

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5081960号  
(P5081960)

(45) 発行日 平成24年11月28日(2012.11.28)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>C04B 35/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C04B 35/00	J
<b>C04B 35/453</b>	<b>(2006.01)</b>	C04B 35/00	P
<b>C23C 14/34</b>	<b>(2006.01)</b>	C23C 14/34	A
<b>H01L 21/363</b>	<b>(2006.01)</b>	H01L 21/363	
<b>H01L 29/786</b>	<b>(2006.01)</b>	H01L 29/78	618B

請求項の数 7 (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願2010-194469 (P2010-194469)

(22) 出願日

平成22年8月31日(2010.8.31)

(65) 公開番号

特開2012-54336 (P2012-54336A)

(43) 公開日

平成24年3月15日(2012.3.15)

審査請求日

平成24年7月4日(2012.7.4)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 502362758

J X 日鉄日石金属株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番3号

(74) 代理人 110000523

アクシス国際特許業務法人

(72) 発明者 高見 英生

茨城県北茨城市華川町白場187番地4 J

X日鉄日石金属株式会社磯原工場内

(72) 発明者 長田 幸三

茨城県北茨城市華川町白場187番地4 J

X日鉄日石金属株式会社磯原工場内

審査官 相田 悟

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】酸化物焼結体及び酸化物半導体薄膜

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

3価のインジウムイオン( $In^{3+}$ )と、3価の鉄イオン( $Fe^{3+}$ )と、2価のXイオン( $X^{2+}$ )（但し、XはCu、Zn、及びFeから選択される1種以上の元素を表す。）と、酸素イオン( $O^{2-}$ )とからなる酸化物焼結体であって、3価のインジウムイオン( $In^{3+}$ )、3価の鉄イオン( $Fe^{3+}$ )、及び2価のXイオン( $X^{2+}$ )の原子数比がそれぞれ、  
 $0.2 (In^{3+}) / \{ (In^{3+}) + (Fe^{3+}) + (X^{2+}) \} = 0.8, 0.1 (Fe^{3+}) / \{ (In^{3+}) + (Fe^{3+}) + (X^{2+}) \} = 0.5$ 、及び $0.1 (X^{2+}) / \{ (In^{3+}) + (Fe^{3+}) + (X^{2+}) \} = 0.5$ を満たし、且つ、バルク抵抗が3m cm以下である酸化物焼結体。

## 【請求項 2】

相対密度が98%以上である請求項1に記載の酸化物焼結体。

## 【請求項 3】

3価のインジウムイオン( $In^{3+}$ )と、3価の鉄イオン( $Fe^{3+}$ )と、2価のXイオン( $X^{2+}$ )（但し、XはCu、Zn、及びFeから選択される1種以上の元素を表す。）と、酸素イオン( $O^{2-}$ )とからなる酸化物半導体薄膜であって、3価のインジウムイオン( $In^{3+}$ )、3価の鉄イオン( $Fe^{3+}$ )、2価のXイオン( $X^{2+}$ )の原子数比が、 $0.2 (In^{3+}) / \{ (In^{3+}) + (Fe^{3+}) + (X^{2+}) \} = 0.8, 0.1 (Fe^{3+}) / \{ (In^{3+}) + (Fe^{3+}) + (X^{2+}) \} = 0.5, 0.1 (X^{2+}) / \{ (In^{3+}) + (Fe^{3+}) + (X^{2+}) \} = 0.5$ を満たし、且つ、非晶質である酸化物半導体薄膜。

10

20

**【請求項 4】**

キャリア濃度が  $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  である請求項 3 に記載の酸化物半導体薄膜。

**【請求項 5】**

移動度が  $1 \text{ cm}^2 / \text{V s}$  以上である請求項 3 又は 4 に記載の酸化物半導体薄膜。

**【請求項 6】**

請求項 3 ~ 5 の何れか一項に記載の酸化物半導体薄膜を活性層として備えた薄膜トランジスタ。

**【請求項 7】**

請求項 6 記載の薄膜トランジスタを備えたアクティブマトリックス駆動表示パネル。

**【発明の詳細な説明】**

10

**【技術分野】****【0001】**

本発明は表示装置中の薄膜トランジスタの作製に有用な酸化物焼結体及び酸化物半導体薄膜に関する。

**【背景技術】****【0002】**

酸化物半導体は液晶表示装置、プラズマ表示装置及び有機EL表示装置などの表示装置中の薄膜トランジスタの活性層のほか、太陽電池及びタッチパネル等の電極として利用されている。従来、酸化物半導体としては透明な In - Ga - Zn - O 系（以降、「IGZO 系」と記載）が知られており（非特許文献 1 参照）、更に、特性改善を意図して錫（Sn）を添加した系についての報告もある（特許文献 1 及び 2 参照）。しかし、これらの系の必須構成要素であるガリウム（Ga）は希少元素であり、価格も高い等の理由から、産業上、大量に使用するには大きな制約があった。

20

**【0003】**

Ga を使用しない透明酸化物半導体としては、In - Zn - O 系（特許文献 3 参照）、In - Zn - Sn - O 系（特許文献 4 参照）、及び Zn - Sn - O 系（特許文献 5 参照）の報告がある。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0004】**

30

【特許文献 1】特開 2008 - 280216 号公報

【特許文献 2】特開 2010 - 118407 号公報

【特許文献 3】特開 2007 - 142195 号公報

【特許文献 4】特開 2008 - 243928 号公報

【特許文献 5】特開 2007 - 142196 号公報

**【非特許文献】****【0005】**

【非特許文献 1】Nature 432、p488-492、October 2004

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】**

40

**【0006】**

上記特許文献 3 ~ 5 に記載の IGZO 系代替候補材料は、IGZO 系が透明半導体であることから、酸化物として透明な元素の材料系にのみ、絞られてきたのが実情である。しかしながら、IGZO 系は、トランジスタのチャネル層として使用され、必ずしも透明性が必要とされていない場合が殆どである。従って、透明ではないが、トランジスタのチャネル層として使用可能な材料系については、これまで IGZO 代替材料として検討がなされてこなかった。

**【0007】**

そこで、本発明は、希少資源であり、高価なガリウム（Ga）を含有しない酸化物半導体膜製造用の酸化物焼結体を提供することを課題とする。また、本発明は当該酸化物焼結

50

体と同一組成をもつ酸化物半導体薄膜を提供することを別の課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は一側面において、3価のインジウムイオン( $In^{3+}$ )と、3価の鉄イオン( $Fe^{3+}$ )と、2価のXイオン( $X^{2+}$ )（但し、XはCu、Zn、及びFeから選択される1種以上の元素を表す。）と、酸素イオン( $O^{2-}$ )とからなる酸化物焼結体であって、3価のインジウムイオン( $In^{3+}$ )、3価の鉄イオン( $Fe^{3+}$ )、2価のXイオン( $X^{2+}$ )の原子数比が、 $0.2 (In^{3+}) / \{ (In^{3+}) + (Fe^{3+}) + (X^{2+}) \} = 0.8, 0.1 (Fe^{3+}) / \{ (In^{3+}) + (Fe^{3+}) + (X^{2+}) \} = 0.5, 0.1 (X^{2+}) / \{ (In^{3+}) + (Fe^{3+}) + (X^{2+}) \} = 0.5$ を満たす酸化物焼結体である。 10

【0009】

本発明に係る酸化物焼結体は一実施形態において、相対密度が98%以上である。

【0010】

本発明に係る酸化物焼結体は別の一実施形態において、バルク抵抗が3m以下である。

【0011】

本発明は別の一側面において、3価のインジウムイオン( $In^{3+}$ )と、3価の鉄イオン( $Fe^{3+}$ )と、2価のXイオン( $X^{2+}$ )（但し、XはCu、Zn、及びFeから選択される1種以上の元素を表す。）と、酸素イオン( $O^{2-}$ )とからなる酸化物半導体薄膜であって、3価のインジウムイオン( $In^{3+}$ )、3価の鉄イオン( $Fe^{3+}$ )、及び2価のXイオン( $X^{2+}$ )の原子数比がそれぞれ、 $0.2 (In^{3+}) / \{ (In^{3+}) + (Fe^{3+}) + (X^{2+}) \} = 0.8, 0.1 (Fe^{3+}) / \{ (In^{3+}) + (Fe^{3+}) + (X^{2+}) \} = 0.5$ 、及び $0.1 (X^{2+}) / \{ (In^{3+}) + (Fe^{3+}) + (X^{2+}) \} = 0.5$ を満たす酸化物半導体薄膜である。 20

【0012】

本発明に係る酸化物半導体薄膜は一実施形態において、非晶質である。

【0013】

本発明に係る酸化物半導体薄膜は別の一実施形態において、キャリア濃度が $10^{16} \sim 10^{18} cm^{-3}$ である。

【0014】

本発明に係る酸化物半導体薄膜は更に別の一実施形態において、移動度が $1 cm^2/Vs$ 以上である。

【0015】

本発明は更に別の一側面において、上記酸化物半導体薄膜を活性層として備えた薄膜トランジスタである。

【0016】

本発明は更に別の一側面において、上記薄膜トランジスタを備えたアクティブマトリックス駆動表示パネルである。

【発明の効果】

【0017】

本発明によればガリウム(Ga)を含有しない酸化物半導体膜製造用の酸化物焼結体を提供することができる。本酸化物焼結体はスパッタリングターゲットとして有用である。本ターゲットを用いてスパッタ成膜することにより、酸化物半導体膜を作製することができる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

(酸化物焼結体の組成)

本発明に係る酸化物焼結体は、3価のインジウムイオン( $In^{3+}$ )と、3価の鉄イオン( $Fe^{3+}$ )と、2価のXイオン( $X^{2+}$ )（但し、XはCu、Zn、及びFeから選択される1種以上の元素を表す。）と、酸素イオン( $O^{2-}$ )とから構成される。但し、通常入手 50

可能な原料の精製工程上、不可避的に含まれてくる元素や、酸化物焼結体製造プロセス上不可避的に混入する不純物元素を、不可避的に含まれる濃度程度、例えば各元素 10 ppm 程度まで含むものは本発明に係る焼結体に包含される。

#### 【0019】

3 値のインジウムイオン ( $In^{3+}$ )、3 値の鉄イオン ( $Fe^{3+}$ )、及び 2 値の X イオン ( $X^{2+}$ ) の合計原子数に対する 3 値のインジウムイオン ( $In^{3+}$ ) の原子数の比 ( $In^{3+}$ ) / { ( $In^{3+}$ ) + ( $Fe^{3+}$ ) + ( $X^{2+}$ ) } は 0.2 ~ 0.8 であることが望ましい。( $In^{3+}$ ) / { ( $In^{3+}$ ) + ( $Fe^{3+}$ ) + ( $X^{2+}$ ) } が 0.2 未満であると、膜のキャリア濃度が小さくなりすぎてしまい、ターゲット作製時の相対密度が小さくなり、バルク抵抗が高くなつて、スパッタ時の異常放電が発生し易くなつてしまふ。逆に、( $In^{3+}$ ) / { ( $In^{3+}$ ) + ( $Fe^{3+}$ ) + ( $X^{2+}$ ) } が 0.8 を超えると、その組成のターゲットをスパッタして得られる膜のキャリア濃度が高くなりすぎてしまい、トランジスタのチャネル層としてはオンオフ比が小さくなつてしまふ。 $(In^{3+}) / \{ (In^{3+}) + (Fe^{3+}) + (X^{2+}) \}$  は、より望ましくは 0.25 ~ 0.6 の範囲であり、更に望ましくは 0.3 ~ 0.5 の範囲である。10

#### 【0020】

3 値のインジウムイオン ( $In^{3+}$ )、3 値の鉄イオン ( $Fe^{3+}$ )、及び 2 値の X イオン ( $X^{2+}$ ) の合計原子数に対する 3 値の鉄イオン ( $Fe^{3+}$ ) の原子数の比 ( $Fe^{3+}$ ) / { ( $In^{3+}$ ) + ( $Fe^{3+}$ ) + ( $X^{2+}$ ) } は 0.1 ~ 0.5 であることが望ましい ( $Fe^{3+}$ ) / { ( $In^{3+}$ ) + ( $Fe^{3+}$ ) + ( $X^{2+}$ ) } が 0.1 未満であると、その組成のターゲットをスパッタして得られる膜のキャリア濃度が高くなりすぎてしまい、トランジスタのチャネル層としてはオンオフ比が小さくなつてしまふ。逆に、( $Fe^{3+}$ ) / { ( $In^{3+}$ ) + ( $Fe^{3+}$ ) + ( $X^{2+}$ ) } が 0.5 を超えると、膜のキャリア濃度が小さくなりすぎてしまい、ターゲット作製時の相対密度が小さくなり、バルク抵抗が高くなつて、スパッタ時の異常放電が発生し易くなつてしまふ。 $(Fe^{3+}) / \{ (In^{3+}) + (Fe^{3+}) + (X^{2+}) \}$  は、より望ましくは 0.15 ~ 0.4 の範囲であり、更に望ましくは 0.2 ~ 0.35 の範囲である。20

#### 【0021】

3 値のインジウムイオン ( $In^{3+}$ )、3 値の鉄イオン ( $Fe^{3+}$ )、及び 2 値の X イオン ( $X^{2+}$ ) の合計原子数に対する金属元素 X の合計の原子数の比 ( $X^{2+}$ ) / { ( $In^{3+}$ ) + ( $Fe^{3+}$ ) + ( $X^{2+}$ ) } は 0.1 ~ 0.5 であることが望ましい。 $(X^{2+}) / \{ (In^{3+}) + (Fe^{3+}) + (X^{2+}) \}$  が 0.1 未満であると、膜のキャリア濃度が大きくなりすぎてしまふ。逆に、( $X^{2+}$ ) / { ( $In^{3+}$ ) + ( $Fe^{3+}$ ) + ( $X^{2+}$ ) } が 0.5 を超えると、膜のキャリア濃度が小さくなりすぎてしまい、ターゲット作製時の相対密度が小さくなつてしまふ。 $(X^{2+}) / \{ (In^{3+}) + (Fe^{3+}) + (X^{2+}) \}$  は、より望ましくは 0.15 ~ 0.4 の範囲であり、更に望ましくは 0.2 ~ 0.35 の範囲である。30

#### 【0022】

2 値の X イオンとして鉄イオン ( $Fe^{2+}$ ) を選択した場合、金属イオンの種類としては、インジウムと鉄のみとなる。しかしながら、鉄イオンについては、2 値及び 3 値の種類があり、酸化物焼結体中に存在することになる。鉄は遷移金属であり、複数の価数を取ることができ、ある化合物中にも価数の異なる鉄イオンが存在することがある。本発明の好ましい実施形態では、予め、鉄イオンの価数を制御して化合物を形成する。このことによつて、所望の特性をより容易に得ることができる。 40

#### 【0023】

##### (酸化物焼結体の相対密度)

酸化物焼結体の相対密度は、スパッタ時の表面のノジュール発生と相関があり、酸化物焼結体が低密度であると、その酸化物焼結体をターゲットに加工してスパッタ成膜する際に、スパッタの成膜の経過に従つて、表面にインジウムの低級酸化物である、突起状のノジュールと呼ばれる高抵抗部分が発生してきて、その後のスパッタ時に異常放電の起点となり易い。本発明では、組成の適正範囲の適正化によって酸化物焼結体の相対密度を 98 50

%以上とすることができ、この程度の高密度であれば、スパッタ時のノジュールによる悪影響は殆どない。相対密度は好ましくは99%以上であり、より好ましくは99.5%以上である。

なお、酸化物焼結体の相対密度は、酸化物焼結体を所定の形状に加工した後の重量と外形寸法より算出した密度を、その酸化物焼結体の理論密度で除することで求めることができる。

#### 【0024】

##### (酸化物焼結体のバルク抵抗)

酸化物焼結体のバルク抵抗は、スパッタ時の異常放電の発生のし易さと相関があり、バルク抵抗が高いとスパッタ時に異常放電が発生しやすい。本発明では、組成の適正範囲や製造条件の適正化によってバルク抵抗を3m cm以下とすることができ、この程度の低バルク抵抗であれば、スパッタ時の異常放電発生への悪影響は殆どない。バルク抵抗は好ましくは2.7m cm以下であり、より好ましくは2.5m cm以下である。10

なお、バルク抵抗は四探針法により抵抗率計を使用して測定することができる。

#### 【0025】

##### (酸化物焼結体の製造方法)

本発明に係る各種組成の酸化物焼結体は、例えば、原料である酸化インジウム(  $In_2O_3$  )、酸化鉄( 3価鉄の供給源として  $Fe_2O_3$  、2価鉄の供給源として  $FeO$  )、酸化亜鉛(  $ZnO$  )、酸化銅(  $CuO$  )等の各原料粉体の配合比や原料粉体の粒径、粉碎時間、焼結温度、焼結時間、焼結雰囲気ガス種類等の条件を調整することにより得ることができる。20

#### 【0026】

原料粉は平均粒径1~2μmであることが望ましい。平均粒径が2μmを超えると、焼結体の密度が向上し難くなるため、その原料粉単独又は混合粉として湿式微粉碎等を行つて、平均粒径を約1μm程度に小さくすると良い。湿式混合粉碎前に焼結性の向上を目的として、仮焼することも有効である。一方、1μm未満の原料は入手し難く、また、あまり小さいと粒子間の凝集が起き易くなつて扱い難くなるので、焼結前の混合粉の平均粒径は1~2μmが好ましい。ここで、原料粉の平均粒径はレーザ回折式粒度分布測定装置によって測定した体積分布におけるメディアン径を指す。なお、本発明の均等と解釈できる範囲で、所定の原料粉の外に焼結体特性に悪影響を及ぼさず、焼結性を向上させる等の効果を有する他の成分を添加しても良い。粉碎後の原料混合粉をスプレードライヤー等で造粒して流動性や成形性を高めた後に成型するのが好ましい。成型は通常の加圧成形や冷間静水圧加圧等の方法を採用することができる。30

#### 【0027】

その後、成形物を焼結して焼結体を得る。焼結は、1400~1600で2~20時間焼結することが好ましい。これにより、相対密度を98%以上とすることができる。焼結温度が1400未満では、密度が向上し難く、逆に、焼結温度が1600を超えると、構成成分元素の揮発等により、焼結体の組成が変化したり、揮発による空隙発生による密度低下の原因となつたりする。焼結時の雰囲気ガスには、大気を用いることができ、焼結体への酸素欠損量を増加させて、バルク抵抗を小さくすることができる。但し、焼結体の組成によっては、雰囲気ガスを酸素としても充分高密度の焼結体を得ることもできる。40

#### 【0028】

##### (スパッタ成膜)

上記の様にして得られた酸化物焼結体は、研削や研磨等の加工を施すことによりスパッタリング用ターゲットとすることができる、これを使用して成膜することにより、当該ターゲットと同一組成をもつ酸化物膜を形成することができる。加工の際は、平面研削等の方法で表面を研削することによって、表面粗さ( $R_a$ )を5μm以下とすることが望ましい。表面粗さを小さくすることによって、異常放電の原因となるノジュール発生の起点を減少させることができる。50

## 【0029】

スパッタリング用ターゲットは、銅製等のバッキングプレートに貼り付けて、スパッタ装置内に設置して、適切な真空中度、雰囲気ガス、スパッタパワー等の適切条件でスパッタすることで、ターゲットとほぼ同組成の膜を得ることができる。

## 【0030】

スパッタ法の場合、成膜前のチャンバー内到達真空中度を、 $2 \times 10^{-4}$  Pa 以下とするのが望ましい。圧力が高すぎると、残留雰囲気ガス中の不純物の影響によって、得られた膜の移動度が低下する可能性がある。

## 【0031】

スパッタガスとして、アルゴン及び酸素の混合ガスを使用することができる。混合ガス中の酸素濃度を調整する方法としては、例えば、アルゴン 100% のガスボンベと、アルゴン中の酸素が 2% のガスボンベを用いて、それぞれのガスボンベからチャンバーへの供給流量をマスフローで適宜設定することで行うことができる。ここで、混合ガス中の酸素濃度とは、酸素分圧 / (酸素分圧 + アルゴン分圧) を意味するものであり、酸素の流量を酸素とアルゴンの流量の合計で除したものとも等しい。酸素濃度は所望のキャリア濃度に応じて適宜変更すればよいが、典型的には 1 ~ 3% とすることができる、より典型的には 1 ~ 2% とすることができる。10

## 【0032】

スパッタガスの全圧は 0.3 ~ 0.8 Pa 程度とする。全圧がこれより低いと、プラズマ放電が立ち難くなり、立ったとしてもプラズマが不安定となってしまう。また、全圧がこれより高いと、成膜速度が遅くなり、生産性に悪影響を及ぼす等の不都合が生じる。20

## 【0033】

スパッタパワーは、ターゲットサイズが 6 インチの場合、200 ~ 1200 W 程度で成膜する。スパッタパワーが小さすぎると、成膜速度が小さく、生産性に劣るし、逆に、大き過ぎると、ターゲットの割れ等の問題が生ずる。200 ~ 1200 W は、スパッタパワー密度に換算すると、 $1.1 \text{ W/cm}^2$  ~  $6.6 \text{ W/cm}^2$  であり、 $3.2 \sim 4.5 \text{ W/cm}^2$  とすることが望ましい。ここで、スパッタパワー密度とは、スパッタパワーをスパッタリングターゲットの面積で除したものであり、同じスパッタパワーでもスパッタリングターゲットサイズによって、スパッタリングターゲットが実際に受けるパワーが異なり、成膜速度が異なることから、スパッタリングターゲットに印加するパワーを統一的に表現するための指標である。30

## 【0034】

酸化物焼結体から膜を得る方法としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、PLD (パルスレーザーディポジション) 法等も用いることもできるが、産業上利用し易いのは、大面積、高速成膜、放電安定性等の要件を満たす DC マグнетロンスパッタ法である。

## 【0035】

スパッタ成膜時には、基板を加熱する必要がない。基板を加熱せざとも、比較的高移動度を得ることができるためにあり、また、昇温のための時間やエネルギーを掛ける必要がない。基板を加熱することなくスパッタ成膜すると、得られる膜は非晶質となる。但し、基板を加熱することで、室温成膜後のアニールと同様の効果を得ることも期待できるので、基板加熱で成膜しても良い。40

## 【0036】

## (酸化物膜のキャリア濃度)

酸化物膜のキャリア濃度は、その膜をトランジスタのチャネル層に使用した際に、トランジスタの各種特性と相関がある。キャリア濃度が高すぎると、トランジスタのオフ時にも、微少漏れ電流が発生してしまい、オンオフ比が低下してしまう。一方、キャリア濃度が低すぎると、トランジスタを流れる電流が小さくなってしまう。本発明では、組成の適正範囲等によって、酸化物膜のキャリア濃度を  $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  とすることができます、この範囲であれば、特性が良好なトランジスタを作製することができる。50

## 【0037】

(酸化物膜の移動度)

移動度はトランジスタの特性の中でも、最も重要な特性の一つであり、酸化物半導体がトランジスタのチャネル層として使用される競合材料であるアモルファスシリコンの移動度である $1 \text{ cm}^2 / \text{V s}$ 以上であることが望ましい。移動度は基本的には、高ければ高いほど良い。本発明に係る酸化物膜は組成の適正範囲等によって、 $1 \text{ cm}^2 / \text{V s}$ 以上の移動度を有することができ、好ましくは $3 \text{ cm}^2 / \text{V s}$ 以上の移動度を有することができ、より好ましくは $5 \text{ cm}^2 / \text{V s}$ 以上の移動度を有することができる。これによって、アモルファスシリコンより優れた特性となって、産業上の応用可能性がより高まる。

## 【0038】

10

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

## 【実施例】

## 【0039】

以下に本発明の実施例を比較例と共に示すが、これらの実施例は本発明及びその利点をよりよく理解するために提供するものであり、発明が限定されることを意図するものではない。従って、本発明は、本発明の技術思想の範囲内で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

## 【0040】

20

下記の実施例及び比較例において、焼結体及び膜の物性は以下の方法によって測定した。

## (ア) 焼結体の相対密度

重量及び外形寸法の測定結果と、構成元素からの理論密度とにより求めた。

## (イ) 焼結体のバルク抵抗

四探針法 (JIS K 7194) により、NPS (エヌピイエス) 社製型式 - 5 + 装置を用いて求めた。

## (ウ) 焼結体及び膜の組成

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

30

## (エ) 膜厚

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

## (オ) 膜のキャリア濃度及び移動度

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

## (カ) 膜の結晶又は非晶質構造

リガク社製RINT-1100X線回折装置を用いて結晶性を判定した。バックグラントレベル以上の有意なピークが認められない場合、非晶質と判断した。

40

## (キ) 粉体の平均粒径

島津製作所製SALD-3100で平均粒径を測定した。

## 【0041】

<実施例1>

酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) 粉 (平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ )、酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 粉 (平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ )、及び酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) 粉 (平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ )、を金属元素の原子数比 ( $\text{In} : \text{Fe} : \text{Zn}$ ) が $0.4 : 0.3 : 0.3$ となる様に秤量し、湿式混合粉碎した。粉碎後の混合粉の平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ であった。この混合粉を、スプレードライヤーで造粒後、この混合粉を金型に充填し、加圧成形した後、大気雰囲気中 $1450^\circ\text{C}$ の高温で $10$ 時間焼結した。得られた焼結体を直径 $6$ インチ、厚さ $6 \text{ mm}$ の円盤状に加工し、

50

平面研削してスパッタリングターゲットとした。当該ターゲットについて、重量と外形寸法との測定結果と理論密度から相対密度を算出したところ 99.6 % であった。また、四探針法により測定した焼結体のバルク抵抗は 2.0 m cm だった。ICP(高周波誘導結合プラズマ)分析法による焼結体組成分析の結果、 $In^{3+} : Fe^{3+} : Zn^{2+} = 0.4 : 0.3 : 0.3$ (原子比) であった。

#### 【0042】

上記で作製したスパッタリングターゲットを銅製のバッキングプレートにインジウムをロウ材として使用して貼り付けて、DCマグネットロンスパッタ装置(ANELVA製SP-L-500スパッタ装置)に設置した。ガラス基板はコーニング1737を用いて、スパッタ条件を、基板温度：25 °C、到達圧力： $1.2 \times 10^{-4}$  Pa、雰囲気ガス：Ar 99%、酸素 1%、スパッタ圧力(全圧)：0.5 Pa、投入電力 500 W として、膜厚が約 100 nm の薄膜を作製した。酸化物半導体薄膜の成膜時には、異常放電は認められなかった。

#### 【0043】

得られた膜のホール測定を行ったところ、キャリア濃度  $5.2 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>、移動度 5.0 cm<sup>2</sup>/Vs を得た。ICP(高周波誘導結合プラズマ)分析法による膜組成分析の結果、 $In^{3+} : Fe^{3+} : Zn^{2+} = 0.4 : 0.3 : 0.3$ (原子比) であった。X線回折による測定の結果、当該膜は非晶質であった。

#### 【0044】

##### <実施例 2 ~ 実施例 12 >

20

原料粉の組成比を表1に記載のそれぞれの値となる様にした以外は、実施例1と同様にして、酸化物焼結体及び酸化物半導体薄膜を得た。それぞれの相対密度、バルク抵抗、キャリア濃度、移動度は、表1に記載の通りであった。また、焼結体及び膜の組成はそれぞれ原料粉の組成比と同一であった。

なお、 $In^{3+}$ の供給原として酸化インジウム( $In_2O_3$ )粉(平均粒径 1.0 μm)、 $Fe^{3+}$ の供給源として酸化鉄( $Fe_2O_3$ )粉(平均粒径 1.0 μm)、 $Zn^{2+}$ の供給源として酸化亜鉛( $ZnO$ )粉(平均粒径 1.0 μm)、 $Cu^{2+}$ の供給源として( $CuO$ )粉(平均粒径 1.0 μm)、 $Fe^{2+}$ の供給源として酸化鉄( $FeO$ )粉(平均粒径 1.0 μm)を使用した。

#### 【0045】

##### <比較例 1 ~ 比較例 10 >

30

原料粉の組成比を表1に記載のそれぞれの値となる様にした以外は、実施例1と同様にして、酸化物焼結体及び酸化物半導体薄膜を得た。それぞれの相対密度、バルク抵抗、キャリア濃度、移動度は、表1に記載の通りであった。また、焼結体及び膜の組成はそれぞれ原料粉の組成比と同一であった。

#### 【0046】

表1に記載の結果から分かるように、本発明の実施例に係る酸化物焼結体は相対密度が高く、バルク抵抗が小さい。また、本発明に係る酸化物焼結体をスパッタリングターゲットとして成膜した場合、適切なキャリア濃度及び高い移動度をもつ酸化物半導体薄膜が得られる。

40

#### 【0047】

【表1】

	組成(原子比)					相対密度 %	バルク抵抗 $\text{m}\Omega\text{cm}$	キャリア濃度 $\text{cm}^{-3}$	移動度 $\text{cm}^2/\text{Vs}$	膜の結晶性
	$\text{In}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$					
実施例1	0.4	0.3	0.3			99.6	2.0	5.2E+17	5.0	非晶質
実施例2	0.4	0.5	0.1			99.3	2.8	2.8E+17	3.8	非晶質
実施例3	0.4	0.1	0.5			99.4	0.8	7.3E+17	5.9	非晶質
実施例4	0.4	0.3		0.3		99.5	1.8	4.8E+17	4.8	非晶質
実施例5	0.4	0.5		0.1		99.2	2.1	3.3E+17	3.2	非晶質
実施例6	0.4	0.1		0.5		99.4	1.0	7.5E+17	5.7	非晶質
実施例7	0.4	0.3			0.3	99.6	1.3	5.1E+17	5.1	非晶質
実施例8	0.4	0.5			0.1	99.2	2.2	3.0E+17	3.5	非晶質
実施例9	0.4	0.1			0.5	99.3	0.9	5.3E+17	5.8	非晶質
実施例10	0.2	0.4	0.4			98.4	2.9	4.3E+16	2.1	非晶質
実施例11	0.6	0.2	0.2			99.5	0.7	7.4E+17	7.1	非晶質
実施例12	0.8	0.1	0.1			99.6	0.5	8.9E+17	8.9	非晶質
比較例1	0.1	0.45	0.45			92.8	5.7	3.8E+15	0.7	非晶質
比較例2	0.9	0.05	0.05			99.4	0.3	7.8E+18	9.1	非晶質
比較例3	0.6	0.05	0.35			99.3	0.7	3.7E+18	6.3	非晶質
比較例4	0.3	0.6	0.1			93.1	8.9	2.3E+15	0.8	非晶質
比較例5	0.6	0.35	0.05			98.4	5.7	8.8E+15	3.3	非晶質
比較例6	0.3	0.1	0.6			93.5	2.9	7.5E+15	0.9	非晶質
比較例7	0.6	0.35		0.05		98.7	6.2	8.2E+15	3.8	非晶質
比較例8	0.3	0.1		0.6		92.7	2.8	7.3E+15	0.9	非晶質
比較例9	0.6	0.35			0.05	98.1	6.1	8.4E+15	3.5	非晶質
比較例10	0.3	0.1			0.6	92.2	2.7	7.7E+15	0.9	非晶質

10

20

---

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2004/079038 (WO, A1)

特開2010-150093 (JP, A)

特開2009-253204 (JP, A)

特開2009-231613 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/00~35/22

C23C 14/00~14/58

H01L 21/363

H01L 29/786

REGISTRY (STN)