素、その他不純物が少なくなり、信頼性の優れた発光装置を得ることができる。

【実施例1】

[0111]

本実施例では、実施の形態1と同じ方法で作製した導電性酸窒化物膜について説明する。

[ 0 1 1 2 ]

本実施例では厚み 0.7mmの無アルカリガラス(コーニング社製: EAGLE2000)を基板に用いた。次に、酸化インジウム、酸化ガリウム、及び酸化亜鉛を焼結した直径 1.2 インチのターゲット(組成として、 $In_2O_3$ :  $Ga_2O_3$ : ZnO=1: 1:1:1)を用い、基板とターゲットの間との距離を 6.0mmとして、スパッタリング法によりインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む酸窒化物膜を基板上に成膜した。スパッタリング法の条

10

20

30

40

件は、圧力 0.4Pa、直流(DC)電源 0.5kWとし、種々の濃度でアルゴンガスと窒素を混合した雰囲気中で成膜した。なお、インジウム、ガリウム及び亜鉛を含む酸窒化物膜の膜厚は 5.0~1.00nmとした。

#### [0113]

次に、基板を成膜室から搬出して大気にさらした後に、炉中で350、窒素雰囲気下、1時間加熱処理した。なお、加熱処理の有無にかかわらず、インジウム、ガリウム及び亜鉛を含む酸窒化物は可視光を透過し、表示素子を作製できる透明性を有していた。

#### [0114]

基板上に50nmの厚みで成膜したインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む酸窒化物膜の加熱処理前後の導電率を四探針法で測定した。測定した導電率を成膜雰囲気と共に表1に示す。

10

#### [0115]

### 【表1】

試料	成膜雰囲気			加熱処理前	加熱処理後
番号	Ar	$N_2$	N₂濃度	導電率	導電率
	(sccm)	(sccm)	%	(S∕cm)	(S∕cm)
1	40	0	0.0%	$2 \times 10^{-2}$	4.8
2	35	5	12.5%	< 10 <sup>-2</sup>	113.2
3	30	10	25.0%	< 10 <sup>-2</sup>	103.0
4	20	20	50.0%	< 10 <sup>-2</sup>	61.4
5	10	30	75.0%	< 10 <sup>-2</sup>	29.2
6	0	40	100.0%	< 10 <sup>-2</sup>	12.3

20

#### [0116]

表1に示す通り、窒素を含む雰囲気で成膜したインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸 窒化物膜に加熱処理して水素原子を拡散すると導電率が高まり、導電性酸窒化物膜が形成 できる。

#### [0117]

水素原子を含有したインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜の導電率は、成膜雰囲気の窒素濃度に依存する。図1に成膜雰囲気中の窒素ガスの濃度に対し導電率をプロットした結果を示す。図1のグラフから、成膜雰囲気に窒素を添加すると導電率を急激に高められること、さらに成膜雰囲気に添加する窒素の濃度を高めると、次第に導電率が低下することがわかる。

30

#### [0118]

次に、X線回折(XRD:X-ray diffraction)法を用いて、導電性酸窒化物膜を測定した。表1に記載した条件で成膜し、加熱処理しない試料と、成膜後350 もしくは700 で加熱処理した試料について測定した。なお、試料の厚みは400nmである。

#### [0119]

試料のX線回折図形を加熱熱処理条件毎に図2(a)乃至図2(c)に示す。なお、グラフの縦軸に回折強度の任意単位を用いている。また、各試料の回折図形の比較を容易にするために、グラフは等間隔に並べてある。

40

#### [0120]

まず、図 2 (a)に成膜後に加熱処理していない試料の X線回折図形を示す。グラフは縦軸を回折強度の任意単位とした。また、それぞれの試料の回折図形と共に、成膜雰囲気に添加した窒素ガスの濃度を記した。図 2 (a)に示したどの試料の回折図形においても特徴的な回折ピークが認められないことから、当該試料はアモルファス構造を有していると判断できる。

#### [0121]

次に、350 で1時間の加熱処理を施した試料のX線回折図形を図2(b)に示す。図2(b)のどの試料の回折図形においても特徴的な回折ピークが認められないことから、

10

20

30

40

50

成膜雰囲気に関わらず当該試料はアモルファス構造を有していると判断できる。

#### [0122]

また、700 で 1 時間の加熱処理を施した試料の X 線回折図形を図 2 ( c )に示す。加熱処理をおこなった試料のうち、窒素を含まない雰囲気で成膜した試料のみ、加熱処理によって  $InGaZnO_4$  に由来する回折信号が観測された。しかし、窒素を含む雰囲気で成膜した試料では特徴的な回折ピークが認められなかった。この結果から、窒素を含む雰囲気で成膜された試料はアモルファス構造を有していると判断できる。

#### [0123]

次に、インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜の加熱処理前後の二次イオン質量分析(SIMS:Secondary Ion Mass Spectrometry)の測定結果を、図3乃至図5に示す。なお、インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜は、3つの異なる窒素濃度(窒素なし、窒素12.5%、窒素100%)の雰囲気で成膜した。また、加熱処理は窒素雰囲気下において、350 、1時間おこなった。なお、試料の厚みは100nmである。

#### [0124]

図 3 乃至図 5 のグラフの横軸はインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜の表面からの深さに相当し、表面を深さ 0 n mとし、基板に向かう方向を正の値とした。また、グラフの縦軸は、酸素、ガリウム、インジウム亜鉛については a t o m i c % に換算してプロットし、アルゴン(Ar)、窒素(N)、水素(H)については、二次イオン強度をプロットしている。

#### [ 0 1 2 5 ]

なお、図3(a)および図3(b)にプロットした水素原子の二次イオン強度を濃度に換算した結果を図11(a)および図11(b)に、図4(a)および図4(b)にプロットした水素原子の二次イオン強度を濃度に換算した結果を図12(a)および図12(b)に、図5(a)および図5(b)にプロットした水素原子の二次イオン強度を濃度に換算した結果を図13(a)および図13(b)に示す。

#### [ 0 1 2 6 ]

比較例として、図3(a)および図3(b)に窒素を含まない雰囲気で成膜したインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸化物膜を、二次イオン質量分析した結果を示す。図3(a)は加熱処理を施していない当該酸化物膜の二次イオン質量分析結果であり、図3(b)は加熱処理を施した当該酸化物膜の二次イオン質量分析結果である。このように、表面から20nm以上深い領域では加熱処理の有無にかかわらず水素原子は10²~10³カウント/秒で観測された。このことから、加熱処理よる組成の変化は少ないと言える。なお、図11(a)および図11(b)から、インジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸化物膜中に水素原子が10²0atoms/cm³程度存在することが分かる。

#### [ 0 1 2 7 ]

図4(a)および図4(b)に、窒素を12.5%含む雰囲気で成膜したインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を二次イオン質量分析した結果を示す。図4(a)は加熱処理を施していない当該酸窒化物膜の二次イオン質量分析結果であり、図4(b)は加熱処理を施した当該酸窒化物膜の二次イオン質量分析結果である。このように、表面から20nm以上深い領域において、加熱処理のない試料では水素原子が10 $^2$ ~10 $^3$ カウント/秒で観測された。しかし、加熱処理した試料では水素原子が10 $^3$ ~10 $^4$ カウント/秒も観測された。なお、図12(b)から、加熱処理後のインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜中に水素原子が10 $^2$ 1atoms/cm $^3$ 程度存在することが分かる。

## [0128]

図 5 ( a )および図 5 ( b )に、窒素のみを含む雰囲気で成膜したインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を二次イオン質量分析した結果を示す。このように、表面から 2 0 n m 以上深い領域において、加熱処理のない試料では水素原子が 1 0  $^2$  ~ 1 0  $^3$  カウント / 秒で観測された。しかし、加熱処理した試料では、水素原子が 1 0  $^3$  ~ 1 0  $^4$  カ

10

20

30

ウント / 秒も観測された。なお、図 1 3 ( b ) から、加熱処理後のインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜中に水素原子が 1 0  $^2$   $^0$  ~ 1 0  $^2$   $^1$  a t o m s / c m  $^3$  程度存在することが分かる。

#### [0129]

なお、水素原子はインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜の表面だけでなく、無アルカリガラスとの界面付近でも高い頻度で観測されている。これは、加熱処理により水素原子がインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む酸窒化物膜の大気と接する表面からだけでなく、ガラス基板と接する界面からも、酸窒化物膜の内部へ拡散していることを示唆している。

#### [0130]

次に、電子線マイクロアナライザー(EPMA:Electron Probe X-ray MicroAnalyzer)を用いて、窒素濃度が異なる雰囲気で成膜したインジウム、ガリウム、及び亜鉛を含む酸窒化物膜を分析した結果を図6に示す。具体的には、窒素を含まない雰囲気と、窒素を12.5体積%含む雰囲気と、窒素を100体積%含む雰囲気で成膜した3条件の試料について、それぞれ加熱処理のない条件と窒素雰囲気中で350 一時間の加熱処理を施した条件、あわせて計6つの異なる条件で作製した試料を電子線マイクロアナライザーで分析した。なお、試料の厚みは1μmである。

## [0131]

加熱処理の有無に注目すると、電子線マイクロアナライザーで分析する限り、加熱処理にともなう組成の変化は認められない。一方、成膜雰囲気の窒素濃度に注目すると、窒素濃度が高まるにつれて、組成に占める酸素の組成比が減り、窒素の組成比が高まる。しかし、金属元素であるインジウム、ガリウム、及び亜鉛の組成比にはほとんど変化が認められない。

#### 【実施例2】

#### [0132]

本実施例では、実施の形態 1 と同じ方法で作製した導電性酸窒化物膜について説明する。 特に、加熱処理温度と特性の関係について説明する。

#### [0133]

本実施例では厚み 0.7mmの無アルカリガラス(コーニング社製: EAGLE2000)を基板に用いた。また、酸化インジウム、酸化ガリウム、及び酸化亜鉛を焼結した直径 1.2 インチのターゲット(組成として、 $In_2O_3$ :  $Ga_2O_3$ : ZnO=1: 1:1:1)を用い、基板とターゲットの間との距離を 6.0mmとして、スパッタリング法によりインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む膜を基板上に成膜した。スパッタリング法の条件は、圧力 0.4Pa、直流(DC)電源 0.5kwとし、成膜室に導入するアルゴンガスと窒素の混合比を変えて異なる雰囲気下で成膜した。

#### [0134]

なお、具体的なアルゴンガスと窒素の混合比として、アルゴンガスのみ( $N_2$  / ( A r +  $N_2$  ) = 0 % ) と、窒素 1 2 . 5 % (  $N_2$  / ( A r +  $N_2$  ) = 1 2 . 5 % ) と、窒素 1 0 0 % (  $N_2$  / ( A r +  $N_2$  ) = 1 0 0 % ) の 3 つの異なる条件で、 3 つの異なる試料を作製した。

## [0135]

はじめに、加熱に伴う結晶化現象について説明する。本発明の一態様の透光性を有する導電膜は、スパッタリングに用いるガスに添加する窒素の濃度を調整して、結晶化を抑制できる。以下に詳細に説明する。

## [0136]

インジウム、ガリウム及び亜鉛を含む膜を成膜した基板を成膜室から搬出して大気にさらした後に、窒素雰囲気下、1時間、異なる温度で加熱処理する。なお、本実施例では、350 と、700 と、800 と、900 と、1000 の5つの異なる温度で加熱処理した結果を例示する。

## [0137]

50

試料の結晶化現象はX線回折(XRD:X-ray diffraction)法を用いて観測した。なお、試料の厚みは400nmである。

#### [0138]

成膜条件毎に試料の X 線回折図形を、図14(a)乃至図14(c)に示す。スパッタリングガスとして、アルゴンガスのみを用いて作製した試料の測定結果を図14(a)に、窒素を12.5%含むガスを用いて作製した試料の測定結果を図14(b)に、窒素のみを用いて作製した試料の測定結果を図14(c)に示す。なお、グラフの縦軸に回折強度の任意単位を用いている。また、各試料の回折図形の比較を容易にするために、グラフは等間隔に並べてある。

### [0139]

アルゴンガスのみを用いて作製した試料は、700 を越える加熱処理により、回折ピークが強く観測される(図14(a)参照)。また、窒素を12.5%含むガスを用いて作製した試料についても、700 を越える加熱処理により、回折ピークが観測される(図14(b)参照)。しかし、アルゴンガスのみを用いて作製した試料に比べて、窒素を12.5%含むガスを用いて作製した試料の回折ピークは弱い。そして、窒素のみを用いて作製した試料は、700 を越える加熱処理を施しても、回折信号はわずかに観測されるだけである(図14(c)参照)。

## [0140]

以上の回折信号は結晶化に起因するものであるから、スパッタリングに用いるガスに窒素を添加すると、インジウム、ガリウム及び亜鉛を含む膜の結晶化を抑制できることが判る。このように、窒素を添加したガスを用いて成膜する本発明の一態様の可視光を透過する 導電膜は、加熱処理しても結晶化し難い。

#### [0141]

次に、加熱処理に伴う導電率の変化について説明する。本発明の一態様の透光性を有する導電膜は、加熱処理によって導電率を高めることができる。以下に詳細に説明する。

#### [0142]

ここでは、窒素を12.5%含むガスを用いてスパッタリング法によりインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む膜を作製した基板を成膜室から搬出して大気にさらした後に、窒素雰囲気下、1時間、異なる温度で加熱処理した加熱処理した。なお、ここでは、200 と、250 と、300 と、320 と、350 と、450 の6つの異なる温度で加熱処理した。

## [0143]

ホール効果測定器を用いて試料の、導電率、移動度及びキャリア濃度を測定した。結果を図15(a)及び図15(b)に示す。なお、試料の厚みは50nmである。

## [0144]

本発明の一態様の透光性を有する導電膜の導電率は、加熱温度に依存して変化する(図 1 5 (a)参照)。特に、300~350 近傍の温度で加熱処理することで、高い導電率を有する導電膜を提供できる。なお、導電膜の移動度とキャリア濃度は共に、300~350 近傍の温度で加熱処理することで、特に高い値を示す(図 15 (b)参照)。

### [0145]

次に、加熱処理に伴う組成の変化について説明する。本発明の一態様の透光性を有する導電膜は、加熱処理により導電膜中に拡散する水素原子の量を増加できる。以下に詳細に説明する。

## [0146]

ここでは、窒素を12.5%含むガスを用いたスパッタリング法でインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む酸窒化物膜を基板上に成膜し、当該基板を成膜室から搬出して大気にさらした後に、異なる温度で窒素雰囲気下、1時間加熱処理した。なお、ここでは、250と、300 と、450 の3つの異なる温度で加熱処理した試料を比較する。

#### [0147]

水素原子と窒素原子に注目した二次イオン質量分析(SIMS:Secondary I

10

20

30

40

on Mass Spectrometry)の測定結果を、図16(a)及び図16(b)に示す。なお、試料の厚みはおよそ100nmである。

#### [0148]

本発明の一態様の透光性を有する導電膜に含まれる水素は加熱温度に依存して変化する(図16(a)参照)。導電膜の表面から深さ50nm近傍に含まれる水素原子の濃度に注目すると、250 で加熱処理した試料に比べ300 で加熱処理した試料の方が水素原子の濃度が高く、300 で加熱処理した試料に比べ450 で加熱処理した試料の方が水素原子の濃度が高い。この結果は、加熱処理が導電膜中の水素原子の拡散を促進していることを示している。

#### [0149]

一方、導電膜中の窒素原子は加熱処理温度を変えても、一定の分布を維持し、加熱処理が拡散を促進する現象は認められない。図16(b)参照)。

#### 【実施例3】

## [0150]

本実施例では、実施の形態 1 と同じ方法で作製した導電性酸窒化物膜について説明する。 特に、スパッタリング法による成膜時に成膜室に導入するガスの組成と、特性の関係について説明する。

#### [0151]

本実施例では厚み 0.7mmの無アルカリガラス(コーニング社製: EAGLE2000)を基板に用いた。また、酸化インジウム、酸化ガリウム、及び酸化亜鉛を焼結した直径 1.2 インチのターゲット(組成として、 $In_2O_3$ :  $Ga_2O_3$ : ZnO=1: 1:1:1)を用い、基板とターゲットの間との距離を 6.0mmとして、スパッタリング法によりインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む酸窒化物膜を基板上に成膜した。スパッタリング法の条件は、圧力 0.4Pa、直流(DC)電源 0.5kWとし、アルゴンガス流量と窒素流量を変えて混合比の異なる雰囲気下で成膜した。

#### [0152]

はじめに、成膜時に成膜室に導入するガスの組成が導電率に及ぼす効果について説明する。本発明の一態様の透光性を有する導電膜の導電率は、スパッタリングに用いるガスに添加する窒素の量を調整することにより制御できる。以下に詳細に説明する。

### [ 0 1 5 3 ]

アルゴンガスと窒素の混合比を変えて、10種類の異なる雰囲気下で成膜して試料を作製した。導電率の測定結果を図17に示す。なお、試料の厚みは50nmである。

#### [0154]

成膜時に成膜室に導入する成膜ガスに含まれる窒素濃度に対し、加熱処理を施していないインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む膜の導電率を図17に黒丸でプロットした。また、成膜ガス中の窒素濃度に対し、その条件で得たインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む膜を350、1時間、窒素ガス中で加熱処理した後の導電率を図17に白丸でプロットした。なお、0.01S/cm未満の導電率を有する試料は2端子法を用いて測定し、0.01S/cm以上の導電率を有する試料は4探針法をもちいて測定した。

#### [0155]

成膜室に導入するガスに添加する窒素の濃度を高めると、加熱処理を施していないインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む膜の導電率は低下する。しかし、加熱処理を施すと、すべての試料の導電率が高まる。特に、アルゴンガスに窒素を  $1\ 2\ .\ 5\ \%$  ( $N_2$  / ( $A\ r\ +\ N_2$ ) =  $1\ 2\ .\ 5\ \%$ ) 程度添加して成膜した膜に加熱処理を施すことにより、高い導電率を有する導電膜を作製できる。

## [0156]

次に、成膜室に導入するガスに添加する窒素の濃度が、インジウム、ガリウム及び亜鉛を含む膜中のキャリアの活性化エネルギーに及ぼす効果について説明する。本発明の一態様の透光性を有する導電膜は、成膜室に導入するガスに添加する窒素の濃度により、キャリアの活性化エネルギーを変えることができる。以下に詳細に説明する。

10

20

30

40

#### [0157]

インジウム、ガリウム及び亜鉛を含む膜をアルゴンガス流量と窒素流量を変えて濃度の異なる雰囲気下で成膜し、複数の異なる試料を作製する。350 、1時間、窒素ガス中で加熱処理した後、測定温度を変えてそれぞれの試料の導電率を測定した。

#### [0158]

なお、具体的なアルゴンガスと窒素の混合比として、アルゴンガスのみ( $N_2$  / ( $Ar+N_2$ ) = 0%)と、窒素 1 2 . 5% ( $N_2$  / ( $Ar+N_2$ ) = 1 2 . 5%)と、窒素 2 5% ( $N_2$  / ( $Ar+N_2$ ) = 2 5%)と、窒素 5 0% ( $N_2$  / ( $Ar+N_2$ ) = 5 0%)と、窒素 7 5% ( $N_2$  / ( $Ar+N_2$ ) = 7 5%)と、窒素 1 0 0% ( $N_2$  / ( $Ar+N_2$ ) = 7 5%)と、窒素 1 0 0% ( $N_2$  / ( $Ar+N_2$ ) = 1 0 0%)の 6 つの異なる条件で、 6 つの異なる試料を作製した。また、導電率は、室温から 1 5 0 までの 6 乃至 7 つの異なる条件(約 2 5 、 5 0 、 7 0 、 9 0 、 1 1 0 、 1 3 0 、 1 5 0 )の条件で測定した。

#### [0159]

導電率を測定した温度を絶対温度(K)に換算し、その逆数に対し、導電率の自然対数を プロットした(図18(a)参照)。次いで、それぞれの試料のプロットを直線に近似し 、傾きから活性化エネルギーを求めた。成膜室に導入するガスに添加した窒素の濃度に対 し、求めた活性化エネルギーをプロットした(図18(b)参照)。

#### [0160]

本発明の一態様の透光性を有する導電膜中のキャリアの活性化エネルギーは、成膜室に導入するガスに添加する窒素の濃度を用いて制御できる。特に、成膜室に導入するガスに12.5%程度の窒素を添加することにより、インジウム、ガリウム及び亜鉛を含む酸窒化物膜中のキャリアの活性化エネルギーが負の値を示し、高い導電性が発現する。なお、キャリアの活性化エネルギーが負の値であることは、縮退半導体であることを意味する。

#### 【実施例4】

#### [0161]

本実施例では、実施の形態 1 と同じ方法で作製した導電性酸窒化物膜について説明する。 特に、可視光に対する透過率について説明する。

#### [0162]

本実施例では厚み1.1mmの石英ガラスを基板に用いた。また、酸化インジウム、酸化ガリウム、及び酸化亜鉛を焼結した直径12インチのターゲット(組成として、 $In_2O$ 3: $Ga_2O_3$ :ZnO=1:1:1)を用い、基板とターゲットの間との距離を60mmとして、スパッタリング法によりインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む酸窒化物膜を基板上に成膜した。スパッタリング法の条件は、圧力0.4Pa、直流(DC)電源0.5kwとし、アルゴンガス流量と窒素流量を変えて濃度の異なる雰囲気下で成膜した。また、インジウム、ガリウム及び亜鉛を含む酸窒化物膜上にスパッタリング法を用いて酸化珪素膜を100nm成膜した。

## [0163]

なお、具体的なアルゴンガス流量と窒素流量の混合比として、アルゴンガスのみ(N  $_2$  / (Ar+N  $_2$ ) = 0 %)と、窒素 1 2 . 5 % (N  $_2$  / (Ar+N  $_2$ ) = 1 2 . 5 %) の 2 つの異なる条件で成膜して試料を作製した。また、試料の厚みは 1 0 0 n m である。

## [0164]

作製した試料の透過率を図19(a)乃至図19(c)に示す。成膜後、加熱処理を施していないインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む膜の透過率を図19(a)に示す。二つの試料とも、450nm近傍から短波長の領域で、透過率が緩やかに低下している。また、成膜室に導入するガスに12.5%の窒素を添加すると、400nmから長波長の領域で透過率が若干改善する。

#### [0165]

成膜後に350、1時間、窒素中で加熱処理したインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む膜の透過率を図19(b)に示す。成膜室に導入するガスに窒素ガスを添加しない試料に比べ、12.5%の窒素を添加して成膜した試料は波長400nm近傍で透過率が改善す

10

20

30

40

る。なお、成膜室に窒素を導入しないインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む膜の場合、試料を350、1時間、大気中で加熱処理すると、300nmから長波長の領域で透過率が改善する(図19(c)参照)。

#### [0166]

なお図17に示す通りインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む膜を、窒素中、350、1時間加熱処理すると、高い導電率を示すが、インジウム、ガリウム及び亜鉛を含む膜を大気中、350、1時間加熱処理しても、導電率が向上する。(図20参照)。

#### 【実施例5】

### [0167]

本実施例では、実施の形態 1 と同じ方法で作製した導電性酸窒化物膜について説明する。 特に、金属元素が有する化学結合について説明する。

#### [0168]

本実施例では厚み 0.7mmの無アルカリガラス(コーニング社製: EAGLE2000)を基板に用いた。次に、酸化インジウム、酸化ガリウム、及び酸化亜鉛を焼結した直径 1.2 インチのターゲット(組成として、 $In_2O_3:Ga_2O_3:ZnO=1:1:1:1)$  を用い、基板とターゲットの間との距離を 6.0mmとして、スパッタリング法によりインジウム、ガリウム及び亜鉛を含む酸窒化物膜を基板上に成膜した。スパッタリング法の条件は、圧力 0.4Pa、直流(DC)電源 0.5kWとし、アルゴンガス流量と窒素流量を変えて濃度の異なる雰囲気下で成膜した。

#### [0169]

なお、具体的なアルゴンガス流量と窒素流量の混合比として、アルゴンガスのみ( $N_2$ /(Ar+ $N_2$ ) = 0%)と、窒素 1 2 . 5%( $N_2$ /(Ar+ $N_2$ ) = 1 2 . 5%)と、窒素 1 0 0%( $N_2$ /(Ar+ $N_2$ ) = 1 0 0%)の3つの異なる条件で成膜して試料を作製した。また、試料の厚みは 1 0 0 n m である。

#### [0170]

本発明の一態様の透光性を有する導電膜の作製方法において、成膜室に導入するガスに窒素を添加して、インジウム、ガリウム及び亜鉛と窒素を反応させながら成膜する。本実施例では膜中のインジウム、ガリウム及び亜鉛が有する化学結合を、X線光電子分光分析(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)を用いて調べた結果を示す。本発明の一態様の透光性を有する導電膜の作製方法を用いれば、膜に含まれるインジウムに窒素を結合させることができる。以下に詳細に説明する。

## [0171]

試料に含まれるインジウムの 3 d 軌道に注目した X P S スペクトルを図 2 1 ( a ) 乃至図 2 1 ( c ) に示す。加熱処理していない試料のスペクトルを図 2 1 ( a ) に、窒素中、 3 5 0 、 1 時間加熱処理した試料のスペクトルを図 2 1 ( b ) に、大気中、 3 5 0 、 1 時間加熱処理した試料のスペクトルを図 2 1 ( c ) に示す。主たるスペクトルは 1 n 2 0 3 等に帰属することができる。また、加熱処理にかかわらず、成膜ガスに添加する窒素の濃度が高くなると、スペクトルの幅が低エネルギー側に膨らむ。 1 n 0 x 、および 1 n x に由来するピークは、主たるピークの低エネルギー側に現れ、 1 n に由来するピークは、さらにその低エネルギー側に現れることから、低エネルギー側に膨らんだスペクトルは、インジウムと窒素の結合が生成していることを示唆している。

#### [0172]

試料に含まれるガリウムの2p軌道に注目したXPSスペクトルを図22に示す。また、 試料に含まれる亜鉛の2p軌道に注目したXPSスペクトルを図23に示す。どちらのス ペクトルも、加熱処理の有無や、成膜室に導入するガスに添加する窒素の量から、ほとん ど影響を受けない。

#### 【符号の説明】

### [0173]

4 0 1 ソース側駆動回路

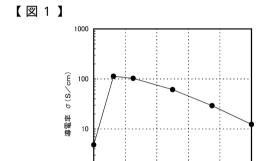
402 画素部

20

10

30

```
4 0 3
       ゲート側駆動回路
4 0 4
       封止基板
4 0 5
       シール材
4 0 7
       空間
4 0 8
       配線
4 0 9
        FPC
4 1 0
       基板
4 1 1
        スイッチング用TFT
4 1 2
       電流制御用TFT
                                                                   10
4 1 3
       電極
4 1 4
       絶縁物
4 1 6
       層
4 1 7
       電極
4 1 8
       発光素子
4 2 3
        nチャネル型TFT
4 2 4
        pチャネル型TFT
9 5 1
       基板
9 5 2
       雷極
9 5 3
       絶縁層
                                                                   20
9 5 4
       隔壁層
9 5 5
       層
9 5 6
       電極
2 6 0 0
         TFT基板
2601
         対向基板
2 6 0 2
         シール材
2 6 0 3
         画素部
2 6 0 4
         表示素子
2 6 0 5
         着色層
2 6 0 6
         偏光板
                                                                   30
2 6 0 7
         偏光板
2 6 0 8
         配線回路部
2 6 0 9
         フレキシブル配線基板
2 6 1 0
         冷陰極管
2 6 1 1
         反射板
2 6 1 2
         回路基板
2 6 1 3
         拡散板
4 0 0 1
         基板
4 0 0 2
         画素部
4 0 0 3
         信号線駆動回路
                                                                   40
4 0 0 4
         走查線駆動回路
4 0 0 5
         シール材
4 0 0 6
         基板
4 0 0 8
         液晶層
4 0 1 0
         薄膜トランジスタ
4 0 1 1
         薄膜トランジスタ
4 0 1 3
         液晶素子
4 0 1 5
         接続端子電極
4 0 1 6
         端子電極
4 0 1 8
         FPC
                                                                   50
4 0 1 9
         異方性導電膜
```

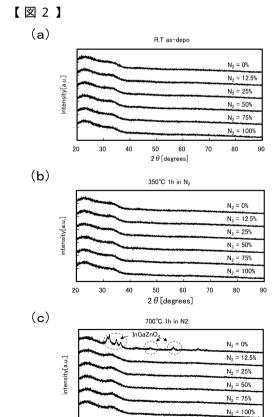


20%

0%

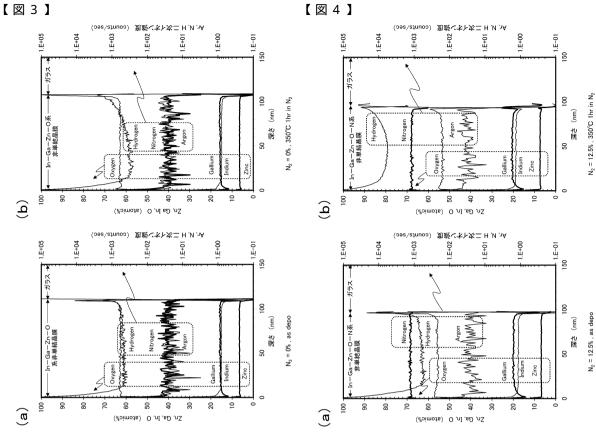
40% 60% 成膜雰囲気のN<sub>2</sub>濃度

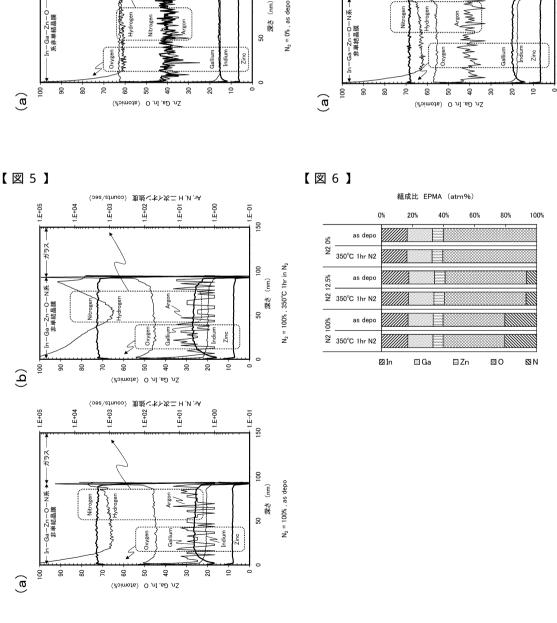
100%



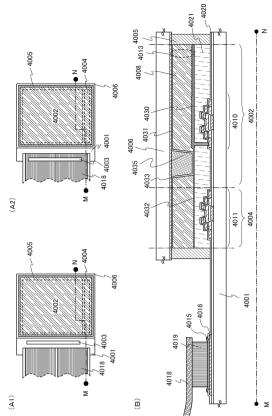
50 60 2 θ [degrees] 70 80

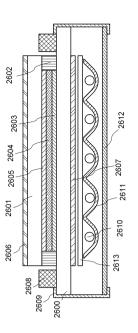
20 30 40



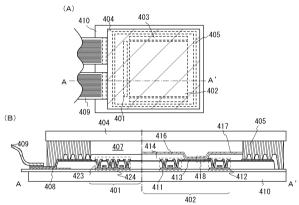


【図7】 【図8】

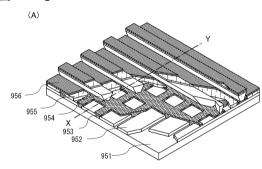


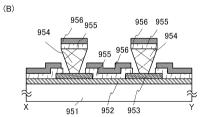


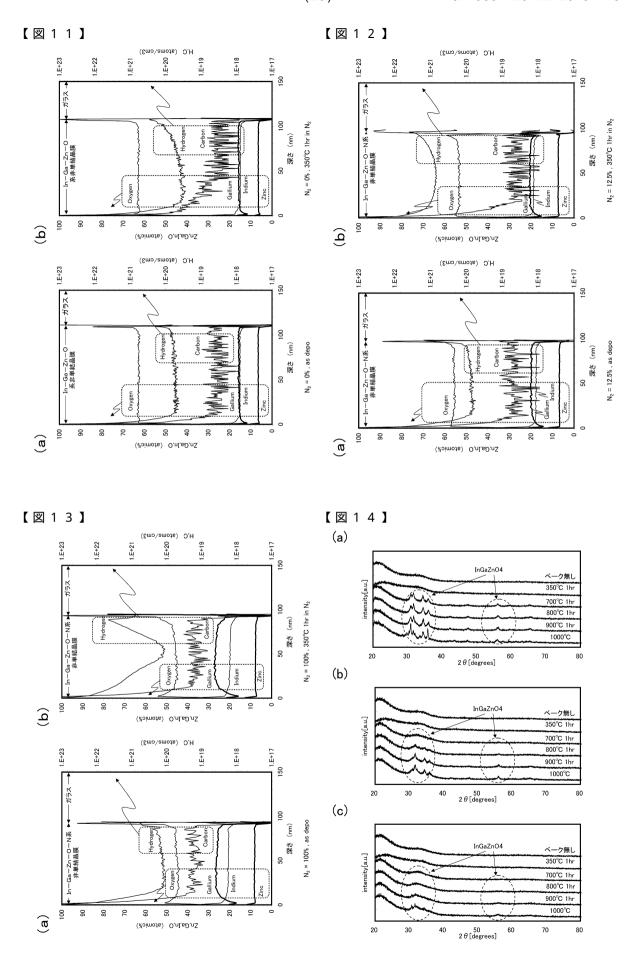
【図9】



【図10】

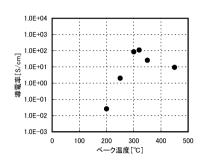




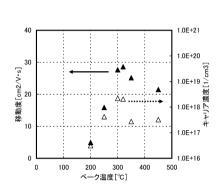


## 【図15】

(a)

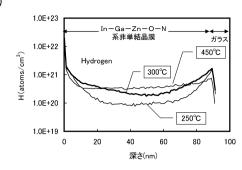


# (p)

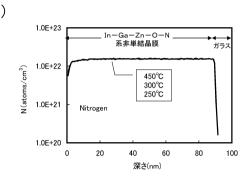


## 【図16】

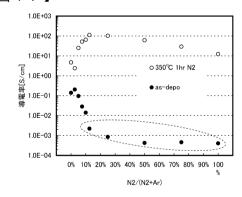
(a)



(b)

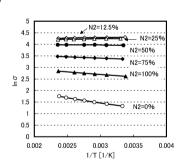


## 【図17】

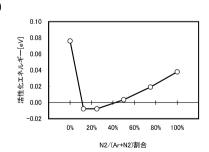


【図18】

(a)

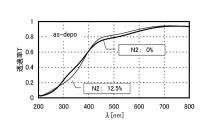




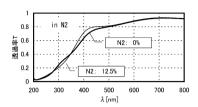


## 【図19】

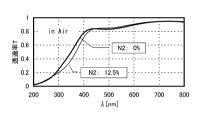




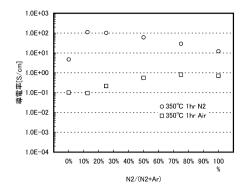
## (b)



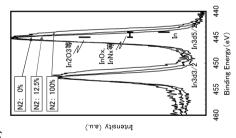
## (c)



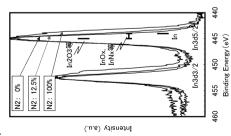
## 【図20】



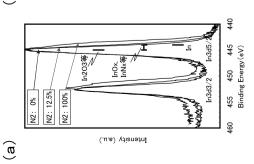
## 【図21】



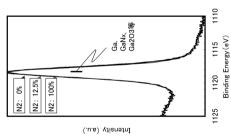
<u>်</u>



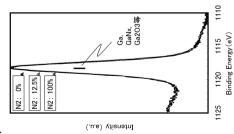
**(p**)



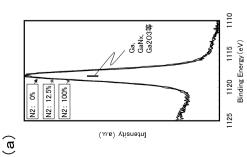
【図22】



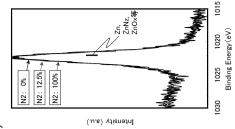
<u>ပ</u>



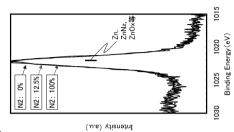
**9** 



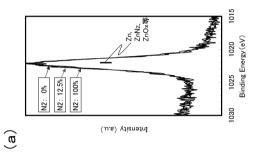
# 【図23】











### フロントページの続き

## (72)発明者 肥塚 純一

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

## 審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献 特開2006-165529(JP,A)

特開2008-050654(JP,A)

特開2008-176262(JP,A)

特開平08-245220(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.CI., DB名)

C 2 3 C 1 4 / 0 0 - 1 4 / 5 8

G02F 1/1343

H01L 21/28-21/285

H01B 1/08,5/14,13/00

JSTPlus(JDreamIII)