

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6059513号
(P6059513)

(45) 発行日 平成29年1月11日(2017.1.11)

(24) 登録日 平成28年12月16日(2016.12.16)

(51) Int.Cl.		F I	
H O 1 L 21/363 (2006.01)		H O 1 L 21/363	
C 2 3 C 14/34 (2006.01)		C 2 3 C 14/34	A
C O 4 B 35/453 (2006.01)		C O 4 B 35/453	
H O 1 L 29/786 (2006.01)		H O 1 L 29/78	6 1 8 B

請求項の数 15 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2012-250303 (P2012-250303)	(73) 特許権者	000183646 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
(22) 出願日	平成24年11月14日(2012.11.14)	(74) 代理人	100086759 弁理士 渡邊 喜平
(65) 公開番号	特開2014-99493 (P2014-99493A)	(74) 代理人	100112977 弁理士 田中 有子
(43) 公開日	平成26年5月29日(2014.5.29)	(74) 代理人	100141944 弁理士 佐藤 猛
審査請求日	平成27年5月15日(2015.5.15)	(72) 発明者	江端 一晃 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	但馬 望 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		審査官	正山 旭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】スパッタリングターゲット、酸化物半導体薄膜及びそれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

インジウム元素 (In)、スズ元素 (Sn)、亜鉛元素 (Zn) 及びアルミニウム元素 (Al) を含有する酸化物からなり、

前記酸化物が、 $InAlO_3(ZnO)_m$ (mは0.1~1.0) で表わされるホモロガス構造化合物と、 In_2O_3 で表わされるピックスバイト構造化合物を含み、前記 In、Sn、Zn 及び Al の原子比が、下記式 (1) ~ (4) を満たすスパッタリングターゲット。

$$0.10 \leq In / (In + Sn + Zn + Al) \leq 0.75 \quad (1)$$

$$0.01 \leq Sn / (In + Sn + Zn + Al) \leq 0.30 \quad (2)$$

$$0.10 \leq Zn / (In + Sn + Zn + Al) \leq 0.70 \quad (3)$$

$$0.01 \leq Al / (In + Sn + Zn + Al) \leq 0.40 \quad (4)$$

(式中、In、Sn、Zn 及び Al はそれぞれ、スパッタリングターゲットにおける各元素の原子比を示す。)

【請求項2】

前記ホモロガス構造化合物が、 $InAlZn_4O_7$ 、 $InAlZn_3O_6$ 、 $InAlZn_2O_5$ 及び $InAlZnO_4$ で表わされるホモロガス構造化合物から選択される1以上である請求項1に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項3】

前記 In、Sn、Zn 及び Al の原子比が、 $0.50 \leq In / (In + Sn + Zn +$

A 1) 0.75を満たす請求項1又は2に記載のスputタリングターゲット。

【請求項4】

相対密度が98%以上である、請求項1～3のいずれかに記載のスputタリングターゲット。

【請求項5】

バルク比抵抗が10mΩ以下である、請求項1～4のいずれかに記載のスputタリングターゲット。

【請求項6】

Zn₂SnO₄で表わされるスピネル構造化合物を含まない、請求項1～5のいずれかに記載のスputタリングターゲット。

10

【請求項7】

請求項1～6のいずれかに記載のスputタリングターゲットを用いて、スputタリング法により成膜する、酸化物半導体薄膜の製造方法。

【請求項8】

水蒸気、酸素ガス及び亜酸化窒素ガスから選択される1以上と、希ガスを含有する混合気体の雰囲気下において、請求項1～6のいずれかに記載のスputタリングターゲットを用いてスputタリング法で成膜する、酸化物半導体薄膜の製造方法。

【請求項9】

前記酸化物半導体薄膜の成膜を、希ガスと、少なくとも水蒸気とを含有する混合気体の雰囲気下において行う、請求項8に記載の酸化物半導体薄膜の製造方法。

20

【請求項10】

前記雰囲気中に含まれる水蒸気の割合が、分圧比で0.1%～25%である、請求項9に記載の酸化物半導体薄膜の製造方法。

【請求項11】

前記酸化物半導体薄膜の成膜を、真空チャンバー内に所定の間隔を置いて並設された3枚以上のターゲットに対向する位置に、基板を順次搬送し、前記各ターゲットに対して交流電源から負電位及び正電位を交互に印加する場合に、前記交流電源からの出力の少なくとも1つを、分岐して接続した2枚以上のターゲットの間で、電位を印加するターゲットの切替を行いながら、ターゲット上にプラズマを発生させて基板表面に成膜するスputタリング法で行う、請求項8～10のいずれかに記載の酸化物半導体薄膜の製造方法。

30

【請求項12】

前記交流電源の交流パワー密度を3W/cm²以上、20W/cm²以下とする、請求項11に記載の酸化物半導体薄膜の製造方法。

【請求項13】

前記交流電源の周波数を10kHz～1MHzとする、請求項11又は12に記載の酸化物半導体薄膜の製造方法。

【請求項14】

チャンネル層として、請求項8～13のいずれかに記載の方法により、酸化物半導体薄膜を成膜する薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項15】

前記薄膜トランジスタの電界効果移動度が10cm²/Vs以上である、請求項14に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スputタリングターゲット、該ターゲットを用いて作製される薄膜及びその薄膜を含む薄膜トランジスタに関する。

【背景技術】

【0002】

薄膜トランジスタ(TFT)等の電界効果型トランジスタは、半導体メモリ集積回路の

50

単位電子素子、高周波信号増幅素子、液晶駆動用素子等として広く用いられており、現在、最も多く実用されている電子デバイスである。なかでも、近年における表示装置のめざましい発展に伴い、液晶表示装置(LCD)、エレクトロルミネッセンス表示装置(EL)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)等の各種の表示装置において、表示素子に駆動電圧を印加して表示装置を駆動させるスイッチング素子として、TFTが多用されている。

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)の材料としては、シリコン半導体化合物が最も広く用いられている。一般に、高速動作が必要な高周波増幅素子や集積回路用素子等には、シリコン単結晶が用いられている。一方、液晶駆動用素子等には、大面積化の要求から非晶質性シリコン半導体(アモルファスシリコン)が用いら

10

【0003】

アモルファスシリコンの薄膜は、比較的低温で形成できるものの、結晶性の薄膜に比べてスイッチング速度が遅いため、表示装置を駆動するスイッチング素子として使用したときに、高速な動画の表示に追従できない場合がある。具体的に、解像度がVGAである液晶テレビでは、移動度が $0.5 \sim 1 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ のアモルファスシリコンが使用可能であったが、解像度がSXGA、UXGA、QXGAあるいはそれ以上になると $2 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上の移動度が要求される。また、画質を向上させるため駆動周波数を上げるとさらに高い移動度が必要となる。

一方、結晶性のシリコン系薄膜は、移動度は高いものの、製造に際して多大なエネルギーと工程数を要する等の問題や、大面積化が困難という問題があった。例えば、シリコン系薄膜を結晶化する際に800以上の高温や、高価な設備を使用するレーザーアニールが必要である。また、結晶性のシリコン系薄膜は、通常TFTの素子構成がトップゲート構成に限定されるため、マスク枚数の削減等コストダウンが困難であった。

20

【0004】

このような問題を解決するために、酸化インジウム、酸化亜鉛及び酸化ガリウムからなる酸化物半導体膜を使用した薄膜トランジスタが検討されている。一般に、酸化物半導体薄膜の作製は酸化物焼結体からなるターゲット(スパッタリングターゲット)を用いたスパッタリングで行われる。

例えば、一般式 $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ 、 InGaZnO_4 で表されるホモロガス結晶構造を示す化合物からなるターゲットが知られている(特許文献1、2及び3)。しかしながら、このターゲットでは焼結密度(相対密度)を上げるために、酸化雰囲気中で焼結する必要があるが、その場合、ターゲットの抵抗を下げるため、焼結後に高温での還元処理が必要であった。また、ターゲットを長期間使用していると、得られた膜の特性や成膜速度が大きく変化する、 InGaZnO_4 や $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ の異常成長による異常放電が起きる、成膜時にパーティクルの発生が多い等の問題があった。異常放電が頻繁に起きると、プラズマ放電状態が不安定となり、安定した成膜が行われず、膜特性に悪影響を及ぼす。

30

【0005】

一方、ガリウムを含まずに、酸化インジウム及び酸化亜鉛からなる非晶質酸化物半導体膜を用いた薄膜トランジスタも提案されている(特許文献4)。しかしながら、成膜時の酸素分圧を高くしないとTFTのノーマリーオフ動作を実現できないといった問題があった。

40

また、酸化スズを主成分とした In_2O_3 - SnO_2 - ZnO 系酸化物に、TaやY、Siといった添加元素を含む光情報記録媒体の保護層用のスパッタリングターゲットが検討されている(特許文献5及び6)。しかしながら、これらターゲットは酸化物半導体用ではなく、また、絶縁性物質の凝集体が形成され易く、抵抗値が高くなってしまふことや異常放電が起り易いという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】特開平 8 - 2 4 5 2 2 0 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 7 - 7 3 3 1 2 号公報

【特許文献 3】国際公開第 2 0 0 9 / 0 8 4 5 3 7 号パンフレット

【特許文献 4】国際公開第 2 0 0 5 / 0 8 8 7 2 6 号パンフレット

【特許文献 5】国際公開第 2 0 0 5 / 0 7 8 1 5 2 号パンフレット

【特許文献 6】国際公開第 2 0 0 5 / 0 7 8 1 5 3 号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、高密度かつ低抵抗なスパッタリングターゲットを提供することである。

本発明の他の目的は、高い電界効果移動度及び高い信頼性を有する薄膜トランジスタを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を行い、インジウム元素 (In)、スズ元素 (Sn)、亜鉛元素 (Zn) 及びアルミニウム元素 (Al) を含有する酸化物からなり、 $InAlO_3 (ZnO)_m$ (mは 0.1 ~ 1.0) で表わされるホモロガス構造化合物と In_2O_3 で表わされるピクスバイト構造化合物を含有するスパッタリングターゲットは、相対密度が高く、抵抗が低くなることを見出した。また、このターゲットを用いて作製した薄膜をチャンネル層に用いた TFT は電界効果移動度が高く、かつ高い信頼性を示すことを見出し、本発明を完成させた。

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、以下のスパッタリングターゲット等が提供される。

1. インジウム元素 (In)、スズ元素 (Sn)、亜鉛元素 (Zn) 及びアルミニウム元素 (Al) を含有する酸化物からなり、前記酸化物が、 $InAlO_3 (ZnO)_m$ (mは 0.1 ~ 1.0) で表わされるホモロガス構造化合物と、 In_2O_3 で表わされるピクスバイト構造化合物を含む、スパッタリングターゲット。

2. 前記ホモロガス構造化合物が、 $InAlZn_4O_7$ 、 $InAlZn_3O_6$ 、 $InAlZn_2O_5$ 及び $InAlZnO_4$ で表わされるホモロガス構造化合物から選択される 1 以上である 1 に記載のスパッタリングターゲット。

3. 前記 In、Sn、Zn 及び Al の原子比が、下記式 (1) ~ (4) を満たす 1 又は 2 に記載のスパッタリングターゲット。

$$0.10 \quad In / (In + Sn + Zn + Al) \quad 0.75 \quad (1)$$

$$0.01 \quad Sn / (In + Sn + Zn + Al) \quad 0.30 \quad (2)$$

$$0.10 \quad Zn / (In + Sn + Zn + Al) \quad 0.70 \quad (3)$$

$$0.01 \quad Al / (In + Sn + Zn + Al) \quad 0.40 \quad (4)$$

(式中、In、Sn、Zn 及び Al はそれぞれ、スパッタリングターゲットにおける各元素の原子比を示す。)

4. 相対密度が 98% 以上である、1 ~ 3 のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

5. バルク比抵抗が $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である、1 ~ 4 のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

6. Zn_2SnO_4 で表わされるスピネル構造化合物を含まない、1 ~ 5 のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

7. 上記 1 ~ 6 のいずれかに記載のスパッタリングターゲットを用いて、スパッタリング法により成膜してなる酸化物半導体薄膜。

8. 水蒸気、酸素ガス及び亜酸化窒素ガスから選択される 1 以上と、希ガスを含有する混合気体の雰囲気下において、1 ~ 6 のいずれかに記載のスパッタリングターゲットを用い

10

20

30

40

50

てスパッタリング法で成膜する、酸化物半導体薄膜の製造方法。

9．前記酸化物半導体薄膜の成膜を、希ガスと、少なくとも水蒸気とを含有する混合気体の雰囲気下において行う、8に記載の酸化物半導体薄膜の製造方法。

10．前記雰囲気中に含まれる水蒸気の割合が、分圧比で0.1%～25%である、9に記載の酸化物半導体薄膜の製造方法。

11．前記酸化物半導体薄膜の成膜を、真空チャンバー内に所定の間隔を置いて並設された3枚以上のターゲットに対向する位置に、基板を順次搬送し、前記各ターゲットに対して交流電源から負電位及び正電位を交互に印加する場合に、前記交流電源からの出力の少なくとも1つを、分岐して接続した2枚以上のターゲットの間で、電位を印加するターゲットの切替を行いながら、ターゲット上にプラズマを発生させて基板表面に成膜するスパッタリング法で行う、8～10のいずれかに記載の酸化物半導体薄膜の製造方法。

10

12．前記交流電源の交流パワー密度を 3 W/cm^2 以上、 20 W/cm^2 以下とする、11に記載の酸化物半導体薄膜の製造方法。

13．前記交流電源の周波数を 10 kHz ～ 1 MHz とする、11又は12に記載の酸化物半導体薄膜の製造方法。

14．上記8～13のいずれかに記載の方法により成膜された酸化物半導体薄膜をチャネル層として有する薄膜トランジスタ。

15．電界効果移動度が $10\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上である、14に記載の薄膜トランジスタ。

【発明の効果】

【0010】

20

本発明によれば、高密度かつ低抵抗なスパッタリングターゲットが提供できる。

本発明によれば、高い電界効果移動度及び高い信頼性を有する薄膜トランジスタが提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の一実施形態に用いるスパッタリング装置を示す図である。

【図2】実施例1で得られた焼結体のX線回折チャートを示す図である。

【図3】実施例2で得られた焼結体のX線回折チャートを示す図である。

【図4】実施例3で得られた焼結体のX線回折チャートを示す図である。

【図5】実施例4で得られた焼結体のX線回折チャートを示す図である。

30

【図6】実施例5で得られた焼結体のX線回折チャートを示す図である。

【図7】実施例6で得られた焼結体のX線回折チャートを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明のスパッタリングターゲット等について詳細に説明するが、本発明は下記実施形態及び実施例に限定されない。

I．スパッタリングターゲット

本発明のスパッタリングターゲットは、インジウム元素(In)、スズ元素(Sn)、亜鉛元素(Zn)及びアルミニウム元素(Al)を含有する酸化物からなる。そして、酸化物が InAlO_3 (ZnO)_m (mは0.1～1.0)で表わされるホモロガス構造化合物と In_2O_3 で表わされるピックスバイト構造化合物を含むことを特徴とする。

40

本発明では、ターゲットが上記ホモロガス構造化合物及びピックスバイト構造化合物を含むことにより、相対密度が高くかつバルク抵抗が低くなる。そのため、本発明のターゲットを用いてスパッタリングする際に、異常放電の発生を抑制することが出来る。また、本発明のターゲットは、高品質の酸化物半導体薄膜を、効率的に、安価に、かつ少ないエネルギーで成膜することが出来る。

【0013】

InAlO_3 (ZnO)_m (mは0.1～1.0)で表わされるホモロガス構造化合物は、ターゲット(酸化物焼結体)をX線回折測定した結果、ホモロガス構造化合物のピークが観察されることにより確認出来る。

50

$\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_m$ (m は0.1~10)で表わされるホモロガス構造化合物において、 m は0.1~10であり、好ましくは0.5~8であり、さらに好ましくは1~7である。また、 m は好ましくは整数である。

【0014】

$\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_m$ (m は0.1~10)で表わされるホモロガス構造化合物は、好ましくは、 $\text{InAlZn}_4\text{O}_7$ 、 $\text{InAlZn}_3\text{O}_6$ 、 $\text{InAlZn}_2\text{O}_5$ 及び InAlZnO_4 で表わされるホモロガス構造化合物から選択される1以上である。

【0015】

尚、ホモロガス結晶構造とは、異なる物質の結晶層を何層か重ね合わせた長周期を有する「自然超格子」構造からなる結晶構造である。結晶周期ないし各薄膜層の厚さが、ナノメートル程度の場合、これら各層の化学組成や層の厚さの組み合わせによって、単一の物質あるいは各層を均一に混ぜ合わせた混晶の性質とは異なる固有の特性が得られる。

【0016】

ホモロガス相の結晶構造は、例えばターゲットを粉碎したパウダーにおけるX線回折パターンが、組成比から想定されるホモロガス相の結晶構造X線回折パターンと一致することから確認できる。具体的には、JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards)カードやICSD (The Inorganic Crystal Structure Database)から得られるホモロガス相の結晶構造X線回折パターンと一致することから確認することができる。

【0017】

ホモロガス結晶構造をとる酸化物結晶としては、 $\text{RAO}_3(\text{MO})_m$ で表される酸化物結晶が挙げられる。RとAは、正三価の金属元素であり、例えば、In、Ga、Al、Fe、B等が挙げられる。Aは、Rとは異なる正三価の金属元素であり、例えば、Ga、Al、Fe等が挙げられる。Mは、正二価の金属元素であり、例えば、Zn、Mg等が挙げられる。本発明における $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_m$ (m は0.1~10)で表わされるホモロガス構造化合物において、RはInであり、AはAlであり、MはZnである。

【0018】

InAlZnO_4 のホモロガス構造は、X線回折で、JCPDSデータベースのNo. 40-0258のピークパターン、又は類似の(シフトした)パターンを示すものである。

$\text{InAlZn}_2\text{O}_5$ のホモロガス構造は、JCPDSデータベースのNo. 40-0259のピークパターン、又は類似の(シフトした)パターンを示すものである。

$\text{InAlZn}_3\text{O}_6$ のホモロガス構造は、JCPDSデータベースのNo. 40-0260のピークパターン、又は類似の(シフトした)パターンを示すものである。

$\text{InAlZn}_4\text{O}_7$ のホモロガス構造は、JCPDSデータベースのNo. 40-0261のピークパターン、又は類似の(シフトした)パターンを示すものである。

【0019】

In_2O_3 のビックスバイト構造化合物は、ターゲットをX線回折測定した結果、ビックスバイト構造化合物のピークが観察されることにより確認できる。

In_2O_3 のビックスバイト構造化合物は、X線回折で、JCPDSデータベースのNo. 06-0416のピークパターンか、又は類似の(シフトした)パターンを示す。

【0020】

ビックスバイト(bixbyite)は、希土類酸化物C型又は Mn_2O_3 (I)型酸化物とも言われる。「透明導電膜の技術」((株)オーム社出版、日本学術振興会、透明酸化物・光電子材料第166委員会編、1999)等)に開示されている通り、化学量論比が M_2X_3 (Mは陽イオン、Xは陰イオンで通常酸素イオン)で、1つの単位胞は M_2X_3 16分子、合計80個の原子(Mが32個、Xが48個)により構成されている。

また、結晶構造中の原子やイオンが一部他の原子で置換された置換型固溶体、他の原子が格子間位置に加えられた侵入型固溶体もビックスバイト構造化合物に含まれる。

10

20

30

40

50

【0021】

本発明のスputタリングターゲットは、好ましくは Zn_2SnO_4 で表わされるスピネル構造化合物を含まない。

Zn_2SnO_4 で表わされるスピネル構造化合物は、X線回折で、JCPDSデータベースのNo. 24-1470のピークパターンか、あるいは類似の(シフトした)パターンを示すものである。

スピネル構造とは、「結晶化学」(講談社、中平光興著、1973)等の開示されている通り、通常 AB_2X_4 型あるいは A_2BX_4 型の構造をいい、このような結晶構造を有する化合物をスピネル構造化合物という。

一般にスピネル構造では、陰イオン(通常は酸素)が立方最密充填をしており、その四面体隙間及び八面体隙間の一部に陽イオンが存在している。尚、結晶構造中の原子やイオンが一部他の原子で置換された置換型固溶体、他の原子が格子間位置に加えられた侵入型固溶体もスピネル構造化合物に含まれる。

10

【0022】

$InAlO_3(ZnO)_m$ (m は $0.1 \sim 1.0$)で表わされるホモロガス構造化合物と In_2O_3 で表わされるピックスバイト構造化合物に加えて、 Zn_2SnO_4 で表されるスピネル構造化合物を含んだ場合、ターゲットを構成する酸化物焼結体中に異なる結晶相が多く存在するため、結晶相ごとにスputタされる速度が異なり掘れ残りが生じるおそれがある。

【0023】

本発明のターゲットにおいて、インジウム元素、スズ元素、亜鉛元素及びアルミニウム元素の原子比が、下記式(1)~(4)を満たすことが好ましい。

$$0.10 \quad In / (In + Sn + Zn + Al) \quad 0.75 \quad (1)$$

$$0.01 \quad Sn / (In + Sn + Zn + Al) \quad 0.30 \quad (2)$$

$$0.10 \quad Zn / (In + Sn + Zn + Al) \quad 0.70 \quad (3)$$

$$0.01 \quad Al / (In + Sn + Zn + Al) \quad 0.40 \quad (4)$$

(式中、 In 、 Sn 、 Zn 及び Al はそれぞれ、スputタリングターゲットにおける各元素の原子比を示す。)

20

【0024】

上記式(1)において、 In 元素の原子比が 0.10 以上であると、スputタリングターゲットのバルク抵抗値が高くなりすぎず、DCスputタリングが問題なく行える。一方、 In 元素の原子比が 0.75 以下であると、ターゲット中に $InAlO_3(ZnO)_m$ (m は $0.1 \sim 1.0$)で表わされるホモロガス構造化合物と In_2O_3 で表わされるピックスバイト構造化合物が形成されやすい。 $InAlO_3(ZnO)_m$ (m は $0.1 \sim 1.0$)で表わされるホモロガス構造化合物と In_2O_3 で表わされるピックスバイト構造化合物の両方の化合物が形成されると、酸化物中の結晶の異常粒成長、及び異常粒成長に起因するスputタリング中の異常放電を防ぐことができる。

30

以上から、 In 元素の原子比 $[In / (In + Sn + Zn + Al)]$ は、 $0.10 \sim 0.75$ であることが好ましく、より好ましくは $0.20 \sim 0.70$ であり、さらに好ましくは、 $0.25 \sim 0.70$ である。

40

【0025】

上記式(2)において、 Sn 元素の原子比が 0.01 以上である場合、ターゲットを構成する酸化物焼結体の密度が十分に向上し、ターゲットのバルク抵抗値が低下する。一方、 Sn 元素の原子比が 0.30 以下である場合、異常放電の発生要因である SnO_2 をおさえ、異常放電の発生を防ぐことが出来る。

以上から、 Sn 元素の原子比 $[Sn / (In + Sn + Zn + Al)]$ は $0.01 \sim 0.30$ であることが好ましく、より好ましくは $0.03 \sim 0.25$ であり、さらに好ましくは $0.05 \sim 0.15$ である。

【0026】

上記式(3)において、 Zn 元素の原子比が 0.10 以上であると、 $InAlO_3(Zn$

50

$(ZnO)_m$ (m は $0.1 \sim 1.0$)で表わされるホモロガス構造化合物が形成されやすい。一方、 Zn 元素の原子比が 0.70 以下であると、 ZnO が析出しにくく、 ZnO に起因する異常放電を防ぐことができる。

以上から Zn の原子比 $[Zn / (In + Sn + Zn + Al)]$ は、 $0.10 \sim 0.70$ であることが好ましく、より好ましくは $0.20 \sim 0.65$ であり、さらに好ましくは、 $0.25 \sim 0.60$ である。

【0027】

上記式(4)において、 Al 元素の原子比が 0.01 以上であると、 $InAlO_3$ ($ZnO)_m$ (m は $0.1 \sim 1.0$)で表わされるホモロガス構造化合物が形成されやすい。一方、 Al 元素の原子比が 0.40 以下であると、異常放電の発生要因である Al_2O_3 の生成を抑え、異常放電の発生を防ぐことができる。

以上から Al の原子比 $[Al / (In + Sn + Zn + Al)]$ は、 $0.01 \sim 0.40$ であることが好ましく、より好ましくは $0.02 \sim 0.30$ であり、さらに好ましくは、 $0.05 \sim 0.25$ である。

【0028】

焼結体に含まれる各元素の原子比は、誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-AES)により、含有元素を定量分析して求めることができる。

具体的に、溶液試料をネブライザーで霧状にして、アルゴンプラズマ(約 $6000 \sim 8000$)に導入すると、試料中の元素は熱エネルギーを吸収して励起され、軌道電子が基底状態から高いエネルギー準位の軌道に移る。この軌道電子は $10^{-7} \sim 10^{-8}$ 秒程度で、より低いエネルギー準位の軌道に移る。この際にエネルギーの差を光として放射し発光する。この光は元素固有の波長(スペクトル線)を示すため、スペクトル線の有無により元素の存在を確認できる(定性分析)。

【0029】

また、それぞれのスペクトル線の大きさ(発光強度)は試料中の元素数に比例するため、既知濃度の標準液と比較することで試料濃度を求めることができる(定量分析)。

定性分析で含有されている元素を特定後、定量分析で含有量を求め、その結果から各元素の原子比を求める。

【0030】

本発明のスパッタリングターゲットは、本発明の効果を損ねない範囲において、上述した In 、 Sn 、 Zn 及び Al 以外の他の金属元素を含有していてもよいし、実質的に In 、 Sn 、 Zn 及び Al のみ、又は In 、 Sn 、 Zn 及び Al のみからなってもよい。

ここで、「実質的」とは、スパッタリングターゲットの金属元素の 95 重量%以上 100 重量%以下(好ましくは 98 重量%以上 100 重量%以下)が In 、 Sn 、 Zn 及び Al であることを意味する。本発明のスパッタリングターゲットは、本発明の効果を損ねない範囲で In 、 Sn 、 Zn 及び Al の他に不可避不純物を含んでいてもよい。

【0031】

本発明のスパッタリングターゲットは、好ましくは相対密度が 98% 以上である。大型基板($G1$ サイズ以上)にスパッタ出力を上げて酸化物半導体を成膜する場合は、相対密度が 98% 以上であることが好ましい。

相対密度とは、加重平均より算出した理論密度に対して相対的に算出した密度である。各原料の密度の加重平均より算出した密度が理論密度であり、これを 100% とする。

相対密度が 98% 以上であれば、安定したスパッタリング状態が保たれる。大型基板でスパッタ出力を上げて成膜する場合は、相対密度が 98% 以上であれば、ターゲット表面が黒化しにくく、異常放電が発生しにくい。相対密度は好ましくは 98.5% 以上、より好ましくは 99% 以上である。

【0032】

相対密度はアルキメデス法により測定できる。相対密度は、好ましくは 100% 以下である。 100% 以下の場合、金属粒子が焼結体に発生しにくく、低級酸化物が生成する抑制されるため、成膜時の酸素供給量を厳密に調整する必要が生じない。

10

20

30

40

50

また、焼結後に、還元性雰囲気下での熱処理操作等の後処理工程等を行って密度を調整することもできる。還元性雰囲気は、アルゴン、窒素、水素等の雰囲気や、それらの混合気体雰囲気が用いられる。

【0033】

本発明のスパッタリングターゲット中の結晶の最大粒径は8 μm以下であることが望ましい。結晶が粒径8 μm以下であるとノジュールの発生を抑制することができる。

スパッタによってターゲット表面が削られる場合、その削られる速度が結晶面の方向によって異なり、ターゲット表面に凹凸が発生する。この凹凸の大きさは焼結体中に存在する結晶粒径に依存している。大きい結晶粒径を有する焼結体からなるターゲットでは、その凹凸が大きくなり、その凸部分よりノジュールが発生すると考えられる。

これらのスパッタリングターゲットの結晶の最大粒径は、スパッタリングターゲットの形状が円形の場合、円の中心点(1箇所)と、その中心点で直交する2本の中心線上の中心点と周縁部との中間点(4箇所)の合計5箇所において、また、スパッタリングターゲットの形状が四角形の場合には、その中心点(1箇所)と、四角形の対角線上の中心点と角部との中間点(4箇所)の合計5箇所において100 μm四方の枠内で観察される最大の粒子についてその最大径を測定し、これらの5箇所の枠内のそれぞれに存在する最大粒子の粒径の平均値で表す。粒径は、結晶粒の長径について測定する。結晶粒は走査型電子顕微鏡(SEM)により観察することができる。

【0034】

本発明のスパッタリングターゲットは、好ましくはバルク比抵抗が10 mΩ以下であり、より好ましくは8 mΩ以下であり、特に好ましくは5 mΩ以下である。バルク比抵抗は実施例に記載の方法で測定できる。

【0035】

ターゲットの相対密度及びバルク比抵抗について、例えば、インジウム元素(In)、スズ元素(Sn)、亜鉛元素(Zn)及びアルミニウム元素(Al)の含有量を上記(1)~(4)の組成領域に調整することで、ターゲットの相対密度を98%以上かつバルク比抵抗を10 mΩ以下にすることが出来る。

【0036】

本発明のスパッタリングターゲットは、例えば以下の2工程を含む製造方法によって製造できる。

(1) 原料化合物を混合し、成形して成形体とする工程

(2) 上記成形体を焼結する工程

【0037】

以下、各工程について説明する。

(1) 原料化合物を混合し、成形して成形体とする工程

原料化合物は特に制限されず、In、Sn、Zn及びAlの単体又は化合物であり、焼結体が下記式(1)~(4)に示す原子比を有することができるように単体又は化合物を用いることが好ましい。

$$0.10 \quad \text{In} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{Zn} + \text{Al}) \quad 0.75 \quad (1)$$

$$0.01 \quad \text{Sn} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{Zn} + \text{Al}) \quad 0.30 \quad (2)$$

$$0.10 \quad \text{Zn} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{Zn} + \text{Al}) \quad 0.70 \quad (3)$$

$$0.01 \quad \text{Al} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{Zn} + \text{Al}) \quad 0.40 \quad (4)$$

(式中、In、Sn、Zn及びAlはそれぞれ、スパッタリングターゲットにおける各元素の原子比を示す。)

【0038】

例えば、酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛及びアルミニウム金属の組み合わせや、酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛及び酸化アルミニウムの組合せ等が挙げられる。尚、原料は粉末であることが好ましい。原料は、酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛及び酸化アルミニウムの混合粉末であることが好ましい。

原料に単体金属を用いた場合、例えば、酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛及びアル

10

20

30

40

50

ミニウム金属の組み合わせを原料粉末として用いた場合、得られる焼結体中にアルミニウムの金属粒が存在し、成膜中にターゲット表面の金属粒が溶融してターゲットから放出されないことがあり、得られる膜の組成と焼結体の組成が大きく異なってしまう場合がある。

原料粉末の平均粒径は、好ましくは $0.1\ \mu\text{m} \sim 1.2\ \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.1\ \mu\text{m} \sim 1.0\ \mu\text{m}$ である。原料粉末の平均粒径はレーザー回折式粒度分布装置等で測定することができる。

例えば、平均粒径が $0.1\ \mu\text{m} \sim 1.2\ \mu\text{m}$ の In_2O_3 粉末、平均粒径が $0.1\ \mu\text{m} \sim 1.2\ \mu\text{m}$ の SnO_2 粉末、平均粒径が $0.1\ \mu\text{m} \sim 1.2\ \mu\text{m}$ の ZnO 粉末及び平均粒径が $0.1\ \mu\text{m} \sim 1.2\ \mu\text{m}$ の Al_2O_3 粉末を含んだ酸化物を原料粉末とし、これらを、上記式(1)～(4)を満たす割合で調合する。

【0039】

工程(1)の混合、成形方法は特に限定されず、公知の方法を用いて行うことができる。例えば、酸化インジウム粉、酸化スズ、酸化亜鉛及び酸化アルミニウム粉を含んだ酸化物の混合粉を含む原料粉末に、水系溶媒を配合し、得られたスラリーを12時間以上混合した後、固液分離・乾燥・造粒し、引き続き、この造粒物を型枠に入れて成形する。

【0040】

混合は、湿式又は乾式によるボールミル、振動ミル、ビーズミル等を用いることができる。均一で微細な結晶粒及び空孔を得るには、短時間で凝集体の解砕効率が高く、添加物の分散状態も良好となるビーズミル混合が最も好ましい。

ボールミルによる混合時間は、好ましくは15時間以上、より好ましくは19時間以上とする。ボールミルによる混合時間が15時間以上であれば、最終的に得られる焼結体中に Al_2O_3 等の高抵抗の化合物が生成しにくい。ビーズミルによる粉砕、混合時間は、装置の大きさ、処理するスラリー量によって異なるが、スラリー中の粒度分布が全て $1\ \mu\text{m}$ 以下と均一になるように適宜調整する。

また、混合する際にはバインダーを任意量だけ添加し、同時に混合を行うと好ましい。バインダーには、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル等を用いることができる。

【0041】

次に、原料粉末スラリーから造粒粉を得る。造粒に際しては、急速乾燥造粒を行うことが好ましい。急速乾燥造粒するための装置としては、スプレードライヤが広く用いられている。具体的な乾燥条件は、乾燥するスラリーのスラリー濃度、乾燥に用いる熱風温度、風量等の諸条件により決定されるため、実施に際しては、予め最適条件を求めておくことが必要となる。

急速乾燥造粒であれば、均一な造粒粉が得られる。即ち、原料粉末の比重差による沈降速度の差によって、 In_2O_3 粉末、 SnO_2 粉末、 ZnO 粉末及び Al_2O_3 粉末が分離することを防ぐことができる。均一な造粒粉から作成した焼結体であれば、 Al_2O_3 等の存在によるスパッタリング時の異常放電を防ぐことができる。

造粒粉に対して、通常、金型プレス又は冷間静水圧プレス(CIP)により、例えば $1.2\ \text{ton}/\text{cm}^2$ 以上の圧力で成形を施して成形体を得る。

【0042】

(2) 成形体を焼結する工程

得られた成形体を $1200 \sim 1650$ の焼結温度で $10 \sim 50$ 時間焼結して焼結体を得ることができる。焼結温度は、好ましくは $1350 \sim 1600$ 、より好ましくは $1400 \sim 1600$ 、さらに好ましくは $1450 \sim 1600$ である。焼結時間は好ましくは $12 \sim 40$ 時間、より好ましくは $13 \sim 30$ 時間である。

焼結温度が 1200 以上、焼結時間が 10 時間以上であると、 Al_2O_3 等がターゲット内部に形成することを抑制でき、異常放電を防ぐことができるため好ましい。一方、焼成温度が 1650 以下、焼成時間が 50 時間以下であると、著しい結晶粒成長による平均結晶粒径の増大を防ぐことができ、また、粗大空孔の発生を抑制できるため、焼結体強度の低下や異常放電を防ぐことができるため好ましい。

10

20

30

40

50

【0043】

本発明で用いる焼結方法としては、常圧焼結法その他、ホットプレス、酸素加圧、熱間等方圧加圧等の加圧焼結法も採用することができる。ただし、製造コストの低減、大量生産の可能性、容易に大型の焼結体を製造できるといった観点から、常圧焼結法を採用することが好ましい。

常圧焼結法では、成形体を大気雰囲気、又は酸化ガス雰囲気、好ましくは酸化ガス雰囲気にて焼結する。酸化ガス雰囲気とは、好ましくは酸素ガス雰囲気である。酸素ガス雰囲気は、酸素濃度が、例えば10～100体積%の雰囲気であることが好ましい。上記焼結体の製造方法においては、昇温過程にて酸素ガス雰囲気を導入することで、焼結体密度をより高くすることができる。

10

【0044】

さらに、焼結に際しての昇温速度は、800 から焼結温度(1200～1650)までを0.1～2.5 /分とすることが好ましい。

インジウム元素(In)、スズ元素(Sn)、亜鉛元素(Zn)及びアルミニウム元素(Al)を含有する酸化物のスputteringターゲットにおいて800 から上の温度範囲は、焼結が最も進行する範囲である。この温度範囲での昇温速度が0.1 /分以上であると、過度の結晶粒成長を防ぐことができ、高密度化を達成できるため好ましい。一方、昇温速度が2.5 /分以下であると、 Al_2O_3 等がターゲット内部に析出することを防ぐことができるため好ましい。

800 から焼結温度における昇温速度は、好ましくは0.1～2.0 /分、より好ましくは0.1～1.5 /分である。

20

【0045】

また、焼成時の降温速度(冷却速度)は、通常10 /分以下、好ましくは9 /分以下、より好ましくは8 /分以下、さらに好ましくは7 /分以下、特に好ましくは5 /分以下である。10 /分以下であると本発明の結晶型が得られやすい。また、降温時にクラックが発生しにくい。

【0046】

上記焼成工程で得られた焼結体のバルク抵抗をターゲット全体で均一化するために、必要に応じて還元工程を設けてもよい。

還元方法としては、例えば、還元性ガスによる方法や真空焼成又は不活性ガスによる還元等が挙げられる。

30

還元性ガスによる還元処理の場合、水素、メタン、一酸化炭素、又は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。

不活性ガス中での焼成による還元処理の場合、窒素、アルゴン、又は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。

【0047】

還元処理時の温度は、通常100～800、好ましくは200～800 である。また、還元処理の時間は、通常0.01～10時間、好ましくは0.05～5時間である。

以上をまとめると、本発明に用いる焼結体の製造方法は、例えば、酸化インジウム粉と酸化亜鉛粉及び酸化アルミニウム粉との混合粉を含む原料粉末に、水系溶媒を配合し、得られたスラリーを12時間以上混合した後、固液分離・乾燥・造粒し、引き続き、この造粒物を型枠に入れて成形し、その後、得られた成形物を酸素雰囲気中、800 から焼結温度までの昇温速度を0.1～2.5 /分とし、1200～1650 で10～50時間焼成し、焼成時の降温速度(冷却速度)を10 /分以下とすることで本発明の焼結体を得ることができる。

40

【0048】

上記で得られた焼結体を加工することにより本発明のスputteringターゲットとすることができる。具体的には、焼結体をスputtering装置への装着に適した形状に切削加工することでスputteringターゲット(ターゲット素材)とする。尚、必要に応じて該ターゲットをバックングプレートに接着してスputteringターゲットとしてもよい。

50

【0049】

焼結体をターゲット素材とするには、焼結体を、例えば平面研削盤で研削して表面粗さ R_a が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の素材とする。ここで、さらにターゲット素材のスパッタ面に鏡面加工を施して、平均表面粗さ R_a が 1000 オングストローム以下としてもよい。

【0050】

鏡面加工（研磨）は、機械的な研磨、化学研磨、メカノケミカル研磨（機械的な研磨と化学研磨の併用）等の、公知の研磨技術を用いることができる。例えば、固定砥粒ポリッシャー（ポリッシュ液：水）で # 2000 以上にポリッシングしたり、又は遊離砥粒ラップ（研磨材：SiCペースト等）にてラッピング後、研磨材をダイヤモンドペーストに換えてラッピングすることによって得ることができる。このような研磨方法には特に制限はない。

10

【0051】

ターゲット素材の表面は $200 \sim 10,000$ 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。 $200 \sim 10,000$ 番のダイヤモンド砥石を使用することで、ターゲット素材の割れを防ぐことができる。

【0052】

ターゲット素材の表面粗さ R_a が $0.5 \mu\text{m}$ 以下であり、方向性のない研削面を備えていることが好ましい。 R_a が $0.5 \mu\text{m}$ 以下であり、方向性のない研削面を備えていれば、異常放電やパーティクルを防ぐことができるため好ましい。

20

【0053】

次に、得られたターゲット素材を清浄処理する。清浄処理にはエアブロー又は流水洗浄等を使用できる。エアブローで異物を除去する際には、ノズルの向い側から集塵機で吸気を行なうとより有効に除去できる。

尚、以上のエアブローや流水洗浄では限界があるので、さらに超音波洗浄等を行なうこともできる。この超音波洗浄は周波数 $25 \sim 300 \text{kHz}$ の間で多重発振させて行なう方法が有効である。例えば周波数 $25 \sim 300 \text{kHz}$ の間で、 25kHz 刻みに 12 種類の周波数を多重発振させて超音波洗浄を行なうのが好ましい。

【0054】

ターゲット素材の厚みは通常 $2 \sim 20 \text{mm}$ 、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。

30

必要な場合は、上記のようにして得られたターゲット素材をバックングプレートへボンディングすることによって、スパッタリングターゲットを得ることができる。また、複数のターゲット素材を1つのバックングプレートに取り付け、実質1つのターゲットとしてもよい。

【0055】

II. 酸化物半導体薄膜

本発明の酸化物半導体薄膜（酸化物薄膜）は、上記のスパッタリングターゲットを用いて、スパッタリング法により成膜して製造する。

本発明の酸化物半導体薄膜は、インジウム、スズ、亜鉛、アルミニウム、酸素を含み、下記式（1）～（4）の原子比を満たすと好ましい。

40

$$0.10 \quad \text{In} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{Zn} + \text{Al}) \quad 0.75 \quad (1)$$

$$0.01 \quad \text{Sn} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{Zn} + \text{Al}) \quad 0.30 \quad (2)$$

$$0.10 \quad \text{Zn} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{Zn} + \text{Al}) \quad 0.70 \quad (3)$$

$$0.01 \quad \text{Al} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{Zn} + \text{Al}) \quad 0.40 \quad (4)$$

（式中、In、Sn、Zn及びAlはそれぞれ、スパッタリングターゲットにおける各元素の原子比を示す。）

【0056】

上記式（1）において、In元素の原子比が 0.10 以上であると、Inの $5s$ 軌道の重なりを大きく保つことができ、電界効果移動度を $10 \text{cm}^2 / \text{Vs}$ 以上としやすい。一

50

方、In元素の原子比が0.75以下であると、成膜した膜をTFTのチャンネル層に適用したときに、良好な信頼性が得られる。

【0057】

上記式(2)において、Sn元素の原子比が0.01以上であると、ターゲット抵抗の上昇を防ぐことが出来るため、スパッタ成膜中に異常放電が発生しにくく、成膜が安定化しやすい。一方、Sn元素の原子比が0.30以下であると、得られる薄膜のウェットエッチャントへの溶解性が低下することを防ぐことができ、ウェットエッチングを問題なく行うことが出来る。

【0058】

上記式(3)において、Zn元素の原子比が0.10以上であると、得られる膜が非晶質膜として安定しやすい。一方、Zn元素の原子比が0.70以下であると、得られる薄膜のウェットエッチャントへの溶解速度が高すぎず、ウェットエッチングを問題なく行うことが出来る。

10

【0059】

上記式(4)において、Al元素の原子比が0.01以上であると、成膜時の酸素分圧の上昇を防ぐことが出来る。Al元素は酸素との結合が強いため、成膜時の酸素分圧を下げる事が出来る。また、チャンネル相を成膜しTFTに適用した場合に良好な信頼性が得られる。一方、Al元素の原子比が0.40以下であると、ターゲット中にAl₂O₃が生成してスパッタ成膜時に異常放電が発生することを防ぐことができ、成膜が安定化しやすい。

20

【0060】

本発明の酸化半導体薄膜のキャリア濃度は、通常 $10^{19} / \text{cm}^3$ 以下であり、好ましくは $10^{13} \sim 10^{18} / \text{cm}^3$ であり、さらに好ましくは $10^{14} \sim 10^{18} / \text{cm}^3$ であり、特に好ましくは $10^{15} \sim 10^{18} / \text{cm}^3$ である。

酸化層のキャリア濃度が 10^{19}cm^{-3} 以下であると、薄膜トランジスタ等の素子を構成した際の漏れ電流、ノーマリーオンや、on-off比の低下を防ぐことができ、良好なトランジスタ性能が発揮できる。キャリア濃度が 10^{13}cm^{-3} 以上であると、TFTとして問題なく駆動する。

酸化半導体薄膜のキャリア濃度は、ホール効果測定方法により測定することができる。具体的には実施例に記載の方法で測定できる。

30

【0061】

本発明のスパッタリングターゲットは、高い導電性を有するため、スパッタリング法としては、成膜速度の速いDCスパッタリング法を適用することができる。また、DCスパッタリング法に加えて、RFスパッタリング法、ACスパッタリング法、パルスDCスパッタリング法にも適用することができる。異常放電のないスパッタリングが可能である。

本発明の酸化半導体薄膜は、上記焼結体を用いて、スパッタリング法の他に、蒸着法、イオンプレーティング法、パルスレーザー蒸着法等により作製することもできる。

【0062】

本発明の酸化半導体薄膜を製造する際のスパッタリングガス(雰囲気)としては、アルゴン等の希ガスと酸化性ガスの混合ガスを用いることができる。酸化性ガスとはO₂、CO₂、O₃、H₂O、N₂O等が挙げられる。スパッタリングガスは、希ガスと、水蒸気、酸素ガス及び亜酸化窒素ガスから選ばれる一種以上のガスを含有する混合気体が好ましく、希ガスと、少なくとも水蒸気を含有する混合気体であることがより好ましい。

40

【0063】

スパッタリング成膜時の酸素分圧比は0%以上40%未満とすることが好ましい。酸素分圧比が40%未満の条件であれば、作製した薄膜のキャリア濃度が大幅に低減することがなく、キャリア濃度が例えば 10^{13}cm^{-3} 未満となることを防ぐことができる。

酸素分圧比は、より好ましくは0%~30%であり、特に好ましくは0%~20%である。

【0064】

50

酸化物薄膜堆積時のスパッタガス（雰囲気）に含まれる水蒸気の分圧比、即ち、 $[H_2O] / ([H_2O] + [希ガス] + [その他のガス])$ は、0.1%～25%であることが好ましい。水の分圧比が25%以下であると、膜密度の低下を防ぐことができ、Inの5s軌道の重なりを大きく保つことができ、移動度の低下を防ぐことができる。

スパッタリング時の雰囲気中の水の分圧比は0.7～13%がより好ましく、1～6%が特に好ましい。

【0065】

スパッタリングにより成膜する際の基板温度は、25～120であることが好ましく、さらに好ましくは25～100、特に好ましくは25～90である。

成膜時の基板温度が120以下であると、成膜時に導入する酸素等を十分に取り込むことができ、加熱後の薄膜のキャリア濃度の過度な増加を防ぐことができる。また、成膜時の基板温度が25以上であると、薄膜の膜密度が低下せず、TFTの移動度が低下することを防ぐことができる。

【0066】

スパッタリングによって得られた酸化物薄膜を、さらに150～500に15分～5時間保持してアニール処理を施すことが好ましい。成膜後のアニール処理温度は200以上450以下であることがより好ましく、250以上350以下であることがさらに好ましい。上記アニールを施すことにより、半導体特性が得られる。

また、加熱時の雰囲気は、特に限定されるわけではないが、キャリア制御性の観点から、大気雰囲気、酸素流通雰囲気が好ましい。

酸化物薄膜の後処理アニール工程においては、酸素の存在下又は不存在下でランプアニール装置、レーザーアニール装置、熱プラズマ装置、熱風加熱装置、接触加熱装置等を用いることができる。

【0067】

スパッタリング時におけるターゲットと基板との間の距離は、基板の成膜面に対して垂直方向に好ましくは1～15cmであり、さらに好ましくは2～8cmである。

この距離が1cm以上であると、基板に到達するターゲット構成元素の粒子の運動エネルギーが大きくなりすぎず、良好な膜特性を得ることができる。また、膜厚及び電気特性の面内分布等を防ぐことができる。

一方、ターゲットと基板との間隔が15cm以下であると、基板に到達するターゲット構成元素の粒子の運動エネルギーが小さくなりすぎず、緻密な膜を得ることができる。また、良好な半導体特性を得ることができる。

【0068】

酸化物薄膜の成膜は、磁場強度が300～1500ガウスの雰囲気下でスパッタリングすることが望ましい。磁場強度が300 Gauss以上であると、プラズマ密度の低下を防ぐことができ、高抵抗のスパッタリングターゲットの場合でも問題なくスパッタリングを行うことができる。一方、1500 Gauss以下であると、膜厚及び膜中の電気特性の制御性の悪化を抑制することができる。

【0069】

気体雰囲気の圧力（スパッタ圧力）は、プラズマが安定して放電できる範囲であれば特に限定されないが、好ましくは0.1～3.0 Paであり、さらに好ましくは0.1～1.5 Paであり、特に好ましくは0.1～1.0 Paである。スパッタ圧力が3.0 Pa以下であると、スパッタ粒子の平均自由行程が短くなりすぎず、薄膜密度の低下を防ぐことができる。また、スパッタ圧力が0.1 Pa以上であると、成膜時に膜中に微結晶が生成することを防ぐことができる。

尚、スパッタ圧力とは、アルゴン等の希ガス、水蒸気、酸素ガス等を導入した後のスパッタ開始時の系内の全圧をいう。

【0070】

また、酸化物半導体薄膜の成膜を、次のような交流スパッタリングで行ってもよい。

真空チャンバー内に所定の間隔を置いて並設された3枚以上のターゲットに対向する位

10

20

30

40

50

置に、基板を順次搬送し、各ターゲットに対して交流電源から負電位及び正電位を交互に印加して、ターゲット上にプラズマを発生させて基板表面上に成膜する。

このとき、交流電源からの出力の少なくとも1つを、分岐して接続された2枚以上のターゲットの間で、電位を印加するターゲットの切替を行いながら行う。即ち、上記交流電源からの出力の少なくとも1つを分岐して2枚以上のターゲットに接続し、隣り合うターゲットに異なる電位を印加しながら成膜を行う。

【0071】

尚、交流スパッタリングによって酸化物半導体薄膜を成膜する場合も、例えば、希ガスと、水蒸気、酸素ガス及び亜酸化窒素ガスから選ばれる一以上のガスとを含有する混合気体の雰囲気下においてスパッタリングを行うことが好ましく、水蒸気を含有する混合気体の雰囲気下においてスパッタリングを行うことが特に好ましい。

ACスパッタリングで成膜した場合、工業的に大面積均一性に優れた酸化物層が得られると共に、ターゲットの利用効率の向上が期待できる。

また、1辺が1mを超える大面積基板にスパッタ成膜する場合には、たとえば特開2005-290550号公報記載のような大面積生産用のACスパッタ装置を使用することが好ましい。

【0072】

特開2005-290550号公報記載のACスパッタ装置は、具体的には、真空槽と、真空槽内部に配置された基板ホルダと、この基板ホルダと対向する位置に配置されたスパッタ源とを有する。図1にACスパッタ装置のスパッタ源の要部を示す。スパッタ源は、複数のスパッタ部を有し、板状のターゲット31a~31fをそれぞれ有し、各ターゲット31a~31fのスパッタされる面をスパッタ面とすると、各スパッタ部はスパッタ面が同じ平面上に位置するように配置される。各ターゲット31a~31fは長手方向を有する細長に形成され、各ターゲットは同一形状であり、スパッタ面の長手方向の縁部分(側面)が互いに所定間隔を空けて平行に配置される。従って、隣接するターゲット31a~31fの側面は平行になる。

【0073】

真空槽の外部には、交流電源17a~17cが配置されており、各交流電源17a~17cの2つの端子のうち、一方の端子は隣接する2つの電極のうち一方の電極に接続され、他方の端子は他方の電極に接続されている。各交流電源17a~17cの2つの端子は正負の異なる極性の電圧を出力するようになっており、ターゲット31a~31fは電極に密着して取り付けられているので、隣接する2つのターゲット31a~31fには互いに異なる極性の交流電圧が交流電源17a~17cから印加される。従って、互いに隣接するターゲット31a~31fのうち、一方が正電位に置かれる時には他方が負電位に置かれた状態になる。

【0074】

電極のターゲット31a~31fとは反対側の面には磁界形成手段40a~40fが配置されている。各磁界形成手段40a~40fは、外周がターゲット31a~31fの外周と略等しい大きさの細長のリング状磁石と、リング状磁石の長さよりも短い棒状磁石とをそれぞれ有している。

各リング状磁石は、対応する1個のターゲット31a~31fの真裏位置で、ターゲット31a~31fの長手方向に対して平行に配置されている。上述したように、ターゲット31a~31fは所定間隔を空けて平行配置されているので、リング状磁石もターゲット31a~31fと同じ間隔を空けて配置されている。

【0075】

ACスパッタで、酸化物ターゲットを用いる場合の交流パワー密度は、 3 W/cm^2 以上 20 W/cm^2 以下が好ましい。パワー密度が 3 W/cm^2 以上であると、成膜速度が遅くなりすぎず、生産経済性を担保できる。 20 W/cm^2 以下であると、ターゲットの破損を抑制することができる。より好ましいパワー密度は $3\text{ W/cm}^2 \sim 15\text{ W/cm}^2$ である。

10

20

30

40

50

ACスパッタの周波数は10kHz～1MHzの範囲が好ましい。10kHz以上であると、騒音の問題が生じにくい。1MHz以下であると、プラズマが広がりすぎて所望のターゲット位置以外でスパッタが行われることを防ぐことができ、均一性を保てる。より好ましいACスパッタの周波数は20kHz～500kHzである。

上記以外のスパッタリング時の条件等は、上述したもののから適宜選択すればよい。

【0076】

III. 薄膜トランジスタ

上記の酸化物半導体薄膜は、薄膜トランジスタ(TFT)に使用でき、特にチャネル層として好適に使用できる。

本発明の薄膜トランジスタは、上記の酸化物薄膜をチャネル層として有していれば、その素子構成は特に限定されず、公知の各種の素子構成を採用することができる。

また、上記の酸化物薄膜をTFTのチャネル層に用いることにより、電界効果移動度及び信頼性の高いTFTが得られる。本発明のTFTは、好ましくは電界効果移動度が $10\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上、より好ましくは $13\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上である。電界効果移動度は、実施例に記載の方法により測定することができる。

【0077】

本発明の薄膜トランジスタにおけるチャネル層の膜厚は、通常10～300nm、好ましくは20～250nm、より好ましくは30～200nm、さらに好ましくは35～120nm、特に好ましくは40～80nmである。チャネル層の膜厚が10nm以上であると、大面積に成膜した際でも膜厚が不均一になり難く、作製したTFTの特性を面内で均一とすることができる。一方、膜厚が300nm以下であると、成膜時間が長くなりすぎない。

【0078】

本発明の薄膜トランジスタにおけるチャネル層は、通常、N型領域で用いられるが、P型Si系半導体、P型酸化物半導体、P型有機半導体等の種々のP型半導体と組合せてPN接合型トランジスタ等の各種の半導体デバイスに利用することができる。

本発明の薄膜トランジスタは、上記チャネル層上に保護膜を備えることが好ましい。本発明の薄膜トランジスタにおける保護膜は、少なくともSiN_xを含有することが好ましい。SiN_xはSiO₂と比較して緻密な膜を形成できるため、TFTの劣化抑制効果が高いという利点を有する。

【0079】

保護膜は、SiN_xの他に例えばSiO₂, Al₂O₃, Ta₂O₅, TiO₂, MgO, ZrO₂, CeO₂, K₂O, Li₂O, Na₂O, Rb₂O, Sc₂O₃, Y₂O₃, HfO₂, CaHfO₃, PbTi₃, BaTa₂O₆, Sm₂O₃, SrTiO₃又はAlN等の酸化物等を含むことができる。

【0080】

本発明のインジウム元素(In)、スズ元素(Sn)、亜鉛元素(Zn)及びアルミニウム元素(Al)を含有する酸化物薄膜は、Alを含有しているためCVDプロセスによる耐還元性が向上し、保護膜を作製するプロセスによりバックチャネル側が還元されにくく、保護膜としてSiN_xを用いることができる。

保護膜を形成する前に、チャネル層に対し、オゾン処理、酸素プラズマ処理、二酸化窒素プラズマ処理もしくは亜酸化窒素プラズマ処理を施すことが好ましい。このような処理は、チャネル層を形成した後、保護膜を形成する前であれば、どのタイミングで行ってもよいが、保護膜を形成する直前に行うことが望ましい。このような前処理を行うことによって、チャネル層における酸素欠陥の発生を抑制することができる。

また、TFT駆動中に酸化物半導体膜中の水素が拡散すると、閾値電圧のシフトが起こりTFTの信頼性が低下するおそれがある。チャネル層に対し、オゾン処理、酸素プラズマ処理もしくは亜酸化窒素プラズマ処理を施すことにより、薄膜構造中においてIn-OHの結合が安定化され酸化物半導体膜中の水素の拡散を抑制することができる。

【0081】

薄膜トランジスタは、通常、基板、ゲート電極、ゲート絶縁層、有機半導体層（チャネル層）、ソース電極及びドレイン電極を備える。チャネル層については上述した通りであり、基板については公知の材料を用いることができる。

【0082】

本発明の薄膜トランジスタにおけるゲート絶縁膜を形成する材料にも特に制限はなく、一般に用いられている材料を任意に選択できる。具体的には、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 、 HfO_2 、 CaHfO_3 、 PbTi_3 、 BaTa_2O_6 、 SrTiO_3 、 Sm_2O_3 、 AlN 等の化合物を用いることができる。これらのなかでも、好ましくは SiO_2 、 SiN_x 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 HfO_2 、 CaHfO_3 であり、より好ましくは SiO_2 、 SiN_x 、 HfO_2 、 Al_2O_3 である。

10

【0083】

ゲート絶縁膜は、例えばプラズマCVD（Chemical Vapor Deposition；化学気相成長）法により形成することができる。

プラズマCVD法によりゲート絶縁膜を形成し、その上にチャネル層を成膜した場合、ゲート絶縁膜中の水素がチャネル層に拡散し、チャネル層の膜質低下やTFTの信頼性低下を招くおそれがある。チャネル層の膜質低下やTFTの信頼性低下を防ぐために、チャネル層を成膜する前にゲート絶縁膜に対してオゾン処理、酸素プラズマ処理、二酸化窒素プラズマ処理もしくは亜酸化窒素プラズマ処理を施すことが好ましい。このような前処理を行うことによって、チャネル層の膜質の低下やTFTの信頼性低下を防ぐことができる。

20

尚、上記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く、例えば、 SiO_2 でも SiO_x でもよい。

【0084】

ゲート絶縁膜は、異なる材料からなる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又は非晶質であることが好ましい。

【0085】

本発明の薄膜トランジスタにおけるドレイン電極、ソース電極及びゲート電極の各電極を形成する材料に特に制限はなく、一般に用いられている材料を任意に選択することができる。例えば、ITO、IZO、ZnO、 SnO_2 等の透明電極や、Al、Ag、Cu、Cr、Ni、Mo、Au、Ti、Ta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。

30

ドレイン電極、ソース電極及びゲート電極の各電極は、異なる2層以上の導電層を積層した多層構造とすることもできる。特にソース・ドレイン電極は低抵抗配線への要求が強いため、AlやCu等の良導体をTiやMo等の密着性に優れた金属でサンドイッチして使用してもよい。

【0086】

本発明の薄膜トランジスタは、電界効果型トランジスタ、論理回路、メモリ回路、差動増幅回路等各種の集積回路にも適用できる。さらに、電界効果型トランジスタ以外にも静電誘起型トランジスタ、ショットキー障壁型トランジスタ、ショットキーダイオード、抵抗素子にも適応できる。

40

本発明の薄膜トランジスタの構成は、ボトムゲート、ボトムコンタクト、トップコンタクト等公知の構成を制限なく採用することができる。

特にボトムゲート構成が、アモルファスシリコンやZnOの薄膜トランジスタに比べ高い性能が得られるので有利である。ボトムゲート構成は、製造時のマスク枚数を削減しやすく、大型ディスプレイ等の用途の製造コストを低減しやすいため好ましい。

本発明の薄膜トランジスタは、表示装置に好適に用いることができる。

【0087】

50

大面積のディスプレイ用としては、チャンネルエッチ型のボトムゲート構成の薄膜トランジスタが特に好ましい。チャンネルエッチ型のボトムゲート構成の薄膜トランジスタは、フォトリソ工程時のフォトマスクの数が少なく低コストでディスプレイ用パネルを製造できる。中でも、チャンネルエッチ型のボトムゲート構成及びトップコンタクト構成の薄膜トランジスタが移動度等の特性が良好で工業化しやすいため特に好ましい。

【実施例】

【0088】

実施例 1 - 6

[酸化物焼結体の製造]

原料粉体として下記の酸化物粉末を使用した。下記酸化物粉末の平均粒径としてメジアン径 D 5 0 を採用し、当該平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置 S A L D - 3 0 0 V (島津製作所製) で測定した。

酸化インジウム粉 : 平均粒径 0 . 9 8 μ m

酸化スズ粉 : 平均粒径 0 . 9 8 μ m

酸化亜鉛粉 : 平均粒径 0 . 9 6 μ m

酸化アルミニウム粉 : 平均粒径 0 . 9 8 μ m

【0089】

上記の粉体を、表 1 に示す原子比になるように秤量し、均一に微粉碎混合後、成形用バインダーを加えて造粒した。次に、この原料混合粉を金型へ均一に充填し、コールドプレス機にてプレス圧 1 4 0 M P a で加圧成形した。

このようにして得た成形体を、表 1 に示す昇温速度 (8 0 0 から焼結温度)、焼結温度、焼結時間及び降温速度で、焼結炉で焼結して焼結体を製造した。昇温中は酸素雰囲気、その他は大気中 (雰囲気) とした。

【0090】

10

20

【 表 1 】

	金属元素(X)の比[X/(In+Sn+Zn+Al)]				昇温速度 [°C/分] (800°Cから焼結温度)	焼結温度 [°C]	焼結時間 [hr]	降温速度 (冷却速度) [°C/分]
	X=In	X=Sn	X=Zn	X=Al				
実施例 1	0.50	0.15	0.25	0.10	0.60	1450	20	10
実施例 2	0.70	0.05	0.20	0.05	0.60	1450	20	10
実施例 3	0.50	0.10	0.30	0.10	0.60	1450	20	10
実施例 4	0.50	0.05	0.35	0.10	0.60	1450	20	10
実施例 5	0.50	0.10	0.30	0.10	0.10	1470	20	8
実施例 6	0.50	0.05	0.35	0.10	0.10	1470	20	8
比較例 1	0.85	0.10	0.045	0.005	5.5	1150	8	15
比較例 2	0.80	0.13	0.065	0.005	5.5	1150	8	15

【 0 0 9 1 】

〔 焼結体の分析 〕

得られた焼結体の相対密度をアルキメデス法により測定した。実施例 1 - 6 の焼結体は相対密度 98% 以上であることを確認した。

また、得られた焼結体のバルク比抵抗（導電性）を抵抗率計（三菱化学（株）製、ロレスタ）を使用して四探針法（JIS R 1637）に基づき測定した。結果を表 1 に示

10

20

30

40

50

す。表 1 に示すように実施例 1 - 6 の焼結体のバルク比抵抗は、10 mΩcm 以下であった。

得られた焼結体について ICP - AES 分析を行い、表 1 に示す原子比であることを確認した。

また、得られた焼結体について X 線回折測定装置 (XRD) により結晶構造を調べた。実施例 1 - 6 で得られた焼結体の X 線回折チャートをそれぞれ図 2 - 7 に示す。

また、焼結体に含まれる生成化合物 (酸化物の結晶構造) を表 2 に示す。

【表 2】

	焼結体の生成化合物	相対密度 [%]	バルク比抵抗 [mΩcm]	スパッタ中の異常放電の有無	パジュール発生数 [個/3mm ²]
実施例 1	InAlZnO ₄ , In ₂ O ₃	99.5	1.5	無	0
実施例 2	InAlZn ₂ O ₅ , In ₂ O ₃	98.9	3.3	無	0
実施例 3	InAlZn ₂ O ₅ , InAlZnO ₄ , In ₂ O ₃	99.2	2.8	無	0
実施例 4	InAlZn ₂ O ₅ , In ₂ O ₃	99.0	2.3	無	0
実施例 5	InAlZn ₂ O ₅ , InAlZnO ₄ , In ₂ O ₃	99.9	1.0	無	0
実施例 6	InAlZn ₂ O ₅ , In ₂ O ₃	99.9	1.2	無	0
比較例 1	In ₂ O ₃ , Zn ₂ SnO ₄	95.2	18.5	マイクロアーク発生	15
比較例 2	In ₂ O ₃ , Zn ₂ SnO ₄	96.8	20.9	マイクロアーク発生	27

【0092】

チャートを分析した結果、実施例 1 の焼結体には、InAlZnO₄ のホモロガス構造及び In₂O₃ のピックスバイト構造が観測された。結晶構造は JCPDS カード、ICSD で確認した。

10

20

30

40

50

InAlZnO_4 のホモロガス構造は、JCPDSデータベースのNo. 40-0258のピークパターンである。 In_2O_3 のピックスバイト構造は、JCPDSデータベースのNo. 06-0416のピークパターンである。

実施例2の焼結体には、 $\text{InAlZn}_2\text{O}_5$ のホモロガス構造及び In_2O_3 のピックスバイト構造が観測された。 $\text{InAlZn}_2\text{O}_5$ のホモロガス構造は、JCPDSデータベースのNo. 40-0259のピークパターンである。

実施例3の焼結体には、 $\text{InAlZn}_2\text{O}_5$ のホモロガス構造、 InAlZnO_4 のホモロガス構造及び In_2O_3 のピックスバイト構造及び観測された。

実施例4の焼結体には、 $\text{InAlZn}_2\text{O}_5$ のホモロガス構造及び In_2O_3 のピックスバイト構造が観測された。

実施例5の焼結体には、 $\text{InAlZn}_2\text{O}_5$ のホモロガス構造、 InAlZnO_4 のホモロガス構造及び In_2O_3 のピックスバイト構造及び観測された。

実施例6の焼結体には、 $\text{InAlZn}_2\text{O}_5$ のホモロガス構造及び In_2O_3 のピックスバイト構造が観測された。

実施例1～6の焼結体には、 Zn_2SnO_4 のスピネル構造は観測されなかった。

【0093】

X線回折測定(XRD)の条件は以下の通りである。

- ・装置：(株)リガク製Ultima-III
- ・X線：Cu-K線(波長1.5406、グラファイトモノクロメータにて単色化)
- ・2θ - 反射法、連続スキャン(1.0°/分)
- ・サンプリング間隔：0.02°
- ・スリット DS、SS：2/3°、RS：0.6mm

【0094】

実施例1～6の焼結体について、電子線マイクロアナライザ(EPMA)測定によりAlやSnの分散を調べたところ、8μm以上のAlやSnの集合体は観測されなかった。本発明のスputteringターゲットは分散性、均一性が極めて優れている。EPMAの測定条件は以下の通りである。

装置名：日本電子株式会社JXA-8200

加速電圧：15kV

照射電流：50nA

照射時間(1点当りの)：50mS

【0095】

[スパッタリングターゲットの製造]

実施例1～6で得られた焼結体の表面を平面研削盤で研削し、側辺をダイヤモンドカッターで切断し、バックプレートに貼り合わせ、それぞれ直径4インチのスパッタリングターゲットを作製した。尚、実施例1, 3, 4については、それぞれ幅200mm、長さ1700mm、厚さ10mmの6枚のターゲットをACスパッタリング成膜用(後述する実施例13-15)に作製した。

【0096】

[異常放電の有無の確認]

得られた直径4インチのスパッタリングターゲットをDCスパッタリング装置に装着し、雰囲気としてアルゴンガスに H_2O ガスを分圧比で2%添加した混合ガスを使用し、スパッタ圧0.4Pa、基板温度を室温とし、DC出力400Wにて、10kWh連続スパッタを行った。スパッタ中の電圧変動をデータロガーに蓄積し、異常放電の有無を確認した。結果を表2に示す。

尚、異常放電の有無は、電圧変動をモニターして異常放電を検出することにより行った。具体的には、5分間の測定時間中に発生する電圧変動がスパッタ運転中の定常電圧の10%以上あった場合を異常放電とした。特にスパッタ運転中の定常電圧が0.1秒間に±10%変動する場合は、スパッタ放電の異常放電であるマイクロアークが発生しており、素子の歩留まりが低下し、量産化に適さないおそれがある。

【 0 0 9 7 】

[ノジュール発生の有無の確認]

得られた直径4インチのスパッタリングターゲットを用いて、雰囲気としてアルゴンガスに水素ガスを分圧比で3%添加した混合ガスを使用し、40時間連続してスパッタリングを行い、ノジュールの発生の有無を確認した。実施例1~6のスパッタリングターゲット表面において、ノジュールは観測されなかった。

尚、スパッタ条件は、スパッタ圧0.4Pa、DC出力100W、基板温度は室温とした。水素ガスは、ノジュールの発生を促進するために雰囲気ガスに添加した。

ノジュールは、スパッタリング後のターゲット表面の変化を実体顕微鏡により50倍に拡大して観察し、視野3mm²中に発生した20μm以上のノジュールについて数平均を計測する方法を採用した。発生したノジュール数を表2に示す。

10

【 0 0 9 8 】

比較例1、2

表1に示す原子比で原料粉末を混合し、表1に示す昇温速度(800 から焼結温度)、焼結温度、焼結時間で焼結を行い、降温速度を15 /分とした他は、実施例1と同様に焼結体及びスパッタリングターゲットを製造し、評価した。結果を表2に示す。

尚、比較例1については、幅200mm、長さ1700mm、厚さ10mmの6枚のターゲットをACスパッタリング成膜用に作製した。

【 0 0 9 9 】

比較例1、2のターゲットには、 $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_m$ (mは0.1~1.0)で表わされるホモガス構造化合物は観測されず、 In_2O_3 のピクスバイト構造、 Zn_2SnO_4 のスピネル構造が観測された。 Zn_2SnO_4 のスピネル構造は、JCPDSカードNo. 24-1470である。

20

また、比較例1、2のスパッタリングターゲットにおいて、スパッタ時に異常放電が発生し、ターゲット表面にはノジュールが観測された。

比較例1、2の焼結体は、 $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_m$ (mは0.1~1.0)で表わされるホモガス構造化合物と In_2O_3 のピクスバイト構造の両方の化合物が形成されないために、焼結体の密度が低下し、バルク抵抗が増大することが分かった。その結果、ノジュールが発生したと考えられる。

【 0 1 0 0 】

実施例7~12

[酸化物半導体薄膜の製造]

マグネトロンスパッタリング装置に、実施例1~6で作製した表3又は4に示す組成の4インチターゲットを装着し、基板としてスライドガラス(コーニング社製 1737)をそれぞれ装着した。DCマグネトロンスパッタリング法により、下記の条件でスライドガラス上に膜厚50nmの非晶質膜を成膜した。成膜時には、表3又は表4に示す分圧比(%)でArガス、O₂ガス、及びH₂Oガスを導入した。非晶質膜を形成した基板を大気中、300 で60分加熱して酸化物半導体膜を形成した。

30

【 0 1 0 1 】

スパッタ条件は以下の通りである。

基板温度：25

到達圧力： 8.5×10^{-5} Pa

雰囲気ガス：Arガス、O₂ガス、H₂Oガス(分圧は表3、4を参照)

スパッタ圧力(全圧)：0.4 Pa

投入電力：DC 100 W

S(基板) - T(ターゲット)距離：70 mm

40

【 0 1 0 2 】

【 表 3 】

ターゲット組成		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
スパッタ 条件	到達圧力 (Pa)	8.5×10^{-5}	8.5×10^{-5}	8.5×10^{-5}	8.5×10^{-5}
	スパッタ圧力 (Pa)	0.4	0.4	0.4	0.4
	$[H_2O]/([H_2O]+[Ar]+[O_2])$ (%)	0	2	1	0
	$[Ar]/([H_2O]+[Ar]+[O_2])$ (%)	85	78	94	75
	$[O_2]/([H_2O]+[Ar]+[O_2])$ (%)	15	20	5	25
	水分圧 (Pa)	0.0E+00	8.0E-03	4.0E-03	0.0E+00
	スパッタ方式	DC	DC	DC	DC
	T-S距離 (mm)	70	70	70	70
	膜厚 (nm)	50	50	50	50
	基板温度 (°C)	80	80	80	80
アニール	アニール温度 (°C)	300	300	300	300
	アニール時間 (min)	60	60	60	60
	雰囲気	大気	大気	大気	大気
ホール測定	キャリア濃度 (cm^{-3})	5.68E+17	3.05E+17	3.29E+17	6.91E+17
	チャネル幅/チャネル長 (μm)	20/10	20/10	20/10	20/10
TFT	ソース・ドレイン	Mo	Mo	Mo	Mo
	ソース・ドレインパターニング	リフトオフ	リフトオフ	リフトオフ	リフトオフ
	保護膜形成前チャネル処理	亜酸化窒素プラズマ	亜酸化窒素プラズマ	亜酸化窒素プラズマ	亜酸化窒素プラズマ
	保護膜	SiO _x /SiN _x	SiO _x /SiN _x	SiO _x /SiN _x	SiO _x /SiN _x
	移動度 (cm^2/Vs)	17.5	14.9	17.0	20.3
	閾値電圧V _{th} (V)	1.8	0.26	1.5	0.17
	S値(V/dec)	0.16	0.21	0.12	0.20
	閾値電圧シフト/V _{th} (V)	0.19	0.27	0.18	0.22

10

20

30

40

【 表 4 】

	実施例11	実施例12	比較例3	比較例4
ターゲット組成	In/(In+Sn+Zn+Al)=0.50 Sn/(In+Sn+Zn+Al)=0.10 Zn/(In+Sn+Zn+Al)=0.30 Al/(In+Sn+Zn+Al)=0.10	In/(In+Sn+Zn+Al)=0.50 Sn/(In+Sn+Zn+Al)=0.05 Zn/(In+Sn+Zn+Al)=0.35 Al/(In+Sn+Zn+Al)=0.10	In/(In+Sn+Zn+Al)=0.85 Sn/(In+Sn+Zn+Al)=0.10 Zn/(In+Sn+Zn+Al)=0.045 Al/(In+Sn+Zn+Al)=0.005	In/(In+Sn+Zn+Al)=0.80 Sn/(In+Sn+Zn+Al)=0.13 Zn/(In+Sn+Zn+Al)=0.065 Al/(In+Sn+Zn+Al)=0.005
到達圧力(Pa)	8.5×10^{-5}	8.5×10^{-5}	8.5×10^{-5}	8.5×10^{-5}
スパッタ圧力(Pa)	0.4	0.4	0.4	0.4
$[H_2O]/([H_2O]+[Ar]+[O_2])(\%)$	0	2	0	0
$[Ar]/([H_2O]+[Ar]+[O_2])(\%)$	70	98	50	50
$[O_2]/([H_2O]+[Ar]+[O_2])(\%)$	30	0	50	50
水分圧(Pa)	0.0E+00	8.0E-03	0.0E+00	0.0E+00
スパッタ方式	DC	DC	DC	DC
T-S距離(mm)	70	70	70	70
膜厚(nm)	50	50	50	50
基板温度(°C)	80	80	80	80
アニール温度(°C)	300	300	300	300
アニール時間(min)	60	60	60	60
雰囲気	大気	大気	大気	大気
ホール測定	キャリア濃度(cm^{-3}) チャネル幅/チャネル長(μm)	5.80E+17 20/10	5.39E+18 20/10	4.93E+18 20/10
	ソース・ドレイン	Mo	Mo	Mo
	ソース・ドレインパターンニング	リフトオフ	リフトオフ	リフトオフ
	保護膜形成前チャネル処理	亜酸化窒素プラズマ	亜酸化窒素プラズマ	処理なし
TFT	保護膜	SiO _x /SiN _x	SiO _x /SiN _x	SiO _x /SiN _x
	移動度(cm^2/Vs)	23.2	20.2	28.5
	閾値電圧V _{th} (V)	0.35	0.96	-12
	S値(V/dec)	0.12	0.17	0.55
	閾値電圧シフト ΔV_{th} (V)	0.18	0.23	4.9

[酸化物半導体薄膜の評価]

ガラス基板上に成膜した基板を用いて Res i T e s t 8 3 0 0 型 (東陽テクニカ社製) にセットし、室温でホール効果を評価した。具体的に、キャリア濃度を測定した。結果を表3又は4に示す。

また、ICP - A E S 分析により、酸化物薄膜に含まれる各元素の原子比がスパッタリングターゲットと同じであることを確認した。

【 0 1 0 4 】

また、ガラス基板上に成膜した薄膜について、X線回折測定装置 (リガク製 U l t i m a - I I I) により結晶構造を調べた。実施例7 ~ 1 2 で成膜した薄膜は、薄膜堆積直後は回折ピークが観測されず非晶質であることを確認した。また、大気下で 3 0 0 × 6 0 分加熱処理 (アニール) 後も回折ピークが観測されず非晶質であることを確認した。

【 0 1 0 5 】

上記 X R D の測定条件は以下の通りである。

装置 : (株) リガク製 U l t i m a - I I I

X 線 : C u - K 線 (波長 1 . 5 4 0 6 、 グラファイトモノクロメータにて単色化)

2 - 反射法、連続スキャン (1 . 0 ° / 分)

サンプリング間隔 : 0 . 0 2 °

スリット D S 、 S S : 2 / 3 ° 、 R S : 0 . 6 m m

【 0 1 0 6 】

[薄膜トランジスタの製造]

基板として、膜厚 1 0 0 n m の熱酸化膜付きの導電性シリコン基板を使用した。熱酸化膜がゲート絶縁膜として機能し、導電性シリコン部がゲート電極として機能する。

ゲート絶縁膜上に表3又は表4に示す条件でスパッタ成膜し、膜厚 5 0 n m の非晶質薄膜を作製した。レジストとして O F P R 8 0 0 (東京応化工業株式会社製) を使用し、塗布、プレバーク (8 0 、 5 分) 、露光した。現像後、ポストバーク (1 2 0 、 5 分) し、シュウ酸にてエッチングし、所望の形状にパターニングした。その後、熱風加熱炉内にて 3 0 0 で 6 0 分加熱処理 (アニール処理) を行った。

その後、Mo (1 0 0 n m) をスパッタ成膜により成膜し、リフトオフ法によりソース / ドレイン電極を所望の形状にパターニングした。さらに表3又は表4に示すように保護膜を形成する前段階の処理として、酸化物半導体膜に対し、亜酸化窒素プラズマ処理を施した。その後、プラズマ C V D 法 (P E C V D) にて $S i O_x$ を 1 0 0 n m 成膜し、さらに $S i O_x$ の上にプラズマ C V D 法 (P E C V D) にて $S i N_x$ を 1 5 0 n m 成膜し保護膜とした。ドライエッチングを用いてコンタクトホールを開口し、薄膜トランジスタを作製した。

【 0 1 0 7 】

[薄膜トランジスタの評価]

作製した薄膜トランジスタについて、電界効果移動度 (μ) 、閾値電圧 (V_{th}) 及び S 値を評価した。これらの特性値は、半導体パラメータアナライザ (ケースレーイン スツルメンツ株式会社製 4 2 0 0 S C S) を用い、室温、遮光環境下 (シールドボックス内) で測定した。

また、盛装したトランジスタについて、ドレイン電圧 (V_d) を 1 V 及びゲート電圧 (V_g) を - 1 5 ~ 2 0 V とし伝達特性を評価した。結果を表3又は表4に示す。尚、電界効果移動度 (μ) は、線形移動度から算出し、 $V_g - \mu$ の最大値で定義した。

【 0 1 0 8 】

作製した薄膜トランジスタに対して、DC バイアスストレス試験を行った。 $V_g = 1 5 V$ 、 $V_d = 1 5 V$ の DC ストレス (ストレス温度 8 0 下) を 1 0 0 0 0 秒印加した前後における、T F T トランスファ特性の変化 (閾値電圧シフト V_{th}) を表3又は4に示す。

実施例7 - 1 2 の薄膜トランジスタは、閾値電圧の変動が非常に小さく、DC ストレスに対して影響を受けにくいことが分かった。

【 0 1 0 9 】

比較例 3、4

比較例 1、2 で作製した 4 インチターゲットを用いてスパッタ条件、加熱（アニーリング）処理条件及び保護膜形成前処理を、表 4 に記載のものに変更した他は、実施例 7 ~ 12 と同様にして酸化物半導体薄膜及び薄膜トランジスタを作製し、評価した。結果を表 4 に示す。

表 4 に示すように、比較例 3、4 の素子では閾値電圧がマイナスとなった。また、ストレス試験の結果、閾値電圧が 1 V 以上変動して著しい特性の劣化が生じた。

【 0 1 1 0 】

実施例 13 ~ 15

特開 2005 - 290550 号公報に開示された成膜装置を用い、表 5 に示す条件で AC スパッタリングを行い、下記条件で非晶質膜を成膜し、加熱処理を行い、ソース・ドレインパターンニングをドライエッチングで行った他は、実施例 7 ~ 12 と同様にして酸化物半導体薄膜及び薄膜トランジスタを作製し、評価した。結果を表 5 に示す。

【 0 1 1 1 】

酸化物半導体薄膜を ICP - AES 分析することにより、酸化物薄膜に含まれる各元素の原子比がスパッタリングターゲットと同じであることを確認した。

AC スパッタリングは、具体的に、図 1 に示す装置を用いて下記のようにして行った。

実施例 1、3 又は 4 で作製した幅 200 mm、長さ 1700 mm、厚さ 10 mm の 6 枚のターゲット 31 a ~ 31 f を用い、各ターゲット 31 a ~ 31 f を基板の幅方向に平行に、距離が 2 mm になるように配置した。磁界形成手段 40 a ~ 40 f の幅はターゲット 31 a ~ 31 f と同じ 200 mm であった。ガス供給系からスパッタガスである Ar、H₂O 及び N₂ をそれぞれ系内に導入した。

【 0 1 1 2 】

例えば、実施例 13 では、成膜雰囲気は 0.5 Pa、交流電源のパワーは 3 W / cm² (= 10.2 kW / 3400 cm²) とし、周波数は 10 kHz とした。

成膜速度を調べるために、以上の条件で 10 秒成膜し、得られた薄膜の膜厚を測定すると 13 nm であった。成膜速度は 78 nm / 分と高速であり、量産に適している。

薄膜が形成されたガラス基板を電気炉に入れ、空气中 300 °C、60 分（大気雰囲気下）の条件で熱処理後、1 cm² のサイズに切出し、4 探針法によるホール測定を行った。その結果、キャリア濃度が 4.83 × 10¹⁷ cm⁻³ となり、十分半導体化していることが確認できた。

また、XRD 測定から薄膜堆積直後は非晶質であり、空气中 300 °C、60 分後も非晶質であることを確認した。

【 0 1 1 3 】

10

20

30

【 表 5 】

	実施例13	実施例14	実施例15
ターゲット組成	In/(In+Sn+Zn+Al)=0.50 Sn/(In+Sn+Zn+Al)=0.15 Zn/(In+Sn+Zn+Al)=0.25 Al/(In+Sn+Zn+Al)=0.10	In/(In+Sn+Zn+Al)=0.50 Sn/(In+Sn+Zn+Al)=0.10 Zn/(In+Sn+Zn+Al)=0.30 Al/(In+Sn+Zn+Al)=0.10	In/(In+Sn+Zn+Al)=0.50 Sn/(In+Sn+Zn+Al)=0.05 Zn/(In+Sn+Zn+Al)=0.35 Al/(In+Sn+Zn+Al)=0.10
到達圧力(Pa)	5.0×10^{-5}	5.0×10^{-5}	5.0×10^{-5}
スパッタ圧力(Pa)	0.5	0.5	0.5
$[H_2O]/([H_2O]+[Ar]+[O_2])$ (%)	0	1	1
$[Ar]/([H_2O]+[Ar]+[O_2])$ (%)	80	89	89
$[O_2]/([H_2O]+[Ar]+[O_2])$ (%)	20	10	10
水分圧(Pa)	0	0.005	0.005
スパッタ方式	AC	AC	AC
交流パワー密度(W/cm ²)	3	5	5
AC周波数(Hz)	10k	20k	500k
膜厚(nm)	40	40	40
基板温度(°C)	80	80	80
アニール温度(°C)	300	300	300
アニール時間(min)	60	60	60
雰囲気	大気	大気	大気
キャリア濃度(cm ⁻³)	4.83E+17	6.34E+17	4.72E+17
チャネル幅/チャネル長(μm)	20/5	20/5	20/5
ソース・ドレイン	Mo	Mo	Mo
ソース・ドレインパターンニング	ドライエッチング	ドライエッチング	ドライエッチング
保護膜	SiO _x /SiN _x	SiO _x /SiN _x	SiO _x /SiN _x
移動度(cm ² /Vs)	19.7	16.8	18.0
閾値電圧(V)	1.6	1.0	0.82
S値(V/dec)	0.11	0.12	0.16
スパッタ条件			
アニール			
ホール測定			
TFT			

【 産業上の利用可能性 】

【 0114 】

本発明のスパッタリングターゲットを用いて得られる薄膜トランジスタは、表示装置、特に大面積のディスプレイ用として用いることができる。

【 符号の説明 】

【 0115 】

31a ~ 31f : ターゲット

10

20

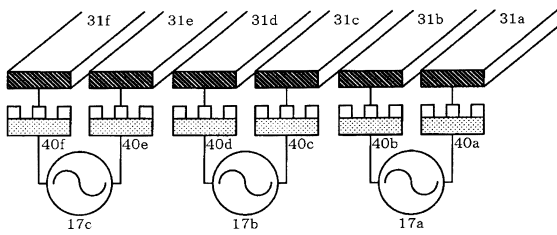
30

40

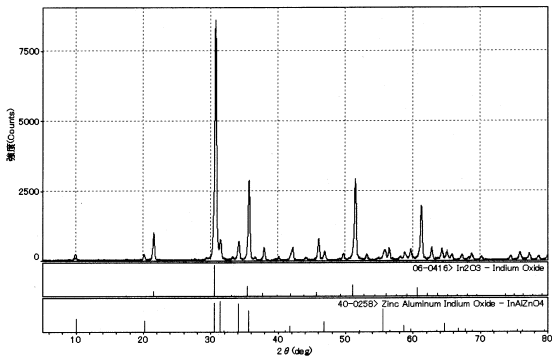
50

40 a ~ 40 f : 磁界形成手段
17 a ~ 17 c : 交流電源

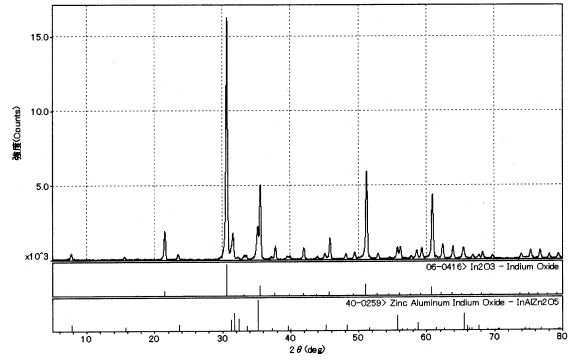
【 図 1 】



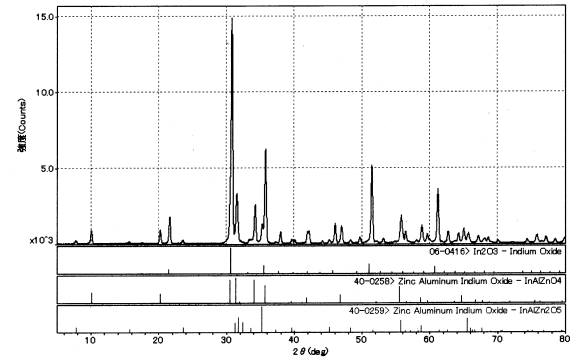
【 図 2 】



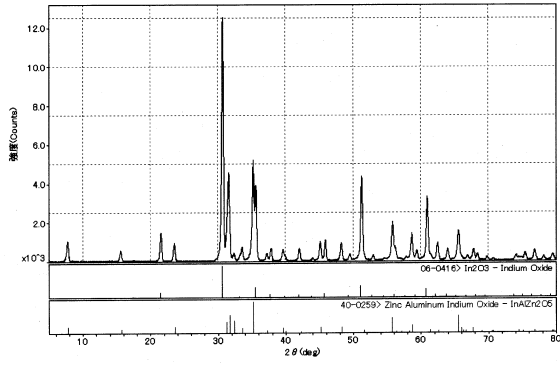
【 図 3 】



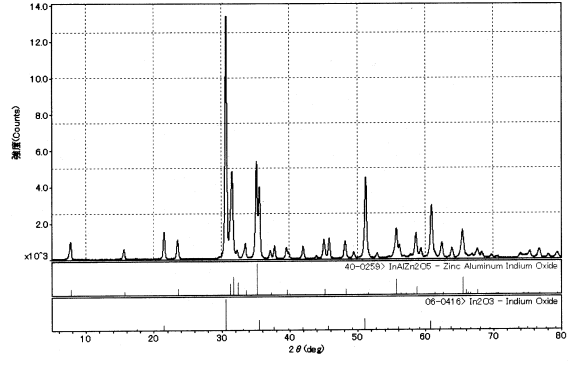
【 図 4 】



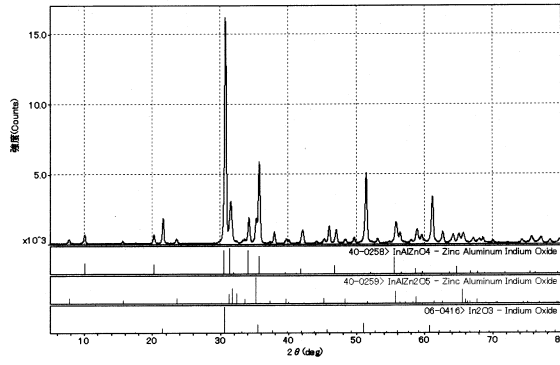
【 5 】



【 7 】



【 6 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平07 - 333438 (JP, A)
特開2008 - 243928 (JP, A)
特開2009 - 080924 (JP, A)
特開平09 - 071860 (JP, A)
国際公開第2011 / 132418 (WO, A1)
国際公開第2009 / 081885 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21 / 363
C04B 35 / 453
C23C 14 / 34
H01L 29 / 786