(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 10 月 27 日(27.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/132644 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 29/786 (2006.01) *H01L 21/363* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/059554

(22) 国際出願日: 2011 年 4 月 18 日(18.04.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-097350 2010 年 4 月 20 日(20.04.2010) JP
特願 2010-156232 2010 年 7 月 8 日(08.07.2010) JP
特願 2011-008324 2011 年 1 月 18 日(18.01.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社神戸製鋼所(**KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO**) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目１０番２６号 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三木　綾(**MIKI Aya**). 岩成　裕美(**IWANARI Yumi**). 釘宮　敏洋(**KUGIMIYA Toshihiro**). 森田　晋也(**MORITA Shinya**). 寺尾　泰昭(**TERAO Yasuaki**). 安野　聡(**YASUNO Satoshi**).

(74) 代理人: 小栗　昌平, 外(**OGURI Shohei** et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング１０階　栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: OXIDE FOR SEMICONDUCTOR LAYER OF THIN-FILM TRANSISTOR, SPUTTERING TARGET, AND THIN-FILM TRANSISTOR

(54) 発明の名称 : 薄膜トランジスタの半導体層用酸化物およびスパッタリングターゲット、並びに薄膜トランジスタ

(57) **Abstract**: Disclosed is an oxide for a semiconductor layer of a thin-film transistor, said oxide being excellent in the switching characteristics of a thin-film transistor, specifically enabling favorable characteristics to be stably obtained even in a region of which the ZnO concentration is high and even after forming a protective film and after applying stress. The oxide is used in a semiconductor layer of a thin-film transistor, and the aforementioned oxide contains Zn and Sn, and further contains at least one element selected from group X consisting of Al, Hf, Ta, Ti, Nb, Mg, Ga, and the rare-earth elements.

(57) 要約:　薄膜トランジスタのスイッチング特性に優れており、特にＺｎＯ濃度が高い領域であっても、また保護膜形成後およびストレス印加後も良好な特性を安定して得ることが可能な薄膜トランジスタ半導体層用酸化物を提供する。本発明に係る薄膜トランジスタの半導体層用酸化物は、薄膜トランジスタの半導体層に用いられる酸化物であって、前記酸化物は、ＺｎおよびＳｎを含み、Ａｌ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｇ、Ｇａ、および希土類元素よりなるＸ群から選択される少なくとも一種の元素を更に含んでいる。

WO 2011/132644 A1

明　細　書

発明の名称 ：

薄膜トランジスタの半導体層用酸化物およびスパッタリングターゲット、並びに薄膜トランジスタ

技術分野

[0001] 本発明は、液晶ディスプレイや有機ＥＬディスプレイなどの表示装置に用いられる薄膜トランジスタの半導体層用酸化物および上記酸化物を成膜するためのスパッタリングターゲット、並びに薄膜トランジスタに関するものである。

背景技術

[0002] アモルファス（非晶質）酸化物半導体は、汎用のアモルファスシリコン（ａ－Ｓｉ）に比べて高いキャリア移動度を有し、光学バンドギャップが大きく、低温で成膜できるため、大型・高解像度・高速駆動が要求される次世代ディスプレイや、耐熱性の低い樹脂基板などへの適用が期待されている。

[0003] 酸化物半導体の例として、例えばＩｎ含有の非晶質酸化物半導体（Ｉｎ－Ｇａ－Ｚｎ－Ｏ、Ｉｎ－Ｚｎ－Ｏなど）が挙げられるが、希少金属であるＩｎを使用しており、大量生産プロセスにおいては材料コストの上昇が懸念される。そこで、Ｉｎを含まず材料コストを低減でき、大量生産に適した酸化物半導体として、ＺｎにＳｎを添加してアモルファス化したＺＴＯ系の酸化物半導体が提案されている（例えば特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開２００７－１４２１９６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 酸化物半導体を薄膜トランジスタの半導体層として用いる場合、キャリア

濃度が高いだけでなく、ＴＦＴのスイッチング特性（トランジスタ特性、ＴＦＴ特性）に優れていることが要求される。具体的には、（１）オン電流（ゲート電極とドレイン電極に正電圧をかけたときの最大ドレイン電流）が高く、（２）オフ電流（ゲート電極に負電圧を、ドレイン電圧に正電圧を夫々かけたときのドレイン電流）が低く、（３）Ｓ値（Ｓｕｂｔｈｒｅｓｈｏｌｄ Ｓｗｉｎｇ、サブスレッショルド スィング、ドレイン電流を１桁あげるのに必要なゲート電圧）が低く、（４）しきい値（ドレイン電極に正電圧をかけ、ゲート電圧に正負いずれかの電圧をかけたときにドレイン電流が流れ始める電圧であり、しきい値電圧とも呼ばれる）が時間的に変化せず安定である（基板面内でも均一であることを意味する）、などが要求される。

[0006] 更に、ＺＴＯなどの酸化物半導体層を用いたＴＦＴは、電圧印加や光照射などのストレスに対する耐性（ストレス耐性）に優れていることが要求される。例えば、ゲート電圧に正電圧または負電圧を印加し続けたときや、光吸収が始まる青色帯を照射し続けたときに、しきい値電圧が大幅に変化（シフト）するが、これにより、ＴＦＴのスイッチング特性が変化することが指摘されている。また、液晶パネル駆動の際や、ゲート電極に負バイアスをかけて画素を点灯させる際などに液晶セルから漏れた光がＴＦＴに照射されるが、この光がＴＦＴにストレスを与えて特性劣化の原因となる。特にしきい値電圧のシフトは、ＴＦＴを備えた液晶ディスプレイや有機ＥＬディスプレイなどの表示装置自体の信頼性低下を招くため、ストレス耐性の向上（ストレス印加前後の変化量が少ないこと）が切望されている。

[0007] ところでＺＴＯ系酸化物半導体では、キャリア濃度が高濃度化し易く、ＴＦＴ素子の保護膜（絶縁膜）形成プロセスの際、半導体層が導体化し、安定したスイッチング挙動が得られないという問題がある。安定したスイッチング挙動を得るためにＺＴＯ系酸化物半導体中のＺｎＯ濃度を低減する方法があるが、ＺｎＯ濃度をあまり下げすぎた場合はＺＴＯ系酸化物半導体のスパッタリングターゲットの導電率が低下し、装置構成が簡易で制御も容易なＤＣスパッタリング法で成膜することが難しくなる。よって、ＺｎＯ濃度をい

かに高濃度に保つＺＴＯ系酸化物半導体の材料設計ができるかが重要である。

[0008] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、ＺＴＯ系酸化物半導体を備えた薄膜トランジスタのスイッチング特性およびストレス耐性に優れており、特にＺｎＯ濃度が高い領域であっても、また保護膜形成後およびストレス印加後も良好なＴＦＴ特性を安定して得ることが可能な薄膜トランジスタ半導体層用酸化物、当該酸化物を用いた薄膜トランジスタ、および当該酸化物の形成に用いられるスパッタリングターゲットを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は以下の態様を含む。

（１）薄膜トランジスタの半導体層に用いられる酸化物であって、

前記酸化物は、ＺｎおよびＳｎを含み、Ａｌ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｇ、Ｇａ、および希土類元素よりなるＸ群から選択される少なくとも一種の元素を更に含む薄膜トランジスタの半導体層用酸化物。

（２）半導体層用酸化物に含まれるＺｎおよびＳｎの含有量（原子%）をそれぞれ、［Ｚｎ］および［Ｓｎ］としたとき、［Ｚｎ］／（［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］）の比が０．８以下である（１）に記載の酸化物。

（３）前記Ｘ群の元素としてＧａを含むとき、半導体層用酸化物に含まれるＧａの含有量（原子%）を［Ｇａ］とすると、［Ｇａ］／（［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ｇａ］）の比が０．０１以上０．５以下であり、前記Ｘ群の元素としてＧａ以外の元素（Ｘ１）を含むとき、半導体層用酸化物に含まれるＸ１の合計量（原子%）を［Ｘ１］とすると、［Ｘ１］／（［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ｘ１］）の比が０．０１以上０．３以下である（１）または（２）に記載の酸化物。

（４）（１）～（３）のいずれかに記載の酸化物を薄膜トランジスタの半導体層として備えた薄膜トランジスタ。

（５）前記半導体層の密度は５．８ｇ／ｃｍ^{3}以上である（４）に記載の薄膜

トランジスタ。

（６）（１）～（３）のいずれかに記載の酸化物を形成するためのスパッタリングターゲットであって、ＺｎおよびＳｎを含み、Ａｌ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｇ、Ｇａ、および希土類元素よりなるＸ群から選択される少なくとも一種の元素を更に含むスパッタリングターゲット。

（７）スパッタリングターゲットに含まれるＺｎおよびＳｎの含有量（原子%）をそれぞれ、［Ｚｎ］および［Ｓｎ］としたとき、［Ｚｎ］／（［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］）の比が０．８以下である（６）に記載のスパッタリングターゲット。

（８）前記Ｘ群の元素としてＧａを含むとき、スパッタリングターゲットに含まれるＧａの含有量（原子%）を［Ｇａ］とすると、［Ｇａ］／（［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ｇａ］）の比が０．０１以上０．５以下であり、前記Ｘ群の元素としてＧａ以外の元素（Ｘ１）を含むとき、スパッタリングターゲットに含まれるＸ１の合計量（原子%）を［Ｘ１］とすると、［Ｘ１］／（［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ｘ１］）の比が０．０１以上０．３以下である（６）または（７）に記載のスパッタリングターゲット。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、薄膜トランジスタのスイッチング特性およびストレス耐性に優れた半導体層用ＺＴＯ系酸化物が得られた。本発明の半導体層用酸化物を用いれば、酸化物半導体中のＺｎＯ濃度が高い領域（具体的には、酸化物半導体を構成するＺｎおよびＳｎ中に占めるＺｎの比率（原子比）がおおむね、０．６以上の領域）であっても、また保護膜形成後およびストレス印加後も良好な特性を安定して得ることが可能な薄膜トランジスタを提供することができる。その結果、上記薄膜トランジスタを用いれば、信頼性の高い表示装置が得られる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、酸化物半導体を備えた薄膜トランジスタを説明するための概略断面図である。

[図2]図２（ａ）及び（ｂ）は、ＺＴＯ（従来例）を用いたときの保護膜形成前後のＴＦＴ特性を示す図であり、図２（ａ）は保護膜形成前のＴＦＴ特性を示し、図２（ｂ）は保護膜形成後のＴＦＴ特性を示す。

[図3]図３（ａ）及び（ｂ）は、ＺＴＯ－Ａｌを用いたときの保護膜形成前後のＴＦＴ特性を示す図であり、図３（ａ）は保護膜形成前のＴＦＴ特性を示し、図３（ｂ）は保護膜形成後のＴＦＴ特性を示す。

[図4]図４（ａ）及び（ｂ）は、ＺＴＯ－Ｈｆを用いたときの保護膜形成前後のＴＦＴ特性を示す図であり、図４（ａ）は保護膜形成前のＴＦＴ特性を示し、図４（ｂ）は保護膜形成後のＴＦＴ特性を示す。

[図5]図５（ａ）及び（ｂ）は、ＺＴＯ－Ｔａを用いたときの保護膜形成前後のＴＦＴ特性を示す図であり、図５（ａ）は保護膜形成前のＴＦＴ特性を示し、図５（ｂ）は保護膜形成後のＴＦＴ特性を示す。

[図6]図６（ａ）及び（ｂ）は、ＺＴＯ－Ｔｉを用いたときの保護膜形成前後のＴＦＴ特性を示す図であり、図６（ａ）は保護膜形成前のＴＦＴ特性を示し、図６（ｂ）は保護膜形成後のＴＦＴ特性を示す。

[図7]図７（ａ）及び（ｂ）は、ＺＴＯ－Ｎｂを用いたときの保護膜形成前後のＴＦＴ特性を示す図であり、図７（ａ）は保護膜形成前のＴＦＴ特性を示し、図７（ｂ）は保護膜形成後のＴＦＴ特性を示す。

[図8]図８（ａ）及び（ｂ）は、ＺＴＯ－Ｍｇを用いたときの保護膜形成前後のＴＦＴ特性を示す図であり、図８（ａ）は保護膜形成前のＴＦＴ特性を示し、図８（ｂ）は保護膜形成後のＴＦＴ特性を示す。

[図9]図９（ａ）及び（ｂ）は、ＺＴＯ－Ｓｃを用いたときの保護膜形成前後のＴＦＴ特性を示す図であり、図９（ａ）は保護膜形成前のＴＦＴ特性を示し、図９（ｂ）は保護膜形成後のＴＦＴ特性を示す。

[図10]図１０（ａ）及び（ｂ）は、ＺＴＯ－Ｙを用いたときの保護膜形成前後のＴＦＴ特性を示す図であり、図１０（ａ）は保護膜形成前のＴＦＴ特性を示し、図１０（ｂ）は保護膜形成後のＴＦＴ特性を示す。

[図11]図１１（ａ）及び（ｂ）は、ＺＴＯ－Ｇａを用いたときの保護膜形成

前後のＴＦＴ特性を示す図であり、図１１（ａ）は保護膜形成前のＴＦＴ特性を示し、図１１（ｂ）は保護膜形成後のＴＦＴ特性を示す。

[図12]図１２は、ＺＴＯ－Ｍｇを用いたときのストレス印加前後のＴＦＴ特性を示す図であり、点線がストレス印加前のＴＦＴ特性を示し、実線がストレス印加後のＴＦＴ特性を示す。

[図13]図１３は、ＺＴＯ－Ｎｂを用いたときのストレス印加前後のＴＦＴ特性を示す図であり、点線がストレス印加前のＴＦＴ特性を示し、実線がストレス印加後のＴＦＴ特性を示す。

[図14]図１４は、ＺＴＯ－Ｓｃを用いたときのストレス印加前後のＴＦＴ特性を示す図であり、点線がストレス印加前のＴＦＴ特性を示し、実線がストレス印加後のＴＦＴ特性を示す。

[図15]図１５は、ＺＴＯ－Ｔｉを用いたときのストレス印加前後のＴＦＴ特性を示す図であり、点線がストレス印加前のＴＦＴ特性を示し、実線がストレス印加後のＴＦＴ特性を示す。

[図16]図１６は、ＺＴＯ－Ａｌを用いたときのストレス印加前後のＴＦＴ特性を示す図であり、点線がストレス印加前のＴＦＴ特性を示し、実線がストレス印加後のＴＦＴ特性を示す。

[図17]図１７は、ＺＴＯ－Ｈｆを用いたときのストレス印加前後のＴＦＴ特性を示す図であり、点線がストレス印加前のＴＦＴ特性を示し、実線がストレス印加後のＴＦＴ特性を示す。

[図18]図１８は、ＺＴＯ（従来例）を用いたときのストレス印加前後のＴＦＴ特性を示す図であり、点線がストレス印加前のＴＦＴ特性を示し、実線がストレス印加後のＴＦＴ特性を示す。

[図19]図１９は、ＺＴＯ－Ｔａを用いたときのストレス印加前後のＴＦＴ特性を示す図であり、点線がストレス印加前のＴＦＴ特性を示し、実線がストレス印加後のＴＦＴ特性を示す。

[図20]図２０は、ＺＴＯ－Ｇａを用いたときのストレス印加前後のＴＦＴ特性を示す図であり、点線がストレス印加前のＴＦＴ特性を示し、実線がスト

レス印加後のＴＦＴ特性を示す。

[図21]図２１は、ＺＴＯ－Ｙを用いたときのストレス印加前後のＴＦＴ特性を示す図であり、点線がストレス印加前のＴＦＴ特性を示し、実線がストレス印加後のＴＦＴ特性を示す。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明者らは、ＺｎおよびＳｎを含む酸化物（ＺＴＯ）をＴＦＴの活性層（半導体層）に用いたときのＴＦＴ特性（特に保護膜形成後およびストレス印加後のＴＦＴ特性）を向上させるため、種々検討を重ねてきた。その結果、ＺＴＯ中に、Ａｌ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｇ、Ｇａ、および希土類元素よりなるＸ群から選択される少なくとも一種の元素を更に含むＺＴＯ－ＸをＴＦＴの半導体層に用いれば所期の目的が達成されることを見出し、本発明を完成した。後記する実施例に示すように、上記Ｘ群に属する元素（Ｘ群元素）を含む酸化物半導体を備えたＴＦＴは、Ｘ群元素を添加しない従来のＺＴＯを用いた場合に比べ、特に保護膜形成後およびストレス印加後のＴＦＴ特性に極めて優れていることが分った。

[0013] すなわち、本発明に係る薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）の半導体層用酸化物は、ＺｎおよびＳｎと；Ａｌ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｇ、Ｇａ、および希土類元素よりなるＸ群から選択される少なくとも一種の元素（Ｘ群元素で代表させる場合がある。）と、を含むところに特徴がある。本明細書では、本発明の酸化物をＺＴＯ－ＸまたはＺＴＯ＋Ｘで表わす場合がある。

[0014] まず、本発明の酸化物を構成する母材成分である金属（ＺｎおよびＳｎ）について説明する。

[0015] 上記金属（Ｚｎ、Ｓｎ）について、各金属間の比率は、これら金属を含む酸化物（ＺＴＯ）がアモルファス相を有し、且つ、半導体特性を示す範囲であれば特に限定されない。結晶相が形成されると、トランジスタ特性のバラツキが大きくなるなどの問題が生じるおそれがある。

[0016] ここで、半導体層用酸化物に含まれるＺｎおよびＳｎの含有量（原子%）をそれぞれ、［Ｚｎ］および［Ｓｎ］としたとき、［Ｚｎ］／（［Ｚｎ］＋

［Ｓｎ］）の好ましい比は０．８以下であり、これにより所望のＴＦＴ特性が得られる。一方、上記比が小さくなるとエッチング性が低下するなどの問題があるため、上記比を０．２以上とすることが好ましく、より好ましくは０．３以上である。

[0017] 本発明の酸化物は、ＺＴＯ中にＸ群元素を含んでいる。Ａｌ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｇ、Ｇａ、および希土類元素よりなる群（Ｘ群）から選択される少なくとも一種のＸ群元素をＺＴＯ中に添加することにより、Ｚｎ量が多い領域であってもＺＴＯ－Ｘが導体化することなく良好なＴＦＴ特性を安定して得ることができる。また、Ｘ群元素の添加によるウェットエッチング時のエッチング不良などの問題も見られないことを実験により確認している。これらは単独で添加しても良いし、２種以上を併用しても良い。ここで「希土類元素」とは、ランタノイド元素（周期表において、原子番号５７のＬａから原子番号７１のＬｕまでの合計１５元素）に、Ｓｃ（スカンジウム）とＹ（イットリウム）とを加えた元素群を意味し、希土類元素は１種または２種以上を用いることができる。

[0018] 上記Ｘ群元素の添加による特性向上の詳細なメカニズムは不明であるが、Ｘ群元素は、酸化物半導体中で余剰電子の原因となる酸素欠損の発生抑制効果があると推察される。Ｘ群元素の添加により、酸素欠損が低減され、酸化物が安定な構造を有することによりＺＴＯ－Ｘ全体または表面が導体化することを防止するものと考えられる。

[0019] 本発明の酸化物（ＺＴＯ－Ｘ）を構成する全金属（Ｚｎ、Ｓｎ、Ｘ群元素）に含まれるＸ群元素の好ましい比率［Ｘ／（Ｚｎ＋Ｓｎ＋Ｘ）］は、キャリア密度や半導体の安定性などを考慮して決定されるが、Ｘ群元素の種類によっても若干相違し、Ｘ群元素としてＧａを含むときは、Ｇａを含まない場合に比べて上記比率の好ましい上限を大きくすることができる。具体的には、酸化物（ＺＴＯ－Ｘ）中に含まれるＧａの含有量（原子%）を［Ｇａ］とすると、［Ｇａ］／（［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ｇａ］）の好ましい比は０．０１以上０．５以下である。一方、前記Ｘ群の元素としてＧａ以外の元素（

Ｘ１）を含むとき、酸化物中に含まれるＸ１の合計量（原子%）を［Ｘ１］とすると、［Ｘ１］／（［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ｘ１］）の好ましい比は０．０１以上０．３以下である。より好ましくは０．２５以下、さらに好ましくは０．２以下である。なお、上記［Ｘ１］／（［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ｘ１］）の上限と下限を任意に組み合わせてその範囲とすることもできる。［Ｘ１］について、Ｇａ以外のＸ群元素を２種以上含むときはこれらの合計量であり、Ｇａ以外のＸ群元素を単独で含むときは単独の量である。［Ｇａ］または［Ｘ１］の添加比率が少なすぎると、酸素欠損の発生抑制効果が十分に得られないおそれがある。一方、［Ｇａ］または［Ｘ１］の添加比率が多すぎると半導体中のキャリア密度の低下、または移動度が低下するため、オン電流が減少し易くなるおそれがある。移動度の好ましい範囲は飽和領域にて３ｃｍ^2／Ｖｓ以上であり、より好ましくは５ｃｍ^2／Ｖｓ以上、さらに好ましくは７．５ｃｍ^2／Ｖｓ以上である。

[0020] 上記Ｘ群元素の添加による特性向上の詳細なメカニズムは不明であるが、Ｘ群元素は、酸化物半導体中で余剰電子の原因となる酸素欠損の発生抑制効果があると推察される。Ｘ群元素の添加により、酸素欠損が低減され、酸化物が安定な構造を有することにより電圧や光などのストレスに対するストレス耐性などが向上するものと考えられる。

[0021] 以上、本発明の酸化物について説明した。

[0022] 上記酸化物は、スパッタリング法にてスパッタリングターゲット（以下「ターゲット」ということがある。）を用いて成膜することが好ましい。塗布法などの化学的成膜法によって酸化物を形成することもできるが、スパッタリング法によれば、成分や膜厚の膜面内均一性に優れた薄膜を容易に形成することができる。

[0023] スパッタリング法に用いられるターゲットとして、前述した元素を含み、ＺｎＯ、SnO_2、Ｘ群元素－Ｏの各比率を適切に合成することで、所望の組成比の薄膜を形成することができる。具体的にはターゲットとして、ＺｎおよびＳｎと；Ａｌ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｇ、Ｇａ、および希土類元

素よりなる群（Ｘ群）から選択される少なくとも一種の元素を含む酸化物ターゲットを用いることができる。

[0024] あるいは、組成の異なる二つのターゲットを同時放電するコスパッタ法（Ｃｏ－Ｓｐｕｔｔｅｒ法）を用いても成膜しても良く、これにより、同一基板面内にＸ元素の含有量が異なる酸化物半導体膜を成膜することができる。例えば後記する実施例に示すように、ＺｎＯのターゲットと、ＺＴＯ（またはＳｎO_2）のターゲットと、Ｘ群元素の酸化物からなるターゲットの三つを用意し、コスパッタ法によって所望とするＺＴＯ－Ｘの酸化物を成膜することができる。

[0025] 上記ターゲットは、例えば粉末焼結法によって製造することができる。

[0026] 上記ターゲットを用いてスパッタリングするに当たっては、基板温度を室温とし、酸素添加量を適切に制御して行なうことが好ましい。酸素添加量は、スパッタリング装置の構成やターゲット組成などに応じて適切に制御すれば良いが、おおむね、酸化物半導体のキャリア濃度が10^{15}～$10^{16}$$cm^{-3}$となるように酸素量を添加することが好ましい。本実施例における酸素添加量は添加流量比でO_2／（Ａｒ＋O_2）＝２％とした。

[0027] また、上記酸化物をＴＦＴの半導体層としたときの、酸化物半導体層の好ましい密度は５．８ｇ／ｃｍ^{3}以上である(後述する。)が、このような酸化物を成膜するためには、スパッタリング成膜時のガス圧、スパッタリングターゲットへの投入パワー、基板温度などを適切に制御することが好ましい。例えば成膜時のガス圧を低くするとスパッタ原子同士の散乱がなくなって緻密（高密度）な膜を成膜できると考えられるため、成膜時の全ガス圧は、スパッタの放電が安定する程度で低い程良く、おおむね０．５～５ｍＴｏｒｒの範囲内に制御することが好ましく、１～３ｍＴｏｒｒの範囲内であることがより好ましい。また、投入パワーは高い程良く、おおむねＤＣまたはＲＦにて２．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上に設定することが推奨される。成膜時の基板温度も高い程良く、おおむね室温～２００℃の範囲内に制御することが推奨される。

[0028] 上記のようにして成膜される酸化物の好ましい膜厚は３０ｎｍ以上２００

ｎｍ以下であり、より好ましくは３０ｎｍ以上１５０ｎｍ以下である。

[0029] 本発明には、上記酸化物をＴＦＴの半導体層として備えたＴＦＴも包含される。ＴＦＴは、基板上に、ゲート電極、ゲート絶縁膜、上記酸化物の半導体層、ソース電極、ドレイン電極、保護膜（絶縁膜）を少なくとも有していれば良く、その構成は通常用いられるものであれば特に限定されない。

[0030] ここで、上記酸化物半導体層の密度は５．８ｇ／ｃｍ^{3}以上であることが好ましい。酸化物半導体層の密度が高くなると膜中の欠陥が減少して膜質が向上し、また原子間距離が小さくなるため、ＴＦＴ素子の電界効果移動度が大きく増加し、電気伝導性も高くなり、光照射に対するストレスへの安定性が向上する。上記酸化物半導体層の密度は高い程良く、より好ましくは５．９ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、更に好ましくは６．０ｇ／ｃｍ^{3}以上である。なお、酸化物半導体層の密度は、後記する実施例に記載の方法によって測定したものである。

[0031] 以下、図１を参照しながら、上記ＴＦＴの製造方法の実施形態を説明する。図１および以下の製造方法は、本発明の好ましい実施形態の一例を示すものであり、これに限定する趣旨ではない。例えば図１には、ボトムゲート型構造のＴＦＴを示しているがこれに限定されず、酸化物半導体層の上にゲート絶縁膜とゲート電極を順に備えるトップゲート型のＴＦＴであっても良い。

[0032] 図１に示すように、基板１上にゲート電極２およびゲート絶縁膜３が形成され、その上に酸化物半導体層４が形成されている。酸化物半導体層４上にはソース・ドレイン電極５が形成され、その上に保護膜（絶縁膜）６が形成され、コンタクトホール７を介して透明導電膜８がドレイン電極５に電気的に接続されている。

[0033] 基板１上にゲート電極２およびゲート絶縁膜３が形成する方法は特に限定されず、通常用いられる方法を採用することができる。また、基板１、ゲート電極２およびゲート絶縁膜３の種類も特に限定されず、汎用されているものを用いることができる。例えば、基板１としてガラス等を好ましく用いる

ことができる。また、ゲート電極２として、電気抵抗率の低いＡｌやＣｕの金属、これらの合金を好ましく用いることができる。また、ゲート絶縁膜３としては、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン酸窒化膜などが代表的に例示される。そのほか、Al_2O_3やY_2O_3などの酸化物や、これらを積層したものを用いることもできる。

[0034] 次いで酸化物半導体層４を形成する。酸化物半導体層４は、上述したように、薄膜と同組成のスパッタリングターゲットを用いたＤＣスパッタリング法またはＲＦスパッタリング法により成膜することが好ましい。あるいは、コスパッタ法により成膜しても良い。

[0035] 酸化物半導体層４をウェットエッチングした後、パターニングする。パターニングの直後に、酸化物半導体層４の膜質改善のために熱処理（プレアニール）を行うことが好ましく、これにより、トランジスタ特性のオン電流および電界効果移動度が上昇し、トランジスタ性能が向上するようになる。

[0036] プレアニールの後、ソース・ドレイン電極５を形成する。ソース・ドレイン電極５の種類は特に限定されず、汎用されているものを用いることができる。例えばゲート電極２と同様ＡｌやＣｕなどの金属または合金を用いても良いし、後記する実施例のように純Ｔｉを用いても良い。

[0037] ソース・ドレイン電極５の形成方法としては、例えばマグネトロンスパッタリング法によって金属薄膜を成膜した後、リフトオフ法によって形成することができる。あるいは、上記のようにリフトオフ法によって電極を形成するのではなく、予め所定の金属薄膜をスパッタリング法によって形成した後、パターニングによって電極を形成する方法もあるが、この方法では、電極のエッチングの際に酸化物半導体層にダメージが入るため、トランジスタ特性が低下するおそれがある。そこで、このような問題を回避するために酸化物半導体層の上に予め保護膜を形成した後、電極を形成し、パターニングする方法も採用されており、後記する実施例では、この方法を採用した。

[0038] 次に、酸化物半導体層４の上に保護膜（絶縁膜）６をＣＶＤ（Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｖａｐｏｒ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）法によって成膜する。酸化物半

導体層４の表面は、ＣＶＤによるプラズマダメージによって容易に導通化してしまう（おそらく酸化物半導体表面に生成される酸素欠損が電子ドナーとなるためと推察される。）おそれがあるため、上記問題を回避するため、後記する実施例では、保護膜の成膜前にN_2Oプラズマ照射を行った。N_2Oプラズマの照射条件は、下記文献に記載の条件を採用し、その内容はここに参照として取り込まれる。

Ｊ．Ｐａｒｋら、Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．，１９９３，０５３５０５（２００８）。

[0039] 次に、常法に基づき、コンタクトホール７を介して透明導電膜８をドレイン電極５に電気的に接続する。透明導電膜およびドレイン電極の種類は特に限定されず、通常用いられるものを使用することができる。透明導電膜としては、ＩＴＯ、ＩＺＯ等を好ましく用いることができる。また、ドレイン電極としては、例えば前述したソース・ドレイン電極で例示したものを用いることができる。

実施例

[0040] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例によって制限されず、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0041] 実施例１

前述した方法に基づき、図１に示す薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）を作製し、保護膜形成前後のＴＦＴ特性を評価した。

[0042] まず、ガラス基板（コーニング社製イーグル２０００、直径１００ｍｍ×厚さ０．７ｍｍ）上に、ゲート電極としてＴｉ薄膜を１００ｎｍ、およびゲート絶縁膜SiO_2（２００ｎｍ）を順次成膜した。ゲート電極は純Ｔｉのスパッタリングターゲットを使用し、ＤＣスパッタ法により、成膜温度：室温、成膜パワー：３００Ｗ、キャリアガス：Ａｒ、ガス圧：２ｍＴｏｒｒにて成膜した。また、ゲート絶縁膜はプラズマＣＶＤ法を用い、キャリアガス：

SiH_4とN_2Oの混合ガス、成膜パワー：１００Ｗ、成膜温度：３００℃にて成膜した。

[0043] 次に、表１に記載の種々の組成の酸化物薄膜を、スパッタリングターゲット（後記する。）を用いてスパッタリング法によって成膜した。酸化物薄膜としては、ＺＴＯ中にＸ群元素を含むＺＴＯ－Ｘ（本発明例）のほか、比較のため、Ｘ群元素を含まないＺＴＯ（従来例）も成膜した。スパッタリングに使用した装置は（株）アルバック製「ＣＳ－２００」であり、スパッタリング条件は以下のとおりである。

基板温度：室温

ガス圧：５ｍＴｏｒｒ

酸素分圧：O_2／（Ａｒ＋O_2）＝２％

膜厚：５０～１５０ｎｍ

使用ターゲットサイズ：φ４インチ×５ｍｍ

[0044] ＺＴＯ（従来例）の成膜に当たっては、Ｚｎ：Ｓｎの比（原子%比）が６：４である酸化物ターゲット（ＺＴＯ）とＺｎＯのターゲットを同時放電するＣｏ－Ｓｐｕｔｔｅｒ法を用いて成膜した。また、ＺＴＯ中にＸ群元素を含む酸化物薄膜の成膜に当たっては、上記ＺＴＯの成膜に用いたターゲット［すなわち、Ｚｎ：Ｓｎの比（原子%比）が６：４である酸化物ターゲット（ＺＴＯ）とＺｎＯのターゲット］と、Ｘ群元素の酸化物ターゲットとを同時放電するＣｏ－Ｓｐｕｔｔｅｒ法を用いて成膜した。

[0045] このようにして得られた酸化物薄膜中の金属元素の各含有量は、ＸＰＳ（Ｘ－ｒａｙ Ｐｈｏｔｏｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）法によって分析した。詳細には、最表面から１ｎｍ程度深さまでの範囲をＡｒイオンにてスパッタリングした後、下記条件にて分析を行なった。

Ｘ線源：Ａｌ K_α

Ｘ線出力：３５０Ｗ

光電子取り出し角：２０°

[0046] 上記のようにして酸化物薄膜を成膜した後、フォトリソグラフィおよびウ

エットエッチングによりパターニングを行った。ウェットエッチャント液としては、関東化学製「ＩＴＯ－０７Ｎ」を使用した。本実施例では、実験を行なった酸化物薄膜について光学顕微鏡観察によりウェットエッチング性を評価した。評価結果より実験を行なった全ての組成でウエットエッチングによる残渣はなく、適切にエッチングできたことを確認している。

[0047] 酸化物半導体膜をパターニングした後、膜質を向上させるためプレアニール処理を行った。プレアニールは、大気圧下にて、３５０℃で１時間行なった。

[0048] 次に、純Ｔｉを使用し、リフトオフ法によりソース・ドレイン電極を形成した。具体的にはフォトレジストを用いてパターニングを行った後、Ｔｉ薄膜をＤＣスパッタリング法により成膜（膜厚は１００ｎｍ）した。ソース・ドレイン電極用Ｔｉ薄膜の成膜方法は、前述したゲート電極の場合と同じである。次いで、アセトン中で超音波洗浄器にかけて不要なフォトレジストを除去し、ＴＦＴのチャネル長を１０μｍ、チャネル幅を２００μｍとした。

[0049] このようにしてソース・ドレイン電極を形成した後、酸化物半導体層を保護するための保護膜を形成した。保護膜として、SiO_2（膜厚２００ｎｍ）とＳｉＮ（膜厚２００ｎｍ）の積層膜（合計膜厚４００ｎｍ）を用いた。上記SiO_2およびＳｉＮの形成は、サムコ製「ＰＤ－２２０ＮＬ」を用い、プラズマＣＶＤ法を用いて行なった。本実施例では、N_2Oガスによってプラズマ処理を行った後、SiO_2、およびＳｉＮ膜を順次形成した。SiO_2膜の形成にはN_2OおよびSiH_4の混合ガスを用い、ＳｉＮ膜の形成にはSiH_4、N_2、NH_3の混合ガスを用いた。いずれの場合も成膜パワーを１００Ｗ、成膜温度を１５０℃とした。

[0050] 次にフォトリソグラフィ、およびドライエッチングにより、保護膜にトランジスタ特性評価用プロービングのためのコンタクトホールを形成した。次に、ＤＣスパッタリング法を用い、キャリアガス：アルゴンおよび酸素ガスの混合ガス、成膜パワー：２００Ｗ、ガス圧：５ｍＴｏｒｒにてＩＴＯ膜（膜厚８０ｎｍ）を成膜し、図１のＴＦＴを作製した。

[0051] このようにして得られた各ＴＦＴについて、以下のようにして、保護膜形成前後における（１）トランジスタ特性（ドレイン電流－ゲート電圧特性、Ｉｄ－Ｖｇ特性）、（２）しきい値電圧、および（３）Ｓ値を調べた。

[0052] （１）トランジスタ特性の測定

トランジスタ特性の測定はＮａｔｉｏｎａｌ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社製「４１５６Ｃ」の半導体パラメータアナライザーを使用した。詳細な測定条件は以下のとおりである。本実施例では、Ｖｇ＝３０Ｖのときのオン電流（Ｉｏｎ）を算出した。

ソース電圧 ：０Ｖ

ドレイン電圧：１０Ｖ

ゲート電圧 ：－３０～３０Ｖ（測定間隔：１Ｖ）

[0053] （２）しきい値電圧（Ｖｔｈ）

しきい値電圧とは、おおまかにいえば、トランジスタがオフ状態（ドレイン電流の低い状態）からオン状態（ドレイン電流の高い状態）に移行する際のゲート電圧の値である。本実施例では、ドレイン電流が、オン電流とオフ電流の間の１ｎＡ付近であるときの電圧をしきい値電圧と定義し、各ＴＦＴ毎のしきい値電圧を測定した。

[0054] （３）Ｓ値

Ｓ値は、ドレイン電流を一桁増加させるのに必要なゲート電圧の最小値とした。

[0055] これらの結果を表１および表２に示す。表１には、保護膜形成前後のオン電流（Ｉｏｎ）、しきい値電圧およびＳ値の各値を記載した。本実施例では、$Ion \geqq 1\times10^{-5}A$、$-10V \leqq Vth \leqq 10V$、$S \leqq 1.0V/dec$の場合を各特性が良好であると判定した。表１および表２の最右欄には「判定」の欄を設け、保護膜形成前後の各特性がすべて良好なものに○を付け、いずれか一つの特性が良好でないものに「×」を付けた。以下の表および図において、「Ｅ－０Ｘ」とは、$E\times10^{-0X}$を意味する。例えば２．Ｅ－０４は、2×10^{-4}の意味である。

[0056] [表1]

No.	酸化物	[Zn]+[Sn]に対する比		[X]/([Zn]+[Sn]+[X])	保護膜形成前			保護膜形成後			判定
		[Zn]	[Sn]		Ion (A)	S (V/dec)	Vth (V)	Ion (A)	S (V/dec)	Vth (V)	
1	ZTO	0.70	0.30	0	2.E-01	0.4	-6	7.E-01	測定不可	測定不可	×
2		0.65	0.35	0	2.E-03	0.6	-1	1.E-03	1.5	1	×
3	ZTO+Al	0.70	0.30	0.04	1.E-03	0.4	2	5.E-04	0.5	1	○
4		0.70	0.30	0.15	6.E-04	0.4	0	3.E-04	0.6	3	○
5		0.70	0.30	0.25	3.E-04	0.5	1	2.E-04	0.7	5	○
6		0.70	0.30	0.30	4.E-05	0.9	5	2.E-04	0.9	8	○
7		0.60	0.40	0.40	8.E-04	0.3	3	8.E-06	0.3	1	×
8	ZTO+Hf	0.65	0.35	0.02	9.E-01	0.4	-1	5.E-01	0.3	1	○
9		0.65	0.35	0.15	5.E-01	0.5	-2	3.E-01	0.3	3	○
10		0.60	0.40	0.25	3.E-01	0.5	1	1.E-01	0.4	4	○
11		0.65	0.35	0.30	1.E-04	0.6	1	1.E-04	0.5	6	○
12		0.60	0.40	0.40	1.E-05	0.7	9	1.E-05	0.7	11	×
13	ZTO+Ta	0.60	0.40	0.02	8.E-04	0.3	0	8.E-04	0.4	0	○
14		0.60	0.40	0.15	4.E-01	0.3	1	5.E-01	0.4	1	○
15		0.60	0.40	0.25	2.E-04	0.4	2	2.E-04	0.5	2	○
16		0.60	0.40	0.30	1.E-01	0.5	3	1.E-01	0.5	3	○
17		0.60	0.40	0.40	4.E-05	0.7	7	5.E-05	1.1	4	×
18		0.55	0.45	0.15	6.E-04	0.3	2	6.E-04	0.3	1	○
19		0.50	0.50	0.15	7.E-04	0.3	1	6.E-04	0.3	2	○
20		0.40	0.60	0.15	8.E-04	0.3	1	3.E-04	0.3	2	○
21		0.85	0.15	0.15	5.E-06	0.5	-1	4.E-05	3.6	測定不可	×
22	ZTO+Ti	0.60	0.40	0.04	4.E-04	0.3	1	4.E-04	0.4	1	○
23		0.55	0.45	0.15	3.E-01	0.3	3	2.E-01	0.5	2	○
24		0.50	0.50	0.25	1.E-04	0.5	4	1.E-04	0.6	3	○
25		0.40	0.60	0.30	2.E-04	0.5	5	1.E-04	0.7	4	○
26		0.85	0.15	0.04	4.E-06	0.6	0	2.E-04	測定不可	測定不可	×
27	ZTO+Nb	0.65	0.35	0.04	5.E-04	0.3	1	5.E-04	0.4	1	○
28		0.65	0.35	0.15	3.E-04	0.4	2	3.E-04	0.4	2	○
29		0.65	0.35	0.25	2.E-04	0.5	3	2.E-04	0.5	3	○
30		0.65	0.35	0.30	6.E-05	0.7	4	3.E-05	0.6	4	○
31		0.75	0.25	0.40	7.E-07	0.8	0	8.E-05	測定不可	測定不可	×
32	ZTO+Mg	0.65	0.35	0.04	8.E-01	0.3	2	5.E-01	0.3	2	○
33		0.55	0.45	0.15	5.E-04	0.3	3	4.E-04	0.5	3	○
34		0.50	0.50	0.25	3.E-01	0.4	3	2.E-01	0.5	3	○
35		0.55	0.45	0.30	2.E-04	0.5	4	1.E-04	0.6	5	○
36		0.65	0.35	0.40	2.E-05	0.6	5	1.E-01	1.1	11	×

[0057]

[表2]

No.	酸化物	[Zn]+[Sn]に対する比		[X]/([Zn]+[Sn]+[X])	保護膜形成前			保護膜形成後			判定
		[Zn]	[Sn]		Ion (A)	S (V/dec)	Vth (V)	Ion (A)	S (V/dec)	Vth (V)	
1	ZTO+Sc	0.60	0.40	0.01	3.E-04	0.5	1	6.E-04	0.6	0	○
2		0.55	0.45	0.15	2.E-04	0.6	2	4.E-04	0.6	1	○
3		0.85	0.15	0.15	4.E-06	0.8	測定不可	1.E-05	測定不可	測定不可	×
4		0.40	0.60	0.15	3.E-01	0.4	3	5.E-01	0.5	1	○
5		0.65	0.35	0.40	1.E-06	1.3	8	1.E-05	1.4	8	×
6	ZTO+Y	0.60	0.40	0.04	8.E-04	0.4	0	8.E-04	0.4	0	○
7		0.55	0.45	0.15	7.E-01	0.4	2	6.E-01	0.5	1	○
8		0.50	0.50	0.25	4.E-04	0.5	2	2.E-04	0.5	2	○
9		0.40	0.60	0.30	2.E-04	0.7	2	2.E-04	0.9	5	○
10		0.65	0.35	0.40	6.E-06	1.7	5	1.E-01	測定不可	測定不可	×
11	ZTO+La	0.55	0.45	0.02	3.E 04	0.5	1	6.E 04	0.6	0	○
12		0.55	0.45	0.15	2.E-04	0.6	2	4.E-04	0.6	1	○
13		0.85	0.25	0.20	4.E-06	1.2	測定不可	1.E-05	測定不可	測定不可	×
14		0.40	0.60	0.30	3.E-01	0.6	3	4.E-01	0.7	1	○
15		0.65	0.35	0.40	1.E-06	1.7	10	1.E-07	測定不可	8	×
16	ZTO+Ga	0.60	0.40	0.04	2.E-03	0.3	0	2.E-03	0.4	-3	○
17		0.55	0.45	0.15	1.E-03	0.3	1	1.E-03	0.4	-2	○
18		0.50	0.50	0.30	1.E 03	0.3	1	1.E 03	0.5	2	○
19		0.40	0.60	0.40	9.E-04	0.4	2	1.E-03	0.7	-1	○
20		0.60	0.40	0.40	8.E-01	0.4	1	8.E-01	0.4	-2	○
21		0.55	0.45	0.45	7.E 04	0.6	3	1.E 03	0.5	-3	○
22	ZTO+Al+Ta	0.70	0.30	Al:0.02 Ta:0.02	8.E-04	0.5	1	6.E-04	0.5	1	○
23		0.70	0.30	Al:0.05 Ta:0.1	6.E-04	0.5	2	4.E-04	0.6	2	○
24		0.60	0.40	Al:0.1 Ta:0.1	5.E-04	0.4	1	4.E-04	0.6	3	○
25	ZTO+Al+La	0.70	0.30	Al:0.02 La:0.02	8.E-04	0.5	1	6.E-04	0.5	1	○
26	ZTO+Al+Ga	0.70	0.30	Al:0.05 Ga:0.1	6.E-04	0.4	0	4.E-01	0.5	0	○
27	ZTO+Ta+Ga	0.60	0.40	Ta:0.1 Ga:0.1	7.E-04	0.4	-1	6.E-04	0.6	1	○
28	ZTO+Al+La	0.70	0.30	Al:0.1 La:0.05	3.E-01	0.5	0	4.E-01	0.6	0	○

[0058] 表１および表２において、例えばＺＴＯ＋ＡＩ（表１のＮｏ．３）は、Ｘ群元素としてＡＩを含む例である。詳細には、酸化物中の金属がＺｎとＳｎとＡＩとから構成されており、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［ＡＩ］に対する［ＡＩ］の原子比が０．０４であり、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］に対する［Ｚｎ］の原子比が０．７０であることを意味する。同様に、表２のＮｏ．２５は、Ｘ群元素としてＡＩおよびＬａを両方含む複合添加例（Ｘ＝ＡＩ＋Ｌａ）であり、酸化物中の金属がＺｎとＳｎとＡＩとＬａとから構成されている。詳細には、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［ＡＩ］＋［Ｌａ］に対する［ＡＩ］の原子比が０．０２であり、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［ＡＩ］＋［Ｌａ］に対する［Ｌａ］の原子比が０．０２であり、且つ、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］に対する［Ｚｎ］の原子比が０．７０であることを意味する。

[0059] また、図２～１１には、種々の酸化物を用いたときにおける、保護膜形成前後のドレイン電流－ゲート電圧特性（Ｉｄ－Ｖｇ特性）の結果を示す。図２（ａ）及び（ｂ）は、従来例のＺＴＯを用いた結果であり、図３～１１は、本発明で規定するＸ群元素を含むＺＴＯ＋Ｘを用いた結果である。

各図において、（ａ）は保護膜形成前の結果を、（ｂ）は保護膜形成後の結果をそれぞれ示している。

図３（ａ）及び（ｂ）は、Ｘ群元素としてＡｌを含み、酸化物中の金属がＺｎとＳｎとＡｌとから構成されている例であり、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ａｌ］に対する［Ａｌ］の原子比が０．０４であり、且つ、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］に対する［Ｚｎ］の原子比が０．７である例である。

図４（ａ）及び（ｂ）は、Ｘ群元素としてＨｆを含み、酸化物中の金属がＺｎとＳｎとＨｆとから構成されている例であり、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ｈｆ］に対する［Ｈｆ］の原子比が０．０４であり、且つ、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］に対する［Ｚｎ］の原子比が０．６５である例である。

図５（ａ）及び（ｂ）は、Ｘ群元素としてＴａを含み、酸化物中の金属がＺｎとＳｎとＴａとから構成されている例であり、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ｔａ］に対する［Ｔａ］の原子比が０．０４であり、且つ、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］に対する［Ｚｎ］の原子比が０．６である例である。

図６（ａ）及び（ｂ）は、Ｘ群元素としてＴｉを含み、酸化物中の金属がＺｎとＳｎとＴｉとから構成されている例であり、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ｔｉ］に対する［Ｔｉ］の原子比が０．０４であり、且つ、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］に対する［Ｚｎ］の原子比が０．６５である例である。

図７（ａ）及び（ｂ）は、Ｘ群元素としてＮｂを含み、酸化物中の金属がＺｎとＳｎとＮｂとから構成されている例であり、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ｎｂ］に対する［Ｎｂ］の原子比が０．０４であり、且つ、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］に対する［Ｚｎ］の原子比が０．６である例である。

図８（ａ）及び（ｂ）は、Ｘ群元素としてＭｇを含み、酸化物中の金属がＺｎとＳｎとＭｇとから構成されている例であり、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［

Ｍｇ］に対する［Ｍｇ］の原子比が０．０４であり、且つ、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］に対する［Ｚｎ］の原子比が０．６５である例である。

図９（ａ）及び（ｂ）は、Ｘ群元素としてＳｃを含み、酸化物中の金属がＺｎとＳｎとＳｃとから構成されている例であり、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ｓｃ］に対する［Ｓｃ］の原子比が０．０４であり、且つ、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］に対する［Ｚｎ］の原子比が０．６である例である。

図１０（ａ）及び（ｂ）は、Ｘ群元素としてＹを含み、酸化物中の金属がＺｎとＳｎとＹとから構成されている例であり、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ｙ］に対する［Ｙ］の原子比が０．０４であり、且つ、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］に対する［Ｚｎ］の原子比が０．６５である例である。

図１１（ａ）及び（ｂ）は、Ｘ群元素としてＧａを含み、酸化物中の金属がＺｎとＳｎとＧａとから構成されている例であり、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ｇａ］に対する［Ｇａ］の原子比が０．０４であり、且つ、［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］に対する［Ｚｎ］の原子比が０．６である例である。

[0060] まず、従来例のＺＴＯを用いた結果について考察する。

[0061] 保護膜形成前は、オン電流Ｉｏｎ、Ｓ値、およびしきい値電圧Ｖｔｈはいずれも良好であったが、保護膜形成後は、しきい値の測定ができず、また、Ｓ値が増加または測定できなかった。また、図２をみると、保護膜形成前はゲート電圧Ｖｇが－１０Ｖ付近からドレイン電流Ｉｄが増加し始めており、スイッチング動作が見られた［図２（ａ）を参照］のに対し、保護膜形成後は、図２（ｂ）に示すようにスイッチング動作が全く見られなかった。

[0062] これに対し、本発明で規定するＸ群元素を含むＺＴＯ＋Ｘ膜を用いた場合は、保護膜形成前後のいずれにおいても良好な特性が見られた（表１および表２、並びに図３～１１を参照）。また、表１および表２より、上記特性向上に寄与するＸ群元素の含有量の範囲は、Ｘ群元素の種類によって若干相違する傾向が見られることが分った。すなわち、Ｘ群元素がＧａ以外の場合、酸化物を構成する全金属元素中のＸ群元素の比率（原子比）が増加するにつれ、概して、Ｉｏｎは低下し、Ｓ値およびＶｔｈは増加する傾向が見られた

のに対し、Ｘ群元素がＧａの場合、酸化物を構成する全金属元素中のＧａの比率（原子比）が増加しても良好なＴＦＴ特性が維持される傾向にあり、ＩｏｎおよびＶｔｈはいずれも殆ど変化せず、Ｓ値のみ僅かに増加する傾向が見られた。

[0063] また、ＺｎおよびＳｎの合計量に対するＺｎ量の比（原子比）は、上記比率が小さくなる程、ＴＦＴ特性が低下する（Ｉｏｎの増加、Ｓ値およびＶｔｈの減少）傾向が見られたが、本発明によれば、上記比率を約０．５～０．８近傍と多くしても（すなわち、ＺｎＯ量の多い領域であっても）、良好なＴＦＴ特性が得られることが確認された。

[0064] 以上の実験結果より、本発明で規定するＸ群元素を所定量含む酸化物半導体を用いれば、保護膜形成前後で酸化物が導体化することなく、保護膜の形成によっても安定したＴＦＴ特性が得られることが確認された。また、ウェットエッチング加工も良好に行なわれたことから、Ｘ群元素を添加した酸化物は、アモルファス構造であると推察される。

[0065] 実施例２

本実施例では、表１および表２に記載の種々の酸化物薄膜を用い、実施例１と同様にして作製した各ＴＦＴについて、以下のようにして、（４）ストレス印加前後におけるストレス耐性を評価した。

[0066] （４）ストレス耐性の評価（ストレスとして光照射＋負バイアスを印加）

本実施例では、実際のパネル駆動時の環境（ストレス）を模擬して、ゲート電極に負バイアスをかけながら光を照射するストレス印加試験を行った。ストレス印加条件は以下のとおりである。光の波長としては、酸化物半導体のバンドギャップに近く、トランジスタ特性が変動し易い４００ｎｍ程度を選択した。

ゲート電圧：－２０Ｖ

ドレイン電圧：１０Ｖ

基板温度：６０℃

光ストレス

波長：４００ｎｍ

照度（ＴＦＴに照射される光の強度）：８０ｎＷ／ｃｍ^2

光源：ＯＰＴＯＳＵＰＰＬＹ社製ＬＥＤ（ＮＤフィルターによって光量を調整）

ストレス印加時間：１時間

[0067] 本実施例では、前述した実施例１と同様にして、（Ｉ）ストレス印加前後のしきい値電圧（ドレイン電流が、オン電流とオフ電流の間の１ｎＡ付近であるときの電圧）の変化量（シフト量）、および（ＩＩ）トランジスタ特性［Ｖｇ＝３０Ｖのときのオン電流（Ｉｏｎ）］を測定した。

[0068] これらの結果を表３および表４に示す。これらの表には、ストレス印加後のしきい値電圧シフト量、およびストレス印加前後におけるキャリア移動度の各値を記載した。キャリア移動度（電界効果移動度）は、以下の式を用いて飽和領域にて移動度を算出した。本実施例ではこのようにして得られる飽和移動度が、５ｃｍ^2／Ｖｓ以上のものを合格とした。これらの表には、前述した実施例１で用いた酸化物薄膜と同じ組成のものも含まれており、表１および表２の「保護膜形成後」の各値は、表３および表４の「ストレス印加前」の各値に対応する。

[0069]

[数1]

$$I_d = \frac{1}{2}\mu_{FE}C_{OX}\frac{W}{L}\left(V_{gs} - V_{th}\right)^2$$

Ｃｏｘ：絶縁膜の容量
Ｗ：チャネル幅
Ｌ：チャネル長
Ｖｔｈ：閾値電圧

[0070] また、一部の例について、ストレス印加前後のドレイン電流－ゲート電圧特性（Ｉｄ－Ｖｇ特性）の結果を図１２～２１に示す。これらの図では、ストレス印加前の結果を点線で示し、ストレス印加後の結果を実線で示している。

[0071]

[表3]

No.	酸化物	[Zn]+[Sn]に対する比		[X]/([Zn]+[Sn]+[X])	ストレス試験前	ストレス試験後	
		[Zn]	[Sn]		Ion(A)	Ion(A)	ΔVth (V)
1	ZTO	0.65	0.35	0	1.E-03	1.E-03	-9
2	ZTO+Al	0.65	0.35	0.04	8.E-04	8.E-04	-4
3		0.60	0.40	0.03	7.E-04	7.E-04	-7
4		0.70	0.30	0.25	2.E-04	2.E-04	-4
5		0.60	0.40	0.20	2.E-04	2.E-04	-4
6	ZTO+Hf	0.75	0.25	0.05	7.E-04	7.E-04	-5
7		0.65	0.35	0.15	3.E-04	3.E-04	-7
8		0.60	0.40	0.25	1.E-04	1.E-04	-6
9		0.65	0.35	0.30	1.E-04	1.E-04	-6
10		0.60	0.40	0.40	1.E-05	1.E-05	-6
11	ZTO-Ta	0.75	0.25	0.10	4.E-04	4.E-04	-7
12		0.70	0.30	0.05	8.E-04	8.E-04	-5
13		0.60	0.40	0.25	2.E-04	2.E-04	-8
14		0.60	0.40	0.30	1.E 04	1.E 04	9
15		0.55	0.45	0.15	6.E-04	6.E-04	-8
16		0.50	0.50	0.15	6.E-04	6.E-04	-9
17		0.40	0.60	0.15	3.E-04	3.E-04	-8
18	ZTO-Ti	0.80	0.20	0.09	9.E-04	9.E-04	-5
19		0.75	0.25	0.06	4.E-04	4.E-04	-9
20		0.70	0.30	0.05	8.E-05	8.E-05	-7
21		0.40	0.60	0.30	1.E-04	1.E-04	-6
22	ZTO+Nb	0.80	0.20	0.05	3.E-04	3.E-04	-9
23		0.65	0.35	0.03	5.E-04	5.E-04	-6
24		0.80	0.20	0.05	5.E-04	5.E-04	-6
25		0.60	0.40	0.05	4.E-04	5.E-04	-7
26	ZTO+Mg	0.70	0.30	0.10	3.E-04	3.E-04	-8
27		0.65	0.35	0.05	5.E-04	5.E-04	-7
28		0.75	0.25	0.03	6.E-04	6.E-04	-7
29		0.55	0.45	0.30	1.E-04	1.E-04	-6

[0072]

[表4]

No.	酸化物	[Zn]+[Sn]に対する比		[X]/([Zn]+[Sn]+[X])	ストレス試験前	ストレス試験後	
		[Zn]	[Sn]		Ion (A)	Ion (A)	Vth (V)
1	ZTO+Sc	0.70	0.30	0.03	6.E-04	6.E-04	-7
2		0.55	0.45	0.15	4.E-04	4.E-04	8
3		0.40	0.60	0.15	5.E-04	5.E-04	-7
4		0.65	0.35	0.40	1.E-05	1.E-05	-8
5	ZTO-Y	0.80	0.20	0.05	7.E-04	7.E-04	-7
6		0.70	0.30	0.05	9.E-04	9.E-04	-7
7		0.50	0.50	0.25	2.E-04	2.E-04	-7
8		0.40	0.60	0.30	2.E-04	2.E-04	-7
9	ZTO+La	0.55	0.45	0.02	6.E-04	6.E-04	-3
10		0.55	0.45	0.15	4.E-04	4.E-04	-5
11		0.40	0.60	0.30	4.E-04	4.E-04	-6
12	ZTO+Ga	0.80	0.20	0.40	1.E-03	1.E-03	-4
13		0.75	0.25	0.20	1.E-03	1.E-03	-3
14		0.50	0.50	0.30	1.E-03	1.E-03	-7
15		0.40	0.60	0.40	1.E-03	1.E-03	-4
16		0.60	0.40	0.40	8.E-04	8.E-04	-3
17		0.75	0.25	0.30	7.E-04	7.E-04	-3
18		0.55	0.45	0.45	1.E-03	1.E-03	-5
19		0.55	0.45	0.45	1.E-03	1.E-03	5
20	ZTO+Al+Ta	0.70	0.30	Al:0.02 Ta:0.02	8.E-04	8.E-04	-7
21		0.70	0.30	Al:0.05 Ta:0.1	6.E-04	6.E-04	-6
22		0.60	0.40	Al:0.1 Ta:0.1	5.E-04	5.E-04	-7
23	ZTO+Al+La	0.70	0.30	Al:0.02 La:0.02	8.E-04	8.E-04	-5
24	ZTO+Al+Ga	0.70	0.30	Al:0.05 Ga:0.1	6.E-04	6.E-04	-5
25	ZTO+Ta+Ga	0.60	0.40	Ta:0.1 Ga:0.1	7.E-04	7.E-04	-6
26	ZTO+Al+La	0.70	0.30	Al:0.1 La:0.05	3.E-04	3.E-04	-5

[0073] まず、従来例のＺＴＯを用いた結果（表３のＮｏ．１、図１８）について考察する。

[0074] 図１８に示すように、ストレス印加前（図中、点線）では、ゲート電圧Ｖｇが－３Ｖ付近からドレイン電流Ｉｄが増加し始めており、スイッチング動作が見られた。Ｖｇ＝－３０ＶのときのＩｄをオフ電流Ｉｏｆｆ（Ａ）、Ｖｇ＝３０ＶのときのＩｄをオン電流Ｉｏｎ（Ａ）とすると、Ｉｏｎ／Ｉｏｆｆの比は８桁以上である。また、ストレス印加前のＩｏｎは１．０×１０$^{-3}$Ａであった（表３を参照）。

[0075] これに対し、ストレス印加後では、Ｉｏｎは１．０×１０$^{-3}$Ａであり（表３を参照）、これらの値はストレス印加前後で殆ど変化しなかったが、図１８に示すようにしきい値電圧が大きく変化しており、０時間（ストレスなし）～１時間（ストレス印加）におけるしきい値電圧シフト量は－９Ｖであった（表３を参照）。

[0076] 本実施例では、上記Ｎｏ．１の結果を基準とし、各結果がＮｏ．１と同等かそれよりも小さいときを合格とした。

[0077] 表３中、Ｎｏ．２～４（Ｘ群元素＝Ａｌ）、６～９（Ｘ群元素＝Ｈｆ）、１１～１７（Ｘ群元素＝Ｔａ）、１８～２１（Ｘ群元素＝Ｔｉ）、２２～２５（Ｘ群元素＝Ｎｂ）、２６～２９（Ｘ群元素＝Ｍｇ）；表４中、Ｎｏ．１～４（Ｘ群元素＝Ｓｃ）、５～８（Ｘ群元素＝Ｙ）、９～１１（Ｘ群元素＝Ｌａ）、１２～１９（Ｘ群元素＝Ｇａ）、２０～２２（Ｘ群元素＝Ａｌ＋Ｔａ）、２３（Ｘ群元素＝Ａｌ＋Ｌａ）、２４（Ｘ群元素＝Ａｌ＋Ｇａ）、２５（Ｘ群元素＝Ｔａ＋Ｇａ）、２６（Ｘ群元素＝Ａｌ＋Ｌａ）は、本発明で規定するＸ群元素を、好ましい所定範囲で含む酸化物半導体を用いた例であり、いずれもＮｏ．１に比べ、しきい値電圧シフト量の絶対値が低くなっており、且つ、ストレス印加前後のＩｏｎも同等か小さくなっていた。

[0078] なお、表３のＮｏ．５（Ｘ群元素＝Ａｌ）、１０（Ｘ群元素＝Ｈｆ）は、本発明で規定するＸ元素を、好ましい範囲で含まない酸化物半導体を用いた例であり、前述した実施例１に示すように、保護膜形成後のＴＦＴ特性は低下したが、ストレス印加前後のＴＦＴ特性自体は良好であった。

[0079] このうち表３のＮｏ．２８（Ｘ群元素＝Ｍｇ）、表３のＮｏ．２５（Ｘ群元素＝Ｎｂ）、表４のＮｏ．１（Ｘ群元素＝Ｓｃ）、表３のＮｏ．１８（Ｘ群元素＝Ｔｉ）、表３のＮｏ．３（Ｘ群元素＝Ａｌ）、表３のＮｏ．６（Ｘ群元素＝Ｈｆ）、表３のＮｏ．１２（Ｘ群元素＝Ｔａ）、表４のＮｏ．１７（Ｘ群元素＝Ｇａ）、表４のＮｏ．６（Ｘ群元素＝Ｙ）のＴＦＴ特性の結果を、それぞれ図１２～１７，１９～２１に示す。なお、図中、点線がストレス印加前のＴＦＴ特性の結果を示し、実線がストレス印加後のＴＦＴ特性の

結果を示す。

[0080] 以上の実験結果より、本発明で規定するＸ群元素を所定量含む酸化物半導体を用いれば、従来のＺＴＯを用いたときと遜色のないＴＦＴ特性が得られることが確認された。また、ウエットエッチング加工も良好に行なわれたことから、Ｘ群元素を添加した酸化物は、アモルファス構造であると推察される。

[0081] 上記の実施例１および実施例２の結果より、本発明の酸化物を用いれば、保護膜形成後およびストレス印加後も良好なＴＦＴ特性が得られることが確認された。

[0082] 実施例３

本実施例では、表３のＮｏ．３に対応する組成の酸化物（ＺｎＳｎＯ＋３ａｔ％Ａｌ、［Ｚｎ］：［Ｓｎ］＝６：４、Ｚｎ比＝［Ｚｎ］／［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＝０．６、Ａｌ比＝［Ａｌ］／［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ａｌ］＝０．０３）を用い、スパッタリング成膜時のガス圧を１ｍＴｏｒｒ、３ｍＴｏｒｒ、または５ｍＴｏｒｒに制御して得られた酸化物膜（膜厚１００ｎｍ）の密度を測定すると共に、前述した実施例２と同様にして作成したＴＦＴについて、移動度およびストレス試験（光照射＋負バイアスを印加）後のしきい値電圧の変化量（ΔＶｔｈ）を調べた。膜密度の測定法方は以下のとおりである。

[0083] （酸化物膜の密度の測定）

酸化物膜の密度は、ＸＲＲ（Ｘ線反射率法）を用いて測定した。詳細な測定条件は以下のとおりである。

[0084] ・分析装置：（株）リガク製水平型Ｘ線回折装置ＳｍａｒｔＬａｂ

・ターゲット：Ｃｕ（線源：Ｋα線）

・ターゲット出力：４５ｋＶ－２００ｍＡ

・測定試料の作製

ガラス基板上に各組成の酸化物を下記スパッタリング条件で成膜した（膜厚１００ｎｍ）後、前述した実施例１のＴＦＴ製造過程におけるプレアニー

ル処理を模擬して、当該プレアニール処理と同じ熱処理を施したしたものを使用

スパッタガス圧：１ｍＴｏｒｒ、３ｍＴｏｒｒまたは５ｍＴｏｒｒ

酸素分圧：O_2／（Ａｒ＋O_2）＝２％

成膜パワー密度：ＤＣ２．５５Ｗ／ｃｍ^2

熱処理：大気雰囲気にて３５０℃で１時間

[0085] これらの結果を表５に示す。

[0086] [表5]

No.	組成	成膜時のガス圧 (mTorr)	密度 (g/cm^3)	移動度 (cm^2/Vs)	ΔVth (V)
1	表3のNo.3と同じ	1	6.2	10.2	-4.0
2		3	6.0	8.3	-5.1
3		5	5.8	6.4	-6.5

[0087] 表５より、本発明で規定するＸ群元素のＡｌを含む表５の酸化物は、いずれも５．８ｇ／ｃｍ^{3}以上の高い密度が得られた。詳細には、ガス圧＝５ｍＴｏｒｒのとき（Ｎｏ．３）の膜密度は５．８ｇ／ｃｍ^{3}であったのに対し、ガス圧＝３ｍＴｏｒｒのとき（Ｎｏ．２）の膜密度は６．０ｇ／ｃｍ^3、ガス圧＝１ｍＴｏｒｒのとき（Ｎｏ．１）の膜密度は６．２ｇ／ｃｍ^{3}であり、ガス圧力が低くなるにつれ、より高い密度が得られた。また、膜密度の上昇に伴い、電界効果移動度が向上し、さらに、ストレス試験によるしきい値電圧シフト量ΔＶｔｈの絶対値も減少した。

[0088] 以上の実験結果より、酸化物膜の密度はスパッタリング成膜時のガス圧によって変化し、当該ガス圧を下げると膜密度が上昇し、これに伴って電界効果移動度も大きく増加し、ストレス試験（光照射＋負バイアスストレス）におけるしきい値電圧シフト量ΔＶｔｈの絶対値も減少することが分かった。これは、スパッタリング成膜時のガス圧を低下させることにより、スパッタリングされた原子（分子）の動乱が抑えられ、膜中の欠陥が少なくなって移動度や電気伝導性が向上し、ＴＦＴの安定性が向上したためと推察される。

[0089] 本出願を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2010年4月20日出願の日本特許出願（特願2010－097350）、2010年7月8日出願の日本特許出願（特願2010－156232）、2011年1月18日出願の日本特許出願（特願2011－008324）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0090] 本発明によれば、薄膜トランジスタのスイッチング特性およびストレス耐性に優れた半導体層用ＺＴＯ系酸化物が得られた。本発明の半導体層用酸化物を用いれば、酸化物半導体中のＺｎＯ濃度が高い領域（具体的には、酸化物半導体を構成するＺｎおよびＳｎ中に占めるＺｎの比率（原子比）がおおむね、０．６以上の領域）であっても、また保護膜形成後およびストレス印加後も良好な特性を安定して得ることが可能な薄膜トランジスタを提供することができる。その結果、上記薄膜トランジスタを用いれば、信頼性の高い表示装置が得られる。

符号の説明

[0091] １ 基板

２ ゲート電極

３ ゲート絶縁膜

４ 酸化物半導体層

５ ソース・ドレイン電極

６ 保護膜（絶縁膜）

７ コンタクトホール

８ 透明導電膜

請求の範囲

[請求項1] 薄膜トランジスタの半導体層に用いられる酸化物であって、

前記酸化物は、ＺｎおよびＳｎを含み、Ａｌ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｇ、Ｇａ、および希土類元素よりなるＸ群から選択される少なくとも一種の元素を更に含む薄膜トランジスタの半導体層用酸化物。

[請求項2] 半導体層用酸化物に含まれるＺｎおよびＳｎの含有量（原子%）をそれぞれ、［Ｚｎ］および［Ｓｎ］としたとき、［Ｚｎ］／（［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］）の比が０．８以下である請求項１に記載の酸化物。

[請求項3] 前記Ｘ群の元素としてＧａを含むとき、半導体層用酸化物に含まれるＧａの含有量（原子%）を［Ｇａ］とすると、［Ｇａ］／（［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ｇａ］）の比が０．０１以上０．５以下であり、前記Ｘ群の元素としてＧａ以外の元素（Ｘ１）を含むとき、半導体層用酸化物に含まれるＸ１の合計量（原子%）を［Ｘ１］とすると、［Ｘ１］／（［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ｘ１］）の比が０．０１以上０．３以下である請求項１に記載の酸化物。

[請求項4] 前記Ｘ群の元素としてＧａを含むとき、半導体層用酸化物に含まれるＧａの含有量（原子%）を［Ｇａ］とすると、［Ｇａ］／（［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ｇａ］）の比が０．０１以上０．５以下であり、前記Ｘ群の元素としてＧａ以外の元素（Ｘ１）を含むとき、半導体層用酸化物に含まれるＸ１の合計量（原子%）を［Ｘ１］とすると、［Ｘ１］／（［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ｘ１］）の比が０．０１以上０．３以下である請求項２に記載の酸化物

[請求項5] 請求項１～４のいずれかに記載の酸化物を薄膜トランジスタの半導体層として備えた薄膜トランジスタ。

[請求項6] 前記半導体層の密度は５．８ｇ／ｃｍ^{3}以上である請求項５に記載の薄膜トランジスタ。

[請求項7] 請求項１～４のいずれかに記載の酸化物を形成するためのスパッタ

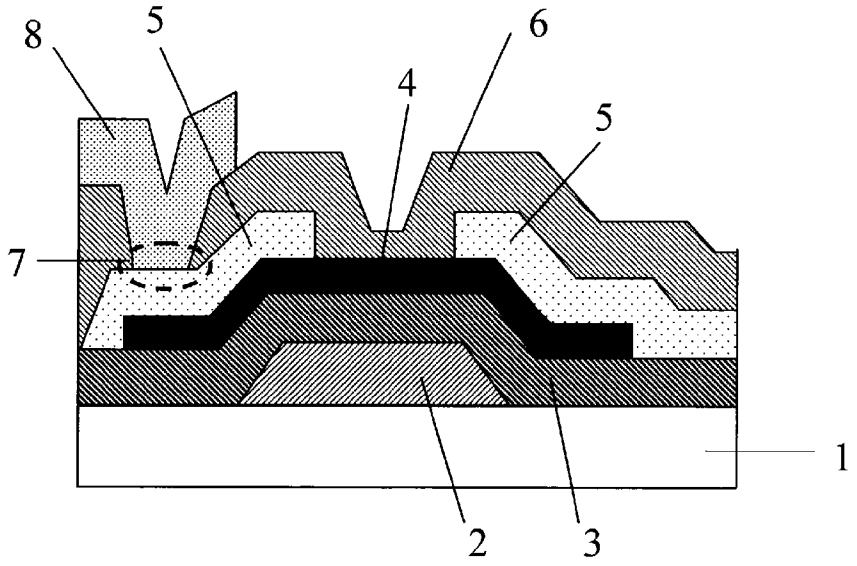
リングターゲットであって、ＺｎおよびＳｎを含み、Ａｌ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｇ、Ｇａ、および希土類元素よりなるＸ群から選択される少なくとも一種の元素を更に含むスパッタリングターゲット。

[請求項8] スパッタリングターゲットに含まれるＺｎおよびＳｎの含有量（原子%）をそれぞれ、［Ｚｎ］および［Ｓｎ］としたとき、［Ｚｎ］／（［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］）の比が０．８以下である請求項７に記載のスパッタリングターゲット。

[請求項9] 前記Ｘ群の元素としてＧａを含むとき、スパッタリングターゲットに含まれるＧａの含有量（原子%）を［Ｇａ］とすると、［Ｇａ］／（［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ｇａ］）の比が０．０１以上０．５以下であり、前記Ｘ群の元素としてＧａ以外の元素（Ｘ１）を含むとき、スパッタリングターゲットに含まれるＸ１の合計量（原子%）を［Ｘ１］とすると、［Ｘ１］／（［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ｘ１］）の比が０．０１以上０．３以下である請求項７に記載のスパッタリングターゲット。

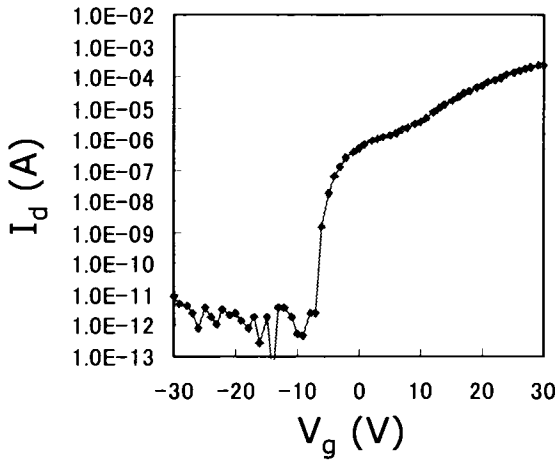
[請求項10] 前記Ｘ群の元素としてＧａを含むとき、スパッタリングターゲットに含まれるＧａの含有量（原子%）を［Ｇａ］とすると、［Ｇａ］／（［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ｇａ］）の比が０．０１以上０．５以下であり、前記Ｘ群の元素としてＧａ以外の元素（Ｘ１）を含むとき、スパッタリングターゲットに含まれるＸ１の合計量（原子%）を［Ｘ１］とすると、［Ｘ１］／（［Ｚｎ］＋［Ｓｎ］＋［Ｘ１］）の比が０．０１以上０．３以下である請求項８に記載のスパッタリングターゲット。

[図1]

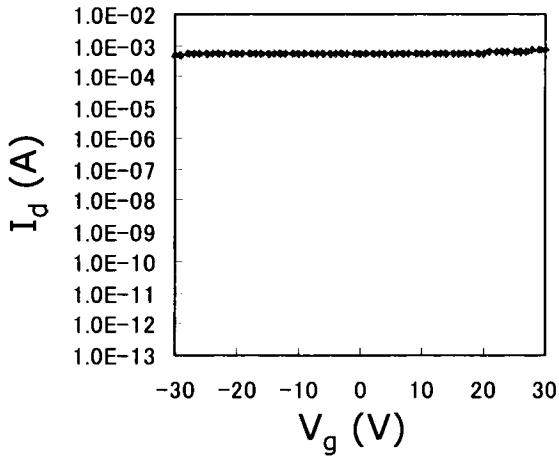


[図2]

(a)

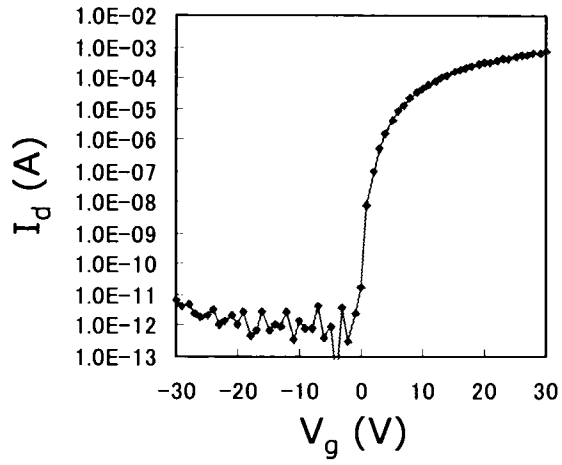

1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

(b)

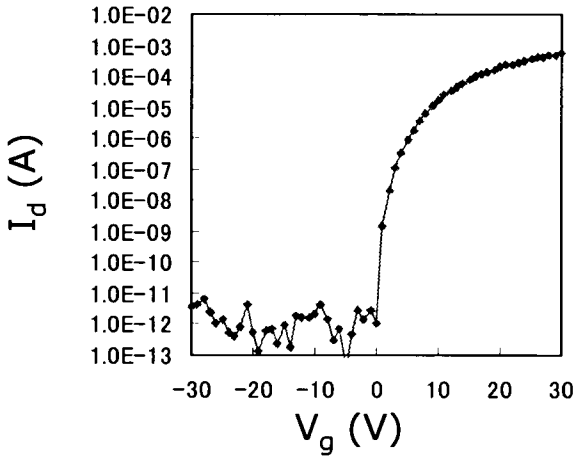

1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

[図3]

(a)

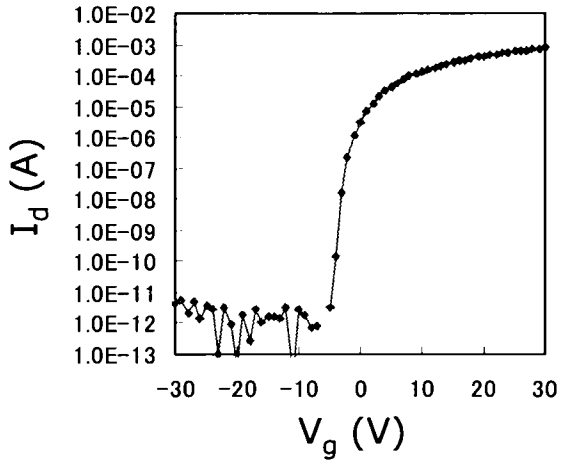

1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

(b)

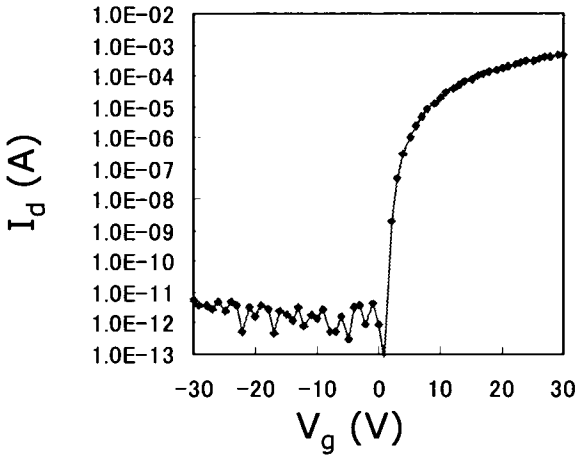

1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

[図4]

(a)

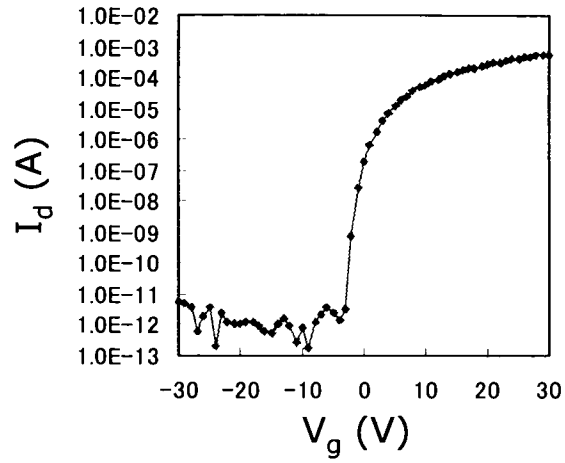

1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

(b)

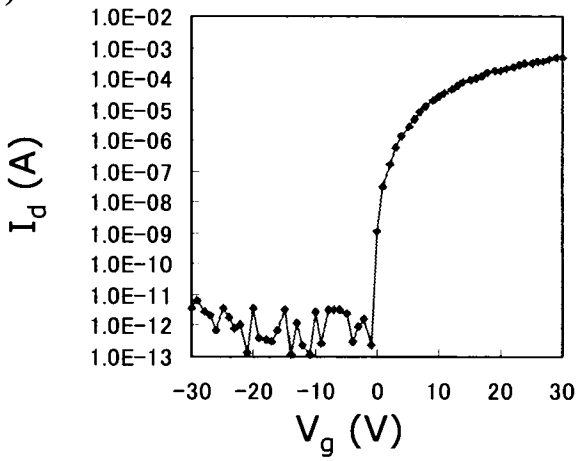

1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

[図5]

(a)

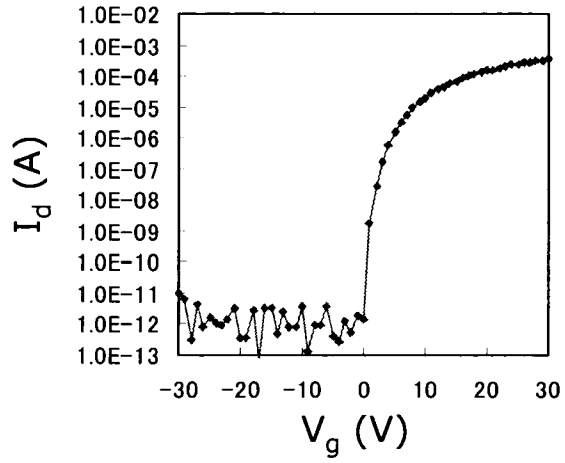

1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

(b)

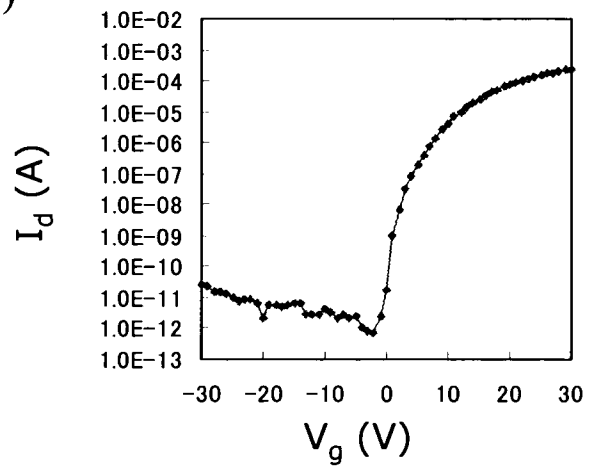

1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

[図6]

(a)

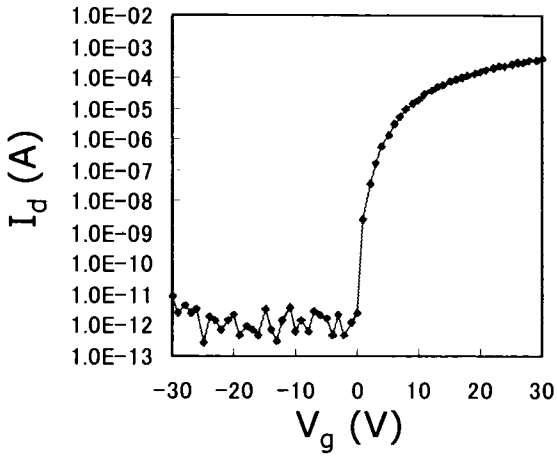

1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

(b)

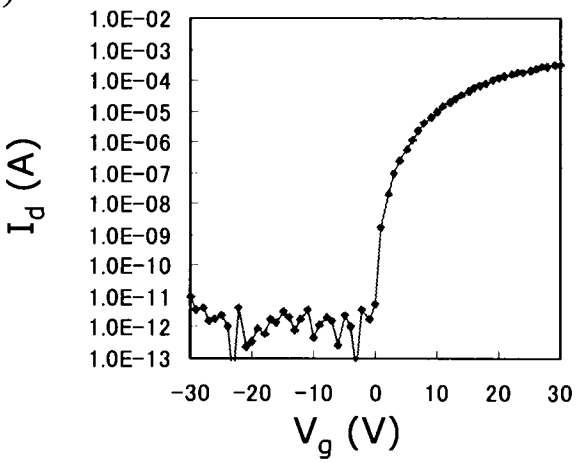

1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

[図7]

(a)

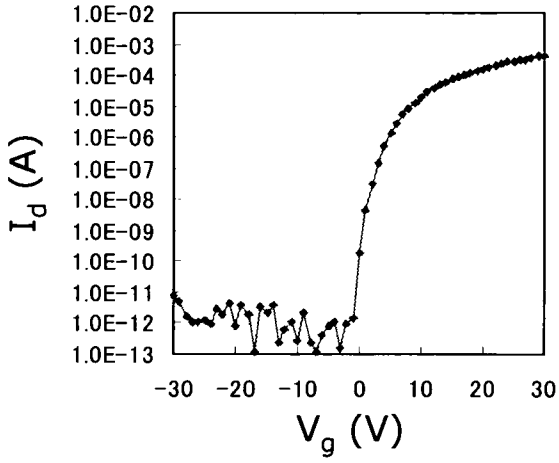

1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

(b)

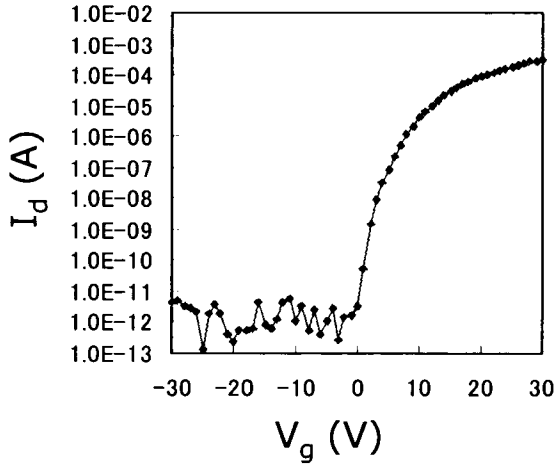

1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

[図8]

(a)

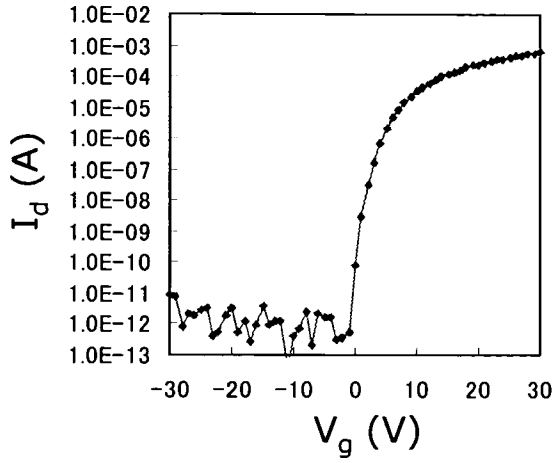

1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

(b)

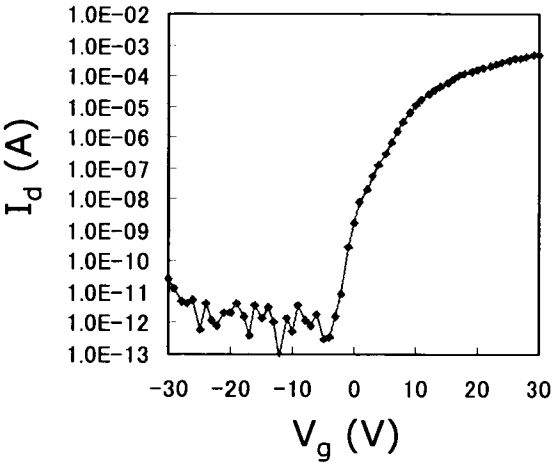

1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

[図9]

(a)

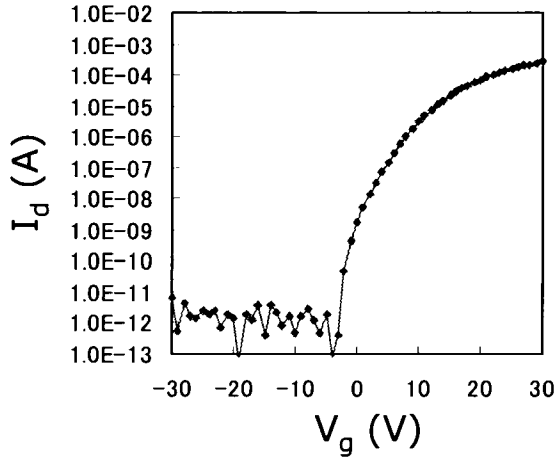

1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

(b)

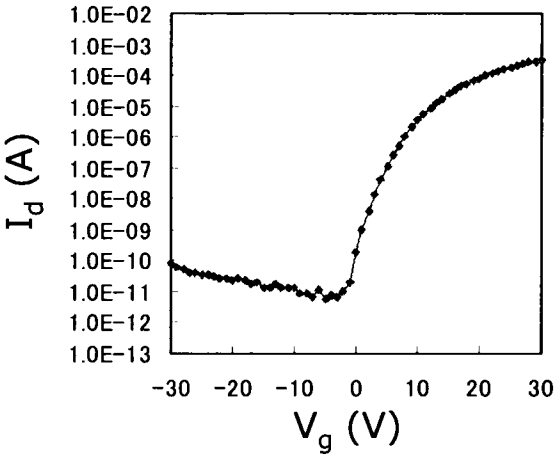

1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

[図10]

(a)

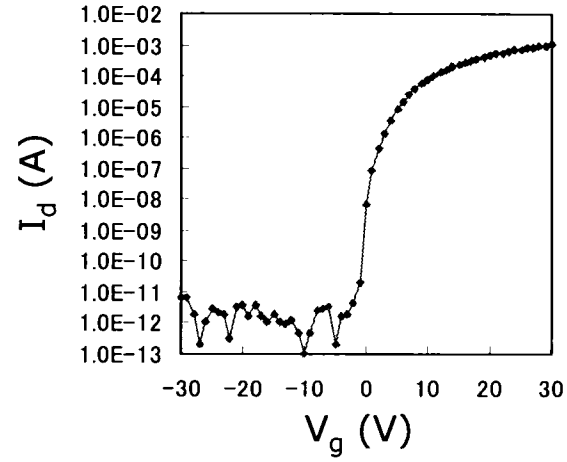

1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

(b)

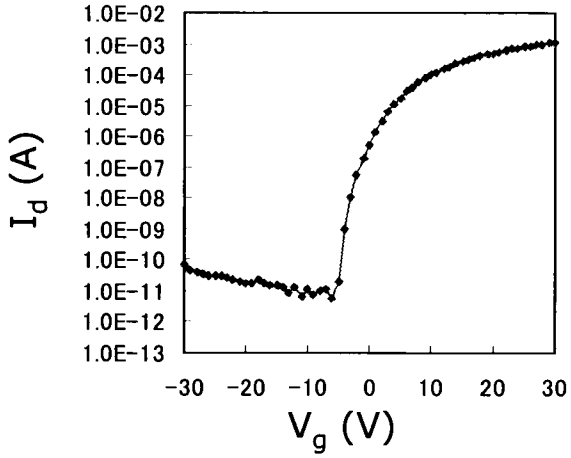

1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

[図11]

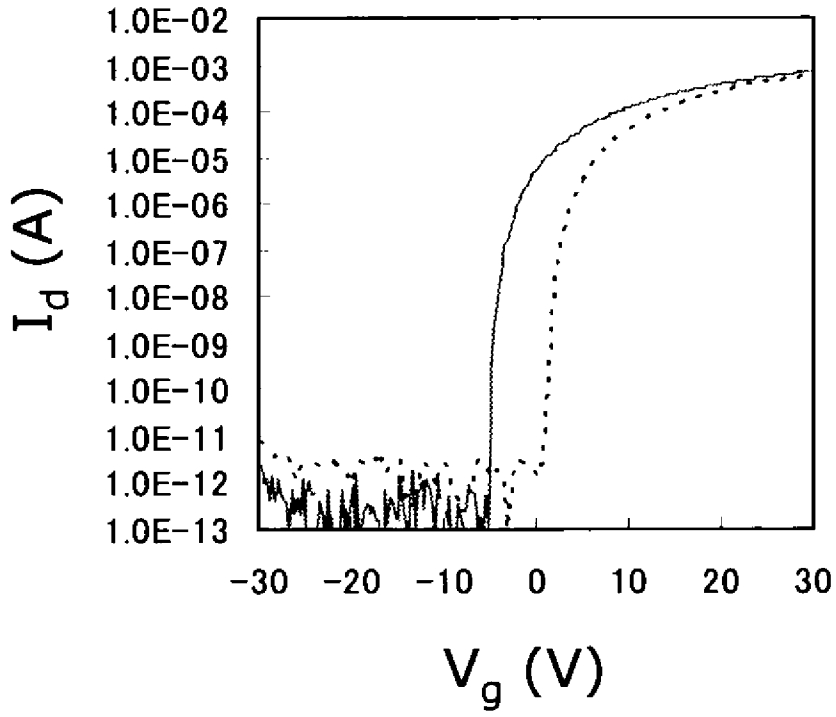
(a)


1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

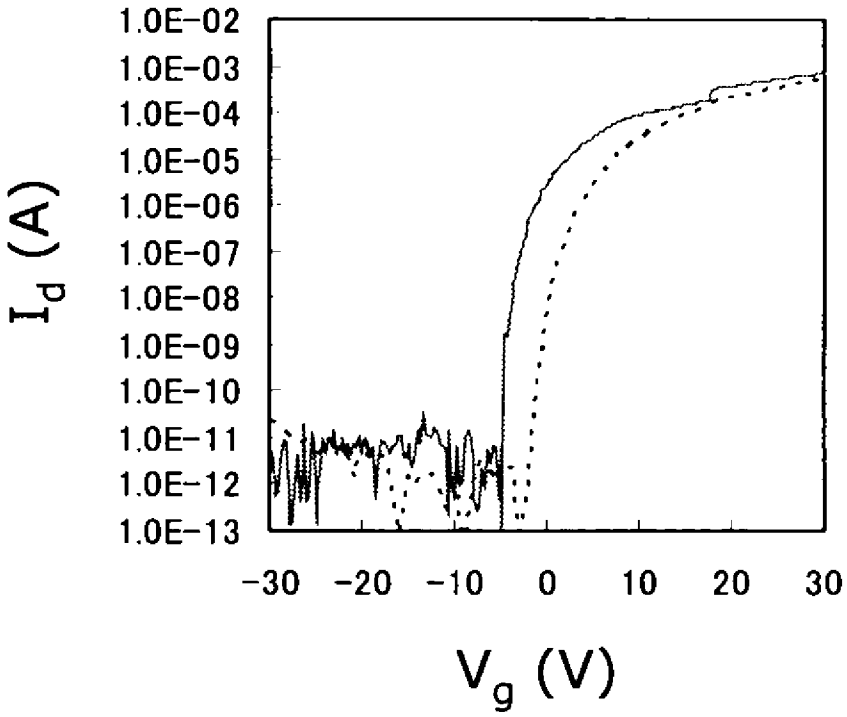
(b)


1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

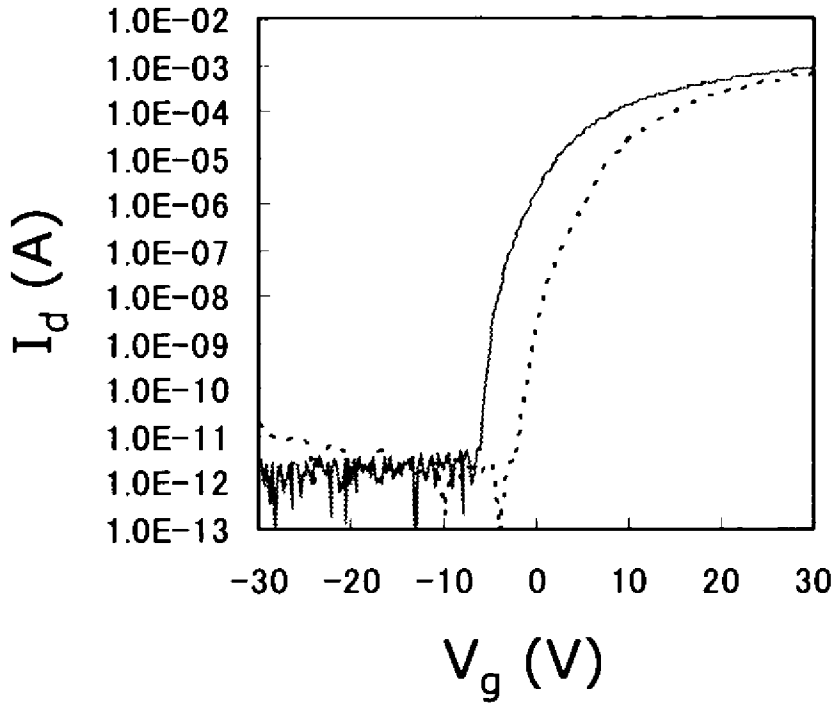
[図12]


1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

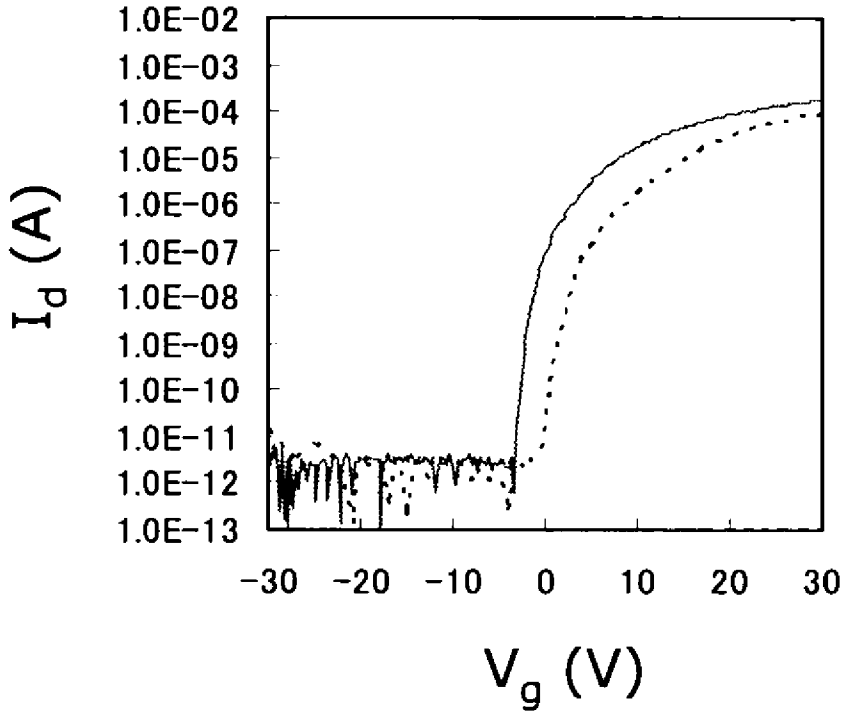
[図13]


1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

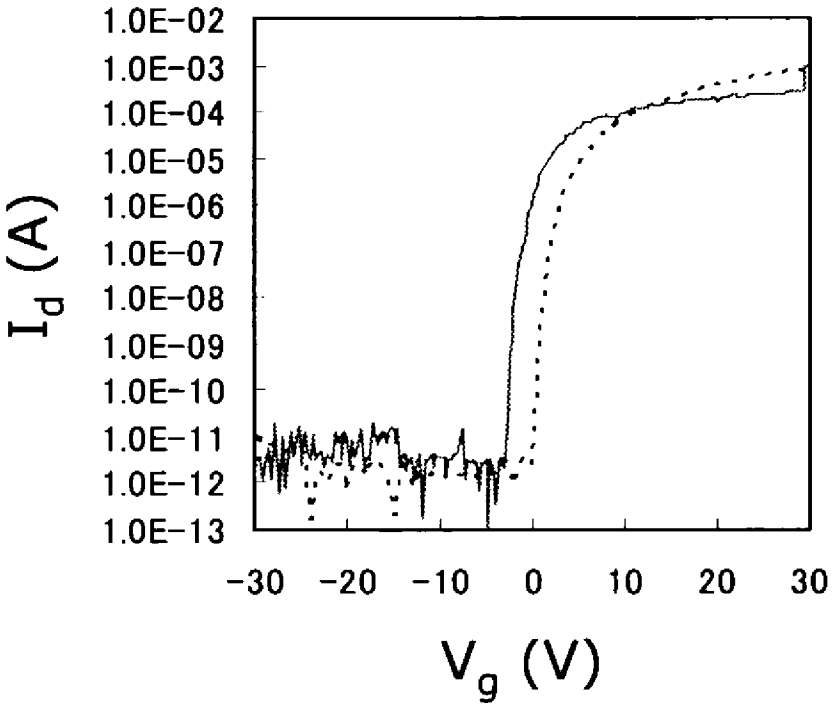
[図14]


1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

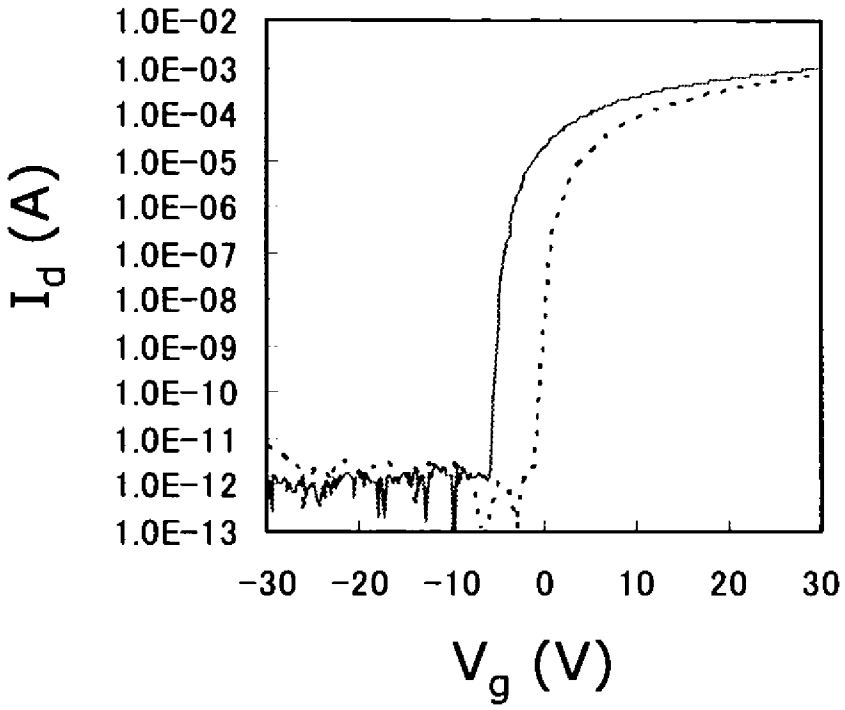
[図15]


1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

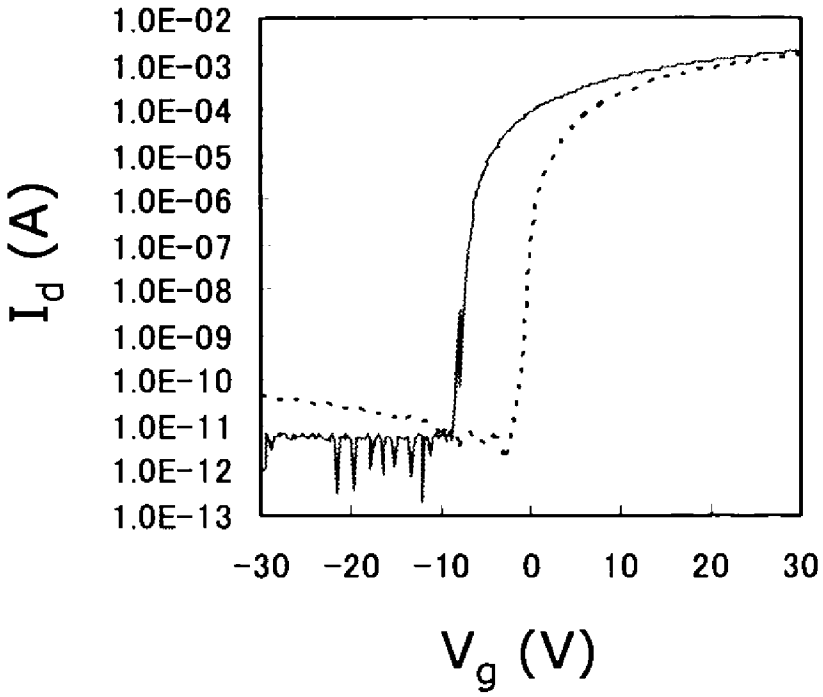
[図16]


1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

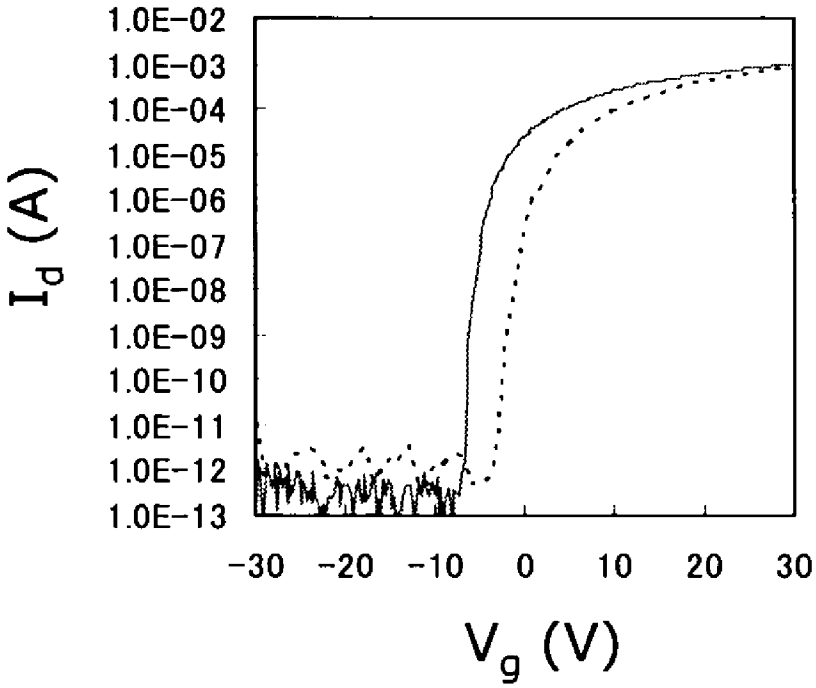
[図17]


1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

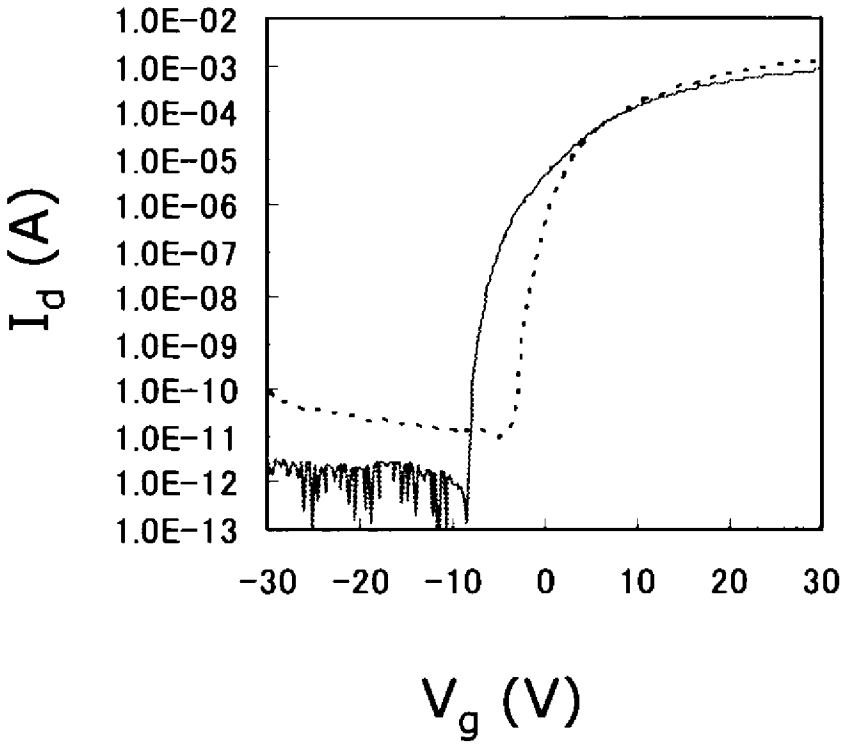
[図18]


1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

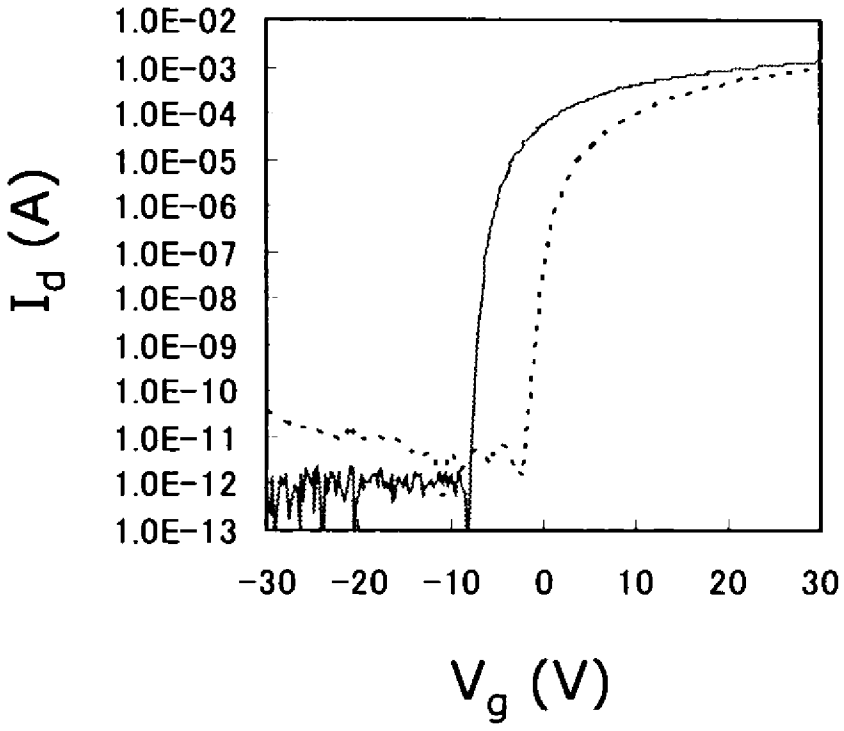
[図19]


1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

[図20]


1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

[図21]


1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
1.0E-10
1.0E-11
1.0E-12
1.0E-13
I_d (A)
-30 -20 -10 0 10 20 30
V_g (V)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/059554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L29/786(2006.01)i, *H01L21/363*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L29/786, H01L21/363

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-123957 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 June 2009 (04.06.2009), paragraphs [0010] to [0070] & US 2011/0001136 A & EP 2219225 A1 & WO 2009/064007 A1	1-5,7-10 6
X Y	WO 2010/023889 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 04 March 2010 (04.03.2010), paragraphs [0007] to [0042], [0090] to [0097] (Family: none)	1-5,7-10 6
Y	JP 2010-030824 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 12 February 2010 (12.02.2010), paragraph [0062] (Family: none)	6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 July, 2011 (07.07.11)	19 July, 2011 (19.07.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０５９５５４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L29/786(2006.01)i, H01L21/363(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L29/786, H01L21/363

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2009-123957 A (住友化学株式会社) 2009.06.04, 段落【００１０】－【００７０】 & US 2011/0001136 A & EP 2219225 A1 & WO 2009/064007 A1	1-5,7-10 6
X Y	WO 2010/023889 A1 (出光興産株式会社) 2010.03.04, 段落［０００７］－［００４２］、［００９０］－［００９７］ (ファミリーなし)	1-5,7-10 6

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０７．０７．２０１１	国際調査報告の発送日 １９．０７．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｍ　３３４９ 川村　裕二 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６２

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｙ	JP 2010-030824 A（出光興産株式会社）2010.02.12, 段落【００６２】（ファミリーなし）	6