

(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
2009年5月22日 (22.05.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/064007 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 29/786 (2006.01) H01L 21/336 (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01) H01L 21/363 (2006.01)

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長谷川彰 (HASEGAWA, Akira) [JP/JP]; 〒3050821 茨城県つくば市春日3-7-21-136 Ibaraki (JP). 小廣健司 (KOHIRO, Kenji) [JP/JP]; 〒3050032 茨城県つくば市竹園3-5-1-815 Ibaraki (JP). 福原昇 (FUKUHARA, Noboru) [JP/JP]; 〒3050035 茨城県つくば市松代3-9-10 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2008/070963

(22) 国際出願日: 2008年11月12日 (12.11.2008)

(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 2007-296984
2007年11月15日 (15.11.2007) JP

(74) 代理人: 中山亨, 外 (NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).

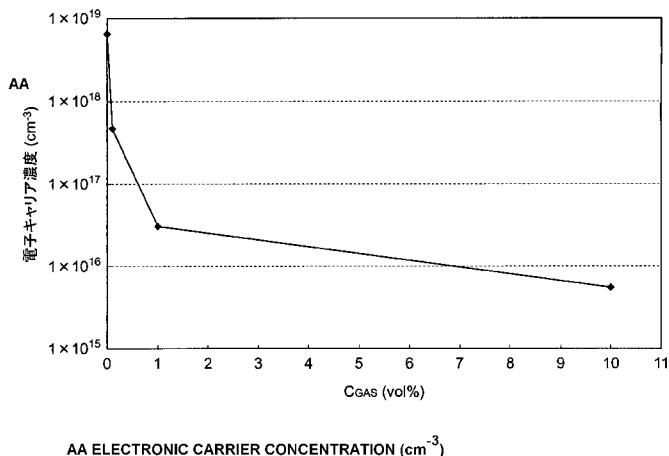
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,

[続葉有]

(54) Title: OXIDE SEMICONDUCTOR MATERIAL, METHOD FOR MANUFACTURING OXIDE SEMICONDUCTOR MATERIAL, ELECTRONIC DEVICE AND FIELD EFFECT TRANSISTOR

(54) 発明の名称: 酸化物半導体材料及びその製造方法、電子デバイス及び電界効果トランジスタ

図7



(57) Abstract: Provided are an oxide semiconductor material, a method for manufacturing such oxide semiconductor material, an electronic device and a field effect transistor. The oxide semiconductor material includes Zn, Sn and O but In, and has an electronic carrier concentration higher than $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ but less than $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$. The electronic device is provided with a semiconductor layer composed of an oxide semiconductor material and an electrode arranged on the semiconductor layer. The field effect transistor is provided with a semiconductor layer composed of an oxide semiconductor material; a source electrode and a drain electrode which are arranged by being separated from each other on the semiconductor layer; and a gate electrode arranged at a position to which a bias potential can be applied, in a region of the semiconductor layer positioned between the source electrode and the drain electrode.

(57) 要約: 本発明は酸化物半導体材料及びその製造方法、電子デバイス及び電界効果トランジスタを提供する。酸化物半導体材料は、Zn、Sn及びOを含有し、Inを含有せず、且つ、電子キャリア濃度が $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ より大きく $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$

[続葉有]

WO 2009/064007 A1



ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

添付公開書類:
— 國際調査報告書

未満である。電子デバイスは、酸化物半導体材料からなる半導体層と、前記半導体層に設けられた電極とを備える。電界効果トランジスタは、酸化物半導体材料からなる半導体層と、前記半導体層に設けられ互いに離隔したソース電極及びドレイン電極と、前記ソース電極と前記ドレイン電極との間に位置する前記半導体層の領域に、バイアス電位を与えることが可能な位置に設けられたゲート電極とを備える。

明細書

酸化物半導体材料及びその製造方法、電子デバイス及び電界効果トランジスタ

5 技術分野

本発明は、半導体活性層として機能する酸化物半導体材料及びその製造方法、及びこれを用いた電界効果トランジスタ等の電子デバイスに関する。

背景技術

10 酸化物半導体材料は、電界効果トランジスタ等の電子デバイスの材料として用いられている。電界効果トランジスタとしては、薄膜トランジスタ（TFT）等が例示され、これらの電子デバイスは、液晶ディスプレイやELの駆動素子として用いられている。従来の TFTでは、ガラス基板上に非晶質（アモルファス）や多結晶のSi層を形成し、このSi層の両端にソース電極及びドレイン電極を設け、Si層の中央又は裏面側にゲート電極を設けている。このような電子デバイスに適用できる材料として、幾つかのものが試みられている。

特開2003-298062号公報には、基板上に、下地膜、ZnOからなる酸化物半導体膜、ゲート絶縁膜、及びゲート電極を順次形成してなるTFTが開示されている。ZnOを材料とした酸化物半導体膜は、結晶の形成温度を低減することができる。なお、ZnOにおいては、酸素欠陥が発生しやすく、キャリア電子が多数発生する。

特開2000-044236号公報には、 $Zn_xM_yIn_zO_{(x+3y/2+3z/2)}$ (M はAl又はGa : x , y , z は、適当な係数) からなる非晶質酸化物膜の電極材料が開示されており、この非晶質酸化物膜の電子キャリア濃度は $1 \times 10^{18} / cm^3$ 以上であり、透明電極として好適とされる。すなわち、このようなInを含有する酸化物においては、キャリ

ア電子が多数発生しやすいことを利用して、導電性の高い膜の形成を行うことが知られている。

特開2006-165532号公報には、電子キャリア濃度が $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 未満の非晶質酸化物膜をチャネル（半導体活性層）に用いたTFTが開示されている。具体的には、⁵ 非晶質酸化物膜として $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ （mは、適当な係数）を用いてい。すなわち、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ の場合には、成膜時の酸素雰囲気の条件を制御することで、電子キャリア濃度を $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 未満とすることが可能である旨が記載されている。さらには、不純物イオンを意図的に添加せず、酸素ガスを含む雰囲気中で成膜することが好ましいとの知見が開示され、より具体的には、酸素分圧6.5Pa未満¹⁰ の雰囲気で、透明アモルファス酸化物薄膜を作製して、ノーマリーオフのトランジスタを構成することができることが開示されている。

特表2006-528843号公報には、亜鉛、錫及び酸素を含む三元化合物からなるチャネル層を有する半導体デバイスが開示されている。

すなわち、従来の電子デバイスでは、例えばTFTにおけるチャネルの酸化物半導体材料として、 ZnO （特開2003-298062号公報）、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ¹⁵（特開2006-165532号公報）、 $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{O}_z$ （特表2006-528843号公報）が知られており、また、例えば、透明電極材料等の酸化物半導体材料としては、 ITO （Indium Tin Oxide）が代表的であり、他にも、 $\text{Zn}_x\text{M}_y\text{In}_z\text{O}_{(x+3y/2+3z/2)}$ （特開2000-044236号公報）、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ²⁰（特開2006-165532号公報）等のInを含有する酸化物半導体材料が知られている。

発明の開示

しかしながら、これらに提案されている酸化物半導体材料においては、電子キャリア濃度は低くし難く、半導体というよりもむしろ導電体の特性を示してしまう点、換言すれば、

従来の上記酸化物半導体材料においては、導電率を低くし難いことにより、バイアス条件によって導体及び絶縁体双方の機能を有する半導体として機能し難い点で十分とは言えず、このような酸化物半導体材料を例えれば電界効果トランジスタにおけるチャネル（半導体活性層）に用いた場合には、それがチャネルとして十分に機能するノーマリーオフの電界効果トランジスタを得ることが困難であった。また、酸化物半導体材料に含有され、用いられることがあったInは、希少金属資源であることから、Inを含有しない酸化物半導体材料が求められていた。

本発明は、このような問題に鑑みてなされたものであり、実用に耐え得る酸化物半導体材料、これを用いた電界効果トランジスタ等の電子デバイス、及び酸化物半導体材料の製造方法を提供することを目的とする。

本発明者らは上記課題を解決するため、酸化物半導体材料について検討した結果、本発明を完成するに至った。

本発明は、次の（1）～（7）を提供する。

- (1) Zn、Sn及びOを含有し、Inを含有せず、且つ、電子キャリア濃度が $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ より大きく $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 未満である酸化物半導体材料、
- (2) ドーパントを更に含有する（1）記載の酸化物半導体材料、
- (3) ドーパントは、Al、Zr、Mo、Cr、W、Nb、Ti、Ga、Hf、Ni、Ag、V、Ta、Fe、Cu、Pt、Si及びFからなる群から選択される少なくとも1つを含有する（1）又は（2）記載の酸化物半導体材料、
- (4) 非晶質である（1）～（3）のいずれか1項に記載の酸化物半導体材料、
- (5) 前記（1）～（4）のいずれか1項に記載の酸化物半導体材料からなる半導体層と、半導体層に設けられた電極とを備える酸化物半導体材料、
- (6) 前記（1）～（4）のいずれか1項に記載の酸化物半導体材料からなる半導体層と、半導体層に設けられ互いに離隔したソース電極及びドレイン電極と、ソース電極と

ドレイン電極との間に位置する半導体層の領域に、バイアス電位を与えることが可能な位置に設けられたゲート電極とを備える電界効果トランジスタ、

(7) 工程(i)～(iv)を含む酸化物半導体材料の製造方法、

(i) Zn、Sn及びOを含有する酸化物ターゲットを用意する工程、

5 (ii) 基板をチャンバ内に配置する工程、

(iii) 前記酸化物ターゲットをチャンバ内に配置する工程、

(iv) 前記チャンバ内に配置された前記酸化物ターゲットを希ガスでスパッタすることによりターゲット材料を前記基板上に堆積する工程、及び

前記スパッタ時において、前記酸化物ターゲットと同時にスパッタされる位置に、

10 ドーパント材料が更に配置されている。

図面の簡単な説明

図1は、薄膜トランジスタ10の平面図である。

図2は、図1に示した薄膜10のI I - I I 矢印断面図である。

15 図3は、実施例1のTFTのIV特性を示す。

図4は、実施例2のTFTのIV特性を示す。

図5は、実施例3のTFTのIV特性を示す。

図6は、酸素濃度と電子キャリア濃度の関係を示す。

図7は、酸素濃度と電子キャリア濃度の関係を示す。

20

符号の説明

1 G ゲート電極、

1 C ゲート絶縁層、

1 S ソース電極、

25 1 D ドレイン電極、

2 半導体層。

発明を実施するための最良の形態

本発明の酸化物半導体材料は、亜鉛（Zn）、錫（Sn）及び酸素（O）を含有し、Inを含有せず、且つ、電子キャリア濃度が $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ より大きく $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 未満である。

本願発明者らによって、Inを含有していないにも拘わらず、電子キャリア濃度が $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ より大きく $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 未満であるZn-Sn-O系の酸化物半導体材料が提供された。この酸化物半導体材料によれば、電子キャリア濃度が適切な範囲にあり、このような酸化物半導体材料を用いた場合には、半導体活性層として十分に機能することから、特にノーマリーオフの電界効果トランジスタ等の電子デバイスに好適に用いることができる。

酸化物半導体材料は、好ましくは、ドーパントを更に含有する。

酸化物半導体材料は、酸素を既に含有しているが、酸素以外の元素であるドーパントを更に含有することにより、低い電子キャリア濃度、すなわち十分に高いシート抵抗を有する、より実用的な酸化物半導体材料を得ることができる。

酸化物半導体材料は、好ましくは、ドーパントとして、Al、Zr、Mo、Cr、W、Nb、Ti、Ga、Hf、Ni、Ag、V、Ta、Fe、Cu、Pt、Si及びFからなる群から選択される少なくとも1つを含有する。

これらの元素をドーパントとして用いた場合、十分に高いシート抵抗を有するより実用的な酸化物半導体材料を得ることができる。

酸化物半導体材料は、好ましくは、非晶質である。

酸化物半導体材料が非晶質の場合には、高いシート抵抗を有する酸化物半導体材料を得ることができる。

本発明の電子デバイスは、前記の酸化物半導体材料からなる半導体層と、半導体層に設けられた電極とを備える。

電子デバイスは、酸化物半導体材料が上述のように十分な特性を有するので、電極を通じて半導体層内を流れる電流をバイアス電位によって制御することができる。

- 5 本発明の電界効果トランジスタは、前記の酸化物半導体材料からなる半導体層と、半導体層に設けられ互いに離隔したソース電極及びドレイン電極と、ソース電極とドレイン電極との間に位置する半導体層の領域に、バイアス電位を与えることが可能な位置に設けられたゲート電極とを備える。

電界効果トランジスタでは、ソース電極とドレイン電極との間に位置する半導体層に所定のバイアス電位を与えると、ソースとドレインの間にチャネルが形成され、ソースとドレインの間に電流が流れる。半導体層のこの領域の抵抗は、上記の如く、バイアス電位を与えない状態では高いため、十分に電界効果トランジスタとして機能させることができる。また、本発明における酸化物半導体材料を、液晶ディスプレイ等の画素内に形成されるTFTに用いる場合には、該酸化物半導体材料が透明となることにより、画素の実質的な開口率を増加させることができる。

酸化物半導体材料は、例えば、Zn、Sn及びOを含有する酸化物ターゲットを用意する工程と、基板をチャンバ内に配置する工程と、酸化物ターゲットをチャンバ内に配置する工程と、チャンバ内に配置された酸化物ターゲットを希ガスでスパッタし、スパッタされたターゲット材料を基板上に堆積する工程とを備え、上記スパッタ時において、チャンバ内に酸素ガスを導入する工程を更に備え、希ガスと酸素ガスの混合ガス中に含まれる酸素ガスの体積の割合を適宜設定する方法により、製造することができる。

酸化物ターゲットを希ガスでスパッタすると、ターゲット材料が基板上に堆積される。スパッタ時には酸素ガスがチャンバ内に希ガスと共に導入されていてもよい。

また、酸化物半導体材料は、例えば、Zn、Sn及びOを含有する酸化物ターゲットを用意する工程と、基板をチャンバ内に配置する工程と、酸化物ターゲットをチャンバ内に

配置する工程と、チャンバ内に配置された酸化物ターゲットを希ガスでスパッタすることによりターゲット材料を基板上に堆積する工程とを備え、スパッタ時において、酸化物ターゲットと同時にスパッタされる位置に、ドーパント材料が更に配置されている方法により、製造することができる。ドーパント材料としては、前記のドーパントからなる材料、

- 5 前記のドーパントを含有する酸化物、フッ化物などが例示される。

酸化物ターゲットを希ガスでスパッタすると、ターゲット材料が基板上に堆積される。このターゲット内又はその近傍にはドーパント材料が配置されているので、スパッタして製造された酸化物半導体材料には当該ドーパントが更に含有されている。したがって、酸化物半導体材料は、電子デバイスの実用に耐えるシート抵抗を有する。このドーパントの

- 10 元素としては、上述のものを採用することができる。

以下、実施の形態に係る酸化物半導体材料及びこれを用いた薄膜トランジスタ（電界効果トランジスタ：電子デバイス）について、より具体的に説明する。なお、説明において、同一要素には同一符号を用いることとし、重複する説明は省略する。

- 図1は薄膜トランジスタ10の平面図であり、図2は図1に示した薄膜10のI—I
15 I矢印断面図である。

ゲート電極1G上に、ゲート絶縁層1C、及び、離隔配置されたソース電極1S及びドレイン電極1Dが順次積層され、基板1を構成している。基板1上には、酸化物半導体材料Xからなる半導体層2が堆積されている。ソース電極1Sとドレイン電極1Dとの間の半導体層2の領域は、薄膜トランジスタ10のチャネルとして機能する。

- 20 薄膜トランジスタ10のソース電極1Sとドレイン電極1Dとの間の距離であるチャネル長L、ソース電極1S又はドレイン電極1Dの幅であるチャネル幅Wは、本例では、以下のように設定されている。

- ・チャネル長L=20 μm
- ・チャネル幅W=1 mm

この薄膜トランジスタ 10 は、N型の酸化物半導体材料 X からなる半導体層 2 と、半導体層 2 に設けられた電極（ソース電極 1S 又はドレイン電極 1D）とを備えている。薄膜トランジスタ 10 は、酸化物半導体材料 X が下記のように十分な特性を有するので、電極を通じて半導体層 2 内を流れる電流をバイアス電位によって制御することができる。半導体層 2 と一方の電極とをショットキ接触させ、他方の電極をオーム接觸させれば、双方の電極間の印加電圧に応じて酸化物半導体材料 X 内を流れる電流を制御することができる電子デバイスとして、ショットキダイオードを構成することができる。

なお、本例では、この電子デバイスは薄膜トランジスタ 10 であり、酸化物半導体材料からなる半導体層 2 と、半導体層 2 に設けられ互いに離隔したソース電極 1S 及びドレン電極 1D と、ソース電極 1S とドレン電極 1D との間に位置する半導体層 2 の領域に、バイアス電位を与えることが可能な位置に設けられたゲート電極 1G とを備えている。

薄膜トランジスタ 10 では、ソース電極 1S とドレン電極 1D との間に位置する半導体層 2 に所定のバイアス電位を与えると、ソースとドレンの間にチャネルが形成され、ソースとドレンの間に電流が流れる。半導体層 2 のこの領域の抵抗は、上記の如く、バイアス電位を与えない状態では高いため、十分に電界効果トランジスタとして機能させることができる。

ソース電極 1S 及びドレン電極 1D に接觸する半導体領域は N 型であり、通常は半導体層の抵抗によって N 型のチャネルには電流が流れず、ゲート電圧の印加によって、チャネル断面積が増加し、ゲート電圧の増加に伴ってチャネルを流れる電流量が増加する。本例では、半導体層の抵抗値は十分に高く、実質的にノーマリーオフ型の薄膜トランジスタとして機能している。

ソース電極 1S 及びドレン電極 1D と半導体層 2 とは、オーム接觸しているものとし、この接觸領域がソース及びドレンを構成しているものとする。なお、本実施形態の半導体層と、Au のフェルミレベルは比較的類似しており、電荷注入の問題は少ないことが、理研計器社製の大気中光電子分光装置 A C 2 によって確認されている。

薄膜トランジスタ 10 を構成する各要素の材料は、以下の通りである。

- ・ゲート電極 1 G : S i
- ・ゲート絶縁層 1 C : S i O₂
- ・ソース電極 1 S : A u / C r
- 5 ・ドレイン電極 1 D : A u / C r
- ・半導体層 2 : 酸化物半導体材料 X

なお、ゲート電極 1 G を構成する S i には、高濃度にドーパントが添加されており、ゲート電極 1 G は金属に近い導電性を有している。

次に、酸化物半導体材料 X について説明する。

- 10 酸化物半導体材料 X は、Z n、S n 及びO を含有する、非晶質の化合物半導体であり、Z n - S n - O 膜 (Z n : S n : O の組成比は 2 : 1 : 4) からなる。酸化物半導体材料 X は、Z n、S n 及びO が化合しているが、I n は含有しておらず、且つ、電子キャリア濃度 C_X が $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ より大きく $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 未満である。本明細書において、「I n を含有していない」とは、製造方法に I n を添加する工程がなく、酸化物半導体 15 材料が I n を実質的に含有していないことを意味する。酸化物半導体材料 X は、I n 含有量が通常 0.01 重量% 未満である。I n 含有量は、例えば、発光分光分析法により行われる。

- 詳説すれば、酸化物半導体材料 X の物性は、ドーパントとしての元素 D の存在の有無によって、以下のタイプ I (元素 D を含有せず) と、タイプ I I (元素 D を含有する) に分 20 類できる。元素 D は、酸素以外の元素である。また、半導体層中の Z n 及び S n は主成分であり、これらの各元素の重量の和の全体重量に対する割合はタイプ I (元素 D を含有せず) の場合は、78 重量% 以上である。

タイプ I

ドーパントとしての元素Dが含有されていない場合には、以下の通りである。なお、V
sはボルト秒を示す単位である。

- ・構成元素：Zn, Sn, O
- ・電子キャリア濃度 $C_x : 1 \times 10^{15} / \text{cm}^3 < C_x < 1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$
- 5 ・膜厚 $t_x : 10 \text{ nm} \leq t_x \leq 1000 \text{ nm}$
- ・結晶性：非晶質
- ・シート抵抗 $R_x : 10^4 \Omega / \text{s q.} \leq R_x \leq 10^9 \Omega / \text{s q.}$
- ・移動度 $\mu_x : 1 \text{ cm}^2 / \text{V s} \leq \mu_x$
- ・Inの含有量 $W_{In} : W_{In} = 0$ （重量%）

10

タイプII

酸化物半導体材料Xの物性は、ドーパントとしての元素Dが含有されている場合には、以下の通りである。

- ・構成元素：Zn, Sn, O
 - 15 ・電子キャリア濃度 $C_x : 1 \times 10^{15} / \text{cm}^3 < C_x < 1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$
 - ・膜厚 $t_x : 10 \text{ nm} \leq t_x \leq 1000 \text{ nm}$
 - ・結晶性：非晶質
 - ・シート抵抗 $R_x : 10^4 \Omega / \text{s q.} \leq R_x \leq 10^9 \Omega / \text{s q.}$
 - ・移動度 $\mu_x : 1 \text{ cm}^2 / \text{V s} \leq \mu_x$
 - 20 ・Inの含有量 $W_{In} : W_{In} = 0$ （重量%）
 - ・ドーパント：元素D
 - ・元素Dの濃度 $C_D : 0 \text{ モル\%} < C_D \leq 10 \text{ モル\%}$
- 但し、 $C_D = ((\text{Dのモル数}) / (\text{Dのモル数} + \text{Znのモル数} + \text{Snのモル数})) \times 100\%$

本願発明者らによって、初めて、Inを含有していないにも拘わらず、電子キャリア濃度C_xが $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ より大きく $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 未満であるZn-Sn-O系のタイプI及びタイプIIの酸化物半導体材料Xが提供された。この酸化物半導体材料Xによれば、電子キャリア濃度C_xが低下しているため、キャリアの移動度μ_xが実用的に使

5 用できる程度に高くなる。

すなわち、電子キャリア濃度C_xが $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 未満、 $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ より大きい場合には、酸化物半導体材料Xにおける導電性が適切な範囲となり、バイアスの有無によって導電性と絶縁性が転換する半導体活性層として機能する。

電子キャリア濃度C_xの更に好ましい範囲は $10^{16} / \text{cm}^3$ 以上 $10^{17} / \text{cm}^3$ 以下であり、C_xが下限値以上の場合にはON電流が大きくなるという効果があり、上限値以下の場合にはOFF電流が小さくなるという効果があり、ON電流とOFF電流の比を大きくすることが出来る。

また、タイプIIの酸化物半導体材料Xは、酸素以外の元素からなるドーパントとなる元素Dを更に含有している。酸化物半導体材料X内には、酸素が既に含有されているが、酸素以外の元素である元素Dを酸化物半導体材料X内に添加しても、実用的に低い電子キャリア濃度C_x、すなわち十分に高いシート抵抗R_xを有する酸化物半導体材料を得ることができる。半導体層の経時安定性、TFTの製造のしやすさなどから、酸化物半導体材料Xは、ドーピング元素Dが含有されてなる酸化物であることが好ましい。

元素Dとしては、以下の金属元素D1、半金属元素D2、及び、非金属元素D3からなる元素群から選択される少なくとも1種の元素を採用することができる。

元素D

- ・金属元素D1 : Al、Zr、Mo、Cr、W、Nb、Ti、Ga、Hf、Ni、Ag、V、Ta、Fe、Cu、及びPtからなる群から選ばれた少なくとも1種
- 25 ・半導体元素D2 : Si

・非金属元素D 3 : F

上述の元素Dをドーパントとして用いた場合、十分に高いシート抵抗を有する酸化物半導体材料を得ることができる。

また、本実施形態の酸化物半導体材料Xの結晶性は非晶質である。本願発明者によれば、

- 5 酸化物半導体材料Xが少なくとも非晶質の場合には、実用的な酸化物半導体材料を得ることができるとが確認できたが、移動度は結晶性の向上に伴って増加するという一般的な傾向があるため、酸化物半導体材料Xが多結晶又は単結晶であっても十分な移動度を有するものと考えられる。

- 10 上述の酸化物半導体材料は、以下の工程 (i) ~ (iv) を順次実行することによって製造される。なお、工程 (ii) と工程 (iii) の順番は逆にすることができる。

- (i) Zn、Sn及びOを含有する酸化物ターゲットを用意する工程、
 - (ii) 基板をチャンバ内に配置する工程、
 - (iii) 酸化物ターゲットをチャンバ内に配置する工程、
- 15 (iv) チャンバ内に配置された酸化物ターゲットを希ガスでスパッタし、スパッタされたターゲット材料を基板上に堆積する工程。

タイプI

- タイプIの場合、工程 (iv) におけるスパッタ時において、チャンバ内に酸素ガスが導入されている。希ガスと酸素ガスの混合ガス中に含まれる酸素ガスの体積の割合 C_{GAS} (v o 1%) は、0%よりも大きく20%以下とすればよい。また、タイプIIの場合には、 C_{GAS} (v o 1%) は、0%以上20%以下とすればよい。

酸化物ターゲットを希ガスでスパッタすると、ターゲット材料が基板上に堆積される。スパッタ時には酸素ガスがチャンバ内に希ガスと共に導入されている。

Zn—Sn—O系の酸化物半導体材料から構成される膜は、酸素空孔が生じるとこの酸素空孔は電子キャリアを生じさせるが、膜形成時であるスパッタ時に酸素ガスが所定量導入されているので、酸素空孔が減少し、したがって、電子キャリア濃度が実用に耐える程度に低下する。

5 図6は、酸素濃度 C_{GAS} (v o 1%) と電子キャリア濃度 (cm^{-3}) の関係を示すグラフであり、 C_{GAS} が0 v o 1%~0. 1 v o 1%の場合を示している。また、図7も、酸素濃度 C_{GAS} (v o 1%) と電子キャリア濃度 (cm^{-3}) の関係を示すグラフであり、 C_{GAS} が0 v o 1%~1 0 v o 1%の場合を示している。

10 C_{GAS} (v o 1%) が0. 1 v o 1%以上1 0 v o 1%以下の場合には、半導体層2は無バイアス時に十分な絶縁性を有していることが確認されており、上記のように、0 v o 1%、0. 1 v o 1%、1 v o 1%、1 0 v o 1%の場合の電子キャリア濃度の関係をグラフ化して電子キャリア濃度を予測すると、酸素濃度 C_{GAS} が0. 0 7 v o 1%以上の場合にはリークが生じない程度の電子キャリア濃度 ($= 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 以下にすることが予測され、酸素濃度 C_{GAS} が2 0 v o 1%以下の場合にはON電流を大きく出来ると15 いう効果がある。

15 C_{GAS} (v o 1%) は0. 5 v o 1%以上5 v o 1%以下である場合が更に好ましく、この場合には、 C_{GAS} (v o 1%) が下限値以上の場合にはさらにOFF電流を小さく出来るという効果があり、上限値以下の場合にはさらにON電流を大きく出来るという効果がある。特に、 C_{GAS} (v o 1%) が1 v o 1%以上では、電子キャリア濃度の濃度に対する変化率が急激に低下しており、電子キャリア濃度を高精度に制御することができる。

タイプII

20 タイプIIの場合、ターゲット内又はその近傍には酸素以外のドーパントが配置されており、スパッタされたターゲット材料内には当該ドーパントが更に含有されている。酸化物ターゲットを希ガスでスパッタすると、ターゲット材料が基板上に堆積される。このタ

一ゲット材料にはドーパントが更に含有されているので、堆積されたターゲット材料は、電子デバイスの実用に耐えるシート抵抗を有することとなる。このドーパントの元素としては、上述のものを採用することができる。

- また、タイプ I I の場合、酸素を含まない希ガスでスパッタした時に、酸化物半導体材料中の電子キャリア濃度が最適になるように酸化物半導体材料中にドーパントが含有されるようにしても良いし、酸化物半導体材料中のドーパントを少なくして、酸素を含まない希ガスでスパッタした時は、電子キャリア濃度が多くなってしまうが、酸素を含ませた希ガス中でスパッタすることにより電子キャリア濃度を減らして酸化物半導体材料中の電子キャリア濃度を最適値になるようにしても良い。

10

以下、各工程について、詳説する。

工程 (i) : 酸化物ターゲット製造工程

- 酸化亜鉛 (ZnO) 粉末および酸化錫 (SnO_2) 粉末を $Zn : Sn$ のモル比が M1 : M2 となるように秤量し、乾式ボールミルにより混合する。得られた混合粉末をアルミニウムのルツボに入れて酸素雰囲気中において T_1 ($^{\circ}C$) で H_1 (時間) 保持して仮焼し、乾式ボールミルにより粉碎する。得られた仮焼粉末を、金型を用いて一軸プレスにより G_1 ($k\ g/cm^2$) の圧力で円板状に成形した後、さらに、冷間静水圧プレス (CIP) で G_2 ($k\ g/cm^2$) の圧力で加圧する。得られた成形体を酸素雰囲気中において、圧力 P_1 (hPa) 、 T_2 ($^{\circ}C$) で H_2 (時間) 保持して焼成して焼結体を得る。得られた焼結体の両面を平面研削盤で磨き、酸化物ターゲットを作製する。

なお、タイプ I I の酸化物半導体材料の製造時においては、酸化亜鉛粉末及び酸化錫粉末に加えて元素D (又はその酸化物) の粉末を、最初の混合時に混合するか、或いは、スパッタ時において、元素Dを含有するチップをターゲットの近傍に配置する。

25 工程 (ii) : 基板準備工程

チャンバは、スパッタ装置のチャンバであり、チャンバ内部にはターゲットの固定部材と、基板1の固定部材が配置されており、これらの固定部材は対向配置されている。基板1は、基板1の固定部材に固定する。なお、基板1の固定部材には、ヒータが設けられており、堆積時の基板温度を調整することができる。

- 5 なお、ゲート電極1 G上に、ゲート絶縁層1 C、電極層を順次堆積し、最後の電極層をフォトリソグラフィーでパターニングすることによって、ソース電極1 S及びドレイン電極1 Dを形成することで、基板1を製造する。

工程 (iii) : 酸化物ターゲット配置工程

- 10 酸化物ターゲットは、チャンバ内部のターゲットの固定部材に固定する。酸化物ターゲット及び基板1を固定した後、チャンバを密閉状態とし、真空ポンプを用いて内部の気体を排気し、内部を真空にする。

工程 (iv) : 成膜工程

- 15 内部が真空になった後、チャンバ内にガス種1（タイプI）又はガス種2（タイプI I）を導入し、高周波（R F）プラズマを発生させて、酸化物ターゲットのスパッタを行い、基板上にターゲット材料を堆積する。本例の希ガスはA rであるが、他の種類の希ガスを用いることも可能である。成膜時の条件は以下の通りである。

20 タイプI

- ・ 製造方法：R Fスパッタ法
- ・ ターゲット：Z n – S n – O 焼結体
- ・ ガス種R 1：A r – O₂混合ガス
- ・ ガス種R 1中のO₂の体積濃度：C_{GAS} (v o 1 %)

- 25 ⑤ チャンバ内圧力：P 2 (P a)

- ・基板温度 : T_3 ($^{\circ}\text{C}$)
- ・スパッタ電力 : W_p (W)
- ・堆積時間 : H_3 (時間)

5 タイプ I I

- ・製造方法 : RFスパッタ法
- ・ターゲット : $Zn - Sn - O$ 焼結体 + 元素D含有チップ
- ・ガス種R2 : Arガス
- ・チャンバ内圧力 : P_2 (Pa)

10 ① 基板温度 : T_3 ($^{\circ}\text{C}$)

- ・スパッタ電力 : W_p (W)
- ・堆積時間 : H_3 (時間)

各パラメータの好適な範囲は以下の通りである。

15 (a) $0.5 \leq M_1/M_2 \leq 3$

(b) $500 \leq T_1 \leq 1200$

(c) $1 \leq H_1 \leq 240$

(d) $100 \leq G_1 \leq 1000$

(e) $500 \leq G_2 \leq 10000$

20 (f) $101.325 \leq P_1 \leq 10132.5$

(g) $1000 \leq T_2 \leq 1600$

(h) $1 \leq H_2 \leq 240$

(i) $0.1 \leq P_2 \leq 10$

(j) RT (室温 = 26) $\leq T_3 \leq 1200$

25 (k) $1/60 \leq H_3 \leq 10$

(1) $10 \leq W_p \leq 1000$

(m) $0 \leq C_{GAS} \leq 20$

なお、上述のパラメータは以下の関係を満たしている。

(o) $G_1 \leq G_2$

5 (p) $T_1 \leq T_2$

パラメータが少なくとも上述の範囲を満たす場合には、実用的に動作を行うトランジスタを製造可能な酸化物化合物材料が製造できるものと考えられる。

実施例

10 共通条件

上述の酸化物化合物材料Xを上述の製造方法で基板1上に堆積し、薄膜トランジスタ10を製造した。酸化亜鉛粉末(ZnO)としては、株式会社高純度化学製、純度99.99%を用い、酸化錫粉末(SnO_2)としては株式会社高純度化学製、純度99.99%を用いた。乾式ボールミルには、直径5mmのジルコニア製のボールを用いた。

15 なお、膜厚や膜特性のモニタのためにガラス基板(コーニング社製1737)を用意して、同スパッタリング装置内に設置した。成膜前処理として、この基板の超音波脱脂洗浄を行った。

実施例1の条件

20 (1-1) 酸化物ターゲットの製造：

- $M_1 / M_2 = 2$

- $T_1 = 900$ (°C)

- $H_1 = 5$ (時間)

- $G_1 = 500$ (kg/cm^2)

25 • $G_2 = 1600$ (kg/cm^2)

・ $P_1 = 1013$ (hPa)

・ $T_2 = 1200$ (°C)

・ $H_2 = 5$ (時間)

5 製造した酸化物ターゲット ($Zn-Sn-O$ 焼結体) の密度は 5.43 g/cm^3 であ
った。このようにして得られた焼結体の両面を平面研削盤で磨き、直径 76.2 mm 、厚
み 6 mm に加工し、インジウム系合金を用いてバッキングプレートにボンディングして、
酸化物ターゲットを作製した。

(1-2) 基板の製造:

10 ① ゲート電極材料: Si

・ゲート絶縁膜材料: SiO_2

・ソース及びドレイン電極材料: Au/Cr

・チャネル長 $L = 20 \mu\text{m}$

・チャネル幅 $W = 1 \text{ mm}$

15

(1-3) 成膜:

・製造方法: RFスパッタ法

・ターゲット: $Zn-Sn-O$ 焼結体

・ガス種 R1: Ar-O₂ 混合ガス

20 ② 酸素濃度 C_{GAS} : 1 vol %

・チャンバ内圧力 P_2 : 0.5 Pa

・基板温度 T_3 : 200°C

・スパッタ電力 W_p : 50 W

・堆積時間 H_3 : 1 時間

25

評価方法及び評価結果：

得られた薄膜に関し、X線回折を行ったところ、明瞭な回折ピークは検出されず、作製したZn—Sn—O膜（半導体層2）の結晶性は非晶質であることが示された。半導体層2の膜厚は、103.7 nmであった。また、ガラス基板に形成した薄膜は目視において透明であった。また、ガラス基板を含んだ波長550 nmの透過率は87.8%であり、波長380 nmから780 nmまでの平均の透過率は85.2%であった。また、得られた薄膜の比抵抗及び移動度は、ホール測定にて求めた。得られたZn—Sn—Oアモルフアス酸化物膜の電子キャリア濃度は、 $3.08 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ で、電子移動度は、 $5.36 \text{ cm}^2 / \text{V s}$ であった。

10

膜特性：

上述の通り、実施例1で形成された半導体層の膜特性は以下の通りである。

- ・半導体層材料：Zn—Sn—O（化合物）
- ・結晶性：非晶質
- 15 　・膜厚：103.7 nm
- ・電子キャリア濃度C_x： $3.08 \times 10^{16} / \text{cm}^3$
- ・電子移動度 μ_x ： $5.36 \text{ cm}^2 / \text{V s}$
- ・比抵抗 ρ_x ： $3.67 \Omega \text{ cm}$
- ・シート抵抗R_x： $3.54 \times 10^5 \Omega / \text{s q.}$

20

TFTのIV特性：

形成された半導体層内部に位置するソース電極及びドレイン電極に、半導体層の表面からプローブを立てて、プローブ先端を各電極に接触させ、TFTのIV特性を測定した。

- 図3は、室温下で測定したTFT素子の電流—電圧特性を示す。ドレイン電圧V_dの増加に伴い、ドレイン電流I_dが増加したことから、チャネルがn型伝導であることが分か

る。これは、非晶質のZn—Sn—O系酸化物膜がN型伝導体であるという事実と矛盾しない。ドレイン電流 I_d は、ドレイン電圧 $V_d = 30\text{ V}$ 程度で飽和（ピンチオフ）する典型的な半導体トランジスタの挙動を示した。

また、ゲート電圧 $V_g = 60\text{ V}$ 時には、ドレイン電流 $I_d = 9 \times 10^{-3}\text{ A}$ の電流が流れた。これはゲートバイアス電位により、半導体層内にキャリアを誘起できることに対応する。

最大電流 I_{max} は 10 mA 、逆方向のリーク電流も $0.01\mu\text{A}$ 以下であり、良好なトランジスタ特性を示した。トランジスタのオン・オフ時のドレイン電流比は、 1×10^6 以上であった。また、ゲート電圧とドレイン電流の関係を示すトランジスタの伝達特性の飽和領域から算出される移動度は約 $10\text{ cm}^2/\text{V s}$ であった。

実施例2の条件

スパッタ時における酸素濃度 C_{GAS} を 0.1 vol\% とした以外は、実施例1と同一の条件でTFTを作製した。

15

評価方法及び評価結果：

得られた膜に関し、X線回折を行ったところ、明瞭な回折ピークは検出されず、作製したZn—Sn—O膜（半導体層2）の結晶性は非晶質であることが判明した。膜厚は、 105.5 nm であった。ガラス基板（コーニング社製1737）上に成膜した膜は目視において透明であった。スパッタリングの結果、得られた透明導電性薄膜の比抵抗及び移動度は、ホール測定にて求めた。得られた半導体層の電子キャリア濃度は、 $4.64 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ で、電子移動度は、 $10.8\text{ cm}^2/\text{V s}$ であった。

膜特性：

25 実施例2で形成された半導体層の膜特性は以下の通りである。

- ・半導体層材料 : $Zn - Sn - O$ (化合物)
- ・結晶性 : 非晶質
- ・膜厚 : 105.5 nm
- ・電子キャリア濃度 C_x : $4.64 \times 10^{17} / cm^3$
- 5 ・電子移動度 μ_x : $10.8 cm^2 / V s$
- ・比抵抗 ρ_x : $1.25 \Omega cm$
- ・シート抵抗 R_x : $1.18 \times 10^5 \Omega / sq.$

TFTのIV特性 :

- 10 図4は、室温下で測定したTFT素子の電流-電圧特性を示す。測定方法は、実施例1と同一である。実施例2によれば、酸素濃度が0.1v o 1%の場合においても、実施例1ほどではないものの、良好なトランジスタ特性を有するTFT素子を作製できた。

実施例3の条件

- 15 スパッタ時における酸素濃度 C_{GAS} を10v o 1%とした以外は、実施例1と同一の条件でTFTを作製した。

評価方法及び評価結果 :

- 得られた膜に関し、X線回折を行ったところ、明瞭な回折ピークは検出されず、作製し
20 た $Zn - Sn - O$ 膜 (半導体層2) の結晶性は非晶質であることが示された。半導体層2の膜厚は、89 nmであった。ガラス基板 (コーニング社製1737) 上に成膜した膜は目視において透明であった。スパッタリングの結果、得られた透明導電性薄膜の比抵抗及び移動度は、ホール測定にて求めた。得られた半導体層の電子キャリア濃度は、 $5.45 \times 10^{15} / cm^3$ であり、電子移動度は、 $5.02 cm^2 / V s$ であった。

膜特性：

実施例3で形成された半導体層の膜特性は以下の通りである。

- ・半導体層材料：Zn—Sn—O（化合物）
 - ・結晶性：非晶質
- 5 ・膜厚：89 nm
- ・電子キャリア濃度 C_x ： $5.45 \times 10^{15} / \text{cm}^3$
 - ・電子移動度 μ_x ： $5.02 \text{ cm}^2/\text{V s}$
 - ・比抵抗 ρ_x ： $2.28 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$
 - ・シート抵抗 R_x ： $2.56 \times 10^7 \Omega / \text{s q.}$

10

TFTのIV特性：

図5は、室温下で測定したTFT素子の電流—電圧特性を示す。測定方法は、実施例1と同一である。実施例3によれば、酸素濃度 C_{GAS} が10vol%の場合においても、実施例1ほどではないものの、良好なトランジスタ特性を有するTFT素子を作製できた。

15

比較例1の条件

スパッタ時における酸素濃度 C_{GAS} を0vol%とした以外は、実施例1と同一の条件下TFTを作製した。

20 評価方法及び評価結果：

得られた膜に関し、X線回折を行ったところ、明瞭な回折ピークは検出されず、作製したZn—Sn—O膜（半導体層2）の結晶性は非晶質であることが示された。膜厚は111.7 nmであった。ガラス基板（コーニング社製1737）上に成膜した膜は目視において透明であった。スパッタリングの結果、得られた透明導電性薄膜の比抵抗及び移動度

は、ホール測定にて求めた。得られた半導体層の電子キャリア濃度は、 6.51×10^1
 cm^3/cm^3 で、電子移動度は、 $14.9 \text{ cm}^2/\text{V s}$ であった。

膜特性：

5 比較例1で形成された半導体層の膜特性は以下の通りである。

- ・半導体層材料：Zn-Sn-O（化合物）
 - ・結晶性：非晶質
 - ・膜厚：111.7 nm
 - ・電子キャリア濃度 C_x ： $6.51 \times 10^{18}/\text{cm}^3$
- 10 ④ 電子移動度 μ_x ： $14.9 \text{ cm}^2/\text{V s}$
- ・比抵抗 ρ_x ： $6.40 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$
 - ・シート抵抗 R_x ： $5.73 \times 10^3 \Omega/\text{s q.}$

TFTのIV特性：

15 得られたTFTは、トランジスタ特性を示さなかった。半導体層内のキャリア濃度が高
 すぎて、ソース・ドレイン間で電流がリークしてしまったためと考えられる。

実施例4の条件

実施例1において得られた酸化物ターゲットをスパッタリング装置のチャンバ内に設置

20 し、バナジウム(V)のチップ(株式会社高純度化学製、純度99.9%、 $5 \times 5 \times 1$
 mm)を酸化物ターゲットのエロージョン部の円周に沿って等間隔に8枚固定して設置し、
 Arガスをスパッタリング装置内に導入した以外は、実施例1と同一の条件で、薄膜を形
 成した。すなわち、スパッタ時における酸素濃度 C_{GAS} は0 v o 1 %である。

すなわち、実施例4の成膜条件は、以下の通りである。

25 ④ 製造方法：RFスパッタ法

- ・ターゲット：Zn-Sn-O焼結体+Vチップ
 - ・ガス種R2：Arガス
 - ・酸素濃度C_{GAS}：0 vol%
 - ・チャンバ内圧力P2：0.5Pa

5 ・基板温度T3：200°C

 - ・スペッタ電力W_P：50W
 - ・堆積時間H3：1時間

評価方法及び評価結果：

10 得られた膜を酸で溶かして、ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光分析法）で金属元素の定量を行ったところ、Vは酸化膜中の金属元素（Sn、Zn、V）に対して0.54重量%、0.93モル%含まれていた。すなわち、半導体層中の酸素を除く全構成元素に対するドーパントのモル比C_{DOPANT} ($C_{DOPANT} = ((V\text{のモル数}) / (V\text{のモル数} + Zn\text{のモル数} + Sn\text{のモル数})) \times 100\%$) は0.93モル%であった。得られた膜

15 に関し、X線回折を行ったところ、明瞭な回折ピークは検出されず、作製したバナジウムドープのZn-Sn-O系膜（半導体層）の結晶性は非晶質であることが示された。この半導体層の膜厚は、115.8nmであった。ガラス基板（コーニング社製1737）上に成膜した膜は目視において透明であった。また、ガラス基板を含んだ波長550nmの透過率は89.3%であり、波長380nmから780nmまでの平均の透過率は85.

20 1%であった。

スパッタリングの結果、得られた透明導電薄膜の比抵抗、キャリア濃度及び移動度は、ホール測定にて求めた。得られたバナジウムドープのZn-Sn-O膜の比抵抗は、 $1.06 \Omega \text{ cm}$ 、電子キャリア濃度は $3.45 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ で、電子移動度は $17.1 \text{ cm}^2 / \text{V s}$ であった。

膜特性：

実施例4で形成された半導体層の膜特性は以下の通りである。

- 半導体層材料：Zn—Sn—O（化合物）

- 結晶性：非晶質

5 • 膜厚：115.8 nm

- 電子キャリア濃度 C_x ： $3.45 \times 10^{17} / \text{cm}^3$

- 電子移動度 μ_x ： $17.1 \text{ cm}^2 / \text{V s}$

- シート抵抗 R_x ： $9.14 \times 10^4 \Omega / \text{s q.}$

- ドーパント含有率 C_{DOPANT} ：0.93モル%

10 バナジウムの効果により、移動度を大きく下げることなく、キャリア濃度を良好なトランジスタ特性が得られる $10^{18} / \text{cm}^3$ 以下にすることができた。また、電子キャリア濃度は、ドーピング元素のドーピング濃度が増えれば増えるほど、減っていく傾向にあることを見出しており、このことにより電子キャリア濃度の制御が可能である。なお、ドーパント含有率 C_{DOPANT} の好適な範囲は、以下の通りである。

15 $0 \text{ モル\%} < C_{\text{DOPANT}} \leq 10 \text{ モル\%}$

C_{DOPANT} が下限値以上の場合には適正值までキャリア濃度を減らすという効果があり、上限値以下の場合にはキャリア濃度を減らし過ぎない、ドーピングの為の固溶がうまく起こり析出相や偏析相を生じない、ドーパント濃度分布の不均一性が生じないなどの効果がある。

20 また、以下の表はGaとFの場合を除いて、金属（半導体）チップ（縦横寸法5 mm × 5 mm、厚み=1 mm）1枚を酸化物ターゲットのエロージョン部に固定して設置し、Arガスをスペッタリング装置内に導入した以外は、実施例1と同様にして、成膜した薄膜のシート抵抗を測定した結果である。

ドーピング元素がGaの場合は、酸化ガリウム（ Ga_2O_3 ）の焼結体ペレット（直径1

25 0 mm φ、厚み=3 mm）1個を、ドーピング元素がFの場合は、フッ化亜鉛（ZnF

F_2) とフッ化スズ (SnF_4) をドープした Zn_2SnO_4 の焼結体ペレット (直径 10 mm ϕ 、厚み = 3 mm) 1 個を酸化物ターゲットのエロージョン部に固定して設置し、Ar ガスをスペッタリング装置内に導入した以外は、実施例 1 と同様にして、成膜した薄膜のシート抵抗を測定した結果である。

- 5 下表 1 に示すように、ドーピング元素 (Al、Zr、Mo、Cr、W、Nb、Ti、Ga、Hf、Ni、Si、Ag、Ta、Fe、F、Cu、Pt) を用いれば、上記の V と同様の効果を得ることができる。

表 1 シート抵抗に及ぼすドーピング元素の影響

ドーピング元素	シート抵抗
	$\Omega / \text{s q.}$
無し	3.05×10^3
Al	9.18×10^3
Zr	1.06×10^4
Mo	1.13×10^4
Cr	1.25×10^4
W	1.50×10^4
Nb	1.54×10^4
Ti	1.69×10^4
Ga	1.90×10^4
Hf	2.34×10^4
Ni	2.50×10^4
Si	2.99×10^4
Ag	3.25×10^4
V	4.30×10^4
Ta	8.80×10^4
Fe	1.06×10^5
F	1.20×10^5
Cu	2.55×10^7
Pt	7.13×10^7

TFTのIV特性：

実施例4のトランジスタにおいても、ノーマリーオフの状態が観察された。

- なお、上述のように、電界効果型トランジスタの製造のしやすさなどから、酸化物半導体材料Xは、さらにドーピング元素を含有されてなる酸化物であることが好ましい。すな
- 5 わち、ドーピング元素を用いた場合には、酸化物半導体材料X内のキャリア濃度の制御性が向上する。

産業上の利用可能性

- 本発明によれば、の酸化物半導体材料によれば、実用に耐え得る低電子キャリア濃度を
- 10 有し、電界効果トランジスタ等の電子デバイスに適した酸化物半導体材料が提供される。
- また、本発明によれば、酸化物半導体材料を容易に製造する方法が提供される。

請求の範囲

1. Zn、Sn及びOを含有し、
Inを含有せず、且つ、
5 電子キャリア濃度が $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ より大きく $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 未満である、
酸化物半導体材料。
2. ドーパントを更に含有する請求項1に記載の酸化物半導体材料。
3. ドーパントは、Al、Zr、Mo、Cr、W、Nb、Ti、Ga、Hf、Ni、Ag、
V、Ta、Fe、Cu、Pt、Si及びFからなる群から選択される少なくとも1つ
10 である請求項2に記載の酸化物半導体材料。
4. 酸化物半導体材料は、非晶質である請求項1～3のいずれか1項に記載の酸化物半導
体材料。
5. 請求項1～4のいずれか1項に記載の酸化物半導体材料からなる半導体層と、
前記半導体層に設けられた電極と、を備える電子デバイス。
- 15 6. 請求項1～4のいずれか1項に記載の酸化物半導体材料からなる半導体層と、
前記半導体層に設けられ互いに離隔したソース電極及びドレイン電極と、
前記ソース電極と前記ドレイン電極との間に位置する前記半導体層の領域に、バイア
ス電位を与えることが可能な位置に設けられたゲート電極と、
を備える電界効果トランジスタ。
- 20 7. 工程(i)～(iv)を含む酸化物半導体材料の製造方法。
 - (i) Zn、Sn及びOを含有する酸化物ターゲットを用意する工程、
 - (ii)基板をチャンバ内に配置する工程、
 - (iii)前記酸化物ターゲットをチャンバ内に配置する工程、
 - (iv)前記チャンバ内に配置された前記酸化物ターゲットを希ガスでスパッタすること
25 によりターゲット材料を前記基板上に堆積する工程、及び

前記スパッタ時において、前記酸化物ターゲットと同時にスパッタされる位置に、ドーピント材料が更に配置されている。

図 1

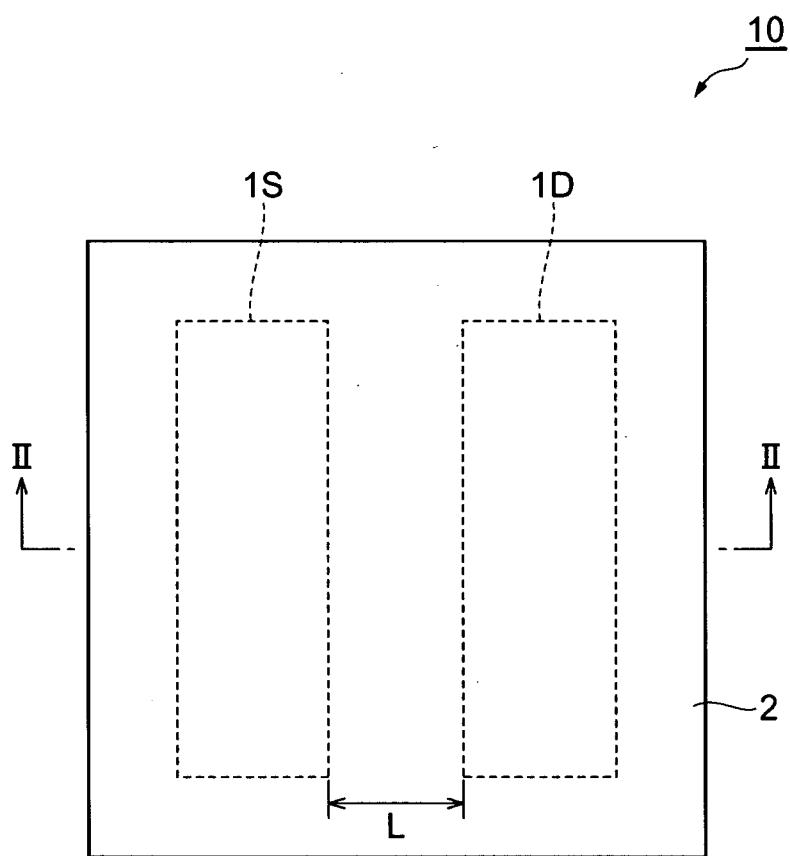


図2

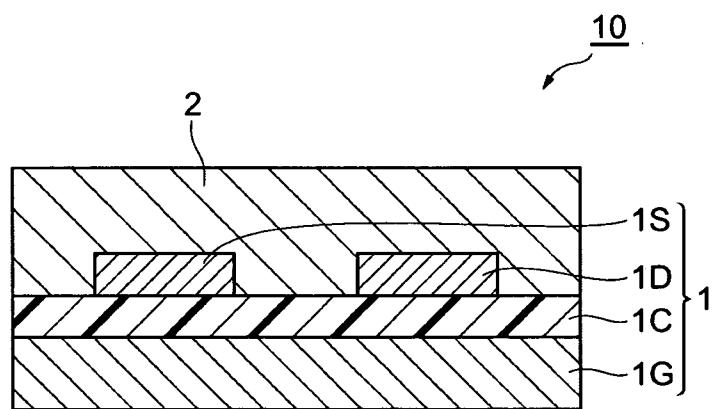


図3

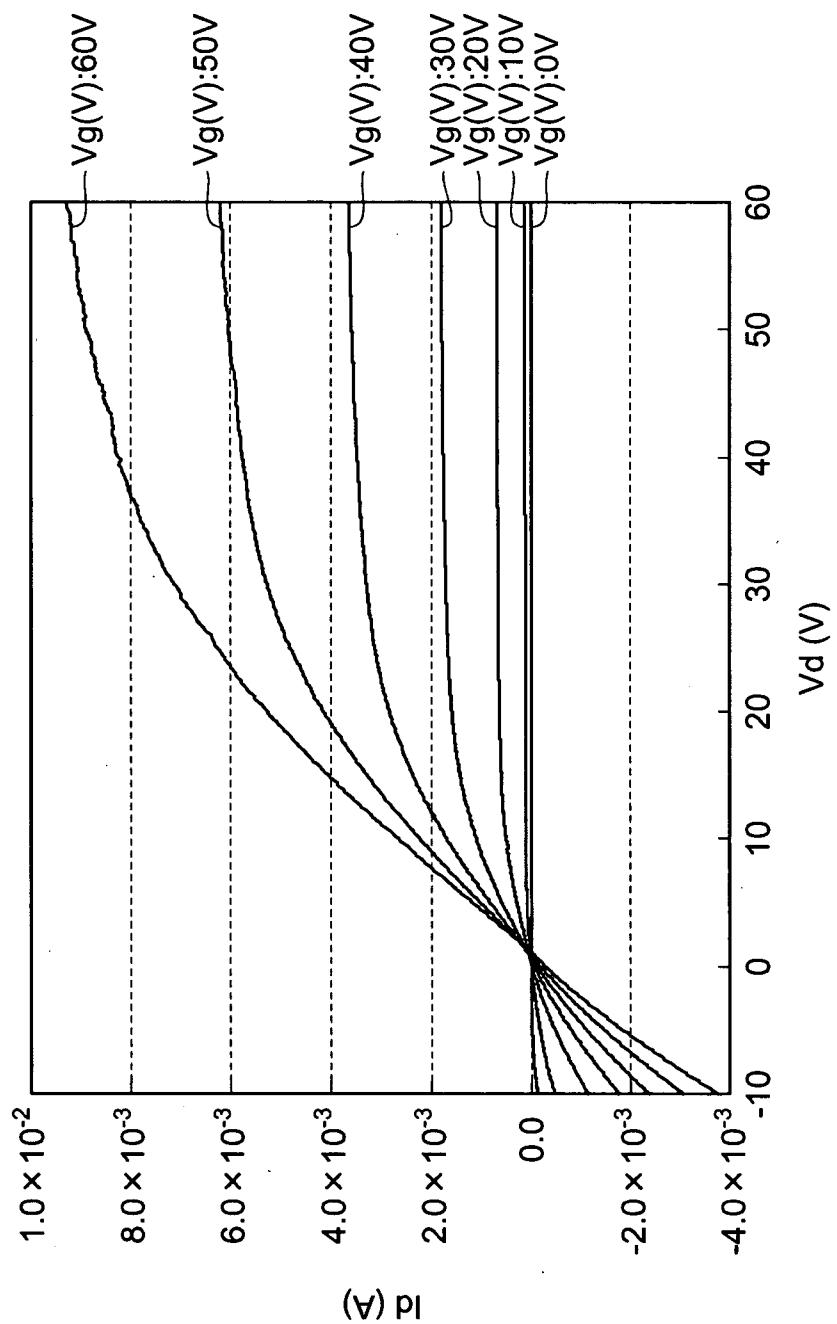


図4

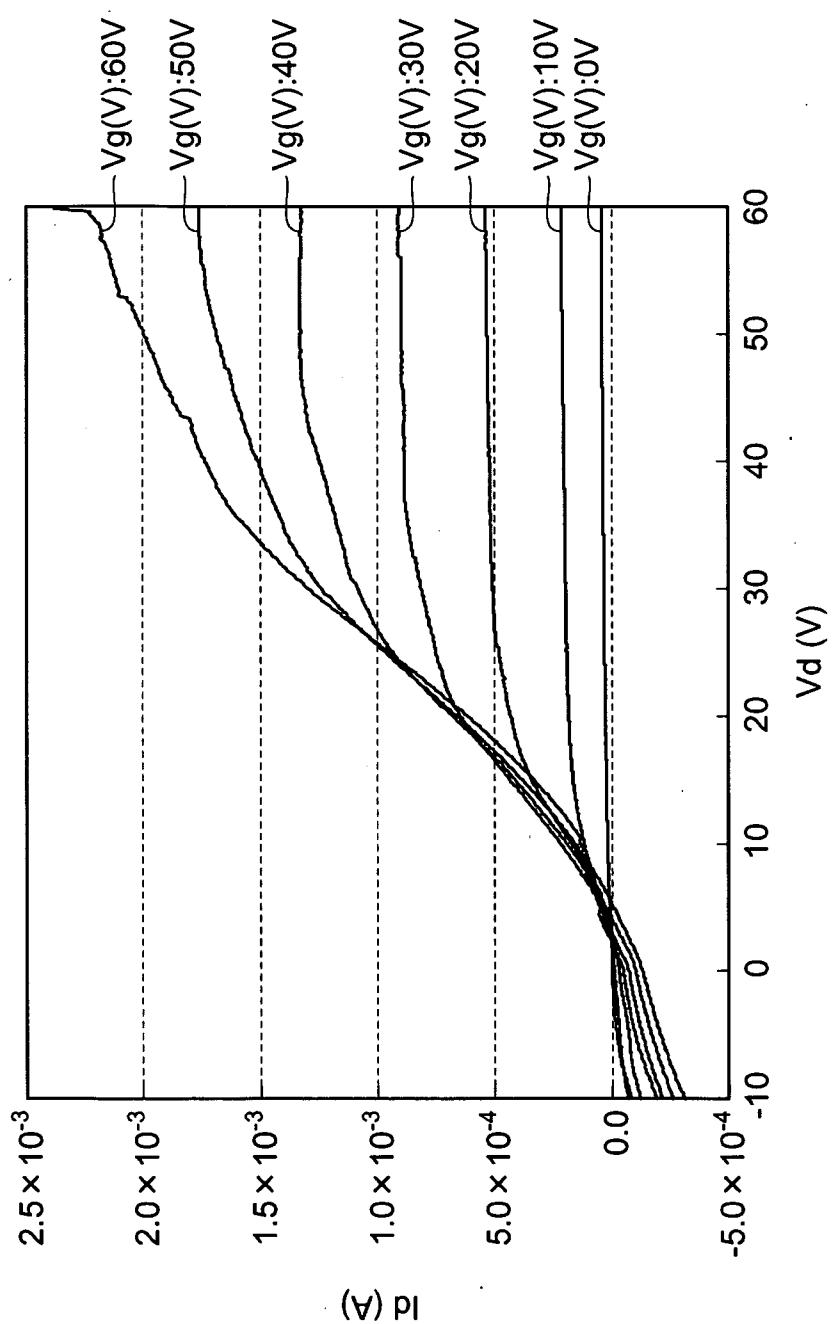


図 5

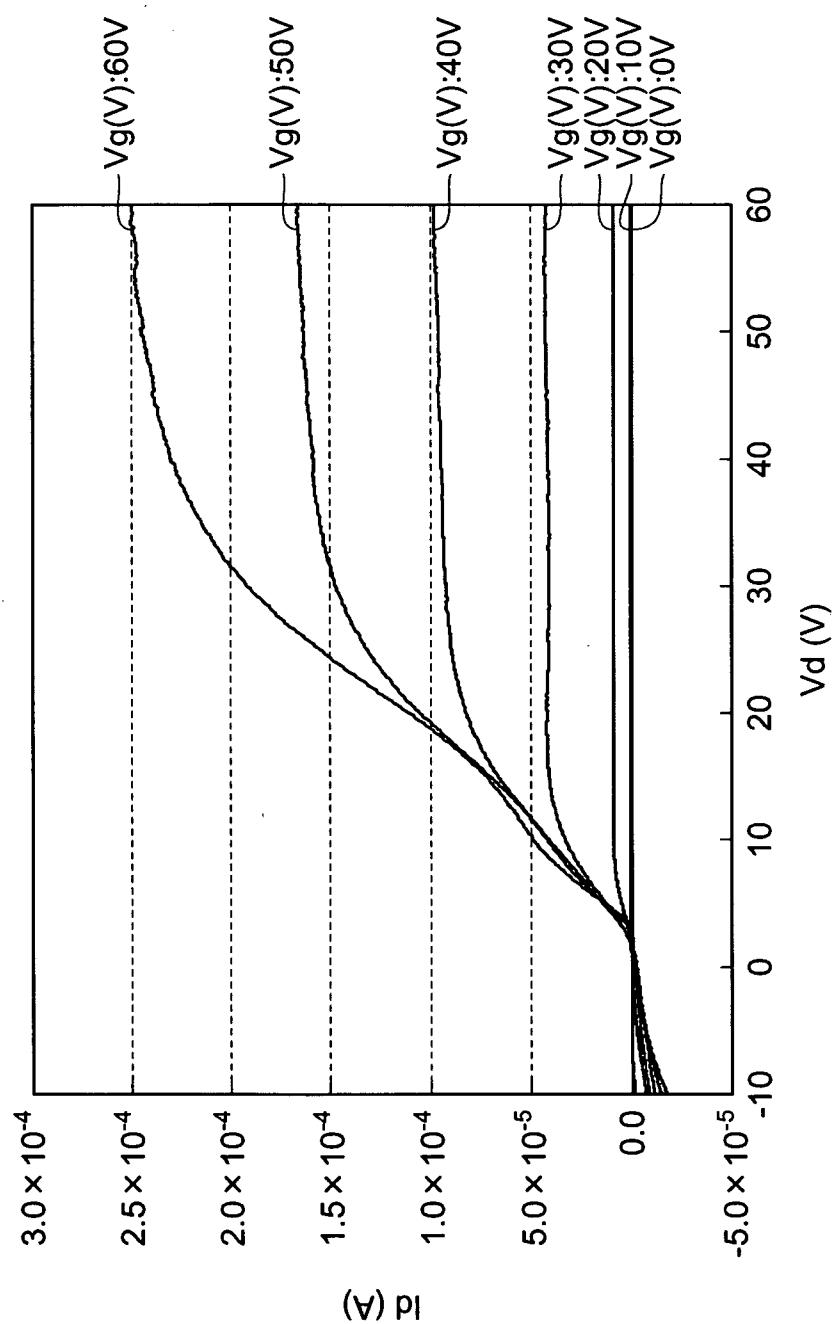


図6

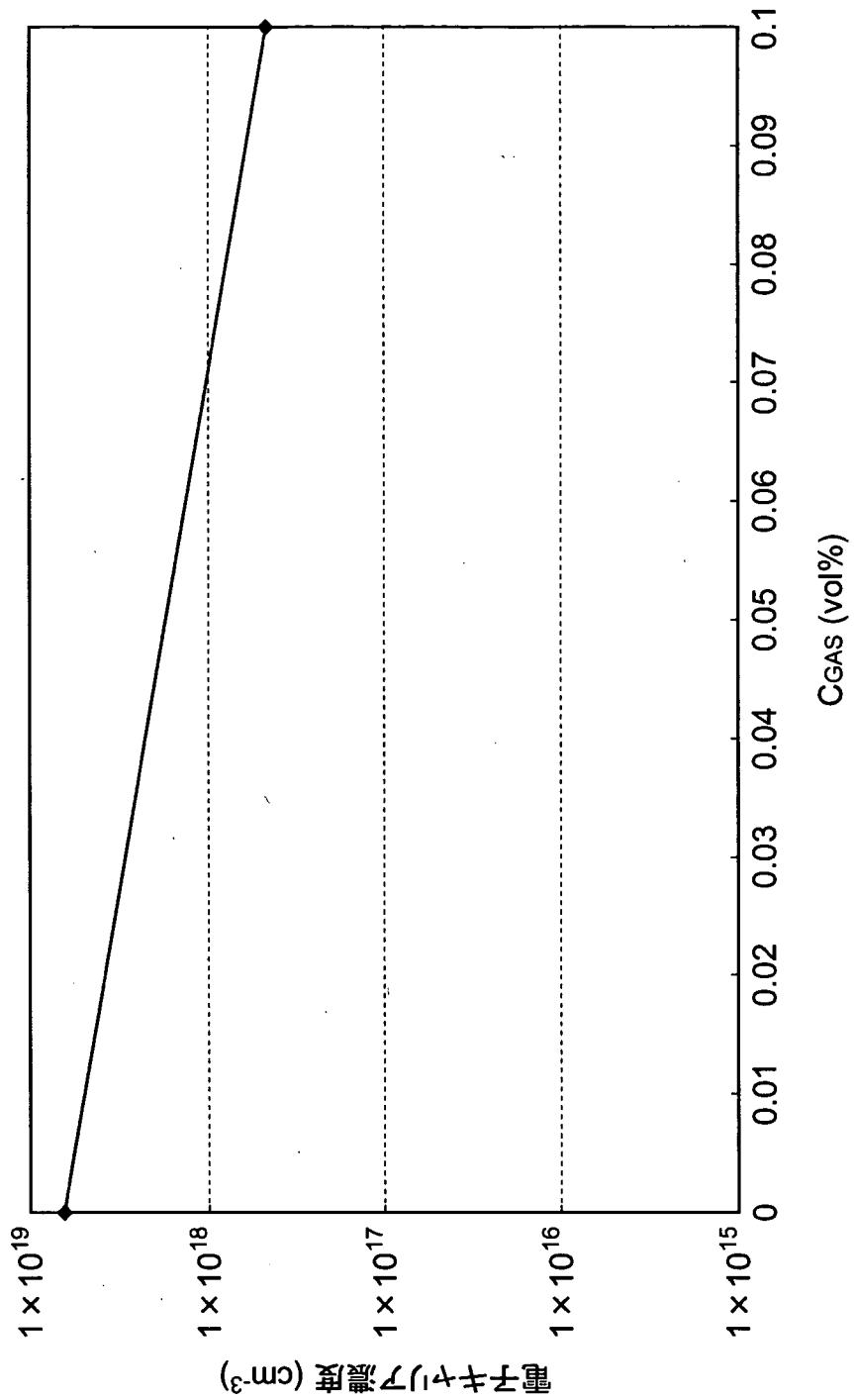
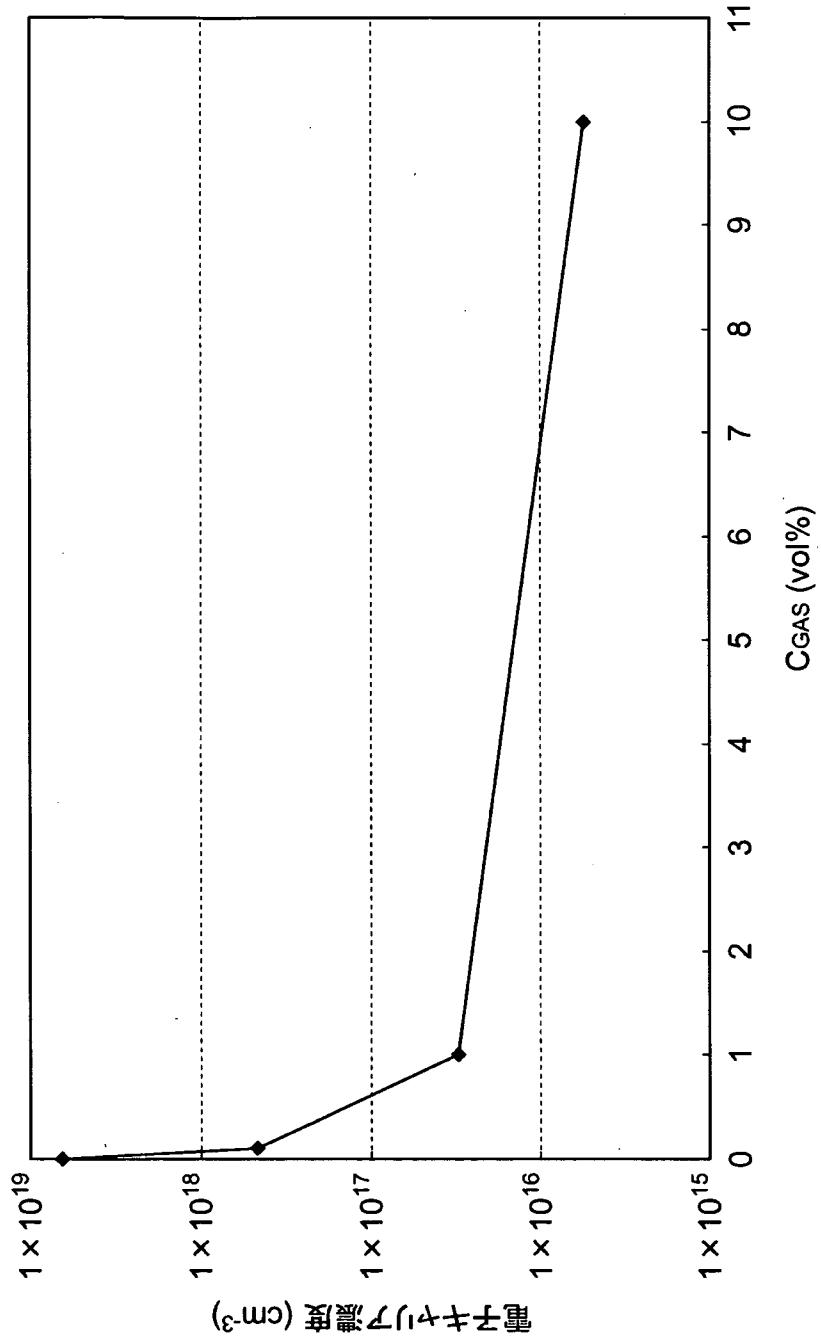


図 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/070963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*H01L29/786 (2006.01) i, C23C14/08 (2006.01) i, H01L21/336 (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, C23C14/08, H01L21/336, H01L21/363

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2008</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2008</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2008</i>

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	<i>Kazuo Satoh, Electrical and optical properties of Al-doped ZnO-SnO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering, Thin Solid Films, 2007.10.18, Vol.516, No.17, pp. 5814-5817, [online], [retrieval date 2008.12.05], Internet<URL: http://www.sciencedirect.com/></i>	1-7

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
05 December, 2008 (05.12.08)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2008 (16.12.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

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, C23C14/08(2006.01)i, H01L21/336(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, C23C14/08, H01L21/336, 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	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008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 請求の範囲の番号
X	Kazuo Satoh, Electrical and optical properties of Al-doped ZnO-SnO ₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering, Thin Solid Films, 2007.10.18, 516巻, 17号, pp. 5814-5817, [online], [検索日 2008.12.05], インターネット<URL: http://www.sciencedirect.com/ >	1-7

□ 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 05.12.2008	国際調査報告の発送日 16.12.2008
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） 和瀬田 芳正 電話番号 03-3581-1101 内線 3498 4L 2929