

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種氧化物半導體或透明導電膜等氧化物薄膜製作用，尤其是薄膜電晶體製作用之濺鍍靶材。

【先前技術】

包含氧化銦、氧化鋅、氧化鎵之非晶質氧化物膜具有可見光穿透性，且具有導電體、半導體至絕緣體之廣泛電氣特性，因此著眼於用作透明導電膜或(薄膜電晶體等所使用之)半導體膜。

作為上述氧化物膜之成膜方法，存在濺鍍、脈衝雷射沈積(PLD, pulsed laser deposition)、蒸鍍等物理成膜，或者溶膠凝膠法等化學成膜，作為可於相對低溫下均勻形成大面積之膜的方法，目前正圍繞濺鍍法等物理成膜進行研究。

於藉由濺鍍等物理成膜而形成氧化物薄膜時，為了均勻、穩定、高效(以較高之成膜速度)地成膜，通常使用包含氧化物燒結體之靶材。

作為具代表性之氧化物膜(導電膜、半導體膜)，例如可列舉包含氧化銦、氧化鋅、氧化鎵之氧化物膜。作為用以製作該等氧化物膜(通常為非晶質膜)之靶材(主要為濺鍍靶材)，目前正圍繞 InGaZnO_4 、 $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ 等同源結構之結晶型進行研究。

例如專利文獻1~4中揭示有具有 $\text{InGaZnO}_4(\text{InGaO}_3(\text{ZnO}))$ 之同源結構的靶材。但是，由於同源結構難以產生氧空

位，因此需要於高溫下進行還原處理，使之產生氧空位而降低電阻(專利文獻1)。因此，業界正研究不生成絕緣性較高之 Ga_2O_3 結晶相之製造法(專利文獻3)、添加正四價金屬等方法(專利文獻4)、包含 InGaZnO_4 之六方晶層狀化合物與 ZnGa_2O_4 之尖晶石結構之混合物的靶材(專利文獻4)。但是，存在效果有限，或構成元素增加導致難以管理等課題。

另一方面，正研究改變氧化銦、氧化鋅及氧化鎘之組成比而製作各種薄膜電晶體(專利文獻5)。但是，由於對各組成之靶材的研究並不充分，故而電阻率仍然較高。又，揭示有使用金屬組成比 $\text{In}:\text{Ga}:\text{Zn}=30:15:55$ 之 In-Ga-Zn-O 燒結體而形成非晶質氧化物半導體膜及薄膜電晶體之例(專利文獻6)。但存在如下問題：薄膜之Ga之含有比率極度減少至靶材之Ga之含有比率的三分之二的程度。此情況提示靶材之性狀不適宜，但關於靶材之性狀或其改善尚無研究。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利3644647號公報

專利文獻2：日本專利特開2007-73312號公報

專利文獻3：日本專利特開2007-223849號公報

專利文獻4：WO 2008/072486

專利文獻5：WO 2009/075281

專利文獻6：日本專利特開2008-53356號公報

【發明內容】

本發明之目的在於提供一種即使不進行還原處理，電阻率亦較低的氧化物半導體膜形成用之靶材。

為了實現上述目的，本發明者等人進行努力研究，發現含有In、Ga及Zn之氧化物靶材若含有In含量高於周圍之組織(以下稱為富In組織)，則可製作即使不進行還原處理、尤其是高溫下之還原處理，電阻率亦較低之靶材。推測其原因在於：藉由含有富In組織，易於產生氧空位。進而，發現藉由選擇元素之組成比(原子數比)及製造條件，可使含有In、Ga及Zn之氧化物燒結體中生成富In組織。進而得知，由於該靶材之In含量較少，故而與ITO(indium tin oxide，氧化銦錫)等含有大量In之靶材相比，濺鍍時極少發生結核，亦可期待製作薄膜電晶體時，減低由結核引起之異常放電等所產生之微粒所引起之不良情況。

進而，發現使用包含該氧化物燒結體之靶材所製作之半導體元件，尤其是薄膜電晶體具有優異之TFT(thin-film transistor，薄膜電晶體)特性，可製作適合於製作半導體元件之濺鍍靶材，從而完成本發明。

根據本發明，可提供以下之濺鍍靶材、其製造方法及半導體元件之製造方法。

- 1.一種濺鍍靶材，其包含氧化物燒結體，該氧化物燒結體含有In、Ga及Zn，且具備In含量高於周圍之組織、及Ga及Zn含量高於周圍之組織。

- 2.如上述1之濺鍍靶材，其中上述In含量較多之組織的氧含

量低於周圍之組織。

3.如上述1或2之濺鍍靶材，其中上述In含量較多之組織具有15 μm以上之連結結構。

4.如上述1至3中任一項之濺鍍靶材，其中上述氧化物燒結體具有In₂O₃所示之紅綠柱石結構與InGaZnO₄所示之同源結構。

5.如上述1至3中任一項之濺鍍靶材，其中上述氧化物燒結體具有In₂O₃所示之紅綠柱石結構與ZnGa₂O₄所示之尖晶石結構。

6.如上述1至3中任一項之濺鍍靶材，其中上述氧化物燒結體具有In₂O₃所示之紅綠柱石結構與In_{1.5}Ga_{0.5}Zn₂O₅所示之同源結構。

7.如上述1至6中任一項之濺鍍靶材，其中上述氧化物燒結體之In、Ga及Zn之原子數比滿足下述式，

$$0.20 \leq \text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) \leq 0.70$$

$$0.01 \leq \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) \leq 0.50$$

$$0.05 \leq \text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) \leq 0.60。$$

8.如上述7之濺鍍靶材，其中上述氧化物燒結體之In、Ga及Zn之原子數比滿足下述式，

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

$$0.10 \leq \text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) \leq 0.40$$

$$\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}) < 0.60。$$

9.如上述7之濺鍍靶材，其中上述氧化物燒結體之In、Ga及Zn之原子數比滿足下述式，

$$\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) \leq 0.65$$

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

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

$$0.60 \leq \text{In}/(\text{In}+\text{Ga})$$

$$0.51 \leq \text{In}/(\text{In}+\text{Zn})。$$

10.如上述1至9中任一項之濺鍍靶材，其中上述氧化物燒結體進而以滿足下述式之原子數比含有Sn，

$$0.0001 < \text{Sn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}+\text{Sn}) < 0.10。$$

11.如上述1至9中任一項之濺鍍靶材，其實質上僅含有In、Ga、Zn及O。

12.一種如上述5之濺鍍靶材之製造方法，其包括將含有具有 ZnGa_2O_4 所示之尖晶石結構之氧化物之成形體燒結的步驟。

13.一種半導體元件之製造方法，其包括使用如上述1至11中任一項之濺鍍靶材而形成氧化物膜之步驟。

根據本發明，可提供一種即使不進行還原處理，電阻率亦較低之氧化物半導體膜形成用之靶材。

根據本發明，可提供一種具有優異之成膜性之濺鍍靶材，尤其是氧化物半導體膜形成用之濺鍍靶材。

【實施方式】

本發明之濺鍍靶材(以下稱為本發明之靶材)之特徵在於：其包含氧化物燒結體，該氧化物燒結體含有In、Ga及Zn，且具備In含量高於周圍之組織、及Ga及Zn含量高於周圍之組織。

若具備富In組織，則即使不進行還原處理亦容易降低電阻率。

所謂富In組織係指In含量高於周圍之組織。

所謂富Ga、Zn組織係指Ga及Zn含量均高於周圍之組織。藉由具備富Ga、Zn組織，可期待抑制由出現Ga單獨區域所引起之高電阻化。

又，亦可期待抑制由生成Ga單獨區域所引起的靶材組成與藉由濺鍍所製作之膜之組成比的差異或異常放電之產生。

可藉由使用電子探針微量分析儀(EPMA，electron probe micro analyzer)之In、Ga、Zn、O之分散MAP，確認具備富In組織、及富Ga、Zn組織。

例如將下述實施例4中所獲得之氧化物燒結體之In、Ga、Zn、O之分散MAP示於圖2。由圖2可知，構成本發明之靶材之氧化物燒結體中，富In組織與富Ga、Zn組織係處於混合存在之狀態。

利用EPMA之測定例如可藉由下述裝置、條件來進行。

裝置名：日本電子股份有限公司

JXA-8200

測定條件

加速電壓：15 kV

照射電流：50 nA

照射時間(每1點)：50 mS

較佳為構成本發明之靶材之氧化物具有氧空位。氧空位

量較佳為 $3 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-1}$ 之範圍，更佳為 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ 之範圍。若在上述範圍內，則電阻率易下降。

所謂氧空位量係指將自化學計量之氧離子數量減去1莫耳氧化物結晶中所含氧離子數量的值以莫耳單位表示之值。氧化物結晶中所含氧離子之數量例如可藉由於碳粉末中對氧化物結晶進行加熱，利用紅外吸收光譜測定所生成之二氧化碳之量而算出。又，化學計量之氧離子之數量可由氧化物結晶之質量算出。

氧空位量可根據燒結條件或燒結時、升溫時、降溫時之氣體環境等進行調整。又，亦可藉由燒結後實施還原處理等進行調整。再者，若具備富In組織，則於燒結後即使不進行還原處理亦可容易地將氧空位量調整至上述範圍內。

本發明之靶材中，較佳為上述In含量較多之組織(富In組織)之氧含量低於周圍組織。

所謂富In組織之周圍組織意指包圍富In組織之富Ga、Zn組織、其他組織。

可藉由使用EPMA之In、Ga、Zn、O之分散MAP，確認富In組織之氧含量低於富Ga、Zn組織或其他組織之氧含量。例如，表示下述實施例4中所獲得之氧化物燒結體之In、Ga、Zn、O之分散MAP的圖3中，與各組織比較可知，富In組織之氧含量低於周圍組織。

本發明之靶材中，較佳為上述In含量較多之組織(富In組織)具有15 μm 以上之連結結構。

可藉由使用EPMA之In、Ga、Zn、O之分散MAP，確認

富In組織具有15 μm 以上之連結結構。

例如將下述實施例4中所獲得之氧化物燒結體之EPMA圖像之放大圖示於圖4。圖4之虛線所示部分為富In組織之連結結構。

藉由使富In組織具有長度為15 μm 以上之連結結構，可藉由沿富In組織導電而降低電阻率。

連結結構之長度更佳為20 μm 以上，尤佳為30 μm 以上。

連結結構之寬度較佳為20 μm 以下，更佳為10 μm 以下，尤佳為5 μm 以下。

長度15 μm 以上之連結結構之縱橫比較佳為1.5以上，更佳為2以上，尤佳為3以上。

再者，連結結構之長度與寬度係指外接於連結結構的橢圓形之長軸與短軸。又，將長軸 \div 短軸設為縱橫比。可期待連結結構之縱橫比越高，電阻率越下降。將下述實施例4中所獲得之靶材之縱橫比之測定的一例示於圖5。

連結結構之長度、寬度、縱橫比係自EPMA之照片隨機選擇20個連結結構並計算平均值。

本發明之靶材中，較佳為上述氧化物燒結體具有 In_2O_3 所示之紅綠柱石結構與 InGaZnO_4 所示之同源結構。

可藉由X射線繞射測定(XRD, X-ray diffraction)，確認具有 In_2O_3 所示之紅綠柱石結構與 InGaZnO_4 所示之同源結構。例如可藉由下述裝置、條件來測定。

X射線繞射測定(XRD)

裝置：Rigaku(股)製造之Ultima-III

·X射線：Cu-K α 射線(波長1.5406 Å，以石墨單色器單色化)

·2 θ - θ 反射法，連續掃描(1.0°/分鐘)

·取樣間隔：0.02°

·狹縫DS、SS：2/3°，RS：0.6 mm

所謂In₂O₃所示之紅綠柱石結構(或稀土類氧化物C型之結晶結構)係指具有(T_h⁷，I_{a3})之空間群之立方晶系，亦稱為Mn₂O₃(I)型氧化物結晶結構。Sc₂O₃、Y₂O₃、Tl₂O₃、Pu₂O₃、Am₂O₃、Cm₂O₃、In₂O₃、ITO(In₂O₃中摻雜有10 wt%之程度以下之Sn者)顯示該結晶結構(「透明導電膜之技術」，日本學術振興會 透明氧化物光·電子材料第166委員會 編(1999年3月30日，歐姆公司))。若藉由X射線繞射顯示JCPDS卡No. 6-0416之圖案，則可確認顯示In₂O₃所示之紅綠柱石結構(稀土類氧化物C型之結晶結構)。

稀土類氧化物C型之結晶結構根據MX₂(M：陽離子、X：陰離子)所示化合物之結晶結構之一即螢石型結晶結構推出化學計量比為M₂X₃，因此係自四個陰離子中脫去一個而成之結構。對陽離子6配位陰離子(通常於氧化物之情形時為氧)，剩餘兩個陰離子位空缺(空缺之陰離子位亦稱為准離子位)(上述「透明導電膜之技術」)。於陽離子上6配位氧(陰離子)之稀土類氧化物C型之結晶結構具有氧八面體共稜結構。若具有氧八面體共稜結構，則作為陽離子之p金屬之ns軌道互相重疊形成電子通路，有效質量減少，顯示較高之電子之遷移率。

若 In_2O_3 所示之紅綠柱石結構(稀土類氧化物C型之結晶結構)藉由X射線繞射顯示JCPDS卡No. 6-0416之圖案，則其化學計量比亦可偏離 M_2X_3 。即，可為 M_2O_{3-d} 。

於 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m 為 1~20 之整數) 所示之結晶結構的 $m=1$ 之情形時，即為 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})$ 。 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m 為 1~20 之整數) 所示之結晶結構稱為「六方晶層狀化合物」或「同源相之結晶結構」，係包含數層不同物質之結晶層重疊而成之長週期之「自然超晶格」結構的結晶。於奈米級之情形時，藉由結晶週期或各薄膜層之厚度與該等各層之化學組成或層之厚度的組合，可獲得與單一物質或各層均勻混合之混晶之性質不同的固有特性。並且，同源相之結晶結構例如可藉由如下方式確定：測定將靶材粉碎而獲得之粉或直接測定靶材而獲得之X射線繞射圖案，與根據組成比推測之同源相之結晶結構X射線繞射圖案一致。具體而言，可根據與由JCPDS(Joint Committee of Powder Diffraction Standards, 粉末繞射標準聯合委員會)卡所獲得之同源相之結晶結構X射線繞射圖案一致而確認。於為 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})$ 之情形時，為JCPDS卡No. 38-1104。

In_2O_3 所示之紅綠柱石結構之晶格常數 a 較佳為 10.14 以下，更佳為 10.10 以下，尤佳為 10.08 以下。晶格常數 a 係藉由XRD之擬合而求出。若晶格常數較小則可期待藉由提高遷移率而降低電阻率。

本發明之靶材中，較佳為上述氧化物燒結體具有 In_2O_3 所示之紅綠柱石結構與 ZnGa_2O_4 所示之尖晶石結構。

若 ZnGa_2O_4 所示之結晶結構藉由 X 射線繞射顯示 JCPDS 卡 No. 38-1240 之圖案，則化學計量比亦可偏離 ZnGa_2O_4 。即，可為 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-d}$ 。較佳為氧空位量 d 為 $3 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-1}$ 之範圍。 d 可根據燒結條件或燒結時、升溫時、降溫時之氣體環境等進行調整。又，亦可藉由於燒結後進行還原處理等進行調整。

本發明之靶材中，較佳為上述氧化物燒結體具有 In_2O_3 所示之紅綠柱石結構與 $\text{In}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Zn}_2\text{O}_5$ 所示之同源結構。

$\text{In}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Zn}_2\text{O}_5$ 所示之同源結構之特徵在於：其係含有銦元素 (In)、鎵元素 (Ga)、及鋅元素 (Zn) 的 In-Ga-Zn 系氧化物，且滿足下述條件 1。更佳為滿足條件 2，尤佳為滿足條件 3。

條件 1：藉由 X 射線繞射測定 (Cuka 射線) 所獲得之圖中，於下述 A~E 之區域觀測到繞射波峰。

A. 入射角 (2θ) = $7.0^\circ \sim 8.4^\circ$ (較佳為 $7.2^\circ \sim 8.2^\circ$)

B. $2\theta = 30.6^\circ \sim 32.0^\circ$ (較佳為 $30.8^\circ \sim 31.8^\circ$)

C. $2\theta = 33.8^\circ \sim 35.8^\circ$ (較佳為 $34.3^\circ \sim 35.3^\circ$)

D. $2\theta = 53.5^\circ \sim 56.5^\circ$ (較佳為 $54.1^\circ \sim 56.1^\circ$)

E. $2\theta = 56.5^\circ \sim 59.5^\circ$ (較佳為 $57.0^\circ \sim 59.0^\circ$)

條件 2：於 2θ 為 $30.6^\circ \sim 32.0^\circ$ (上述區域 B) 及 $33.8^\circ \sim 35.8^\circ$ (上述區域 C) 之位置觀測到之繞射波峰中的一個為主波峰，另一個為副波峰。

再者，所謂主波峰係 2θ 為 $5 \sim 80^\circ$ 之範圍內強度最強之波峰 (波峰高度較高之波峰)，所謂副波峰係指強度第 2 強之波

峰(波峰高度較高之波峰)。

條件3：藉由X射線繞射測定(Cu α 射線)所獲得之圖中，於下述F~K之區域觀測到繞射波峰。

F. $2\theta=14.8^\circ\sim 16.2^\circ$ (較佳為 $15.0^\circ\sim 16.0^\circ$)

G. $2\theta=22.3^\circ\sim 24.3^\circ$ (較佳為 $22.8^\circ\sim 23.8^\circ$)

H. $2\theta=32.2^\circ\sim 34.2^\circ$ (較佳為 $32.7^\circ\sim 33.7^\circ$)

I. $2\theta=43.1^\circ\sim 46.1^\circ$ (較佳為 $43.6^\circ\sim 45.6^\circ$)

J. $2\theta=46.2^\circ\sim 49.2^\circ$ (較佳為 $46.7^\circ\sim 48.7^\circ$)

K. $2\theta=62.7^\circ\sim 66.7^\circ$ (較佳為 $63.7^\circ\sim 65.7^\circ$)

將藉由 $\text{In}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Zn}_2\text{O}_5$ 所示之同源結構之X射線繞射測定(Cu α 射線)所獲得之圖的例子示於圖6。

滿足上述條件之氧化物結晶在JCPDS(Joint Committee of Powder Diffraction Standards)卡中並不存在，為目前尚未確認之新穎結晶。

$\text{In}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Zn}_2\text{O}_5$ 所示之同源結構之X射線繞射圖與 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$ (JCPDS:40-0252)所示之結晶結構及 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ (JCPDS:20-1442)所示之結晶結構類似。然而，該氧化物具有 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$ 特有之波峰(上述區域A之波峰)、及 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ 特有之波峰(上述區域D及E之波峰)，且具有 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$ 及 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ 中未觀測到之波峰(上述區域B)。因此，亦可判斷具有與 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$ 及 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ 均不同之新的週期性。即， $\text{In}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Zn}_2\text{O}_5$ 所示之同源結構之氧化物與 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$ 及 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ 不同。

關於上述區域B之波峰，該波峰位於 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ 與 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$ 之主波峰之間，即 31° 附近與 32° 附近之間。因此，較 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$ 之主波峰偏移至更低角度側(可理解為晶格間距擴大)，較 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ 之主波峰偏移至更高角度側(可理解為晶格間距縮小)。

認為該結晶結構與 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$ (JCPDS:40-0252)之結晶結構及 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ (JCPDS:20-1442)之結晶結構類似。

將基於上述眾所周知之結晶結構而推測上述新穎結晶結構之結構式 $\text{In}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Zn}_2\text{O}_5$ 之過程示於圖7。

本發明之靶材中，較佳為上述氧化物燒結體之In、Ga及Zn之原子數比滿足下述式。

$$0.20 \leq \text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) \leq 0.70$$

$$0.01 \leq \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) \leq 0.50$$

$$0.05 \leq \text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) \leq 0.60$$

若在上述範圍外，則難以生成富In組織與富Ga、Zn組織之2層。

又，於製成薄膜電晶體之情形時，若 $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$ 未達0.20，則存在遷移率下降之虞。若超過0.70，則存在成為常導通之虞。

若 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$ 未達0.01，則存在耐濕性下降之虞，或存在光電流增加之虞。若超過0.50，則存在遷移率下降之虞。

若 $\text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$ 未達0.05，則存在於濕式蝕刻時殘渣增加之虞。若超過0.60，則存在耐濕性下降之虞，或存在於

濕式蝕刻時蝕刻速度過快而難以控制之虞。

進而，若在下述範圍內，則製作薄膜電晶體時遷移率提高。進而，所獲得之氧化物燒結體中易生成富In組織及富Ga、Zn組織。

$$0.51 \leq \text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$$

更佳為

$$0.35 \leq \text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) \leq 0.60$$

$$0.15 \leq \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) \leq 0.45$$

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

進而可分為區域1與區域2。

區域1

$$\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}) < 0.60$$

區域2

$$0.60 \leq \text{In}/(\text{In}+\text{Ga})$$

區域1尤佳為下述範圍。

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

$$0.10 \leq \text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) \leq 0.40$$

$$\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}) < 0.60$$

區域2尤佳為下述範圍。

$$\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) \leq 0.65$$

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

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

$$0.60 \leq \text{In}/(\text{In}+\text{Ga})$$

$$0.51 \leq \text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$$

若在上述區域1或區域2之範圍內，則更易於生成富In組織與富Ga、Zn組織之2層。

於製作薄膜電晶體時，就可期待光電流較少、耐化學品性提高、不易成為常導通等優點而言，較佳為區域1。

區域1進而於上述氧化物燒結體之In、Ga及Zn之原子數比滿足下述式之情形時，可進一步抑制光電流之增加或耐化學品性之下降，因此可降低製造製程之限制。

$$0.30 \leq \text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$$

$$\text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) \leq 0.35$$

$$\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}) < 0.56$$

於製作區域1之濺鍍靶材時，較佳為於1100~1380°C下燒結1~100小時。燒結溫度更佳為1200~1350°C，尤佳為1250~1320°C。若在1380°C以上，則存在失去In₂O₃所示之紅綠柱石結構之虞。又，存在Zn(鋅)蒸發，組成比偏離，靶材之電阻率提高，生成預計外之結晶型，燒結需要大量能量而導致成本提高等之虞。若未達1100°C，則存在相對密度降低，電阻率提高，燒結耗時而導致成本提高等之虞。

升溫速度(室溫~400°C)較佳為5°C/分鐘以下，更佳為0.2~3°C/分鐘，尤佳為0.4~1°C/分鐘。

進而，就均勻性增加，不易產生龜裂方面而言，尤佳為於600~1100°C之間設置0.2小時以上、10小時以下之停止升溫之保持時間，而進行2個階段以上之階段性升溫。

於製作靶材時，就可削減稀有資源Ga之使用量，即使不

限制原料之比表面積等亦可抑制作為高電阻物質之 Ga_2O_3 之生成，易降低靶材之電阻率等方面，及於製作薄膜電晶體時可期待遷移率較高、S值較小等優點方面而言，較佳為區域2。

區域2進而於上述氧化物燒結體之In、Ga及Zn之原子數比滿足下述式之情形時，可相對抑制光電流之增加或耐化學品性之下降，因此可降低在結構上之限制。

$$0.20 < \text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga} + \text{Zn})$$

$$\text{Zn}/(\text{In} + \text{Ga} + \text{Zn}) < 0.30$$

於製作區域2之濺鍍靶材時，較佳為於 $1100\sim 1600^\circ\text{C}$ 下燒結 $1\sim 100$ 小時。燒結溫度更佳為 $1200\sim 1490^\circ\text{C}$ ，尤佳為 $1300\sim 1480^\circ\text{C}$ 。若在 1600°C 以上，則存在Zn(鋅)蒸發，組成比偏離，靶材之電阻率提高，生成預計外之結晶型，燒結需要大量能量而導致成本提高等之虞。若在 1100°C 以下，則存在相對密度下降，電阻率提高，燒結耗時而導致成本提高等之虞。

升溫速度(室溫 $\sim 400^\circ\text{C}$)較佳為 $5^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 以下，更佳為 $0.2\sim 3^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ ，尤佳為 $0.4\sim 1^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 。升溫速度($400^\circ\text{C}\sim$ 燒結溫度)較佳為 $5^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 以下，更佳為 $0.2\sim 3^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ ，尤佳為 $0.4\sim 1^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 。

進而，就均勻性增加，不易產生龜裂方面而言，尤佳為於 $600\sim 1100^\circ\text{C}$ 之間設置 0.2 小時以上、 10 小時以下之停止升溫之保持時間，而進行2個階段以上之階段性升溫。

本發明之靶材於無損本發明之效果之範圍內，亦可含有

上述In、Ga、Zn以外之金屬元素，例如Sn、Ge、Si、Ti、Zr及Hf等。

本發明之靶材中，就藉由含有Sn可期待降低In含量較多之組織之電阻，有時可容易地生成In含量較多之組織，易抑制由生成錫之低級氧化物所引起之電阻率上升或電阻較高之錫化合物之生成等方面而言，較佳為上述氧化物燒結體進而以滿足下述式之原子數比含有Sn。

$$0.0001 < \text{Sn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}+\text{Sn}) < 0.10$$

又，於製作後溝道蝕刻型薄膜電晶體時，就可期待提高半導體層之膜厚之均勻性的優點而言，較佳為下述範圍。

$$0.01 < \text{Sn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}+\text{Sn}) < 0.05$$

更佳為滿足下述式。

$$0.015 \leq \text{Sn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}+\text{Sn}) \leq 0.045$$

尤佳為滿足下述式。

$$0.02 \leq \text{Sn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}+\text{Sn}) \leq 0.04$$

較佳為本發明之靶材實質上僅含有In、Ga、Zn及O或僅含有In、Ga、Zn、Sn及O。

實質上僅含有上述元素意指除了製造步驟中不可避免地混入的雜質以外不含添加元素。具體而言，上述元素以外之元素之濃度未達10 ppm。

若實質上僅含有上述元素，則有如下優點：可抑制製造時應管理之元素數量，而簡化管理。

構成本發明之靶材之燒結體的相對密度較佳為95%以上，更佳為96%以上，尤佳為97%以上。若未達95%，則

存在靶材易於破裂，或易產生異常放電之虞。所謂相對密度係指對藉由加權平均算出之理論密度相對算出的密度。藉由各原料之密度之加權平均算出的密度為理論密度，其設為100%。

電阻率較佳為0.01 mΩcm以上、20 mΩcm以下，更佳為0.1 mΩcm以上、10 mΩcm以下，尤佳為0.2 mΩcm以上、5 mΩcm以下。電阻率超過20 mΩcm時若繼續長時間DC(direct-current，直流)濺鍍，則有如下情況：因異常放電而產生火花，導致靶材破裂，或因火花而飛出之粒子附著於成膜基板上，降低作為氧化物半導體膜之性能。電阻率小於0.01 mΩcm之電阻值，有靶材之電阻小於微粒之電阻，飛散而來之微粒引起異常放電之虞。

本發明之濺鍍靶材之製造方法(以下稱為本發明之靶材製造方法)，較佳為製作以In作為主成分之氧化物粉體、以Ga及Zn作為主成分之氧化物粉體為原料之成形體並進行燒結。

藉由採用上述製造方法，易於獲得包含In含量較多之組織與Ga及Zn含量較多之組織的靶材。

例如，可藉由將含有具有 ZnGa_2O_4 所示之尖晶石結構之氧化物的成形體燒結，而獲得具有 In_2O_3 所示之紅綠柱石結構與 ZnGa_2O_4 所示之尖晶石結構的本發明之靶材。

例如有如下優點：若由具有 ZnGa_2O_4 所示之尖晶石結構之氧化物粉末與具有 In_2O_3 所示之紅綠柱石結構之氧化物粉末，製作含有具有 ZnGa_2O_4 所示之尖晶石結構之氧化物

與具有 In_2O_3 所示之紅綠柱石結構之氧化物的成形體，並對該成形體進行燒結，則不易生成 In_2O_3 所示之紅綠柱石結構與 ZnGa_2O_4 所示之尖晶石結構以外之結構之氧化物，可穩定地製作具有 In_2O_3 所示之紅綠柱石結構與 ZnGa_2O_4 所示之尖晶石結構之氧化物燒結體。

作為原料之具有 ZnGa_2O_4 所示之尖晶石結構之氧化物例如可藉由如下方式製造。

以 Zn 與 Ga 之原子數比為 1 : 2 之比例將 ZnO 粉及 Ga_2O_3 粉混合，並煅燒，而合成具有 ZnGa_2O_4 所示之尖晶石結構之粉體。或者以相同之方式以 Zn 與 Ga 之原子數比為 1 : 2 之比例將 ZnO 粉及 Ga_2O_3 粉加以混合並預燒後，加以粉碎。

<靶材之各製造步驟之說明>

(1) 調配步驟

調配步驟係將作為濺鍍靶材之原料之金屬氧化物混合的步驟。

作為原料，可使用銦化合物之粉末、鎵化合物之粉末、鋅化合物之粉末等粉末。作為銦化合物，例如可列舉：氧化銦、氫氧化銦等。作為鎵化合物，例如可列舉：氧化鎵、氫氧化鎵等。作為鋅化合物，例如可列舉：氧化鋅、氫氧化鋅等。就易燒結之程度、不易殘留副產物之方面而言，各化合物較佳為氧化物。

又，原料之純度通常為 2 N(99 質量%) 以上，較佳為 3 N(99.9 質量%) 以上，尤佳為 4 N(99.99 質量%) 以上。若純度低於 2 N，則存在耐久性下降，用於液晶顯示器時雜質

進入液晶側而引起燒接之虞。

作為原料之一部分，較佳為使用金屬鋅(鋅粉末)。若原料之一部分使用鋅粉末，則可降低白點之生成。

較佳為將金屬氧化物等製造靶材時所使用之原料加以混合，使用通常之混合粉碎機例如濕式球磨機或珠磨機或者超音波裝置，均勻地混合、粉碎。

於使用濕式球磨機之情形時，混合粉碎之時間通常為0.5~60小時，較佳為6~48小時，更佳為8~36小時。若未達0.5小時，則存在原料分散不良，生成白點或黑點等外觀不良之虞。若超過60小時，則存在混合時發生反應而生成預計外之結晶型之虞。

氧化銦、氧化鎵及氧化鋅之比表面積(BET(Brunauer-Emmett-Tellern, 布厄特)比表面積)通常分別為3~18 m²/g、3~18 m²/g、3~18 m²/g，較佳為7~16 m²/g、7~16 m²/g、3~10 m²/g，更佳為7~15 m²/g、7~15 m²/g、4~10 m²/g，尤佳為11~15 m²/g、11~15 m²/g、4~5 m²/g。若比表面積過小，則存在各種元素於燒結體中形成凝聚體，殘留原料粉末之結晶型，生成預計外之結晶型而導致性狀發生變化等之虞。若比表面積過大，則存在生成預計外之結晶型而導致性狀發生變化，引起分散不良而產生外觀不良或特性不均等之虞。成為靶材之原料之各金屬化合物的比表面積(BET比表面積)可藉由JIS Z 8830中所記載之方法來測定。

(2) 預燒步驟

預燒步驟係獲得作為濺鍍靶材之原料的化合物之混合物後，將該混合物預燒的視需要而設置之步驟。

若進行預燒，則變得易於提高密度，故而較佳，但存在成本提高之虞。因此，更佳為不進行預燒而提高密度。

預燒步驟中，較佳為於 $500\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 、 $1\sim 100$ 小時之條件下對金屬氧化物之混合物進行熱處理。其原因在於：在未達 500°C 或未達1小時之熱處理條件下，銦化合物或鋅化合物、錫化合物之熱分解有時變得不充分。另一方面，在熱處理條件超過 1200°C 或超過100小時之情形時，有時會引起粒子之粗大化。

因此，尤佳為於 $800\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍、 $2\sim 50$ 小時之條件下進行熱處理(預燒)。

再者，較佳為此處所獲得之預燒物於下述成形步驟及煅燒步驟之前進行粉碎。

(3) 成形步驟

成形步驟係對金屬氧化物之混合物(於設置上述預燒步驟之情形時為預燒物)進行加壓成形而製成成形體的步驟。藉由該步驟，成形為適合靶材之形狀。於設置預燒步驟之情形時，可將所獲得之預燒物之微粉末造粒後，藉由加壓成形而成形為所需形狀。

作為本步驟中可使用之成形方法，例如亦可列舉：模具成形、澆鑄成形、射出成形等，為了獲得燒結密度較高、電阻率較小、均質之燒結體(靶材)，較佳為藉由冷均壓(CIP, cold isostatic pressure)、熱均壓(HIP, hot isostatic

pressure)等進行成形。若僅採用壓製成形(單軸壓製)，則存在壓力不均，生成預計外之結晶型之虞。

又，若於壓製成形(單軸壓製)後，進行冷均壓(CIP)、熱均壓(HIP)等而設置2個階段以上之成形步驟，則於提高再現性方面較佳。

於使用CIP(冷均壓、或均壓加壓裝置)之情形時，較佳為於面壓800~3000 kgf/cm²下保持0.5~20分鐘。又，若面壓為800 kgf/cm²以下，則存在燒結後密度不提高或電阻提高之虞。若面壓為3000 kgf/cm²以上，則存在裝置過大而不經濟之虞。若保持時間在0.5分鐘以下，則存在燒結後密度不提高或電阻提高之虞。若在20分鐘以上，則存在過度耗時而不經濟之虞。

再者，亦可於成形處理時，使用聚乙烯醇或甲基纖維素、Polywax、油酸等成形助劑。

成形體之厚度通常為6 mm以上，較佳為8 mm以上，尤佳為10 mm以上。若未達6 mm，則存在燒結時發生收縮而變得過薄，而產生導熱率不均，生成預計外之結晶型，結晶粒徑變得過大之虞。

(4) 燒結步驟

燒結步驟係將上述成形步驟中所獲得之成形體煅燒之步驟。

作為該情形時之燒結條件，較佳為於氧氣環境或氧氣加壓下進行。本發明中，所謂氧氣環境係指含有50%以上之氧氣的氣體環境，所謂氧氣加壓下係指於含有90%以上(較

佳為98%以上)之氧氣的氣體環境中，加壓至較佳為1~5氣壓、更佳為2~4氣壓。若於未充分含有氧氣之氣體環境下燒結，則有如下情況：ZnO等發生昇華，又，形成氧化狀態不充分之狀態，無法充分提高所獲得之靶材之密度，無法充分抑制濺鍍時異常放電之產生。

燒結只要根據目標燒結體之結晶結構，於上述條件下進行即可，通常於1100~1600°C下進行1~100小時。更佳為1200~1490°C，尤佳為1300~1480°C。若在1600°C以上，則存在Zn(鋅)蒸發，組成比偏離，靶材之電阻率提高，生成預計外之結晶型，燒結需要大量能量而導致成本提高等之虞。若在1100°C以下，則存在相對密度降低，電阻率提高，燒結耗時而導致成本提高等之虞。

又，煅燒時之降溫速度(冷卻速度)通常為4°C/分鐘以下，較佳為2°C/分鐘以下，更佳為1°C/分鐘以下，更佳為0.8°C/分鐘以下，尤佳為0.5°C/分鐘以下。若在4°C/分鐘以下，則易於獲得本發明之結晶型。又，降溫時不易產生龜裂。

又，亦可於升溫之中途暫時停止升溫以保持溫度，而以2個階段以上進行燒結。

(5) 還原步驟

還原步驟係為了降低上述燒結步驟所獲得之燒結體之塊狀電阻以降低整個靶材之電阻而進行還原處理的視需要設置的步驟。

作為本步驟中可應用之還原方法，例如可列舉利用還原

性氣體之方法或利用真空煅燒或惰性氣體之還原等。

於利用還原性氣體進行還原處理之情形時，可使用氫氣、甲烷、一氧化碳、或該等氣體與氧氣之混合氣體等。

於藉由在惰性氣體中之煅燒而進行還原處理之情形時，可使用氮氣、氫氣、或該等氣體與氧氣之混合氣體等。

本發明中，較佳為不進行還原處理(氫氣或氮氣等惰性氣體環境、氫氣環境、或者真空或低壓下之熱處理)。若進行還原處理，則存在產生或增大表面部與深部之電阻值之差異的情況。

再者，本發明之靶材即使不進行還原處理電阻率亦較低，因此通常無需還原處理。

(6) 加工步驟

加工步驟係用以將如上所述方式燒結而獲得之燒結體進而切削加工成適合安裝至濺鍍裝置上的形狀，或安裝靶座等安裝用夾具的視需要設置的步驟。

研削前燒結體之厚度較佳為5.5 mm以上，更佳為6 mm以上，尤佳為8 mm以上。研削通常對於單面為0.2 mm以上，較佳為0.5 mm以上，更佳為2 mm以上。有如下優點：藉由製作厚度較厚之燒結體並充分研削，可製作均質之靶材。

於以氧化物燒結體作為濺鍍靶素材時，例如利用平面研削盤對該燒結體進行研削，製成表面粗糙度Ra為5 μm 以下之原材料。此處，亦可進而對濺鍍靶材之濺鍍面實施鏡面加工，使平均表面粗糙度Ra為1000埃以下。該鏡面加工

(研磨)可使用機械研磨、化學研磨、機械化學研磨(機械研磨與化學研磨之併用)等已知之研磨技術。例如可藉由利用固定研磨粒拋光機(拋光液：水)拋光成#2000以上，或利用游離研磨粒研磨機(研磨材料：SiC漿料等)進行研磨後，將研磨材料換為鑽石膏進行研磨而獲得。上述研磨方法並無特別限制。靶材之厚度通常為2~20 mm，較佳為3~12 mm，尤佳為4~6 mm。又，表面較佳為藉由200~10,000號之鑽石砂輪進行精加工，尤佳為藉由400~5,000號之鑽石砂輪進行精加工。若使用小於200號或大於10,000號之鑽石砂輪，則存在靶材易於破裂之虞。靶材之表面粗糙度Ra為0.5 μm 以下，較佳為具備無方向性之研削麵。若Ra大於0.5 μm 或研磨面存在方向性，則存在引起異常放電，或產生微粒之虞。

藉由以上述方式將靶素材焊接至靶座而獲得濺鍍靶材。又，亦可將複數個靶素材安裝於一個靶座上，實質上製成一個靶材。

其次，淨化處理可使用鼓風或流水清洗等。藉由鼓風來除去異物時，若自朝向噴嘴之側利用吸塵器進行吸氣，則可更有效地除去異物。再者，以上之鼓風或流水清洗存在極限，因此亦可進而進行超音波清洗等。有效的是於頻率25~300 KHz之間進行多重振盪而進行該超音波清洗的方法。例如可於頻率25~300 KHz之間，以25 KHz為間隔以12種頻率進行多重振盪而進行超音波清洗。

使用本發明之靶材所製作之氧化物半導體膜可用作薄膜

電晶體之半導體層(通道層)。所獲得之薄膜電晶體顯示出遷移率較高、S值較低、光電流較小等優異之TFT特性。

本發明之半導體元件之製造方法之特徵在於：包括使用上述本發明之濺鍍靶材來形成氧化物膜之步驟。

使用本發明之靶材所製作之氧化物膜之電洞遷移率較高，顯示出適合用作半導體之載子密度。

藉由本發明之半導體元件之製造方法所製造之半導體元件尤其適合用作薄膜電晶體。

實施例

實施例 1

(1) 靶材之製作

以下述條件製作靶材。

(a) 原料

In_2O_3 ，純度 4 N，Nippon Rare Metal, Inc. 製造

Ga_2O_3 ，純度 4 N，Nippon Rare Metal, Inc. 製造

ZnO ，純度 4 N，日本高純度化學公司製造

(b) 混合：利用球磨機混合 24 小時。

(c) 造粒：自然乾燥

(d) 成形：

壓製成形，面壓 400 kgf/cm^2 ，保持 1 分鐘

CIP(均壓加壓裝置)，面壓 2000 kgf/cm^2 ，保持 1 分鐘

(e) 燒結：電爐

升溫速度 $1^\circ\text{C}/\text{分鐘}$

燒結溫度 1400°C

燒結時間 20小時

燒結氣體環境 大氣

(f)後處理：不進行還原條件下之熱處理。

(g)加工：將厚度6 mm之燒結體研削、研磨成厚度5 mm。

再者，利用金剛石切割機對上下表面、側邊進行切割，利用平面研削盤研削表面，製成表面粗糙度Ra為5 μm以下之靶素材。

(h)對所獲得之靶材用燒結體之表面鼓風，進而進行3分鐘之超音波清洗後，利用鈾焊料，焊接至無氧銅製之靶座上，製成靶材。靶材之表面粗糙度Ra為0.5 μm以下，具備無方向性之研削麵。

(2)靶材用燒結體之評價

藉由下述方法對所獲得之靶材用燒結體進行評價。

(a)元素組成比(原子數比)

利用感應電漿發光分析裝置(ICP-AES)進行測定。

(b)電阻率

使用電阻儀(三菱化學(股)製造，LORESTA)，基於四探針法(JIS R1637)進行測定，將10處之平均值設為電阻率值。

(c)相對密度(%)

根據由原料粉之密度算出之理論密度、及藉由阿基米德法測定之燒結體之密度，以下述計算式算出。

相對密度(%)=(藉由阿基米德法測定之密度)÷(理論密度)×100

(d) X射線繞射測定(XRD)

以下述條件直接測定靶材用燒結體之表面，確定結晶型。

·裝置：Rigaku(股)製造之Ultima-III

·X射線：Cu-K α 射線(波長1.5406 Å，以石墨單色器單色化)

·2 θ - θ 反射法，連續掃描(1.0°/分鐘)

·取樣間隔：0.02°

狹縫DS、SS：2/3°，RS：0.6 mm

(e)電子探針微量分析儀(EPMA之測定)

切下靶材表面部分，以下述條件進行測定。

裝置名：日本電子股份有限公司

JXA-8200

測定條件

加速電壓：15 kV

照射電流：50 nA

照射時間(每1點)：50 mS

(f)外觀(色不均)

於北窗日光下，自距離50 cm之場所目視燒結體，依照下文進行分類。

A：幾乎無色不均

B：有稍許色不均

C：有色不均

再者，於燒結體有色不均之情形時，例如存在使用時難

以判斷靶材之狀態之虞。

利用EPMA進行之觀測中，靶材具有長度15 μm以上之富In組織之連結結構。

又，利用紅外吸收光譜測定碳粉末中加熱而生成之二氧化碳之量，藉此算出氧空位量。氧空位量為 8×10^{-3} 。

又，自XRD求出之 In_2O_3 之紅綠柱石結構的晶格常數為晶格常數 $a=10.074$ 。

將藉由實施例1中所獲得之靶材表面之X射線繞射測定(Cu α 射線)所獲得之圖示於圖8。

(3)成膜評價

(A)成膜速度之穩定性(變動)

比較1000小時連續放電(成膜)前後之成膜速度。

將變動未達5%者評價為A，將5%以上未達10%者評價為B，將10%以上者評價為C。

成膜速度(濺鍍率)係用利用觸針式表面形狀測定器(小阪研究所(股)ET3000)測定之膜厚除以成膜時間而求出。

(B)靶材之成膜特性

(a)異常放電

測定由96小時連續成膜所產生之異常放電次數。

將異常放電次數未達5次評價為A，將5次以上未達20評價為B，將20次以上評價為C。

(b)結核(結核產生密度)

如以下所示進行評價。

由96小時連續成膜後之成膜後之濺鍍靶材的照片計算藉

由結核而包覆之面積，根據以下式計算產生密度。

結核產生密度=結核產生面積÷濺鍍靶材面積

其結果以結核較少者起，依序將 10^{-2} 以內設為A，將 10^{-1} 以內設為B，將超過 10^{-1} 設為C，以3個等級進行評價。

(c) 靶材與薄膜之組成比之比較

使用藉由濺鍍所製作之薄膜，對靶材與薄膜之組成比之差異進行評價。薄膜之組成比係藉由ICP(Inductively Coupled Plasma，感應耦合電漿)分析法進行分析而求出。靶材與薄膜之組成比大致相同(薄膜之各元素之組成比為靶材之各元素的組成比之 $\pm 2\%$ 以內)。

(4) TFT之製作

使用已完成之濺鍍靶材，製作圖1所示之通道截斷環型薄膜電晶體1，並進行評價。

基板係使用附帶熱氧化膜之矽基板10。將矽基板設為閘極電極12，將熱氧化膜(100 nm)設為閘極絕緣膜14。

繼而，藉由RF(radio frequency，射頻)濺鍍法，使用上述(1)所製作之靶材進行成膜後，藉由濕式蝕刻形成厚度25 nm之半導體膜(通道層)20。其後，於大氣中，於 300°C 下進行60分鐘之熱處理。

本實施例中，投入RF功率為200 W。成膜時之氣體環境為全壓力0.5 Pa，此時之氣體流量比為Ar：O₂=97:3。又，基板溫度為 50°C 。

依序積層厚度5 nm之Mo、厚度50 nm之Al及厚度5 nm之Mo，藉由光微影法(剝離法)形成源極電極30及汲極電極

32。

其後，於大氣中，於300°C下進行60分鐘之熱處理，製作通道長為40 μm、通道寬度為40 μm之通道截斷環型薄膜電晶體1。

(5) TFT之評價

如以下方式實施薄膜電晶體之評價。

(a) 遷移率(場效遷移率(μ))及S值(V/decade)

使用半導體參數分析儀(Keithley 4200)，於室溫下，於遮光環境下進行測定。

(b) 光電流之評價

比較光照射下與遮光環境下之測定，將臨界電壓(V_{th})之變動為2 V以內者設為A，將超過2 V者設為B，以2個等級進行評價。

將靶材與TFT之製作條件、評價結果示於表1-1。

實施例2~9及比較例1~4

除了設為表1-1或表1-2之組成、條件以外，以與實施例1相同之方式製作靶材及TFT並進行評價。將結果示於表1-1及表1-2。

實施例10

以Zn與Ga之原子數比為1：2之比例將ZnO粉及Ga₂O₃粉加以混合並預燒後，使用已粉碎之原料粉及In₂O₃原料粉將該等成形為成形體。成形體含有ZnGa₂O₄所示之結晶型(藉由X射線繞射分析而確認)。除了使用該成形體，設為表1-1所示組成、條件以外，以與實施例1相同之方式製作

靶材及TFT並進行評價。將結果示於表1-1。

將藉由實施例2、3及6中所獲得之靶材表面之X射線繞射測定(Cu α 射線)所獲得之圖示於圖9~11。

將表示使用EPMA分析實施例1及2所製作之氧化物燒結體而獲得之In、Ga、Zn、O之分散MAP的顯微鏡照片示於圖12及圖13。將使用EPMA分析實施例4中所製作之氧化物燒結體而獲得之顯微鏡照片示於圖2~5。

又，表1-1及表1-2中之X射線繞射中之結晶型與JCPDS卡No. 之對應關係示於表2。表1-1及表1-2中之X射線繞射中之「-」表示無法確認XRD圖案。

[表 1-1]

		實施例									
靶材 製作	混合	混合方法 混合時間(小時)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
			球磨機 24	球磨機 24	球磨機 24	球磨機 24	球磨機 24	球磨機 24	球磨機 24	球磨機 24	球磨機 24
	造粒	造粒方法	自然 乾燥	自然 乾燥	自然 乾燥	噴霧 乾燥	自然 乾燥	自然 乾燥	自然 乾燥	自然 乾燥	自然 乾燥
	成形	成形方法	壓製成形 後CIP	壓製成形 後CIP	壓製成形 後CIP	壓製成形 後CIP	壓製成形 後CIP	壓製成形 後CIP	壓製成形 後CIP	壓製成形 後CIP	壓製成形 後CIP
	燒結	燒結氣體環境 升溫速度(室溫~400°C) (°C/分鐘)	大氣 1.0	氧氣 1.0	氧氣 1.0	氧氣 0.5	大氣 1.0	大氣 1.0	氧氣 1.0	氧氣 0.5	氧氣 0.5
		升溫速度(400°C~保持溫 度)(°C/分鐘)	2.5	1.0	1.0	0.9	2.5	2.5	1.0	0.9	0.9
		保持溫度(°C)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
		保持時間(Hr)	0	0	0	0.5	0	0	0	0.5	0.5
		升溫速度(保持溫度~燒 結溫度)(°C/分鐘)	5.0	1.0	1.0	1.0	5.0	5.0	1.0	1.0	1.0
		燒結溫度(°C)	1400	1480	1480	1300	1400	1400	1480	1300	1300
		燒結時間(Hr)	20	6	6	20	20	20	6	20	20
		燒結時之氣壓(大氣壓)	3	3	3	2	3	3	3	3	4
		冷卻速度(燒結溫度~室 溫)(°C/分鐘)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	研削	研削前之厚度(mm)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
		研削後之厚度(mm)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		自表面削除之深度(mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	組成比 (原子數比)	In/(In+Ga+Zn)	0.50	0.60	0.50	0.40	0.60	0.60	0.50	0.40	0.40
		Ga/(In+Ga+Zn)	0.30	0.20	0.17	0.40	0.10	0.10	0.30	0.40	0.40
		Zn/(In+Ga+Zn)	0.20	0.20	0.33	0.20	0.30	0.40	0.20	0.20	0.20
		Sn/(In+Ga+Zn+Sn)	-	-	-	-	-	-	0.04	0.04	-
		In/(In+Ga)	0.63	0.75	0.75	0.60	0.86	0.83	0.63	0.50	0.50
靶材 性狀			球磨機 24	球磨機 24	球磨機 24	球磨機 24	球磨機 24	球磨機 24	球磨機 24	球磨機 24	球磨機 24
			自然 乾燥	自然 乾燥	自然 乾燥	噴霧 乾燥	自然 乾燥	自然 乾燥	自然 乾燥	自然 乾燥	噴霧 乾燥
			壓製成形 後CIP	壓製成形 後CIP	壓製成形 後CIP	壓製成形 後CIP	壓製成形 後CIP	壓製成形 後CIP	壓製成形 後CIP	壓製成形 後CIP	壓製成形 後CIP
			大氣	氧氣	氧氣	氧氣	大氣	大氣	氧氣	氧氣	氧氣
			1.0	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5
			2.5	1.0	1.0	0.9	2.5	2.5	1.0	0.9	0.9
			1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
			0	0	0	0.5	0	0	0	0.5	0.5
			5.0	1.0	1.0	1.0	5.0	5.0	1.0	1.0	1.0
			1400	1480	1480	1300	1400	1400	1480	1300	1300
			20	6	6	20	20	20	6	20	20
			3	3	3	2	3	3	3	3	4
			0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
			6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
			5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
			0.50	0.60	0.50	0.40	0.60	0.60	0.50	0.40	0.40
			0.30	0.20	0.17	0.40	0.10	0.10	0.30	0.40	0.40
			0.20	0.20	0.33	0.20	0.30	0.40	0.20	0.20	0.20
			-	-	-	-	-	-	0.04	0.04	-
			0.63	0.75	0.75	0.60	0.86	0.83	0.63	0.50	0.50

實施例

		實施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
靶材 性狀	EPMA	富In組織	有	有	有	有	有	有	有	有	
		富Zn、Ga組織	有	有	有	有	有	有	有	有	
		富In組織之氧含量	低於富Ga、Zn組織	低於富Ga、Zn組織	低於富Ga、Zn組織	低於富Ga、Zn組織	低於富Ga、Zn組織	低於富Ga、Zn組織	低於富Ga、Zn組織	低於富Ga、Zn組織	低於富Ga、Zn組織
	X射線 繞射		In ₂ O ₃	○	○	○	○	○	○	○	○
			ZnGa ₂ O ₄	-	-	-	-	-	-	-	-
			In ₂ Ga ₂ ZnO ₇	○	-	-	-	-	○	-	-
			InGaZnO ₄	○	○	○	-	-	○	-	○
			InGaZn ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-
			In ₂ O ₃ (ZnO) ₂	-	-	-	-	-	-	-	-
			In _{1.5} Ga _{0.5} Zn ₂ O ₅ 其他	-	-	○	-	○	-	-	-
靶材 評價	電阻率 (mΩcm)	4	2	3	5	1	1	1	2	3	
	相對密度 (%)	97	98	98	96	98	98	99	98	96	
	異常放電	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	成膜評價	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	成膜速度之穩定性(變動)										
	結核										
TFT 評價	外觀										
	TFT之評價	14	20	21	8	27	26	14	8	9	
	遷移率(cm ² /Vs)	0.3	0.3	0.2	0.5	0.1	0.1	0.3	0.5	0.4	
	S值(V/decade) 光電流	A	B	B	A	B	B	B	A	A	

[表 1-2]

			比較例			
			1	2	3	4
靶材 製作	混合	混合方法	球磨機	球磨機	球磨機	球磨機
		混合時間(小時)	24	24	72	24
	造粒	造粒方法	自然乾燥	自然乾燥	自然乾燥	自然乾燥
	成形	成形方法	壓製成 形後 CIP	壓製成 形後 CIP	壓製成 形後 CIP	壓製成 形後 CIP
	燒結	燒結氣體環境	氧氣	氧氣	大氣	氧氣
		升溫速度(室溫~400°C)(°C/ 分鐘)	1.0	1.0	1.0	1.0
		升溫速度(400°C~保持溫 度)(°C/分鐘)	1.0	1.0	2.5	1.0
		保持溫度(°C)	1000	1000	1000	1000
		保持時間(Hr)	0	0	0	0
		升溫速度(保持溫度~燒結溫 度)(°C/分鐘)	1.0	1.0	5.0	1.0
		燒結溫度(°C)	1480	1480	1500	1480
		燒結時間(Hr)	6	6	12	6
		燒結時之氣壓(大氣壓)	1	1	1	1
		冷卻速度(燒結溫度~室 溫)(°C/分鐘)	0.3	0.3	驟冷	0.3
	研削	研削前之厚度(mm)	6.0	6.0	4.1	6.0
研削後之厚度(mm)		5.0	5.0	4.1	5.0	
自表面削除之深度(mm)		0.5 研削表裏	0.5 研削表裏	0.0 -	0.5 研削表裏	
靶材 性狀	組成比 (原子數比)	In/(In+Ga+Zn)	1.00	0.60	0.42	0.10
		Ga/(In+Ga+Zn)	0.00	0.40	0.16	0.60
		Zn/(In+Ga+Zn)	0.00	0.00	0.42	0.30
		Sn/(In+Ga+Zn+Sn)	0.30	0.00	0.00	0.00
		In/(In+Ga)	1.00	0.60	0.72	0.14
	EPMA	富In組織	有	有	有	無
		富Zn、Ga組織	無	無	無	無
	X射線繞射	富In組織之氧含量	-	-	-	-
		In ₂ O ₃	○	○	○	-
		ZnGa ₂ O ₄	-	-	-	○
In ₂ Ga ₂ ZnO ₇		-	-	-	-	
InGaZnO ₄		-	-	-	-	
InGaZn ₂ O ₅		-	-	-	-	
In ₂ O ₃ (ZnO) ₂		-	-	○	-	
In _{1.5} Ga _{0.5} Zn ₂ O ₅		-	-	-	-	
其他	○	○	○	-		
靶材 評價	電阻率 (mΩcm)	2700	4200	30	8000	
	相對密度(%)	91	89	94	87	
	異常放電	B	C	B	C	
	成膜評價	成膜速度之穩定性(變動)	B	B	B	B
	結核		C	B	A	A
	外觀		B	C	B	B
TFT 評價	TFT之評價	遷移率(cm ² /Vs)	未驅動	未驅動	10	未驅動
		S值(V/decade)	未驅動	未驅動	0.3	未驅動
		光電流	未驅動	未驅動	B	未驅動

[表 2]

結晶型		JCPDS卡No.
In ₂ O ₃		06-0416
ZnGa ₂ O ₄		38-1240
In ₂ Ga ₂ ZnO ₇		38-1097
InGaZnO ₄	InGaO ₃ (ZnO)(m=1)	38-1104
InGaZn ₂ O ₅	InGaO ₃ (ZnO) ₂ (m=2)	40-0252
In ₂ O ₃ (ZnO) ₂	In ₂ O ₃ (ZnO) ₃ (m=2)	20-1442
In _{1.5} Ga _{0.5} Zn ₂ O ₅		未登記
其他	無法鑑定之波峰	-

產業上之可利用性

本發明之濺鍍靶材由於電阻率較低，故而無需還原處理，可降低成本。

本發明之濺鍍靶材可用作氧化物半導體膜形成用之靶材。

根據本發明，可提供一種具有優異之成膜性之濺鍍靶材，尤其是氧化物半導體膜形成用之濺鍍靶材。

上文已對數個本發明之實施形態及/或實施例進行了詳細說明，但只要實質上不脫離本發明之新穎之教示及效果，則業者可容易地對該等例示即實施形態及/或實施例進行大量變更。因此，該等大量變更包括在本發明之範圍內。

該說明書中記載之文獻之內容全部引用於本文中。

【圖式簡單說明】

圖1係表示使用實施例1中所獲得之靶材而製作之通道截斷環型薄膜電晶體之構成的示意圖；

圖2係表示使用EPMA分析實施例4中所製作之氧化物而獲得之In、Ga、Zn之分散MAP的顯微鏡照片；

圖3係表示使用EPMA分析實施例4中所製作之氧化物燒結體而獲得之In、Ga、Zn、O之分散MAP的顯微鏡照片；

圖4係表示實施例4中所製作之氧化物燒結體之In、Ga、Zn、O之分散MAP中的富In組織之連結結構的顯微鏡照片；

圖5係表示實施例4中所製作之氧化物燒結體的富In組織之縱橫比之計算例的顯微鏡照片；

圖6係藉由本發明中所獲得之 $\text{In}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Zn}_2\text{O}_5$ 所示之同源結構之X射線繞射測定($\text{CuK}\alpha$ 射線)所獲得之圖的一例；

圖7係表示新穎結晶結構之結構式 $\text{In}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Zn}_2\text{O}_5$ 之推測過程的圖；

圖8係藉由實施例1中所獲得之氧化物燒結體之X射線繞射測定($\text{CuK}\alpha$ 射線)所獲得的圖；

圖9係藉由實施例2中所獲得之氧化物燒結體之X射線繞射測定($\text{CuK}\alpha$ 射線)所獲得的圖；

圖10係藉由實施例3中所獲得之氧化物燒結體之X射線繞射測定($\text{CuK}\alpha$ 射線)所獲得的圖；

圖11係藉由實施例6中所獲得之氧化物燒結體之X射線繞射測定($\text{CuK}\alpha$ 射線)所獲得的圖；

圖12係表示使用EPMA分析實施例1中所製作之氧化物燒結體而獲得之In、Ga、Zn、O之分散MAP的顯微鏡照片；及

圖 13 係表示使用 EPMA 分析實施例 2 中所製作之氧化物燒結體而獲得之 In、Ga、Zn、O 之分散 MAP 的顯微鏡照片。

【主要元件符號說明】

- | | |
|----|-------------|
| 1 | 通道截斷環型薄膜電晶體 |
| 10 | 矽基板 |
| 12 | 閘極電極 |
| 14 | 閘極絕緣膜 |
| 20 | 半導體膜(通道層) |
| 30 | 源極電極 |
| 32 | 汲極電極 |

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：**99139786**

※申請日：*pp. 11.18*

※IPC 分類：

C01G 15/60 (2006.01)

C25C 25/453 (2006.01)

C22C 28/12 (2006.01)

C23C 14/68 (2006.01)

14/34

H01B 1/68 (2006.01)

5/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

In-Ga-Zn-O系濺鍍靶材

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種濺鍍靶材，其包含氧化物燒結體，該氧化物燒結體含有In、Ga及Zn，且具備In含量高於周圍之組織、及Ga及Zn含量高於周圍之組織。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種濺鍍靶材，其包含氧化物燒結體，該氧化物燒結體含有In、Ga及Zn，且具備In含量高於周圍之組織、及Ga及Zn含量高於周圍之組織。
2. 如請求項1之濺鍍靶材，其中上述In含量較多之組織的氧含量低於周圍之組織。
3. 如請求項1之濺鍍靶材，其中上述In含量較多之組織具有15 μm以上之連結結構。
4. 如請求項1之濺鍍靶材，其中上述氧化物燒結體具有In₂O₃所示之紅綠柱石結構與InGaZnO₄所示之同源結構。
5. 如請求項1之濺鍍靶材，其中上述氧化物燒結體具有In₂O₃所示之紅綠柱石結構與ZnGa₂O₄所示之尖晶石結構。
6. 如請求項1之濺鍍靶材，其中上述氧化物燒結體具有In₂O₃所示之紅綠柱石結構與In_{1.5}Ga_{0.5}Zn₂O₅所示之同源結構。
7. 如請求項1之濺鍍靶材，其中上述氧化物燒結體之In、Ga及Zn之原子數比滿足下述式，

$$0.20 \leq \text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) \leq 0.70$$

$$0.01 \leq \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) \leq 0.50$$

$$0.05 \leq \text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) \leq 0.60。$$

8. 如請求項7之濺鍍靶材，其中上述氧化物燒結體之In、Ga及Zn之原子數比滿足下述式，

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

$$0.10 \leq \text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) \leq 0.40$$

$$\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}) < 0.60。$$

9. 如請求項7之濺鍍靶材，其中上述氧化物燒結體之In、Ga及Zn之原子數比滿足下述式，

$$\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) \leq 0.65$$

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

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

$$0.60 \leq \text{In}/(\text{In}+\text{Ga})$$

$$0.51 \leq \text{In}/(\text{In}+\text{Zn})。$$

10. 如請求項1之濺鍍靶材，其中上述氧化物燒結體進而以滿足下述式之原子數比含有Sn，

$$0.0001 < \text{Sn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}+\text{Sn}) < 0.10。$$

11. 如請求項1之濺鍍靶材，其實質上僅含有In、Ga、Zn及O。

12. 一種如請求項5之濺鍍靶材之製造方法，其包括將含有具有 ZnGa_2O_4 所示之尖晶石結構之氧化物之成形體燒結的步驟。

13. 一種半導體元件之製造方法，其包括使用如請求項1至11中任一項之濺鍍靶材而形成氧化物膜的步驟。

八、圖式：

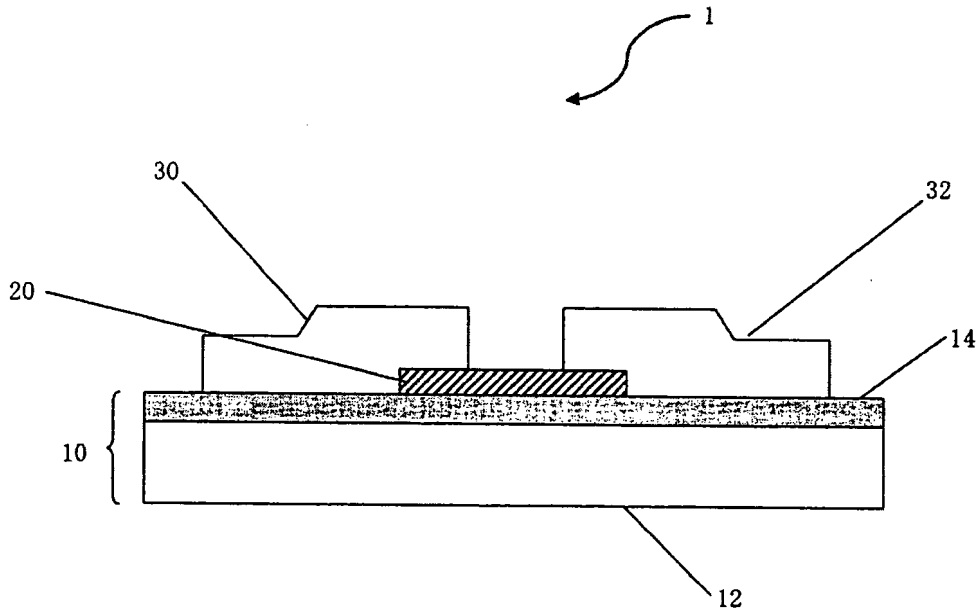


圖1

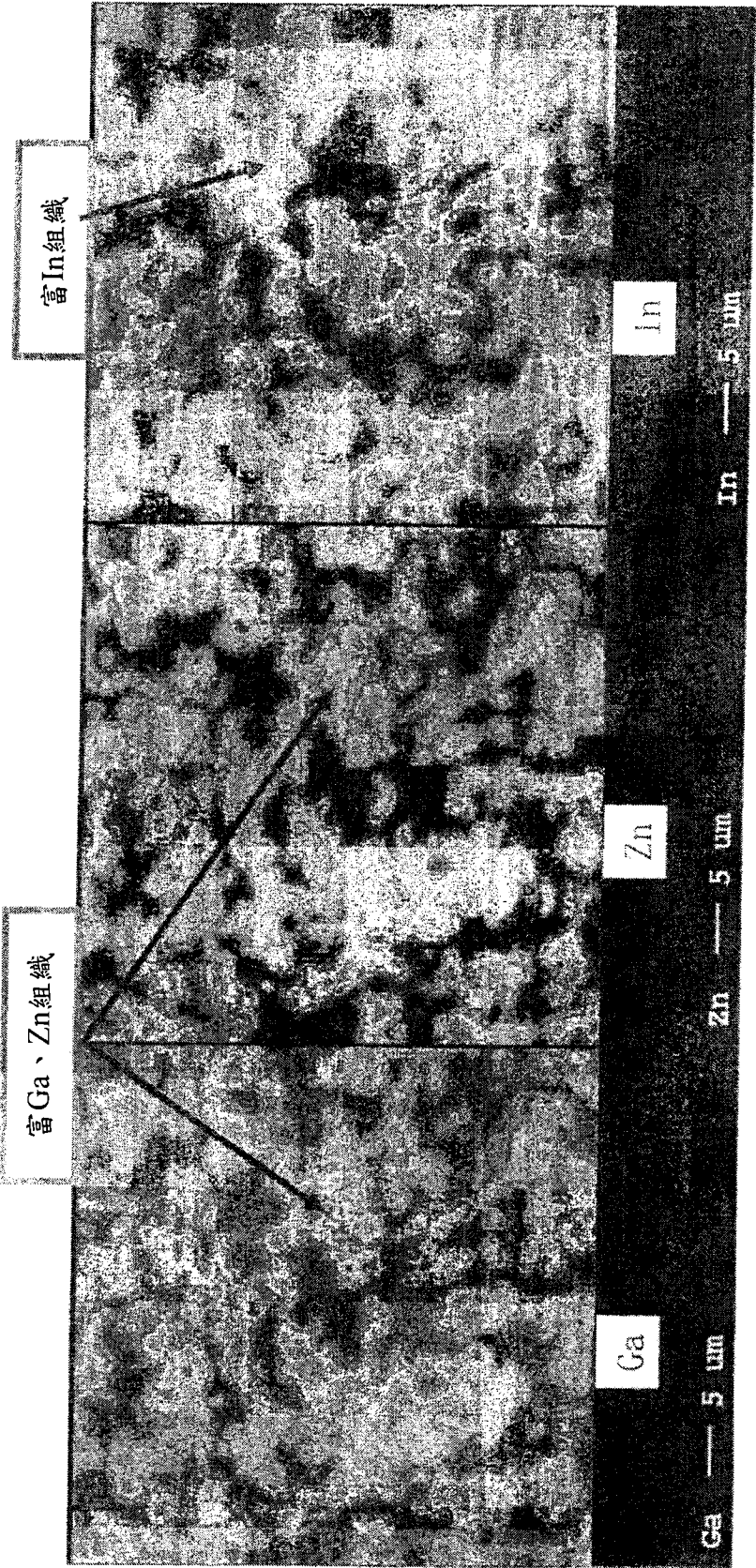


圖2

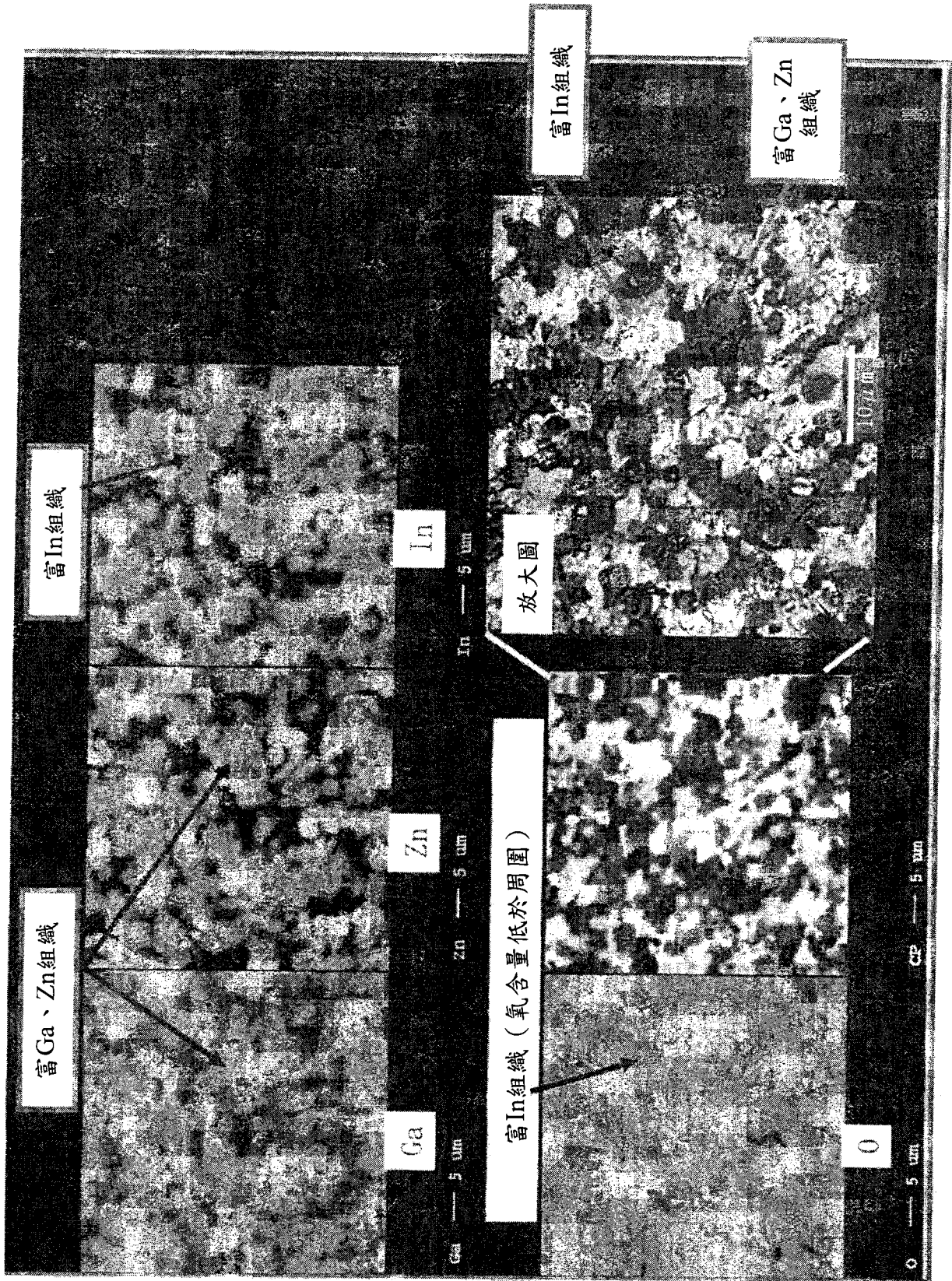


圖3

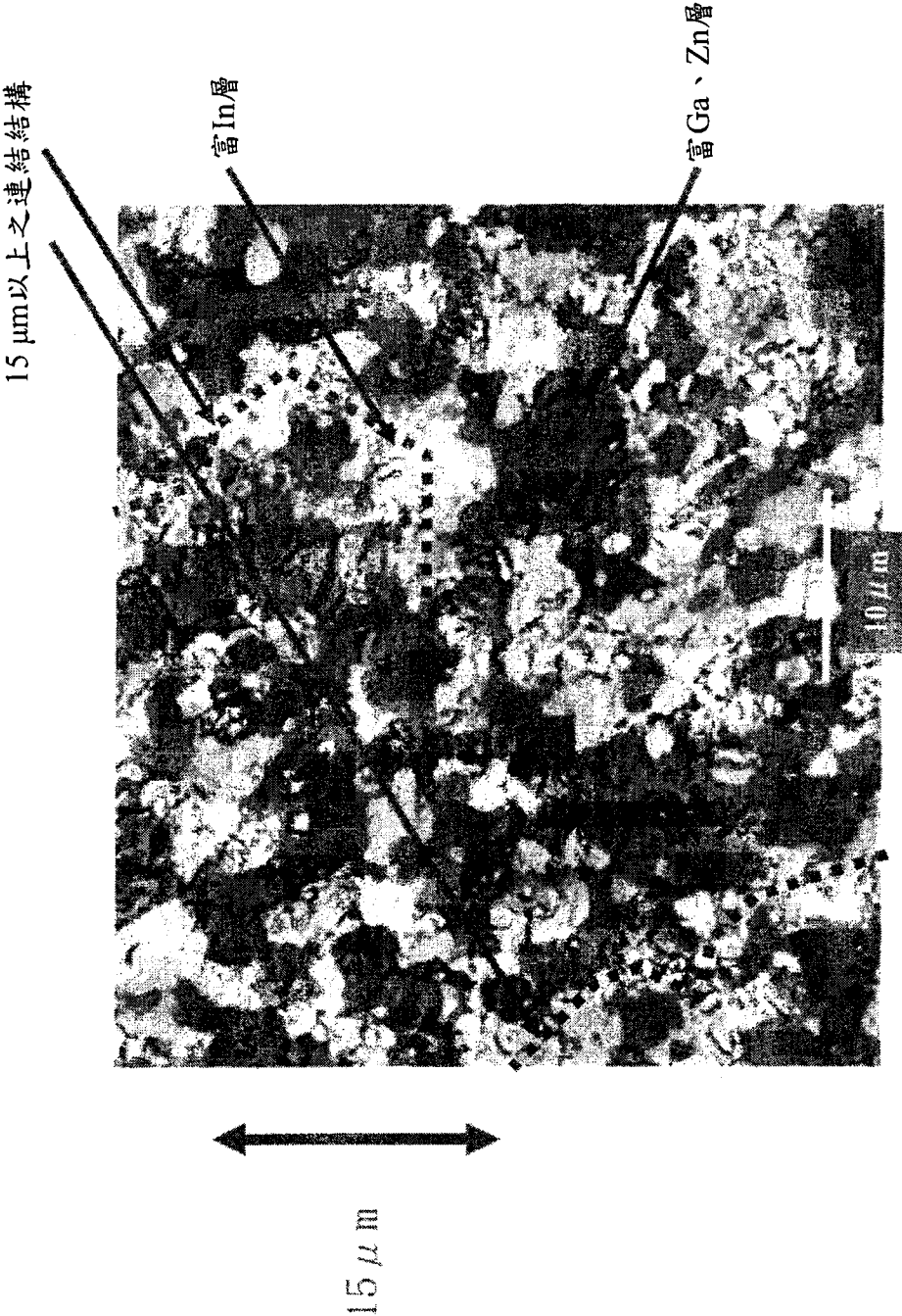
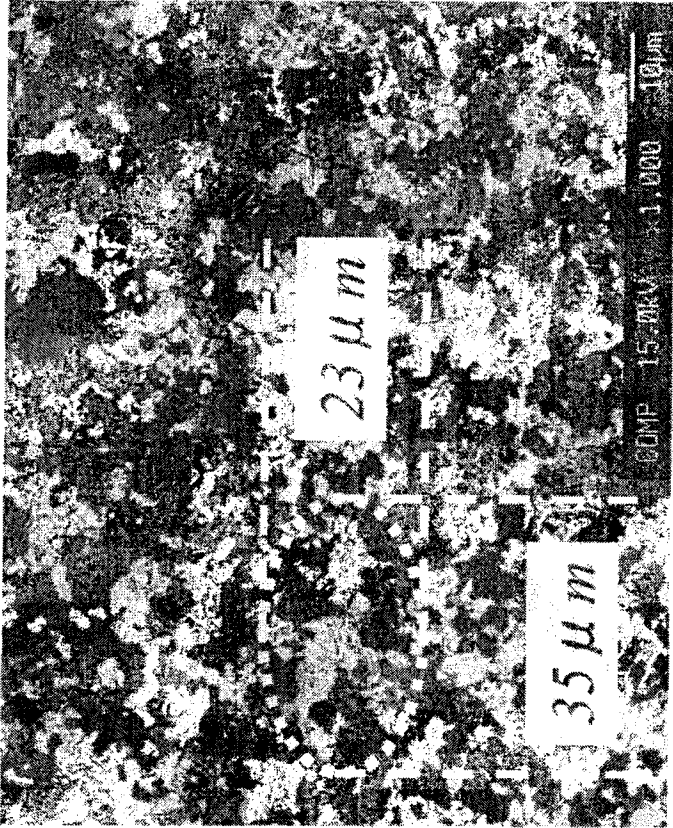


圖4



縱橫比
 $= 35 \mu m \div 23 \mu m$
 $= 1.52$

圖5

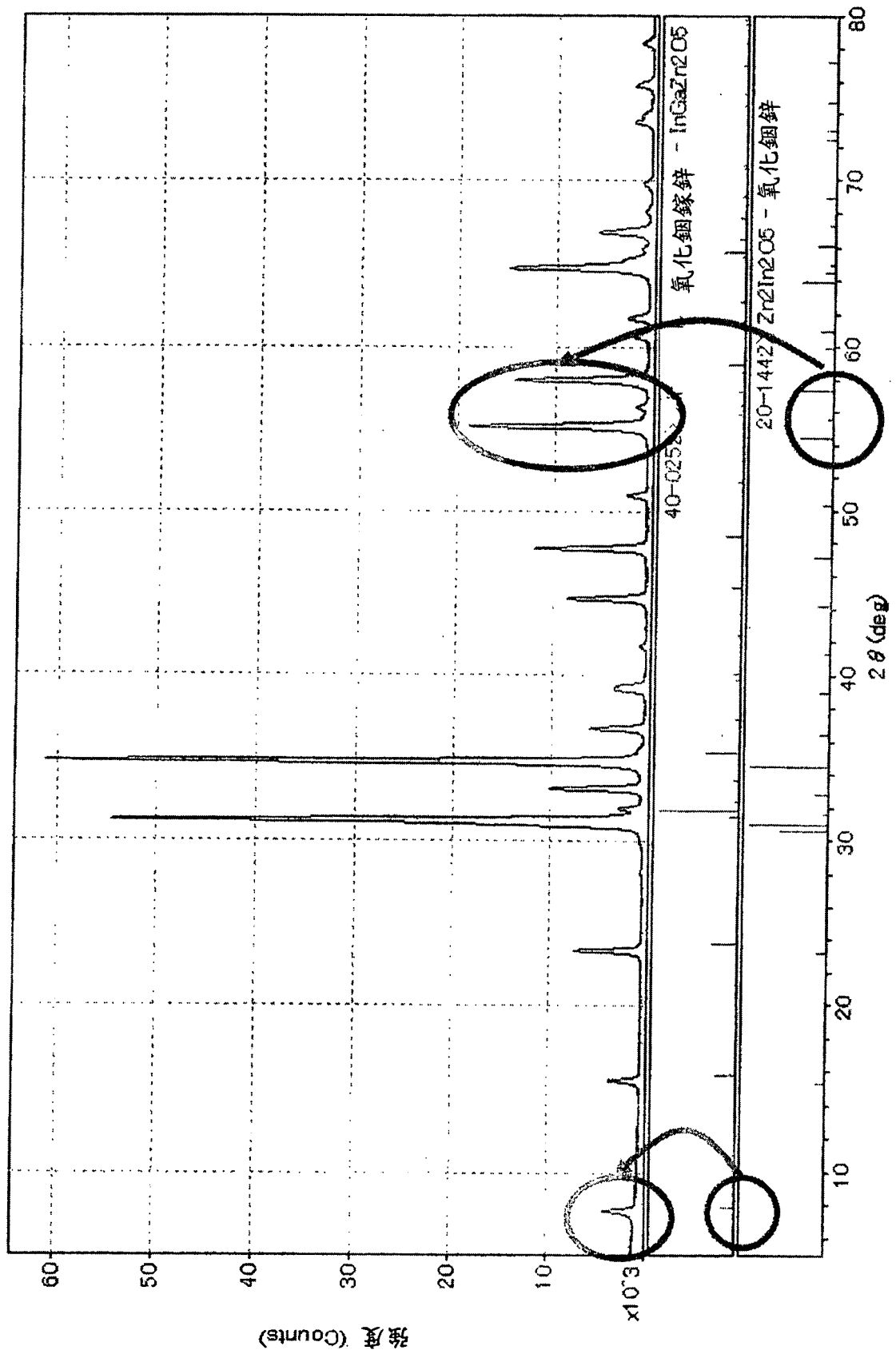


圖6

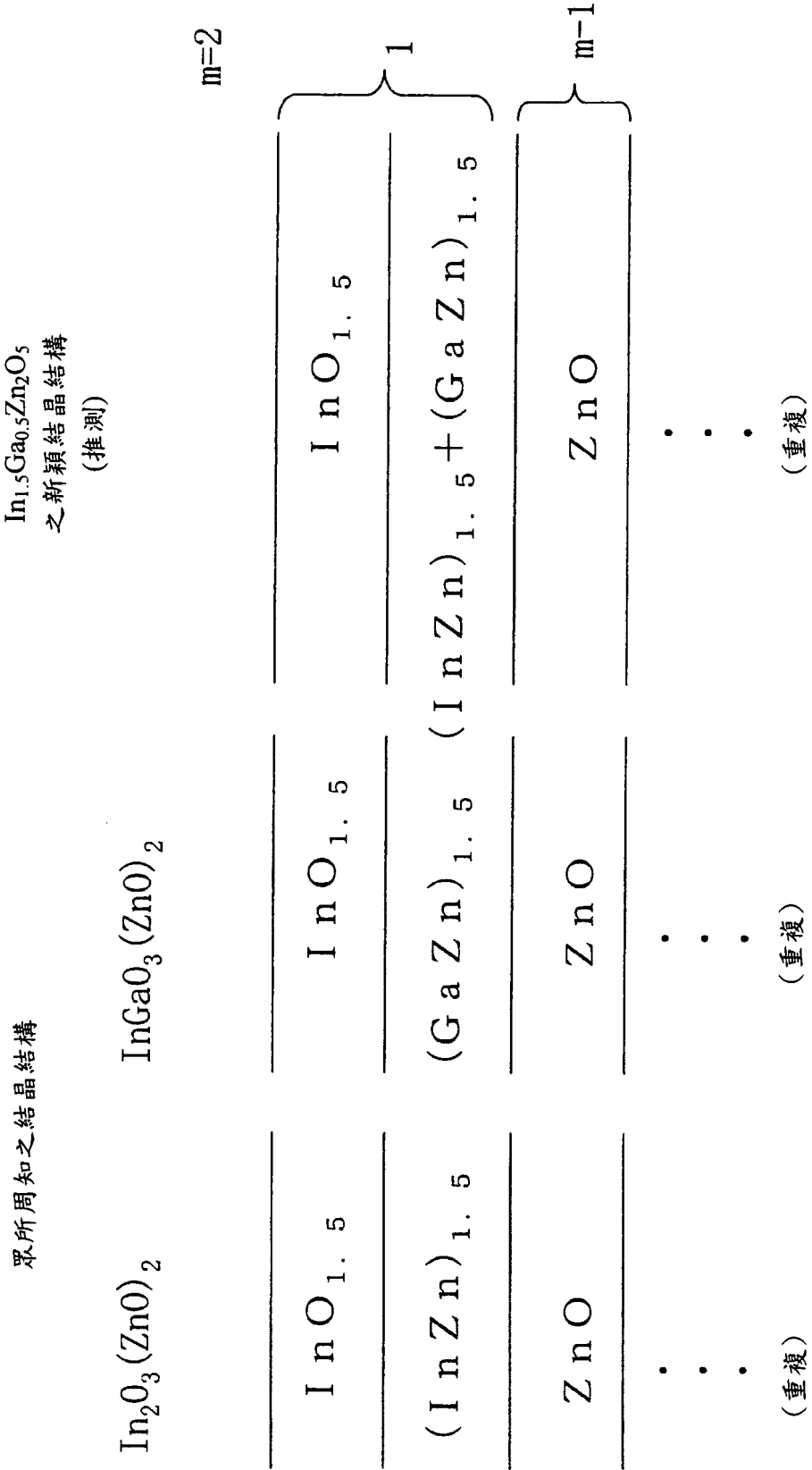


圖7

In:Ga:Zn=50:30:20

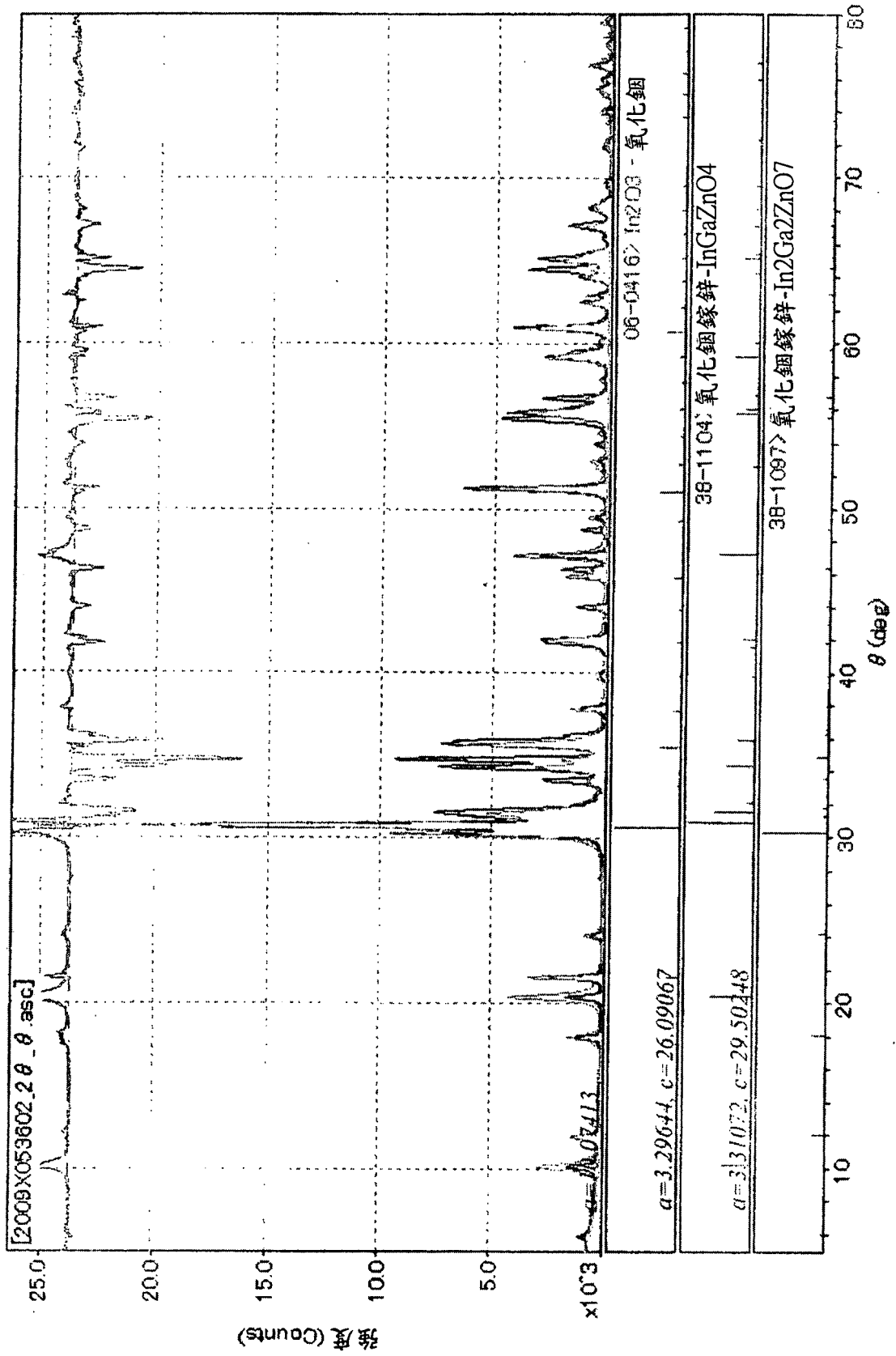


圖 8

In:Ga:Zn=60:20:20

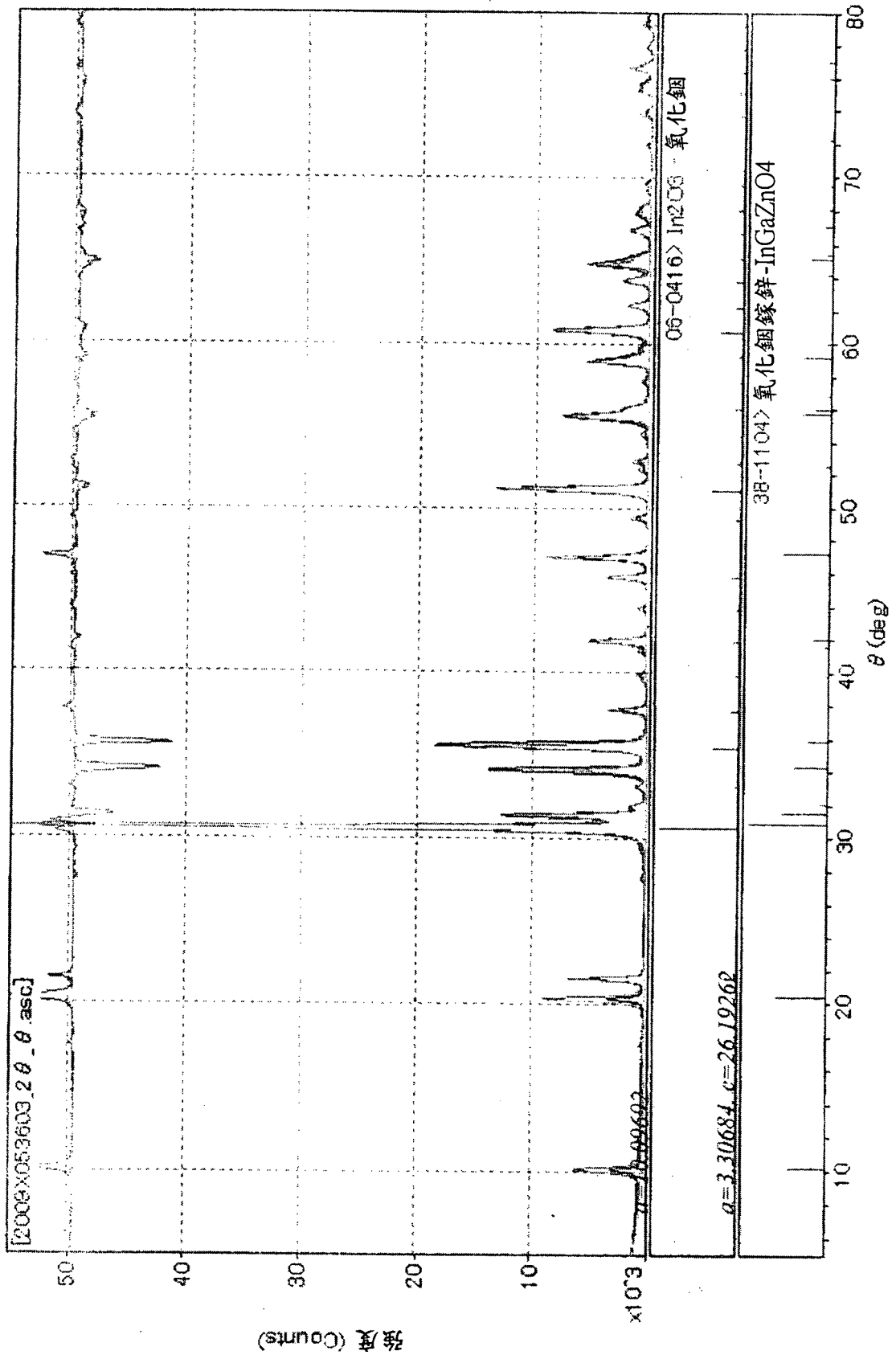


圖9

In:Ga:Zn=50:16.7:33.3

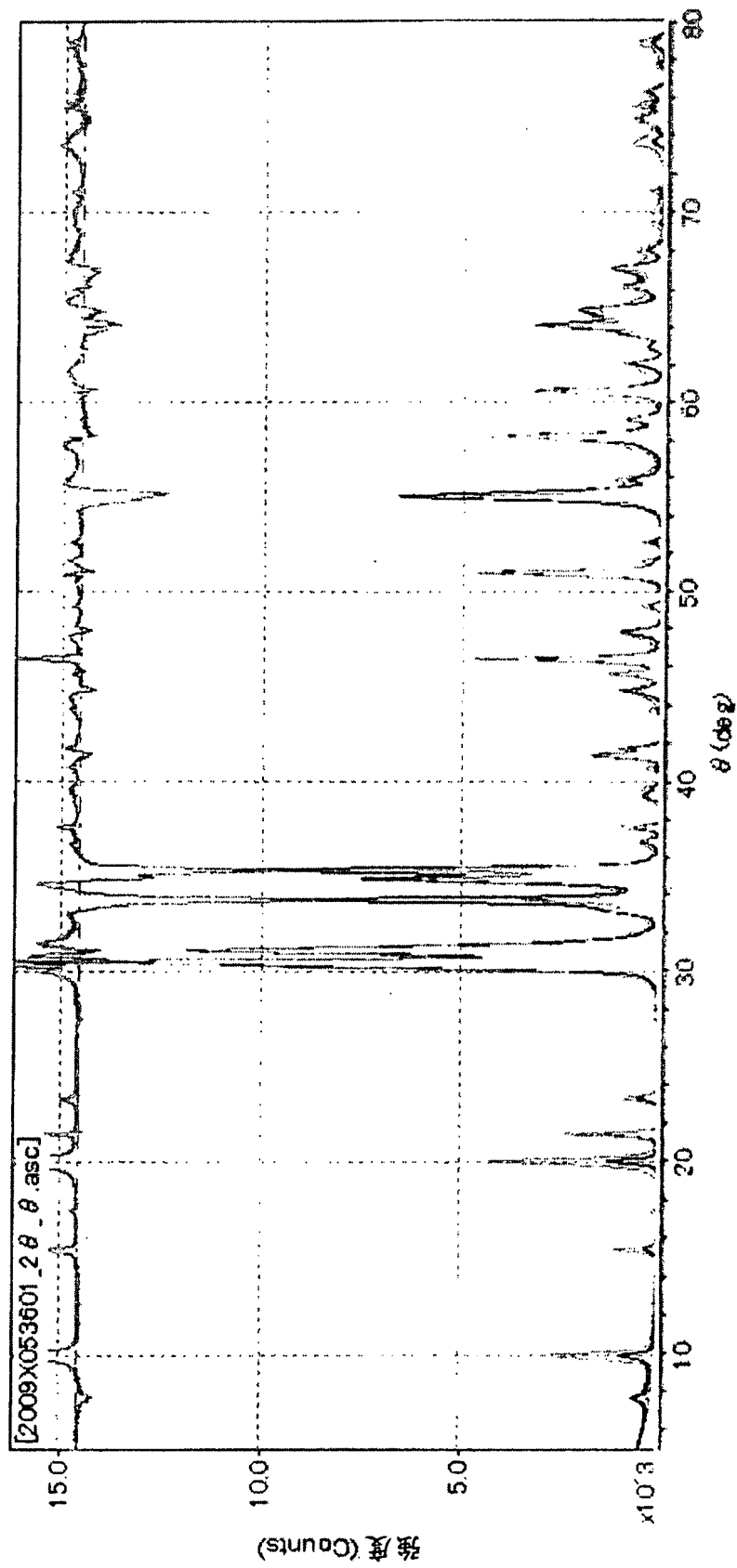


圖10

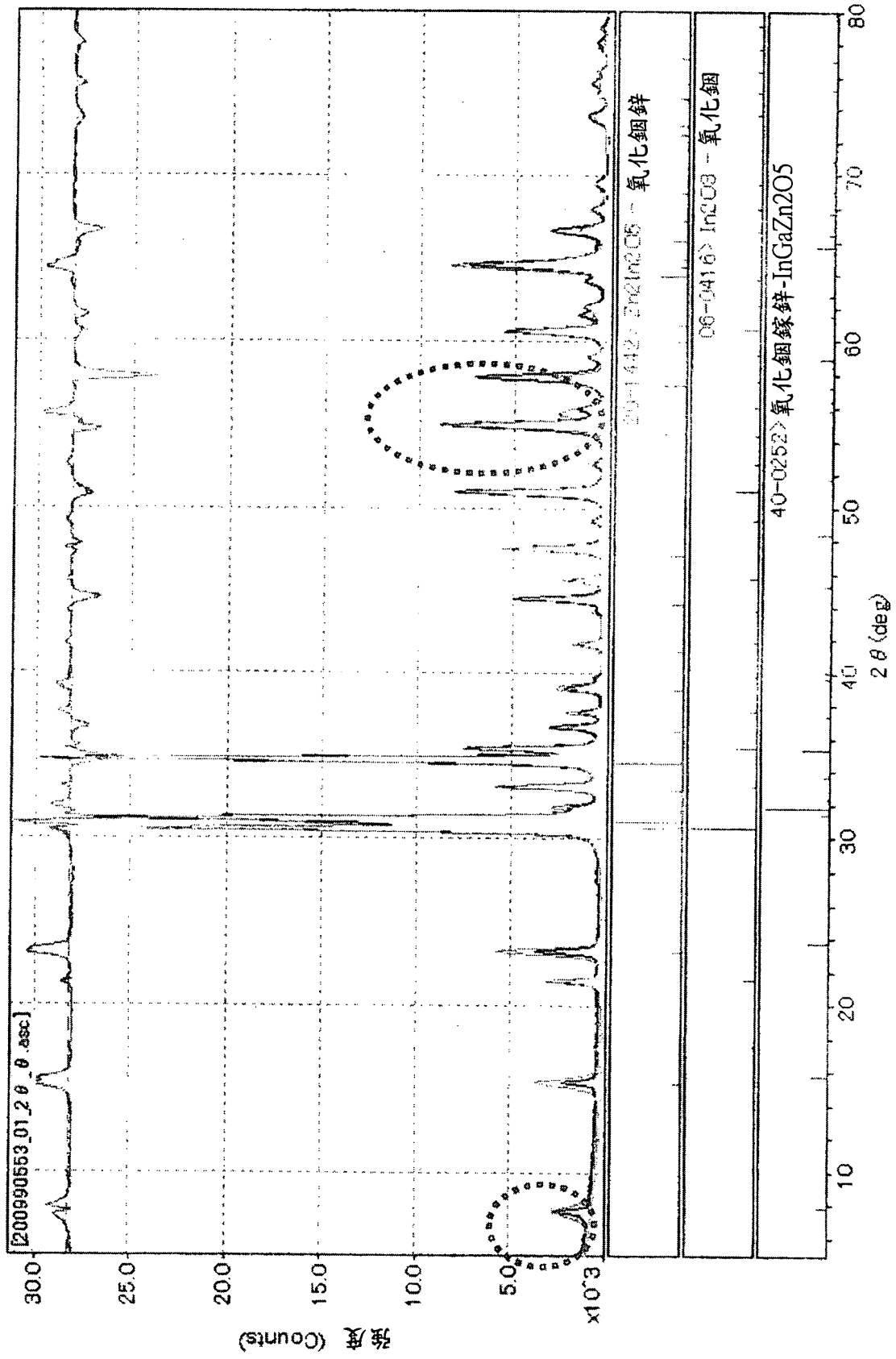


圖11

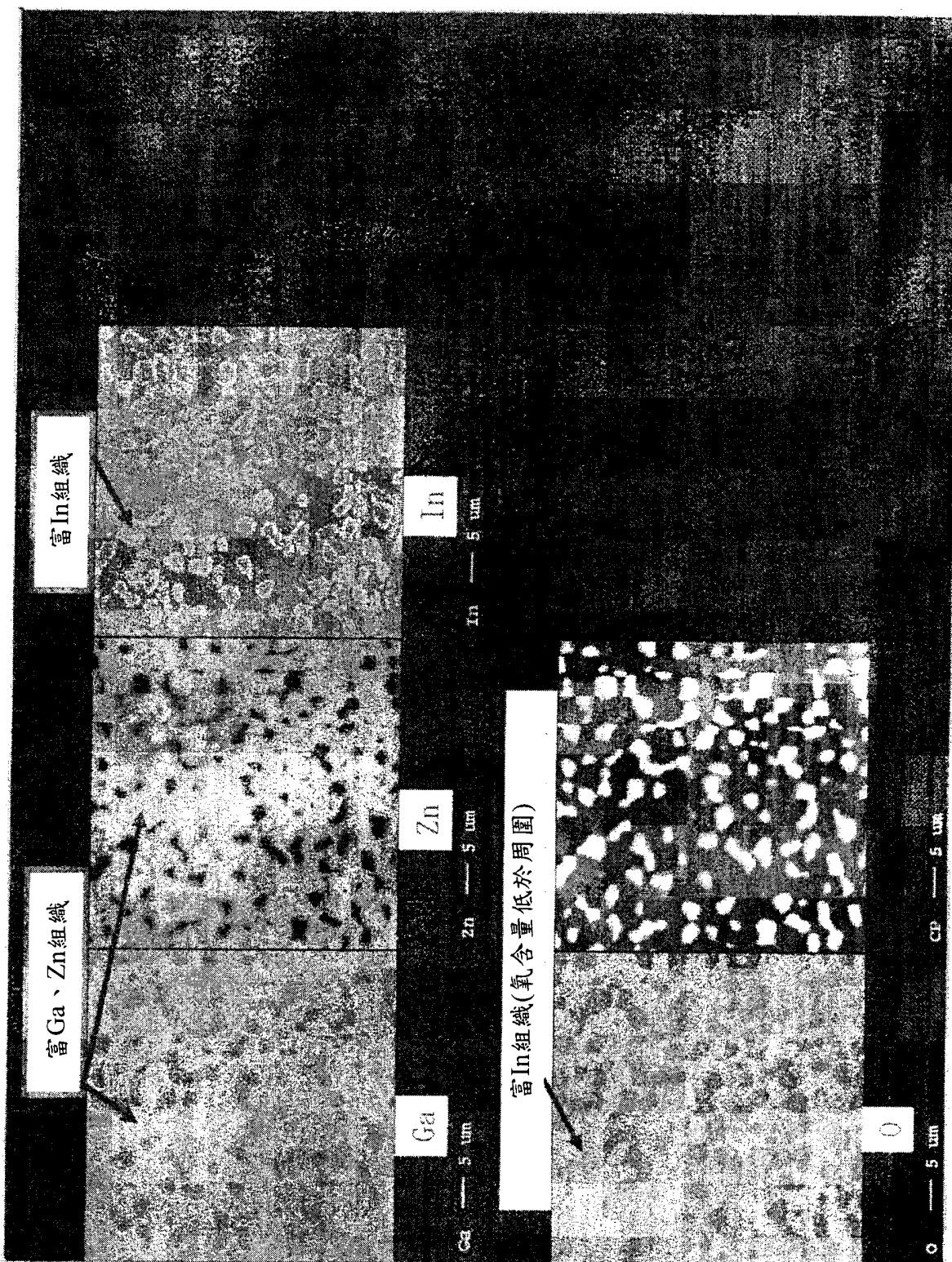


圖12

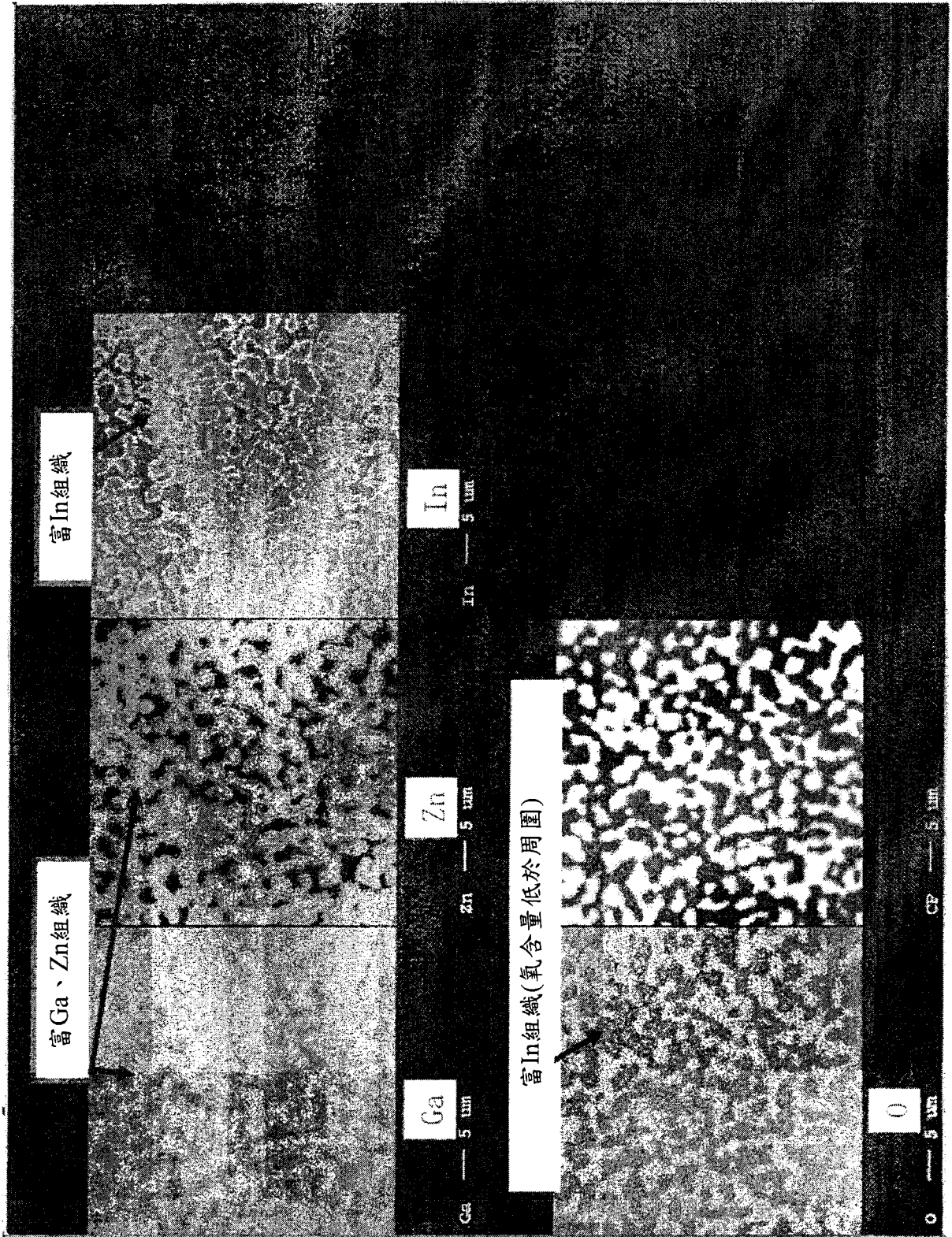


圖13

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)