



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102362003 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 16

(21) 申请号 201080012980. 7

H01B 5/14(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 11. 18

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2009-264085 2009. 11. 19 JP

CN 101473444 A, 2009. 07. 01, 全文.

CN 101558184 A, 2009. 10. 14, 全文.

CN 1558962 A, 2004. 12. 29, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 09. 21

审查员 秦思

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/006758 2010. 11. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02011/061936 JA 2011. 05. 26

(73) 专利权人 出光兴产株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 矢野公规 系濂将之 西村麻美

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 翟赟琪

(51) Int. Cl.

C23C 14/34(2006. 01)

C04B 35/00(2006. 01)

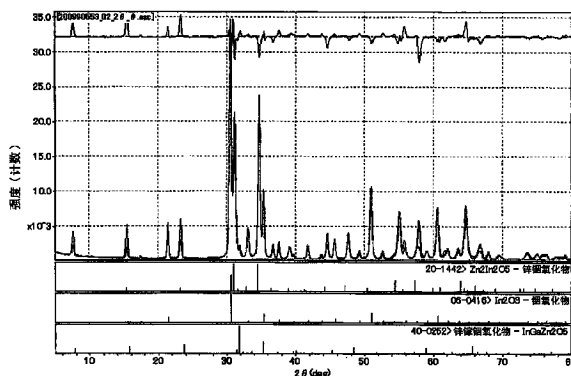
权利要求书1页 说明书15页 附图4页

(54) 发明名称

In-Ga-Zn 系氧化物溅射靶

(57) 摘要

本发明提供一种含有下述所示的氧化物 A 和具有方铁锰矿型晶体结构的氧化铟 (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的溅射靶。氧化物 A 是包含铟元素 (In)、镓元素 (Ga)、及锌元素 (Zn), 且通过 X 射线衍射测定 (CuK $\alpha$  射线) 在入射角 (2 $\theta$ ) 为 7.0° ~ 8.4°、30.6° ~ 32.0°、33.8° ~ 35.8°、53.5° ~ 56.5° 及 56.5° ~ 59.5° 的各位置能观测到衍射峰的氧化物。



1. 一种溅射靶,其含有下述所示的氧化物 A 和具有方铁锰矿型的晶体结构的氧化铟  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,

氧化物 A 是包含铟元素 In、镓元素 Ga 及锌元素 Zn,且通过 X 射线衍射测定在入射角  $2\theta$  为  $7.0^\circ \sim 8.4^\circ$ 、 $30.6^\circ \sim 32.0^\circ$ 、 $33.8^\circ \sim 35.8^\circ$ 、 $53.5^\circ \sim 56.5^\circ$  及  $56.5^\circ \sim 59.5^\circ$  的各位置能观测到衍射峰的氧化物,所述 X 射线为  $\text{CuK}\alpha$  射线。

2. 根据权利要求 1 所述的溅射靶,其中,铟元素 In、镓元素 Ga 及锌元素 Zn 的原子比满足下述式 (1) 及 (2),

$$0.10 \leq \text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) \leq 0.45 \quad (1)$$

$$0.05 < \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) < 0.18 \quad (2)。$$

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的溅射靶,其中,铟元素 In 及镓元素 Ga 的原子比满足下述式 (3)

$$0.14 \leq \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) \quad (3)。$$

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的溅射靶,其中,所含的金属元素实质上为 In、Ga 及 Zn。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的溅射靶,其电阻为  $10\text{m}\Omega\text{cm}$  以下,相对密度为 95% 以上。

6. 一种氧化物薄膜,其是使用权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的溅射靶而制成的。

## In-Ga-Zn 系氧化物溅射靶

### 技术领域

[0001] 本发明涉及制作氧化物半导体、透明导电膜等的氧化物薄膜用的溅射靶。

### 背景技术

[0002] 由氧化铟及氧化锌、或者由氧化铟、氧化锌及氧化镓构成的非晶质的氧化物膜具有可见光透射性,且具有从导体、或半导体到绝缘体的广泛的电学特性,因此作为透明导电膜、半导体膜(例如,用于薄膜晶体管等)而受到关注。

[0003] 尤其是自细川等发现含有氧化铟和氧化锌的 n 型半导体材料以来(专利文献 1),含有氧化铟和氧化锌的各种氧化物半导体备受注目。

[0004] 作为上述氧化物膜的成膜方法,研究有溅射、PLD(脉冲激光沉积)、蒸镀等物理性成膜,及溶胶凝胶法等化学性成膜。其中,由于在比较低的温度可以大面积均匀成膜,所以正在以溅射法等物理性成膜为中心进行研究。

[0005] 利用上述的物理性成膜形成氧化物薄膜时,为了均匀、稳定、有效(以高的成膜速度)地成膜,通常使用由氧化物烧结体构成的靶。

[0006] 作为用于制作上述的氧化物膜的靶(主要是溅射靶),正在以  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m = 2 \sim 20$ )、 $\text{InGaZnO}_4$ 、 $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$  等公知的晶型的组成、或与其接近的组成的物质为中心课题进行研究。

[0007] 具体而言,公开了一种靶,其以 In 和 Zn 为主要成分,是由包含通式  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m = 2 \sim 20$ ) 所示的六方晶层状化合物的氧化物的烧结体构成的靶,还公开了一种靶,其在上述氧化物中还掺杂了 20 原子%以下的具有正三价以上的原子价的元素的至少 1 种(专利文献 2)。

[0008] 另外,正在研究显示  $\text{InGaZnO}_4$ 、 $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$  的六方晶层状化合物的晶体结构(同系(homologous)晶体结构)的靶(专利文献 3、4、5)。

[0009] 另外,正在研究开发如下的发挥了混合物的特性的靶:由  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m = 2 \sim 20$ ) 的六方晶层状化合物与  $\text{In}_2\text{O}_3$  的混合物构成的靶、由  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m = 2 \sim 20$ ) 的六方晶层状化合物与 ZnO 的混合物构成的靶(专利文献 2),由  $\text{InGaZnO}_4$  的六方晶层状化合物与  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  的尖晶石结构的混合物构成的靶(专利文献 6)等。

[0010] 另外,专利文献 7 公开了  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$  等以  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m = 1 \sim 20$ ) 所示的氧化物及其合成方法。

[0011] 但是,对于靶并没有对于上述的公知的晶型以外的氧化物进行研究,只是正在对有关薄膜进行研究的程度(专利文献 3、8)。具体而言,对于通过共溅射等在成膜时用调整组成比的方法而形成的薄膜进行研究。

[0012] 需要说明的是,对于不是公知晶型的氧化物。报告有对粉末的原料进行烧成得到的烧结体的固溶限度、晶格常数的变化(非专利文献 1、2)。非专利文献 2 中,虽然有假定具有  $\text{In}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3(\text{ZnO})_m$  的晶体结构的氧化物的存在而计算的例子,但还没有应用到氧化物的合成或溅射靶等的具体研究(非专利文献 2,表 IV)。

[0013] 另一方面,进行了改变氧化铟、氧化锌及氧化镓的组成比来制作各种薄膜晶体管的研究(专利文献9)。但是,由于各组成中的靶的研究不充分,所以电阻率仍然是很高的。

[0014] 另外,公开有使用金属组成比(In : Ga : Zn)为30 : 15 : 55的In-Ga-Zn-O烧结体,形成了非晶质氧化物半导体膜及薄膜晶体管的例子(专利文献10)。但是,存在薄膜的Ga的含有比率会极端地减少为靶的Ga的含有比率的3分之2左右的问题。这提示靶的性状不适合。但是,还没有关于靶性状及其改善的研究。

[0015] 现有技术文献

[0016] 专利文献

[0017] 专利文献1:日本专利第4318689号

[0018] 专利文献2:日本特开平6-234565号公报

[0019] 专利文献3:日本特开平8-245220号公报

[0020] 专利文献4:日本特开2007-73312号公报

[0021] 专利文献5:国际公开第2009/084537号小册子

[0022] 专利文献6:国际公开第2008/072486号小册子

[0023] 专利文献7:日本特开昭63-239117号公报

[0024] 专利文献8:日本特开2007-281409号公报

[0025] 专利文献9:国际公开第2009/075281号小册子

[0026] 专利文献10:日本特开2008-53356号公报

[0027] 非专利文献

[0028] 非专利文献1:J. Am. Ceram. Soc., 82[10]2705-2710(1999)

[0029] 非专利文献2:Journal of Solid State Chemistry, 93[2]298-315(1991)

## 发明内容

[0030] 本发明提供能够制作相对密度高、电阻低、均匀且良好的氧化物半导体和透明导电膜等的氧化物薄膜的溅射靶。

[0031] 本发明人等进行了精心研究,结果发现了具有与以往已知的 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ 及 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ 的晶型不同的新型的晶体结构的氧化物。推定该氧化物具有 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ 所示的晶体结构和 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$ 所示的晶体结构的中间的晶体结构。而且发现,同时含有该新型的氧化物与具有方铁锰矿型的晶体结构的 $\text{In}_2\text{O}_3$ 的氧化物混合物适合在氧化物半导体用途的薄膜的成膜中作为适合的溅射靶,并完成了本发明。

[0032] 根据本发明,提供了以下的溅射靶等。

[0033] 1. 一种溅射靶,其含有下述所示的氧化物A和具有方铁锰矿型晶体结构的氧化铟( $\text{In}_2\text{O}_3$ )。

[0034] 氧化物A是含有铟元素(In)、镓元素(Ga)及锌元素(Zn),且通过X射线衍射测定( $\text{CuK}\alpha$ 射线)在入射角( $2\theta$ )为 $7.0^\circ \sim 8.4^\circ$ 、 $30.6^\circ \sim 32.0^\circ$ 、 $33.8^\circ \sim 35.8^\circ$ 、 $53.5^\circ \sim 56.5^\circ$ 及 $56.5^\circ \sim 59.5^\circ$ 的各位置能观测到衍射峰的氧化物。

[0035] 2. 如1所述的溅射靶,其中,铟元素(In)、镓元素(Ga)及锌元素(Zn)的原子比满足下述式(1)及(2)。

[0036]  $0.10 \leq \text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) \leq 0.45$  (1)

- [0037]  $0.05 < \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) < 0.18$  (2)
- [0038] 3. 如 1 或 2 所述的溅射靶,其中,铟元素 (In) 及镓元素 (Ga) 的原子比满足下述式 (3)。
- [0039]  $0.14 \leq \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  (3)
- [0040] 4. 如 1 ~ 3 中任一项所述的溅射靶,其中,含有的金属元素实质上为 In、Ga 及 Zn。
- [0041] 5. 如 1 ~ 4 中任一项所述的溅射靶,其电阻为  $10\text{m}\Omega\text{cm}$  以下、相对密度为 95% 以上。
- [0042] 6. 一种氧化物薄膜,其使用上述 1 ~ 5 中任一项所述的溅射靶而制成的。
- [0043] 根据本发明,可以提供适合于相对密度高、电阻低、氧化物半导体、氧化物薄膜的制作的溅射靶。

#### 附图说明

- [0044] 图 1(a) 为  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$  的晶体结构的示意图, (b) 为  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$  的示意图, (c) 为氧化物 A 的晶体结构的示意图。
- [0045] 图 2 为参照例中制作的氧化物烧结体的 X 射线衍射图谱。
- [0046] 图 3 为实施例 1 中制作的氧化物烧结体的 X 射线衍射图谱。
- [0047] 图 4 为实施例 2 中制作的氧化物烧结体的 X 射线衍射图谱。

#### 具体实施方式

- [0048] 本发明的溅射靶的特征为由含有铟元素 (In)、镓元素 (Ga)、及锌元素 (Zn) 的 In-Ga-Zn 系氧化物烧结体构成,且同时具有下述的 2 个晶体结构。
- [0049] 晶体结构 1:氧化物 A(含有铟元素 (In)、镓元素 (Ga) 及锌元素 (Zn),通过 X 射线衍射测定 (Cuk  $\alpha$  射线),在入射角 ( $2\theta$ ) 为  $7.0^\circ \sim 8.4^\circ$ 、 $30.6^\circ \sim 32.0^\circ$ 、 $33.8^\circ \sim 35.8^\circ$ 、 $53.5^\circ \sim 56.5^\circ$  及  $56.5^\circ \sim 59.5^\circ$  的各位置能观测到衍射峰的氧化物)
- [0050] 晶体结构 2:具有方铁锰矿型的晶体结构的氧化铟 ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )
- [0051] 上述氧化物 A 为本发明人等新发现的晶体结构,通过 X 射线衍射测定 (Cuk  $\alpha$  射线) 得到的图谱中,可在下述的 A ~ E 区域观测到衍射峰。
- [0052] A. 入射角 ( $2\theta$ ) =  $7.0^\circ \sim 8.4^\circ$  (优选  $7.2^\circ \sim 8.2^\circ$ )
- [0053] B.  $2\theta = 30.6^\circ \sim 32.0^\circ$  (优选  $30.8^\circ \sim 31.8^\circ$ )
- [0054] C.  $2\theta = 33.8^\circ \sim 35.8^\circ$  (优选  $34.5^\circ \sim 35.3^\circ$ )
- [0055] D.  $2\theta = 53.5^\circ \sim 56.5^\circ$  (优选  $54.1^\circ \sim 56.1^\circ$ )
- [0056] E.  $2\theta = 56.5^\circ \sim 59.5^\circ$  (优选  $57.0^\circ \sim 59.0^\circ$ )
- [0057] 需要说明的是,优选在  $2\theta$  为  $30.6^\circ \sim 32.0^\circ$  (上述区域 B) 及  $33.8^\circ \sim 35.8^\circ$  (上述区域 C) 的位置观测到的衍射峰的一者为主峰,另外的为副峰。
- [0058] 需要说明的是,主峰是指在  $2\theta$  为  $5 \sim 80^\circ$  的范围中强度 (高度) 最强的峰,副峰是指强度第 2 强的峰。
- [0059] 需要说明的是,主峰重合时,可从其他的峰逆算出主峰的强度。
- [0060] 在本申请中,X 射线衍射的测定条件例如如下所示。
- [0061] 装置:理学株式会社制 Ultima-III

[0062] X 线 :Cu-K $\alpha$  射线 ( 波长 1.5406 Å 、用石墨单色器单色化 )

[0063] 2 $\theta$  -  $\theta$  反射法、连续扫描 (1.0° / 分)

[0064] 取样间隔 :0.02°

[0065] 狭缝 DS、SS :2/3° 、RS :0.6mm

[0066] 在通过 X 射线衍射测定 (CuK $\alpha$  射线 ) 得到的图谱中可观测到上述的峰的氧化物晶体不是 JCPDS ( 粉末衍射标准联合委员会 :Joint Committee of Powder Diffraction Standards) 卡中的, 而是至今未确认的新型晶体。

[0067] 氧化物 A 的 X 射线衍射图谱与 InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>2</sub>(JCPDS :40-0252) 所示的晶体结构及 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>2</sub>(JCPDS :20-1442) 所示的晶体结构类似。但是, 氧化物 A 具有 InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>2</sub> 特有的峰 ( 上述区域 A 的峰)、及 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>2</sub> 特有的峰 ( 上述区域 D 及 E 的峰), 且具有 InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>2</sub> 及 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>2</sub> 中未观测到的峰 ( 上述区域 B)。因此, 氧化物 A 与 InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>2</sub> 及 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>2</sub> 不同。

[0068] 对于上述区域 B 的峰, 该峰位于 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>2</sub> 与 InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>2</sub> 的主峰之间, 即 31° 附近与 32° 附近之间。因此, 与 InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>2</sub> 的主峰相比, 向低角度侧位移 ( 认为晶格间距增宽), 与 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>2</sub> 的主峰相比, 向高角度侧位移 ( 认为晶格间距变窄)。

[0069] 认为氧化物 A 的晶体结构与 InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>2</sub>(JCPDS :40-0252) 的晶体结构及 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>2</sub>(JCPDS :20-1442) 的晶体结构类似。

[0070] 图 1 的 (a) 中示出 InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>2</sub> 的晶体结构, (b) 中示出 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>2</sub> 的晶体结构, (c) 中示出推定的氧化物 A 的晶体结构。

[0071] 将 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub> (m 为 1 ~ 20 的整数) 所示的晶体结构、InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub> (m 为 1 ~ 20 的整数) 所示的晶体结构称为“六方晶层状化合物”或者“同系相的晶体结构”, 是由使几层不同的物质的结晶层重叠后的具有长周期的“自然超晶格”结构构成的结晶。结晶周期或者各薄膜层的厚度为纳米程度时, 通过这些各层的化学组成或层的厚度的组合, 可以得到与单一的物质或均匀混合各层而成的混晶的性质不同的固有的特性。

[0072] 对同系相的晶体结构而言, 例如可从对靶的粉碎物或切削片进行测定的 X 射线衍射图案与由组成比推定的同系相的晶体结构 X 射线衍射图案一致来确认。具体而言可从与 JCPDS 卡得到的同系相的晶体结构 X 射线衍射图案一致来确认。

[0073] 认为 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub> (m 为 1 ~ 20 的整数) 所示的晶体结构具有 InO<sub>1.5</sub> 层、InZnO<sub>2.5</sub> 层与 ZnO 层以 1 : 1 : (m-1) 的比率进行周期性重复而成的结构。另外, 认为 InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub> (m 为 1 ~ 20 的整数) 所示的晶体结构为 InO<sub>1.5</sub> 层、GaZnO<sub>2.5</sub> 层与 ZnO 层以 1 : 1 : (m-1) 的比率进行周期性重复。

[0074] 这样, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub> (m 为 1 ~ 20 的整数) 所示的晶体结构、和 InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub> (m 为 1 ~ 20 的整数) 的通过 X 射线衍射得到的测定结果为虽然峰位置不同 ( 晶格间距不同) 但图案相似。

[0075] 可推定氧化物 A 的晶体结构与上述的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub>、InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub> 同样, 为由“六方晶层状化合物”或者“同系相的晶体结构”构成的晶体。氧化物 A 同时具有 InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>2</sub> 特有的峰 ( 上述区域 A 的峰)、及 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>2</sub> 特有的峰 ( 上述区域 D 及 E 的峰)。由上述可认为生成了与 InZnO<sub>2.5</sub> 层及 GaZnO<sub>2.5</sub> 层的任一个都不同的 In<sub>1-d</sub>Ga<sub>d</sub>ZnO<sub>2.5</sub> 层 (0 < d < 1) 所示的层。即推定为 InO<sub>1.5</sub> 层、In<sub>1-d</sub>Ga<sub>d</sub>ZnO<sub>2.5</sub> 层 (0 < d < 1) 与 ZnO 层以 1 : 1 : (m-1) 的

比率进行周期性重复而成的结构。

[0076] 需要说明的是,可认为  $\text{In}_{1-d}\text{Ga}_d\text{ZnO}_{2.5}$  层 ( $0 < d < 1$ ) 是具有  $\text{InZnO}_{2.5}$  层与  $\text{GaZnO}_{2.5}$  层混杂的状态、 $\text{InZnO}_{2.5}$  层的 In 的一部分被 Ga 取代的后的状态或含有 In、Ga、Zn 及 O 的新结构的层。

[0077] 氧化物 A 中,如果通过 X 射线衍射测定示出本发明特有的衍射图案,则即便氧化物的氧过剩或不足(氧缺位)也没有关系(氧元素的原子比即便偏离于化学计量比也可以)。氧化物的氧过剩时,有可能制成靶时电阻过高,因此优选具有氧缺位。

[0078] 作为晶体结构 2 的具有方铁锰矿型的晶体结构的氧化铟 ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ),利用 X 射线衍射测定,通过具有 JCPDS 卡 :06-0416 的衍射峰来确定。

[0079] 溅射靶中的上述晶体结构 1 的含有率(原子%)优选为 30%~70%,特别优选为 40%~60%。另外,晶体结构 2 的含有率优选为 30%~70%,特别优选为 40%~60%。

[0080] 需要说明的是,本发明的溅射靶也可以含有上述晶体结构 1 及晶体结构 2 以外的晶体结构。例如根据靶的烧成工序的条件等,有靶包含  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ 、 $\text{InGaZnO}_4$  等晶体结构的情况。但是,为了得到本发明的效果,优选以晶体结构 1 或晶体结构 2 中的一方作为主要成分(第 1 成分),另一方作为副成分(第 2 成分)。特别优选晶体结构 1 及晶体结构 2 的含有率总计为 90%以上,进一步优选 95%以上,也可以为 100%。

[0081] 各晶体的含有率可从 X 射线衍射图的衍射峰的强度比算出。

[0082] 对于本发明的溅射靶的元素组成,优选铟元素(In)、镓元素(Ga)及锌元素(Zn)的原子比满足下述式(1)及(2)。

$$[0083] \quad 0.10 \leq \text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) \leq 0.45 \quad (1)$$

$$[0084] \quad 0.05 < \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) < 0.18 \quad (2)$$

[0085] 对于上述式(1),Zn 的比率不足 0.10 或超过 0.45 时,有可能靶的电阻增高。

[0086] Zn 的比率更优选 0.25~0.42,特别优选 0.30~0.40。在该范围时,容易制作同时含有氧化物 A 和  $\text{In}_2\text{O}_3$  所述的方铁锰矿(bixbyite)结构而成的靶。

[0087] 对于上述式(2),Ga 的比率为 0.05 以下时,有可能得到的氧化物薄膜的耐湿性下降,或者制作薄膜晶体管(半导体薄膜)时湿式蚀刻的速度过快。另一方面,为 0.18 以上时,有可能靶的电阻增高,或者制作薄膜晶体管(半导体薄膜)时迁移率下降。

[0088] Ga 的比率优选 0.10~0.17,进一步优选 0.12~0.16。

[0089] 需要说明的是,Ga 的比率接近 0.13 时,容易使氧化物 A 的晶体生成。

[0090] 本发明的溅射靶的元素组成进一步优选铟元素(In)及镓元素(Ga)的原子比满足下述式(3)。

$$[0091] \quad 0.14 \leq \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) \quad (3)$$

[0092] 需要说明的是,式(3)中的 Ga 的上限优选为 0.35 以下。

[0093] 本发明的靶或氧化物薄膜所含的各元素的原子比,可通过电感耦合等离子体发光分析装置(ICP-AES)对含有元素进行定量分析而求出。

[0094] 具体而言,使用了 ICP-AES 的分析中,用雾化器将溶液试料制成雾状,导入到氩气等离子体(约 6000~8000℃)时,试料中的元素吸收热能进行激发,轨道电子从基态移动到高能级的轨道。该轨道电子为  $10^{-7} \sim 10^{-8}$  秒左右,移动到更低能级的轨道。此时能差作为光放射而进行发光。由于该光显示元素特有的波长(谱线),因此根据谱线的有无可确认

元素的存在（定性分析）。

[0095] 另外，由于各个谱线的大小（发光强度）与试料中的元素数成比例，所以通过与已知浓度的标准液比较，可以求出试料浓度（定量分析）。

[0096] 用定性分析确定所含有的元素后，用定量分析求出含量，由其结果求出各元素的原子比。

[0097] 本发明中，在不损害本发明的效果的范围内，还可以含有上述的 In、Ga、Zn 以外的其他的金属元素例如 Sn、Ge、Si、Ti、Zr、Hf 等。

[0098] 本发明中，靶所含有的金属元素也可以实质上仅含有 In、Ga 及 Zn。需要说明的是，“实质上”是指不包含由于原料、制造工序等而不可避免地含有的杂质等以外的元素。

[0099] 本发明的靶通过例如对含有各金属元素的原料粉末进行烧结来制造。以下对制造工序进行说明。

[0100] (1) 配合工序

[0101] 原料的配合工序为对本发明的氧化物所含有的金属元素的化合物进行混合的必须的工序。

[0102] 作为原料，使用铟化合物的粉末、镓化合物的粉末、锌化合物的粉末等粉末。作为铟的化合物可举出例如氧化铟、氢氧化铟等。作为锌的化合物可举出例如氧化锌、氢氧化锌等。作为各个化合物，从容易烧结、难以残存副产物的观点出发，优选氧化物。

[0103] 原料的纯度通常为 2N(99 质量%) 以上，优选 3N(99.9 质量%) 以上，特别优选 4N(99.99 质量%) 以上。纯度低于 2N 时有可能耐久性下降，在液晶侧混入杂质，发生烧结。

[0104] 作为原料的一部分优选使用金属锌（锌末）。原料的一部分中使用锌末时可以减低白斑的生成。

[0105] 对金属氧化物等的靶的制造中使用原料进行混合，优选使用通常的混合粉碎机例如湿式球磨机或珠磨机或者超声波装置，进行均匀地混合、粉碎。

[0106] 作为原料使用氧化物时，氧化铟、氧化镓、氧化锌的比表面积（BET 比表面积）通常分别为  $3 \sim 18 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $3 \sim 18 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $3 \sim 18 \text{m}^2/\text{g}$ ，优选分别为  $7 \sim 16 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $7 \sim 16 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $3 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$ ，更优选分别为  $7 \sim 15 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $7 \sim 15 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $4 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$ ，特别优选分别为  $11 \sim 15 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $11 \sim 15 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $4 \sim 5 \text{m}^2/\text{g}$ 。比表面积过小时，有可能烧结体中各元素的凝集体生长、原料粉末的晶型残留、生成预想外的晶型且性状变化等。比表面积过大时，有可能生成预想外的晶型且性状变化、引起分散不良且产生外观不良或特性不均等。

[0107] (2) 预烧工序

[0108] 预烧工序中，对上述工序得到的混合物进行预烧。需要说明的是，本工序是根据需要设置的工序。通过预烧工序，虽然容易提高氧化物的密度但有可能制造成本上升。因此，更优选不进行预烧来提高密度。

[0109] 在预烧工序中，优选在  $500 \sim 1200^\circ\text{C}$ 、1 ~ 100 小时的条件下对上述的混合物进行热处理。不足  $500^\circ\text{C}$  或不足 1 小时的热处理中，有时铟化合物、锌化合物、锡化合物的热分解不充分。另一方面，热处理条件超过  $1200^\circ\text{C}$  时或超过 100 小时时，有时会引起粒子的粗大化。

[0110] 因此，特别优选的是在  $800 \sim 1200^\circ\text{C}$  的温度范围进行 2 ~ 50 小时的热处理（预烧）。



[0111] 需要说明的是,这里得到的预烧物优选在下述的成形工序及烧成工序之前进行粉碎。粉碎进行到原料粉的粒径为如下即可:平均粒径(D50)优选 $2\mu\text{m}$ 以下、更优选 $1\mu\text{m}$ 以下、特别优选 $0.5\mu\text{m}$ 以下。目的是使原料均匀分散化。粒径大的原料粉存在时,有可能产生由场所带来的组成不均。由场所带来的组成不均成为溅射时的异常放电的原因。另外,组成不均有可能成为靶与制作后的薄膜的组成偏离的原因。

#### [0112] (3) 成形工序

[0113] 成形工序是对在上述的配合工序中得到的混合物(设置了上述预烧工序时为预烧物)进行加压成形得到成形体的必须的工序。通过该工序,作为靶成形为合适的形状。对设置了预烧工序时得到的预烧物的微粉末进行造粒后,可通过成形处理成形为想要的形状。

[0114] 作为成形处理,可举出例如加压成形(单轴成形)、模具成形、浇铸成形、注射成形等,但为了得到烧结密度高的靶,优选冷等静水压(CIP)等成形。

[0115] 需要说明的是,仅仅进行加压成形(单轴加压)时,有可能会产生压力不均,生成预想外的晶型。

[0116] 另外,在加压成形(单轴加压)后,也可以进行冷等静水压(CIP)、热等静水压(HIP)等设置2个阶段以上的成形工序。

[0117] 使用CIP(冷等静水压、或者静水压加压装置)时,优选在面压 $800\sim 4000\text{kgf}/\text{cm}^2$ 下保持 $0.5\sim 60$ 分钟,更优选在面压 $2000\sim 3000\text{kgf}/\text{cm}^2$ 下保持 $2\sim 30$ 分钟。为所述范围内时,可期待成形体内部的组成不均等减少而均匀化。另外,面压不足 $800\text{kgf}/\text{cm}^2$ 时,有可能未提高烧结后的密度或者电阻增高。面压超过 $4000\text{kgf}/\text{cm}^2$ 时有可能装置过大变得不经济。保持时间不足 $0.5$ 分钟时有可能未提高烧结后的密度或者电阻增高。超过 $60$ 分钟时有可能过于费时而变得不经济。

[0118] 需要说明的是,成形处理时,可以使用聚乙烯醇、甲基纤维素、聚蜡、油酸等成形助剂。

#### [0119] (4) 烧成工序

[0120] 烧成工序为对上述成形工序中得到的成形体进行烧成的必须的工序。

[0121] 烧成可通过热等静水压(HIP)烧成等来进行。

[0122] 作为烧成条件,在氧气气氛下或氧气加压下,通常在 $1100\sim 1600^\circ\text{C}$ ,通常进行 $30$ 分 $\sim 360$ 小时、优选 $8\sim 180$ 小时、更优选 $12\sim 96$ 小时烧成。烧成温度不足 $1100^\circ\text{C}$ 时,有可能靶的密度难以提高,或者烧结过于花费时间。另一方面,超过 $1600^\circ\text{C}$ 时有可能由于成分气化,偏离组成,或者使炉受损。

[0123] 燃烧时间不足 $30$ 分钟时,难以提高靶的密度,如长于 $360$ 小时时,由于过于花费制造时间而成本增加,所以在实用不采用。

[0124] 另一方面,在不含氧的气氛下进行烧成,或者在 $1600^\circ\text{C}$ 以上的温度下进行烧成时,有时无法使得到的靶的密度充分提高,不能充分抑制溅射时的异常放电的发生。

[0125] 烧成时的升温速度通常为 $8^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 以下、优选为 $4^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 以下、更优选为 $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 以下、进一步优选为 $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 以下、特别优选为 $0.5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 以下。为 $8^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 以下时,容易得到本发明的靶。另外,降温时难以产生裂纹。

[0126] 另外,烧成时的降温速度通常 $4^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 以下、优选为 $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 以下,更优选为

1°C / 分钟以下,进一步优选为 0.8°C / 分钟以下,特别优选为 0.5°C / 分钟以下。为 4°C / 分钟以下时,容易得到本发明的靶。另外,降温时难以产生裂纹。

[0127] (5) 还原工序

[0128] 还原工序是用于将上述烧成工序中得到的烧结体的体电阻在靶整体均匀化的工序,且为根据需要而设置的工序。

[0129] 作为本工序中可以应用的还原方法,可举出例如由还原性气体进行的方法、由真空烧成或惰性气体进行的还原等。

[0130] 由还原性气体进行还原处理时,可以使用氢气、甲烷、一氧化碳、或这些气体与氧气的混合气体等。

[0131] 由在惰性气体中的烧成进行还原处理时,可以使用氮气、氩气、或这些气体与氧气的混合气体等。

[0132] 还原处理时的温度通常为 100 ~ 800°C,优选为 200 ~ 800°C。另外,还原处理的时间通常为 0.01 ~ 10 小时,优选为 0.05 ~ 5 小时。

[0133] 根据上述各工序,可以得到同时含有上述晶体结构 1 及 2 的氧化物烧结体。该氧化物烧结体适合作为相对密度高、电阻低、抗折强度高、均匀性高的用于制作氧化物半导体和透明导电膜等氧化物薄膜的靶。

[0134] 根据需要将上述的氧化物烧结体加工成想要的形状,由此得到最终制品。

[0135] 对加工而言,是为了将上述的氧化物烧结体切削加工成适于安装到溅射装置的形状,并且安装垫板 (packing plate) 等的安装用夹具而进行的。以氧化物烧结体作为溅射靶时,例如用平面研削盘对烧结体进行研削,使表面粗糙度 Ra 为 5 μm 以下。进而,对溅射靶的溅射面实施镜面加工,还可以使平均表面粗糙度 Ra 为 1000 埃以下。该镜面加工 (研磨) 可以使用机械研磨、化学研磨、机械化学研磨 (机械研磨和化学研磨并用) 等所有的已知的研磨技术。例如可用固定磨粒抛光剂 (抛光液:水) 抛光到 #2000 以上、或可用游离磨粒研磨模 (研磨材:SiC 研磨膏等) 研磨后,将研磨材换成金刚石研磨膏进行研磨,由此得到。这样的研磨方法没有特别的限制。

[0136] 将得到的溅射靶接合到垫板上。靶的厚度通常为 2 ~ 20mm、优选为 3 ~ 12mm、特别优选为 4 ~ 6mm。另外,将多个靶安装到一个垫板上,也可以是实质上一个靶。

[0137] 研磨后,对靶进行清洗。清洗处理使用空气流或者流水清洗等。用空气流除去异物时,如果用集尘器从喷嘴的对向侧进行吸气可更有效地除去。需要说明的是,以上的空气流、流水清洗有限度,所以也可以进一步进行超声波清洗等。有效的方法是使该超声波清洗在频率 25 ~ 300KHz 之间发生多重振荡来进行。例如在频率 25 ~ 300KHz 之间,可以每隔 25KHz 使 12 种频率发生多重振荡进行超声波清洗。

[0138] 本发明溅射靶的相对密度优选为 95% 以上,更优选 96% 以上,特别优选 97% 以上。不足 95% 时,有可能容易发生靶破裂,或者容易发生异常放电。

[0139] 相对密度是指对于由加权平均算出的理论密度相对地算出的密度。由各原料的密度的加权平均算出的密度为理论密度,将其作为 100%。

[0140] 靶的电阻优选 0.01mΩ cm 以上 10mΩ cm 以下,更优选 0.1mΩ cm 以上 5mΩ cm 以下,特别优选 0.2mΩ cm 以上 3mΩ cm 以下。电阻值超过 10mΩ cm 时,如继续长时间进行 DC 溅射,则由异常放电发生火花,靶破裂,或者由火花飞出的粒子附着在成膜基板上,有时会使作为

氧化物半导体膜的性能降低。另一方面,小于  $0.01\text{m}\Omega\text{cm}$  时,有可能靶的电阻比粒子的电阻小,由飞散来的粒子发生异常放电。

[0141] 靶内中的锌以外的阳性元素的偏差范围优选为 0.5% 以内。为 0.5% 以内时,可使靶的电阻的均匀性提高(可使偏差减少)。另外,可使成膜品的偏差减少。

[0142] 阳性元素的偏差范围,可通过对从靶的 10 点切取的试料用 ICP 进行分析来测定。

[0143] 靶内的相对密度的偏差的范围优选为 3% 以内。密度的偏差的范围为 3% 以内时,靶的电阻的均匀性能够提高(可使偏差减少)。另外,可使成膜品的偏差降低。

[0144] 对相对密度的偏差而言,切取烧结体的任意 10 处,用阿基米德法求出其相对密度,以其平均值、最大值及最小值作为基准由下述式算出。

[0145] 相对密度的偏差 = (最大 - 最小) / 平均  $\times 100(\%)$

[0146] 靶内的费雷特直径 (Feret's diameter)  $2\mu\text{m}$  以上的针孔 (pinhole) 数在每单位面积优选 50 个 /  $\text{mm}^2$  以下,更优选 20 个 /  $\text{mm}^2$  以下,进一步优选 5 个 /  $\text{mm}^2$  以下。费雷特直径  $2\mu\text{m}$  以上的针孔数多于 50 个 /  $\text{mm}^2$  时,从靶使用初期到末期有多次发生异常放电的倾向,所以不优选。另外,有得到溅射膜的平滑性也下降的倾向。烧结体内部的费雷特直径  $2\mu\text{m}$  以上的针孔为 5 个 /  $\text{mm}^2$  以下时,可以抑制从靶使用初期到末期的异常放电,另外,得到的溅射膜非常平滑。

[0147] 此处,费雷特直径是指以针孔为粒子进行判断时,夹着粒子的某一定方向的平行线间隔。例如可用由倍率 100 倍的 SEM 像的观察来测定。

[0148] 通过使用本发明的溅射靶对基板等对象物进行溅射,可以成膜本发明的氧化物薄膜。氧化物薄膜适合使用于薄膜晶体管的半导体层、氧化物薄膜层等中。

[0149] 作为成膜时的膜厚,优选  $1\sim 45\text{nm}$ ,进一步优选  $3\sim 30\text{nm}$ ,特别优选  $5\sim 20\text{nm}$ 。通过膜厚为  $45\text{nm}$  以下,可以期待成为迁移率高、S 值低的半导体。

[0150] 【实施例】

[0151] 实施例 1

[0152] (1) 氧化物烧结体的制作

[0153] 作为初始原料,使用了  $\text{In}_2\text{O}_3$  (纯度 4N、亚洲物性材料公司制)、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (纯度 4N、亚洲物性材料公司制) 及  $\text{ZnO}$  (纯度 4N、高纯度化学公司制)。

[0154] 对这些原料进行称量,使用湿式介质搅拌磨进行混合粉碎。需要说明的是,湿式介质搅拌磨的介质中使用  $1\text{mm}\phi$  的氧化锆珠。

[0155] 并且,进行混合粉碎后,用喷雾干燥器使其干燥。将得到的混合粉末填充到模具中,用冷等静水压 (CIP) 以面压  $2200\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、保持 5 分钟进行加压成形,制作了成形体。

[0156] 然后,用电炉进行烧结。烧结条件如下。

[0157] 升温速度 :  $2^\circ\text{C} / \text{分钟}$

[0158] 烧结温度 :  $1500^\circ\text{C}$

[0159] 烧结时间 : 6 小时

[0160] 烧结气氛 : 氧气流入

[0161] 降温时间 : 72 小时

[0162] (2) 溅射靶的制作

[0163] 烧结后,将厚度  $6\text{mm}$  的烧结体研削成厚度  $5\text{mm}$  直径 4 英寸,并进行研磨。从该烧结

体切取靶用烧结体。用金刚石刀片切断烧结体的侧边,用平面研削盘对表面进行研削,制成表面粗糙度 Ra 为  $0.5\mu\text{m}$  以下的靶素材。

[0164] 接着,使表面流过空气,进而在频率  $25\sim 300\text{kHz}$  之间每隔  $25\text{kHz}$  使 12 种频率发生多重振荡,进行 3 分钟超声波清洗,得到靶素材。

[0165] 然后,用钎焊料将靶素材接合到无氧铜制的垫板上,制成靶。靶的表面粗糙度  $Ra \leq 0.5\mu\text{m}$ ,具有无方向性的研削面。

[0166] 将制造的靶 DC 安装到溅射成膜装置。在  $0.3\text{Pa}$  的 Ar 气氛下,用  $100\text{W}$  进行 100 小时连续溅射,计量表面产生的球粒 (nodule)。结果靶表面几乎没有产生球粒。另外,成膜时几乎没有发生异常放电。

[0167] 对得到氧化物烧结体 (靶) 进行了下述的评价。结果示于表 1。

[0168] (A) 氧化物烧结体的金属元素的比率

[0169] 用电感耦合等离子发光分析装置 (ICP-AES、岛津制作所公司制) 进行分析。

[0170] (B) 氧化物烧结体的晶体结构

[0171] 利用 X 射线衍射测定 (XRD) 进行判定。

[0172] • 装置:理学株式会社 Ultima-III

[0173] • X 线:Cu-K $\alpha$  射线 (波长  $1.5406\text{\AA}$ 、用石墨单色器进行单色化)

[0174] •  $2\theta - \theta$  反射法、连续扫描 ( $1.0^\circ / \text{分}$ )

[0175] • 采样间隔:  $0.02^\circ$

[0176] • 狭缝 DS、SS:  $2/3^\circ$ 、RS:  $0.6\text{mm}$

[0177] (C) 靶的特性

[0178] (a) 相对密度

[0179] 从由原料粉的密度计算得的理论密度、和用阿基米德法测得的烧结体的密度,用下述计算式算出。

[0180] 相对密度 = (用阿基米德法测定的密度)  $\div$  (理论密度)  $\times 100(\%)$

[0181] (b) 体电阻

[0182] 使用电阻率计 (三菱化学株式会社制、ロレスタ),基于四探针法 (JIS R1637) 进行测定,以 10 处的平均值作为电阻率值。

[0183] (c) 电阻的均匀性

[0184] 使用电阻率计 (三菱化学株式会社制,ロレスタ),基于四探针法 (JIS R1637) 进行测定,由 10 处的平均值和标准偏差用下述计算式算出。

[0185] (标准偏差)  $\div$  (平均值)  $\times 100(\%)$

[0186] (d) 针孔数 (平均空孔数)

[0187] 在烧结体的任意方向进行镜面研磨后,进行蚀刻,用 SEM (扫描型电子显微镜) 对组织进行观察,数出每单位面积的直径  $1\mu\text{m}$  以上的空孔的个数。

[0188] (D) 靶的成膜特性

[0189] (a) 异常放电

[0190] 测定 96 小时内发生的异常放电次数。

[0191] (b) 粒子 (集尘量)

[0192] 在腔室内设置玻璃片,使用显微镜对附着在 96 小时连续成膜后的玻璃片上的

1  $\mu\text{m}$  以上的粒子的密度进行计量。

[0193] 该结果,按照从粒子少者开始的顺序,  $10^4$  个 /  $\text{m}^2$  以内:评价为○,超过  $10^4$  个 /  $\text{m}^2$ :评价为×。

[0194] (c) 球粒(球粒产生密度)

[0195] 从 96 小时连续成膜后的成膜后的溅射靶的照片计算用球粒被覆后的面积。利用以式计算产生密度。

[0196] 球粒产生密度 = 球粒产生面积  $\div$  溅射靶面积

[0197] 其结果,按照从球粒少者开始的顺序,  $10^{-1}$  以内:评价为○,超过  $10^{-1}$ :评价为×。

[0198] (E) 薄膜的评价

[0199] 使用制作的靶,用下述的条件制作薄膜(厚度 50nm),评价热处理前后的电学特性。

[0200] • 成膜条件

[0201] 全压为 0.65Pa,氧气分压为 Ar :19.6sccm、 $\text{O}_2$  :0.4sccm,功率为 RF100W, T-S 间距离为 100mm,基板温度为室温(未加热)。

[0202] • 热处理条件

[0203] 使用烘箱,大气下在  $300^\circ\text{C}$  进行 1 小时处理。

[0204] • 电子载体密度与空穴迁移率的测定

[0205] 使用东阳科技制、Resi Test8310(空穴测定装置)进行评价(测定条件:室温( $25^\circ\text{C}$ )、0.5[T]、 $10^{-4} \sim 10^{-12}\text{A}$ 、AC 磁场空穴测定)。

[0206] 将实施例 1 中制造的靶的 X 射线衍射测定(XRD)图示于图 2。需要说明的是,为了比较,在 XRD 图的下部示出  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (JCPDS :20-1442) 的图及  $\text{InGaZn}_2\text{O}_5$ (JCPDS :40-0252) 的图。从该图的解析结果,可确认  $2\theta = 7.70^\circ$ 、 $31.24^\circ$ 、 $34.80^\circ$ 、 $55.10^\circ$ 、 $57.96^\circ$  这 5 个峰,可确认含有氧化物 A(与  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 、 $\text{InGaZn}_2\text{O}_5$  的混合物不同)。进而,也确认到了与 JCPDS 卡的  $\text{In}_2\text{O}_3$  所示的方铁锰矿结构相对应的峰。即,确认了  $\text{In}_2\text{O}_3$  所示的方铁锰矿结构与氧化物 A 的混合物。

[0207] 另外,从峰强度比可知氧化物 A 与  $\text{In}_2\text{O}_3$  所示的方铁锰矿结构的比大概为 5 : 4。

[0208] 另外,通过电感耦合等离子体发光分析装置(ICP-AES)对利用溅射成膜后的薄膜的含有元素进行定量分析。以原子比计 In : Ga : Zn 为 51 : 10 : 39,与靶几乎一致(各组成的原子比为靶  $\pm 2\%$  以内),没有出现 Ga 含量比的较大变化。

[0209] 实施例 2、3

[0210] 除了对原料的组成比进行如表 1 所示的变更外,与实施例 1 同样制作靶,并进行评价。结果示于表 1。另外,实施例 2 的 X 射线衍射图示于图 3。

[0211] 参照例

[0212] 制作由氧化物 A 单体构成的氧化物烧结体。具体而言,除了如表 1 所示改变原料的组成比外,与实施例 1 同样操作。对得到的靶进行评价。结果示于表 1。

[0213] 将用参照例制造的氧化物烧结体的 X 射线衍射测定(XRD)图示于图 4。需要说明的是,为了比较,在 XRD 图的下部示出了  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$ (JCPDS :40-0252) 的图及  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ (JCPDS :20-1442) 的图。

[0214] 该氧化物具有  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$  特有的峰(图 4 中以○示出)、及  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$  特有的

峰(图4中以○示出),且具有  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$  及  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$  中没有观测到的峰。因此,该氧化物具有与  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$  及  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$  不同的新型的结晶系。

[0215] 本发明的溅射靶同时含有新型的结晶即氧化物A与  $\text{In}_2\text{O}_3$  所示的方铁锰矿结构。结果可知,与仅由氧化物A构成的靶比较,烧结密度(相对密度)提高,电阻降低。这推定是因为与容易产生氧缺位的方铁锰矿结构相比,产生靶的载体电子,可能以新型晶体的层状结构导电。

[0216] 比较例1

[0217] 对氧化铟粉末(纯度4N)进行称量,使用湿式介质搅拌磨进行了粉碎。需要说明的是,湿式介质搅拌磨的介质中使用了1mmφ的氧化锆珠。

[0218] 并且,混合粉碎后,用喷雾干燥器使其干燥。将得到的粉末填充到模具,用冷压机进行加压成形,制作成形体。

[0219] 边使氧气流过得到的成形体,边在氧气氛中以1200°C的高温烧结4小时。由此不进行预烧工序而得到相对密度为82.2%的溅射靶用烧结体。

[0220] 利用X射线衍射可确认烧结体中存在  $\text{In}_2\text{O}_3$  所示的方铁锰矿结构。该烧结体的体电阻为2500mΩ cm。

[0221] 将制造的靶(4英寸φ、厚度5mm)接合到垫板上,并安装到DC溅射成膜装置中。在0.3Pa的Ar气氛下,用100W进行100小时的连续溅射,对表面产生的球粒进行计量,其结果可确认在靶表面的几乎整面产生了球粒。

[0222] 对得到的靶与实施例1同样进行评价。结果示于表1。

[0223] 比较例2

[0224] 对氧化铟粉末(纯度4N)、氧化镓粉末(纯度4N)及氧化锌粉末(纯度4N)以重量比计大约按照  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} = 34 : 46 : 20$  进行称量,使用湿式介质搅拌磨进行混合粉碎。需要说明的是,湿式介质搅拌磨的介质中使用了1mmφ的氧化锆珠。

[0225] 并且,混合粉碎后,用喷雾干燥器使其干燥。将得到的混合粉末填充到模具中,用冷压机进行加压成形,制作成形体。

[0226] 边使氧气流过得到的成形体,边在氧气氛中以1200°C的高温烧结4小时。由此,不进行预烧工序而得到了相对密度为90.8%(烧结体密度5.85g/cm<sup>3</sup>)的IGZO溅射靶用烧结体。

[0227] 利用X射线衍射可确认烧结体中存在  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  的结晶,但没有观察到  $\text{InGaZnO}_4$ 。该烧结体的体电阻为150mΩ cm。

[0228] 将制造的靶(4英寸φ、厚度5mm)接合到垫板上,并安装到DC溅射成膜装置中。在0.3Pa的Ar气氛下,用100W进行100小时的连续溅射,对表面产生的球粒进行计量。其结果可确认靶表面的几乎一半产生了球粒。

[0229] 对得到的靶与实施例1同样进行评价。结果示于表1。

[0230] 比较例3

[0231] 除了组成比按照表1以外,与比较例2同样制作并评价靶。将结果示于表1。



制作同样。利用光刻构成半导体区域（所谓的岛）。

[0236] 接着,对带半导体的基板在大气下 300℃进行了 0.5 小时的热处理。

[0237] 为了剥离 (lift-off), 涂布抗光蚀材料形成抗光蚀膜后, 对作为源电极及漏电极的金属薄膜进行了成膜。用 DC 溅射按照 Ti/Au/Ti 的顺序对金属薄膜进行层叠成膜。成膜后用剥离进行图案化形成了源电极、漏电极。

[0238] 然后,再次在大气下 300℃对带金属薄膜的基板进行 1 小时的热处理,制造了  $W = 30 \mu m$ 、 $L = 30 \mu m$  的 Si 基板为栅电极的底栅结构的电场效应型晶体管。

[0239] 需要说明的是,也同样制作了半导体层的膜厚为 40nm 的晶体管。

[0240] 对得到的电场效应型晶体管,进行了下述的评价。结果示于表 2。

[0241] (1) 电场效应迁移率 ( $\mu$ )、S 值、阈值电压 ( $V_{th}$ )

[0242] 使用半导体参数测定器 (Keithley4200), 大气压的干燥氮气氛下, 室温、避光环境下进行测定。

[0243] (2) 膜厚测定

[0244] 使用膜厚计 ((株) 小坂研究所 ET3000) 进行测定。

[0245] 结果示于表 2。

[0246]

[表2]

薄膜晶体管的评价		参照例	实施例		
			1	2	3
半导体层的膜厚 15nm	电解除效应迁移率 ( $cm^2/Vs$ )	25	36	38	40
	S值 (V/decade)	0.2	0.1	0.1	0.1
	阈值电压 (V)	4.3	2.3	1.8	1.3
半导体层的膜厚 40nm	电解除效应迁移率 ( $cm^2/Vs$ )	23	28	30	31
	S值 (V/decade)	0.2	0.3	0.3	0.3
	阈值电压 (V)	0.8	-2.3	-3.2	-4.8

[0247] 产业上的可利用性



[0248] 本发明的溅射靶可适合在氧化物薄膜的形成中使用。氧化物薄膜可在例如薄膜晶体管的半导体层等中使用。

[0249] 上述虽然对几个本发明的实施方式和 / 或实施例进行了详细说明,但本领域技术人员在实质上不脱离本发明的新启示和效果的范围,很容易对这些例示的实施方式和 / 或实施例加以更多的变化。因此,这些更多的变化包含在本发明的范围中。该说明书的记载的文献的内容全部援引于此。

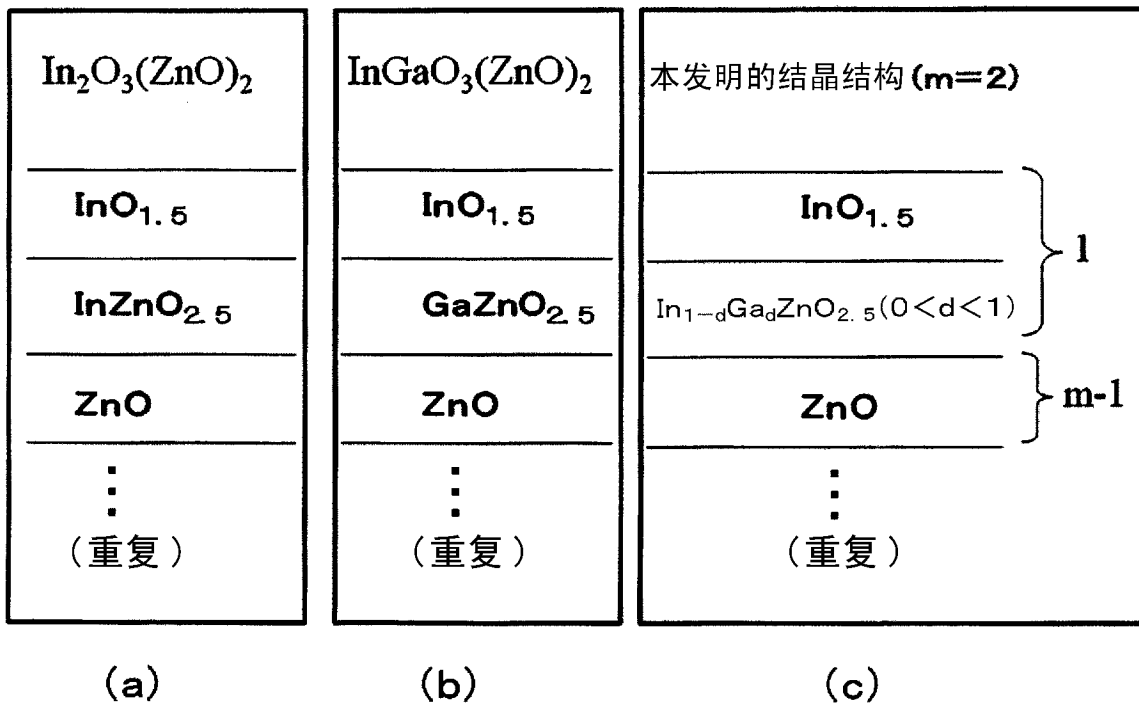


图 1

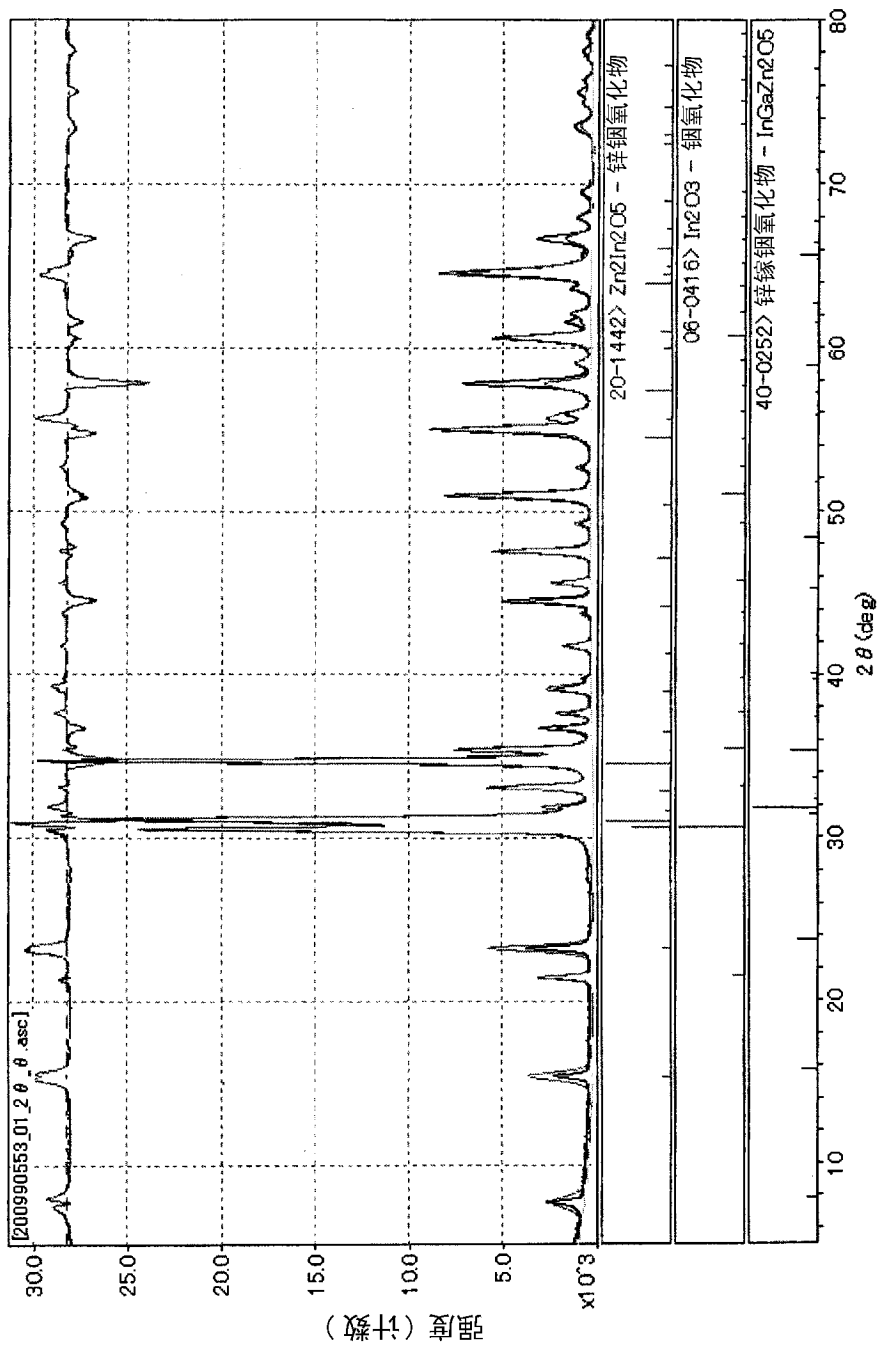


图 2

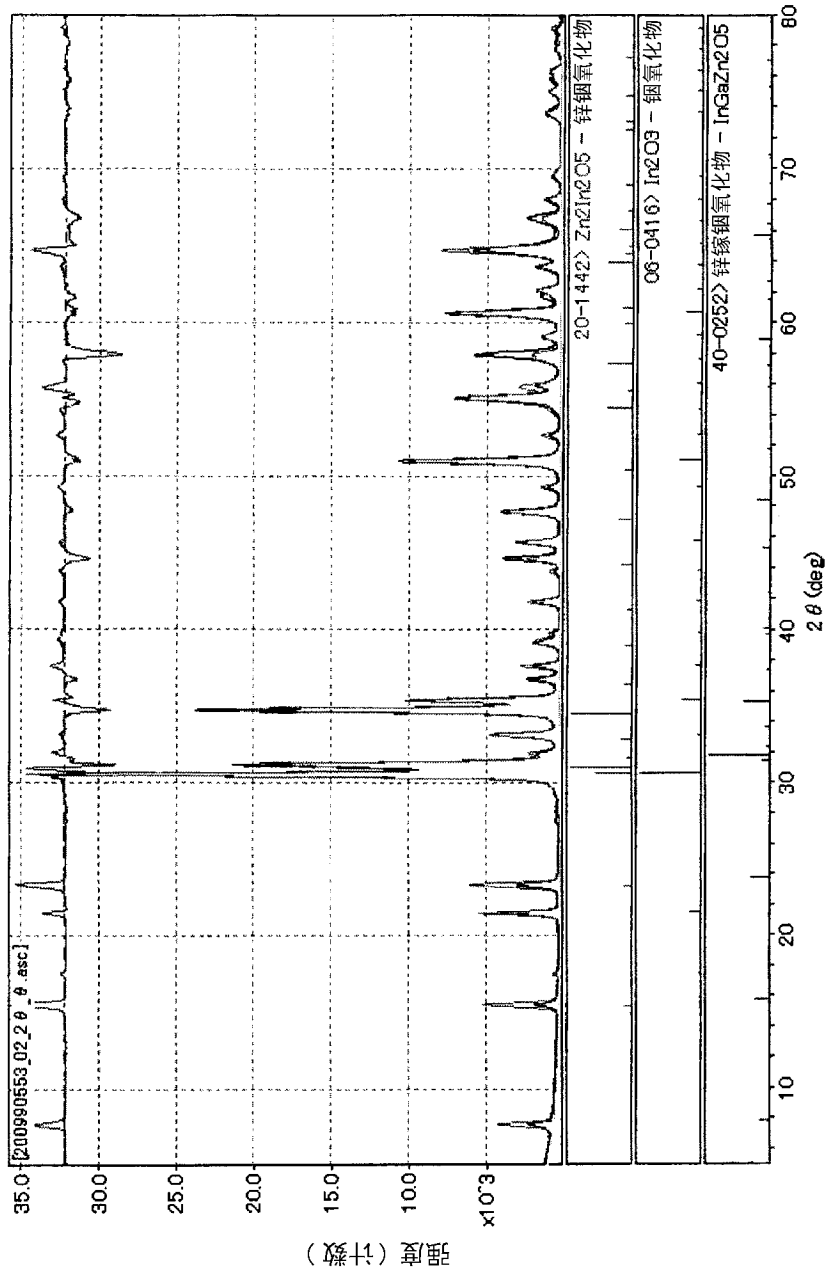


图 3

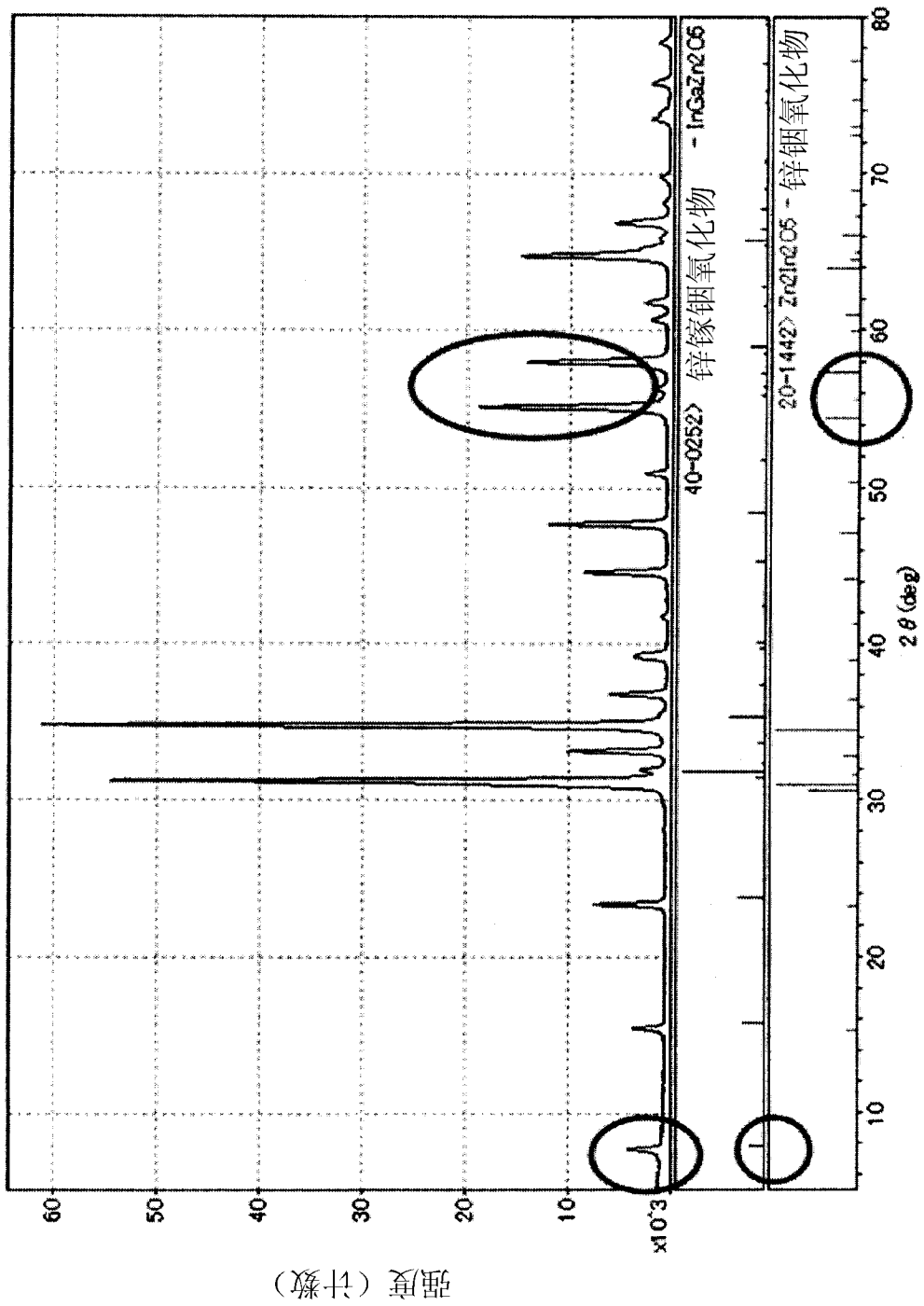


图 4