

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4875135号
(P4875135)

(45) 発行日 平成24年2月15日(2012.2.15)

(24) 登録日 平成23年12月2日(2011.12.2)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 3 C 14/34 (2006.01)	C 2 3 C 14/34 A
C O 4 B 35/00 (2006.01)	C O 4 B 35/00 J
C 2 3 C 14/08 (2006.01)	C 2 3 C 14/08 C
H O 1 L 21/363 (2006.01)	C 2 3 C 14/08 K
H O 1 L 21/28 (2006.01)	H O 1 L 21/363

請求項の数 8 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-262800 (P2009-262800)	(73) 特許権者	000183646
(22) 出願日	平成21年11月18日(2009.11.18)		出光興産株式会社
(65) 公開番号	特開2011-105995 (P2011-105995A)		東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(43) 公開日	平成23年6月2日(2011.6.2)	(74) 代理人	100086759
審査請求日	平成23年8月23日(2011.8.23)		弁理士 渡辺 喜平
早期審査対象出願		(74) 代理人	100112977
			弁理士 田中 有子
		(74) 代理人	100141944
			弁理士 佐藤 猛
		(72) 発明者	矢野 公規
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	糸瀬 将之
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		審査官	吉田 直裕

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 In-Ga-Zn-O系スパッタリングターゲット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

In, Ga及びZnを含み、周囲よりもInの含有量が多い組織と、周囲よりもGa及びZnの含有量が多い組織を備えている酸化物焼結体からなり、

前記酸化物焼結体のIn、Ga及びZnの原子比が下記の式を満たす、スパッタリングターゲット。

$$\begin{aligned}
 0.20 & \text{ In} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Zn}) & 0.65 \\
 0.10 & \text{ Ga} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Zn}) & 0.50 \\
 0.10 & \text{ Zn} / (\text{In} + \text{Ga} + \text{Zn}) & 0.60 \\
 0.60 & \text{ In} / (\text{In} + \text{Ga}) & \\
 0.51 & \text{ In} / (\text{In} + \text{Zn}) &
 \end{aligned}$$

10

【請求項2】

前記Inの含有量が多い組織の酸素含有量が、周囲の組織よりも少ない、請求項1に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項3】

前記Inの含有量が多い組織が、15 μm以上の連結構造を有している、請求項1又は2に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項4】

前記酸化物焼結体が、In₂O₃で表されるピクスバイト構造とInGaZnO₄で表されるホモロガス構造を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載のスパッタリングタ

20

ターゲット。

【請求項 5】

前記酸化物焼結体が、 In_2O_3 で表されるピクスパイト構造と $In_{1.5}Ga_{0.5}Zn_2O_5$ で表されるホモロガス構造を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のスputteringターゲット。

【請求項 6】

前記酸化物焼結体が、さらに下記式を満たす原子比で S n を含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のスputteringターゲット。

$$0.0001 < S n / (I n + G a + Z n + S n) < 0.10$$

【請求項 7】

実質的に I n , G a , Z n 及び O のみを含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のスputteringターゲット。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のスputteringターゲットを用いて酸化物膜を成膜する工程を含む、半導体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化物半導体や透明導電膜等の酸化物薄膜作製用、特に薄膜トランジスタ作製用のスputteringターゲットに関する。

【背景技術】

【0002】

酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化ガリウムからなる非晶質の酸化物膜は、可視光透過性を有しかつ導電体、半導体から絶縁体まで広い電気特性を有するため、透明導電膜や（薄膜トランジスタ等に用いる）半導体膜として着目されている。

【0003】

前記酸化物膜の成膜方法としては、スputtering、パルスレーザーデポジション（PLD）、蒸着等の物理的な成膜やゾルゲル法等の化学的な成膜があるが、比較的低温で大面積に均一に成膜できる方法としてスputtering法等の物理的成膜が中心に検討されている。

【0004】

スputtering等の物理的成膜で酸化物薄膜を成膜する際は、均一に、安定して、効率よく（高い成膜速度で）成膜するために、酸化物焼結体からなるターゲットを用いることが一般的である。

【0005】

代表的な酸化物膜（導電膜・半導体膜）としては、例えば酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化ガリウムからなる酸化物膜が挙げられる。これらの酸化物膜（通常非晶質膜）を作製するためのターゲット（主にスputteringターゲット）としては、 $InGaZnO_4$ 、 $In_2Ga_2ZnO_7$ 等ホモロガス構造の結晶型を中心に検討されている。

【0006】

例えば、特許文献 1 ~ 4 には、 $InGaZnO_4$ （ $InGaO_3$ （ ZnO ））のホモロガス構造を含むターゲットが開示されている。しかし、ホモロガス構造は酸素欠損が生じにくいいため、高温での還元処理をして酸素欠損を生じさせて抵抗を下げる必要がある（特許文献 1）。そのため、絶縁性の高い Ga_2O_3 結晶相を生成させない製造法（特許文献 3）、正四価金属を添加する等の方法（特許文献 4）、 $InGaZnO_4$ の六方晶層状化合物と $ZnGa_2O_4$ のスピネル構造の混合物からなるターゲット（特許文献 4）が検討されている。しかし、効果が限定的であったり、構成元素が増え管理が難しい等の課題があった。

【0007】

一方、酸化インジウム、酸化亜鉛及び酸化ガリウムの組成比を変えて種々の薄膜トラン

10

20

30

40

50

ジスタを作製する検討がなされている（特許文献5）。しかし、各組成におけるターゲットの検討が不十分であったため、比抵抗はまだ高いものであった。また、金属組成比 $In : Ga : Zn = 30 : 15 : 55$ の $In - Ga - Zn - O$ 焼結体を用い非晶質酸化物半導体膜及び薄膜トランジスタを形成した例が開示されている（特許文献6）。しかし、薄膜の Ga の含有比率がターゲットの Ga の含有比率の3分の2程度と極端に減少してしまうという問題があった。これは、ターゲットの性状が不適切であることを示唆しているが、ターゲット性状やその改善に関する検討はなされていなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

10

【特許文献1】特許3644647号公報

【特許文献2】特開2007-73312号公報

【特許文献3】特開2007-223849号公報

【特許文献4】WO2008/072486

【特許文献5】WO2009/075281

【特許文献6】特開2008-53356号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】「透明導電膜の技術」、日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第166委員会 編（平成11年3月30日、オーム社）

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、還元処理を行わなくても比抵抗の低い、酸化物半導体膜形成用のターゲットを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を行い、 In 、 Ga 及び Zn を含む酸化物ターゲットは、周囲よりも In の含有量が多い組織（以下、 In リッチ組織という）を含んでいると、還元処理、特に高温での還元処理を行わなくても比抵抗の低いターゲットを作製しうることを見出した。これは、 In リッチ組織を含むことで酸素欠損を生じさせやすくなるためと推察される。さらに、元素の組成比（原子比）と製造条件を選定することで In 、 Ga 及び Zn を含む酸化物焼結体中に In リッチ組織を生成させうることを見出した。さらに、このターゲットは In の含有量が少ないため、ITO等の In を多量に含むターゲットと比べスパッタ時のノジュール発生が極めて少なく、薄膜トランジスタを作製した際にノジュールによる異常放電等から発生するパーティクルによる不良発生の低減も期待できることがわかった。

30

【0012】

さらに、この酸化物焼結体からなるターゲットを用いて作製した半導体素子、特に薄膜トランジスタは優れたTFT特性を有し、半導体素子の作製に適したスパッタリングターゲットが作製できることを見出し、本発明を完成させた。

40

【0013】

本発明によれば、以下のスパッタリングターゲット、その製造方法及び半導体素子の製造方法が提供される。

1. In 、 Ga 及び Zn を含み、周囲よりも In の含有量が多い組織と、周囲よりも Ga 及び Zn の含有量が多い組織を備えている酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲット。

2. 前記 In の含有量が多い組織の酸素含有量が、周囲の組織よりも少ない、上記1に記載のスパッタリングターゲット。

3. 前記 In の含有量が多い組織が、 $15\ \mu\text{m}$ 以上の連結構造を有している、上記1又は

50

2に記載のスputタリングターゲット。

4. 前記酸化物焼結体が、 In_2O_3 で表されるピクスバイト構造と InGaZnO_4 で表されるホモロガス構造を含む、上記1～3のいずれかに記載のスputタリングターゲット。

5. 前記酸化物焼結体が、 In_2O_3 で表されるピクスバイト構造と ZnGa_2O_4 で表されるスピネル構造を含む、上記1～3のいずれかに記載のスputタリングターゲット。

6. 前記酸化物焼結体が、 In_2O_3 で表されるピクスバイト構造と $\text{In}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Zn}_2\text{O}_5$ で表されるホモロガス構造を含む、上記1～3のいずれかに記載のスputタリングターゲット。

7. 前記酸化物焼結体の In 、 Ga 及び Zn の原子比が下記の式を満たす、上記1～6のいずれかに記載のスputタリングターゲット。

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

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

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

8. 前記酸化物焼結体の In 、 Ga 及び Zn の原子比が下記の式を満たす、上記7に記載のスputタリングターゲット。

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

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

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

9. 前記酸化物焼結体の In 、 Ga 及び Zn の原子比が下記の式を満たす、上記7に記載のスputタリングターゲット。

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

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

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

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

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

10. 前記酸化物焼結体が、さらに下記式を満たす原子比で Sn を含有する、上記1～9のいずれかに記載のスputタリングターゲット。

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

11. 実質的に In 、 Ga 、 Zn 及び O のみを含有する、上記1～10のいずれかに記載のスputタリングターゲット。

12. ZnGa_2O_4 で表されるスピネル構造を持つ酸化物を含む成形体を焼結する工程を含む、上記5に記載のスputタリングターゲットの製造方法。

13. 上記1～11のいずれかに記載のスputタリングターゲットを用いて酸化物膜を成膜する工程を含む、半導体素子の製造方法。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、還元処理を行わなくても比抵抗の低い、酸化物半導体膜形成用のターゲットを提供することができる。

本発明によれば、優れた成膜性を有するスputタリングターゲット、特に酸化物半導体膜形成用のスputタリングターゲットを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】実施例1で得られたターゲットを用いて作製されたチャンネルストッパー型薄膜トランジスタの構成を示す模式図である。

【図2】参考例1で作製した酸化物のEPMAによる In 、 Ga 、 Zn の分散MAPを示す顕微鏡写真である。

【図3】参考例1で作製した酸化物焼結体のEPMAによる In 、 Ga 、 Zn 、 O の分散MAPを示す顕微鏡写真である。

10

20

30

40

50

【図4】参考例1で作製した酸化物焼結体のIn, Ga, Zn, Oの分散MAPにおける、Inリッチ組織の連結構造を示す顕微鏡写真である。

【図5】参考例1で作製した酸化物焼結体のInリッチ組織のアスペクト比の算出例を示す顕微鏡写真である。

【図6】本発明で得られる $In_{1.5}Ga_{0.5}Zn_2O_5$ で表されるホモロガス構造のX線回折測定(CuK線)により得られるチャートの一例である。

【図7】新規結晶構造の構造式 $In_{1.5}Ga_{0.5}Zn_2O_5$ を推定した過程を示す図である。

【図8】実施例1で得られた酸化物焼結体のX線回折測定(CuK線)により得られたチャートである。

10

【図9】実施例2で得られた酸化物焼結体のX線回折測定(CuK線)により得られたチャートである。

【図10】実施例3で得られた酸化物焼結体のX線回折測定(CuK線)により得られたチャートである。

【図11】実施例5で得られた酸化物焼結体のX線回折測定(CuK線)により得られたチャートである。

【図12】実施例1で作製した酸化物焼結体のEPMAによるIn, Ga, Zn, Oの分散MAPを示す顕微鏡写真である。

【図13】実施例2で作製した酸化物焼結体のEPMAによるIn, Ga, Zn, Oの分散MAPを示す顕微鏡写真である。

20

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明のスパッタリングターゲット(以下、本発明のターゲットという)は、In, Ga及びZnを含み、周囲よりもInの含有量が多い組織と、周囲よりもGa及びZnの含有量が多い組織を備えている酸化物焼結体からなることを特徴とする。

【0017】

Inリッチ組織を備えていると、還元処理を行わなくとも、比抵抗を下げるのが容易である。

【0018】

Inリッチ組織とは、Inの含有量が周囲より多い組織をいう。

30

Ga, Znリッチ組織とは、Ga及びZnの含有量がともに周囲より多い組織をいう。Ga, Znリッチ組織を備えていることにより、Ga単独領域が現れることによる高抵抗化を抑制することが期待できる。

また、Ga単独領域の生成によるターゲット組成とスパッタで作製した膜の組成比の相違や異常放電の発生を抑制することも期待できる。

【0019】

Inリッチ組織、及びGa, Znリッチ組織を備えていることは、電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)を用いたIn, Ga, Zn, Oの分散MAPにより確認できる。

例えば、後述する参考例1で得られた酸化物焼結体のIn, Ga, Zn, Oの分散MAPを図2に示す。図2からわかるように、本発明のターゲットを構成する酸化物焼結体では、Inリッチ組織とGa, Znリッチ組織とが混在した状態となっている。

40

【0020】

EPMAによる測定

装置名：日本電子株式会社

JXA-8200

測定条件

加速電圧：15kV

照射電流：50nA

照射時間(1点当りの)：50mS

50

【0021】

本発明のターゲットを構成する酸化物は酸素欠損を有することが好ましい。酸素欠損量は、 $3 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-1}$ の範囲であることが好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ の範囲であることがより好ましい。上記範囲内であると、比抵抗が下げやすい。

【0022】

酸素欠損量とは、1モルの酸化物結晶中に含まれる酸素イオンの数を化学量論量の酸素イオンの数から差し引いた値をモル単位で示した値である。酸化物結晶中に含まれる酸素イオンの数は、例えば、酸化物結晶を炭素粉末中で加熱させて生成する二酸化炭素の量を赤外吸収スペクトルで測定することで算出することができる。また、化学量論量の酸素イオンの数は酸化物結晶の質量から算出することができる。

10

【0023】

酸素欠損量は焼結条件や、焼結時、昇温時、降温時の雰囲気等で調整することができる。また、焼結後に還元処理を施すこと等によって調整することもできる。尚、Inリッチ組織を備えていると焼結後に還元処理を行わなくとも酸素欠損量を前記範囲内に調整することが容易である。

【0024】

本発明のターゲットでは、前記Inの含有量が多い組織(Inリッチ組織)の酸素含有量が、周囲の組織よりも少ないことが好ましい。

Inリッチ組織の周囲の組織とは、Inリッチ組織を取り囲むGa, Znリッチ組織、その他の組織を意味する。

20

【0025】

Inリッチ組織の酸素含有量がGa, Znリッチ組織やその他の組織の酸素含有量よりも少ないことは、EPMAを用いたIn, Ga, Zn, Oの分散MAPにより確認できる。例えば、後述する参考例1で得られた酸化物焼結体のIn, Ga, Zn, Oの分散MAPを示す図3において、各組織を比較すれば、Inリッチ組織の酸素含有量が周囲の組織よりも少ないことがわかる。

【0026】

本発明のターゲットでは、前記Inの含有量が多い組織(Inリッチ組織)が、15 μm以上の連結構造を有していることが好ましい。

【0027】

Inリッチ組織が15 μm以上の連結構造を有していることは、EPMAを用いたIn, Ga, Zn, Oの分散MAPにより確認できる。

例えば、後述する参考例1で得られた酸化物焼結体のEPMA画像の拡大図を図4に示す。図4における点線で示した部分がInリッチ組織の連結構造である。

30

【0028】

Inリッチ組織が15 μm以上の長さの連結構造をしていることで、Inリッチ組織を伝わって導電することで比抵抗を下げるができる。

【0029】

連結構造の長さは、20 μm以上がより好ましく、30 μm以上が特に好ましい。

【0030】

連結構造の幅は、20 μm以下が好ましく、10 μm以下がより好ましく、5 μm以下が特に好ましい。

40

【0031】

長さ15 μm以上の連結構造のアスペクト比は1.5以上が好ましく、2以上がより好ましく、3以上が特に好ましい。

【0032】

尚、連結構造の長さとは、連結構造に外接する楕円形の長軸と短軸をいう。また、長軸÷短軸をアスペクト比とする。連結構造のアスペクト比が高いほど比抵抗が下がることが期待できる。後述する参考例1で得られたターゲットにおけるアスペクト比の測定の一例を、図5に示す。

50

【0033】

連結構造の長さ・幅・アスペクト比は、EPMAの写真から20個の連結構造をランダムに選び平均をとる。

【0034】

本発明のターゲットにおいては、前記酸化物焼結体が、 In_2O_3 で表されるピックスバイト構造と InGaZnO_4 で表されるホモロガス構造を含むことが好ましい。

【0035】

In_2O_3 で表されるピックスバイト構造と InGaZnO_4 で表されるホモロガス構造を含むことは、X線回折測定(XRD)で確認できる。例えば、下記の装置・条件で測定できる。

【0036】

X線回折測定(XRD)

・装置：(株)リガク製Ultima-III

・X線：Cu-K線(波長1.5406、グラファイトモノクロメータにて単色化)

・2θ - 反射法、連続スキャン(1.0°/分)

・サンプリング間隔：0.02°

・スリット DS、SS：2/3°、RS：0.6mm

【0037】

In_2O_3 で表されるピックスバイト構造(あるいは希土類酸化物C型の結晶構造)とは、(Th^7 , La_3)の空間群を持つ立方晶系で、 Mn_2O_3 (I)型酸化物結晶構造とも言う。 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 Tl_2O_3 、 Pu_2O_3 、 Am_2O_3 、 Cm_2O_3 、 In_2O_3 、ITO(In_2O_3 に10wt%程度以下のSnをドープしたもの)がこの結晶構造を示す(非特許文献1)。 In_2O_3 で表されるピックスバイト構造(希土類酸化物C型の結晶構造)を示すことは、X線回折でJCPDSカードNo. 6-0416のパターンを示すことから確認できる。

【0038】

希土類酸化物C型の結晶構造は、 MX_2 (M：陽イオン、X：陰イオン)で示される化合物の結晶構造の一つである蛍石型結晶構造から、化学量論比が M_2X_3 のため、陰イオンの四つに一つが抜けている構造となる。陽イオンに対して陰イオン(通常酸化物の場合は、酸素)が6配位し、残りの二つの陰イオンサイトは空となっている(空となっている陰イオンサイトは準イオンサイトとも呼ばれる)(非特許文献1)。陽イオンに酸素(陰イオン)が6配位した希土類酸化物C型の結晶構造は、酸素八面体稜共有構造を有している。酸素八面体稜共有構造を有していると、陽イオンであるp金属のns軌道が互いに重なり合って電子の伝導路を形成し、有効質量が小さくなり高い電子の移動度を示す。

【0039】

In_2O_3 で表されるピックスバイト構造(希土類酸化物C型の結晶構造)は、X線回折でJCPDSカードNo. 6-0416のパターンを示していれば、化学量論比が M_2X_3 からずれていてもよい。即ち、 M_2O_3 -dとなってもよい。

【0040】

$\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (mは1~20の整数)で表される結晶構造のm=1の場合が $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})$ である。 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (mは1~20の整数)で表される結晶構造は「六方晶層状化合物」あるいは「ホモロガス相の結晶構造」と呼ばれ、異なる物質の結晶層を何層か重ね合わせた長周期を有する「自然超格子」構造から成る結晶である。結晶周期ないし各薄膜層の厚さが、ナノメートル程度の場合、これら各層の化学組成や層の厚さの組み合わせによって、単一の物質あるいは各層を均一に混ぜ合わせた混晶の性質とは異なる固有の特性が得られる。そして、ホモロガス相の結晶構造は、例えばターゲットを粉碎したパウダーあるいはターゲットから直接測定したX線回折パターンが、組成比から想定されるホモロガス相の結晶構造X線回折パターンと一致することから確認できる。具体的には、JCPDS(Joint Committee of Po

10

20

30

40

50

wder Diffraction Standards)カードから得られるホモロガス相の結晶構造X線回折パターンと一致することから確認することができる。InGaO₃(ZnO)の場合は、JCPDSカードNo.38-1104である。

【0041】

In₂O₃で表されるピックスバイト構造の格子定数aは、10.14以下が好ましく、10.10以下がより好ましく、10.08以下が特に好ましい。格子定数aは、XRDのフィティングで求める。格子定数が小さいと移動度の向上によって比抵抗を下げられることが期待できる。

【0042】

本発明のターゲットにおいては、前記酸化物焼結体が、In₂O₃で表されるピックスバイト構造とZnGa₂O₄で表されるスピネル構造を含むことが好ましい。

10

【0043】

ZnGa₂O₄で表される結晶構造は、X線回折でJCPDSカードNo.38-1240のパターンを示していれば、化学量論比がずれていてもよい。即ち、ZnGa₂O_{4-d}となっていてよい。酸素欠損量dが3×10⁻⁵~3×10⁻¹の範囲であることが好ましい。dは焼結条件や、焼結時、昇温時、降温時の雰囲気等で調整することができる。また、焼結後に還元処理をすること等によって調整することもできる。

【0044】

本発明のターゲットにおいては、前記酸化物焼結体が、In₂O₃で表されるピックスバイト構造とIn_{1.5}Ga_{0.5}Zn₂O₅で表されるホモロガス構造を含むことが好ましい。

20

【0045】

In_{1.5}Ga_{0.5}Zn₂O₅で表されるホモロガス構造は、インジウム元素(In)、ガリウム元素(Ga)、及び亜鉛元素(Zn)を含む、In-Ga-Zn系酸化物であって、下記の条件1を満たすことを特徴とする。さらに条件2を満たすことが好ましく、さらに条件3を満たすことが特に好ましい。

【0046】

条件1：X線回折測定(CuK α 線)により得られるチャートにおいて、下記のA~Eの領域に回折ピークが観測される。

A. 入射角(2 θ) = 7.0° ~ 8.4° (好ましくは7.2° ~ 8.2°)

30

B. 2 θ = 30.6° ~ 32.0° (好ましくは30.8° ~ 31.8°)

C. 2 θ = 33.8° ~ 35.8° (好ましくは34.3° ~ 35.3°)

D. 2 θ = 53.5° ~ 56.5° (好ましくは54.1° ~ 56.1°)

E. 2 θ = 56.5° ~ 59.5° (好ましくは57.0° ~ 59.0°)

【0047】

条件2：2 θ が30.6° ~ 32.0°(上記領域B)及び33.8° ~ 35.8°(上記領域C)の位置に観測される回折ピークの一方がメインピークであり、他方がサブピークである。

【0048】

尚、メインピークとは、2 θ が5~80°の範囲で最も強度の強いピーク(ピーク高さの高いピーク)であり、サブピークとは、2番目に強度の強いピーク(ピーク高さの高いピーク)である。

40

【0049】

条件3：X線回折測定(CuK α 線)により得られるチャートにおいて、下記のF~Kの領域に回折ピークが観測される。

F. 2 θ = 14.8° ~ 16.2° (好ましくは15.0° ~ 16.0°)

G. 2 θ = 22.3° ~ 24.3° (好ましくは22.8° ~ 23.8°)

H. 2 θ = 32.2° ~ 34.2° (好ましくは32.7° ~ 33.7°)

I. 2 θ = 43.1° ~ 46.1° (好ましくは43.6° ~ 45.6°)

J. 2 θ = 46.2° ~ 49.2° (好ましくは46.7° ~ 48.7°)

50

$K \cdot 2 = 62.7^\circ \sim 66.7^\circ$ (好ましくは $63.7^\circ \sim 65.7^\circ$)

【0050】

$In_{1.5}Ga_{0.5}Zn_2O_5$ で表されるホモロガス構造の X 線回折測定 (Cuk 線) により得られるチャートの例を図 6 に示す。

【0051】

上記条件を満たす酸化物結晶は、JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) カードにはなく、今まで確認されていない新規な結晶である。

【0052】

$In_{1.5}Ga_{0.5}Zn_2O_5$ で表されるホモロガス構造の X 線回折チャートは、 $InGaO_3(ZnO)_2$ (JCPDS: 40-0252) で示される結晶構造及び $In_2O_3(ZnO)_2$ (JCPDS: 20-1442) で示される結晶構造に類似している。しかしながら、この酸化物は $InGaO_3(ZnO)_2$ 特有のピーク (上記領域 A のピーク)、及び $In_2O_3(ZnO)_2$ 特有のピーク (上記領域 D 及び E のピーク) を有し、かつ、 $InGaO_3(ZnO)_2$ 及び $In_2O_3(ZnO)_2$ には観測されないピーク (上記領域 B) を有する。従って、 $InGaO_3(ZnO)_2$ と $In_2O_3(ZnO)_2$ と異なる新たな周期性を有していると判断できる。即ち、 $In_{1.5}Ga_{0.5}Zn_2O_5$ で表されるホモロガス構造の酸化物は、 $InGaO_3(ZnO)_2$ 及び $In_2O_3(ZnO)_2$ とは異なる。

【0053】

上記領域 B のピークについて、このピークは $In_2O_3(ZnO)_2$ と $InGaO_3(ZnO)_2$ のメインピークの間、即ち、 31° 付近と 32° 付近の間にある。従って、 $InGaO_3(ZnO)_2$ のメインピークよりも低角側にシフトしており (格子間距離が広がっていると思われる)、 $In_2O_3(ZnO)_2$ のメインピークよりも高角側にシフトしている (格子間距離が狭まっていると思われる)。

【0054】

この結晶構造は、 $InGaO_3(ZnO)_2$ (JCPDS: 40-0252) の結晶構造及び $In_2O_3(ZnO)_2$ (JCPDS: 20-1442) の結晶構造に類似していると考えられる。

上記公知の結晶構造を基に、上記新規結晶構造の構造式 $In_{1.5}Ga_{0.5}Zn_2O_5$ を推定した過程を図 7 に示す。

【0055】

本発明のターゲットにおいては、前記酸化物焼結体の In 、 Ga 及び Zn の原子比が下記の式を満たすことが好ましい。

$$0.20 \quad In / (In + Ga + Zn) \quad 0.70$$

$$0.01 \quad Ga / (In + Ga + Zn) \quad 0.50$$

$$0.05 \quad Zn / (In + Ga + Zn) \quad 0.60$$

【0056】

上記範囲外であると、 In リッチ組織と Ga 、 Zn リッチ組織の 2 層を生成させることが難しい。

【0057】

また、薄膜トランジスタとした場合に、 $In / (In + Ga + Zn)$ が 0.20 未満であると移動度が低くなるおそれがある。0.70 超であるとノーマリーオンになるおそれがある。

【0058】

$Ga / (In + Ga + Zn)$ が 0.01 未満であると耐湿性が低下するおそれや、光電流が増加するおそれがある。0.50 超であると移動度が低下するおそれがある。

【0059】

$Zn / (In + Ga + Zn)$ が 0.05 未満であるとウェットエッチングの際に残渣が増えるおそれがある。0.60 超であると耐湿性が低下するおそれや、ウェットエッチン

10

20

30

40

50

グの際にエッチング速度が早くなりすぎて制御が難しくなるおそれがある。

【0060】

さらに、下記範囲であると薄膜トランジスタを作製した際に移動度が高くなる。さらに、得られる酸化物焼結体にInリッチ組織とGa、Znリッチ組織を生成させやすい。

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

【0061】

さらに好ましくは、

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

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

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

10

【0062】

さらに領域1と領域2に区分される。

領域1

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

領域2

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

【0063】

領域1は、下記範囲であると特に好ましい。

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

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

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

20

【0064】

領域2は、下記範囲であると特に好ましい。

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

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

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

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

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

上記領域1あるいは領域2の範囲内であると、Inリッチ組織とGa、Znリッチ組織の2層をより生成させやすい。

30

【0065】

薄膜トランジスタを作製した際、光電流が少ない、耐薬品性が向上する、ノーマリーオンになりにくい等の利点が期待できる点では、領域1が好ましい。

【0066】

領域1は、さらに、前記酸化物焼結体のIn、Ga及びZnの原子比が下記の式を満たす場合、光電流の増加や耐薬品性の低下がさらに抑制できるため、製造プロセスの制約を低減することができる。

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

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

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

40

【0067】

領域1のスパッタリングターゲットを作製するには、焼結は、1100～1380で1～100時間行うことが好ましい。焼結温度は、1200～1350がより好ましく、1250～1320が特に好ましい。1380以上であると、In₂O₃で表されるピクスバイト構造が失われるおそれがある。また、Zn(亜鉛)が蒸発して組成比がずれる、ターゲットの比抵抗が高くなる、想定外の結晶型が生じる、焼結に多大なエネルギーが必要となりコスト高となる、等のおそれがある。1100未満であると相対密度が低くなる、比抵抗が高くなる、焼結に時間が掛かりコスト高となる等のおそれがある。

【0068】

昇温速度(室温～400)は5/分以下が好ましく、0.2～3/分がより好ま

50

しく、 $0.4 \sim 1$ /分が特に好ましい。昇温速度（ $400 \sim$ 焼結温度）は 5 /分以下が好ましく、 $0.2 \sim 3$ /分がより好ましく、 $0.4 \sim 1$ /分が特に好ましい。

【0069】

さらに、 $600 \sim 1100$ の間で 0.2 時間以上 10 時間以下の昇温を止めた保持時間を設け、 2 段階以上の段階的に昇温させることが均一性が増す、クラックが入りにくくなるという点で特に好ましい。

【0070】

ターゲットを作製する際に、希少資源であるGaの使用量を削減できる、原料の比表面積などを制限しなくとも高抵抗物質である Ga_2O_3 の生成を抑制できる、ターゲットの比抵抗を下げやすい等の点、及び薄膜トランジスタを作製した際に、移動度が高い、S値が小さい等の利点が期待できる点では、領域2が好ましい。

10

【0071】

領域2は、さらに、前記酸化物焼結体のIn、Ga及びZnの原子比が下記の式を満たす場合、光電流の増加や耐薬品性の低下を比較的抑制できるため、構造面での制約を低減することができる。

$$0.20 < Ga / (In + Ga + Zn)$$

$$Zn / (In + Ga + Zn) < 0.30$$

【0072】

領域2のスパッタリングターゲットを作製するには、焼結は、 $1100 \sim 1600$ で $1 \sim 100$ 時間行うことが好ましい。焼結温度は、 $1200 \sim 1490$ がより好ましく、 $1300 \sim 1480$ が特に好ましい。 1600 以上であると、Zn（亜鉛）が蒸発して組成比がずれる、ターゲットの比抵抗が高くなる、想定外の結晶型が生じる、焼結に多大なエネルギーが必要となりコスト高となる等のおそれがある。 1100 以下であると相対密度が低くなる、比抵抗が高くなる、焼結に時間が掛かりコスト高となる等のおそれがある。

20

【0073】

昇温速度（室温 ~ 400 ）は 5 /分以下が好ましく、 $0.2 \sim 3$ /分がより好ましく、 $0.4 \sim 1$ /分が特に好ましい。昇温速度（ $400 \sim$ 焼結温度）は 5 /分以下が好ましく、 $0.2 \sim 3$ /分がより好ましく、 $0.4 \sim 1$ /分が特に好ましい。

さらに、 $600 \sim 1100$ の間で 0.2 時間以上 10 時間以下の昇温を止めた保持時間を設け、 2 段階以上の段階的に昇温させることが均一性が増す、クラックが入りにくくなるという点で特に好ましい。

30

【0074】

本発明のターゲットは、本発明の効果を損ねない範囲において、上述したIn、Ga、Zn以外の金属元素、例えば、Sn、Ge、Si、Ti、Zr及びHf等を含有していてもよい。

【0075】

本発明のターゲットにおいては、Snを含有することで、Inの含有量が多い組織の抵抗を下げられることが期待できる、Inの含有量が多い組織の生成を容易にできる場合がある、錫の低級酸化物の生成による比抵抗の上昇や抵抗の高い錫化合物の生成を抑制しやすい等の点から、前記酸化物焼結体がさらに、下記式を満たす原子比でSnを含有することが好ましい。

40

$$0.0001 < Sn / (In + Ga + Zn + Sn) < 0.10$$

【0076】

また、バックチャンネルエッチ型の薄膜トランジスタを作製した際に、半導体層の膜厚の均一性が向上するという利点が期待できるという点で下記範囲が好ましい。

$$0.01 < Sn / (In + Ga + Zn + Sn) < 0.05$$

【0077】

より好ましくは下記式を満たす。

$$0.015 < Sn / (In + Ga + Zn + Sn) < 0.045$$

50

【0078】

特に好ましくは下記式を満たす。

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

【0079】

本発明のターゲットは、実質的にIn, Ga, Zn及びOのみを含有することが好ましい。

【0080】

実質的にIn, Ga, Zn及びOのみを含有するとは、製造工程で不可避的に入る不純物以外には、添加元素を含まないことを意味する。具体的には、上記元素以外の元素の濃度は10ppm未満である。

10

【0081】

実質的にIn, Ga, Zn及びOのみを含有していると、製造時に管理すべき元素数が抑えられ、管理を簡便化できるという利点がある。

【0082】

本発明のターゲットを構成する焼結体の相対密度は95%以上が好ましく、96%以上がより好ましく、97%以上が特に好ましい。95%未満であるとターゲットが割れやすかったり、異常放電が発生しやすかったりするおそれがある。相対密度とは、加重平均より算出した理論密度に対して相対的に算出した密度である。各原料の密度の加重平均より算出した密度が理論密度であり、これを100%とする。

【0083】

20

比抵抗は0.01mΩcm以上20mΩcm以下が好ましく、0.1mΩcm以上10mΩcm以下がより好ましく、0.2mΩcm以上5mΩcm以下が特に好ましい。比抵抗が20mΩcm超では、長時間DCスパッタリングを続けていると、異常放電によりスパークが発生し、ターゲットが割れたり、スパークにより飛び出した粒子が成膜基板に付着し、酸化物半導体膜としての性能を低下させたりする場合がある。比抵抗が0.01mΩcmより小さい抵抗値では、ターゲットの抵抗がパーティクルの抵抗より小さくなり、飛散してきたパーティクルにより異常放電が起きるおそれがある。

【0084】

本発明のスパッタリングターゲットの製造方法(以下、本発明のターゲット製造方法という)は、Inを主成分とする酸化物粉体とGa及びZnを主成分とする酸化物粉体を原料とする成形体を作製し焼結することが好ましい。

30

上記製造方法をとることで、Inの含有量が多い組織とGa及びZnの含有量が多い組織からなるターゲットを得やすい。

例えば、ZnGa₂O₄で表されるスピネル構造を持つ酸化物を含む成形体を焼結することで、In₂O₃で表されるピクスバイト構造とZnGa₂O₄で表されるスピネル構造を含む本発明のターゲットを得ることができる。

【0085】

例えば、ZnGa₂O₄で表されるスピネル構造を持つ酸化物粉末とIn₂O₃で表されるピクスバイト構造を持つ酸化物粉末から、ZnGa₂O₄で表されるスピネル構造を持つ酸化物とIn₂O₃で表されるピクスバイト構造を持つ酸化物とを含む成形体を作製し、その成形体を焼結すると、In₂O₃で表されるピクスバイト構造とZnGa₂O₄で表されるスピネル構造以外の構造の酸化物が生成しにくく、安定してIn₂O₃で表されるピクスバイト構造とZnGa₂O₄で表されるスピネル構造を含む酸化物焼結体を作製できるという利点がある。

40

【0086】

原料であるZnGa₂O₄で表されるスピネル構造を持つ酸化物は、例えば、次のようにして製造することができる。

ZnO粉及びGa₂O₃粉をZnとGaの原子比が1:2となる割合で混合し、焼成し、ZnGa₂O₄で表されるスピネル構造を持つ粉体を合成する。あるいは、同様にZnO粉及びGa₂O₃粉をZnとGaの原子比が1:2となる割合で混合し仮焼後、粉碎す

50

る。

【0087】

<ターゲットの製造工程毎の説明>

(1) 配合工程

配合工程は、スパッタリングターゲットの原料である金属酸化物を混合する工程である。

【0088】

原料としては、インジウム化合物の粉末、ガリウム化合物の粉末、亜鉛化合物の粉末等の粉末を用いる。インジウムの化合物としては、例えば、酸化インジウム、水酸化インジウム等が挙げられる。ガリウムの化合物としては、例えば、酸化ガリウム、水酸化ガリウム等が挙げられる。亜鉛の化合物としては、例えば、酸化亜鉛、水酸化亜鉛等が挙げられる。各々の化合物として、焼結のしやすさ、副生成物の残存のし難さから、酸化物が好ましい。

10

【0089】

また、原料の純度は、通常2N(99質量%)以上、好ましくは3N(99.9質量%)以上、特に好ましくは4N(99.99質量%)以上である。純度が2Nより低いと耐久性が低下する、液晶ディスプレイに用いた際に液晶側に不純物が入り、焼き付けが起こるおそれがある。

【0090】

原料の一部として金属亜鉛(亜鉛末)を用いることが好ましい。原料の一部に亜鉛末を用いるとホワイトスポットの生成を低減することができる。

20

【0091】

金属酸化物等のターゲットの製造に用いる原料を混合し、通常の混合粉碎機、例えば、湿式ボールミルやビーズミル又は超音波装置を用いて、均一に混合・粉碎することが好ましい。

【0092】

湿式ボールミルを用いる場合、混合粉碎の時間は、通常0.5~60時間、好ましくは6~48時間、より好ましくは8~36時間である。0.5時間未満であると原料の分散不良でホワイトスポットや黒点等の外観不良が生じるおそれがある。60時間超であると、混合時に反応して想定外の結晶型が生じるおそれがある。

30

【0093】

酸化インジウム、酸化ガリウム及び酸化亜鉛の比表面積(BET比表面積)は、通常各々3~18m²/g、3~18m²/g、3~18m²/gであり、好ましくは各々7~16m²/g、7~16m²/g、3~10m²/gであり、より好ましくは各々7~15m²/g、7~15m²/g、4~10m²/gであり、特に好ましくは各々11~15m²/g、11~15m²/g、4~5m²/gである。比表面積が小さすぎると焼結体中に各々の元素の凝集体が成長する、原料粉末の結晶型が残存する、想定外の結晶型が生成し性状が変化する、等のおそれがある。比表面積が大きすぎると想定外の結晶型が生成し性状が変化する、分散不良を起こし外観不良や特性のムラが生じる等のおそれがある。ターゲットの原料となる各金属化合物の比表面積(BET比表面積)は、JIS Z 8830に記載の方法によって測定することができる。

40

【0094】

(2) 仮焼工程

仮焼工程は、スパッタリングターゲットの原料である化合物の混合物を得た後、この混合物を仮焼する、必要に応じて設けられる工程である。

仮焼を行うと、密度を上げることが容易になり好ましいが、コストアップになるおそれがある。そのため、仮焼を行わずに密度を上げられることがより好ましい。

【0095】

仮焼工程においては、500~1200 で、1~100時間の条件で金属酸化物の混合物を熱処理することが好ましい。500 未満又は1時間未満の熱処理条件では、イン

50

ジウム化合物や亜鉛化合物、錫化合物の熱分解が不十分となる場合があるためである。一方、熱処理条件が、1200 を超えた場合又は100時間を超えた場合には、粒子の粗大化が起こる場合があるためである。

【0096】

従って、特に好ましいのは、800～1200 の温度範囲で、2～50時間の条件で、熱処理（仮焼）することである。

【0097】

尚、ここで得られた仮焼物は、下記の成形工程及び焼成工程の前に粉碎するのが好ましい。

【0098】

(3) 成形工程

成形工程は、金属酸化物の混合物（上記仮焼工程を設けた場合には仮焼物）を加圧成形して成形体とする工程である。この工程により、ターゲットとして好適な形状に成形する。仮焼工程を設けた場合には得られた仮焼物の微粉末を造粒した後、加圧成形により所望の形状に成形することができる。

【0099】

本工程で用いることができる成形方法としては、例えば、金型成形、鋳込み成形、射出成形等も挙げられるが、焼結密度の高く、比抵抗が小さく、均質な焼結体（ターゲット）を得るためには、冷間静水圧（CIP）、熱間静水圧（HIP）等で成形するのが好ましい。単なるプレス成形（一軸プレス）であると圧力にムラ生じて、想定外の結晶型が生成してしまうおそれがある。

また、プレス成形（一軸プレス）後に、冷間静水圧（CIP）、熱間静水圧（HIP）等を行い2段階以上の成形工程を設けると再現性を高めるという点で好ましい。

【0100】

CIP（冷間静水圧、あるいは静水圧加圧装置）を用いる場合、面圧800～3000 kgf/cm²で0.5～20分保持することが好ましい。また、面圧が800 kgf/cm²以下であると、焼結後の密度が上がらないあるいは抵抗が高くなるおそれがある。面圧3000 kgf/cm²以上であると装置が大きくなりすぎ不経済となるおそれがある。保持時間が0.5分以下であると焼結後の密度が上がらないあるいは抵抗が高くなるおそれがある。20分以上であると時間が掛かりすぎ不経済となるおそれがある。

【0101】

尚、成形処理に際しては、ポリビニルアルコールやメチルセルロース、ポリワックス、オレイン酸等の成形助剤を用いてもよい。

【0102】

成形体の厚みは通常6mm以上、好ましくは8mm以上、特に好ましくは10mm以上である。6mm未満であると焼結時に収縮して薄くなりすぎるため熱伝導率のムラが生じ想定外の結晶型が生成する、結晶粒径が大きくなりすぎるおそれがある。

【0103】

(4) 焼結工程

焼結工程は、上記成形工程で得られた成形体を焼成する工程である。

【0104】

この場合の焼結条件としては、酸素ガス雰囲気又は酸素ガス加圧下で行うことが好ましい。酸素ガスを含有しない雰囲気で焼結すると、得られるターゲットの密度を十分に向上させることができず、スパッタリング時の異常放電の発生を十分に抑制できなくなる場合がある。

【0105】

焼結は、目的とする焼結体の結晶構造に従って、前記条件で行えばよいが、通常1100～1600 で1～100時間行う。1200～1490 がより好ましく、1300～1480 が特に好ましい。1600 以上であると、Zn（亜鉛）が蒸発して組成比がずれる、ターゲットの比抵抗が高くなる、想定外の結晶型が生じる、焼結に多大なエネ

10

20

30

40

50

ルギーが必要となりコスト高となる等のおそれがある。1100 以下であると相対密度が低くなる、比抵抗が高くなる、焼結に時間が掛かりコスト高となる等のおそれがある。

【0106】

また、焼成時の降温速度（冷却速度）は、通常4 /分以下、好ましくは2 /分以下、より好ましくは1 /分以下、さらに好ましくは0.8 /分以下、特に好ましくは0.5 /分以下である。4 /分以下であると本発明の結晶型が得られやすい。また、降温時にクラックが発生しにくい。

【0107】

また、昇温の途中で一度昇温を止め保持温度で保持し、2段階以上で焼結を行ってもよい。

【0108】

(5) 還元工程

還元工程は、上記焼結工程で得られた焼結体のバルク抵抗をターゲット全体として低減するために還元処理を行う、必要に応じて設けられる工程である。

【0109】

本工程で適用することができる還元方法としては、例えば、還元性ガスによる方法や真空焼成又は不活性ガスによる還元等が挙げられる。

【0110】

還元性ガスによる還元処理の場合、水素、メタン、一酸化炭素や、これらのガスと酸素との混合ガス等を用いることができる。

【0111】

不活性ガス中での焼成による還元処理の場合、窒素、アルゴンや、これらのガスと酸素との混合ガス等を用いることができる。

【0112】

本発明では、還元処理（アルゴンや窒素等の不活性ガス雰囲気、水素雰囲気、あるいは真空や低圧での熱処理）は行わないことが好ましい。還元処理を行うと、表面部と深部の抵抗値の違いを発生あるいは増幅させるおそれがある。

尚、本発明のターゲットは、還元処理を行わなくても比抵抗が低いいため、通常は、還元処理は不要である。

【0113】

(6) 加工工程

加工工程は、上記のようにして焼結して得られた焼結体を、さらにスパッタリング装置への装着に適した形状に切削加工し、またバックングプレート等の装着用治具を取り付けるための、必要に応じて設けられる工程である。

【0114】

研削前の焼結体の厚みは5.5mm以上が好ましく、6mm以上がより好ましく、8mm以上が特に好ましい。研削は通常片面0.2mm以上、好ましくは0.5mm以上、さらに好ましくは2mm以上である。厚みの厚い焼結体を作製し、十分研削することで、均質なターゲットが作製できるというメリットがある。

【0115】

酸化物焼結体をスパッタリングターゲット素材とするには、該焼結体を例えば、平面研削盤で研削して表面粗さRaが5µm以下の素材とする。ここで、さらにスパッタリングターゲットのスパッタ面に鏡面加工を施して、平均表面粗さRaが1000オングストローム以下としてもよい。この鏡面加工（研磨）は機械的な研磨、化学研磨、メカノケミカル研磨（機械的な研磨と化学研磨の併用）等の、すでに知られている研磨技術を用いることができる。例えば、固定砥粒ポリリッシャー（ポリリッシュ液：水）で#2000以上にポリッシングしたり、又は遊離砥粒ラップ（研磨材：SiCペースト等）にてラッピング後、研磨材をダイヤモンドペーストに換えてラッピングすることによって得ることができる。このような研磨方法には特に制限はない。ターゲットの厚みは通常2~20mm、好ましくは3~12mm、特に好ましくは4~6mmである。また、表面は200~10,0

10

20

30

40

50

00番のダイヤモンド砥石により仕上げを行うことが好ましく、400～5,000番のダイヤモンド砥石により仕上げを行うことが特に好ましい。200番より小さい、あるいは10,000番より大きいダイヤモンド砥石を使用するとターゲットが割れやすくなるおそれがある。ターゲットの表面粗さRaが0.5μm以下であり、方向性のない研削面を備えていることが好ましい。Raが0.5μmより大きかったり、研磨面に方向性があると、異常放電が起きたり、パーティクルが発生するおそれがある。

【0116】

上記のようにしてターゲット素材をバックングプレートへボンディングすることでスパッタリングターゲットを得る。また、複数のターゲット素材を一つのバックングプレートに取り付け、実質一つのターゲットとしてもよい。

10

【0117】

次に、清浄処理にはエアブローあるいは流水洗浄等を使用できる。エアブローで異物を除去する際には、ノズルの向い側から集塵機で吸気を行なうとより有効に除去できる。尚、以上のエアブローや流水洗浄では限界があるので、さらに超音波洗浄等を行なうこともできる。この超音波洗浄は周波数25～300KHzの間で多重発振させて行なう方法が有効である。例えば周波数25～300KHzの間で、25KHz刻みに12種類の周波数を多重発振させて超音波洗浄を行なうのが良い。

【0118】

本発明のターゲットを用いて作製された酸化物半導体膜は、薄膜トランジスタの半導体層(チャンネル層)として有用である。得られる薄膜トランジスタは、移動度が高く、S値が低く、光電流が小さい等の優れたTFT特性を示す。

20

【0119】

本発明の半導体素子の製造方法は、上記本発明のスパッタリングターゲットを用いて酸化物膜を成膜する工程を含むことを特徴とする。

【0120】

本発明のターゲットを用いて作製された酸化物膜は、ホール移動度が高く、半導体として用いるのに適したキャリア密度を示す。

【0121】

本発明の半導体素子の製造方法によって製造された半導体素子は、特に薄膜トランジスタとして有用である。

30

【実施例】

【0122】

実施例1

(1) ターゲットの作製

下記条件でターゲットを作製した。

(a) 原料

In₂O₃、純度4N、アジア物性材料社製

Ga₂O₃、純度4N、アジア物性材料社製

ZnO、純度4N、高純度化学社製

(b) 混合：ボールミルで24時間混合した。

40

(c) 造粒：自然乾燥

(d) 成形：

プレス成形、面圧400kgf/cm²、1分保持

CIP(静水圧加圧装置)、面圧2000kgf/cm²、1分保持

(e) 焼結：電気炉

昇温速度 1 /分

焼結温度 1400

焼結時間 20時間

焼結雰囲気 大気

(f) 後処理：還元条件下での熱処理は行わなかった。

50

(g) 加工：厚さ 6 mm の焼結体を厚さ 5 mm に研削・研磨した。

【0123】

尚、上下面・側辺をダイヤモンドカッターで切断して、表面を平面研削盤で研削して表面粗さ R_a が $5 \mu\text{m}$ 以下のターゲット素材とした。

【0124】

(h) 得られたターゲット用焼結体の表面をエアブローし、さらに 3 分間超音波洗浄を行なった後、インジウム半田にて無酸素銅製のバックングプレートにボンディングしてターゲットとした。ターゲットの表面粗さ R_a は $0.5 \mu\text{m}$ 以下であり、方向性のない研削面を備えていた。

【0125】

(2) ターゲット用焼結体の評価

得られたターゲット用焼結体の評価は下記の方法で行った。

(a) 元素組成比(原子比)

誘導プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) により測定した。

【0126】

(b) 比抵抗

抵抗率計(三菱化学(株)製、ロレスタ)を使用し四探針法(JIS R 1637)に基づき測定、10箇所(平均値)を比抵抗値とした。

【0127】

(c) 相対密度(%)

原料粉の密度から計算した理論密度と、アルキメデス法で測定した焼結体の密度から、下記計算式にて算出した。

$$\text{相対密度}(\%) = (\text{アルキメデス法で測定した密度}) \div (\text{理論密度}) \times 100$$

【0128】

(d) X線回折測定(XRD)

ターゲット用焼結体の表面を下記条件で直接測定し、結晶型を決定した。

・装置：(株)リガク製Ultima-III

・X線：Cu-K線(波長 1.5406 \AA 、グラファイトモノクロメータにて単色化)

)

・2θ - 反射法、連続スキャン($1.0^\circ/\text{分}$)

・サンプリング間隔： 0.02°

スリット DS、SS： $2/3^\circ$ 、RS： 0.6 mm

【0129】

(e) 電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)の測定)

ターゲット表面部分を切り出し、下記条件で測定した。

装置名：日本電子株式会社

JXA-8200

測定条件

加速電圧： 15 kV

照射電流： 50 nA

照射時間(1点当りの)： 50 mS

【0130】

(f) 外観(色むら)

北窓日光下、 50 cm 離れた場所から焼結体を目視し、下記に分類した。

A：色むらがほとんどない

B：色むらが若干ある

C：色むらがある

【0131】

尚、焼結体に色むらがある場合、例えばターゲットを使用時にその状態の判断が難しくなるおそれがある。

10

20

30

40

50

【0132】

EPMAによる観測で、ターゲットは長さ15 μm以上のInリッチ組織の連結構造を有していた。

【0133】

また、酸素欠損量を炭素粉末中で加熱させて生成する二酸化炭素の量を赤外吸収スペクトルで測定することで算出した。酸素欠損量は 8×10^{-3} であった。

【0134】

また、XRDから求めたIn₂O₃のピクスパイト構造の格子定数は、格子定数a = 10.074であった。

【0135】

実施例1で得られたターゲット表面のX線回折測定(CuK線)により得られたチャートを図8に示す。

【0136】

(3) 成膜評価

(A) 成膜速度の安定性(変動)

1000時間連続放電(成膜)前後の成膜速度を比較した。

【0137】

変動が5%未満のものをA、5%以上10%未満のものをB、10%以上のものをCと評価した。

【0138】

成膜速度(スパッタレート)は、触針式表面形状測定器((株)小坂研究所 ET3000)で測定した膜厚を成膜時間で割ることで求めた。

【0139】

(B) ターゲットの成膜特性

(a) 異常放電

96時間連続成膜で発生した異常放電回数を測定した。

異常放電回数が5回未満をA、5回以上20回未満をB、20回以上をCと評価した。

【0140】

(b) ノジュール(ノジュール発生密度)

以下のとおり評価した。

96時間連続成膜後の成膜後のスパッタリングターゲットの写真からノジュールで被覆された面積を計算し、以下の式で発生密度を計算した。

ノジュール発生密度 = ノジュール発生面積 ÷ スパッタリングターゲット面積

【0141】

その結果、ノジュールが少ない方から順に、

10^{-2} 以内: A、 10^{-1} 以内: B、 10^{-1} 超: C

として、3段階で評価した。

【0142】

(c) ターゲットと薄膜の組成比の比較

スパッタリングで作製した薄膜を用いてターゲットと薄膜の組成比の違いを評価した。薄膜の組成比はICP分析法で分析して求めた。ターゲットと薄膜の組成比はほぼ同一(薄膜の各元素の組成比がターゲットの各元素の組成比の±2%以内)であった。

【0143】

(4) TFTの作製

完成したスパッタリングターゲットを用いて、図1に示すチャンネルストッパー型薄膜トランジスタ1を作製し、評価した。

【0144】

基板は、熱酸化膜付シリコン基板10を用いた。シリコン基板をゲート電極12、熱酸化膜(100 nm)をゲート絶縁膜14とした。

【0145】

10

20

30

40

50

続いて、RFスパッタ法により、上記(1)で作製したターゲットを使用して成膜した後、ウェットエッチングで厚さ25nmの半導体膜(チャンネル層)20を形成した。その後、大気中300℃で60分間熱処理した。

【0146】

本実施例では、投入RFパワーは200Wとした。成膜時の雰囲気は、全圧0.5Paであり、その際のガス流量比はAr:O₂=97:3であった。また、基板温度は50であった。

【0147】

厚さ5nmのMoと厚さ50nmのAlと厚さ5nmのMoをこの順で積層し、フォトリソグラフィ法(リフトオフ法)により、ソース電極30及びドレイン電極32を形成した。

10

【0148】

その後、大気中300℃で60分間熱処理し、チャンネル長が40μmで、チャンネル幅が40μmのチャンネルストッパー型薄膜トランジスタ1を作製した。

【0149】

(5) TFTの評価

薄膜トランジスタの評価は、以下のように実施した。

【0150】

(a) 移動度(電界効果移動度(μ))及びS値(V/decade)

半導体パラメーターアナライザー(ケースレー4200)を用い、室温、遮光環境下で測定した。

20

【0151】

(b) 光電流の評価

光照射下と遮光環境下の測定を比較し、閾値電圧(V_{th})の変動が2V以内のものをA、2Vを超えるものをBとして2段階で評価した。

【0152】

実施例2~6、参考例1~3及び比較例1~4

表1-1又は表1-2の組成・条件とした以外は実施例1と同様にターゲット及びTFTを作製・評価した。結果を表1-1及び表1-2に示す。

【0153】

30

参考例4

ZnO粉及びGa₂O₃粉をZnとGaの原子比が1:2となる割合で混合し仮焼後、粉碎した原料粉及びIn₂O₃原料粉を用い成形体を成形した。成形体はZnGa₂O₄で表される結晶型を含んでいた(X線回折で解析して確認した)。この成形体を用い、表1-1に示す組成・条件とした以外は、実施例1と同様にターゲット及びTFTを作製・評価した。結果を表1-1に示す。

【0154】

実施例2、3及び5で得られたターゲット表面のX線回折測定(CuK α 線)により得られたチャートを図9~11に示す。

実施例1及び2で作製した酸化物焼結体のEPMAによるIn, Ga, Zn, Oの分散MAPを示す顕微鏡写真を図12及び図13に示した。

40

【0155】

また、表1-1及び表1-2中のX線回折における結晶型とJCPDSカードNo.との対応関係を表2に示す。表1-1及び表1-2中のX線回折における「-」は、XRDパターンが確認できなかったことを示す。

【0156】

【表 1 - 1】

		実施例 (参考例)									
		1	2	3	(1)	4	5	6	(2)	(3)	(4)
ターゲット 作製	混合	ボ-ルシ	ボ-ルシ	ボ-ルシ	ボ-ルシ	ボ-ルシ	ボ-ルシ	ボ-ルシ	ボ-ルシ	ボ-ルシ	ボ-ルシ
	混合方法	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
造粒 成形	造粒方法	自然乾燥	自然乾燥	自然乾燥	スプレッド	自然乾燥	自然乾燥	自然乾燥	自然乾燥	自然乾燥	スプレッド
	成形方法	フレ成形後 CIP	フレ成形後 CIP	フレ成形後 CIP	フレ成形後 CIP	フレ成形後 CIP	フレ成形後 CIP	フレ成形後 CIP	フレ成形後 CIP	フレ成形後 CIP	フレ成形後 CIP
焼結	焼結雰囲気	大気	酸素	酸素	酸素	大気	大気	酸素	酸素	酸素	酸素
	昇温速度(室温~400℃)(℃/分)	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5
	昇温速度(400℃~保持温度)(℃/分)	2.5	1.0	1.0	0.9	2.5	2.5	1.0	0.9	0.9	0.9
	保持温度(℃)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	保持時間(Hr)	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0.5	0.5
	昇温速度(保持温度~焼結温度)(℃/分)	5.0	1.0	1.0	1.0	5.0	5.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	焼結温度(℃)	1400	1480	1480	1300	1400	1400	1480	1300	1350	1300
	焼結時間(Hr)	20	6	6	0.3	20	20	6	20	20	20
	冷却速度(焼結温度~室温)(℃/分)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	研削後の厚み(mm)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
研削	研削後の厚み(mm)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	表面から削除した深さ(mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	組成比(原子比)	In/ (In+Ga+Zn)	0.50	0.60	0.50	0.40	0.60	0.50	0.50	0.40	0.40
		Ga/ (In+Ga+Zn)	0.30	0.20	0.17	0.40	0.10	0.30	0.40	0.32	0.40
		Zn/ (In+Ga+Zn)	0.20	0.20	0.33	0.20	0.30	0.40	0.20	0.34	0.20
		Sn/ (In+Ga+Zn+Sn)	-	-	-	-	-	-	0.04	0.04	0.03
	EPMA	In/(In+Ga)	0.63	0.75	0.75	0.50	0.86	0.83	0.63	0.50	0.52
		In/(In+Ga+Zn)	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
		Zn, Ga/(In+Ga+Zn)	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	X線回折	In/(In+Ga+Zn)	Ga, Zn/(In+Ga+Zn)	Ga, Zn/(In+Ga+Zn)	Ga, Zn/(In+Ga+Zn)	Ga, Zn/(In+Ga+Zn)	Ga, Zn/(In+Ga+Zn)	Ga, Zn/(In+Ga+Zn)	Ga, Zn/(In+Ga+Zn)	Ga, Zn/(In+Ga+Zn)	Ga, Zn/(In+Ga+Zn)
In ₂ O ₃		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ZnGa ₂ O ₄		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
In ₂ Ga ₂ ZnO ₇		○	-	-	-	-	-	-	-	-	-
InGaZnO ₄		○	○	○	-	-	-	-	-	-	-
InGaZn ₂ O ₃		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
In ₂ O ₃ (ZnO) ₂		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
In _{1.5} Ga _{0.5} Zn _{0.5} O ₅		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
その他		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ターゲット 評価		比抵抗(mΩ cm)	4	2	3	5	1	1	1	2	3
	異常放電	97	98	98	96	98	98	99	98	96	97
	成膜評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	成膜速度の安定性(変動)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	ノジュール	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
TFT 評価	移動度(cm ² /Vs)	14	20	21	8	27	26	14	8	9	9
	S値(V/decade)	0.3	0.3	0.2	0.5	0.1	0.1	0.3	0.5	0.4	0.4
	光電流	A	B	B	A	B	B	B	A	A	A

【表 1 - 2】

		比較例			
		1	2	3	4
ターゲット 作製	混合	ホーホシ 24	ホーホシ 24	ホーホシ 72	ホーホシ 24
	混合方法	自然乾燥	自然乾燥	自然乾燥	自然乾燥
	造粒	7μm成形後 CIP	7μm成形後 CIP	7μm成形後 のみ	7μm成形後 CIP
	造粒方法	酸素	酸素	酸素	酸素
	成形	1.0	1.0	1.0	1.0
	焼結	1.0	1.0	2.5	1.0
		1000	1000	1000	1000
		0	0	0	0
		1.0	1.0	5.0	1.0
		1480	1480	1500	1480
ターゲット 性状	混合方法	6	6	12	6
	混合時間(時間)	0.3	0.3	急冷	0.3
	造粒方法	6.0	6.0	4.1	6.0
	造粒方法	5.0	5.0	4.1	5.0
	焼結	0.5	0.5	0.0	0.5
		表裏を 研削	表裏を 研削	—	表裏を 研削
		1.00	0.60	0.42	0.10
		0.00	0.40	0.16	0.60
		0.00	0.00	0.42	0.30
		0.30	0.00	0.00	0.00
ターゲット 評価	組成比 (原子比)	In / (In+Ga)	0.60	0.72	0.14
	EPMA	In / (In+Ga)	あり	あり	無し
		In / (In+Ga+Zn)	無し	無し	無し
		Zn / (In+Ga+Zn)	無し	無し	無し
		Sn / (In+Ga+Zn+Sn)	無し	無し	無し
		In / (In+Ga)	—	—	—
		In / (In+Ga+Zn)	—	—	—
		Zn / (In+Ga+Zn)	—	—	—
		Sn / (In+Ga+Zn+Sn)	—	—	—
		In / (In+Ga)	—	—	—
ターゲット 評価	X線回折	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	—	—	—
		その他	○	○	○
		比抵抗(mΩ・cm)	2700	4200	30
		相対密度(%)	91	89	94
TFT 評価	異常放電	B	C	B	C
	成膜評価	B	B	B	B
	成膜速度の安定性(変動)	C	B	A	A
	ノジュール	B	C	B	B
	外観	—	—	—	—
	TFTの評価	駆動せず	駆動せず	駆動せず	駆動せず
		移動度(cm ² /Vs)	—	—	10
		S直 (V/decade)	—	—	0.3
		光電流	—	—	—

【 0 1 5 8 】

【表 2】

結晶型	JCPDSカード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	登録無し	
その他	(同定できないピーク)	—

【産業上の利用可能性】

【 0 1 5 9 】

本発明のスパッタリングターゲットは、比抵抗が低いため還元処理を必要とせず、コストを低減できる。

本発明のスパッタリングターゲットは、酸化物半導体膜形成用のターゲットとして有用である。

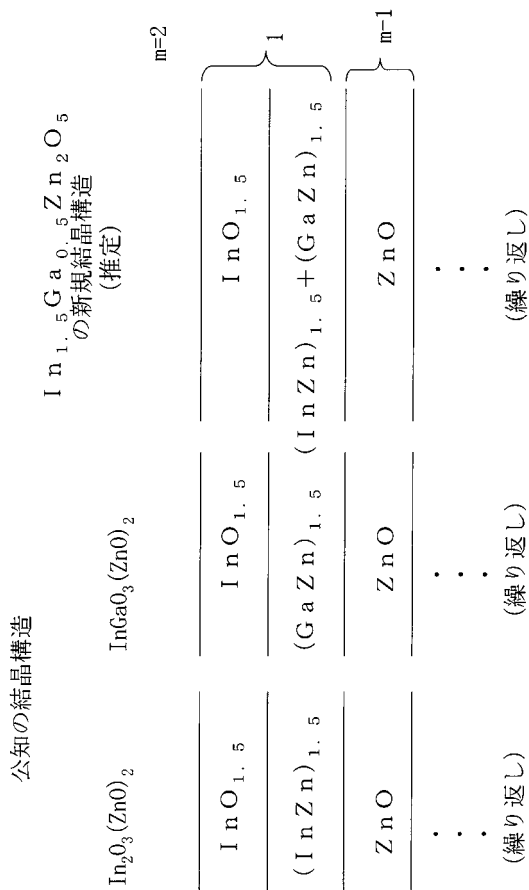
本発明によれば、優れた成膜性を有するスパッタリングターゲット、特に酸化物半導体膜形成用のスパッタリングターゲットを提供することができる。

【符号の説明】

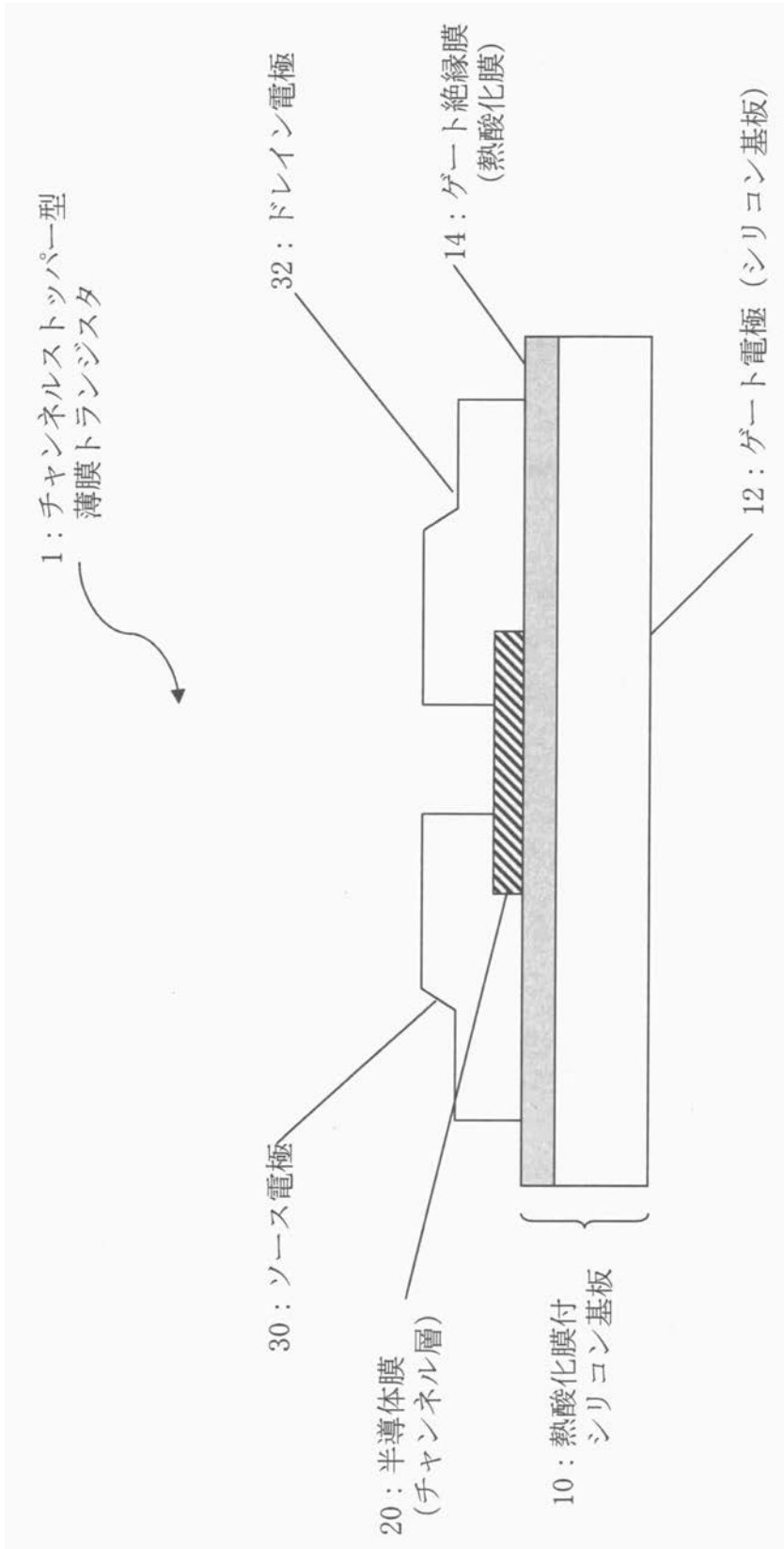
【0160】

- 1 チャンネルストッパー型薄膜トランジスタ
- 10 熱酸化膜付シリコン基板
- 12 ゲート電極（シリコン基板）
- 14 ゲート絶縁膜（熱酸化膜）
- 20 半導体膜（チャンネル層）
- 30 ソース電極
- 32 ドレイン電極

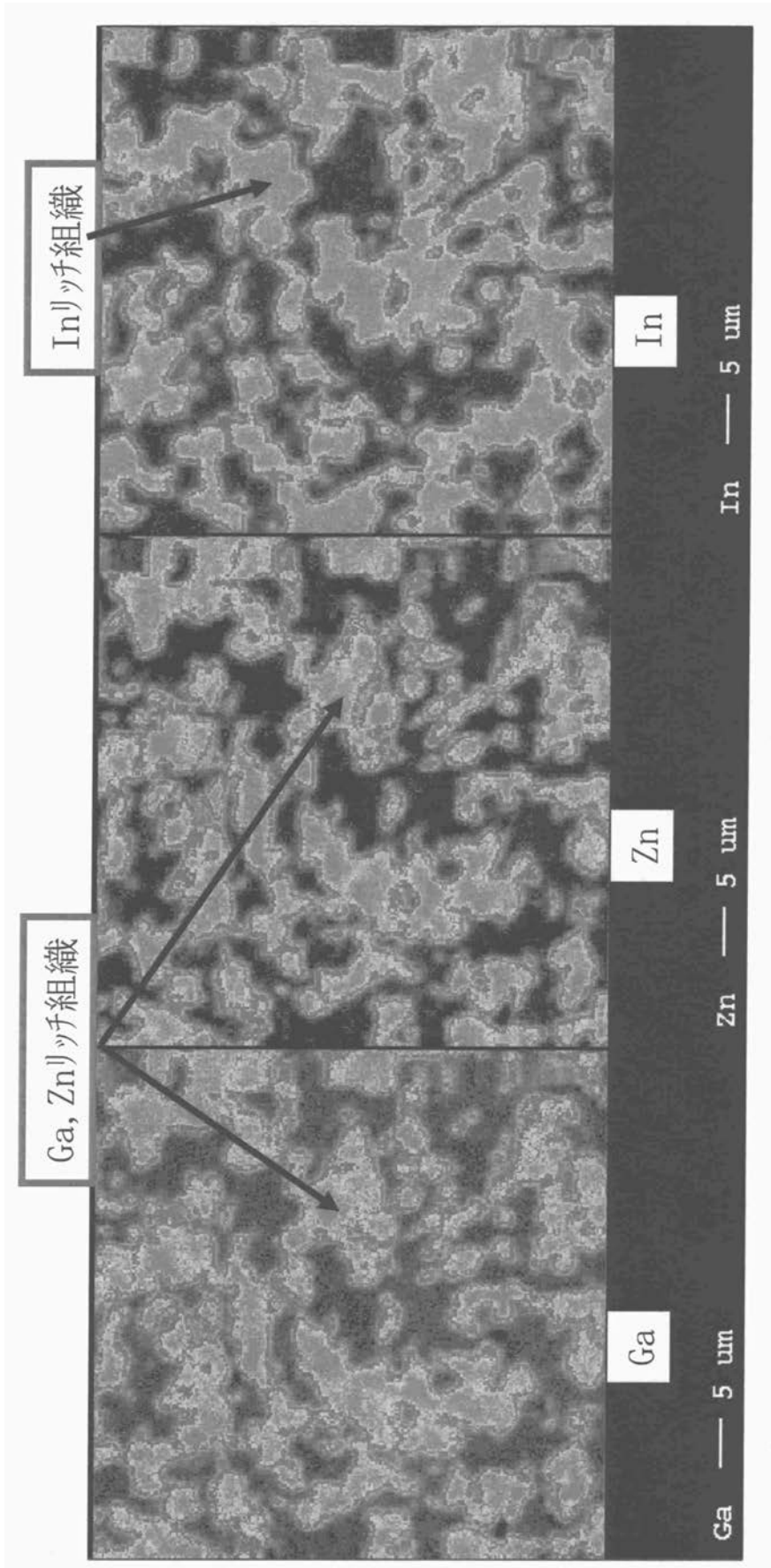
【図7】



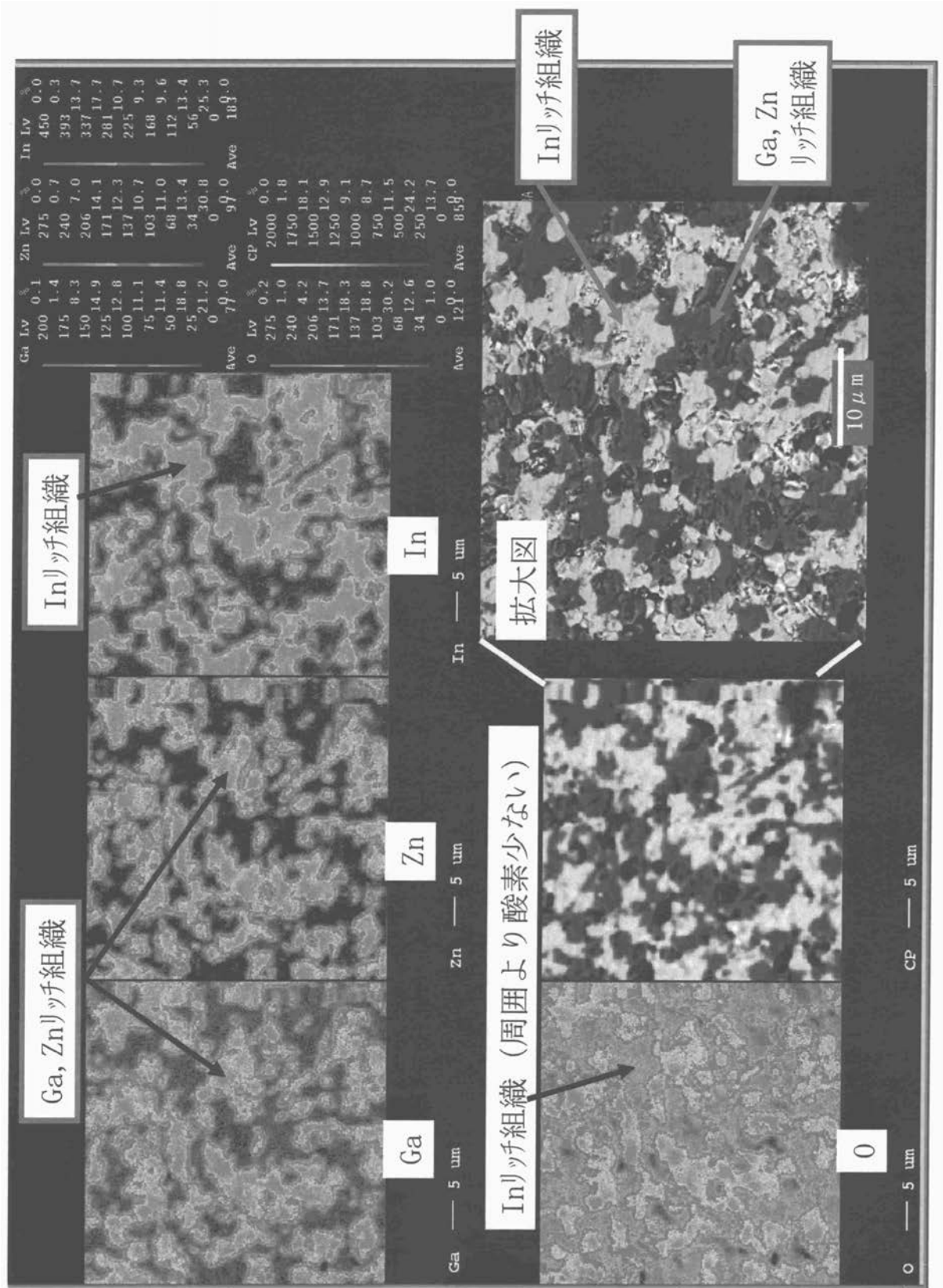
【図1】



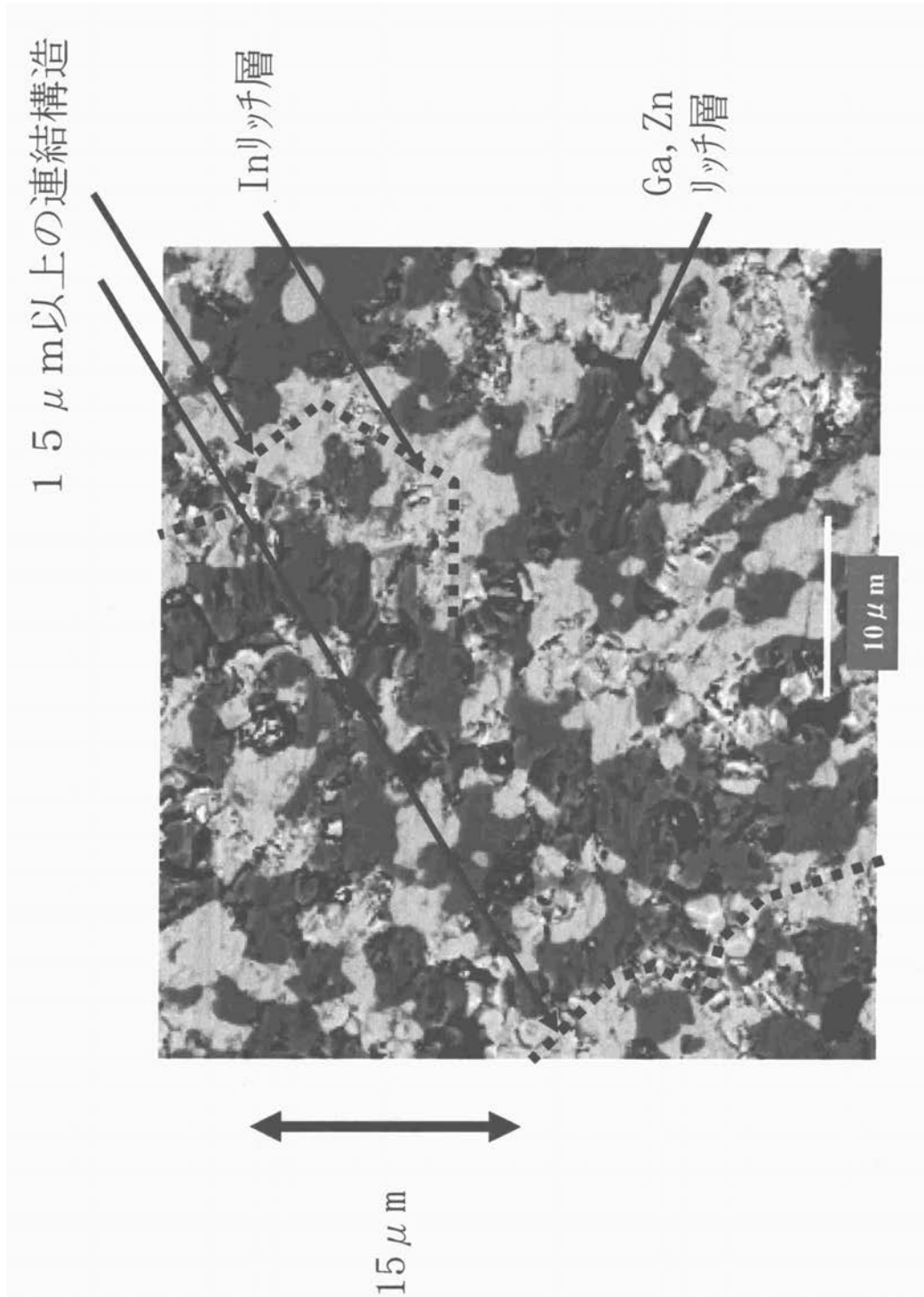
【図2】



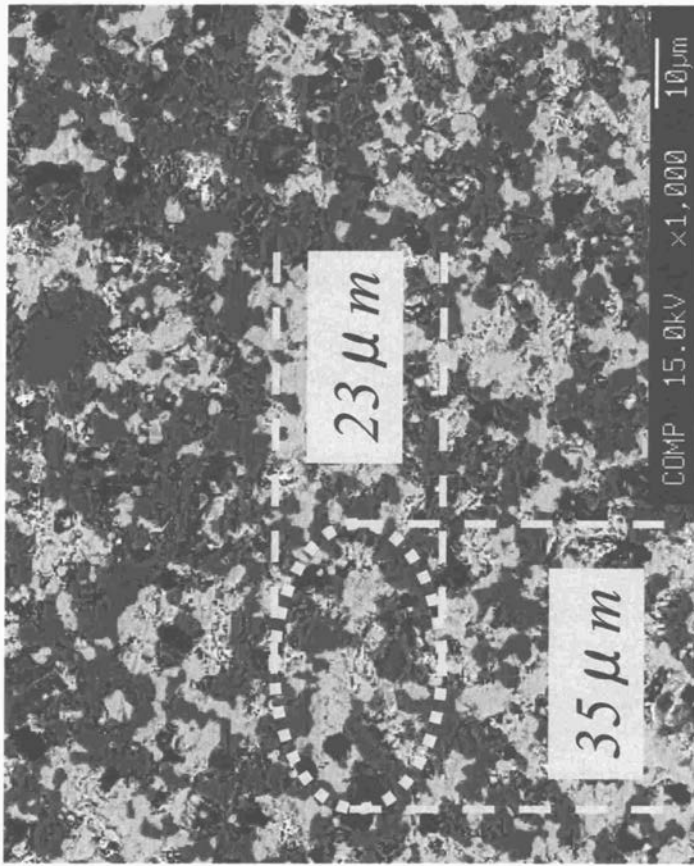
【 図 3 】



【 図 4 】

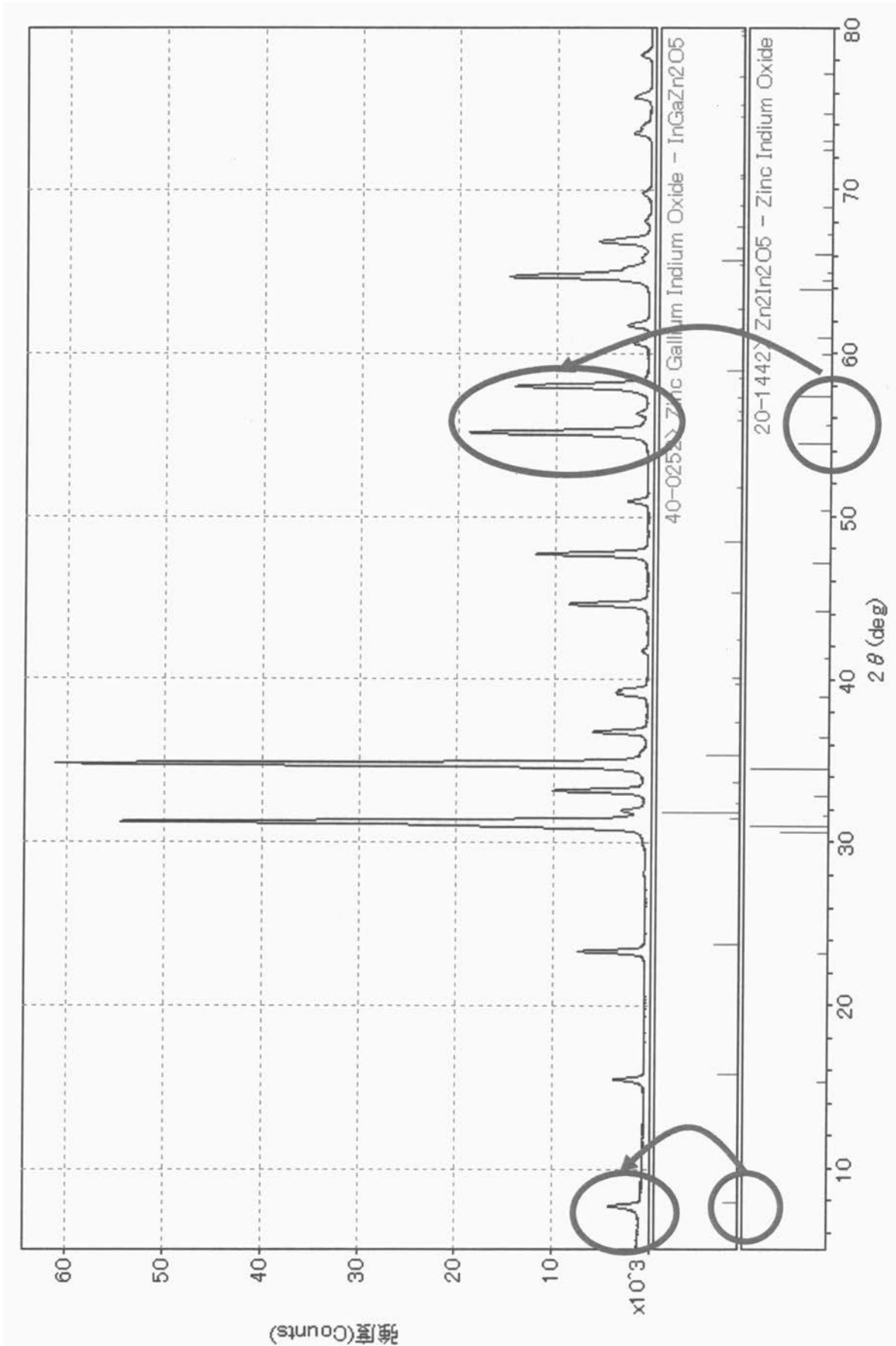


【 図 5 】



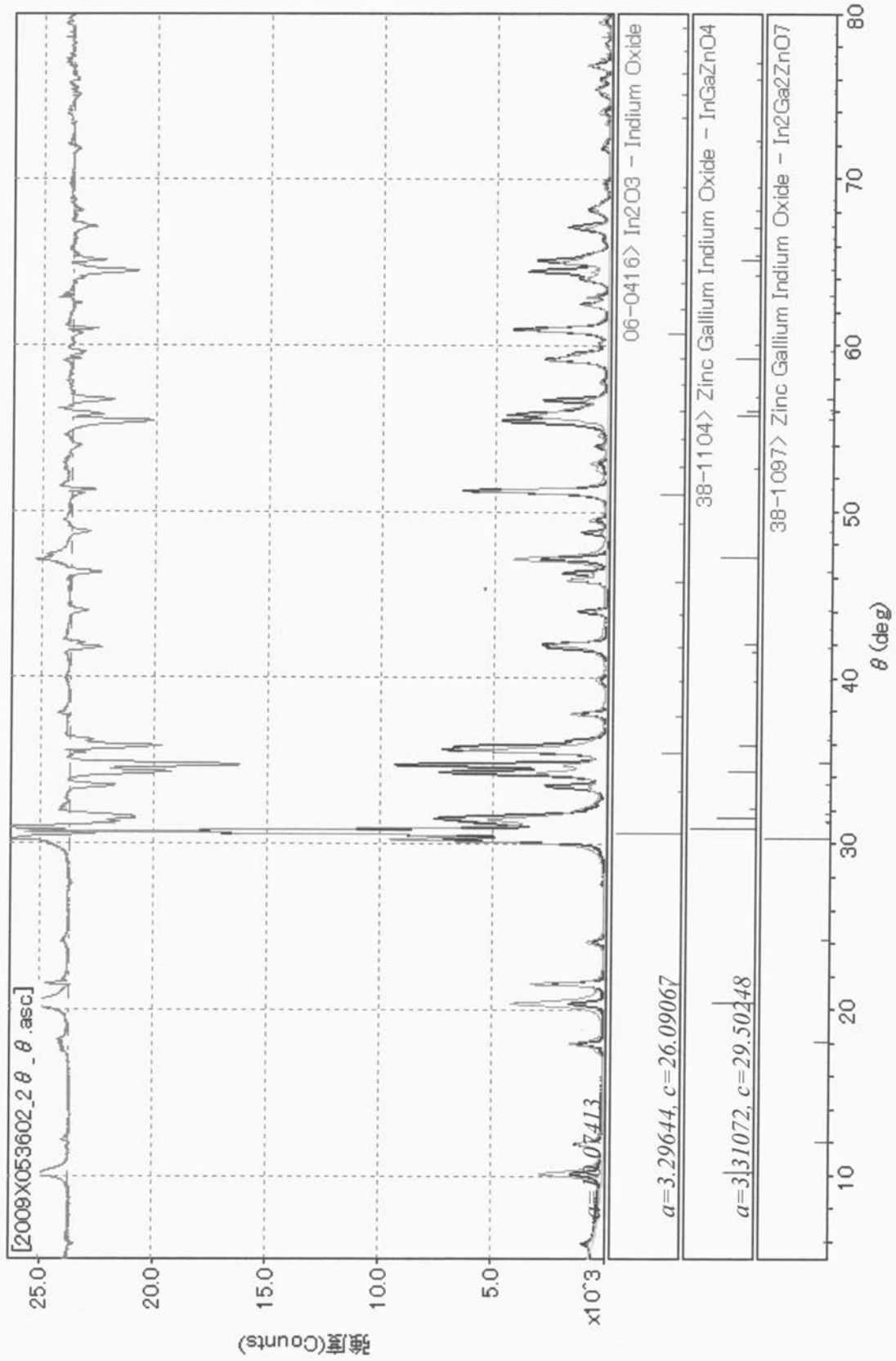
アスペクト比
= $35 \mu\text{m} \div 23 \mu\text{m}$
= 1.52

【 図 6 】

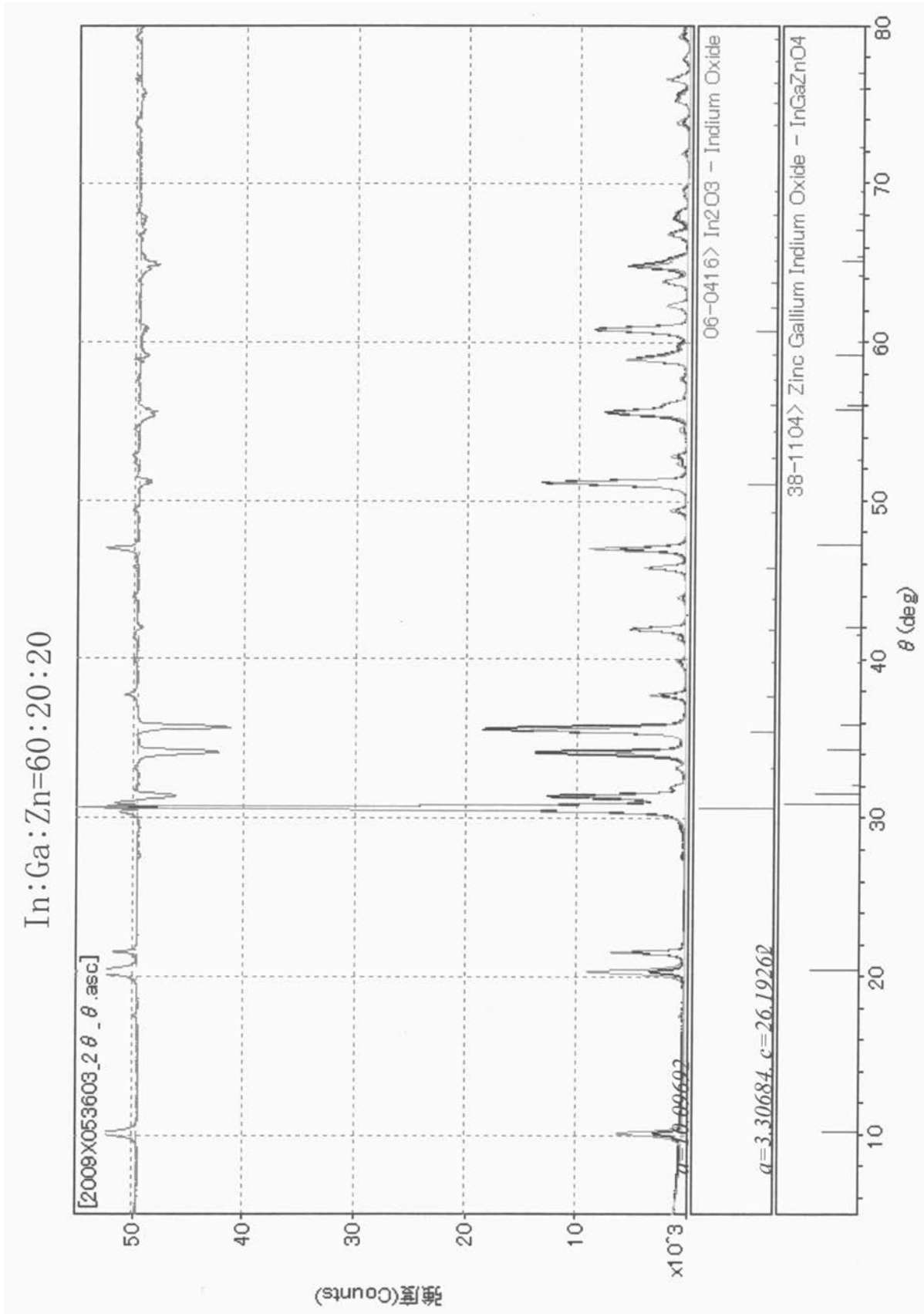


【 8 】

In:Ga:Zn=50:30:20

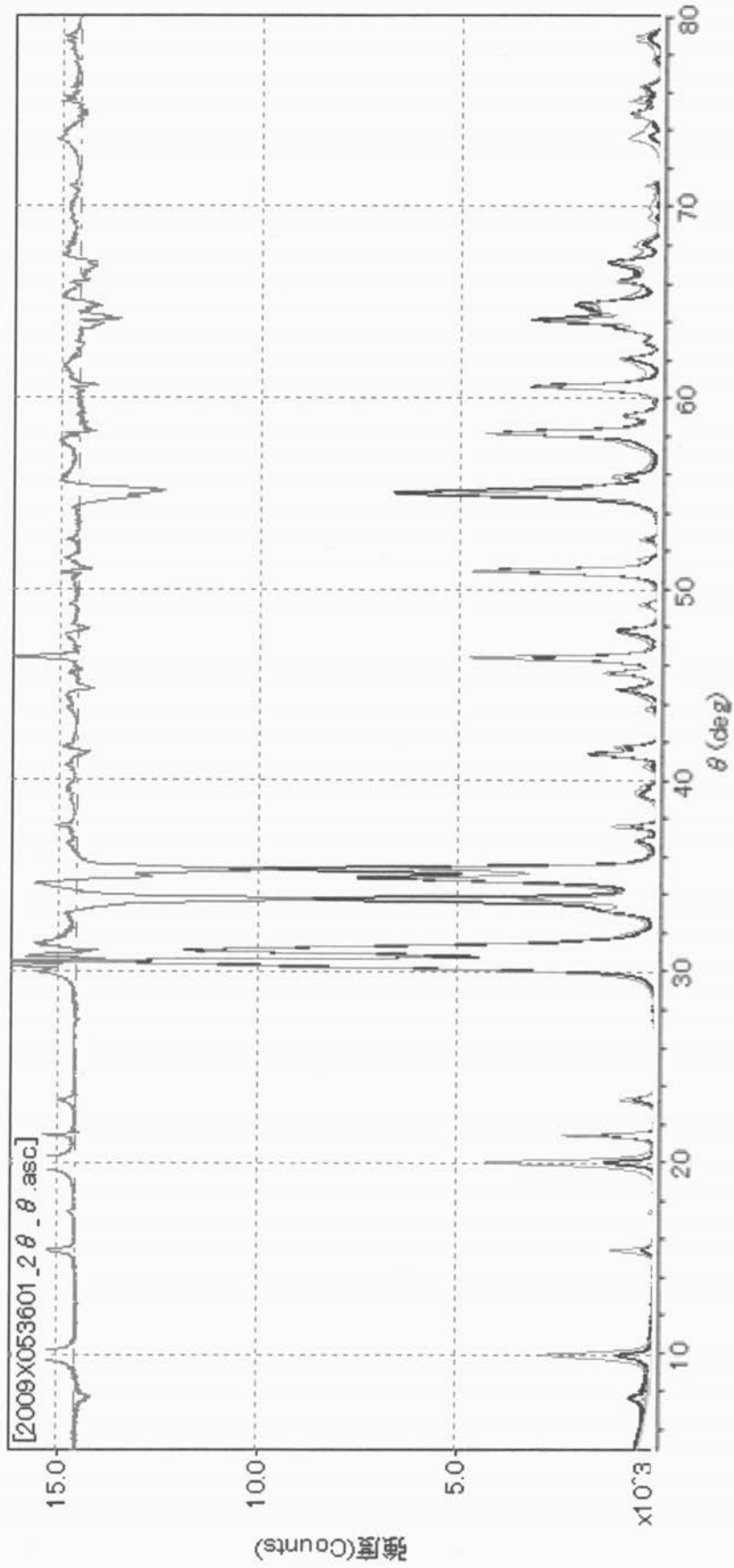


【 図 9 】

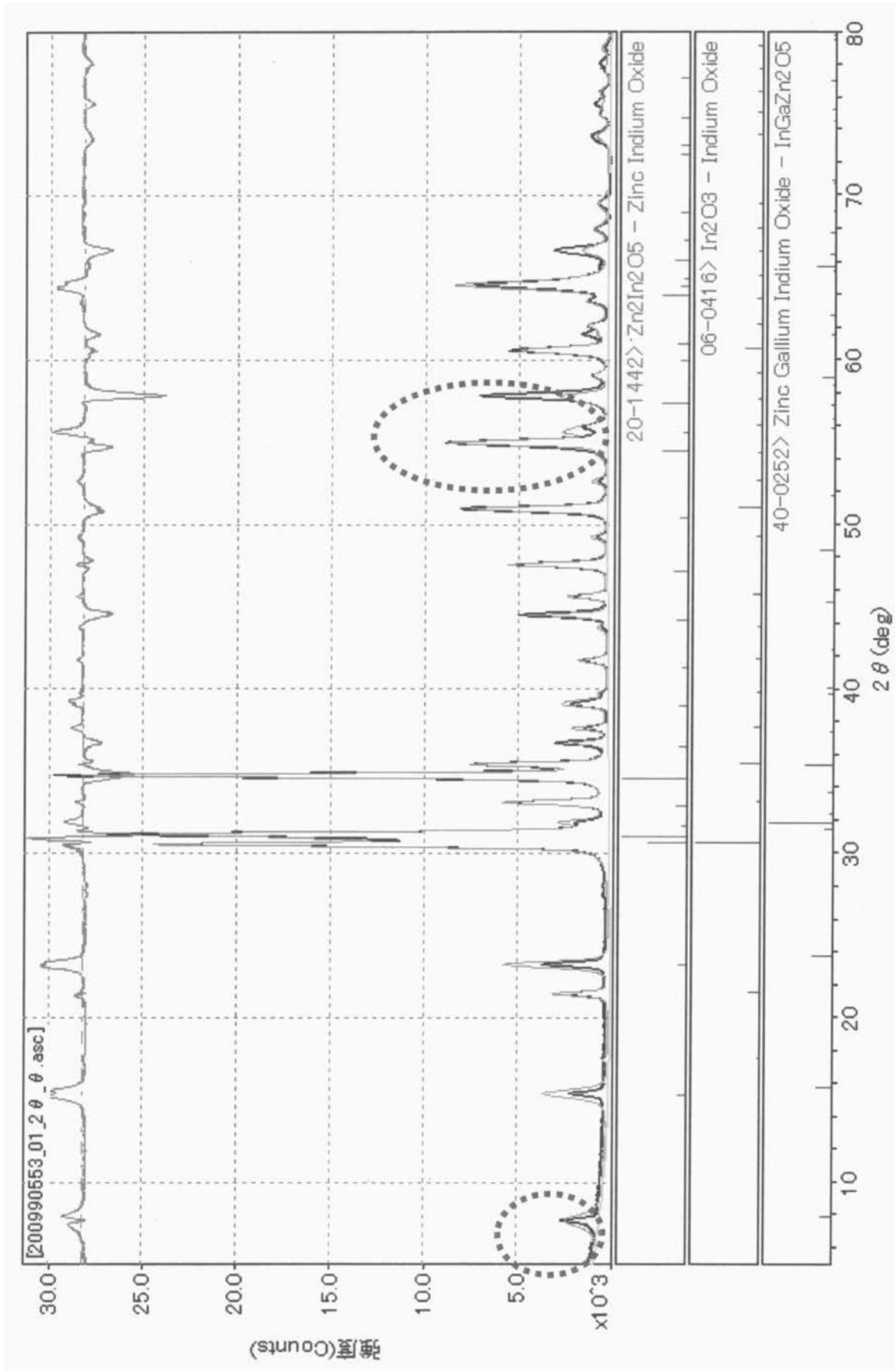


【 図 1 0 】

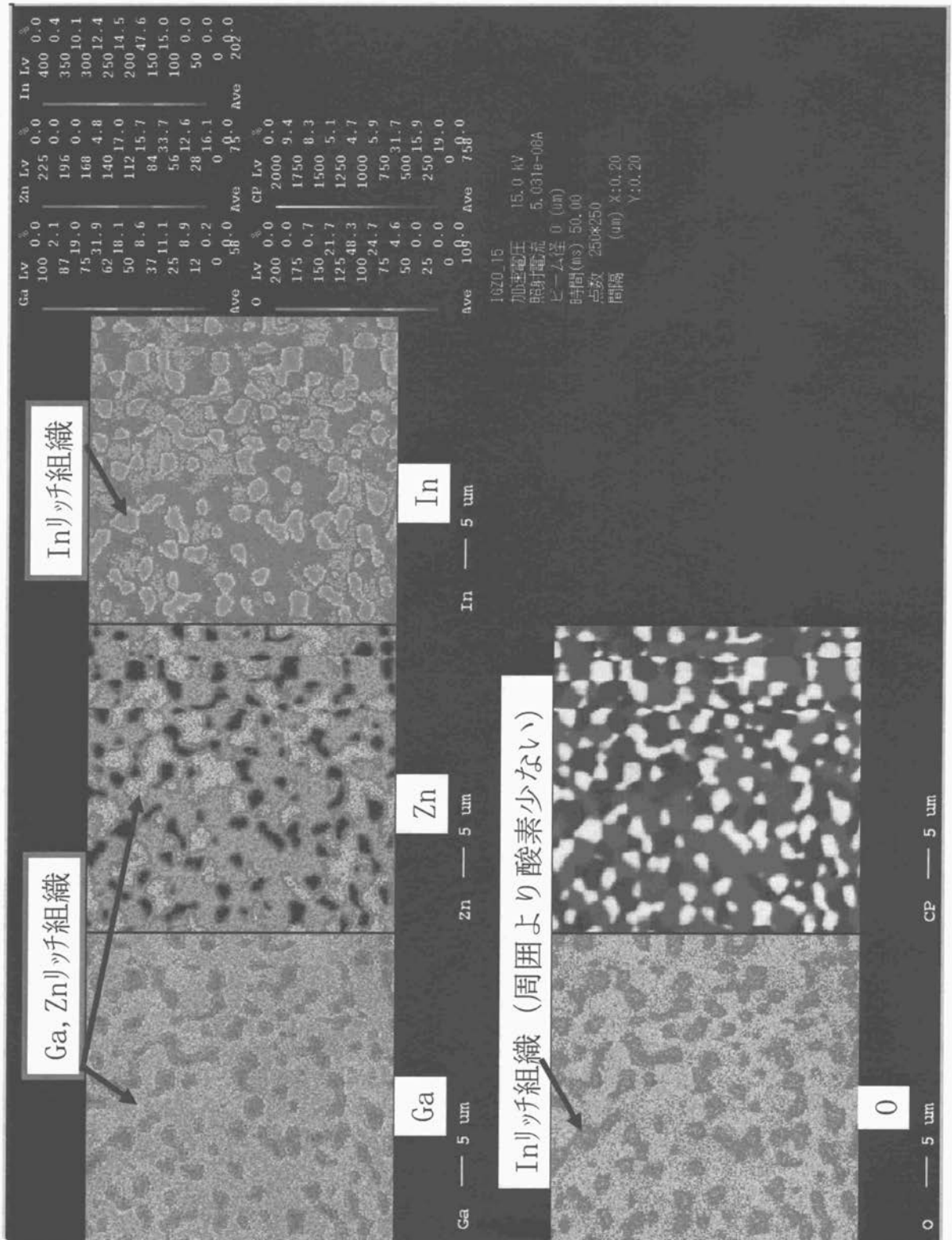
In:Ga:Zn=50:16.7:33.3



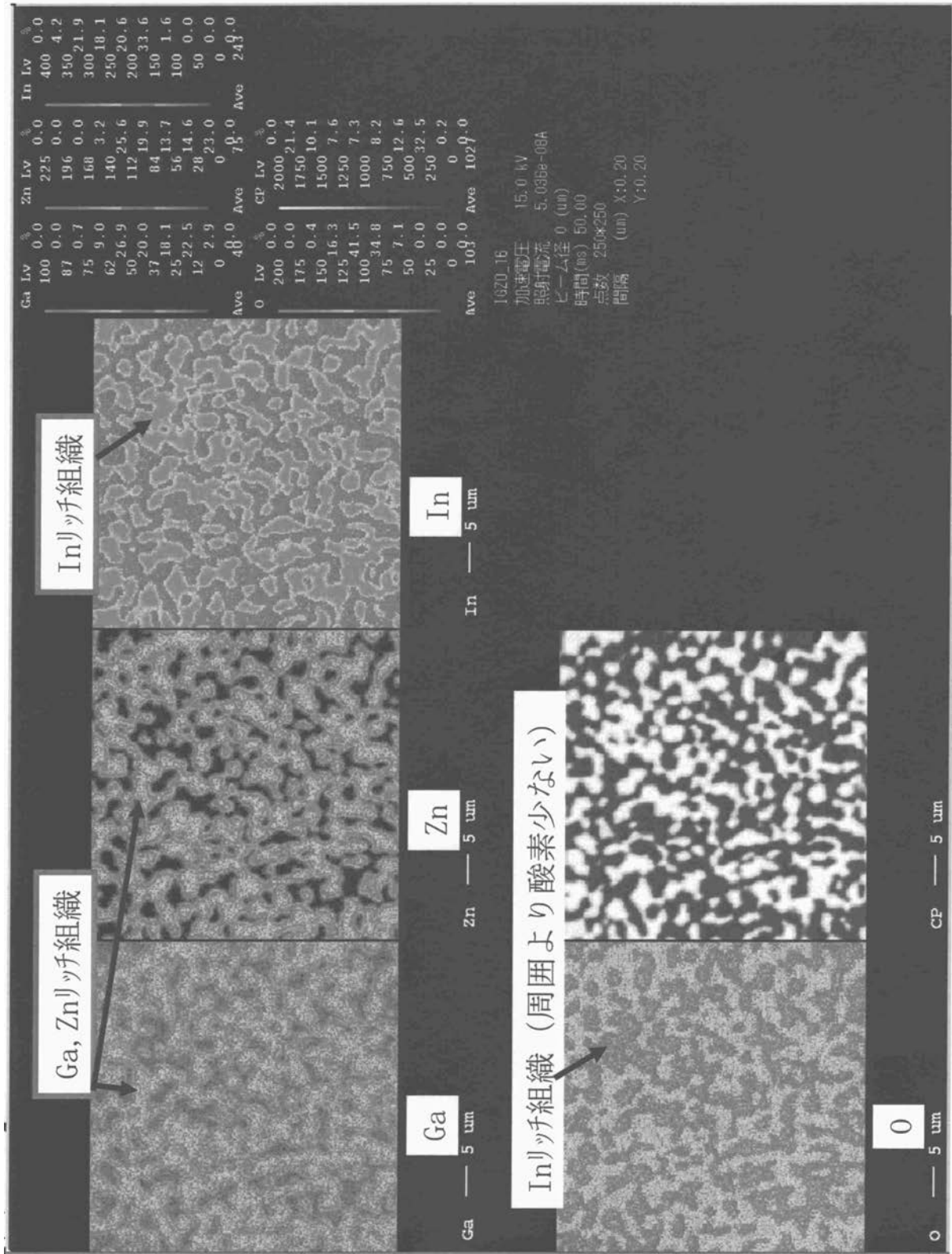
【 1 1 】



【 図 1 2 】



【 図 13 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/285 (2006.01) H 0 1 L 21/28 3 0 1 B
 H 0 1 L 21/285 S

(56)参考文献 特開2008-285760(JP,A)
 特開2008-163442(JP,A)
 特開2008-280216(JP,A)
 特開2010-047829(JP,A)
 国際公開第2009/148154(WO,A1)
 国際公開第2010/070832(WO,A1)
 TOSHIHIRO MORI, et al., Electrical and Optical Properties of Transparent Conducting Homologous Compounds in the Indium-Gallium-Zinc Oxide System, Journal of the American Ceramic Society, 1999年10月, Volume82, Issue10, pages2705-2710

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 3 C 1 4 / 3 4
 C 0 4 B 3 5 / 0 0
 C 2 3 C 1 4 / 0 8
 H 0 1 L 2 1 / 2 8
 H 0 1 L 2 1 / 2 8 5
 H 0 1 L 2 1 / 3 6 3