



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102496577 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 14

(21) 申请号 201110356335. 3

(22) 申请日 2006. 09. 05

(30) 优先权数据

2005-258263 2005. 09. 06 JP

2006-221552 2006. 08. 15 JP

(62) 分案原申请数据

200680032534. 6 2006. 09. 05

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 岩崎达哉

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 魏小薇

(51) Int. Cl.

H01L 21/363 (2006. 01)

H01L 29/786 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2005-33172 A, 2005. 02. 03, 说明书第 [0036]-[0057] 段、附图 1 以及附图 3 (A)-附图 3 (E).

CN 1196573 A, 1998. 10. 21, 说明书第 5 页第 14 行至第 6 页第 24 行, 附图 3 (A)-3 (C).

TW 200502589 A, 2005. 01. 16, 说明书第 15 页第 6-20 行.

Kenji Nomura et. al.. Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors. 《NATURE》. 2004, 第 432 卷 488-492.

审查员 李巧芬

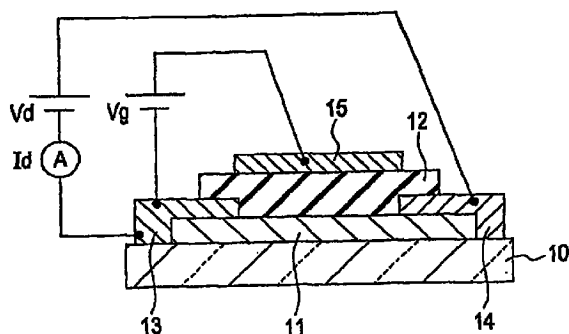
权利要求书1页 说明书14页 附图5页

(54) 发明名称

非晶氧化物膜的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种非晶氧化物膜的制造方法, 用于制造包含 In 或 Zn 的非晶氧化物膜, 所述非晶氧化物膜用作场效应晶体管的沟道层, 所述方法包括以下步骤: 在成膜设备中放置基底; 通过溅射成膜法在基底上形成所述非晶氧化物膜; 以及通过在含氢的气体环境中进行离子注入或等离子加工, 将氢引入所述非晶氧化物膜, 使得所述非晶氧化物膜包含 10^{16} 到 $10^{20}/\text{cm}^3$ 的氢原子。



1. 一种用于制造包含 In 和 Zn 的非晶氧化物膜的方法,所述非晶氧化物膜用作场效应晶体管的沟道层,所述方法包括以下步骤:

在成膜设备中放置基底;

通过溅射成膜法在基底上形成所述非晶氧化物膜;以及

通过离子注入或氢等离子加工,将氢引入所述非晶氧化物膜,使得所述非晶氧化物膜中的氢原子浓度被控制在 $10^{16}/\text{cm}^3$ 到 $10^{20}/\text{cm}^3$ 的范围内。

非晶氧化物膜的制造方法

[0001] 本申请是申请号为 201010203204.7、申请日为 2006 年 9 月 5 日、发明名称为“非晶氧化物膜的制造方法”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及具有由非晶氧化物形成的沟道层并具有适用于显示器件等的晶体管特性的场效应晶体管。

背景技术

[0003] 场效应晶体管（在下文中有时称为“FET”）具有栅电极、源电极、以及漏电极。另外，场效应晶体管是有源器件，其中，通过把电压施加到栅电极来控制沟道层中流动的电流、即在源电极和漏电极之间流动的电流。具体地，使用在陶瓷、玻璃、或者塑料的绝缘基底上形成的薄膜作为沟道层的 FET 被称为薄膜晶体管（在下文中有时称为“TFT”）。

[0004] 通过使用形成薄膜的技术，可以把 TFT 有益且容易地形成在相对较大的基底上，结果，TFT 已被广泛地用作诸如液晶显示器之类的平板显示器的驱动器件和开关器件。也就是说，在有源矩阵液晶显示器（ALCD）中，使用在玻璃基底上形成的对应的 TFT 来执行每一图像像素的导通 / 关断操作。另外，在高性能有机 LED 显示器（OLED）中，期望由 TFT 来执行像素电流的有效控制。此外，已实现了具有较高性能的液晶显示器件，其中，在图像区域的外围区域中的基底上形成由 TFT 组成的驱动电路。

[0005] 近来最广泛使用的 TFT 使用多晶硅膜或非晶硅膜作为沟道层材料。上述的 TFT 被称为金属 - 绝缘体 - 半导体场效应晶体管（MIS-FET）。对于像素驱动器，使用非晶硅 TFT，而对于驱动器和控制器的外围电路，已实际使用了高性能的多晶硅 TFT。

[0006] 然而，在迄今为止已开发的包括非晶硅 TFT 和多晶硅 TFT 的 TFT 中，器件形成需要高温处理，因而难以在诸如塑料板或塑料膜之类的基底上形成 TFT。

[0007] 另一方面，近年来，已通过把 TFT 形成在聚合物板或聚合物膜上作为 LCD 或 OLED 的驱动电路来积极地进行实现柔性显示器的开发。作为可以在塑料膜等上形成的材料，可以在低温下形成的有机半导体膜已引起人们的注意。

[0008] 例如，作为一种有机半导体膜，并五苯等的研究与开发已被实施。上述的有机半导体均具有芳香环，并且在使它们结晶时，可以在芳香环的层压方向上获得高载流子迁移率。例如，已报道了在把并五苯用于有源层时，载流子迁移率大约为 $0.5\text{cm}(\text{Vs})^{-1}$ 并且大约等于非晶 Si-MOSFET 的载流子迁移率。

[0009] 然而，诸如并五苯之类的有机半导体不利地具有差的热稳定性（ $< 150^\circ\text{C}$ ）和毒性（致癌特性），并且因此现在没有实现实际的器件。

[0010] 另外，近年来，作为一种可以被应用到 TFT 的沟道层的材料，氧化物材料已开始引起人们的注意。

[0011] 例如，已经积极地进行使用主要由 ZnO 构成的透明且导电的多晶氧化物薄膜作为沟道层的 TFT 的开发。上述的薄膜可以以相对较低的温度形成并且因而可以形成在诸如

塑料板或塑料膜之类的基底上。然而,因为主要由 ZnO 构成的化合物在室温下不能形成稳定的非晶相,而是形成多晶相,所以由于在多晶粒界面上的散射而导致电子迁移率不能增加。另外,因为通过成膜方法显著地改变多晶粒的形状及其间的连接,所以 TFT 的特性被分散。

[0012] 近来,已报道了一种薄膜晶体管,其中,使用了基于 In-Ga-Zn-O 的非晶氧化物(K. Nomura 等人, Nature Vol. 432, p. 488-492, Nov. 2004)。这种晶体管可以在室温下被形成在塑料或玻璃基底上。另外,以大约 6 到 9 的场效应迁移率,可以获得常断型的晶体管特性。此外,有利地,这种晶体管对于可见光来说是透明的。

[0013] 在本发明的发明人研究使用了基于 In-Ga-Zn-O 的非晶氧化物的薄膜晶体管时,尽管依赖于组分和生产条件,但有时也产生了 TFT 的晶体管特性(I_d - V_g 特性)的迟滞现象。

[0014] 当把上述的 TFT 用于例如显示器件的像素电路时,如上所述的迟滞现象的产生在要被驱动的有机 LED、液晶等的操作中导致变动,结果,降低了显示器件的图像质量。

发明内容

[0015] 依据本发明,通过适当地设计要用于晶体管沟道的氧化物材料来减少上述迟滞现象。

[0016] 另外,在把非晶氧化物材料用于 TFT 的沟道层时,电子载流子浓度被设置在期望的范围内(诸如在大约 10^{14} 到 $10^{18}/\text{cm}^3$ 的范围内)。此外,为了确保晶体管特性的可再现性与均一性二者,提供了用于精确控制电子载流子浓度的控制装置。

[0017] 另外,通过适当地设计用于形成要用于晶体管沟道的氧化物材料的方法,本发明还提供了一种用于形成具有所期望的且带有良好控制的电子载流子浓度的薄膜的方法。

[0018] 依据本发明一个方面的场效应晶体管包含有包括非晶氧化物膜的沟道层,并且该非晶氧化物膜包含氢或氘。

[0019] 首先,包含在非晶氧化物膜中的氢或氘的浓度被设置在 10^{16} 到 $10^{20}/\text{cm}^3$ 的范围内或者被设置在 10^{17} 到 $10^{19}/\text{cm}^3$ 的范围内。

[0020] 此外,用下列不包括氢的等式来表示包含氢或氘的非晶氧化物膜的组分: $[(\text{Sn}_{1-x}\text{M4}_x)\text{O}_2]_a \cdot [(\text{In}_{1-y}\text{M3}_y)_2\text{O}_3]_b \cdot [\text{Zn}_{1-z}\text{M2}_z\text{O}]_c$, 其中, $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, 0 \leq a < 1, 0 \leq b < 1, 0 \leq c < 1$, 并且满足 $a+b+c = 1$, M4 是具有比 Sn 小的原子序数的第 IV 族中的一个元素(Si, Ge, 或者 Zr), M3 是 Lu 或具有比 In 小的原子序数的第 III 族中的一个元素(B, Al, Ga, 或者 Y), 并且 M2 是具有比 Zn 小的原子序数的第 II 族中的一个元素(Mg 或者 Ca)。特别地, M3 包括 Ga。

[0021] 另外,依照本发明的另一方面,提供有一种用于制造非晶氧化物膜的方法,该非晶氧化物膜用作场效应晶体管的沟道层,所述方法包括以下步骤:在成膜设备中放置基底;并在以各自预定的分压在成膜设备中引入氧气和包含氢原子的气体(除水蒸气之外)的同时,在该基底上形成非晶氧化物膜。

[0022] 特别地,通过溅射法来执行成膜方法,并且成膜期间的氧分压被设置为 0.01Pa 或更高。

[0023] 此外,依照本发明的另一方面,提供有一种用于制造非晶氧化物膜的制造设备,所

述非晶氧化物膜形成在基底上并且用作场效应晶体管的沟道层,所述设备包括:成膜室;抽真空装置,用于对成膜室内部进行抽真空;基底保持装置,用于把基底保持在成膜室中;材料源,被放置为面向基底保持装置;能量源,用于使材料源的材料蒸发;用于在成膜室中提供氢气的装置;以及用于在成膜室中提供氧气的装置。

[0024] 参考附图,从下面的示例性实施例的描述中,本发明的其他特征将变得明显。

附图说明

[0025] 图 1A 是依据本发明的具有顶栅结构的薄膜晶体管的剖面视图。

[0026] 图 1B 是依据本发明的具有底栅结构的薄膜晶体管的剖视图。

[0027] 图 2A 是示出了依据本发明的薄膜晶体管的晶体管特性的曲线图。

[0028] 图 2B 是示出了依据本发明的薄膜晶体管的转移特性的曲线图。

[0029] 图 3A 是示出了依据比较例的薄膜晶体管的迟滞特性的曲线图。

[0030] 图 3B 是示出了依据本发明的一个示例的薄膜晶体管的迟滞特性的曲线图。

[0031] 图 4 是示出了基于 In-Ga-Zn-O 的非晶氧化物膜的电子载流子浓度与成膜期间的氧气分压之间的关系的曲线图。

[0032] 图 5 是非晶氧化物膜的制造设备的示意图。

[0033] 图 6 是示出了电阻率与基于 In-Ga-Zn-O 的非晶氧化物膜中掺杂的氢的量之间的关系的曲线图。

[0034] 图 7 是示出了通过 SIMS 测量的深度方向上氢浓度的分布的曲线图。

具体实施方式

[0035] 在下文中,将参考附图对本发明的实施例进行详细描述。

[0036] 图 1A 和 1B 是各自示出依据本发明的薄膜晶体管、即薄膜场效应晶体管的一个实施例的剖面视图。图 1A 是示出了顶栅结构的剖面视图,其中,在半导体沟道层 11 上以那种次序形成栅绝缘膜 12 和栅电极 15。图 1B 是示出了底栅结构的剖视图,其中,在栅电极 15 上以那种次序形成栅绝缘膜 12 和半导体沟道层 11。根据沟道层与绝缘膜之间的界面和电极的位置关系,把图 1A 中示出的结构称为交错结构,并把图 1B 中示出的结构称为反向交错结构。

[0037] 如图 1A 所示,在形成于基底 10 上的半导体沟道层 11 上,顺序地形成源电极 13、漏电极 14、栅绝缘膜 12、栅电极 15,以便形成具有顶栅结构(交错结构)的场效应晶体管。另外,如图 1B 所示,在形成于基底 10 上的栅电极 15 上,顺序地形成栅绝缘膜 12、半导体沟道层 11、源电极 13、以及漏电极 14,以便形成具有底栅结构(反向交错结构)的场效应晶体管。

[0038] 在图 1A 和图 1B 中示出的场效应晶体管各自是具有栅电极 15、源电极 13、以及漏电极 14 的三端子器件。上述场效应晶体管是具有如下功能的有源器件,其中,通过向栅电极施加电压 V_g 来控制流经沟道层的电流 I_d ,即在源电极和漏电极之间流动的电流 I_d 。

[0039] 在本发明中,TFT 结构不限于上述结构,并且也可以使用任何顶栅或底栅结构,即任何交错或反向交错结构。

[0040] 图 2A 和 2B 示出了本发明的场效应晶体管(TFT)的典型特性。从具有要在示例 1

中描述的结构、并通过其中描述的制造方法形成的场效应晶体管中获得 TFT 的特性。当在源电极和漏电极之间施加大约 5V 的电压 V_d 时,并且当栅电压 V_g 在 0 到 5V 之间导通及关断时,可以(在导通和关断之间)控制在源电极和漏电极之间流动的电流 I_d 。图 2A 示出了不同 V_g 值下的 I_d - V_d 特性,并且图 2B 示出了 6V 的电压 V_d 下的 I_d - V_g 特性(转移特性)。

[0041] 此实施例的 TFT 的沟道层由包含氢或氘的非晶氧化物膜形成。

[0042] 参考图 3A 和 3B,将描述通过向沟道层添加氢获得的效果,也就是迟滞现象的减少。图 3A 和 3B 分别示出了在比较例 1 和示例 1 中获得的 TFT 晶体管特性。也就是说,在示例 1 中,向沟道层添加氢,并且在比较例 1 中,不向沟道层添加氢。

[0043] 迟滞现象意味着,例如,为了评估 TFT 转移特性,在固定 V_d 的同时(向上和向下)扫描 V_g 时,通过如图 3A 所示的向上扫描和向下扫描, I_d 的值是不同的。当在预定的 V_g 下, I_d 值在向上扫描和向下扫描之间变化很大时,迟滞现象很大;因而,为了精确控制 I_d ,具有小迟滞现象的器件是优选的。

[0044] 当不包含氢时,迟滞现象特性如图 3A 所示,并且在使用了依据本发明的包含氢的沟道层时,可以获得如图 3B 所示的具有小迟滞现象的器件。

[0045] 从物理的观点来看,还不能清楚地理解在向沟道层施加包含氢的氧化物时迟滞现象减少的原因。一种估计的原因是通过添加氢来减轻非晶薄膜中的局部结构无序,并且结果是,实现了载流子不容易被俘获的非晶结构(深陷阱的数量减少)。另外,还可以解释为通过向沟道层添加氢减少了沟道层和绝缘膜之间的界面上的结构无序,并且结果是,在沟道层和绝缘膜之间实现了载流子不容易被俘获的界面。

[0046] 为了评估迟滞现象,通过在把源-漏电压 V_d 固定在 5 到 30V 之间的适当值上的同时,在 -10 到 30V 的范围内(向上或向下)扫描栅电压 V_g 来测量 I_d (源漏电流)。在此测量中,将晶体管特性处于饱和区中的电压作为 V_d ,并且在导通和关断状态之间扫描 V_g 。然而,因为可以依赖于晶体管特性和晶体管结构来确定 V_g 和 V_d 的值,所以不总是把 V_g 和 V_d 限制为上述范围内。

[0047] 可以通过向上扫描的 I_d - V_g 曲线和向下扫描的 I_d - V_g 曲线之间的差来评估迟滞现象的大小。例如,可以把从向上扫描的 I_d - V_g 曲线和向下扫描的 I_d - V_g 曲线获得的环的面积用于这种评估。当该面积很小时,可以说迟滞现象很小。另外,可以使用差值 $\Delta V_t = |V_{tu} - V_{td}|$ 来评估迟滞现象的大小,其中, V_{tu} 是从向上扫描的 I_d - V_g 曲线中估算的阈值电压,而 V_{td} 是从向下扫描的 I_d - V_g 曲线中估算的阈值电压。在下文中,这个 ΔV_t 被称为阈值偏移量。小的 ΔV_t 表示小的迟滞现象。

[0048] 借助于依据本发明的使用包含氢的氧化物用于其沟道层的薄膜晶体管,可以实现具有小 ΔV_t 的薄膜晶体管。

[0049] 因为本发明的薄膜晶体管的阈值偏移量取决于器件结构、沟道材料、评估条件、等等,因此例如在预定的条件下,优选地把施加到器件上的电压设为恒定值。作为本发明的薄膜晶体管的一个评估示例,可以使用阈值偏移量来执行评估,这种阈值偏移量是在 10V 的恒定 V_g 下,以 100mV/秒的扫描速度在 -5 到 15V 的范围内(向上和向下)扫描 V_g 的情况下获得的。具体地,在上述的评估条件下,阈值偏移量可以减小到 2V 或更低,优选地为 1V 或更低,并且更优选地是 0.5V 或更低。

[0050] 所需的迟滞现象的程度取决于薄膜晶体管的应用、要使用的电路结构等等。例如,

对于液晶显示和电泳显示应用来说,要求相对较低;然而,对于有机 EL 显示器件、算术电路等等来说,需要更高的程度(更小的迟滞现象)。例如,对于有机 EL 显示器件应用来说,阈值偏移量优选地为 2V 或更低,更优选地为 1V 或更低。此外,对于更高性能的有机 EL 显示器件来说,阈值偏移量优选地为 0.5V 或更低。

[0051] (氢浓度和电子载流子浓度)

[0052] 另外,研究了具有由非晶氧化物构成的沟道层的薄膜晶体管。为了获得优异的 TFT 特性,有利地,使用具有 0.0001 到 0.1S/cm 范围内的电导率的半绝缘非晶氧化物膜作为沟道层。为了获得如上所述的电导率,尽管依赖于沟道层的材料组分,但是优选地形成具有大约 10^{14} 到 $10^{18}/\text{cm}^3$ 的电子载流子浓度的非晶氧化物膜。

[0053] 当电导率大于 0.1S/cm 时,就变得难以形成常断的晶体管,并且难以形成具有大的导通/关断比率的晶体管。在极端的情况下,即使在施加了栅电压时,也不能控制源电极和漏电极之间的电流的流动和停止,并且因而不能获得晶体管操作(开关)。

[0054] 另一方面,在使用了绝缘材料时,也就是说,在电导率小于 0.0001S/cm 时,就变得难以增大导通电流。在极端的情况下,即使在施加了栅电压时,也不能控制源电极和漏电极之间的电流的流动和停止,并且因而不能获得晶体管操作。

[0055] 为了控制氧化物的电导率和电子载流子浓度,在成膜期间控制了氧分压。也就是说,通过控制氧分压,主要控制薄膜中的缺氧量,从而控制电子载流子浓度。图 4 是示出了在用溅射法形成基于 In-Ga-Zn-O 的氧化物薄膜时获得的载流子浓度对氧分压的依赖性的一个示例的曲线图。在实际上以高精度控制氧分压时,获得了具有 10^{14} 到 $10^{18}/\text{cm}^3$ 的载流子浓度的半绝缘非晶氧化物膜,并且在把这样获得的薄膜应用到沟道层时,可以形成良好的 TFT。如图 4 所示,当典型地在大约 0.005Pa 的氧分压执行成膜时,可以获得半绝缘薄膜。当分压大于 0.01Pa 时,形成绝缘膜,而另一方面,当分压小于 0.001Pa 时,形成具有过高的电导率的膜;因而,优选地不把这样形成的膜应用到沟道层。然而,如图 4 所示,因为载流子浓度随氧分压中的变化而很灵敏地变化,所以特性受到成膜条件中微小变化的显著影响,结果,趋于难以获得 TFT 特性的可再现性。

[0056] 依据本发明,通过添加氢(或氘)来控制电子载流子浓度。通过本发明的发明人所进行的深入的研究,发现了可以通过向非晶氧化物膜添加氢来控制电子载流子的量。

[0057] 例如,为了实现大约 $10^{18}/\text{cm}^3$ 的电子载流子浓度,尽管依赖于成膜期间的氧分压和材料组分,但也可以添加氢以便具有大约 10^{18} 到 $10^{20}/\text{cm}^3$ 的浓度。在这种情况下,可以通过控制氢掺杂物的量来执行对电子载流子浓度的控制。另外,还可以通过氢掺杂物的量和缺氧的量来控制电子载流子浓度。

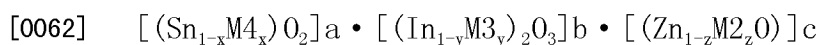
[0058] 因此,为了形成具有优秀特性的 TFT,添加的氢的浓度优选地被控制在 10^{16} 到 $10^{20}/\text{cm}^3$ 的范围内。尽管依赖于氧分压和材料组分,但通过上述的氢的添加,可以实现具有大约 10^{14} 到 $10^{18}/\text{cm}^3$ 的电子载流子浓度且适于用作 TFT 的沟道层的氧化物薄膜。

[0059] 具体地,当把氢浓度设为 $10^{19}/\text{cm}^3$ 或更小时,可以实现晶体管的常断操作和大的导通/关断比率。此外,氢浓度优选地被设为 $10^{17}/\text{cm}^3$ 或更高,并且通过 $10^{17}/\text{cm}^3$ 或更高的氢浓度,可以更有效地减少晶体管的迟滞现象。

[0060] 例如,可以通过二次离子质谱法(SIMS)来评估氢浓度。尽管依赖于评估设备,检测极限大约为 $10^{17}/\text{cm}^3$ 。在小于检测极限的区域内,可以通过以薄膜中的氢浓度和用于添加

氢的工艺参数（氢分压或者稍后将描述的成膜期间的离子注入量）之间存在线性关系的假定为基础的外插法来间接获得氢浓度。

[0061] 用下列等式（不包括氢）来表示本发明中由包含了氢的非晶氧化物构成的沟道层的组成成分：



[0063] 其中，满足 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, 0 \leq a < 1, 0 \leq b < 1, 0 \leq c < 1$ ，以及 $a+b+c = 1$ ，

[0064] M4 是具有比 Sn 小的原子序数的第 IV 族的元素（Si、Ge、或 Zr），

[0065] M3 是 Lu 或者具有比 In 小的原子序数的第 III 族的元素（B、Al、Ga、或 Y），以及

[0066] M2 是具有比 Zn 小的原子序数的第 II 族的元素（Mg 或 Ca）。

[0067] 在上述的组成成分中，具体地，下列组合是优选的，即， $[(In_{1-y}Ga_y)_2O_3]b \cdot [(ZnO)]c$ ，其中，满足 $0 \leq y \leq 1, 0 < b < 1$ ，以及 $0 < c < 1$ ，以及 $[(SnO_2)]a \cdot [(In_2O_3)]b \cdot [(ZnO)]c$ ，其中，满足 $0 \leq a \leq 1, 0 < b < 1$ ，以及 $0 < c < 1$ 。

[0068] 例如，可以用下列组分来实现依据本发明的包含氢的非晶氧化物膜。也就是说，非晶氧化物膜具有位于拥有 3 个峰 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、以及 ZnO 的三角形内的二重组分或三重组分，或者具有位于拥有 3 个峰 SnO_2 、 In_2O_3 、以及 ZnO 的三角形内的二重组分或三重组分。在某些情况下，可以使特定组分范围内的某些三重组分结晶。特别地，一重组分并非优选，这是因为其被结晶。例如，在包含了上述 3 种化合物中的两种的二重组分（位于上述三角形一边上的组分）中，包含有 20 到 70 原子百分比的 In 的基于 In-Zn-O 的组分可以形成非晶膜。另外，对于基于 Sn-In-O 的组分，可以由包含 20 到 80 原子百分比的 In 的组分形成非晶膜。

[0069] 当如本发明所描述的那样把氢原子添加到非晶氧化物膜中时，可以在室温下进一步稳定该非晶膜。因此，可以在很宽的三重组分范围内形成非晶氧化物。

[0070] （制造方法）

[0071] 作为一种用于形成依据本发明的包含氢的特定非晶氧化物的方法，例如，可以提及：

[0072] （1）用于在成膜期间在预定的分压下在成膜设备中提供包含氢原子的气体（除水蒸气之外）的同时形成膜的方法；

[0073] （2）用于使用包含氢的材料源形成膜的方法；以及

[0074] （3）用于形成膜，然后通过离子注入或氢等离子加工而向其内部添加氢的方法。

[0075] 在上面的那些方法中，考虑到氢浓度的可控性，使用离子注入的方法（3）是优选的。然而，因为离子注入是在成膜之后执行的，所以不利地增加了步骤的数目，并且在膜厚度方向上还不利地产生了氢浓度的分布。另一方面，作为成膜工艺，方法（2）很简单；然而，不能容易地准备包含氢的材料源，并且不能容易地控制膜中的氢浓度。借助于用成膜气体环境中的氢分压来控制膜中的氢浓度的方法（1），可控性优秀，另外，制造工艺也相对比较简单。因此，最优选使用在包含氢的气体中形成膜的方法（1）。

[0076] 作为在方法（1）使用的包含氢的气体，例如可以提及氢气、氘气、以及烃气体。考虑到气体分压的可控性和气体的安全性，尤其优选地使用以氩气稀释的氢气。

[0077] 另外，作为在离子注入法（3）中使用的离子物类，例如可以提及 H^+ 离子、 H^- 离子、 D^+ 离子（氘离子）、以及 H_2^+ 离子（氢分子离子）。

[0078] 作为用于形成非晶氧化物膜的方法,优选地使用诸如溅射法(SP方法)、脉冲激光沉积法(PLD法)、或者电子束沉积法之类的汽相法。在上述的汽相法中,考虑到大规模生产能力,适合使用SP法。然而,成膜法不限于上述的那些方法。对于基底的温度而言,不一定有意地执行加热,因此基底可以保持在大约室温上。

[0079] 已知在氢气气体环境中对具有低电子载流子浓度的非晶氧化物膜进行热处理时,缺氧增加,因而,电子载流子浓度可以增大;然而,高温热处理是不利的。另外,难以精确地控制载流子浓度。

[0080] 如上所述,例如,通过在包含氢的气体中执行的成膜或者通过在成膜之后执行的离子注入,用非晶氧化物膜中的氢浓度来控制电子载流子浓度。因此,能够可再现地获得具有 10^{14} 到 $10^{18}/\text{cm}^3$ 的电子载流子浓度的半绝缘非晶氧化物膜。当如上所述的包含氢的非晶氧化物被应用到薄膜晶体管的沟道层时,能够可再现地形成具有小迟滞现象的晶体管。

[0081] 在依据本发明的晶体管中,作为用于栅绝缘膜12的材料,可以使用任何材料,只要其具有优秀的绝缘特性。例如,作为栅绝缘膜12,可以使用 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 HfO_2 、或者包含了至少两种上述化合物的混合化合物。结果,源电极和漏电极之间的泄漏电流与漏电极和栅电极之间的泄漏电流可以减小到大约 10^{-7}A 。

[0082] 另外,作为用于源电极13、漏电极14、以及栅电极15的材料,可以使用任何材料,只要其具有良好的导电性并且可电连接到沟道层。例如,可以使用由 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 、 ZnO 等制成的透明导电膜或者由 Au 、 Pt 、 Al 、 Ni 等制成的金属膜。

[0083] 作为基底10,例如可以使用玻璃基底、塑料基底、或者塑料膜。

[0084] 因为上述的沟道层和栅绝缘膜对于可见光是透明的,所以当把透明材料用作用于上述电极和基底的材料时,可以形成透明的薄膜晶体管。

[0085] 迄今为止,尽管已借助于示例描述了包含 In-Ga-Zn 的非晶氧化物,但是可以把包含 Sn 、 In 、以及 Zn 中至少一种的非晶氧化物应用到本发明的沟道层。

[0086] 此外,当选择 Sn 作为非晶氧化物的至少一种组成元素时,可以用 $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x$ 来代替 Sn , (其中满足 $0 < x < 1$,并且 M 是具有比 Sn 小的原子序数的第IV族的元素(Si 、 Ge 、或者 Zr))。

[0087] 另外,当选择 In 作为非晶氧化物的至少一种组成元素时,可以用 $\text{In}_{1-y}\text{M}_y$ 来代替 In , (其中满足 $0 < y < 1$,并且 M 是 Lu 或者具有比 In 小的原子序数的第III族的元素(B 、 Al 、 Ga 或者 Y))。

[0088] 另外,当选择 Zn 作为非晶氧化物的至少一种组成元素时,可以用 $\text{Zn}_{1-z}\text{M}_z$ 来代替 Zn , (其中满足 $0 < z < 1$,并且 M 是具有比 Zn 小的原子序数的第II族的元素(Mg 或者 Ca))。

[0089] 作为适用于本发明的非晶氧化物,例如,可以提及 Ga-In-Zn 氧化物、 Sn-In-Zn 氧化物、 In-Zn-Ga-Mg 氧化物、 In 氧化物、 In-Sn 氧化物、 In-Ga 氧化物、 In-Zn 氧化物、以及 Zn-Ga 氧化物。当然,组成元素之间的组分比不总是需要为1:1。另外,可能难以仅由 Zn 或 Sn 自身形成非晶相;然而,当包含 In 时,可以很容易地形成非晶相。例如,在基于 In-Zn 的系统的情况下,在金属元素中包含大约20-70原子百分比的 In 的组分的情况下,形成非晶膜。在基于 Sn-In 的系统的情况下,在金属元素中包含大约20-80原子百分比的 In 的组分的情况下,形成非晶膜。在基于 Sn-In-Zn 的系统的情况下,在金属元素中包含大约15原

子百分比或更高的 In 的组分的情况下,形成非晶膜。

[0090] 另外,当以大约 0.5° 的小入射角对薄膜执行 x 射线衍射测量时,因为检测不到清楚的衍射峰值(也就是说,观测到空心图案(hollow pattern)),所以可以确认非晶相。在本发明中,当把上述的材料用于场效应晶体管的沟道层时,该沟道层还可以包含微细结晶。

[0091] 另外,本发明的另一实施例涉及用于制造用于场效应晶体管的沟道层的非晶氧化物膜的方法;这种方法包括下述的第一和第二步骤。

[0092] 第一步骤是在成膜设备中布置基底的步骤。

[0093] 第二步骤是在以各自预定的分压在成膜设备中提供包含氢原子的气体(除水蒸气之外)和氧气的同时在基底上形成非晶氧化物膜的步骤。

[0094] 如之前参考图 4 描述的那样,当想要仅通过氧分压来控制电导率和载流子浓度时,必须在窄区域中控制电导率,在这个区域中电导率取决于氧分压而急剧变化。

[0095] 当如在本发明的情况下那样使用了包含氢原子的气体诸如氢气时,例如,氧分压被设为 0.008Pa 或更高,并且优选地被设为 0.01Pa 或更高。可以通过调节包含氢原子的气体的分压来控制非晶氧化物膜的电导率。

[0096] 在借助于示例的上述范围内,例如与大约 0.005Pa 的氧分压的区域相比,载流子浓度对氧分压的依赖性不是那么高。

[0097] 也可以用氢分压调节载流子浓度,另外,因为与对氧分压的依赖性相比,载流子浓度对氢分压的依赖性很低,结果,可以提高成膜气体环境的可控性。

[0098] 氧分压的上限例如是 0.1Pa。这个上限可选地可被设置在 0.05 到 0.5Pa 的范围内。

[0099] 尽管优选的氢分压也依赖于氧分压,但是,其在例如 0.001 到 0.01Pa 的范围内。

[0100] 另外,优选不使用水蒸气,这是因为对氧和氢的分压的控制某些情况下可能变得困难。

[0101] 并不总是需要在成膜步骤期间把氢包含在氧化物膜中。可以通过在成膜之后执行的步骤中添加氢而把氢包含在氧化物膜中。

[0102] 作为具体的氢添加方法,例如可以提及包含氢的离子注入或者等离子处理。

[0103] 示例 1

[0104] 在这个示例中,形成了图 1A 中示出的顶栅 TFT。在这个示例中,沟道层是在包含氢的气体环境中通过溅射法形成的基于 In-Ga-Zn-O 的非晶氧化物。

[0105] 首先,在玻璃基底上(Corning 公司生产的 Corning#1737 玻璃)形成包含氢的非晶氧化物膜作为沟道层。

[0106] 在这个示例中,在包含氩气、氧气、以及氢气的混合气体环境中通过高频的溅射形成包含氢的基于 In-Ga-Zn-O 的非晶氧化物膜。

[0107] 使用如图 5 所示的溅射设备。在这幅图中,附图标记 51 表示试样,附图标记 52 表示靶,附图标记 53 表示真空泵,附图标记 54 表示真空计,附图标记 55 表示基底保持件,附图标记 56 表示为每一气体引入系统提供的气体流速控制器,附图标记 57 表示压力控制器,并且附图标记 58 表示成膜室。

[0108] 真空泵 53 用来对成膜室 58 的内部进行抽真空。基底保持件 55 用来把基底保持在成膜室 58 内部;氧化物膜形成在基底上。把材料源(靶)52 布置为面向基底保持件 55。

此外,在溅射的成膜设备中,提供有使材料源的材料蒸发的能量源(高频电源,未示出)、用于向成膜室 58 中提供氢气的装置、以及用于向成膜室 58 中提供氧气的装置。

[0109] 作为气体引入系统,提供有用于氩气、氩气和氧气的混合气体($\text{Ar} : \text{O}_2 = 80 : 20$)、以及氩气和氢气的混合气体($\text{Ar} : \text{H}_2 = 98 : 2$)的 3 条线路。通过独立控制各个气体流速的气体流速控制器 56 以及控制泵速的压力控制器 57,可以在成膜室 58 中获得预定的气体环境。

[0110] 在这个示例中,尽管使用了氩气和氧气的混合气体以及氩气与氢气的混合气体,但是也可以使用纯氢气和纯氧气。另外,在这个示例中,通过用于氩气、氩气和氧气的混合气体、氩气与氢气的混合气体的 3 条线路来执行气体引入;然而,可以通过用于氩气、氧气和氢气的混合气体的一条线路或者通过用于氩气与氧气的混合气体以及氩气与氢气的混合气体的 2 条线路来执行气体引入。

[0111] 在这个示例中,作为靶(材料源),使用了 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})$ 的 2 英寸的多晶烧结材料,并且输入 RF 功率被设为 100W。在成膜气体环境中,总压力被设为 0.4Pa,并且作为气体流速比率,满足 $\text{Ar} : \text{O}_2 : \text{H}_2 = 100 : 4 : 1$ 。沉积速率为 12nm/分钟。此外,基底温度不被加热并且保持在大约 25℃ 的室温下。

[0112] 当通过掠入射 x 射线衍射(薄膜方法,0.5° 的入射角)来评估这样形成的膜时,没有观测到清楚的衍射峰值,因而可以理解,这样形成的基于 In-Zn-Ga-O 的膜是非晶膜。

[0113] 此外,椭圆偏振光谱法测量和分析示出,该薄膜的均方粗糙度(R_{rms}) 大约为 0.5nm,并且膜厚度大约为 60nm。依据荧光 x 射线(XRF)分析的结果,薄膜中的金属组分比为 $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 39 : 37 : 24$ 。

[0114] 另外,通过使用 SIMS 进行组分分析,估算薄膜中的氢浓度为 $4 \times 10^{18}(\text{1}/\text{cm}^3)$ 。

[0115] 另外,电导率大约为 $10^{-1}\text{S}/\text{cm}$,并且电子载流子浓度和电子迁移率分别被估算为大约 $4 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 和 $2\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ 。另外,根据光吸收光谱测定分析,估算出这样形成的非晶氧化物膜的能带间隙大约为 3eV。

[0116] 接着,利用光刻法和剥离(lift-off)法,通过图案化来形成漏电极 14 和源电极 13。各自的电极材料为 Au,并且其厚度是 30nm。

[0117] 接着,利用光刻法和剥离法,通过图案化来形成栅绝缘膜 12。对于栅绝缘膜,通过电子束沉积法形成具有 150nm 厚度的 Y_2O_3 膜。另外,该 Y_2O_3 膜的相对介电常数大约为 15。

[0118] 此外,通过光刻法和剥离法,形成栅电极 15。沟道长度和沟道宽度分别是 50 μm 和 200 μm 。电极材料是 Au,并且厚度为 30nm。

[0119] 比较例 1

[0120] 在形成沟道层时,不提供氢,并且仅提供氩和氧,从而形成 TFT。在成膜气体环境中,总压力为 0.4Pa,并且在这种情况下,气体流速比 Ar 比 O_2 被设为 100 比 1,使得氧分压为 0.004Pa。成膜速率为 14nm/分钟。另外,基底温度不被加热并且保持在大约 25℃ 的室温下。

[0121] 图 4 是示出了在如上所述的非晶氧化物薄膜的电导率的变化了的曲线图,当氧分压变化时获得这种电导率的变化。如图所示,在用于 TFT 形成的氧分压的范围内,随着氧分压中的微小变化,电导率发生显著的变化;因而,必须精确地控制氧分压。

[0122] (TFT 的特性评估)

[0123] 图 2A 和 2B 是各自示出了在室温下测量的 TFT 的电流 - 电压特性的曲线图。图 2A 示出了 I_d - V_d 特性, 图 2B 示出了 I_d - V_g 特性。如图 2A 所示, 当在施加了恒定的栅电压 V_g 的同时测量源电极和漏电极之间的电流 I_d 对漏电压 V_d 的依赖性时, 示出了典型的半导体晶体管性状, 其中, 在大约 6V 的漏电压 V_d 上 I_d 饱和 (夹断)。在测量转移特性时, 4V 的漏电压 V_d 处的栅电压的阈值电压 V_g 大约为 -0.5V。另外, 当栅电压 V_g 为 10V 时, 流过大约 1.0×10^{-5} A 的电流 I_d 。

[0124] 晶体管的导通 / 关断比高于 10^6 。另外, 在从输出特性中计算电子场效应迁移率时, 在饱和区获得大约 $8\text{cm}^2 \cdot (\text{Vs})^{-1}$ 的场效应迁移率。用可见光照射这样形成的器件并且以类似于上述的方式测量这种器件; 然而, 根本没有观测到晶体管特性的变化。

[0125] 另外, 这个示例的 TFT 的迟滞现象小于比较例的 TFT 的迟滞现象。图 3A 和 3B 是分别示出了比较例和这个示例的 I_d - V_g 关系的曲线图。 I_d - V_g 关系是 TFT 特性中的一种。如图所示, 通过向沟道层添加氢, 可以减小 TFT 的迟滞现象。

[0126] 另外, 与比较例的情况相比, 在这个示例中能够可再现地形成 TFT, 并且这样形成的器件的变动的趋向于减小。可以相信, 因为与比较例相比, 在这个示例中可以在高氧分压下执行成膜, 所以能够可再现地形成 TFT。另外, 还可以相信, 因为可以在包含氢的气体环境中形成沟道层, 所以减小了 TFT 特性随氧分压的微小变化的变化, 因而减小了特性的变动。

[0127] 在比较例中氧分压实际上大约为 5mPa, 而在这个示例中大约为 0.015Pa。如图 4 所示, 在比较例中, 在溅射法中不添加氢的情况下控制氧分压。然后, 形成具有适于 TFT 沟道层的电子载流子浓度的薄膜。因而, 必须把氧分压设为大约 5mPa 的压力。如上所述, 因为在这种条件下, 载流子浓度随氧分压的变化而灵敏地变化, 所以特性受到成膜条件中的微小变化的显著影响, 结果, 趋于难以可再现地获得优秀的 TFT 特性。

[0128] 另一方面, 在这个示例中, 通过添加氢来控制电子载流子浓度。在这个示例中, 除了添加氢之外, 还把 0.01Pa 或更高的压力用作氧分压。如图 4 所示, 不添加氢而在这个氧分压 ($> 0.01\text{Pa}$) 下形成的膜是绝缘材料, 因而, 充分地减少了电子缺乏和电子载流子浓度。在这个示例中, 以相对较高的氧分压在包含氢的气体环境中形成膜。通过上述的方法, 特性不受到氧分压的微小变化的显著影响, 因而可以获得期望的电子载流子浓度。因此, 能够可再现地形成具有小的特性变动的晶体管。

[0129] 另外, 在测量包含氢的非晶氧化物膜的电子载流子浓度和电子迁移率时, 在成膜气体环境中以不同的氢分压获得非晶氧化物膜, 当氢分压增加时, 载流子浓度和电子迁移率趋于增加。通过空穴迁移率测量来执行这种估计。

[0130] 在一般的化合物中, 当载流子浓度增加时, 由于在载流子等之间的分散引起电子迁移率减小; 然而, 在本发明的包含氢的非晶氧化物中, 当电子载流子浓度增加时, 电子迁移率也增加。还未很好地理解这种现象的物理机制。

[0131] 在向栅电极施加电压时, 因为电子被注入在上述的非晶氧化物沟道层中, 所以电流在源电极和漏电极之间流动, 使得其间的区域进入导通状态。在本发明的非晶氧化物膜中, 因为电子载流子浓度增加时电子迁移率增加, 所以当晶体管处于导通状态时电流可以进一步增大。也就是说, 饱和电流和导通 / 关断比可以进一步增大。

[0132] 期望把本发明的具有相对较高的场效应迁移率的场效应晶体管应用到例如有机

发光二极管的运算电路。

[0133] 示例 2

[0134] 在这个示例中,将对包含氢的非晶氧化物膜进行描述,这种非晶氧化物膜要用于薄膜晶体管的沟道层。首先,在石英基底上形成非晶氧化物的绝缘薄膜。

[0135] 依照示例 1 中描述的成膜方法来执行非晶氧化物的成膜方法。靶(材料源)是 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})$,并且成膜期间的气体环境中的总压力为 0.3Pa。在这个步骤中,气体流速比被设为 $\text{Ar} : \text{O}_2 = 95 : 5$,因而氧分压对应于 0.015Pa。另外,未提供氢气。膜厚度被设为大约 400nm。在用四探针法测量这样形成的薄膜的电阻时,电导率不大于测量极限(0.0001S/cm 或更小),因而可以确认该薄膜是绝缘膜。

[0136] 接着,对上述非晶氧化物薄膜执行氢离子注入。在这种离子注入中, H^+ (质子)被用作离子物类,并且加速电压是 20kV。制备在 1×10^{12} 到 $1 \times 10^{16} (1/\text{cm}^2)$ 范围内的每单位面积各种照射量的试样。

[0137] 对于用 $1 \times 10^{16} (1/\text{cm}^2)$ 的量的氢离子照射的试样,通过 SIMS 在深度方向上执行组分分析,并且在图 7 中示出结果。垂直轴(任意轴)表示氢浓度,水平轴表示深度。结果,获得具有从表面大约 200nm 深的峰值的深度分布。另外,该薄膜中的氢浓度大约为 $2 \times 10^{20} (1/\text{cm}^3)$ 。

[0138] 例如,对于具有 $1 \times 10^{13} (1/\text{cm}^2)$ 的每单位面积照射量的试样,因为其氢浓度不大于 SIMS 的检测极限,所以不能执行定量测量;然而,通过使用上述结果,氢浓度可以被估算为大约 $2 \times 10^{17} (1/\text{cm}^3)$ 。

[0139] 图 6 是示出了电阻率和非晶 InGaZnO 薄膜中注入的氢离子的量之间的关系的曲线图。在这个曲线图中,水平轴表示用上述方法估算的注入的氢离子的量,而垂直轴表示基于对数的电阻率。如上所述,可以理解,可以通过向非晶氧化物膜添加氢来控制电导率。特别地,可以理解,在大约 $10^{18} (1/\text{cm}^3)$ 的氢浓度处,电导率发生明显的变化。也就是说,当在绝缘 In-Ga-Zn 氧化物中注入氢以具有大约 $10^{18} (1/\text{cm}^3)$ 的浓度时,可以获得半导体材料。

[0140] 在对以 $1 \times 10^{15} (1/\text{cm}^2)$ 每单位面积的量用氢离子注入的试样的空穴迁移率进行评估时,载流子的极性为负,空穴迁移率为 $9\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$,并且载流子浓度为 $6 \times 10^{18} (1/\text{cm}^2)$ 。

[0141] 如上所述,在把非晶氧化物半导体应用到薄膜晶体管的有源层时,从经验来看,优选地形成具有 0.0001 到 0.1S/cm 的电导率的半导体氧化物膜。因而,可以理解,在这个示例的形成方法中,注入的氢离子的量被优选地设为大约 $10^{18} (1/\text{cm}^3)$ 。

[0142] 在使用离子注入的方法中,依据这个示例,可以通过离子照射量(照射时间)来精确控制氢含量和载流子浓度。因而,当把这种方法应用到薄膜晶体管的形成中时,可以精确控制沟道层的电阻率和载流子浓度,结果,可以获得可再现地形成器件的优点。

[0143] 示例 3

[0144] 在这个示例中,形成了图 1A 中示出的顶栅 TFT。在这种情况下,通过在脉冲激光沉积法(PLD 方法)形成的基于 In-Ga-Zn-O 的非晶氧化物中离子注入氢或氙来形成包含有氢(或氙)的非晶氧化物的沟道层。

[0145] 首先,在玻璃基底上(Corning 公司生产的 Corning#1737 玻璃)用 PLD 方法形成基于 In-Zn-Ga-O 的非晶氧化物膜。

[0146] $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 的多晶烧结的材料被用作靶,并且基于 In-Zn-Ga-O 的非晶氧化物膜

被沉积。成膜期间的氧分压为 7Pa。KrF 准分子激光器的功率是 $1.5 \times 10^{-3} \text{mJ/cm}^2$ / 脉冲, 脉冲宽度是 20 纳秒, 并且重复频率为 10Hz。另外, 基底温度不被加热并且保持在大约 25℃ 的室温下。

[0147] 依据荧光 x 射线 (XRF) 分析的结果, 作为薄膜的金属组分比, 满足 $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 0.97 : 1.01 : 4$ 。此外, 依据椭圆偏振光谱法测量的模式分析的结果, 均方粗糙度 (Rrms) 大约为 0.6nm, 并且膜厚度大约为 100nm。另外, 电导率为 10^{-3}S/cm 或更小 (测量下限或更小), 因而该薄膜为绝缘膜。

[0148] 接着, 把氢 (或氘) 离子注入到非晶氧化物薄膜中。

[0149] 作为离子物类, 使用了 H^+ (质子), 并且加速电压为 10kV。制备了具有在 1×10^{11} 到 $1 \times 10^{15} (1/\text{cm}^2)$ 范围内的各种照射量的试样。另外, 还制备了用氘 D^+ 离子注入后的试样。当为氢浓度的评估执行通过 SIMS 的组分分析时, 用 $2 \times 10^{14} (1/\text{cm}^2)$ 的离子量照射的试样具有大约 $1 \times 10^{19} (1/\text{cm}^3)$ 的氢浓度。因此, 例如, 因为用 $2 \times 10^{12} (1/\text{cm}^2)$ 的离子量照射的试样的氢浓度小于检测极限, 所以不能执行测量; 然而, 可以把氢浓度估算为大约 $1 \times 10^{17} (1/\text{cm}^3)$ 。

[0150] 当通过掠入射 x 射线衍射 (薄膜方法, 0.5° 的入射角度) 来评估这样形成的膜时, 没有观测到清楚的衍射峰值, 因而可以理解, 这样形成的基于 In-Zn-Ga-O 的膜为非晶膜。

[0151] 在下面的这个示例的薄膜晶体管中, 使用了由 $2 \times 10^{13} (1/\text{cm}^2)$ 的离子量照射的非晶氧化物。氢浓度被估算为大约 $1 \times 10^{18} (1/\text{cm}^3)$ 。另外, 这种膜为具有大约 10^{-2}S/cm 的电导率的半绝缘膜。

[0152] 通过光刻法和剥离法, 通过图案化来形成漏电极 14 和源电极 13。各自的电极材料为 Au, 并且其厚度为 30nm。

[0153] 接着, 通过光刻法和剥离法, 通过图案化来形成栅绝缘膜 12。对于栅绝缘膜, 通过激光沉积法形成具有 150nm 厚度的 HfO_2 膜。

[0154] 此外, 通过光刻法和剥离法, 形成栅电极 15。电极材料为 Au, 并且厚度被设为 50nm。沟道长度和沟道宽度分别为 $50 \mu\text{m}$ 和 $200 \mu\text{m}$ 。

[0155] 比较例 2

[0156] 除了沟道层的形成之外, 以类似于示例 2 的方式形成图 1A 中示出的顶栅 TFT。在 6Pa 的氧化分压下用 PLD 方法形成沟道层。另外, 没有执行氢和氘的离子注入。因为氧分压低于示例中的氧分压, 由于缺氧而形成半绝缘非晶氧化物膜。

[0157] (TFT 的特性评估)

[0158] 这个示例中的薄膜晶体管示出了典型的半导体晶体管性状, 其中, 饱和 (夹断) 出现在大约 6V 的电压 V_d 上。晶体管的导通 / 关断比大于 10^6 , 并且场效应迁移率大约为 $7 \text{cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ 。在离子注入了氢的情况和离子注入了氘的情况之间, 观测不到明显的差异。

[0159] 另外, 与比较例 2 的 TFT 相比, 示例 2 的 TFT 具有小的迟滞现象。另外, 与比较例 2 相比, 在形成多个器件时, 示例 2 中的特性的变动趋于较小。这说明了在这个示例中能够可再现地形成 TFT, 这是因为在比比较例高的氧分压下执行了成膜。另外, 可以相信, 因为在沟道层形成期间, TFT 特性几乎不随氧分压的微小变化而改变, 所以减小了 TFT 之间的特性的变动。

[0160] 另外, 当沟道层中的氢浓度很低时, 降低迟滞现象的效果趋于减小, 并且当该氢浓

度很高时,导通 / 关断比趋于减小。因而,优选地把氢浓度设在 10^{17} 到 10^{19} ($1/\text{cm}^3$) 的范围内。当通过改变氢离子注入的量来评估包含氢的非晶氧化物膜的电子载流子浓度和电子迁移率时发现,伴随着注入的氢的量的增加,载流子浓度和电子迁移率均趋于增大。

[0161] 在通常的化合物中,当载流子浓度增大时,由于载流子等等之间的散射,电子迁移率减小;然而,在用于本发明的包含氢的非晶氧化物中,随着电子载流子浓度的增大,电子迁移率增加。然而,还未很好地理解其物理机制。

[0162] 当把电压施加到栅电极时,因为电子被注入到上述的非晶氧化物沟道层中,所以电流在源电极和漏电极之间流动,使得其间的区域进入导通状态。在本发明的非晶氧化物膜中,因为在电子载流子浓度增大时电子迁移率增加,所以当晶体管处于导通状态时电流可以进一步增大。也就是说,饱和电流和导通 / 关断比可以进一步增大。

[0163] 期望把本发明的具有相对较高的场效应迁移率的场效应晶体管应用到例如有机发光二极管的运算电路。

[0164] 示例 4

[0165] 在这个示例中,形成了图 1B 中示出的底栅 TFT。

[0166] 首先,在玻璃基底上通过溅射来形成具有 200nm 厚度的 Ta 的栅电极。通过光刻法和干刻蚀法来执行图案化。

[0167] 接着,通过等离子 CVD 法形成具有 250nm 厚度的 a-SiN 的绝缘膜。

[0168] 随后,形成包含氢的非晶氧化物的沟道层。在这个示例中,依照示例 1 的方法来执行形成沟道层的方法。然而,作为靶,使用了 2 英寸的 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$ 的多晶烧结材料,并且输入 RF 功率被设为 100W。在成膜气体环境中,总压力为 0.4Pa,并且作为用于成膜的气体流动比,满足 $\text{Ar} : \text{O}_2 : \text{H}_2 = 100 : 10 : 1$ 。成膜速率为 11nm/ 分钟。另外,基底温度不被加热并且保持在大约 25°C 的室温下。

[0169] 当通过掠入射 x 射线衍射 (薄膜方法, 0.5° 的入射角度) 来评估这样形成的膜时,观测不到清楚的衍射峰值,因而可以理解,这样形成的基于 In-Sn-O 的膜是非晶膜。另外,依据荧光 x 射线 (XRF) 分析的结果,作为金属组分比,In 对 Sn 的金属比为 0.95 比 1。

[0170] (TFT 的特性评估)

[0171] 这个示例的薄膜晶体管示出了小的迟滞现象,并且在形成多个器件时,特性的变动趋于很小。另外,晶体管的导通 / 关断比大于 10^6 ,并且场效应迁移率大约为 $9\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ 。

[0172] 示例 5

[0173] 在这个示例中,在塑料基底上,形成了图 1A 示出的顶栅 TFT。制造方法和结构类似于示例 1 中的制造方法和结构。

[0174] 然而,作为基底,使用了聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜。

[0175] 另外,在这个示例中,作为用于形成沟道层的靶,使用了 2 英寸的 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ 的多晶烧结材料,并且输入 RF 功率被设为 100W。在成膜气体环境中,总压力为 0.4Pa,并且作为用于成膜的气体流动比,满足 $\text{Ar} : \text{O}_2 : \text{H}_2 = 100 : 6 : 1$ 。成膜速率为 12nm/ 分钟。另外,基底温度不被加热并且保持在大约 25°C 的室温周围下。

[0176] 当通过掠入射 x 射线衍射 (薄膜方法, 0.5° 的入射角度) 来评估这样形成的膜时,观测不到清楚的衍射峰值,因而可以理解,这样形成的基于 In-Zn-O 的膜是非晶膜。另外,依据荧光 x 射线 (XRF) 分析的结果,作为金属组分比,In 对 Zn 的金属比为 1.1 比 0.9。

[0177] 另外,源电极、漏电极、以及栅电极均由 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 的透明导电膜制成。电极厚度为 100nm。

[0178] (TFT 的特性评估)

[0179] 在室温下测量在 PET 膜上形成的薄膜晶体管。晶体管的导通 / 关断比大于 103。另外,在计算场效应迁移率时,其大约为 $3\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ 。

[0180] 当使在 PET 膜上形成的器件弯曲以具有 30mm 的曲率半径时,尽管也评估了如上所述的晶体管特性,但是未观察到晶体管特性的明显变化。另外,尽管执行了可见光的照射并执行了如上所述的测量,也未观察到晶体管特性的变化。

[0181] 在这个示例中形成的薄膜晶体管对于可见光是透明的并且形成在柔性基底上。

[0182] 依据本发明的场效应晶体管,因为可以在低温下执行成膜,并且由此形成的膜为非晶的,所以可以在诸如 PET 膜之类的柔性材料上形成上述场效应晶体管。也就是说,在使这个晶体管弯曲的同时可以执行开关,并且晶体管对具有 400nm 或更大波长的可见光和红外光是透明的(在这种情况下,晶体管不需要具有 100% 的透光性,而是可以需要它几乎透明)。

[0183] 因而,场效应晶体管可以被用作 LCD 的开关器件和 / 或有机 EL 显示器件。另外,除柔性显示器之外,还可以把本发明的场效应晶体管广泛用于例如透视显示器、IC 卡、以及 ID 标签。

[0184] 依据本发明,因为把包含氢(或者氘)的非晶氧化物应用于场效应晶体管的沟道层,可以实现具有小的迟滞现象的薄膜场效应晶体管。

[0185] 依据本发明的制造方法,因为在包含氢气和氧气的气体环境中执行成膜,可以高度精确地控制非晶氧化物的载流子浓度。

[0186] 另外,在本发明的制造方法中,可以执行低温处理,因而可以在诸如塑料基板或塑料膜之类的基底上形成场效应晶体管。

[0187] 此外,依据本发明的制造设备,能够可再现地形成场效应晶体管。特别地,通过使用本发明的制造设备,可以用良好的控制形成具有低电子载流子浓度的非晶氧化物。

[0188] 虽然已参考示例性实施例对本发明进行了描述,但是应该理解,本发明不限于公开的示例性实施例。应该对以下的权利要求的范围给予最宽的解释,以便包括所有变形、等同结构以及功能。

[0189] 本申请要求 2005 年 9 月 6 日提交的日本专利申请 No. 2005-258263 和 2006 年 8 月 15 日提交的 No. 2006-221552 的优先权,在此通过参考引入其全部内容。

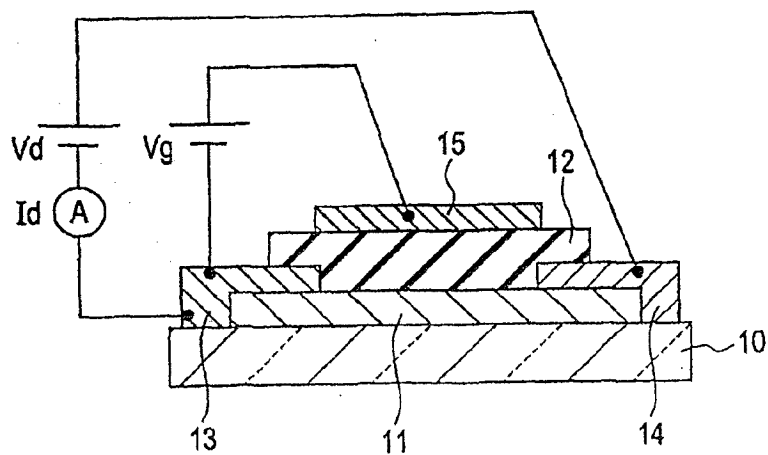


图 1A

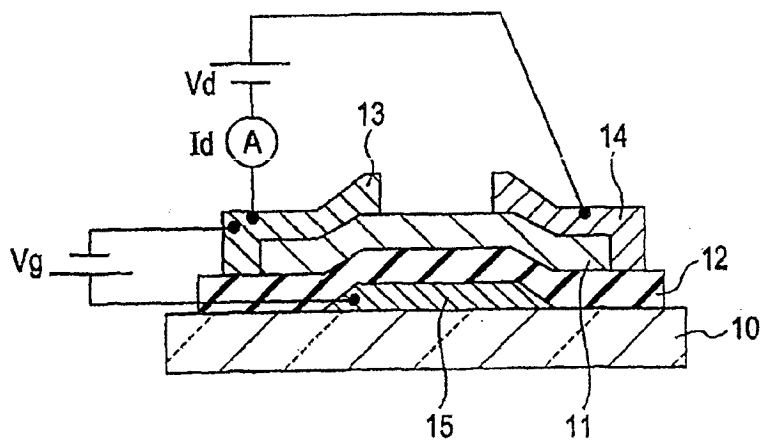


图 1B

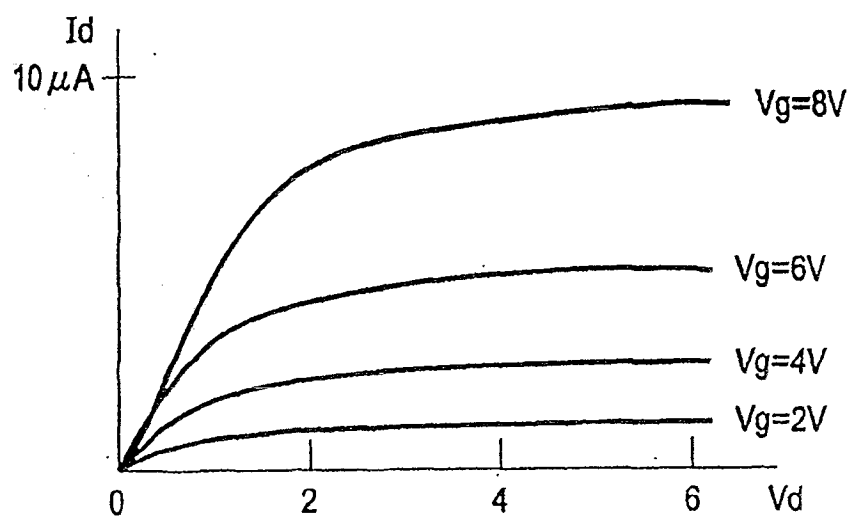


图 2A

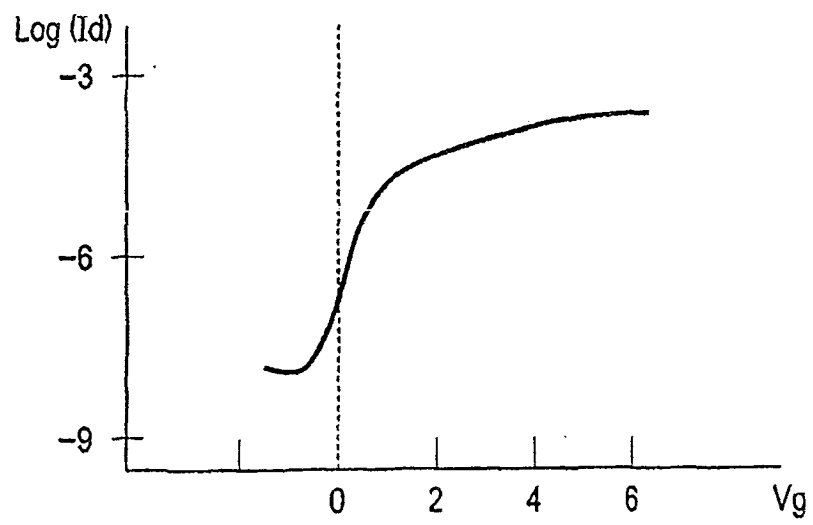


图 2B

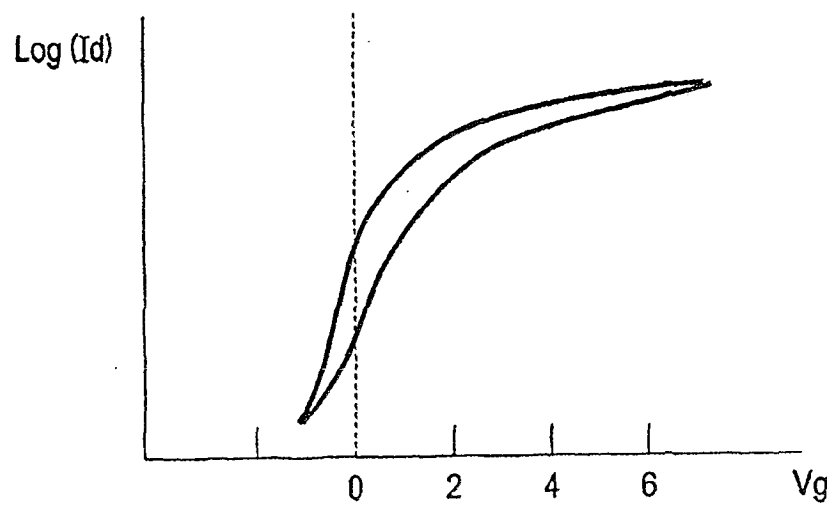


图 3A

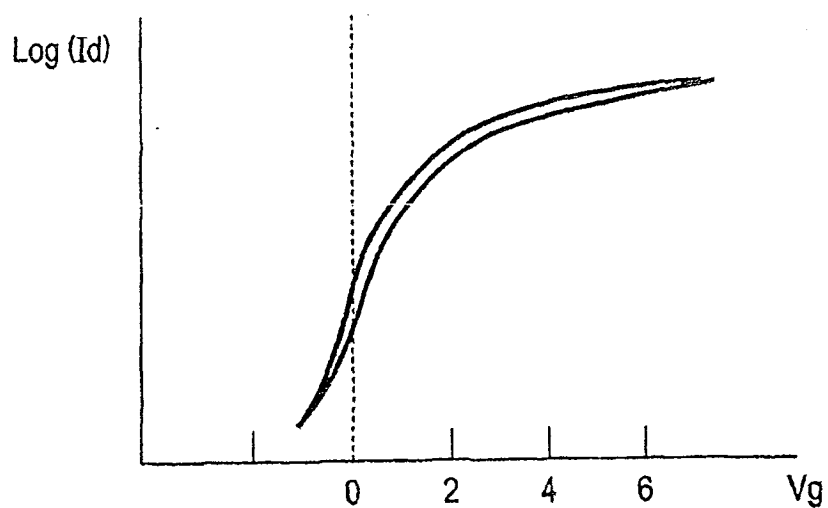


图 3B

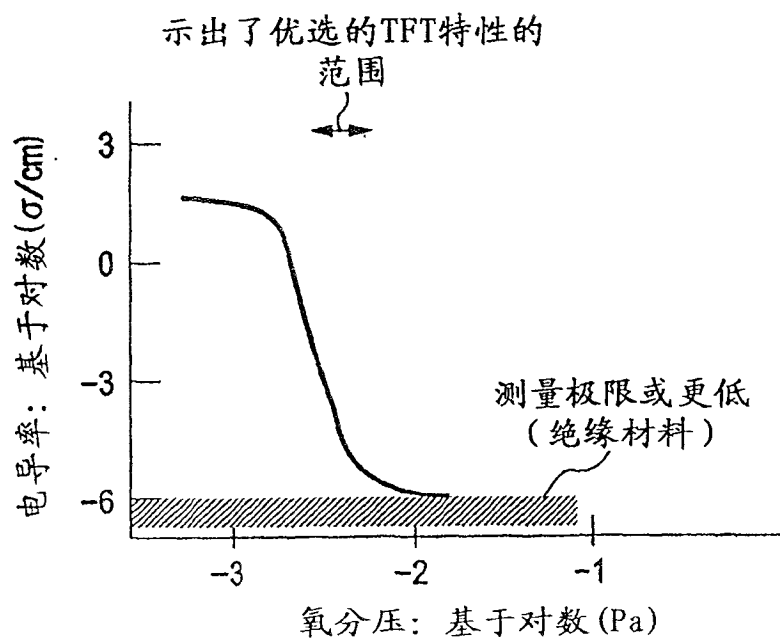


图 4

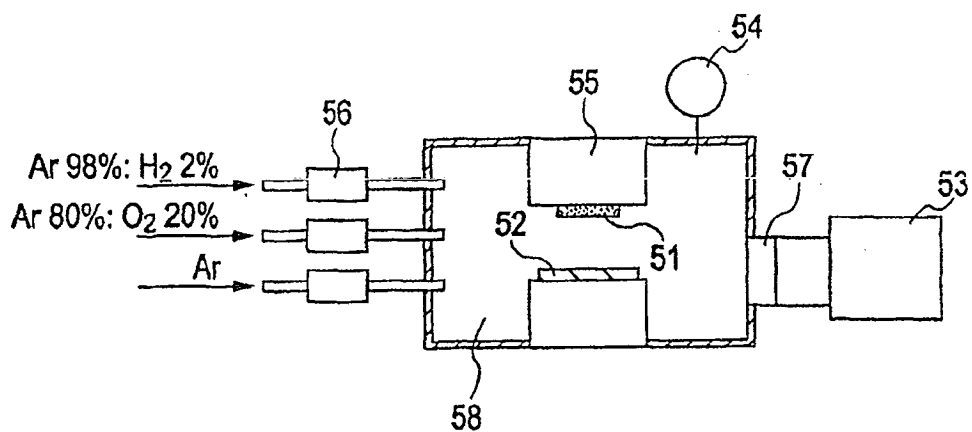


图 5

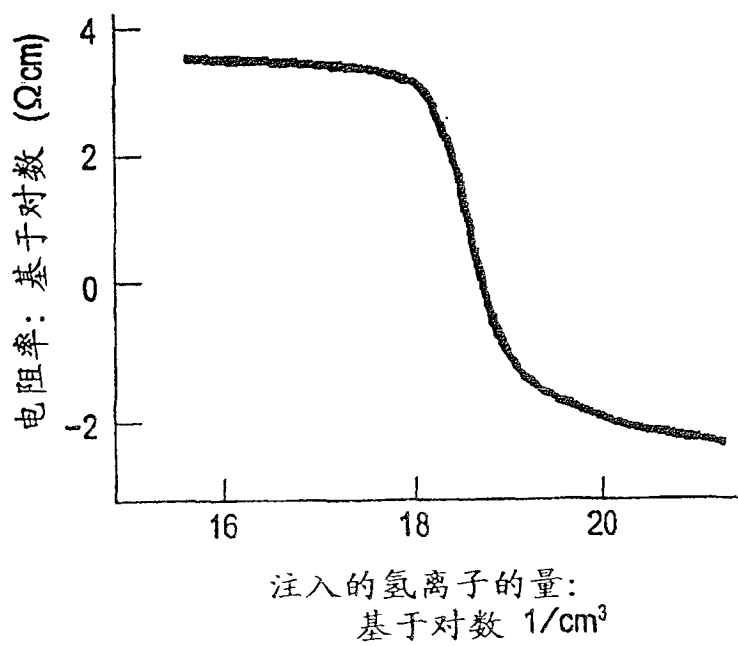


图 6

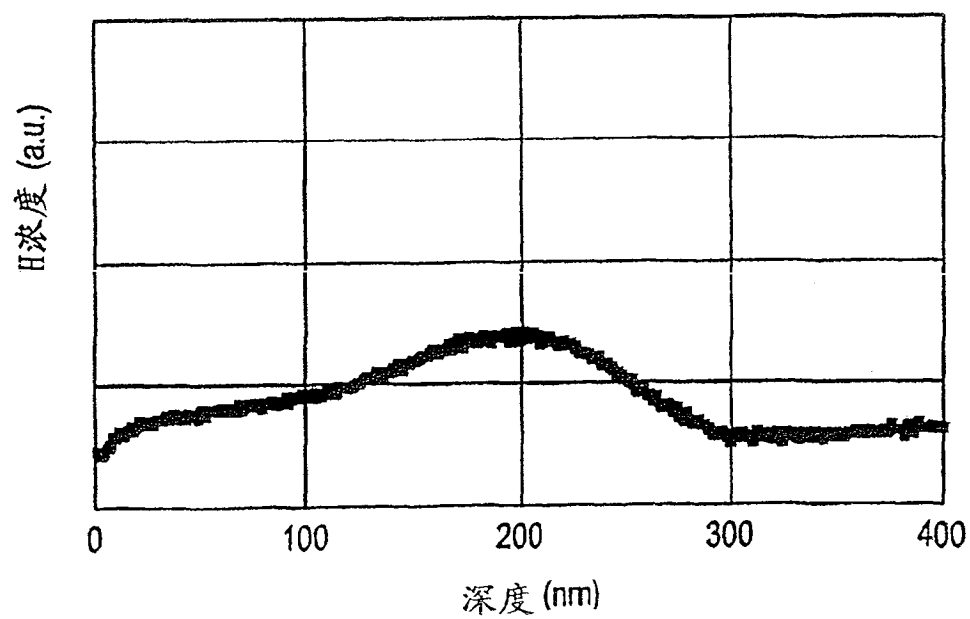


图 7