



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102212787 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201110128377. 1

(22) 申请日 2007. 11. 30

(30) 优先权数据

2006-335817 2006. 12. 13 JP

2007-000417 2007. 01. 05 JP

2007-000418 2007. 01. 05 JP

2007-054185 2007. 03. 05 JP

(62) 分案原申请数据

200780045870. 9 2007. 11. 30

(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 井上一吉 矢野公规 宇都野太

(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 蒋亭

(51) Int. Cl.

G23C 14/34(2006. 01)

G23C 14/08(2006. 01)

C04B 35/00(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 686982 A1, 1995. 12. 13, 全文.

CN 1350599 A, 2002. 05. 22, 全文.

JP 特开 2004-134454 A, 2004. 04. 30,

审查员 曹旭

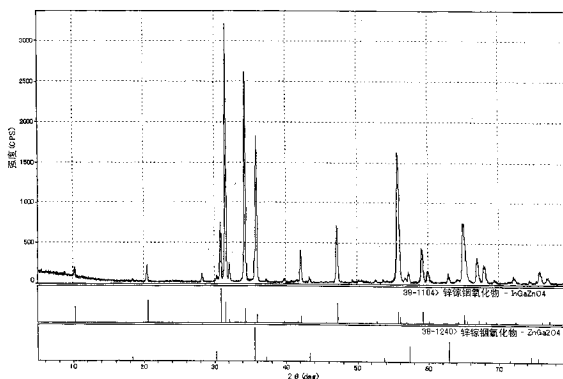
权利要求书1页 说明书20页 附图8页

(54) 发明名称

溅射靶及氧化物半导体膜

(57) 摘要

本发明提供一种溅射靶, 其是含有铟 (In)、镓 (Ga) 及锌 (Zn) 的氧化物的溅射靶, 其中, 含有  $ZnGa_2O_4$  所示的化合物及  $InGaZnO_4$  所示的化合物。



1. 一种非晶质半导体膜形成用溅射靶,其特征在於,  
其未经过还原工序而制得,  
以  $\text{InGaZnO}_4$ 所示的化合物为主要成分,且含有正四价以上的金属元素,所述正四价以上的金属元素为从由锡、铈、铌、钽、钼及钨构成的组中选择的 1 种以上的元素,  
相对于溅射靶中的全部金属元素,所述正四价以上的金属元素的含量为 100 重量 ppm  $\sim$  2000 重量 ppm,  
所述溅射靶的体积电阻不到  $1 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ 。
2. 根据权利要求 1 所述的非晶质半导体膜形成用溅射靶,其特征在於,  
相对于溅射靶中的全部金属元素,所述正四价以上的金属元素的含量为 200 重量 ppm  $\sim$  2000 重量 ppm。
3. 根据权利要求 1 所述的非晶质半导体膜形成用溅射靶,其特征在於,  
相对于溅射靶中的全部金属元素,所述正四价以上的金属元素的含量为 500 重量 ppm  $\sim$  2000 重量 ppm。

## 溅射靶及氧化物半导体膜

[0001] 本申请是申请日为2007年11月30日、申请号为200780045870.9、发明名称为“溅射靶及氧化物半导体膜”的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及溅射靶及氧化物半导体膜。

### 背景技术

[0003] 由金属复合氧化物形成的氧化物半导体膜具有高移动度性及可见光透过性,目前正用于液晶显示装置、薄膜电致发光显示装置、电泳方式显示装置、粉末移动方式显示装置等的开关元件、驱动电路元件等用途中。

[0004] 作为由金属复合氧化物形成的氧化物半导体膜,可列举如由In、Ga及Zn的氧化物(IGZO)所形成的氧化物半导体膜。使用IGZO溅射靶成膜而得的氧化物半导体膜具有移动度比非晶硅膜大的优点,目前备受瞩目(专利文献1~10)。

[0005] 已知IGZO溅射靶以 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ( $m$ 为1~20的整数)所示的化合物为主要成分。但是,使用IGZO溅射靶进行溅射(例如DC溅射)时,存在以下问题,即:该 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ 所示的化合物异常成长引起异常放电,所得的膜中发生不良情况。

[0006] 另外,IGZO溅射靶是如下制得的,即:将原料粉末混合制备混合物,对混合物进行预烧、粉碎、制粒以及成形,制造成形体,再将成形体烧结及还原,然而由于其工序数多,因而存在使溅射靶的生产性下降、成本增加的缺点。

[0007] 因此,希望省略上述工序,即便是省略一个,然而,目前为止工序仍没有改善,还在沿袭着以往的制造工序。

[0008] 另外,所得的溅射靶的导电性为 $90\text{S/cm}$ (体积比电阻: $0.011\ \Omega\ \text{cm}$ )左右,电阻高,难以获得在溅射时不发生破裂的靶材。

[0009] 在专利文献11~15中记载了IGZO溅射靶中含有的 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$ 、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ 、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ 及 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_7$ 所示的化合物及其制造方法。

[0010] 但是专利文献11~15中, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ 所示的化合物及 $\text{InGaZnO}_4$ 所示的化合物不能得到。另外,专利文献11~15中仅记载了所用的原料粉末的粒径特别优选为 $10\ \mu\text{m}$ 以下。再者,虽然记载了可以用于半导体元件,然而没有与比电阻值相关的记载,没有记载可以用于溅射靶。

[0011] 【专利文献1】日本专利特开平8-295514号公报

[0012] 【专利文献2】日本专利特开平8-330103号公报

[0013] 【专利文献3】日本专利特开2000-044236号公报

[0014] 【专利文献4】日本专利特开2006-165527号公报

[0015] 【专利文献5】日本专利特开2006-165528号公报

[0016] 【专利文献6】日本专利特开2006-165529号公报

[0017] 【专利文献7】日本专利特开2006-165530号公报

- [0018] 【专利文献 8】日本专利特开 2006-165531 号公报  
[0019] 【专利文献 9】日本专利特开 2006-165532 号公报  
[0020] 【专利文献 10】日本专利特开 2006-173580 号公报  
[0021] 【专利文献 11】日本专利特开昭 63-239117 号公报  
[0022] 【专利文献 12】日本专利特开昭 63-210022 号公报  
[0023] 【专利文献 13】日本专利特开昭 63-210023 号公报  
[0024] 【专利文献 14】日本专利特开昭 63-210024 号公报  
[0025] 【专利文献 15】日本专利特开昭 63-265818 号公报

## 发明内容

[0026] 本发明的目的在于提供一种溅射靶,该溅射靶可以抑制利用溅射法将氧化物半导体膜成膜时的异常放电,并可以制造没有膜质异常、表面平滑性优良的氧化物半导体膜。

[0027] 另外,还在于提供一种溅射靶,该溅射靶保持了 IGZO 溅射靶所具有的特性、体积电阻低、密度高、具有粒径均匀且微细化的组织、抗弯强度高。

[0028] 另外,还在于提供一种溅射靶,该溅射靶即使将 IGZO 溅射靶用于 DC 溅射,也可以抑制异常放电的出现。

[0029] 另外,还在于提供一种不会损害作为 IGZO 溅射靶的特性、且可以缩短制造工序的制造方法。

[0030] 本发明人发现,含有铟(In)、镓(Ga)及锌(Zn)的氧化物的 IGZO 溅射靶中, $ZnGa_2O_4$ 所示的化合物可以抑制  $InGaO_3(ZnO)_m$ (在此,m表示 2 到 20 的整数)所示的化合物的异常成长、可以抑制溅射中的异常放电,以及  $InGaZnO_4$ 所示的化合物可以抑制  $InGaO_3(ZnO)_m$ (在此,m表示 2 到 20 的整数)所示的化合物的异常成长、可以抑制溅射中的异常放电。

[0031] 另外发现,通过添加正四价以上的金属元素,可以降低溅射靶本身的体积电阻,可以抑制异常放电(第 1 发明)。

[0032] 另外发现,通过向以  $InGaZnO_4$ 为主要成分的 IGZO 溅射靶中添加正四价的金属元素,可以抑制溅射时的异常放电(第 2 发明)。

[0033] 另外发现,在 IGZO 溅射靶的制造方法中,用特定的混合粉碎方法将氧化铟-氧化镓-氧化锌或以其为主要成分的原料粉末混合粉碎,再调整原料混合粉末和粉碎后的粉末的比表面积或中值粒径,从而可以省略预烧工序及还原工序(第 3 发明)。

[0034] 通过本发明可以提供以下的溅射靶。

[0035] [第 1 发明]

[0036] • 第 1 方式

[0037] 1. 一种溅射靶,其是含有铟(In)、镓(Ga)及锌(Zn)的氧化物的溅射靶,其中,含有  $ZnGa_2O_4$ 所示的化合物及  $InGaZnO_4$ 所示的化合物。

[0038] 2. 根据 1 中所述的溅射靶,其中,  $In/(In+Ga+Zn)$  所示的原子比、 $Ga/(In+Ga+Zn)$  所示的原子比及  $Zn/(In+Ga+Zn)$  所示的原子比满足下式,

[0039]  $0.2 < In/(In+Ga+Zn) < 0.77$

[0040]  $0.2 < Ga/(In+Ga+Zn) < 0.50$

[0041]  $0.03 < Zn/(In+Ga+Zn) < 0.50$

[0042] 3. 根据 1 或 2 所述的溅射靶, 其中,  $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$  所示的原子比及  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$  所示的原子比满足下式,

[0043]  $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) > \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$ 。

[0044] 4. 根据 1 ~ 3 中任一项所述的溅射靶, 其中, 含有正四价以上的金属元素,

[0045] 相对于全部金属元素, 上述正四价以上的金属元素的含量 ( $[\text{正四价以上的金属元素}/\text{全部金属元素}:\text{原子比}]) = 0.0001 \sim 0.2$ 。

[0046] 5. 根据 4 所述的溅射靶, 其中, 上述正四价以上的金属元素为选自锡、锆、锕、铈、铟、铊、铋及钨中的 1 种以上的元素。

[0047] 6. 根据 1 ~ 5 中任一种所述的溅射靶, 其中, 体积电阻不到  $5 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ 。

[0048] 7. 一种氧化物半导体膜, 其由将 1 ~ 6 中任一项所述的溅射靶溅射, 进行成膜而得。

[0049] [第 1 发明]

[0050] • 第 2 方式

[0051] 1. 一种溅射靶, 其是含有铟 (In)、镓 (Ga) 及锌 (Zn) 的氧化物的溅射靶, 其中,

[0052] 含有  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m$  为 1 ~ 20 的整数) 所示的同族结构化合物及  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  所示的尖晶石结构化合物。

[0053] 2. 根据 1 所述的溅射靶, 其中, 至少含有  $\text{InGaZnO}_4$  所示的同族结构化合物。

[0054] 3. 根据 1 或 2 所述的溅射靶, 其中, 上述  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  所示的尖晶石结构化合物的平均粒径为  $10 \mu\text{m}$  以下。

[0055] 4. 根据 1 ~ 3 中任一项所述的溅射靶, 其中, 烧结体密度为  $6.0\text{g}/\text{cm}^3$  以上。

[0056] 5. 根据 1 ~ 4 中任一项所述的溅射靶, 其中, 其表面粗糙度 (Ra) 为  $2 \mu\text{m}$  以下、其平均抗弯强度为  $50\text{MPa}$  以上。

[0057] 6. 根据 1 ~ 5 中任一项所述的溅射靶, 其中, Fe、Al、Si、Ni 及 Cu 的含量分别为  $10\text{ppm}$  (重量) 以下。

[0058] 7. 一种 1 ~ 6 中任一项所述的溅射靶的制造方法, 其中, 将氧化铟、氧化镓及氧化锌微粉碎及混合制粒, 制备混合物;

[0059] 将上述混合物成形, 制备成形体;

[0060] 在氧气流中或氧加压状态下, 于  $1250^\circ\text{C}$  以上且不到  $1450^\circ\text{C}$  的温度下, 对上述成形体进行烧结。

[0061] 8. 氧化物半导体膜, 其由将 1 ~ 6 中任一项所述的溅射靶溅射进行成膜而得。

[0062] [第 2 发明]

[0063] 1. 一种溅射靶, 其中, 以  $\text{InGaZnO}_4$  所示的化合物为主要成分, 且含有正四价以上的金属元素。

[0064] 2. 根据 1 所述的溅射靶, 其中, 相对于溅射靶中的全部金属元素, 上述正四价以上的金属元素的含量为  $100\text{ppm} \sim 10000\text{ppm}$ 。

[0065] 3. 根据 1 所述的溅射靶, 其中, 相对于溅射靶中的全部金属元素, 上述正四价以上的金属元素的含量为  $200\text{ppm} \sim 5000\text{ppm}$ 。

[0066] 4. 根据 1 所述的溅射靶, 其中, 相对于溅射靶中的全部金属元素, 上述正四价以上的金属元素的含量为  $500\text{ppm} \sim 2000\text{ppm}$ 。

[0067] 5. 根据 1 ~ 4 中任一项所述的溅射靶, 其中, 体积电阻不到  $1 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ 。

[0068] 6. 根据 1 ~ 5 中任一项所述的溅射靶, 其中, 上述正四价以上的金属元素为选自锡、锆、锗、铈、铌、钽、钼及钨中的 1 种以上的元素。

[0069] [第 3 发明]

[0070] 1. 溅射靶的制造方法, 其中, 包括: 将含有比表面积为  $6 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$  的氧化铟粉、比表面积为  $5 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$  的氧化镓粉和比表面积为  $2 \sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$  的氧化锌粉且粉体整体的比表面积为  $5 \sim 8 \text{ m}^2/\text{g}$  的混合粉体作为原料, 用湿式介质搅拌磨机将上述原料混合粉碎, 使比表面积较混合粉体整体的比表面积增加  $1.0 \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$  的工序; 以及, 将上述工序后的原料成形, 将其在氧气氛中于  $1250 \sim 1450^\circ\text{C}$  下进行烧结的工序。

[0071] 2. 溅射靶的制造方法, 其中, 包括: 将含有粒度分布的中值粒径为  $1 \sim 2 \mu\text{m}$  的氧化铟粉、中值粒径为  $1 \sim 2 \mu\text{m}$  的氧化镓粉和中值粒径为  $0.8 \sim 1.6 \mu\text{m}$  的氧化锌粉且粉体整体的中值粒径为  $1.0 \sim 1.9 \mu\text{m}$  的混合粉体作为原料, 用湿式介质搅拌磨机将上述原料混合粉碎, 使原料的中值粒径为  $0.6 \sim 1 \mu\text{m}$  的工序; 以及, 将上述工序后的原料成形, 将其在氧气氛中于  $1250 \sim 1450^\circ\text{C}$  下进行烧结的工序。

[0072] 3. 根据 1 或 2 所述的溅射靶的制造方法, 其中, 不进行预烧就进行上述烧结。

[0073] 4. 根据 1 ~ 3 中任一项所述的溅射靶的制造方法, 其中, 通过上述烧结的工序而得到的烧结体的密度为  $6.0 \text{ g}/\text{cm}^3$  以上。

[0074] 通过本发明可以提供一种溅射靶, 该溅射靶可以抑制在使用溅射法将氧化物半导体膜成膜时发生的异常放电, 可以制造没有膜质异常、表面平滑性优良的氧化物半导体膜。

#### 附图说明

[0075] 【图 1】是实施例 1 所制得的靶材的 X 射线图。

[0076] 【图 2】是实施例 2 所制得的靶材的 X 射线图。

[0077] 【图 3】是实施例 3 所制得的靶材的 X 射线图。

[0078] 【图 4】是比较例 1 所制得的靶材的 X 射线图。

[0079] 【图 5】是表示正四价以上的金属元素的添加量与烧结体的体积电阻的关系的图。

[0080] 【图 6】是添加锡而制得的靶材的 X 射线衍射图。

[0081] 【图 7】是实施例 8 所制得的烧结体的 X 射线衍射图。

[0082] 【图 8】是显示锡元素的添加量与烧结体的体积电阻值的关系的图。

[0083] 【图 9】是显示正四价以上的金属元素的添加量与烧结体的体积电阻之间关系的图。

#### 具体实施方式

[0084] [第 1 发明]

[0085] • 第 1 方式

[0086] 本发明的溅射靶 (以下, 有时称为本发明的靶材) 含有铟 (In)、镓 (Ga) 及锌 (Zn) 的氧化物, 含有  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  所示的化合物及  $\text{InGaZnO}_4$  所示的化合物。

[0087] 溅射靶中, 通过使  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  所示的化合物及  $\text{InGaZnO}_4$  所示的化合物生成, 可以抑制  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m$  为  $2 \sim 20$  的整数) 所示的化合物的异常成长, 可以抑制靶材在溅射中的异

常放电。另外,由于可以减小晶体粒径,因此可以在晶体界面发生氧缺损,使体积电阻下降。

[0088] 另外,本发明的溅射靶含有  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m$  为 2 ~ 20 的整数) 所示的化合物、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  所示的化合物等多个晶体系,因此在这些晶体粒界因晶体的非共格而发生氧缺损,在靶材中生成载流子。该载流子可以使靶材的电阻下降,抑制溅射时的异常放电。

[0089] 本发明的溅射靶中,  $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$  所示的原子比、 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$  所示的原子比及  $\text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$  所示的原子比优选满足下式:

[0090]  $0.2 < \text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) < 0.77$

[0091]  $0.2 < \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) < 0.50$

[0092]  $0.03 < \text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) < 0.50$

[0093] 另外,上述原子比可以通过后述的调整烧结前的镧化合物、镓化合物及锌化合物的混合比而得。

[0094]  $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$  为 0.77 以上时,进行成膜而得的氧化物半导体膜的导电性增高,有可能难以作为半导体利用。另一方面, $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$  为 0.2 以下时,进行成膜而得的氧化物半导体膜在作为半导体利用时的载流子移动度有可能下降。

[0095]  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$  为 0.5 以上时,进行成膜而得的氧化物半导体膜在作为半导体利用时的载流子移动度有可能下降。另一方面, $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$  为 0.2 以下时,进行成膜而得的氧化物半导体膜的导电性增高,有可能难以作为半导体利用。另外,由于加热等外部干扰,有可能半导体特性发生变化,或阈电压 ( $V_{th}$ ) 移动增大。

[0096] 当  $\text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$  为 0.03 以下时,氧化物半导体膜有可能晶体化。另一方面, $\text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$  为 0.5 以上时,有时氧化物半导体膜本身会出现稳定性的问题,甚至有时会出现  $V_{th}$  移动增大的情况。

[0097] 另外,通过利用 ICP (Inductively Coupled Plasma, 电感耦合等离子体) 测定来测定各元素的存在量,从而求得上述靶材中各元素的原子比。

[0098] 本发明的溅射靶中,  $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$  所示的原子比及  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$  所示的原子比优选满足下式。

[0099]  $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) > \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$

[0100] 满足该式的溅射靶在进行成膜制造氧化物半导体膜时,所得的氧化物半导体膜的稳定性高,可以抑制  $V_{th}$  移动,长期稳定性优异。

[0101] 本发明的溅射靶优选含有正四价以上的金属元素,相对于全部金属元素的上述正四价以上的金属元素的含量满足 [正四价以上的金属元素 / 全部金属元素 : 原子比] = 0.0001 ~ 0.2。

[0102] 溅射靶通过含有正四价以上的金属元素,可以降低靶材本身的体积电阻值,可以抑制在靶材在溅射时的异常放电的发生。

[0103] 正四价以上的金属元素的含量 ([正四价以上的金属元素 / 全部金属元素 : 原子比]) 不到 0.0001 时,降低体积电阻的效果有可能变小。另一方面,正四价以上的金属元素的含量 ([正四价以上的金属元素 / 全部金属元素 : 原子比]) 超过 0.2 时,有可能出现氧化物半导体膜的稳定性的问题。

[0104] 作为优选的上述正四价以上的金属元素,可例如锡、锆、锗、铈、铟、钽、钼及钨,更优选为锡、铈、锆。

[0105] 可以以例如金属氧化物的形式,以金属元素的含量在上述范围内的方式,向本发明的溅射靶的原料中添加上述正四价以上的金属元素。

[0106] 另外,本发明的溅射靶中,除了上述正四价以上的金属元素之外,还可以在不损坏本发明的效果的范围内含有例如铅、铯、铊、钒等。

[0107] • 第2方式

[0108] 本发明的溅射靶(以下,有时称为本发明的靶材)含有铟(In)、镓(Ga)及锌(Zn)的氧化物,含有  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m$  为 1 ~ 20 的整数)所示的同族结构化合物及  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  所示的尖晶石结构化合物。

[0109] 同族结构化合物是具有同族相的化合物。

[0110] 同族相(Homologous Series:同族化合物系列)是指例如  $n$  为自然数时  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  的组成式所示的马格涅利(Magneli)相,在该相中具有  $n$  为连续变化的一组化合物组。

[0111] 作为同族结构化合物的具体示例,可列举如  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{ZnO})_m$  ( $m$  为 2 ~ 20 的整数)、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m$  为 2 ~ 20 的整数)等。

[0112] 尖晶石结构化合物如在“晶体化学”(讲谈社、中平光兴著、1973)等公开的那样,通常将  $\text{AB}_2\text{X}_4$  型或  $\text{A}_2\text{BX}_4$  型称为尖晶石结构,将具有该晶体结构的化合物称为尖晶石结构化合物。

[0113] 一般,在尖晶石结构中,阴离子(通常为氧)形成立方最紧密堆积,在其四面体隙间及八面体隙间的一部分存在阳离子。

[0114] 另外,在晶体结构中的原子、离子部分地被其他原子取代后的取代型固溶体、其他原子加入到晶格间位置后的侵入型固溶体也包括在尖晶石结构化合物中。

[0115] 可以通过利用 X 射线衍射法观察从靶材(烧结体)取出的试样来判断靶材中化合物的晶体状态。

[0116] 作为本发明的靶材的结构成分的尖晶石结构化合物是  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  所示的化合物。即,通过 X 射线衍射,显示 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 数据库的 38-1240 的峰图案,或类似(经偏移(shift))的图案。

[0117] 通过使  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  所示的化合物在溅射靶中生成,可以抑制  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m$  为 2 ~ 20 的整数)所示的化合物的异常成长,可以抑制靶材在溅射中的异常放电。另外,优选通过使  $\text{InGaZnO}_4$  所示的化合物生成,可以进一步抑制  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m$  为 2 ~ 20 的整数)所示的化合物的异常成长。

[0118] 通过抑制  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m$  为 2 ~ 20 的整数)所示的化合物的异常成长,可以提高靶材的抗弯强度,可以抑制溅射中靶材的破裂。

[0119] 本发明的溅射靶由于含有  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m$  为 1 ~ 20 的整数)所示的同族结构化合物及  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  所示的尖晶石结构化合物的多个晶体系,因此在这些晶体粒界因晶体的非共格而发生氧缺损,在靶材中生成载流子。该载流子可以使靶材的电阻下降,抑制溅射时的异常放电。

[0120] 本发明的靶材中,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  所示的尖晶石结构化合物的平均粒径优选为  $10 \mu\text{m}$  以下,更优选为  $5 \mu\text{m}$  以下。

[0121] 通过使  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  所示的尖晶石结构化合物的平均粒径为  $10 \mu\text{m}$  以下,可以更加确实地抑制  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m$  为 2 ~ 20 的整数)所示的化合物的粒成长、提高靶材的抗弯强度而



抑制溅射中靶材的破裂。

[0122] 可以通过例如观察扫描电子显微镜 (SEM) 的二次电子像来评价上述  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  所示的尖晶石结构化合物的平均粒径。

[0123] 上述第 1 及第 2 方式的溅射靶优选体积电阻不到  $5 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ , 更优选不到  $2 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ 。体积电阻为  $5 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$  以上时, 有时会在溅射中诱发异常放电, 或产生异物 (粒瘤 (nodule))。

[0124] 可以通过四探针法来测定本发明的靶材的体积电阻。

[0125] 本发明的溅射靶优选烧结体密度为  $6.0 \text{ g/cm}^3$  以上。

[0126] 通过使靶材的烧结体密度为  $6.0 \text{ g/cm}^3$  以上, 可以提高靶材的抗弯强度而抑制溅射中的靶材的破裂。另一方面, 当靶材的烧结体密度不到  $6.0 \text{ g/cm}^3$  时, 有时会出现靶材表面黑化, 或发生异常放电。

[0127] 为了得到烧结体密度高的烧结体, 优选在后述的靶材的制造方法中, 通过冷静水压 (CIP) 等来进行成形, 或通过热静水压 (HIP) 等来进行烧结。

[0128] 本发明的靶材优选表面粗糙度 (Ra) 为  $2 \mu\text{m}$  以下、且平均抗弯强度为  $50 \text{ MPa}$  以上, 更优选表面粗糙度 (Ra) 为  $0.5 \mu\text{m}$  以下、且平均抗弯强度为  $55 \text{ MPa}$  以上。

[0129] 通过使靶材的表面粗糙度 (Ra) 为  $2 \mu\text{m}$  以下, 可以将靶材的平均抗弯强度维持为  $50 \text{ MPa}$  以上, 可以抑制溅射中靶材的破裂。

[0130] 另外, 可以通过 AFM 法测定上述表面粗糙度 (Ra), 可以根据 JISR 1601 来测定平均抗弯强度。

[0131] 本发明的靶材优选 Fe、Al、Si、Ni 及 Cu 的含量分别为  $10 \text{ ppm}$  (重量) 以下。

[0132] Fe、Al、Si、Ni 及 Cu 是本发明的靶材中的杂质, 通过使它们的含量分别为  $10 \text{ ppm}$  (重量) 以下, 可以抑制将该靶材成膜所得的氧化物半导体膜的阈值电压的变动, 可以得到稳定的工作状态。

[0133] 可以通过电感耦合等离子体 (ICP) 发光分析法来测定上述杂质元素的含量。

[0134] 另外, 本发明的溅射靶中, 除了铟 (In)、镓 (Ga) 及锌 (Zn) 的氧化物之外, 还可以在不损坏本发明效果的范围内, 含有例如正四价的金属元素。

[0135] 使用本发明的溅射靶所得的氧化物半导体膜是非晶质的, 即使含有正四价的金属元素, 也没有载流子产生的效果 (掺杂效应), 显示稳定的半导体特性。

[0136] • 溅射靶的制造方法

[0137] 上述第 1 及第 2 方式的溅射靶例如可如下制得, 将氧化铟、氧化镓及氧化锌微粉碎及混合制粒, 制备混合物, 再将混合物成形制成成形体, 在氧气流中或氧加压状态、 $250^\circ\text{C}$  以上且不到  $1450^\circ\text{C}$  的条件下, 对成形体进行加热处理。

[0138] 本发明的溅射靶的原料为氧化铟、氧化镓及氧化锌, 优选的是, 比表面积为  $6 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$  的氧化铟粉末、比表面积为  $5 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$  的氧化镓粉末及比表面积为  $2 \sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$  的氧化锌粉末, 或者中值粒径为  $1 \sim 2 \mu\text{m}$  的氧化铟粉末、中值粒径为  $1 \sim 2 \mu\text{m}$  的氧化镓粉末及中值粒径为  $0.8 \sim 1.6 \mu\text{m}$  的氧化锌粉末。

[0139] 另外, 上述各原料的纯度通常为  $2\text{N}$  (99 质量%) 以上, 优选为  $3\text{N}$  (99.9 质量%) 以上, 更优选为  $4\text{N}$  (99.99 质量%) 以上。纯度如果低于  $2\text{N}$ , 则有时会大量含有 Fe、Al、Si、Ni、Cu 等杂质, 如果含有这些杂质, 则使用该靶材制得的氧化物半导体膜会有工作不稳定的危

险。

[0140] 上述原料的微粉碎中可以使用通常的混合粉碎机,例如可以使用湿式介质搅拌磨机、珠磨机或者超声波装置,进行均一的混合·粉碎。

[0141] 按照各原料的混合比为例如以重量比计  $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 45 : 30 : 25$  (摩尔比计  $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 1 : 1 : 1$ )、或者  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} = 51 : 34 : 15$  (摩尔比计  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} = 1 : 1 : 1$ ) 的方式,进行称量。

[0142] 各原料的混合比在本发明的溅射靶中,以  $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$  所示的原子比、 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$  所示的原子比及  $\text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn})$  所示的原子比满足例如下式的方式进行混合。

[0143]  $0.2 < \text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) < 0.77$

[0144]  $0.2 < \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) < 0.50$

[0145]  $0.03 < \text{Zn}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Zn}) < 0.50$

[0146] 微粉碎及混合制粒后的各原料例如可以下述方式制备混合物,即:使混合制粒后的各原料的比表面积较混合制粒前的各原料的比表面积增加  $1.0 \sim 2.5 \text{m}^2/\text{g}$ ,或者使各原料的平均中值粒径成为  $0.6 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 。

[0147] 如果各原料的比表面积的增加程度不到  $1.0 \text{m}^2/\text{g}$ ,或者各原料的平均中值粒径不到  $0.6 \mu\text{m}$ ,则微粉碎及混合制粒时,来自粉碎机器等的杂质混入量有可能增加。

[0148] 上述微粉碎及混合制粒中,如果微粉碎及混合制粒前的氧化镧及氧化镓的比表面积大致相等,则可以更有效地进行微粉碎及混合制粒,微粉碎及混合制粒前的氧化镧及氧化镓的比表面积之差优选为  $3 \text{m}^2/\text{g}$  以下。比表面积之差不在上述范围时,有时会出现不能有效地进行微粉碎及混合制粒、所得的烧结体中残留氧化镓粒子的情况。

[0149] 另外,如果微粉碎及混合制粒前的氧化镧及氧化镓的中值粒径大致相等,则可以更有效地进行微粉碎及混合制粒,微粉碎及混合制粒前的氧化镧及氧化镓的中值粒径之差优选为  $1 \mu\text{m}$  以下。中值粒径之差不在该范围时,所得的烧结体中有时会出现氧化镓粒子。

[0150] 作为将上述混合物成形的成形处理,可例举如模具成形、浇铸成形、注射成形等,为了可以得到烧结体密度高的烧结体,因此优选用 CIP(冷却水压)等来成形。

[0151] 另外,进行成形处理时,也可以使用聚乙烯醇、甲基纤维素、聚蜡、油酸等成形助剂。

[0152] 通过将利用上述方法而得的成形体烧成,可以制造本发明的溅射靶用烧结体。

[0153] 烧成温度为  $1250^\circ\text{C}$  以上且不到  $1450^\circ\text{C}$ ,优选为  $1300^\circ\text{C}$  以上且不到  $1450^\circ\text{C}$ 。另外,烧成时间通常为  $2 \sim 100$  小时,优选为  $4 \sim 40$  小时。

[0154] 烧成温度如果不到  $1250^\circ\text{C}$ ,则所得的烧结体的烧成体密度有可能没有提高。另一方面,烧成温度为  $1450^\circ\text{C}$  以上时,有可能会发生锌散发而烧结体的组成发生变化及/或靶材中出现空隙。

[0155] 上述烧成优选在氧气流中或氧加压下进行。通过在氧气氛下进行烧成,可以抑制锌的散发,可以制造没有空隙的烧结体。通过 X 射线衍射法可以确认,该烧结体中生成了  $\text{InGaZnO}_4$  及  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ 。

[0156] 通过例如研磨等使上述烧成后的烧结体达到希望的表面粗糙度,可以制造本发明的溅射靶。

[0157] 例如,用平面磨削盘将上述烧结体磨削,使平均表面粗糙度 (Ra) 达到  $5 \mu\text{m}$  以下,

优选为  $2\mu\text{m}$  以下,再对溅射面施加镜面加工,可以使平均表面粗糙度 (Ra) 达到 1000 埃以下。

[0158] 对镜面加工 (研磨) 没有特别的限定,可以使用机械研磨、化学研磨、机械化学研磨 (机械研磨与化学研磨的并用) 等已知的研磨技术。例如,用固定磨粒磨光剂 (POLISH 液:水) 以 #2000 以上进行研磨,或者用游离磨粒研具 (研磨材:SiC 膏等) 进行研磨后,再将研磨材换成金刚石膏进行研磨。

[0159] 本发明的溅射靶的制造方法中,优选对所得的溅射靶进行清洗处理。

[0160] 作为清洗处理,可例举如空气喷射、流水清洗等。例如使用空气喷射进行清洗处理 (异物的除去) 时,如果用集尘机从朝向喷嘴侧吸气,则可以更有效除去。

[0161] 优选在上述空气喷射及流水清洗等清洗处理后,再进行超声波清洗等。该超声波清洗中,在频率  $25\sim 300\text{kHz}$  之间使之多重发振而进行的方法是有效的。例如,在频率  $25\sim 300\text{kHz}$  之间,每  $25\text{kHz}$  使 12 种频率多重发振进行超声波清洗即可。

[0162] 通过将所得的溅射靶搭接 (bonding) 到底板 (backing plate),可以将其安装到溅射装置来使用。

[0163] 本发明的溅射靶的制造方法完全不需要预烧工序,就可以得到高密度的溅射靶用烧结体。另外,完全不需要还原工序,就可以得到体积电阻低的烧结体。另外,由于可以省略上述预烧工序及还原工序,因此本发明的溅射靶可以成为生产性高的溅射靶。

[0164] 使用本发明的靶材可以形成氧化物半导体膜。作为成膜的方法,可例举如 RF 磁控溅射法、DC 磁控溅射法、电子束蒸镀法、离子镀法等。其中优选使用 RF 磁控溅射法。靶材的体积电阻超过  $1\Omega\text{cm}$  时,如果采用 RF 磁控溅射法,则不会出现异常放电,可以保持稳定的溅射状态。另外,靶材的体积电阻为  $10\text{m}\Omega\text{cm}$  以下时,可以采用工业上有利的 DC 磁控溅射法。

[0165] 这样,可以进行没有异常放电的可保持稳定的溅射状态、工业上连续稳定的成膜。

[0166] 使用本发明的溅射靶进行成膜而得的氧化物半导体膜由于溅射靶具有高密度,因此具有粒瘤、微粒的发生少、膜特性 (没有膜质异常,表面平滑性优良) 的优点。

[0167] [第 2 发明]

[0168] 本发明的溅射靶是主要由氧化镓、氧化镓及氧化锌制得的 IGZO 溅射靶,其特征在于,以  $\text{InGaZnO}_4$  所示的化合物为主要成分,含有正四价以上的金属元素。添加了正四价以上的金属元素的 IGZO 溅射靶可以降低靶材本身的体积电阻值,另外,可以抑制 DC 溅射时异常放电的发生。

[0169] 另外,在靶材的制造工序中,可以省略用于降低靶材的体积电阻的还原工序。因此生产性提高,可以减少制造成本。

[0170] 另外,以  $\text{InGaZnO}_4$  所示的化合物 (晶体) 为主要成分是指:在 X 射线衍射分析中,没有确认  $\text{InGaZnO}_4$  以外的结构,或者即使确认有,也比  $\text{InGaZnO}_4$  的强度小的情况。

[0171] 本发明的溅射靶中,相对于靶材中的全部金属元素,正四价以上的金属元素的添加量 (重量) 优选为  $100\text{ppm}\sim 10000\text{ppm}$ 。添加量如果不到  $100\text{ppm}$ ,则有时添加正四价以上的金属元素后的效果小,另一方面,如果超过  $10000\text{ppm}$ ,则有时氧化物薄膜的稳定性出现问题,或有时载流子移动度会降低。正四价以上的金属元素的添加量优选为  $200\text{ppm}\sim 5000\text{ppm}$ ,更优选为  $500\text{ppm}\sim 2000\text{ppm}$ 。

[0172] 另外,本发明的溅射靶中,优选靶材的体积电阻不到  $1 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ 。如体积电阻为  $1 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$  以上,则当长时间连续进行 DC 溅射时,由于异常放电产生电火花而造成靶材断裂,或者由于电火花造成从靶材飞射出的粒子附着到成膜基板,从而导致所得膜作为氧化物半导体膜的性能下降。

[0173] 另外,体积电阻是使用电阻率计,通过四探针法测定的值。

[0174] 本发明的溅射靶例如可如下方法制得:将氧化铟、氧化镓、氧化锌及含有正四价以上的金属元素的材料各粉体混合,将该混合物粉碎、烧结。

[0175] 作为含有正四价以上的金属元素的材料,例如可使用金属单体、氧化物。另外,作为正四价以上的金属元素,适当选自锡、锆、锗、铈、铟、钽、钼及钨的 1 种或多种即可。

[0176] 对于原料粉体,优选的是使氧化铟粉的比表面积成为  $8 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、使氧化镓粉的比表面积成为  $5 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、使氧化锌粉的比表面积成为  $2 \sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另外,优选使氧化铟粉的中值粒径为  $1 \sim 2 \mu \text{ m}$ 、使氧化镓粉的中值粒径为  $1 \sim 2 \mu \text{ m}$ 、使氧化锌粉的中值粒径为  $0.8 \sim 1.6 \mu \text{ m}$ 。

[0177] 另外,优选使用氧化铟粉的比表面积与氧化镓粉的比表面积大致相等的粉末。这样,可以更有效地进行粉碎混合。具体地讲,优选使比表面积之差为  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  以下。如果比表面积差异过大,则有时会不能有效地进行粉碎混合,烧结体中残留氧化镓粒子。

[0178] 原料粉体中,以氧化铟粉、氧化镓粉及氧化锌粉的配比(氧化铟粉:氧化镓粉:氧化锌粉)以重量比计大致为  $45 : 30 : 25$ (摩尔比计  $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 1 : 1 : 1$ )、大致为  $51 : 34 : 15$ (摩尔比计  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} = 1 : 1 : 1$ )的方式来称量。

[0179] 含有正四价以上的金属元素的材料的比例如上所述,相对于靶材中的全部金属元素优选为  $100 \text{ ppm} \sim 10000 \text{ ppm}$ ,根据氧化铟粉、氧化镓粉及氧化锌粉的使用量进行适当调整。

[0180] 另外,只要是使用含有氧化铟粉、氧化镓粉、氧化锌粉及正四价以上的金属元素的材料混合材料,也可以添加改善溅射靶的特性的其它成分。

[0181] 使用例如湿式介质搅拌磨机将混合粉体混合粉碎。此时,优选的是粉碎成以下的程度,即,粉碎后的比表面积较原料混合粉体的比表面积增加  $1.5 \sim 2.5 \text{ m}^2/\text{g}$  的程度,或者粉碎后的平均中值粒径成为  $0.6 \sim 1 \mu \text{ m}$  的程度。通过使用这样调整后的原料粉体,可以完全不需要预烧工序就进行高密度的 IGZO 溅射靶用烧结体。另外,也不需要还原工序。

[0182] 另外,如果原料混合粉体的比表面积的增加程度不到  $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ,或者粉碎后的原料混合粉的平均中值粒径超过  $1 \mu \text{ m}$ ,则烧结密度有时会出现不充分变大的情况。另一方面,如果原料混合粉体的比表面积的增加程度超过  $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$  时或者粉碎后的平均中值粒径不到  $0.6 \mu \text{ m}$ ,则粉碎时来自粉碎器机等的污染物(杂质混入量)有时会增加。

[0183] 在此,各粉体的比表面积为用 BET 法测定的值。各粉体的粒度分布的中值粒径为由粒度分布计测得的值。这些值可以通过利用干式粉碎法、湿式粉碎法等进行粉碎来调整。

[0184] 用喷雾式干燥机将粉碎工序后的原料干燥之后,进行成形。成形可以采用公知的方法,例如加压成形、冷却水压加压。

[0185] 接着,将所得的成形物烧结得到烧结体。烧结优选是在  $1500 \sim 1600^\circ \text{C}$  烧结  $2 \sim 20$  小时。由此,可以得到烧结体密度  $6.0 \text{ g}/\text{cm}^3$  以上的 IGZO 溅射靶用烧结体。如果不到  $1500^\circ \text{C}$ ,则密度没有提高,另外,如果超过  $1600^\circ \text{C}$ ,则锌散发、烧结体的组成发生变化,或者由于散发

而造成在烧结体中出现空隙。

[0186] 另外,烧结可以是通过流通氧而在氧气氛中进行烧结,也可以在加压下进行烧结。由此可以抑制锌的散发,可以得到没有空隙的烧结体。

[0187] 这样制得的烧结体由于密度高达  $6.0\text{g}/\text{cm}^3$  以上,在使用时很少出现粒瘤、微粒,因此可以制造膜特性优良的氧化物半导体膜。

[0188] 所得的烧结体中以  $\text{InGaZnO}_4$  为主要成分而生成。这可以通过利用 X 射线衍射的晶体结构的鉴定来确认。

[0189] 对所得的烧结体施以与上述第 1 发明同样的研磨、清洗等,可以成为溅射靶。

[0190] 通过使用搭接后的溅射靶进行溅射,可以在基板等对象物中,形成以 In 及 Ga 及 Zn 的氧化物为主要成分的 IGZO 氧化物半导体膜。

[0191] 通过本发明的靶材而得到的氧化物薄膜为非晶质膜,添加的正四价以上的金属元素不显示掺杂效应(载流子产生的效应),因此成为十分理想的电子密度降低了的膜。由此,作为氧化物半导体膜利用时,由于稳定性高,并且可以抑制  $V_{th}$  移动,因此成为作为半导体工作也稳定的半导体膜。

[0192] [第 3 发明]

[0193] 本发明的溅射靶的制造方法中,将含有氧化铟粉、氧化镓粉和氧化锌粉的混合粉体或者以氧化铟、氧化镓及氧化锌为主要成分的粉体作为原料。在此,各原料中,使用比表面积或粒度分布的中值粒径在规定值的原料是本发明的特征之一。

[0194] 另外,特征在于,包括:利用湿式介质搅拌磨机将上述的原料粉体混合粉碎,调整比表面积或粒度分布的中值粒径的粉碎工序,以及将粉碎工序后的原料成形,在氧气氛中以  $1250 \sim 1450^\circ\text{C}$  进行烧结的工序。

[0195] 以下,分别说明调整比表面积的制造方法(1)以及调整粒度分布的中值粒径的制造方法(2)。

[0196] (1) 调整粉体的比表面积的制造方法

[0197] 该方法中,在原料粉体中使用含有下述(a)~(c)的各粉体的混合粉体。

[0198] (a) 氧化铟粉的比表面积: $6 \sim 10\text{m}^2/\text{g}$

[0199] (b) 氧化镓粉的比表面积: $5 \sim 10\text{m}^2/\text{g}$

[0200] (c) 氧化锌粉的比表面积: $2 \sim 4\text{m}^2/\text{g}$

[0201] 另外,如后所述,除了(a)~(c)成分之外,也可以添加第 4 成分。此时,优选上述 3 种的合计占原料总体的 90 重量%以上。

[0202] 另外,将作为原料的混合粉体的比表面积调为  $5 \sim 8\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0203] 通过使各氧化物的比表面积在上述范围内,可以提高混合粉碎的效率。

[0204] 在此,各粉体的比表面积是经 BET 法测得的值。另外,比表面积可以通过利用干式粉碎法、湿式粉碎法等将粉体粉碎来调整。

[0205] 本发明中,氧化铟与氧化镓的比表面积优选大致相等。这样,可以更高效地进行粉碎混合。另外,各原料粉间的比表面积之差优选为  $3\text{m}^2/\text{g}$  以下。比表面积之差如果较大,则有时会出现不能进行有效的粉碎混合,在烧结体中残留氧化镓粉体的情况。

[0206] 可以根据用途来适当调整氧化铟与氧化镓的配比。为了减小靶材的体积电阻,得到稳定的溅射,氧化铟与氧化镓的配比(摩尔比)优选为两者相同,或者以氧化铟多于氧化

镓的方式进行混合。氧化镓的摩尔比大于氧化铟的摩尔比时,由于过剩的氧化镓晶体粒子存在于靶材中,因此有时会成为异常发电的原因。

[0207] 氧化锌的掺入量优选为与氧化铟、氧化镓的配比(摩尔比)的合计量相同,或者少于该合计量。

[0208] 具体地讲,优选为以氧化铟:氧化镓:氧化锌(重量比)大致为45:30:25(In:Ga:Zn=1:1:1、摩尔比)或50:35:15(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZnO=1:1:1、摩尔比)的方式进行称量。

[0209] 利用湿式介质搅拌磨机将上述原料粉体混合、粉碎,可以使粉体的比表面积较原料混合粉的比表面积增加1.0~3.0m<sup>2</sup>/g。通过这样的调整,可以完全不需要预烧工序,就可以得到高密度的IGZO溅射靶用烧结体。

[0210] 粉碎后的比表面积的增加如果不到1.0m<sup>2</sup>/g,则烧结工序后的烧结体的密度没有提高,另一方面,如果超过3.0m<sup>2</sup>/g,则粉碎时来自粉碎器机等的杂质的混入量增加。粉碎后的比表面积的增加量优选为1.5~2.5m<sup>2</sup>/g。

[0211] 另外,粉碎处理前的原料混合粉体的比表面积是指,以混合了各氧化物粉的状态测得的比表面积。

[0212] 湿式介质搅拌磨机可以使用市售的装置,例如珠磨机、球磨机、辊磨机、游星式磨机、喷射式磨机等。

[0213] 例如,使用珠磨机时,粉碎介质(珠)优选为氧化锆、氧化铝、二氧化钛、氮化硅、不锈钢、富铝红柱石、玻璃珠、SiC等,其粒径优选为0.1~2mm左右。

[0214] 使粉体的比表面积较原料粉体的比表面积增加1.0~3.0m<sup>2</sup>/g的过程中,适当调整处理时间、珠的种类、粒径等即可。这些条件需要根据使用的装置来进行调整。

[0215] 用喷雾式干燥机等将上述的粉碎工序后的原料干燥之后,进行成形。成形可以采用公知的方法,例如加压成形、冷却水压加压。

[0216] 接着,将所得的成形物烧结,得到烧结体。

[0217] 将烧结温度控制到1250~1450℃,优选为1350℃~1450℃,通过流通氧,或加压氧而在氧气氛中进行烧结。如果不到1250℃,则烧结体的密度不能提高,另外,如果超过1450℃,则有时会出现锌散发、烧结体的组成发生变化,或者由于散发而在烧结体中产生空隙。烧结时间为2~72小时,优选为20~48小时。

[0218] 在氧气氛下进行烧结,可以抑制锌的散发,可以得到没有空隙的烧结体。这样,可以使烧结体的密度为6.0g/cm<sup>3</sup>以上。

[0219] 另外,可以完全不需要还原工序,就得到烧结体的体积电阻不到5mΩcm的烧结体。体积电阻为5mΩcm以上时,有时会在溅射中诱发异常放电,或产生异物(粒瘤)。

[0220] (2) 调整粉体的中值粒径的制造方法

[0221] 该方法中,原料粉体中使用含有下述(a')~(c')的各粉体的混合粉体。

[0222] (a') 氧化铟粉的粒度分布的中值粒径:1~2μm

[0223] (b') 氧化镓粉的粒度分布的中值粒径:1~2μm

[0224] (c') 氧化锌粉的粒度分布的中值粒径:0.8~1.6μm

[0225] 另外,除了(a)~(c)成分之外,也可以添加第4成分。此时,上述3种的合计优选占原料总体的90重量%以上。

- [0226] 另外,将作为原料的混合粉体的粒度分布的中值粒径调为  $1.0 \sim 1.9 \mu\text{m}$ 。
- [0227] 通过使各氧化物的比表面积在上述范围,混合粉碎的效率得到提高。
- [0228] 在此,各粉体的粒度分布的中值粒径是使用粒度分布计测得的值。另外,中值粒径可以在施加干式粉碎、湿式粉碎后进行分级来调整。
- [0229] 优选使用氧化镧与氧化镓的中值粒径大致相等的粉末。这样,可以更有效地进行粉碎混合。另外,各原料粉间的中值粒径之差优选为  $1 \mu\text{m}$  以下,中值粒径之差如果较大,则有时会出现不能进行有效的粉碎混合,在烧结体中残留氧化镓粒子的情况。
- [0230] 氧化镧与氧化镓的配比以及粉碎工序与上述 (1) 的情况相同。
- [0231] 通过粉碎工序,将粉碎后的中值粒径调为  $0.6 \sim 1 \mu\text{m}$ 。另外,粉碎前后原料的中值粒径的变化量优选为  $0.1 \mu\text{m}$  以上。通过使用这样调整后的原料粉,可以完全不需要预烧工序,就可以得到高密度的 IGZO 溅射靶用烧结体。如果粉碎后的中值粒径超过  $1 \mu\text{m}$ ,则烧结体的密度不会提高,另一方面,如果不到  $0.6 \mu\text{m}$ ,则粉碎时来自粉碎器机等的杂质的混入量增加。
- [0232] 另外,粉碎后的中值粒径是指混合粉体整体的中值粒径。
- [0233] 对粉碎后的原料进行成形、烧结,制造烧结体,这些与上述 (1) 同样实施即可。
- [0234] 对由上述 (1) 或 (2) 制得的烧结体施以与上述第 1 发明相同的研磨、清洗等,形成溅射靶。
- [0235] 通过使用搭接后的溅射靶进行溅射,可以形成以 In、Ga 及 Zn 的氧化物为主要成分的氧化物半导体膜。本发明的制造方法不仅可以提高溅射靶的生产性,而且还可以使所得的溅射靶的密度提高到  $6.0\text{g}/\text{cm}^3$  以上。由此,可以得到粒瘤、微粒的发生少、且膜特性优良的氧化物半导体膜。另外,溅射靶的密度的上限也受组成的影响,为  $6.8\text{g}/\text{cm}^3$  左右。
- [0236] 另外,本发明中,为了进一步降低溅射靶的体积电阻值,也可以例如使烧结体中含有  $200 \sim 5000\text{ppm}$  (原子比) 的正四价的金属元素。具体地讲,除了上述的氧化镧、氧化镓及氧化锌之外,也可以掺入  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$  等。
- [0237] 这样,本发明的制造方法中,只要是以氧化镧、氧化镓及氧化锌为主要成分,也可以在原料粉体中添加改善溅射靶的特性的其他成分。例如可以添加正三价的镧系元素等。
- [0238] 另外,所得的氧化物半导体膜为非晶质,即使添加正四价的金属元素,也不会出现载流子产生的效应(掺杂效应),显示稳定的半导体特性。
- [0239] [ 实施例 ]
- [0240] 通过实施例与比较例进行对比来说明本发明。另外,本实施例仅显示了优选的示例,本发明不限于这些示例。因此,本发明包括以技术思路为基础的变形或其他的实施例。
- [0241] [ 第 1 发明 ]
- [0242] 将实施例及比较例中制得的溅射靶的特性的测定方法显示如下。
- [0243] (1) 密度
- [0244] 根据被切成一定大小的靶材的重量及外形尺寸来计算。
- [0245] (2) 靶材的体积电阻
- [0246] 使用电阻率计(三菱油化制、ロレスタ)通过四探针法进行测定。
- [0247] (3) 靶材中存在的氧化物的结构
- [0248] 通过分析经 X 射线衍射而得的图来鉴定氧化物的结构。

[0249] (4) 原料粉末的比表面积

[0250] 通过 BET 法测定。

[0251] (5) 原料粉末的中值粒径

[0252] 利用粒度分布测定装置测定。

[0253] (6) 平均抗弯强度

[0254] 通过三点弯曲试验求得。

[0255] (7) 溅射靶的威布尔 (Weibull) 系数

[0256] 通过中位秩 (median rank) 法, 求出相对于弯曲强度的累计破坏概率、基于单一模型的威布尔图, 求出表示破坏概率的离散的威布尔系数 (m 值)。另外, 威布尔系数是通过求出线形回归直线而得到 m 值。

[0257] 实施例 1

[0258] 以重量比计为  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} = 45 : 30 : 25$  的方式, 称量比表面积为  $6\text{m}^2/\text{g}$  且纯度为 99.99% 的氧化铟粉末、比表面积为  $6\text{m}^2/\text{g}$  且纯度为 99.99% 的氧化镓粉末及比表面积为  $3\text{m}^2/\text{g}$  且纯度为 99.99% 的氧化锌粉末, 使用湿式介质搅拌磨机进行混合粉碎。另外, 湿式介质搅拌磨机的介质中使用  $1\text{mm}\Phi$  的氧化锆珠。

[0259] 而后, 使各原料的混合粉碎后的比表面积较粉碎前的比表面积增加  $2\text{m}^2/\text{g}$  之后, 用喷雾式干燥机使之干燥。将所得的混合粉末填充到模具中用冷压机进行加压成形制成成形体。

[0260] 一边流通氧气, 一边于氧气气氛中  $1400^\circ\text{C}$  的高温下将所得的成形体烧结 4 小时。这样, 不进行预烧工序就可以得到烧结体密度为  $6.06\text{g}/\text{cm}^3$  的 IGZO 溅射靶用烧结体 (溅射靶)。经 X 射线衍射确认, 在烧结体中存在  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ 、 $\text{InGaZnO}_4$  的晶体。将 X 射线衍射图示于图 1。

[0261] 另外, 该烧结体的体积电阻为  $4.2\text{m}\Omega\text{cm}$ 。

[0262] 通过 ICP 分析, 对该烧结体测定杂质, 结果为 Fe、Al、Si、Ni 及 Cu 的含量均不到 10ppm。

[0263] 实施例 2

[0264] 以重量比计大致为  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} = 55 : 25 : 20$  的方式称量中值粒径为  $1.5\mu\text{m}$  氧化铟粉末、中值粒径为  $2.0\mu\text{m}$  氧化镓粉末及中值粒径为  $1.0\mu\text{m}$  的氧化锌粉末, 使用湿式介质搅拌磨机进行混合粉碎。另外, 湿式介质搅拌磨机的介质中使用  $1\text{mm}\Phi$  的氧化锆珠。

[0265] 之后, 使混合粉碎后的各原料的平均中值粒径为  $0.8\mu\text{m}$  之后, 用喷雾式干燥机使之干燥。将所得的混合粉末填充到模具中用冷压机进行加压成形制成成形体。

[0266] 一边流通氧气, 一边于氧气气氛中  $1400^\circ\text{C}$  的高温下将所得的成形体烧结 4 小时。这样, 不进行预烧工序就可以得到烧结体密度为  $6.14\text{g}/\text{cm}^3$  的 IGZO 溅射靶用烧结体。经 X 射线衍射确认, 在烧结体中存在  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ 、 $\text{InGaZnO}_4$ 、及  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$  的晶体。将 X 射线衍射图示于图 2。

[0267] 另外, 该烧结体的体积电阻为  $3.8\text{m}\Omega\text{cm}$ 。

[0268] 实施例 3

[0269] 以重量比计大致为  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} = 35 : 25 : 40$  的方式称量中值粒径为



1.5  $\mu\text{m}$  的氧化镉粉末、中值粒径为 2.0  $\mu\text{m}$  的氧化镓粉末及中值粒径为 1.0  $\mu\text{m}$  的氧化锌粉末,用湿式介质搅拌磨机进行混合粉碎,另外,湿式介质搅拌磨机的介质中使用 1mm  $\Phi$  的氧化锆珠。

[0270] 之后,使混合粉碎后的各原料的平均中值粒径为 0.8  $\mu\text{m}$  之后,用喷雾式干燥机使之干燥。将所得的混合粉末填充到模具中用冷压机进行加压成形制成成形体。

[0271] 一边流通氧气,一边于氧气气氛中 1400 $^{\circ}\text{C}$  的高温下将所得的成形体烧结 4 小时。这样,不进行预烧工序就可以得到烧结体密度为 6.02g/cm<sup>3</sup> 的 IGZO 溅射靶用烧结体。经 X 射线衍射确认,在烧结体中存在  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  及  $\text{InGaZnO}_4$  的晶体。将 X 射线衍射图示于图 3。

[0272] 另外,该烧结体的体积电阻为 4.9m  $\Omega\text{cm}$ 。

[0273] 比较例 1

[0274] 以重量比计为大致  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} = 34 : 46 : 20$  的方式称量中值粒径为 1.5  $\mu\text{m}$  的氧化镉粉末、中值粒径为 2.0  $\mu\text{m}$  的氧化镓粉末及中值粒径为 1.0  $\mu\text{m}$  的氧化锌粉末,使用湿式介质搅拌磨机进行混合粉碎。另外,湿式介质搅拌磨机的介质中使用 1mm  $\Phi$  的氧化锆珠。

[0275] 之后,使混合粉碎后的各原料的平均中值粒径为 0.8  $\mu\text{m}$  之后,用喷雾式干燥机使之干燥。将所得的混合粉末填充到模具中用冷压机进行加压成形制成成形体。

[0276] 一边流通氧气,一边于氧气气氛中 1200 $^{\circ}\text{C}$  的温度下将所得的成形体烧结 4 小时。这样,不进行预烧工序就可以得到烧结体密度为 5.85g/cm<sup>3</sup> 的 IGZO 溅射靶用烧结体。经 X 射线衍射确认,在烧结体中存在  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  的晶体,但没有生成  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ 。将 X 射线衍射图示于图 4。该烧结体的体积电阻为 450m  $\Omega\text{cm}$ 。

[0277] 实施例 4 及 5

[0278] 接着,将实施例 1 制得的 IGZO 溅射靶用烧结体精密研磨(实施例 4:用抛光剂精密研磨、实施例 5:向长边方向平面研削),制造溅射靶。对制造的溅射靶的组织,观察扫描型电子显微镜(SEM)的二次电子像,来进行靶材表面的分析。结果,实施例 4 及实施例 5 的靶材中的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  晶体的平均粒径均为 4.4  $\mu\text{m}$ 。另外,利用表面粗糙度计测定表面粗糙度,结果,实施例 4 的靶材的表面粗糙度  $R_a$  为 0.5  $\mu\text{m}$ ,实施例 5 的靶材的表面粗糙度  $R_a$  为 1.8  $\mu\text{m}$ 。

[0279] 比较例 2

[0280] 将比较例 1 制得的 IGZO 溅射靶用烧结体精密研磨(向长边方向平面研削),制造溅射靶。对制得的溅射靶的组织观察扫描型电子显微镜(SEM)的二次电子像,来进行靶材表面的分析。结果,靶材中的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  晶体的平均粒径为 14  $\mu\text{m}$ 。另外,利用表面粗糙度计测定靶材的表面粗糙度,结果,表面粗糙度  $R_a$  为 3.5  $\mu\text{m}$ 。

[0281] 接着,对实施例 4,5 及比较例 2 的溅射靶分别评价威布尔系数及平均抗弯强度。将结果示于表 1。

[0282] 【表 1】

	磨削条件	表面粗糙度 Ra [ $\mu\text{m}$ ]	威布尔系数 [-]	平均抗弯强度 [MPa]	
[0283]	实施例 4	抛光剂	0.5	10.4	58
	实施例 5	向长边方向平面研削	1.8	10.2	54
	比较例 2	向长边方向平面研削	3.5	9.1	46

[0284] 威布尔系数的值越大,意味着非破坏应力的最大值中的离散越小。由表 1 可以确认,本发明的溅射靶是离散小、稳定的材料。

[0285] 另外,平面研削后的表面粗糙度通常与晶体粒径相对应。粒径不均时,Ra 越大,与此相应抗弯强度降低。

[0286] 由表 1 可以确认,本发明的溅射靶的晶体粒径微细且表面粗糙度小,因此有优良的品质。

[0287] 实施例 6

[0288] 将实施例 4 的靶材 (4 英寸  $\phi$ 、厚度 5mm) 搭接至底板后,安装于 DC 溅射成膜装置。在 0.3Pa 的 Ar 气氛下,以 100W 进行 100 小时连续溅射,计测表面出现的粒瘤。结果,确认在表面没有发生粒瘤。

[0289] 比较例 3

[0290] 将比较例 2 的靶材 (4 英寸  $\phi$ 、厚度 5mm) 搭接至底板后,安装于 DC 溅射成膜装置。在 0.3Pa 的 Ar 气氛下,以 100W 进行 100 小时连续溅射,计测表面出现的粒瘤。结果,确认靶材表面的大致一半出现粒瘤。

[0291] 实施例 7

[0292] 除了向起始原料中添加氧化锡、氧化锆、氧化锗、氧化铈、氧化铟、氧化钽、氧化钼或氧化钨 (正四价以上的金属元素氧化物) 之外,与实施例 1 同样操作,制造烧结体,测定烧结体的体积电阻。将正四价以上的金属元素的添加量与烧结体的体积电阻的关系示于图 5。另外,作为正四价以上的金属元素使用锡,以 [锡元素 / 全部金属元素 : 原子比] = 0.001 的方式添加锡,将所得 IGZO 溅射靶用烧结体的 X 射线衍射图示于图 6。

[0293] 由图 5 可知,通过添加正四价以上的金属元素,体积电阻有所降低。

[0294] [第 2 发明]

[0295] 实施例 8

[0296] 作为原料粉,以重量比计 45 : 30 : 25 的方式来称量比表面积为  $6\text{m}^2/\text{g}$  的氧化镉粉、比表面积为  $6\text{m}^2/\text{g}$  的氧化镓粉和比表面积为  $3\text{m}^2/\text{g}$  的氧化锌粉,再以 Sn 元素相对于全部金属元素的含有率 [Sn / (In+Ga+Zn+Sn) : 重量比] 为 600ppm 的方式,来称量作为正四价的金属元素的  $\text{SnO}_2$ 。

[0297] 用湿式介质搅拌磨机将原料的混合粉混合粉碎。介质中使用  $1\text{mm}\phi$  的氧化锆珠。使粉碎后的比表面积较原料混合粉的比表面积增加  $2\text{m}^2/\text{g}$  后,用喷雾式干燥机使之干燥。

[0298] 将粉碎后的混合粉填充到模具中,用冷压机进行加压成形。一边使之流通氧一边在氧气气氛中  $1550^\circ\text{C}$  下烧结 8 小时。这样,不进行预烧工序就可以得到烧结体密度  $6.12\text{g}/\text{cm}^3$  的 IGZO 溅射靶用烧结体。

[0299] 另外,通过切成一定大小的烧结体的重量与外形尺寸来计算烧结体的密度。

[0300] 通过 X 射线衍射来分析该烧结体。图 7 是烧结体的 X 射线衍射图。由该图可以确

认, 烧结体中存在  $\text{InGaZnO}_4$  的晶体。另外, 由于没有观察到除  $\text{InGaZnO}_4$  之外的金属氧化物的峰, 因此可以确认得到了以  $\text{InGaZnO}_4$  为主要成分的烧结体。

[0301] 使用电阻率计 (三菱油化制、ロレスタ), 利用四探针法来测定该烧结体的体积电阻, 结果为  $0.95 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ 。

[0302] 比较例 4

[0303] 除了没有添加含有正四价以上的金属元素的金属氧化物 (氧化锡) 之外, 与实施例 8 同样操作, 得到烧结体。

[0304] 结果, 该烧结体的密度为  $5.98 \text{ g/cm}^3$ 。另外, 由基于 X 射线衍射的分析结果, 即存在  $\text{InGaZnO}_4$  的晶体、没有观察到除  $\text{InGaZnO}_4$  以外的金属氧化物的峰, 可以确认得到了以  $\text{InGaZnO}_4$  为主要成分的烧结体。

[0305] 该烧结体的体积电阻为  $0.018 \Omega \text{ cm}$ 。

[0306] 图 8 是显示锡元素的添加量与烧结体的体积电阻之间的关系图。对于除了将氧化锡粉的添加量调为 500ppm、800ppm、1000ppm 之外与实施例 8 同样操作而制得的烧结体以及比较例 4 (锡元素的添加量为 0ppm), 图示其体积电阻。由图 8 可知, 通过添加作为正四价的金属元素的锡元素, 可以降低烧结体的体积电阻。

[0307] 实施例 9-15

[0308] 除了以规定量使用表 2 所示的氧化物代替氧化锡来作为含有正四价以上的金属元素的金属氧化物之外, 与实施例 8 同样操作, 制造烧结体。将烧结体的体积电阻值示于表 2。

[0309] 【表 2】

[0310]

	金属氧化物	添加量 (重量 ppm)	体积电阻 ( $\Omega \text{ cm}$ )
实施例 9	氧化锆	1010	$0.94 \times 10^3$
实施例 10	氧化锆	1020	$0.89 \times 10^3$
实施例 11	氧化铈	2000	$0.92 \times 10^3$
实施例 12	氧化铈	5000	$0.95 \times 10^3$
实施例 13	氧化钽	10000	$0.96 \times 10^3$
实施例 14	氧化钽	1500	$0.92 \times 10^3$
实施例 15	氧化钨	1020	$0.91 \times 10^3$

[0311] 图 9 是针对实施例 9-15 的结果, 显示正四价以上的金属元素的添加量与烧结体的体积电阻之间的关系图。由图 9 可知, 通过添加正四价以上的金属元素, 可以降低烧结体的体积电阻。

[0312] [第 3 发明]

[0313] 实施例 16

[0314] 使用、称量下述的氧化物粉,来作为原料的混合粉体。另外,用 BET 法测定比表面积。

[0315] (a) 氧化钬粉 :45 重量%、比表面积  $6\text{m}^2/\text{g}$

[0316] (b) 氧化镓粉 :30 重量%、比表面积  $6\text{m}^2/\text{g}$

[0317] (c) 氧化锌粉 :25 重量%、比表面积  $3\text{m}^2/\text{g}$

[0318] 由 (a) ~ (c) 构成的混合粉体整体的比表面积为  $5.3\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0319] 使用湿式介质搅拌磨机将上述混合粉体混合粉碎。使用  $1\text{mm}\phi$  的氧化锆珠作为粉碎介质。粉碎处理中,确认混合粉体的比表面积的同时,使比表面积较原料混合粉的比表面积增加  $2\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0320] 粉碎后,将用喷雾式干燥机使之干燥而得的混合粉填充到模具 ( $150\text{mm}\phi$   $20\text{mm}$  厚) 中,用冷压机进行加压成形。

[0321] 成形后,一边使氧流通,一边于氧气氛中  $1400^\circ\text{C}$  下烧结 40 小时,制造烧结体。

[0322] 通过切成一定大小的烧结体的重量和外形尺寸来计算制得的烧结体的密度,结果为  $6.15\text{g}/\text{cm}^3$ 。这样,不进行预烧工序,就可以得到烧结体的密度高的 IGZO 溅射靶用烧结体。

[0323] 另外,分析基于 X 射线衍射而得的图,结果确认烧结体中存在  $\text{InGaZnO}_4$ 、及  $\text{Ga}_2\text{ZnO}_4$  的晶体。

[0324] 另外,使用电阻率计 (三菱油化制、コレスタ) 利用四探针法测定该烧结体的体积电阻,结果为  $4.2\text{m}\Omega\text{cm}$ 。

[0325] 实施例 17

[0326] 使用、称量以下的氧化物粉作为原料的混合粉体。另外,利用粒度分布计测定中值粒径。

[0327] (a') 氧化钬粉 :50 重量%、中值粒径  $1.5\mu\text{m}$

[0328] (b') 氧化镓粉 :35 重量%、中值粒径  $2.0\mu\text{m}$

[0329] (c') 氧化锌粉 :15 重量%、中值粒径  $1.0\mu\text{m}$

[0330] 由 (a') ~ (c') 构成的混合粉体的平均中值粒径为  $1.6\mu\text{m}$ 。

[0331] 将上述混合粉体与实施例 16 同样,使用湿式介质搅拌磨机混合粉碎。粉碎处理中,确认混合粉体的中值粒径的同时,使中值粒径成为  $0.9\mu\text{m}$ 。

[0332] 之后,与实施例 16 同样操作,将混合粉体成形,制造烧结体,进行评价。

[0333] 结果为,烧结体的密度为  $6.05\text{g}/\text{cm}^3$ ,不进行预烧工序,就可以得到烧结体的密度高的 IGZO 溅射靶用烧结体。

[0334] 另外,确认,在烧结体中存在  $\text{InGaZnO}_4$ 、 $\text{Ga}_2\text{ZnO}_4$  的晶体。

[0335] 另外,烧结体的体积电阻为  $3.8\text{m}\Omega\text{cm}$ 。

[0336] 比较例 5

[0337] 使用、称量下述氧化物粉,作为原料的混合粉体。

[0338] (a) 氧化钬粉 :45 重量%、比表面积  $9\text{m}^2/\text{g}$

[0339] (b) 氧化镓粉 :30 重量%、比表面积  $4\text{m}^2/\text{g}$

[0340] (c) 氧化锌粉 :25 重量%、比表面积  $3\text{m}^2/\text{g}$

[0341] 由 (a) ~ (c) 构成的混合粉体整体的比表面积为  $6\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0342] 将上述的混合粉体与实施例 16 同样用湿式介质搅拌磨机混合粉碎。粉碎处理中,

确认混合粉体的比表面积的同时,使比表面积较原料混合粉的比表面积增加  $1.4\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0343] 之后,除了烧结条件为大气中  $1400^\circ\text{C}$  下 40 小时之外,与实施例 16 同样操作,将混合粉体成形,制造烧结体,进行评价。

[0344] 结果,烧结体的密度为  $5.76\text{g}/\text{cm}^3$ ,只能得到低密度的烧结体。

[0345] 另外,由于没有还原工序,烧结体的体积电阻为  $140\text{m}\Omega\text{cm}$ 。

[0346] 另外,烧结体中存在被认为是氧化镓的晶体。

[0347] 比较例 6

[0348] 使用、称量下述氧化物粉作为原料的混合粉体。

[0349] (a') 氧化钨粉 :50 重量%、中值粒径  $2.5\mu\text{m}$

[0350] (b') 氧化镓粉 :35 重量%、中值粒径  $2.5\mu\text{m}$

[0351] (c') 氧化锌粉 :15 重量%、中值粒径  $2.0\mu\text{m}$

[0352] 由 (a') ~ (c') 构成的混合粉体的平均中值粒径为  $2.4\mu\text{m}$ 。

[0353] 将上述混合粉体与实施例 16 同样,使用湿式介质搅拌磨机混合粉碎。粉碎处理中,确认混合粉体的中值粒径的同时,使中值粒径成为  $2.1\mu\text{m}$ 。

[0354] 之后,除了烧结条件为大气中  $1400^\circ\text{C}$  下 40 小时之外,与实施例 16 同样操作,将混合粉体成形,制造烧结体,并进行评价。

[0355] 结果,烧结体的密度为  $5.85\text{g}/\text{cm}^3$ ,只能得到低密度的烧结体。

[0356] 另外,由于没有还原工序,烧结体的体积电阻为  $160\text{m}\Omega\text{cm}$ 。

[0357] 另外,烧结体中存在被认为是氧化镓的晶体。

[0358] 比较例 7

[0359] 比较例 5 中,实施了预烧工序。具体地讲,与比较例 5 同样将混合粉体在  $1200^\circ\text{C}$  小预烧了 10 小时。预烧粉的比表面积为  $2\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0360] 将该预烧粉用湿式介质搅拌磨机粉碎,使比表面积较预烧粉的比表面积增加  $2\text{m}^2/\text{g}$ 。之后,与实施例 16 同样操作,进行干燥、加压成形。之后,在氧气氛中于  $1450^\circ\text{C}$  下烧结 4 小时,制造烧结体。

[0361] 该烧结体的密度为  $5.83\text{g}/\text{cm}^3$ 。虽然与比较例 5 相比密度有所提高,但劣于不实施预烧工序的实施例 16、17 的结果。另外,由于包括预烧工序,因此损坏了烧结体的生产性。

[0362] 将该烧结体在氮气流下于  $500^\circ\text{C}$  进行 5 小时的还原处理。结果,烧结体的体积电阻为  $23\text{m}\Omega\text{cm}$ 。

[0363] 比较例 8

[0364] 与比较例 6 同样,将混合粉体在  $1200^\circ\text{C}$  下预烧 10 小时。预烧粉的比表面积为  $2\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0365] 将该预烧粉用湿式介质搅拌磨机粉碎,使比表面积较预烧粉的比表面积增加  $2\text{m}^2/\text{g}$ 。之后,与实施例 16 同样操作,进行干燥、加压成形。之后,在氧气氛中于  $1450^\circ\text{C}$  下烧结 40 小时,制造烧结体。

[0366] 该烧结体的密度为  $5.94\text{g}/\text{cm}^3$ 。虽然与比较例 6 相比密度有所提高,但是劣于不实施预烧工序的实施例 16、17 的结果。另外,由于包括预烧工序,因此有损于烧结体的生产性。

[0367] 将该烧结体在窒素气流下于  $500^\circ\text{C}$  进行还原处理 5 小时。结果,烧结体的体积电阻

为  $23\text{m}\Omega\text{cm}$ 。

[0368] 产业上利用的可能性

[0369] 本发明的靶材适合作为用于通过溅射法得到液晶显示装置 (LCD) 用透明导电膜、电致发光 (EL) 表示元件用透明导电膜、太阳能电池用透明导电膜等各种用途的透明导电膜、氧化物半导体膜的靶材。例如,可以得到有机 EL 元件的电极、半透过·半反射 LCD 用的透明导电膜、液晶驱动用氧化物半导体膜、有机 EL 元件驱动用氧化物半导体膜。另外,适合作为液晶显示装置、薄膜电致发光显示装置、电泳方式显示装置、粉末移动方式显示装置等的开关元件、驱动电路元件等的氧化物半导体膜的原料。

[0370] 本发明的溅射靶的制造方法由于不需要预烧工序、还原工序,因此是可以提高靶材的生产性的优良的制造方法。

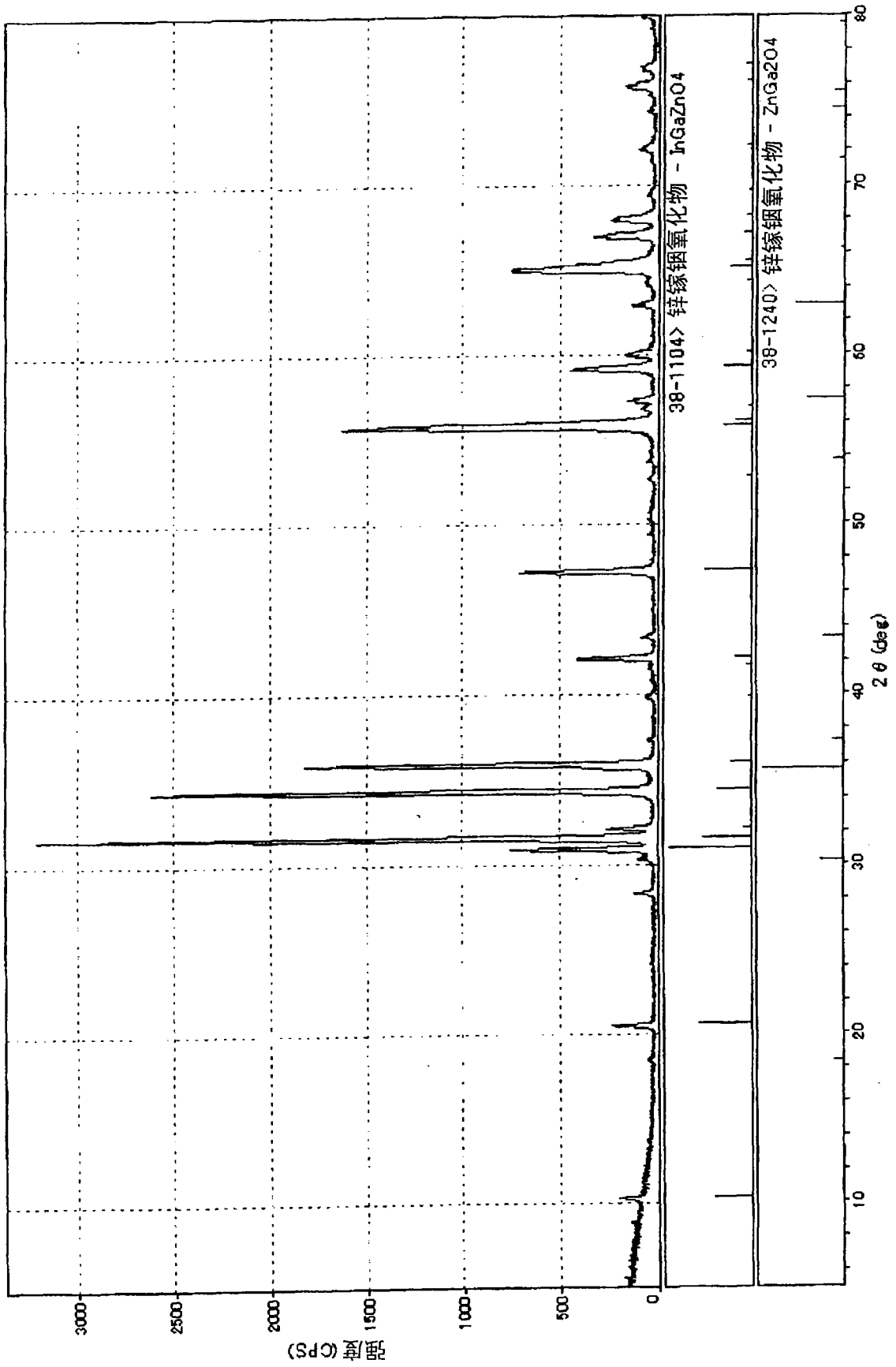


图 1

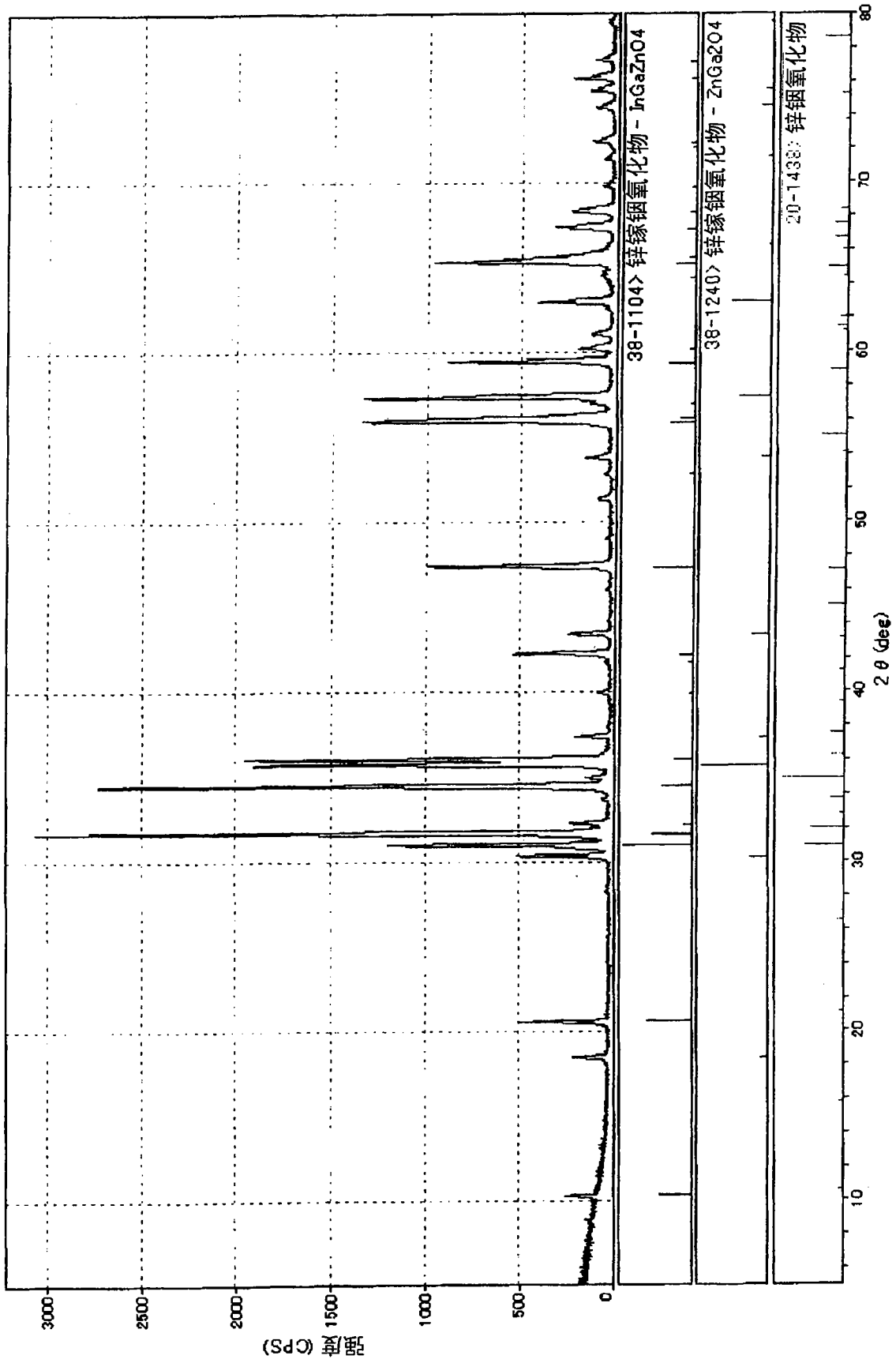


图 2



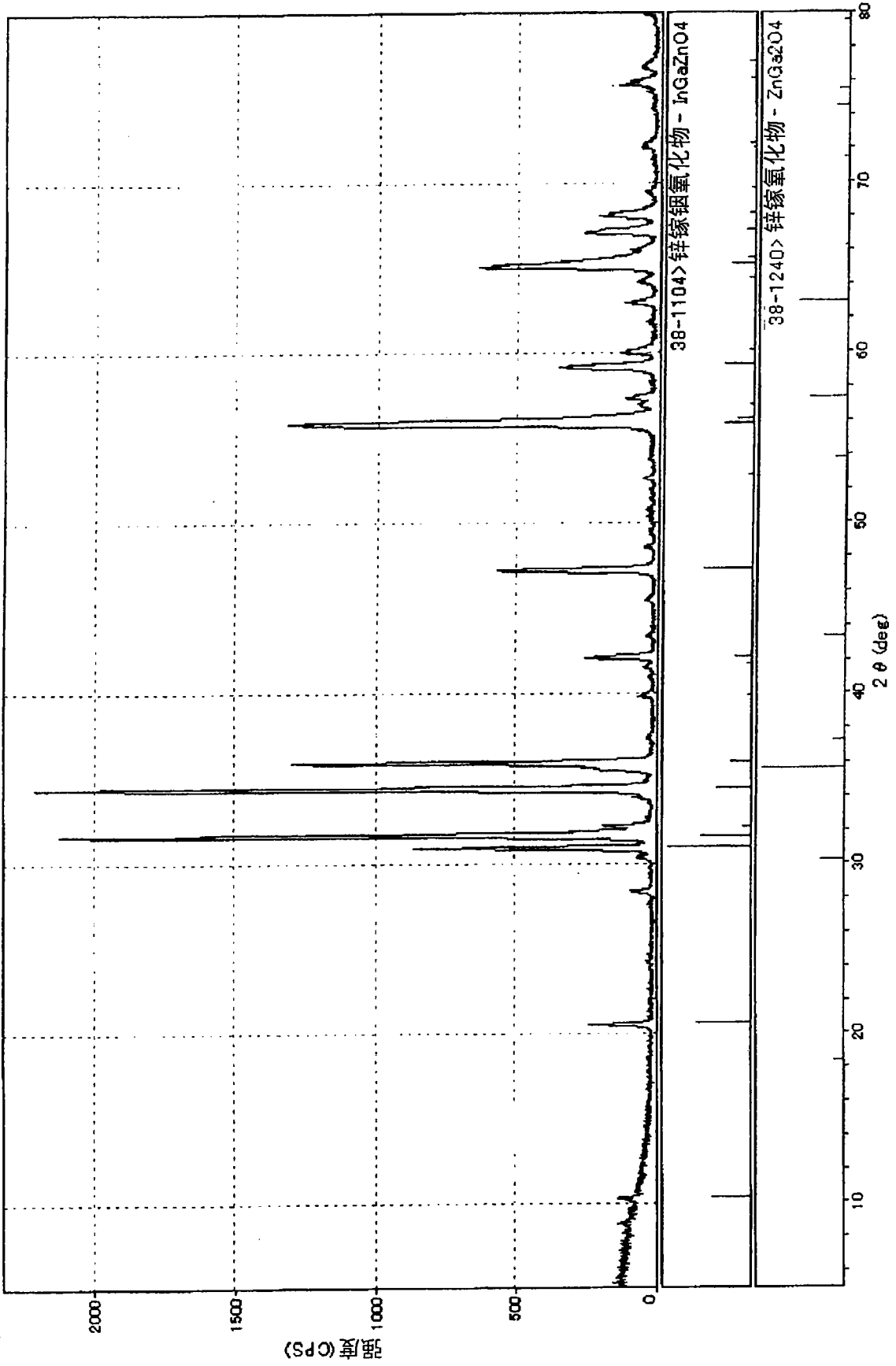


图 3

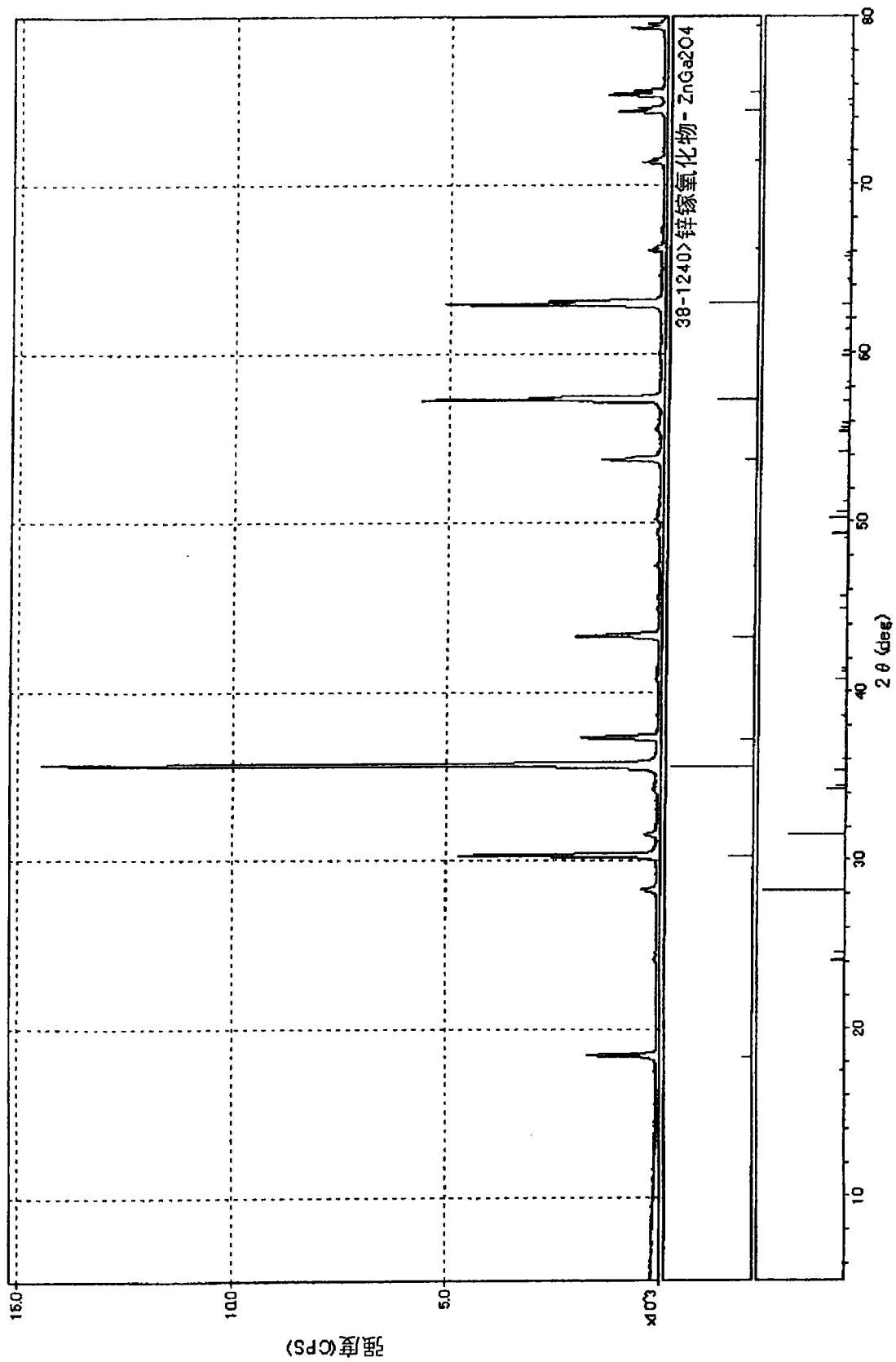


图 4

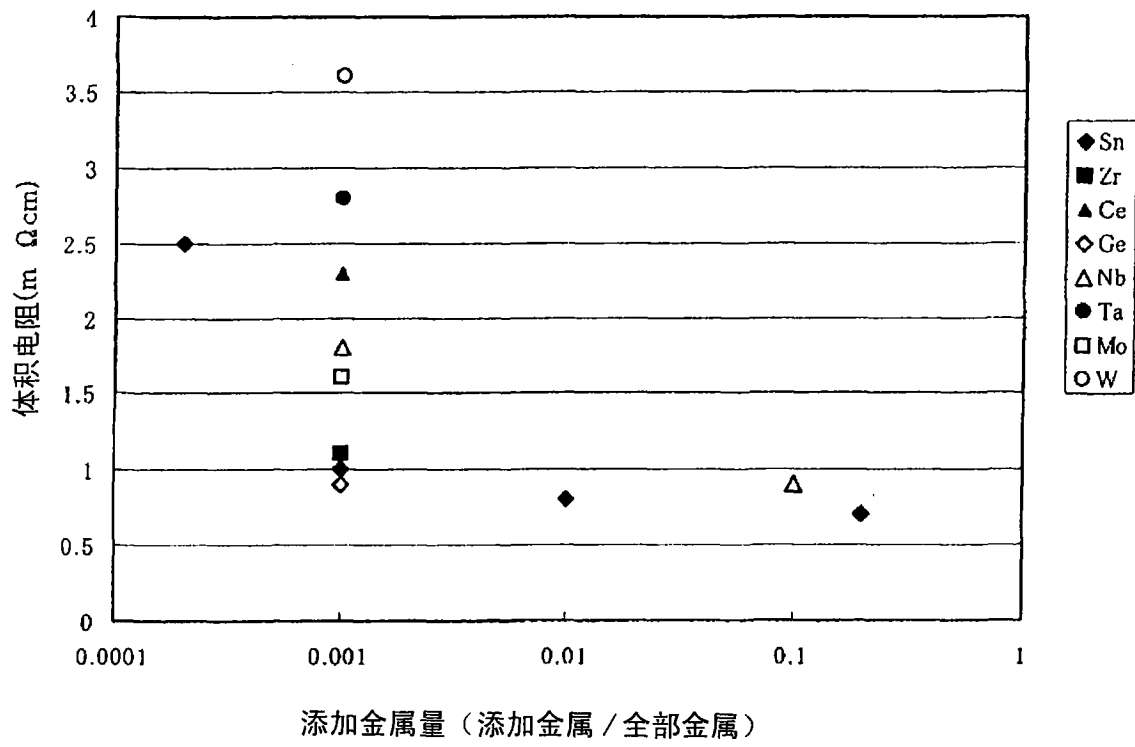


图 5

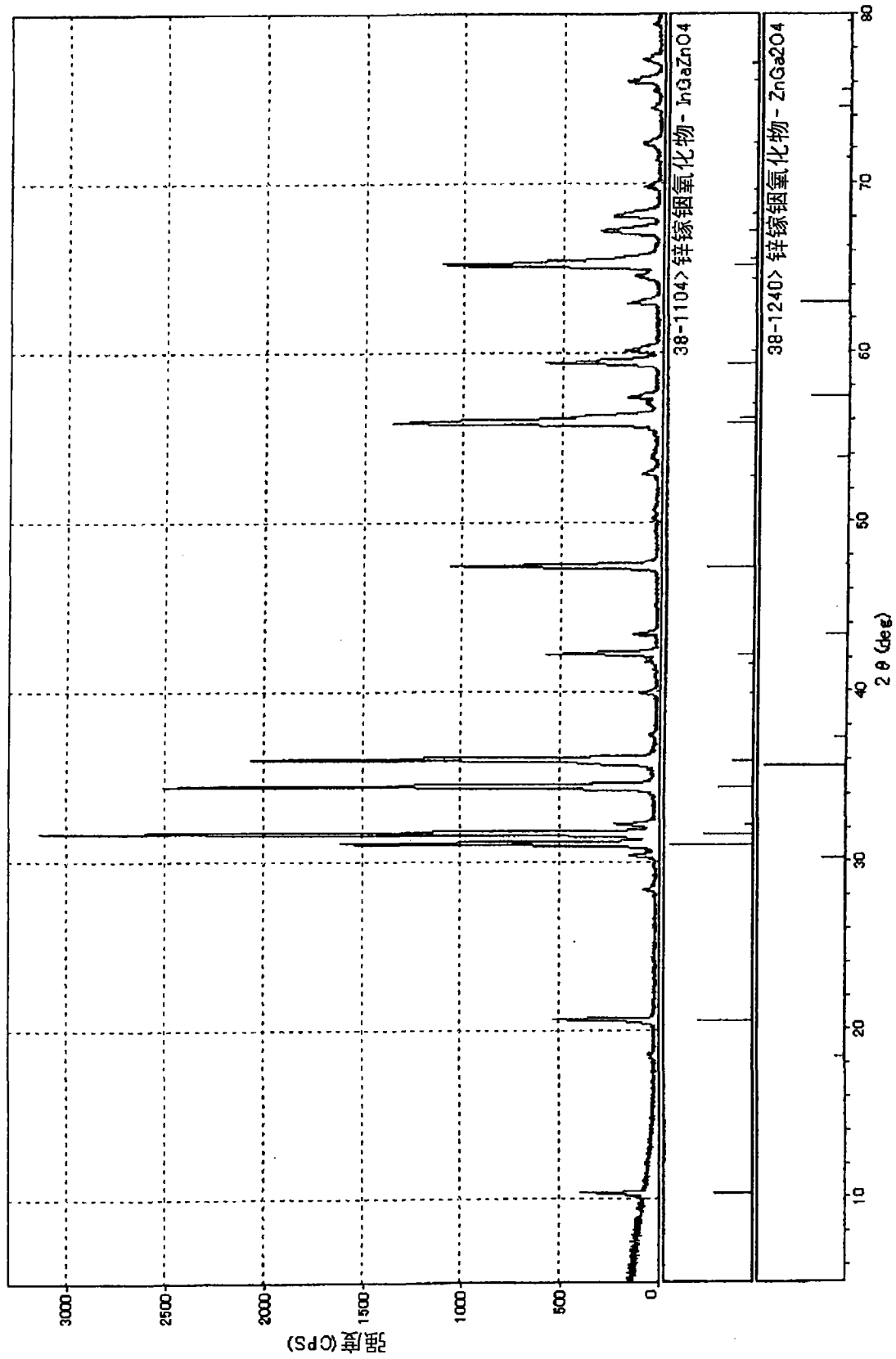


图 6

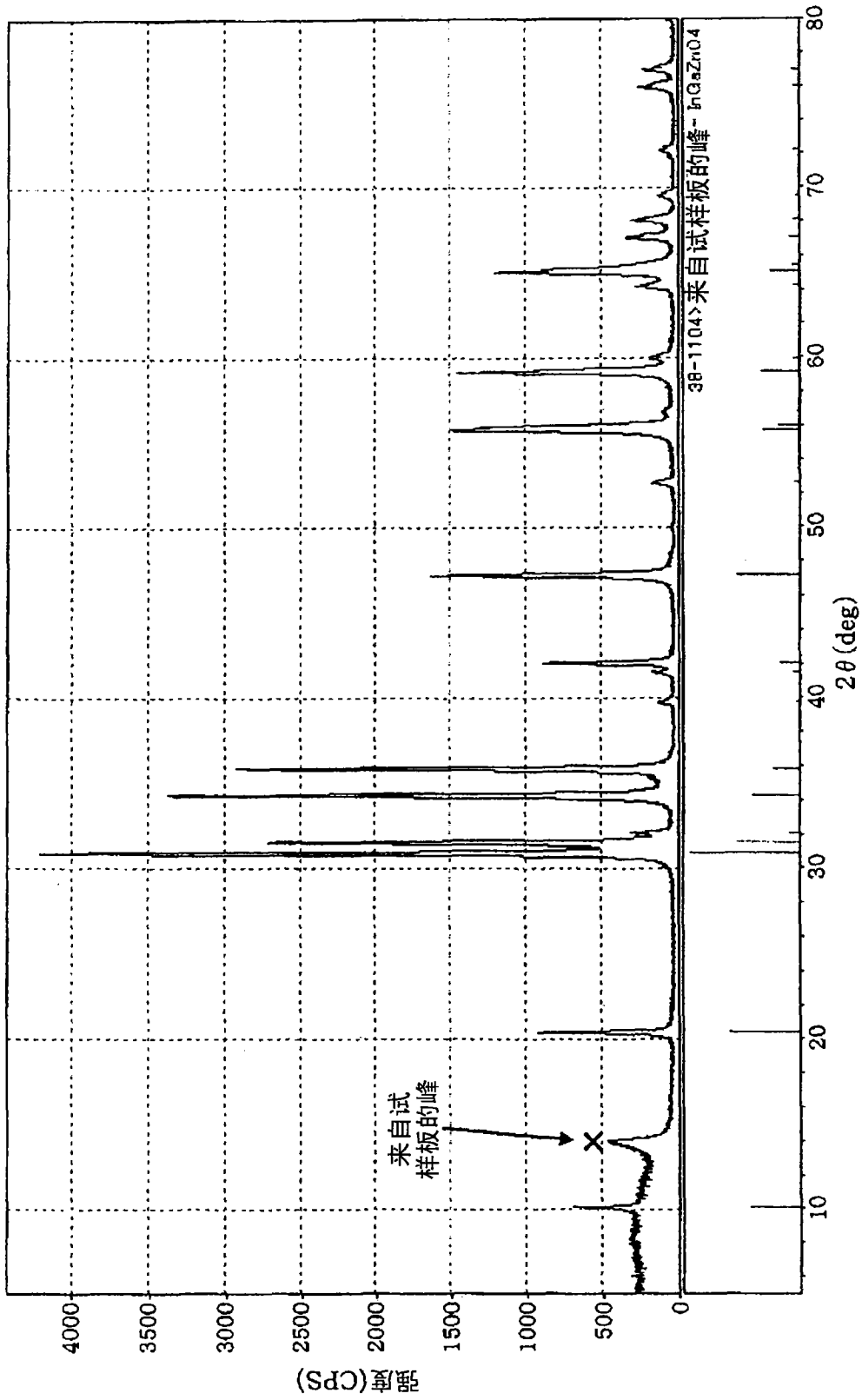


图 7

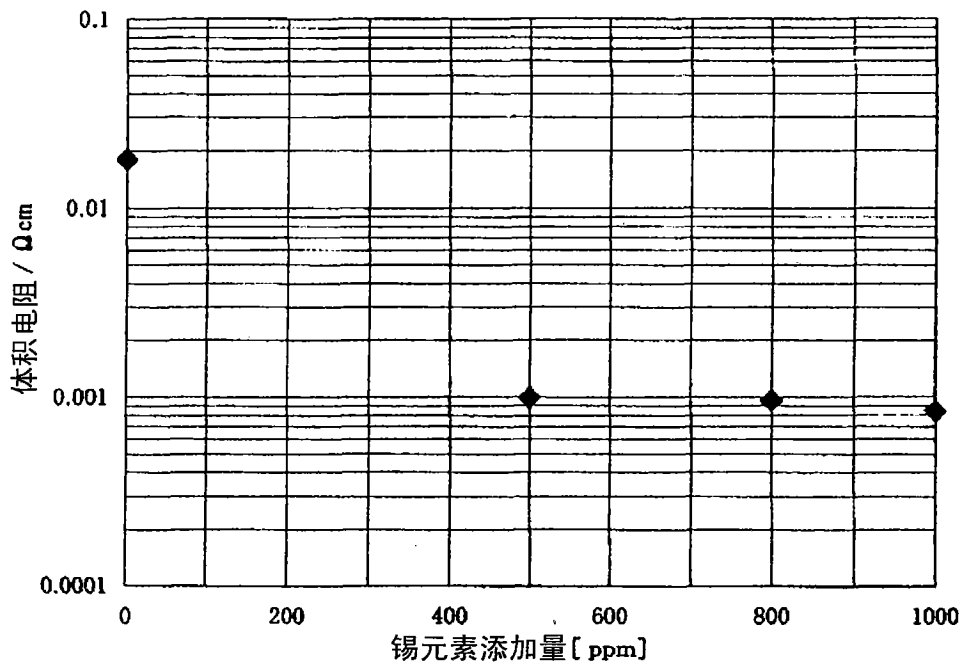


图 8

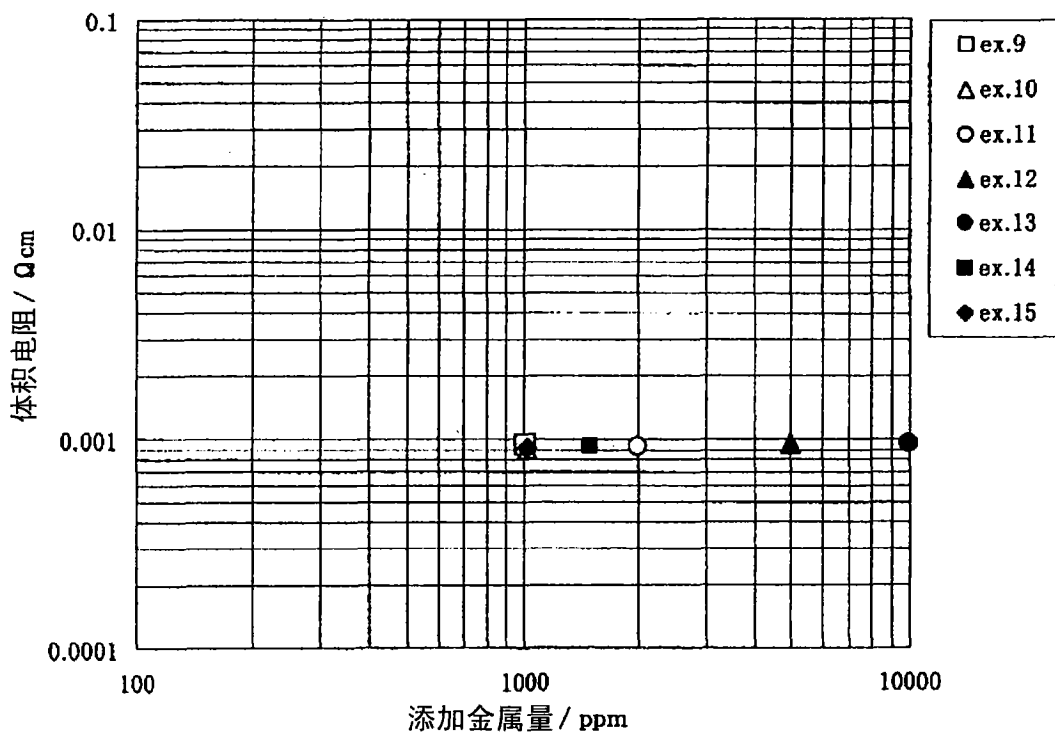


图 9