



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101057339 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 26

(21) 申请号 200580038273. 4

(22) 申请日 2005. 11. 09

(30) 优先权数据

326687/2004 2004. 11. 10 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 05. 09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2005/020980 2005. 11. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02006/051993 EN 2006. 05. 18

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

专利权人 国立大学法人东京工业大学

(72) 发明人 佐野政史 中川克己 细野秀雄

神谷利夫 野村研二

(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 屠长存

(51) Int. Cl.

H01L 29/786 (2006. 01)

H01L 21/428 (2006. 01)

H01L 21/363 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2002-76356 A, 2002. 03. 15, 全文.

CN 1998087 A, 2007. 07. 11, 权利要求 1-11、15-21, 说明书第 7 页第 5 行至第 11 页第 8 行、第 17 页第 15-16 行、第 30 页第 6-18 行, 附图 2、5.

JP 特开 2000-44236 A, 2000. 02. 15, 说明书第 0009-0016 段, 说明书摘要.

US 2003/0218222 A1, 2003. 11. 27, 全文.

WO 03/098699 A1, 2003. 11. 27, 全文.

JP 特开 2002-289859 A, 2002. 10. 04, 说明书第 0036 段.

Pung Keun Song, et al..

Preparation and Crystallization of Tin-doped and Undoped Amorphous Indium Oxide Films Deposited by Sputtering.

Japanese Journal of Applied Physics 38 9A. 1999, 38(9A), 5224-5226.

审查员 李明

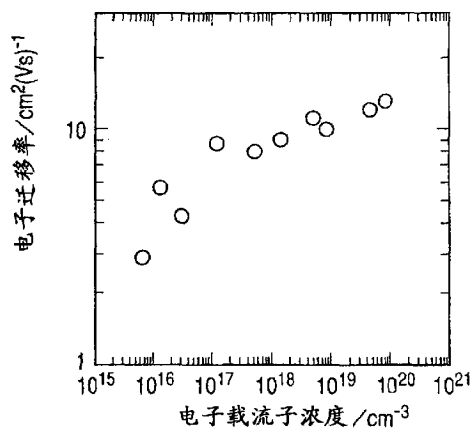
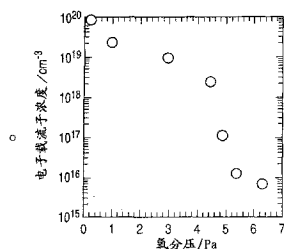
权利要求书 1 页 说明书 25 页 附图 5 页

(54) 发明名称

无定形氧化物和场效应晶体管

(57) 摘要

提供了一种新颖的无定形氧化物, 其可用于例如 TFT 的有源层。该无定形氧化物包含微晶体



1. 一种无定形氧化物, 包括微晶体, 并且电子载流子浓度为 $10^{12}/\text{cm}^3$ 或更高且低于 $10^{18}/\text{cm}^3$,

其中, 所述微晶体的晶界被无定形结构覆盖, 并且

所述无定形氧化物是从由以下所构成的组中选择的任一种: 包含从 In、Zn 和 Sn 中选择的至少一种元素的氧化物; 含有 In、Zn 和 Sn 的氧化物; 含有 In 和 Zn 的氧化物; 含有 In 和 Sn 的氧化物; 含有 In 的氧化物; 以及包含 In、Ga 和 Zn 的氧化物。

2. 一种场效应晶体管, 其包括根据权利要求 1 所述的无定形氧化物的有源层和形成为经由栅极绝缘体面向该有源层的栅电极。

3. 根据权利要求 2 所述的场效应晶体管, 其中该场效应晶体管是常断类型的晶体管。

4. 一种无定形氧化物, 其中电子迁移率随着电子载流子浓度的增加而增大,

所述无定形氧化物包含微晶体,

所述微晶体的晶界被无定形结构覆盖, 并且

所述无定形氧化物是从由以下所构成的组中选择的任一种: 包含从 In、Zn 和 Sn 中选择的至少一种元素的氧化物; 含有 In、Zn 和 Sn 的氧化物; 含有 In 和 Zn 的氧化物; 含有 In 和 Sn 的氧化物; 含有 In 的氧化物; 以及包含 In、Ga 和 Zn 的氧化物。

5. 一种场效应晶体管, 其包括根据权利要求 4 所述的无定形氧化物的有源层和形成为经由栅极绝缘体面向该有源层的栅电极。

6. 根据权利要求 5 所述的场效应晶体管, 其中该场效应晶体管是常断类型的晶体管。

无定形氧化物和场效应晶体管

技术领域

[0001] 本发明涉及一种无定形氧化物。本发明还涉及使用无定形氧化物的场效应晶体管。

背景技术

[0002] 近年来,作为液晶技术、场致发光 (EL) 和相关技术发展的结果,平板显示器 (FPD) 得以商业化。FPD 通过包括场效应薄膜晶体管 (TFT) 的有源矩阵电路驱动,该薄膜晶体管采用无定形硅薄膜或多晶硅薄膜作为形成在玻璃衬底上的有源层 (active layer)。

[0003] 为了得到 FPD 更小的厚度、更轻的重量和更大的冲击强度,研究了用轻质且柔性的树脂衬底来代替玻璃衬底。但是,因为在该工艺中硅薄膜晶体管的制造需要比较高的温度,所以采用硅薄膜的晶体管不能直接形成在耐热性能较差的树脂衬底上。

[0004] 因此,对于 TFT,研究了使用能够在较低温度下形成膜的氧化物半导体薄膜如 ZnO 薄膜 (日本专利申请公开 No. 2003-298062)。

[0005] 但是,使用传统氧化物半导体薄膜的 TFT 还不能提供与使用硅的 TFT 相同级别的性能。

[0006] 本发明涉及一种无定形氧化物,还涉及使用该无定形氧化物的场效应晶体管。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种用于诸如薄膜晶体管 (TFT) 的半导体器件中的有源层并用作合适的半导体的无定形氧化物,还涉及一种场效应晶体管。

[0008] 按照本发明的一个方面,提供了一种包括微晶体并且电子载流子浓度低于 $10^{18}/\text{cm}^3$ 的无定形氧化物。

[0009] 该无定形氧化物优选包含从 In、Zn 和 Sn 中选择的至少一种元素。

[0010] 可替换地,所述无定形氧化物优选是从含有 In、Zn 和 Sn 的氧化物;含有 In 和 Zn 的氧化物;含有 In 和 Sn 的氧化物;以及含有 In 的氧化物中任选的一种。

[0011] 可替换地,所述无定形氧化物优选包含 In、Ga 和 Zn。

[0012] 按照本发明的另一方面,提供了一种无定形氧化物,其中电子迁移率随着电子载流子浓度的增加而增大。

[0013] 按照本发明的另一方面,提供了一种场效应晶体管,其包括由含有微晶体的无定形氧化物形成的有源层和形成通过栅极绝缘体面向该有源层的栅电极。

[0014] 该晶体管优选是常断类型的晶体管。

[0015] 按照本发明的另一方面,提供了一种成分在层厚度方向上变化并且电子载流子浓度低于 $10^{18}/\text{cm}^3$ 的无定形氧化物。

[0016] 该无定形氧化物优选包含从 In、Zn 和 Sn 中选择的至少一种元素。

[0017] 可替换地,该无定形氧化物优选是从含有 In、Zn 和 Sn 的氧化物;含有 In 和 Zn 的氧化物;含有 In 和 Sn 的氧化物;以及含有 In 的氧化物中任选的一种。

- [0018] 可替换地,所述无定形氧化物优选包含 In、Ga 和 Zn。
- [0019] 按照本发明的另一方面,提供了一种场效应晶体管,包括:
- [0020] 成分在层厚度方向上变化的无定形氧化物有源层,以及
- [0021] 形成为通过栅极绝缘体面向该有源层的栅电极,
- [0022] 其中所述有源层包括第一区域和第二区域,第二区域比第一区域更靠近栅极绝缘体,并且第一区域的氧浓度高于第二区域的氧浓度。
- [0023] 按照本发明的另一方面,提供了一种场效应晶体管,包括:
- [0024] 具有从 In 和 Zn 中选择的至少一种元素的无定形氧化物有源层,以及
- [0025] 形成为通过栅极绝缘体面向该有源层的栅电极,
- [0026] 其中所述有源层包括第一区域和第二区域,第二区域比第一区域更靠近栅极绝缘体,并且第二区域的 In 浓度高于第一区域的 In 浓度,或者第二区域的 Zn 浓度高于第一区域的 Zn 浓度。
- [0027] 按照本发明的另一方面,提供了一种成分在层厚度方向上变化的无定形氧化物,
- [0028] 其中电子迁移率随着电子载流子浓度的增加而增大。
- [0029] 按照本发明的另一方面,提供了一种场效应晶体管,包括:
- [0030] 具有从 In 和 Zn 中选择的至少一种元素的无定形氧化物有源层,以及
- [0031] 形成为通过栅极绝缘体面向该有源层的栅电极,
- [0032] 其中所述有源层包括第一区域和第二区域,第二区域比第一区域更靠近栅极绝缘体,并且第二区域的 In 浓度高于第一区域的 In 浓度,或者第二区域的 Zn 浓度高于第一区域的 Zn 浓度。
- [0033] 按照本发明的另一方面,提供了一种包含从 Li、Na、Mn、Ni、Pd、Cu、Cd、C、N、P、Ti、Zr、V、Ru、Ge、Sn 和 F 中选择的一种元素或多种元素并且电子载流子浓度低于 $10^{18}/\text{cm}^3$ 的无定形氧化物。
- [0034] 该无定形氧化物优选包含从 In、Zn 和 Sn 中选择的至少一种元素。
- [0035] 可替换地,所述无定形氧化物优选是从含有 In、Zn 和 Sn 的氧化物;含有 In 和 Zn 的氧化物;含有 In 和 Sn 的氧化物;以及含有 In 的氧化物中任选的一种。
- [0036] 可替换地,所述无定形氧化物优选包含 In、Ga 和 Zn。
- [0037] 按照本发明的另一方面,提供了一种包含从 Li、Na、Mn、Ni、Pd、Cu、Cd、C、N、P、Ti、Zr、V、Ru、Ge、Sn 和 F 中选择的至少一种元素的无定形氧化物,其中电子迁移率随着电子载流子浓度的增加而增大。
- [0038] 按照本发明的另一方面,提供了一种场效应晶体管,包括:
- [0039] 包含从 Li、Na、Mn、Ni、Pd、Cu、Cd、C、N、P、Ti、Zr、V、Ru、Ge、Sn 和 F 中选择的至少一种元素的无定形氧化物有源层;以及
- [0040] 形成为通过栅极绝缘体面向该有源层的栅电极。
- [0041] 此外,在本发明中,无定形氧化物优选从含有 In、Zn 和 Sn 的氧化物;含有 In 和 Zn 的氧化物;含有 In 和 Sn 的氧化物;以及含有 In 的氧化物中选择。
- [0042] 作为本发明的发明人对该氧化物半导体的调查的结果,发现上述 ZnO 以多晶体相的状态形成,导致载流子在多晶体晶格之间的界面上散射从而降低了电子迁移率。此外,还发现 ZnO 容易在其中导致氧缺位 (oxygen defect),从而产生大量的载流子电子,这使得

难以降低电导率。由此,即使没有向晶体管施加栅电压,也会在源极端子和漏极端子之间产生很大的电流,从而使得不可能实现 TFT 的常断状态和更大的晶体管开-关比 (on-off ratio)。

[0043] 本发明的发明人考察了在日本专利申请公开 No. 2000-044236 中提到的无定形氧化物膜 $\text{Zn}_x\text{M}_y\text{In}_z\text{O}_{(x+3y/2+3z/2)}$ ($\text{M}:\text{Al}$ 和 Ga 中的至少一种元素)。该材料包含浓度不低于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 的电子载流子,并适合用作简单的透明电极。但是,在 TFT 沟道层中使用的包含浓度不低于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 的电子载流子的氧化物不能给出足够的开-关比,且不适合于常断的 TFT。因此,传统的无定形氧化物膜无法提供载流子浓度低于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 的膜。

[0044] 本发明的发明人利用载流子浓度低于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 的无定形氧化物作为场效应晶体管的有源层来制备 TFT。发现该 TFT 具有期望的特性,并可用于诸如发光装置的图像显示装置。

[0045] 此外,本发明的发明人考察了材料 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ 和该材料的膜形成条件,发现通过控制膜形成时的氧气气氛条件可以将该材料的载流子浓度可以控制为低于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 。

[0046] 上述说明针对使用该无定形氧化物作为 TFT 的用作例如沟道层的有源层的情况。但是本发明不限于使用这种有源层的情况。

[0047] 在上面的描述中,主要提及用无定形氧化物作为 TFT 的用作沟道的有源层。但是本发明不限于这种情况。

[0048] 按照本发明,提供了一种适用于晶体管如 TFT 的沟道层的无定形氧化物。本发明还提供一种具有优异特性的场效应晶体管。

附图说明

[0049] 图 1 是示出通过脉冲激光沉积方法形成的基于 In-Ga-Zn-O 的无定形膜的电子载流子浓度与膜形成期间的氧分压之间的关系的图;

[0050] 图 2 是示出使用氩气通过溅射方法形成的基于 In-Ga-Zn-O 的无定形膜的电导率与膜形成期间的氧分压之间的关系的图;

[0051] 图 3 是示出通过脉冲激光沉积方法形成的基于 In-Ga-Zn-O 的无定形膜的电子载流子数量与电子迁移率之间的关系的图;

[0052] 图 4A、4B 和 4C 分别示出通过脉冲激光沉积方法在氧分压为 0.8Pa 的氧气气氛中形成的具有 $\text{InGaO}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O})$ 成分的膜的电导率、载流子浓度和电子迁移率相对于 x 值的变化;

[0053] 图 5 是示出顶部栅极型金属绝缘体半导体场效应晶体管 (MISFET) 的结构示意图;

[0054] 图 6 是示出顶部栅极型 MISFET 器件的电流-电压特性的图;

[0055] 图 7 是采用脉冲激光沉积方法的膜成型装置的示意图;

[0056] 图 8 是采用溅射方法的膜成型装置的示意图。

具体实施方式

[0057] 下面,分别按照第一至第三实施例说明第一至第三发明。然后,说明可用于本发明的无定形氧化物材料。在下面的实施例中,主要说明基于 In-Ga-Zn-O 的氧化物;但是,本发

明不限于这些材料。

[0058] < 第一实施例 : 具有微晶体的无定形氧化物 >

[0059] 按照第一实施例的本发明涉及无定形氧化物, 其特征在于该无定形氧化物包含微晶体。微晶体是否包含在无定形氧化物中是通过对所形成的无定形氧化物膜的片段拍摄 TEM (透射电子显微镜) 照片来确定的。按照本发明的无定形氧化物膜包括 In-Ga-Zn-O, 该无定形氧化物膜的晶体状态的成分由 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m 是小于 6 的自然数) 表示。

[0060] 本说明书中的术语“无定形氧化物”代表的氧化物具有小于 $10^{18}/\text{cm}^3$ 的电子载流子浓度, 或展示出电子迁移率随着电子载流子浓度增加而增大的趋势, 等等。尽管取决于 TFT 的使用类型, 优选使用无定形 TFT 来制造常断类型的 TFT。

[0061] 可替换地, 按照本发明的无定形氧化物膜包括 In-Ga-Zn-Mg-O, 该无定形氧化物膜的晶体状态的成分由 $\text{InGaO}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O})_m$ (m 是小于 6 的自然数, $0 < x \leq 1$) 表示。优选这些无定形氧化物膜具有超过 $1\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 的电子迁移率。

[0062] 本发明的发明人发现使用上述膜作为沟道层使得可以形成具有以下晶体管特性的柔性 TFT: 当 TFT 断开 (常断) 并且开 / 关比超过 1×10^3 时, 栅电流小于 0.1 微安, 并能被可见光穿过。

[0063] 这种透明膜的特征在于电子迁移率随着导电电子数量的增加而增大。作为用于形成该透明膜的衬底, 可以使用玻璃衬底、塑料衬底和塑料膜。

[0064] 当用透明氧化物膜作为晶体管的沟道层时, 优选采用从 Al_2O_3 、 Y_2O_3 和 HfO_2 组成的组中选择的一种化合物或者包含从 Al_2O_3 、 Y_2O_3 和 HfO_2 组成的组中选择的至少两种化合物的混晶化合物作为栅极绝缘体。

[0065] 优选该膜 (透明氧化物膜) 在含有氧的气氛中在光照条件下形成, 而不添加杂质离子来特意增强电阻。

[0066] < 膜成分 >

[0067] 在具有由 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m 是小于 6 的自然数) 表示的晶体状态的成分的透明无定形氧化物薄膜中, 如果 m 值小于 6, 则可以稳定地保持无定形状态直到高达 800°C 或更高的温度。但是, 随着 m 值增加, 换句话说 ZnO 与 InGaO_3 之比增加 (即膜的成分更接近于 ZnO), 膜变得很容易结晶。

[0068] 因此, 优选当用无定形膜作为无定形 TFT 的沟道层时, m 值小于 6。但是, 发现当在光照条件下形成膜时, 即使 m 值很小也可以形成微晶体。

[0069] 可以用具有 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ 成分的多晶烧结体作为靶, 通过气相膜形成方法来形成该膜。在气相膜形成方法中, 溅射方法和脉冲激光沉积方法是合适的。此外, 从大规模生产的观点来看溅射方法更为优选。

[0070] 但是, 这种无定形膜在一般条件下形成, 主要出现氧缺位。因此, 电子载流子浓度还没有减小到小于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, 换句话说, 就电导率而言是 $10\text{S}/\text{cm}$ 或更低。在使用这种传统薄膜时, 不能形成常断的晶体管。但是, 当通过脉冲激光沉积方法使用图 7 所示装置在具有超过 3.2Pa 的高氧分压的气氛中形成具有 In-Ga-Zn-O 成分和由 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m 是小于 6 的自然数) 表示的晶体状态成分的透明无定形氧化物膜时, 电子载流子浓度可以降低至小于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 。在这种情况下, 衬底不被特意加热, 并因此大致维持在室温下。当采用塑料膜作为衬底时, 该塑料膜的温度优选维持在低于 100°C 。

[0071] 按照本实施例,无定形氧化物包括 In-Ga-Zn-O 并通过脉冲激光沉积方法在光照下形成。更具体的说,本发明针对包含由 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m 是小于 6 的自然数) 的晶体状态成分表示的微晶体的透明无定形氧化物膜。可以利用这种薄膜来形成常断的晶体管。

[0072] 在这种薄膜中,可以获得超过 $1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 的电子迁移率和超过 1×10^3 的大开 / 关比。

[0073] 此外,本发明针对包括 In-Ga-Zn-O 并通过溅射方法利用氩气在光照下形成的无定形氧化物。更具体地说,本发明针对包含由晶体状态成分 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m 是小于 6 的自然数) 表示的微晶体的透明无定形氧化物薄膜。这种膜可以利用图 8 所示装置在具有超过 $1\times 10^{-2}\text{Pa}$ 的高氧分压的气氛中通过溅射方法获得。在这种情况下,衬底的温度没有特意升高,由此大致维持在室温下。当使用塑料膜作为衬底时,衬底温度优选维持在低于 100°C 。电子载流子的数量可以通过进一步增加氧分压来减少。

[0074] 更具体地说,本发明针对在光照下通过溅射沉积方法制备的包括 In-Ga-Zn-O 的无定形氧化物。按照本发明,可以利用包含由 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m 是小于 6 的自然数) 的晶体状态成分表示的微晶体的透明无定形氧化物薄膜形成具有超过 1×10^3 的开 / 关比的常断晶体管。

[0075] 在通过脉冲激光沉积方法和溅射方法在光照下制备的薄膜中,电子迁移率随着导电电子数量的增加而增大。

[0076] 在这种情况下,如果用多晶体 $\text{InGaO}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O})_m$ (m 是小于 6 的自然数, $0 < x \leq 1$) 作为靶,即使在低于 1Pa 的氧分压下也可以获得具有 $\text{InGaO}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O})_m$ 成分的高电阻无定形膜。

[0077] 如上所述,通过控制氧分压可以克服氧缺位。结果是在不添加预定杂质离子的情况下降低电子载流子浓度。按照本发明的无定形氧化物可以通过在光照下按照图 1 至图 5 任一个所示形成薄膜来获得。当使用按照图 7 和图 8 的装置时,可以在例如下述预定范围的氧分压下形成膜。在包含微晶体的无定形状态下,微晶体的晶界界面被无定形结构覆盖(包围)。因此,能够俘获移动电子和空穴的晶界界面实际上不存在,这与如氧化锌的多晶体状态不同。结果是可以获得具有高电子迁移率的无定形薄膜。此外,导电电子的数量可以在不添加预定杂质离子的情况下减少。由于电子没有被杂质离子散射,所以可以维持高电子迁移率。按照本发明的微晶体不限于具有由 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m 是小于 6 的自然数) 表示的成分的微晶体。

[0078] 在采用上述透明膜的薄膜晶体管中,栅极绝缘体优选由包含从 Al_2O_3 、 Y_2O_3 和 HfO_2 组成的组中选择的至少两种化合物的混晶化合物形成。当在栅极绝缘薄膜和沟道层薄膜之间的界面中存在缺陷(不足)时,电子迁移率减小,并且发生作为晶体管特性的滞后现象。此外,如果栅极绝缘体的类型不同,则泄漏电流变化很大。因此,需要选择合适的栅极绝缘体来作为沟道层。如果采用 Al_2O_3 膜(作为栅极绝缘体),则可以减少泄漏电流。如果使用 Y_2O_3 膜,则可以减小滞后现象。如果使用具有高介电常数的 HfO_2 膜,则可以增加电子迁移率。此外,如果使用这些化合物的混晶(作为栅极绝缘体),则可以形成泄漏电流和滞后现象很小但电子迁移率很大的 TFT。由于栅极绝缘体形成过程和沟道层形成过程可以在室温下执行,因此不仅可以形成交错结构的 TFT,还可以形成反交错结构的 TFT。

[0079] TFT 是具有三个端子即栅极端子、源极端子和漏极端子的器件。在 TFT 中,用形成

在诸如陶瓷、玻璃或塑料衬底的绝缘衬底上的半导体薄膜作为通过其迁移电子和空穴的沟道层。通过对栅极端子施加电压来控制流过沟道层的电流，由此切换源极端子和漏极端子之间的电流。由于 TFT 具有这样的切换功能，因此 TFT 是有源器件。注意包含在无定形氧化物中的微晶体可以通过上述光照射（具体地说通过卤素灯或 UV 光进行的光照射）形成，也可以通过除光照之外的其它方法来形成。

[0080] < 第二实施例：无定形氧化物的成分分布 >

[0081] 按照该实施例，无定形氧化物的特征在于在膜厚度方向上变化的成分。

[0082] 短语“在膜厚度方向上变化的成分”意思是包含在氧化物中的氧量在膜厚度方向上变化，构成氧化物的元素在中间改变（也就是成分变化），以及构成氧化物的元素的含量变化。

[0083] 因此，当用无定形氧化物作为场效应晶体管的有源层（也称为沟道层）时，例如下面的构造是优选的。在具有包含在界面上相互接触的无定形氧化物和栅极绝缘体的有源层的晶体管中，无定形氧化物层构成为使得靠近界面处的氧浓度高于远离界面的区域中的氧浓度。在这种情况下，由于靠近界面的无定形氧化物层的电阻很高，因此所谓的晶体管沟道形成在远离界面的无定形氧化物层内。这种结构在界面是粗糙表面时很有利，因为可以减小电流泄漏。

[0084] 也就是说，在使用上述无定形氧化物作为晶体管的有源层的情况下，优选将有源层设计为包括第一区域和比第一区域更靠近栅极绝缘体的第二区域，第二区域中的氧浓度大于在第一区域中的氧浓度。顺便提一句，这两个区域不必在其边界上可区分，但是可以逐渐地或逐步地改变其各自的成分。

[0085] 尤其是，无定形氧化物的电子载流子浓度优选低于 $10^{18}/\text{cm}^3$ 。

[0086] 形成在衬底上的膜的方向表示不是在衬底平面中的方向上的任意方向，例如垂直于衬底平面中的方向的方向。此外，在具有由包含从 In 和 Zn 中选择的至少一种元素的无定形氧化物形成的有源层和在界面处与该有源层接触的栅极绝缘体的晶体管中，包含在无定形氧化物层（有源层）靠近界面的区域中的 In 或 Zn 的浓度高于在远离界面的区域中的浓度。在这种情况下，可以提高电子场效应迁移率。

[0087] 也就是说，在使用上述无定形氧化物作为晶体管的有源层的情况下，优选将有源层设计为包括第一区域和比第一区域更靠近栅极绝缘体的第二区域，第二区域中的 In 或 Zn 浓度大于在第一区域中的氧浓度。根据第二发明，氧化物膜包括 In-Ga-Zn-O，其成分在膜厚度方向上变化，而且其特征不在于晶体状态部分的成分由 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ （m 是小于 6 的自然数）表示而且电子载流子浓度低于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 。

[0088] 可替换地，按照第二发明的氧化物膜是包括 In-Ga-Zn-Mg-O 的透明无定形氧化物膜，而且该氧化物膜的特征在于该成分在膜厚度方向上变化，而且晶体状态部分的成分由 $\text{InGaO}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O})_m$ （m 是小于 6 的自然数， $0 < x \leq 1$ ）表示，电子载流子浓度低于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 。注意，这些膜具有超过 $1\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 的电子迁移率也是优选的。

[0089] 当用上述膜作为沟道层时，可以获得具有如下晶体管特征的柔性 TFT：当 TFT 断开（常断）时栅电流低于 0.1 微安，开 / 关比超过 1×10^4 ，而且可以被可见光透过。

[0090] 注意，这种透明膜的特征在于电子迁移率随着导电电子数量的增加而增大。作为用于形成透明膜的衬底，可以使用玻璃衬底、塑料衬底和塑料膜。

[0091] 当用透明的氧化物膜作为晶体管的沟道层时,优选采用从 Al_2O_3 、 Y_2O_3 和 HfO_2 组成的组中选择的一种化合物或者包含从 Al_2O_3 、 Y_2O_3 和 HfO_2 组成的组中选择的至少两种化合物的混晶化合物作为栅极绝缘体。

[0092] 优选该膜(透明氧化物膜)在含有氧的气氛中形成,而不添加杂质离子来特意增强电阻。

[0093] 本发明人发现了半绝缘无定形氧化物薄膜的特殊特征。也就是说,电子迁移率随着导电电子数量的增加而增大。他们利用该膜形成 TFT,并发现晶体管的特征如开/关比、夹断状态下的饱和电流以及开关速度都进一步增大。

[0094] 在利用透明半绝缘无定形氧化物薄膜作为沟道层而形成的膜晶体管中,当电子迁移率大于 $1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、优选大于 $5\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$,而且电子载流子浓度低于 $1\times 10^{18}/\text{cm}^3$ 、优选低于 $1\times 10^{16}/\text{cm}^3$ 时,在断开时间内(没有施加栅电压)漏极和源极端子之间的电流可以减小到小于 10 微安,优选小于 0.1 微安。此外,在这种情况下(利用上述薄膜)下,当电子迁移率大于 $1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、优选大于 $5\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 时,夹断之后的饱和电流可以增加超过 10 微安。简而言之,开/关比可以增加大于 1×10^4 。

[0095] 在 TFT 中,在夹断状态下向栅极端子施加高电压,结果是在沟道中存在高浓度的电子。因此,根据本发明,饱和电流可以增加对应于电子迁移率增加的程度。结果是晶体管的几乎所有特征如开/关比、饱和电流和开关速率都增大并且得到了改善。注意,在一般的化合物中,当电子数量增加时,电子之间发生碰撞,结果是电子迁移率降低。

[0096] 按照本发明的无定形氧化物可以在栅极绝缘体和栅极端子按照这种顺序依次形成在半导体沟道层上的交错(顶部栅极)结构 TFT 和栅极绝缘体和半导体沟道层按照这种顺序依次形成在栅极端子上的反交错(底部栅极)结构 TFT 中使用。

[0097] <膜成分>

[0098] 在晶体部分具有由 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m 是小于 6 的自然数)表示的成分的透明无定形氧化物薄膜中,如果 m 值小于 6,则无定形状态可以稳定地保持在高达 800°C 或更高的温度。但是,随着 m 值增加,换句话说, ZnO 与 InGaO_3 之比增加(也就是说膜的成分更接近于 ZnO),膜变得更容易结晶。

[0099] 为此,优选当用无定形膜作为无定形 TFT 的沟道层时, m 值小于 6。

[0100] 采用上述透明膜的薄膜晶体管优选使用由包含从 Al_2O_3 、 Y_2O_3 和 HfO_2 组成的组中选择的一种化合物的混晶化合物或包含从 Al_2O_3 、 Y_2O_3 和 HfO_2 组成的组中选择的至少两种化合物的混晶化合物形成的栅极绝缘体。当在栅极绝缘薄膜和沟道层薄膜之间的界面中存在缺陷(不足)时,电子迁移率减小,并且发生作为晶体管特征的滞后现象。此外,如果栅极绝缘体的类型不同,则泄漏电流变化很大。为此,需要选择合适的栅极绝缘体来作为沟道层。如果采用 Al_2O_3 膜(作为栅极绝缘体),则可以减少泄漏电流。如果使用 Y_2O_3 膜,则可以减小滞后现象。如果使用具有高介电常数的 HfO_2 膜,则可以增加电子迁移率。此外,如果使用这些化合物的混晶(作为栅极绝缘体),则可以形成泄漏电流和滞后现象很小但电子迁移率很大的 TFT。由于栅极绝缘体形成过程和沟道层形成过程可以在室温下执行,因此不仅可以形成交错结构的 TFT,还可以形成反交错结构的 TFT。

[0101] TFT 是具有三个端子即栅极端子、源极端子和漏极端子的器件。在 TFT 中,用形成在诸如陶瓷、玻璃或塑料衬底的绝缘衬底上的半导体薄膜作为迁移电子和空穴的沟道层。

通过对栅极端子施加电压来控制流过沟道层的电流,由此切换源极端子和漏极端子之间的电流。由于该 TFT 具有这样的切换功能,因此该 TFT 是有源器件。

[0102] 如上所述,第二发明针对在透明膜的膜厚度方向上的成分的改进,其中当用该透明膜形成 FET 时,该透明膜用作场效应晶体管(FET)的有源层。

[0103] 为了更为具体地说明,在使用脉冲激光沉积方法时,通过在膜厚度方向上改变氧分压,改变脉冲激光的振荡功率或振荡频率,或者改变靶和衬底之间在膜厚度方向上的距离,来改变膜厚度方向上的成分。另一方面,在使用溅射沉积方法时,通过另外溅射靶如 In_2O_3 或 ZnO 来改变膜厚度方向上的成分。例如,在氧环境下形成膜时,包含在该膜中的氧的量随着靶和衬底之间的距离增加而增大。此外,在膜形成期间增加 ZnO 靶时,在增加 Zn 靶之后形成的膜中 Zn 的含量增加。

[0104] <第三实施例:包含添加剂的无定形氧化物>

[0105] 按照本实施例的无定形氧化物的特征在于该无定形氧化物包含从 Li 、 Na 、 Mn 、 Ni 、 Pd 、 Cu 、 Cd 、 C 、 N 、 P 、 Ti 、 Zr 、 V 、 Ru 、 Ge 、 Sn 和 F 的组中选择的至少一种或多种元素作为添加剂。将添加剂引入无定形氧化物中是通过将该添加剂引入要用于膜形成装置的气体、引入该膜形成装置或者引入该装置中使用的靶材料中来实现的。当然,在由不含添加剂的无定形氧化物形成膜之后,可以按照后面在示例中描述的那样将该添加剂引入膜中。

[0106] 无定形氧化物的电子载流子浓度优选低于 $10^{18}/\text{cm}^3$ 。

[0107] 按照本发明的无定形氧化物可以包括含有 In-Ga-Zn-O 而且其晶体状态的成分由 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m 是小于 6 的自然数) 表示的透明无定形氧化物,也可以包括含有 In-Ga-Zn-Mg-O 而且其晶体状态的成分由 $\text{InGaO}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O})_m$ (m 是小于 6 的自然数, $0 < x \leq 1$) 表示的氧化物。对这些氧化物,还可以引入从 Li 、 Na 、 Mn 、 Ni 、 Pd 、 Cu 、 Cd 、 C 、 N 、 P 组成的组中选择的至少一种或多种元素作为添加剂。

[0108] 按照这种方式,可以降低电子载流子浓度。即使电子载流子浓度明显降低,也可以防止电子载流子迁移率减小,从而使得对电子载流子浓度的控制变得容易。结果是如果用透明的无定形氧化物膜作为 TFT 的沟道层,则产生的 TFT 板具有均匀的特性,即使该板的面积很大。

[0109] 当用 Li 、 Na 、 Mn 、 Ni 、 Pd 、 Cu 、 Cd 、 C 、 N 、 P 作为杂质(添加剂)时,这些杂质可以替代 In 、 Ga 、 Zn 、 O 中的任一种并用作受主,而且可以降低电子载流子密度,尽管该机制的细节未知。在一般的氧化物半导体中,由于氧浓度无法精确控制,因此会产生大量的氧缺欠。此外,在晶界中由于多晶体状态而产生缺欠的情况下,即使引入杂质大多也无法很好地控制电子载流子密度。在这个方面,按照本发明的透明无定形氧化物膜具有很少的氧缺欠,而且由于无定形状态而没有晶界。因此,考虑将杂质有效地作为受主工作。在通过增加氧分压来形成薄膜以降低电子载流子密度时,原子键的骨架变化,增加了传导带的尾态。如果电子被该尾态捕获,骨架载流子迁移率可以充分降低。但是,添加 Li 、 Na 、 Mn 、 Ni 、 Pd 、 Cu 、 Cd 、 C 、 N 、 P 使得可以控制载流子密度,同时将氧分压维持在合适的范围内。因此,可以想到电子载流子迁移率受到更少的影响。由此,当本发明与只通过控制氧分压控制电子载流子浓度和电子载流子迁移率的情况相比时,即使使用大型衬底也可以很容易地增加氧化物膜的平面内特征均匀性。

[0110] 添加剂可以如下所述从 Ti 、 Zr 、 V 、 Ru 、 Ge 、 Sn 和 F 的组中选择。

[0111] 注意,获得期望效果(在无定形膜中)所需要的杂质浓度大约是 0.1 至 3 原子百分比,这高于在由 Si 等形成的晶体膜中的杂质浓度。这是因为在无定形状态下杂质原子进入用于控制价电子的有效位置的概率低于在晶体状态下的概率。更为一般地,通过杂质引入方法将期望的杂质引入靶。在杂质是例如 C、N、P 的情况下,可以通过将诸如 CH_4 、NO 和 PH_3 的气体和氧一起引入气氛中来引入该杂质。当引入金属元素作为杂质时,在形成透明无定形氧化物膜之后,将该膜与包含该金属元素离子的溶液或糊剂接触。此外,当采用具有高耐热性的衬底如玻璃时,这些金属元素事先包含在该衬底中,然后在膜形成期间或之后加热该衬底,由此将该金属元素扩散到透明无定形氧化物膜中。作为 Na 源,例如可以使用苏打玻璃,因为其含有 10 到 20 原子百分比的钠。

[0112] 图 5 示出 TFT 器件的典型结构。在 TFT 器件中,可以有效降低电子载流子密度的部分是夹在漏电极 5 和源电极 6 之间的沟道层 2 的部分。相反,有利的是沟道层 2 与漏电极 5 和源电极 6 接触的部分具有高电子载流子密度。这是因为该部分可以保持与电子的良好接触。换句话说,该部分的杂质浓度优选很低。这种构造可以通过在形成漏电极 5 和源电极 6 之后并在形成栅极绝缘膜 3 之前使沟道层 2 与包含杂质的溶液接触来实现。通过这种方式,可以用漏电极 5 和源电极 6 作为掩膜来扩散该杂质。

[0113] 在图 5 中,沟道层 2 的尤其是与衬底接触的部分不容易在栅电极 4 针对电子载流子密度的控制之下。因此,如果将该部分的电子载流子密度事先抑制得很低以增加开/关比是很有用的。然后,尤其是增加面向衬底的界面上的杂质的浓度是很有效的。这种结构可以通过按照开始以过量的浓度供应该气体然后逐渐减小浓度的方式控制将要引入气氛中的诸如 CH_4 、NO 和 PH_3 的气体的浓度来获得。可替换地,在衬底中事先包含诸如 Na 的杂质的情况下,这种结构可以通过在合适的温度下加热该衬底以扩散 Na 来获得。

[0114] 作为添加剂,可以将 Ti、Zr、V、Ru、Ge、Sn 和 F 的组中选择的至少一种或多种元素引入无定形氧化物中。在这种情况下,预计电子迁移率可以增加至 $1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 或更大,进一步达到 $5\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 或更大,同时保持电子载流子浓度低于 $1\times 10^{18}/\text{cm}^3$ 。即使电子场效应迁移率增加,电子载流子浓度却几乎不相应增加。因此,当用该透明无定形氧化物膜作为沟道层时,可以获得具有高开/关比和夹断期间的大饱和电流以及高开关速度的 TFT。此外,与只通过调整氧分压来控制电子载流子浓度和电子载流子迁移率的情况相比,即使使用大型衬底也很容易提高氧化物膜特征的平面内均匀性。

[0115] 尽管该机制的细节未知,但是在通过增加氧分压来形成氧化物时,在导带下的部分的尾态密度也会增加,从而迁移率可以降低。但是,可以想到诸如 Ti、Zr、V、Ru、Ge、Sn 和 F 的杂质作用于原子键的骨架,由此减少了尾态,从而导致电子载流子迁移率提高同时电子载流子密度保持不变。

[0116] 优选以大约 0.1 至 3 原子百分比或 0.01 至 1 原子百分比范围内的浓度使用上述这些杂质。术语“原子百分比”是指在氧化物中含有的组成元素的原子数量的比例。注意,如果难以测量氧的含量,则上述范围可以通过除氧之外的其它组成元素的原子数量的比例来定义。更为一般地,通过用于引入杂质的方法将期望的杂质引入靶中。在杂质是 F 的情况下,可以通过将诸如 SF_6 、 SiF_4 或 ClF_3 的气体和氧一起引入气氛中来将杂质 F 引入膜中。当引入金属元素作为杂质时,在形成透明无定形氧化物膜之后,将该膜与含有该金属元素离子的溶液或糊剂接触。

[0117] 图 5 示出 TFT 器件的典型结构。在 TFT 器件中,需要特别高的电子迁移率的部分是沟道层 2 的与栅极绝缘体 3 接触的部分。然后,尤其是在与栅极绝缘体膜 3 接触的界面中增加本发明的杂质浓度是有效的。这种结构可以通过在沟道层形成期间将诸如 SF_6 、 SiF_4 或 CLF_3 的气体引入气氛中同时增加该气体的浓度(从较低的水平开始)来获得。

[0118] 在本发明中,很重要的是原子键结构可以通过控制氧的量(氧缺位量)来合适地形成。

[0119] 在上面的描述中,通过在包含预定量的氧的气氛中形成膜来控制透明氧化物膜中的氧的量。还优选在形成氧化物膜之后,在含有氧的气氛中对该氧化物膜进行处理,由此控制(降低或增加)氧缺位量。

[0120] 为了有效控制氧缺位量,在含有氧的气氛中在从 0 到 300°C (两个端点都包括)、优选从 25 到 250°C (两个端点都包括)、更为优选的是从 100 到 200°C (两个端点都包括)的温度下处理膜。

[0121] 当然,不仅膜形成而且膜形成之后的膜处理都可以在含有氧的气氛中进行。此外,只要获得预定的电子载流子浓度(低于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$),就可以在不控制氧分压的情况下形成膜,此后可以在含有氧的气氛中处理该膜。

[0122] 在本发明中,最低电子载流子浓度根据所获得的氧化物膜的用途而改变,更具体地说,根据器件、电路和装置的类型而改变;但是,例如 $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 或更大是优选的。

[0123] 下面,详细描述可应用于实施例 1 至 3 的无定形氧化物。向无定形氧化物或其制备方法增加以下条件。在按照第一实施例的发明中,向制造条件增加光照。在按照第二实施例的发明中,采用在示例中描述的用于改变膜成分的手段。在按照第三实施例的发明中,除了膜形成条件之外,还采用用于添加杂质的气体和靶,或者在膜形成之后可以采用用于向下面所给出的无定形氧化物添加杂质的预定方法。

[0124] (无定形氧化物)

[0125] 下面说明本发明上述实施例 1 至实施例 3 中采用的有源层。

[0126] 本发明的无定形氧化物中的电子载流子浓度是在室温下测量的值。室温是在 0°C 到大约 40°C 范围内的温度,如 25°C 。本发明无定形氧化物中的电子载流子浓度不需要在从 0°C 到 40°C 的整个范围内都低于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 。例如,在 25°C 的温度下低于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 的电子载流子浓度是可以接受的。在更低的,不高于 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 或不高于 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 的电子载流子浓度下,可以高产量地制作常断的 TFT。

[0127] 在本说明书中,描述“低于 $10^{18}/\text{cm}^3$ ”意思是“优选低于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 而且更为优选的是低于 $1.0 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ”。

[0128] 可以通过测量霍尔效应来测量电子载流子浓度。

[0129] 本发明的无定形氧化物是一种展现出光环(halo)图案而且在 X 射线衍射频谱中没有特征衍射线的氧化物。

[0130] 在本发明的无定形氧化物中,电子载流子浓度的下限例如是 $1 \times 10^{12}/\text{cm}^3$,但不限于此,只要能用作 TFT 的沟道层就可以。

[0131] 因此,在本发明中,通过象在下面描述的示例中那样控制无定形氧化物的材料、成分比、制作条件等等,将电子载流子浓度调节到例如从 $1 \times 10^{12}/\text{cm}^3$ 到 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 的范围内,优选从 $1 \times 10^{13}/\text{cm}^3$ 到 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 的范围内,更为优选的是从 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 到 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$

的范围内。

[0132] 除 InZnGa 氧化物之外,可以从 In 氧化物、 $\text{In}_x\text{Zn}_{1-x}$ 氧化物 ($0.2 \leq x \leq 1$)、 $\text{In}_x\text{Sn}_{1-x}$ 氧化物 ($0.8 \leq x \leq 1$) 和 $\text{In}_x(\text{Zn}, \text{Sn})_{1-x}$ 氧化物 ($0.15 \leq x \leq 1$) 中合适地选择无定形氧化物。 $\text{In}_x(\text{Zn}, \text{Sn})_{1-x}$ 氧化物还可以由 $\text{In}_x(\text{Zn}_y\text{Sn}_{1-y})_{1-x}$ ($0 \leq y \leq 1$) 来表示。

[0133] 当 In 氧化物既不包含 Zn 又不包含 Sn 时,In 可以部分地被 Ga 代替: $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 氧化物 ($0 \leq x \leq 1$)。

[0134] 下面详细描述由本发明的发明人制备的电子载流子浓度为 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 的无定形氧化物。

[0135] 一组上述氧化物特征性地由晶体状态的由 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m 是小于 6 的自然数) 表示的 In-Ga-Zn-O 构成,并包含浓度低于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 的电子载流子。

[0136] 另一组上述氧化物特征性地由晶体状态的由 $\text{InGaO}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O})_m$ (m 是小于 6 的自然数, $0 < x \leq 1$) 表示的 In-Ga-Zn-Mg-O 构成,并且包含浓度低于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 的电子载流子。

[0137] 由这种氧化物构成的膜优选设计为展现出高于 $1\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 的电子迁移率。

[0138] 通过用上述膜作为沟道层, TFT 可以制备成常断而且在晶体管断开状态下栅电流小于 0.1 微安,开-关比高于 1×10^3 ,对可见光透明并且是柔性的。

[0139] 在上述膜中,电子迁移率随着导电电子的增加而增大。形成透明膜的衬底包括玻璃板、塑料板和塑料膜。

[0140] 在使用上述无定形氧化物膜作为沟道层时,至少一个由 Al_2O_3 、 Y_2O_3 或 HfO_2 或其混晶化合物构成的层可用作栅极绝缘体。

[0141] 在优选实施例中,该膜在含有氧气的气氛中形成,但没有特意向该无定形氧化物中添加杂质来增大电阻。

[0142] 本发明的发明人发现半绝缘氧化物的无定形薄膜具有其中的电子迁移率随着导电电子数量的增加而增大的特性,还发现利用该膜制备的 TFT 在诸如开-关比、夹断状态中的饱和电流以及切换率的晶体管特性方面得到了改善。由此,可以利用该无定形氧化物来制作常断类型的 TFT。

[0143] 通过用该无定形氧化物薄膜作为膜晶体管的沟道层,电子迁移率可以高于 $1\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$,优选高于 $5\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 。在载流子浓度低于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$,优选低于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 时,断开状态下(没有施加栅电压)漏极端子和源极端子之间的电流可以控制为低于 10 微安,优选低于 0.1 微安。此外,利用该薄膜,对于高于 $1\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 、优选高于 $5\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 的电子迁移率来说,夹断之后的饱和电流可以提高到 10 微安或更高,而且开-关比可以提高到高于 1×10^3 。

[0144] 在 TFT 的夹断状态中,向栅极端子施加高电压,电子以高密度存在于沟道中。因此,按照本发明,饱和电流可以对应于电子迁移率的增加而增大。由此,可以改善晶体管特性,如提高开-关比,增大饱和电流和增加切换率。相反,在常见的化合物中,因为电子之间的碰撞,电子的增加降低了电子迁移率。

[0145] 上述 TFT 的结构可以是交错(顶部栅极)结构,其中栅极绝缘体和栅极端子依次形成在半导体沟道层上;也可以是反交错(底部栅极)结构,其中栅极绝缘体和半导体沟道层依次形成在栅极端子上。

[0146] (膜形成的第一过程:PLD 过程)

[0147] 具有晶体状态的成分 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m 是小于 6 的自然数) 的无定形氧化物薄膜在 m 小于 6 时一直到 800°C 或更高的温度下都是稳定的, 而随着 m 的增加, 也就是随着 ZnO 与 InGaO_3 之比增加到接近 ZnO 的成分, 该氧化物趋向于结晶。因此, 为了用作无定形 TFT 的沟道层, 该氧化物的值 m 优选小于 6。

[0148] 优选通过气相膜形成过程利用具有 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ 成分的多晶烧结体作为靶来执行膜形成。在气相膜形成过程中, 溅射和脉冲激光汽相沉积是合适的。溅射尤其适用于大批量制作。

[0149] 但是, 在常见条件下形成无定形膜时, 可能发生氧缺位, 从而无法达到低于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 的电子载流子浓度和低于 $10\text{S}/\text{cm}$ 的电导率。利用这种膜, 无法构成常断的晶体管。

[0150] 本发明的发明人利用图 7 所示的装置通过脉冲激光汽相沉积制作了 In-Ga-Zn-O 膜。

[0151] 该膜形成是利用如图 7 所示的 PLD 膜形成装置来实施的。

[0152] 在图 7 中, 附图标记表示如下: 701 是 RP(旋转泵); 702 是 TMP(涡轮分子泵); 703 是预备腔; 704 是用于 RHEED 的电子枪; 705 是用于旋转和垂直移动衬底的衬底保持装置; 706 是激光引入窗口; 707 是衬底; 708 是靶; 709 是原子团源; 710 是气体入口; 711 是用于旋转和垂直移动靶的靶保持装置; 712 是旁路线; 713 是主线; 714 是 TMP(涡轮分子泵); 715 是 RP(旋转泵); 716 是钛吸气泵; 717 是遮挡板; 718 是 IG(离子压力计); 719 是 PG(皮拉尼压力计); 720 是 BG(baratron gage, 巴拉脱压力计); 721 是生长腔。

[0153] 采用 KrF 受激准分子激光通过脉冲激光汽相沉积在 SiO_2 的玻璃衬底 (Corning 公司: 1737) 上沉积 In-Ga-Zn-O 类型的无定形氧化物半导体薄膜。作为在沉积之前的预处理, 用丙酮、乙醇和超纯水以超声方式清洗衬底各 5 分钟以进行脱脂, 并在空气中在 100°C 下干燥。

[0154] 多晶体靶是 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 烧结体 (尺寸: 直径 20mm, 厚 5mm), 其通过将作为源材料的 In_2O_3 、 Ga_2O_3 和 ZnO (每个是 4N 试剂) 湿法混合 (溶剂: 乙醇), 锻烧该混合物 (1000°C , 2 小时), 干法压碎该混合物, 并烧结该混合物 (1550°C , 2 小时) 来制备。该靶具有 $90\text{S}/\text{cm}$ 的电导率。

[0155] 该膜形成通过将生长腔的最终真空度控制为 $2 \times 10^{-6}\text{Pa}$, 将生长期间的氧分压控制在 6.5Pa 来进行。生长腔 721 中的氧分压是 6.5Pa , 衬底温度是 25°C 。靶 708 和膜保持衬底 707 之间的距离是 30mm, 通过引入窗口 716 引入的功率在 $1.5\text{--}3\text{mJ}/\text{cm}^2$ /脉冲的范围内。脉冲宽度是 20nsec, 重复频率是 10Hz, 照射点的尺寸是 1×1 毫米见方。在上述条件下, 该膜以 $7\text{nm}/\text{min}$ 的速度形成。

[0156] 通过小角度 X 射线散射方法 (SAXS) (薄膜方法, 入射角: 0.5°) 来检查所产生的薄膜: 没有观察到清楚的衍射峰值。由此判断所获得的 In-Ga-Zn-O 类型薄膜是无定形的。从 X 射线的反射率及其图案分析中, 发现均方粗糙度 (Rrms) 大约是 0.5nm , 膜厚度大约是 120nm 。根据荧光 X 射线光谱仪分析 (XRF), 发现该膜的金属成分是 $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 0.98 : 1.02 : 4$ 。电导率小于大约 $1 \times 10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ 。电子载流子浓度估计不超过 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 。电子迁移率估计大约是 $5\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 。根据光吸收频谱分析, 估计所产生的无定形薄膜

的光带隙能量宽度大约是 3eV。

[0157] 上述结果表明所获得的 In-Ga-Zn-O 类型薄膜是一种透明的平薄膜,具有接近晶体 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 的成分的无定形相,具有更少的氧缺位,并具有更低的电导率。

[0158] 下面参照图 1 具体说明上述膜形成。图 1 示出在与上述例子相同的膜形成条件下,所形成的透明无定形氧化物薄膜中的电子载流子浓度相对于用于假设晶体状态的 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m 是小于 6 的自然数) 成分的膜的氧分压的依赖关系。

[0159] 通过在与上述例子相同的条件下,在氧分压大于 4.5Pa 的气氛中形成膜,电子载流子浓度可以降低到 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$,如图 1 所示。在该膜形成过程中,衬底保持在接近室温的温度下而没有特意加热。为了用柔性塑料膜作为衬底,衬底温度优选保持在低于 100℃ 的温度下。

[0160] 更高的氧分压使得能够降低电子载流子浓度。例如,如图 1 所示,在衬底温度为 25℃、氧分压为 5Pa 时形成的薄 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 膜具有 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 的更低的电子载流子浓度。

[0161] 在获得的薄膜中,电子迁移率高于 $1\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$,如图 2 所示。但是,在该例子中,通过脉冲激光汽相沉积在高于 6.5Pa 的氧分压下沉积的膜具有粗糙的表面,不适于作 TFT 的沟道层。

[0162] 因此,可以利用在上述例子中通过脉冲激光汽相沉积方法在高于 4.5Pa、优选高于 5Pa 但低于 6.5Pa 的氧分压下形成的晶体状态的由 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m 是小于 6 的自然数) 表示的透明薄无定形氧化物来构成常断类型的晶体管。

[0163] 上述获得的薄膜展示出高于 $1\text{cm}^2/\text{V}$ 的电子迁移率,而且开-关比可以高于 1×10^3 。

[0164] 如上所述,在通过 PLD 方法在该例子中示出的条件下形成 InGaZn 氧化物膜时,将氧分压控制在优选从 4.5Pa 到 6.5Pa 的范围内。

[0165] 为了达到 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 的电子载流子浓度,应当控制氧分压条件、膜形成装置的结构、膜形成材料的类型和成分。

[0166] 接着,通过用上述装置在 6.5Pa 的氧分压下形成无定形氧化物来制作如图 5 所示的顶部栅极类型 MISFET 元件。具体地说,在玻璃衬底 1 上,通过上述形成无定形薄 Ga-Ga-Zn-O 膜的方法形成 120nm 厚的半绝缘无定形 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 膜以用作沟道层 2。此外,在其上通过脉冲激光沉积在该腔中低于 1Pa 的氧分压下分别以 30nm 的厚度层叠具有更高电导率的 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 膜和金膜。然后,通过光刻和剥离方法形成漏极端子 5 和源极端子 6。最后,通过电子束汽相沉积方法形成用作栅极绝缘体 3 的 Y_2O_3 膜(厚度:90nm,相对介电常数:大约 15,漏电流密度:施加 0.5MV/cm 时是 $1 \times 10^{-3}\text{A}/\text{cm}^2$)。在该膜上形成金膜,并通过光刻和剥离形成栅极端子 4。

[0167] MISFET 元件特性的评估

[0168] 图 6 示出在室温下测量的 MISFET 元件的电流-电压特性。从漏电流 I_{DS} 随着漏电压 V_{DS} 的增加而增大的情况来看,该沟道应理解为 n 型半导体。这与无定形 In-Ga-Zn-O 型半导体是 n 型的事实相符。 I_{DS} 在 $V_{\text{DS}} = 6\text{V}$ 时饱和(夹断),这是半导体晶体管的典型性能。根据对增益特性的检查,发现在施加 $V_{\text{DS}} = 4\text{V}$ 的情况下栅电压 V_{GS} 的阈值大约是 -0.5V。在 $V_{\text{G}} = 10\text{V}$ 时导致 $I_{\text{DS}} = 1.0 \times 10^{-5}\text{A}$ 的电流。这对应于通过栅极偏压在 In-Ga-Zn-O 型无定形半导体薄膜中的载流子感生。

[0169] 该晶体管的开-关比高于 1×10^3 。根据输出特性,计算出场效应迁移率大约是

$7\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ 。根据相同的测量,可见光的照射不会改变所制作的元件的晶体管特性。

[0170] 按照本发明,可以制作这样的薄膜晶体管,其具有包含更低浓度电子载流子以实现更高电阻并展示出更高电子迁移率的沟道层。

[0171] 上述无定形氧化物具有电子迁移率随着电子载流子浓度的增加而增大的优异特性,并展示出简并导电性。在该示例中,薄膜形成在玻璃衬底上。但是塑料板或塑料膜可以用作衬底,因为膜形成可以在室温下进行。此外,在该示例中获得的无定形氧化物仅吸收很少的可见光,从而给出透明的柔性 TFT。

[0172] (膜形成的第二过程:溅射过程(SP过程))

[0173] 下面说明利用氩气作为环境气体通过高频 SP 过程的膜形成。

[0174] 利用图 8 所示的装置来实施 SP 过程。在图 8 中,附图标记表示如下:807 是用于形成膜的衬底;808 是靶;805 是具有冷却机构的衬底保持装置;814 是涡轮分子泵;815 是旋转泵;817 是遮挡板;818 是离子压力计;819 是皮拉尼压力计;821 是生长腔;830 是闸门阀。

[0175] 用于膜形成的衬底 807 是 SiO_2 玻璃衬底(Corning 公司:1737),该玻璃衬底已经用丙酮、乙醇和超纯水以超声方式分别清洗 5 分钟以进行脱脂,并在空气中在 100°C 下干燥。

[0176] 所述靶是具有 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 成分的多晶烧结体(尺寸:直径 20mm,厚 5mm),其通过将源材料 In_2O_3 、 Ga_2O_3 和 ZnO (每个是 4N 试剂)湿法混合(溶剂:乙醇),锻烧该混合物(1000°C ,2 小时),干法压碎该混合物,并烧结该混合物(1550°C ,2 小时)来制备。靶 808 具有 $90\text{S}/\text{cm}$ 的电导率,是半绝缘的。

[0177] 生长腔 821 的最终真空度控制为 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 。在生长期间,氧和氩气的总压力恒定地保持在 4 到 $0.1 \times 10^{-1}\text{Pa}$ 的范围内。氩与氧的分压比在从 1×10^{-3} 到 $2 \times 10^{-1}\text{Pa}$ 的氧分压范围内变化。

[0178] 衬底温度是室温。靶 808 和用于膜形成的衬底 807 之间的距离是 30mm。

[0179] 输入的电功率是 RF180W,膜形成速率是 $10\text{nm}/\text{min}$ 。

[0180] 通过小角度 X 射线散射方法(SAXS)(薄膜方法,入射角: 0.5°)来检查所产生的薄膜:没有观察到清楚的衍射峰值。由此判断所获得的 In-Ga-Zn-O 类型薄膜是无定形的。从 X 射线的反射率及其图案分析中,发现均方粗糙度(Rrms)大约是 0.5nm,膜厚度大约是 120nm。根据荧光 X 射线光谱仪分析(XRF),发现该膜的金属成分是 $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 0.98 : 1.02 : 4$ 。

[0181] 该膜在环境气体的不同氧分压下形成,并测量所产生的无定形氧化物膜的电导率。图 3 示出其结果。

[0182] 如图 3 所示,可以通过在氧分压高于 $3 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 的气氛中进行膜形成来将电导率降低至低于 $10\text{S}/\text{cm}$ 。电子载流子数目可以通过增加氧分压来减少。

[0183] 如图 3 所示,例如,在衬底温度为 25°C 、氧分压为 $1 \times 10^{-1}\text{Pa}$ 时形成的薄 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 膜具有 $1 \times 10^{-10}\text{S}/\text{cm}$ 的更低的电导率。此外,在氧分压为 $1 \times 10^{-1}\text{Pa}$ 时形成的薄 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 膜具有过高的电阻,从而具有不可测量的电导率。对于该膜,尽管不能测量电子迁移率,也可以通过从高电子载流子浓度的膜的值外推来估计出电子迁移率大约是 $1\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 。

[0184] 因此,可以通过利用通过溅射汽相沉积在含有分压高于 $3 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 、优选高于

5×10^{-1} Pa 的氧的氩气气氛中制作的、由晶体状态的由 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m 是小于 6 的自然数) 表示的 In-Ga-Zn-O 构成的透明无定形氧化物薄膜, 来获得开-关比高于 1×10^3 的常断晶体管。

[0185] 在使用该示例中采用的装置和材料时, 通过溅射进行的膜形成在从 3×10^{-2} Pa 到 5×10^{-1} Pa 的氧分压范围内进行。顺便提一句, 在通过脉冲激光汽相沉积或溅射制作的薄膜中, 电子迁移率随着导电电子数量的增加而增大。

[0186] 如上所述, 通过控制氧分压可以减少氧缺位, 由此可以减小电子载流子浓度。在无定形薄膜中, 因为在不同于多晶体状态的无定形状态中基本上不存在晶界, 所以电子迁移率可以很高。

[0187] 顺便提一句, 用 $200 \mu\text{m}$ 厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜替换玻璃衬底不会改变其上面形成的 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 无定形氧化物膜的特性。

[0188] 利用多晶体 $\text{InGaO}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O})_m$ 作为靶, 甚至在低于 1 Pa 的氧分压下, 也可以获得高电阻无定形膜 $\text{InGaO}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O})_m$ (m 是小于 6 的自然数, $0 < x \leq 1$)。例如, 利用 80 原子百分比的 Zn 被 Mg 代替的靶, 可以通过脉冲激光沉积在含有分压为 0.8 Pa 的氧的气氛中实现低于 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ (电阻: 大约是 $1 \times 10^{-2} \text{S}/\text{cm}$) 的电子载流子浓度。在这种膜中, 电子迁移率低于无 Mg 膜的电子迁移率, 但是减小的程度很小: 电子迁移率在室温下是 $5 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$, 比无定形硅的电子迁移率高大约一位。当在相同的条件下形成膜时, 增加 Mg 的含量将同时降低电导率和电子迁移率。因此 Mg 的含量优选在 20% 到 85% 内变化 ($0.2 < x < 0.85$)。

[0189] 在采用上述无定形氧化物膜的薄膜晶体管中, 栅极绝缘体优选包括含有 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 HfO_2 及其化合物中的两种或更多的混晶化合物。

[0190] 在栅极绝缘薄膜和沟道层薄膜之间的界面上存在缺陷降低了电子迁移率, 并导致晶体管特性的滞后现象。此外, 电流泄漏很大程度上取决于栅极绝缘体的类型。因此, 应当选择适合用于沟道层的栅极绝缘体。可以利用 Al_2O_3 膜来降低电流泄漏, 可以利用 Y_2O_3 膜来减小滞后现象, 可以利用具有高介电常数的 HfO_2 膜来增大电子迁移率。利用上述化合物的混晶, 可以形成产生更小电流泄漏、更低滞后现象并展现更高电子迁移率的 TFT。由于栅极绝缘体形成过程和沟道层形成过程可以在室温下进行, 因此可以按照交错结构或反交错结构来形成 TFT。

[0191] 由此形成的 TFT 是具有栅极端子、源极端子和漏极端子的三端子元件。该 TFT 通过在陶瓷、玻璃或塑料的绝缘衬底上形成半导体薄膜作为用于电子或空穴迁移的沟道层来形成, 并用作有源元件, 具有通过对栅极端子施加电压来控制流过沟道层的电流并切换源极端子和漏极端子之间的电流的功能。

[0192] 在本发明中, 重要的是通过控制氧缺位量来达到期望的电子载流子浓度。

[0193] 在上述描述中, 通过控制膜形成气氛中的氧浓度来控制无定形氧化物膜中的氧含量。另外, 作为优选实施例, 通过在含有氧的气氛中对该氧化物膜进行后处理来控制 (减少或增加) 氧缺位量。

[0194] 为了有效控制氧缺位量, 含有氧的气氛的温度控制在从 0 到 300°C 、优选从 25 到 250°C 、更为优选的是从 100 到 200°C 的范围内。

[0195] 当然, 膜可以在含有氧的气氛中形成, 并在含有氧的气氛中进行后处理。另外, 只要可以获得期望的电子载流子浓度 (低于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$), 可以在不控制氧分压的情况下形

成膜,并在含有氧的气氛中进行后处理。

[0196] 在本发明中,电子载流子浓度的下限根据采用所制作的氧化物膜的元件、电路和器件的类型例如是 $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 。

[0197] (更宽的材料范围)

[0198] 在调查其它用于该系统的材料之后,发现由 Zn、In 和 Sn 元素的至少一种氧化物构成的无定形氧化物可用作低载流子浓度和高电子迁移率的无定形氧化物膜。发现该无定形氧化物膜具有导电电子数量的增加导致电子迁移率增大的特殊特性。利用该膜可以制作晶体管特性如开-关比、夹断状态的饱和电流和切换率非常优异的常断类型 TFT。

[0199] 在本发明中,具有以下 (a) 至 (h) 任一种特性的氧化物都是有用的:

[0200] (a) 电子载流子浓度低于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 的无定形氧化物;

[0201] (b) 电子迁移率随着电子载流子浓度的增加而增大的无定形氧化物;

[0202] (室温表示从大约 0°C 到大约 40°C 的温度。术语“无定形化合物”表示一种在 X 射线衍射频谱中只展示出光环图案而没有展示出特征衍射图案的化合物。电子迁移率表示通过霍耳效应测量的电子迁移率。)

[0203] (c) 在 (a) 或 (b) 中提到的、电子迁移率在室温下高于 $0.1\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 的无定形氧化物;

[0204] (d) 在 (b) 至 (c) 中任何一项中提到的、展示出简并导电性的无定形氧化物;

[0205] (术语“简并导电性”表示这样一种状态,其中电阻的温度依赖关系中的热激活能量不高于 30meV 。)

[0206] (e) 在 (a) 至 (d) 中任何一项所述的、包含 Zn、In 和 Sn 中至少一种元素作为构成元素的无定形氧化物;

[0207] (f) 由 (e) 提到的无定形氧化物和以下元素中的另外至少一种构成的无定形氧化物膜:

[0208] 原子序号低于 Zn 的第 2 族元素 M2 (Mg 和 Ca),

[0209] 原子序号低于 In 的第 3 族元素 M3 (B、Al、Ga 和 Y),

[0210] 原子序号低于 Sn 的第 4 族元素 M4 (Si、Ge 和 Zr),

[0211] 第 5 族元素 M5 (V、Nb 和 Ta) 以及 Lu 和 W 以降低电子载流子浓度;

[0212] (g) 在 (a) 至 (f) 中任何一项所提到的无定形氧化物膜,由具有晶体状态的 $\text{In}_{1-x}\text{M}_3\text{O}_3(\text{Zn}_{1-y}\text{M}_2\text{O})_m$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$; m 是 0 或小于 6 的自然数) 成分的单一化合物构成,或 m 不同的上述化合物的混合物构成,例如, M3 是 Ga, M2 是 Mg;

[0213] (h) 在 (a) 至 (g) 中任何一项所提到的、形成在塑料衬底或塑料膜上的无定形氧化物膜。

[0214] 本发明还提供采用上述无定形氧化物或无定形氧化物膜作为沟道层的场效应晶体管。

[0215] 制备这样的场效应晶体管,其采用电子载流子浓度低于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 但高于 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 的无定形氧化物膜作为沟道层,并具有源极端子、漏极端子、插入了栅极绝缘体的栅极端子。当在源极端子和漏极端子之间施加大约 5V 的电压而没有施加栅电压时,源极和漏极端子之间的电流大约是 1×10^{-7} 安培。

[0216] 氧化物晶体中的电子迁移率随着金属离子的 s 轨道的重叠增加而增大。在具有较

高原子序号的 Zn、In 或 Sn 的氧化物晶体中,电子迁移率在 0.1 到 $200\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 的范围内。

[0217] 在氧化物中,氧和金属离子通过离子键结合而没有化学键的取向,具有随机的结构。因此在无定形状态下的氧化物中,电子迁移率与晶体状态下的电子迁移率相当。

[0218] 另一方面,用较低原子序号的元素来代替 Zn、In 或 Sn 会降低电子迁移率。由此,本发明的无定形氧化物中的电子迁移率在大约 0.01 到 $20\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 的范围内。

[0219] 在具有由上述氧化物构成的沟道层的晶体管中,优选由 Al_2O_3 、 Y_2O_3 和 HfO_2 或包含其中两种或更多的混晶化合物来形成栅极绝缘体。

[0220] 在栅极绝缘薄膜和沟道层薄膜之间的界面上存在缺陷降低了电子迁移率,并导致晶体管特性的滞后现象。此外,电流泄漏很大程度上取决于栅极绝缘体的类型。因此,应当选择适合于沟道层的栅极绝缘体。可以利用 Al_2O_3 膜来降低电流泄漏,可以利用 Y_2O_3 膜来减小滞后现象,可以利用具有高介电常数的 HfO_2 膜来增大电子迁移率。利用上述化合物的混晶,可以形成产生更小电流泄漏、更低滞后现象并展现更高电子迁移率的 TFT。由于栅极绝缘体形成过程和沟道层形成过程可以在室温下进行,因此可以按照交错结构或反交错结构来形成 TFT。

[0221] In_2O_3 氧化物膜可以通过气相过程来形成,在大约 0.1Pa 的氧分压下向膜形成气氛增加湿度会使形成的膜无定形。

[0222] ZnO 和 SnO_2 分别无法容易地形成无定形膜状态。为了形成无定形状态的 ZnO 膜,添加 20 原子百分比的 In_2O_3 。为了形成无定形状态的 SnO_2 膜,添加 90 原子百分比的 In_2O_3 。在形成 Sn-In-O 类型的无定形膜时,在膜形成气氛中引入大约 0.1Pa 的分压的气态氮。

[0223] 可以向上述无定形膜添加能够形成络合氧化物的元素,该元素从原子序号低于 Zn 的第 2 族元素 M2 (Mg 和 Ca)、原子序号低于 In 的第 3 族元素 M3 (B、Al、Ga 和 Y)、原子序号低于 Sn 的第 4 族元素 M4 (Si、Ge 和 Zr)、第 5 族元素 M5 (V、Nb、Ta) 以及 Lu 和 W 中选择。上述元素的添加在室温下稳定了无定形膜,并加宽了用于形成无定形膜的成分范围。

[0224] 具体地说,添加倾向于形成共价键的 B、Si 或 Ge 有利于无定形相稳定。添加由离子半径极为不同的离子构成的络合氧化物有利于无定形相稳定。例如,在 In-Zn-O 系统中,为了形成在室温下稳定的膜,应当包含超过大约 20 原子百分比的 In。但是,添加含量等同于 In 的 Mg 使得能够在不低于约 15 原子百分比的 In 的成分范围内形成稳定的无定形膜。

[0225] 在气相膜形成中,通过控制膜形成气氛可以获得电子载流子浓度在 $1\times 10^{15}/\text{cm}^3$ 到 $1\times 10^{18}/\text{cm}^3$ 范围内的无定形氧化物膜。

[0226] 无定形氧化物膜可以通过汽相过程,如脉冲激光汽相沉积过程 (PLD 过程)、溅射过程 (SP 过程) 和电子束汽相沉积,来适当地形成。在汽相过程中,PLD 过程适于使材料合成控制变得容易,而 SP 过程适于大批量制作。但是,膜形成过程不限于此。

[0227] (通过 PLD 过程形成 In-Zn-Ga-O 类型的无定形氧化物膜)

[0228] In-Zn-Ga-O 类型的无定形氧化物通过采用 KrF 受激准分子激光的 PLD 过程沉积在玻璃衬底 (Corning 公司:1737) 上,其中用多晶烧结体作为具有 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})$ 或 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 成分的靶。

[0229] 采用上面已描述过的图 7 所示的装置,膜形成条件和前面针对该装置所描述的条件相同。

[0230] 衬底温度是 25°C 。

[0231] 通过小角度 X 射线散射方法 (SAXS) (薄膜方法, 入射角: 0.5°) 来检查所产生的两个薄膜: 没有观察到清楚的衍射峰值, 这表示用两种不同靶制作的 In-Ga-Zn-O 类型薄膜都是无定形的。

[0232] 从玻璃衬底的 In-Zn-Ga-O 类型无定形氧化物膜的 X 射线反射率及其图案分析中, 发现该薄膜的均方粗糙度 (Rrms) 大约是 0.5nm, 膜厚度大约是 120nm。根据荧光 X 射线光谱仪分析 (XRF), 发现用 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})$ 的多晶烧结体作为靶获得的膜包含成分比为 In : Ga : Zn = 1.1 : 1.1 : 0.9 的金属, 而用 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 的多晶烧结体作为靶获得的膜包含成分比为 In : Ga : Zn = 0.98 : 1.02 : 4 的金属。

[0233] 无定形氧化物膜在膜形成气氛的各种氧分压下用具有 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 成分的靶来形成。测量所形成的无定形氧化物膜的电子载流子浓度。图 1 示出其结果。通过在氧分压高于 4.2Pa 的气氛中形成膜, 可以将电子载流子浓度降低到低于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, 如图 1 所示。在该膜形成中, 衬底保持在接近室温的温度而无需特意加热。在氧分压低于 6.5Pa 时, 所获得的无定形氧化物膜的表面是平的。

[0234] 在氧分压为 5Pa 时, 在用 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 靶形成的无定形膜中, 电子载流子浓度为 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, 电导率是 $1 \times 10^{-2}\text{S}/\text{cm}$, 电子迁移率估计大约是 $5\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 。根据光吸收频谱分析, 估计所产生的无定形薄膜的光带隙能量宽度大约是 3eV。

[0235] 更高的氧分压进一步降低了电子载流子浓度。如图 1 所示, 在衬底温度为 25°C 、氧分压为 6Pa 时形成的 In-Zn-Ga-O 类型的无定形氧化物膜中, 电子载流子浓度降低到 $8 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ (电导率: 大约是 $8 \times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$)。膜中的电子迁移率估计是 $1\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 或更大。但是, 通过 PLD 过程, 在氧分压为 6.5Pa 或更高时, 沉积的膜具有粗糙的表面, 不适于用作 TFT 的沟道层。

[0236] In-Zn-Ga-O 类型的无定形氧化物膜在膜形成气氛的各种氧分压下用具有 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 成分的多晶烧结体构成的靶来形成。针对电子载流子浓度和电子迁移率之间的关系来检查所产生的膜。图 2 示出了该结果。对应于电子载流子浓度从 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 增加到 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, 电子迁移率也从 $3\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 增加到大约 $11\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 。在用多晶体烧结 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})$ 靶获得的无定形氧化物膜中也观察到相同的趋势。

[0237] 形成在代替玻璃衬底的 $200\mu\text{m}$ 厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜上的 In-Zn-Ga-O 类型无定形氧化物膜具有类似的特性。

[0238] (通过 PLD 过程来形成 In-Zn-Ga-Mg-O 类型的无定形氧化物膜)

[0239] 通过 PLD 过程用 $\text{InGaO}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O})_4$ ($0 < x \leq 1$) 靶在玻璃衬底上形成 $\text{InGaO}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O})_4$ ($0 < x \leq 1$) 膜。所采用的装置是如图 7 所示的装置。

[0240] SiO_2 玻璃衬底 (Corning 公司: 1737) 用作衬底。作为预处理, 用丙酮、乙醇和超纯水以超声方式分别清洗衬底 5 分钟以进行脱脂, 并在空气中在 100°C 下干燥。该靶是 $\text{InGaO}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O})_4$ ($x = 1-0$) 的烧结体 (尺寸: 直径 20mm, 厚 5mm)。

[0241] 该靶通过将源材料 In_2O_3 、 Ga_2O_3 和 ZnO (每个是 4N 试剂) 湿法混合 (溶剂: 乙醇), 锻烧该混合物 (1000°C , 2 小时), 干法压碎该混合物, 并烧结该混合物 (1550°C , 2 小时) 来制备。生长腔中的最终压力是 $2 \times 10^{-6}\text{Pa}$ 。生长期间的氧分压控制在 0.8Pa。衬底温度是室温 (25°C)。靶和用于形成膜的衬底之间的距离是 30mm。KrF 受激准分子激光以 $1.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ /脉冲的功率照射, 其脉冲宽度为 20nsec, 重复频率是 10Hz, 照射点的尺寸是 1×1 毫米

见方。膜形成速度是 7nm/min。在该膜形成气氛中的氧分压是 0.8Pa。衬底温度是 25℃。

[0242] 通过小角度 X 射线散射方法 (SAXS) (薄膜方法, 入射角: 0.5°) 来检查所产生的薄膜: 没有观察到清楚的衍射峰值。因此, 所获得的 In-Ga-Zn-Mg-O 类型薄膜是无定形的。所产生的膜具有平坦的表面。

[0243] 利用不同 x 值 (Mg 的含量不同) 的靶, 在氧分压为 0.8Pa 的膜形成气氛中形成 In-Zn-Ga-Mg-O 类型的无定形氧化物膜, 以调查导电性、电子载流子浓度和电子迁移率对 x 值的依赖性。

[0244] 图 4A、4B 和 4C 示出其结果。在 x 值高于 0.4 时, 在氧分压为 0.8Pa 的膜形成气氛下通过 PLD 过程形成的无定形氧化物膜中, 电子载流子浓度降低到小于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 。在 x 值高于 0.4 的无定形膜中, 电子迁移率高于 $1\text{cm}^2/\text{V}$ 。

[0245] 如图 4A、4B 和 4C 中所示, 可以在通过脉冲激光沉积过程用 80 原子百分比的 Zn 被 Mg 代替的靶而且在 0.8 的氧分压下制备的膜 (电阻: 大约是 $1 \times 10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}$) 中实现低于 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 的电子载流子浓度。在这种膜中, 与无 Mg 膜相比, 减小了电子迁移率, 但是减小的程度很小。该膜中的电子迁移率大约是 $5\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, 比无定形硅的电子迁移率高大约一位。在相同的膜形成条件下, 膜中的电导率和电子迁移率都随着 Mg 含量的增加而降低。因此, 膜中的 Mg 含量优选大于 20 原子百分比且低于 85 原子百分比 ($0.2 < x < 0.85$), 更为优选的是 $0.5 < x < 0.85$ 。

[0246] 形成在代替玻璃衬底的 200 μm 厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜上的 $\text{InGaO}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O})_4$ ($0 < x \leq 1$) 无定形膜具有类似的特性。

[0247] (通过 PLD 过程来形成 In_2O_3 无定形氧化物膜)

[0248] 通过采用 KrF 受激准分子激光的 PLD 过程用 In_2O_3 多晶烧结体构成的靶在 200 μm 厚的 PET 膜上形成 In_2O_3 膜。

[0249] 采用图 7 所示的装置。用于形成膜的衬底是 SiO_2 玻璃衬底 (Corning 公司: 1737)。

[0250] 作为在沉积之前的预处理, 用丙酮、乙醇和超纯水以超声方式清洗衬底各 5 分钟以进行脱脂, 并在空气中在 100℃ 下干燥。

[0251] 该靶是 In_2O_3 烧结体 (尺寸: 直径 20mm, 厚 5mm), 其通过锻烧源材料 In_2O_3 (4N 试剂) (1000℃, 2 小时), 干法压碎, 和烧结 (1550℃, 2 小时) 来制备。

[0252] 生长腔的最终真空度是 $2 \times 10^{-6}\text{Pa}$, 生长期间的氧分压是 5Pa, 衬底温度是 25℃。

[0253] 水蒸气分压是 0.1Pa, 通过施加 200W 由氧原子团产生组件来产生氧原子团。

[0254] 靶和膜保持衬底之间的距离是 40mm, KrF 受激准分子激光的功率在 $0.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ /脉冲, 脉冲宽度是 20nsec, 重复频率是 10Hz, 照射点的尺寸是 1×1 毫米见方。

[0255] 膜形成速率是 3nm/min。

[0256] 通过小角度 X 射线散射方法 (SAXS) (薄膜方法, 入射角: 0.5°) 来检查所产生的薄膜: 没有观察到清楚的衍射峰值, 这表示所获得的 In-O 类型氧化物膜是无定形的。膜厚度是 80nm。

[0257] 在所获得的 In-O 类型无定形氧化物膜中, 电子载流子浓度是 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 电子迁移率大约是 $7\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 。

[0258] (通过 PLD 过程形成 In-Sn-O 类型无定形氧化物膜)

[0259] 通过采用 KrF 受激准分子激光的 PLD 过程用 $(\text{In}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_{3.1}$ 多晶烧结体构成的靶

在 200 μm 厚的 PET 膜上形成 In-Sn-O 型氧化物膜。所采用的装置如图 7 所示。

[0260] 用于形成膜的衬底是 SiO_2 玻璃衬底 (Corning 公司 :1737)。

[0261] 作为在沉积之前的预处理,用丙酮、乙醇和超纯水以超声方式清洗衬底各 5 分钟以进行脱脂,并在空气中在 100°C 下干燥。

[0262] 该靶是 In_2O_3 - SnO_2 烧结体 (尺寸 :直径 20mm,厚 5mm),其通过湿法混合源材料 In_2O_3 - SnO_2 (4N 试剂) (溶剂 :乙醇),锻烧该混合物 (1000°C , 2 小时),干法压碎,和烧结 (1550°C , 2 小时) 该混合物来制备。

[0263] 衬底保持在室温下。氧分压是 5Pa。氮分压是 0.1Pa。通过施加 200W 由氧原子团产生组件来产生氧原子团。

[0264] 靶和膜保持衬底之间的距离是 30mm, KrF 受激准分子激光的功率在 $1.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ / 脉冲,脉冲宽度是 20nsec,重复频率是 10Hz,照射点的尺寸是 1×1 毫米见方。

[0265] 膜形成速率是 6nm/min。

[0266] 通过小角度 X 射线散射方法 (SAXS) (薄膜方法,入射角 : 0.5°) 来检查所产生的薄膜 :没有观察到清楚的衍射峰值,这表示所获得的 In-Sn-O 类型氧化物膜是无定形的。

[0267] 在所获得的 In-Sn-O 类型无定形氧化物膜中,电子载流子浓度是 $8\times 10^{17}/\text{cm}^3$,电子迁移率大约是 $5\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 。膜厚度是 100nm。

[0268] (通过 PLD 过程形成 In-Ga-O 型无定形氧化物膜)

[0269] 用于形成膜的衬底是 SiO_2 玻璃衬底 (Corning 公司 :1737)。

[0270] 作为在沉积之前的预处理,用丙酮、乙醇和超纯水以超声方式清洗衬底各 5 分钟以进行脱脂,并在空气中在 100°C 下干燥。

[0271] 该靶是 $(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}-(\text{Ga}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0-1$) 的烧结体 (尺寸 :直径 20mm,厚 5mm)。例如,在 $x = 0.1$ 时,该靶是 $(\text{In}_{0.9}\text{Ga}_{0.1})_2\text{O}_3$ 的多晶烧结体。

[0272] 该靶通过湿法混合源材料 In_2O_3 - Ga_2O_3 (4N 试剂) (溶剂 :乙醇),锻烧该混合物 (1000°C , 2 小时),干法压碎,和烧结 (1550°C , 2 小时) 该混合物来制备。

[0273] 生长腔的最终压力是 $2\times 10^{-6}\text{Pa}$ 。生长期间的氧分压是 1Pa。

[0274] 衬底保持在室温下。靶和膜保持衬底之间的距离是 30mm。KrF 受激准分子激光的功率在 $1.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ / 脉冲。脉冲宽度是 20nsec。重复频率是 10Hz。照射点的尺寸是 1×1 毫米见方。膜形成速率是 6nm/min。

[0275] 衬底温度是 25°C 。氧压力是 1Pa。通过小角度 X 射线散射方法 (SAXS) (薄膜方法,入射角 : 0.5°) 来检查所产生的薄膜 :没有观察到清楚的衍射峰值,这表示所获得的 In-Ga-O 类型氧化物膜是无定形的。膜厚度是 120nm。

[0276] 在所获得的 In-Ga-O 类型无定形氧化物膜中,电子载流子浓度是 $8\times 10^{16}/\text{cm}^3$,电子迁移率大约是 $1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 。

[0277] (制备具有 In-Zn-Ga-O 型无定形氧化物膜 (玻璃衬底) 的 TFT 元件)

[0278] 制备如图 5 所示的顶部栅极类型的 TFT 元件。

[0279] 首先,在玻璃衬底 1 上,通过上述 PLS 装置用具有 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 成分的多晶烧结体构成的靶在 5Pa 的氧分压下制备 In-Ga-Zn-O 型无定形氧化物膜。所形成的 In-Ga-Zn-O 膜为 120nm 厚,并用作沟道层 2。

[0280] 此外,在其上通过 PLD 方法在该腔中低于 1Pa 的氧分压下分别以 30nm 的厚度层叠

具有更高电导率的另一个 In-Ga-Zn-O 型无定形膜和金层。通过光刻和剥离方法从其中形成漏极端子 5 和源极端子 6。

[0281] 最后,通过电子束汽相沉积形成 Y_2O_3 膜作为栅极绝缘体 3 (厚度 :90nm, 相对介电常数 :大约 15, 漏电流密度 :施加 0.5MV/cm 时是 $1 \times 10^{-3} A/cm^2$)。此外,在该膜上形成金膜,并通过光刻和剥离从其中形成栅极端子 4。沟道长度是 50 μm , 沟道宽度是 200 μm 。

[0282] TFT 元件特性的评估

[0283] 图 6 示出 TFT 元件在室温下的电流 - 电压特性。漏电流 I_{DS} 随着漏电压 V_{DS} 的增加而增大,这表明该沟道是 n 型导电型。

[0284] 这与无定形 In-Ga-Zn-O 型半导体是 n 型的事实相符。 I_{DS} 在 $V_{DS} = 6V$ 时饱和 (夹断),这是半导体晶体管的典型性能。根据对增益特性的检查,发现在施加 $V_{DS} = 4V$ 的情况下栅电压 V_{GS} 的阈值大约是 -0.5V。在 $V_G = 10V$ 时导致 $I_{DS} = 1.0 \times 10^{-5} A$ 的电流。这对应于通过栅极偏压在作为绝缘体的 In-Ga-Zn-O 型无定形半导体薄膜中的载流子感生。

[0285] 该晶体管的开 - 关比高于 1×10^3 。根据输出特性,计算出在饱和区域中场效应迁移率大约是 $7 cm^2 (Vs)^{-1}$ 。根据相同的测量,可见光的照射不会改变所制作的元件的晶体管特性。

[0286] 电子载流子浓度低于 $1 \times 10^{18}/cm^3$ 的无定形氧化物可以用作 TFT 的沟道层。优选的是,电子载流子浓度小于 $1 \times 10^{17}/cm^3$ 。更为优选的是小于 $1 \times 10^{16}/cm^3$ 。

[0287] (制备具有 In-Zn-Ga-O 型无定形氧化物膜 (无定形衬底) 的 TFT 元件)

[0288] 制备如图 5 所示的顶部栅极类型的 TFT 元件。

[0289] 首先,在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜 1 上,通过上述 PLS 装置用具有 InGaO₃(ZnO) 成分的多晶烧结体构成的靶在氧分压为 5Pa 的气氛中制备 In-Ga-Zn-O 型无定形氧化物膜。所形成的膜为 120nm 厚,并用作沟道层 2。

[0290] 此外,在其上通过 PLD 方法在该腔中低于 1Pa 的氧分压下分别以 30nm 的厚度层叠具有更高电导率的另一个 In-Ga-Zn-O 型无定形膜和金层。通过光刻和剥离方法从其中形成漏极端子 5 和源极端子 6。

[0291] 最后,通过电子束汽相沉积方法形成栅极绝缘体 3。此外在该膜上形成金膜,并通过光刻和剥离从其中形成栅极端子 4。沟道长度是 50 μm , 沟道宽度是 200 μm 。分别利用以下三种栅极绝缘体的一种来制备上述结构的三种 TFT : Y_2O_3 (140nm 厚), Al_2O_3 (130 μm 厚), HfO_2 (140 μm 厚)。

[0292] TFT 元件特性的评估

[0293] 形成在 PET 膜上的 TFT 元件在室温下具有类似于图 6 所示的电流 - 电压特性。漏电流 I_{DS} 随着漏电压 V_{DS} 的增加而增大,这表明该沟道是 n 型导电型。这与无定形 In-Ga-Zn-O 型半导体是 n 型的事实相符。 I_{DS} 在 $V_{DS} = 6V$ 时饱和 (夹断),这是半导体晶体管的典型性能。在 $V_G = 0V$ 时导致 $I_{DS} = 1.0 \times 10^{-8} A$ 的电流,在 $V_G = 10V$ 时导致 $I_{DS} = 2.0 \times 10^{-5} A$ 的电流。这对应于通过栅极偏压在作为绝缘体的 In-Ga-Zn-O 型无定形半导体氧化物膜中的载流子感生。

[0294] 该晶体管的开 - 关比高于 1×10^3 。根据输出特性,计算出在饱和区域中场效应迁移率大约是 $7 cm^2 (Vs)^{-1}$ 。

[0295] 形成在 PET 膜上的元件以 30nm 的曲率半径弯曲,并在该状态下测量晶体管特性。

但是没有观察到晶体管特性的变化。可见光的照射不会改变该晶体管特性。

[0296] 采用 Al_2O_3 膜作为栅极绝缘体的 TFT 也具有类似于图 6 所示的晶体管特性。在 $V_G = 0\text{V}$ 时导致 $I_{DS} = 1.0 \times 10^{-8}\text{A}$ 的电流, 在 $V_G = 10\text{V}$ 时导致 $I_{DS} = 5.0 \times 10^{-6}\text{A}$ 的电流。该晶体管的开 - 关比高于 1×10^2 。根据输出特性, 计算出在饱和区域内的场效应迁移率大约是 $2\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ 。

[0297] 采用 HfO_2 膜作为栅极绝缘体的 TFT 也具有类似于图 6 所示的晶体管特性。在 $V_G = 0\text{V}$ 时导致 $I_{DS} = 1 \times 10^{-8}\text{A}$ 的电流, 在 $V_G = 10\text{V}$ 时导致 $I_{DS} = 1.0 \times 10^{-6}\text{A}$ 的电流。该晶体管的开 - 关比高于 1×10^2 。根据输出特性, 计算出在饱和区域内的场效应迁移率大约是 $10\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ 。

[0298] (通过 PLD 过程制备采用 In_2O_3 无定形氧化物膜的 TFT 元件)

[0299] 制备如图 5 所示的顶部栅极类型的 TFT 元件。

[0300] 首先, 在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜 1 上, 通过 PLD 方法形成厚度为 80nm 的 In_2O_3 型无定形氧化物膜作为沟道层 2。

[0301] 此外, 在其上通过 PLD 方法在该腔中的氧分压低于 1Pa、向氧原子团产生组件施加零伏的电压时分别以 30nm 的厚度层叠具有更高电导率的另一个 In_2O_3 无定形膜和金层。通过光刻和剥离方法从其中形成漏极端子 5 和源极端子 6。

[0302] 最后, 通过电子束汽相沉积方法形成 Y_2O_3 膜作为栅极绝缘体 3。此外在该膜上形成金膜, 并通过光刻和剥离从其中形成栅极端子 4。

[0303] TFT 元件特性的评估

[0304] 在室温下检查形成在 PET 膜上的 TFT 元件的电流 - 电压特性。漏电流 I_{DS} 随着漏电压 V_{DS} 的增加而增大, 这表明该沟道是 n 型导体。这与无定形 In-0 型无定形氧化物膜是 n 型导体的事实相符。 I_{DS} 在大约 $V_{DS} = 6\text{V}$ 时饱和 (夹断), 这是晶体管的典型性能。在 $V_G = 0\text{V}$ 时导致 $I_{DS} = 2 \times 10^{-8}\text{A}$ 的电流, 在 $V_G = 10\text{V}$ 时导致 $I_{DS} = 2.0 \times 10^{-6}\text{A}$ 的电流。这对应于通过栅极偏压在作为绝缘体的 In-0 型无定形氧化物膜中的电子载流子感生。

[0305] 该晶体管的开 - 关比高于 1×10^2 。根据输出特性, 计算出饱和区域中的场效应迁移率大约是 $1 \times 10\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ 。形成在玻璃衬底上的 TFT 元件具有相似的特性。

[0306] 形成在 PET 膜上的元件以 30nm 的曲率半径弯曲, 并在该状态下测量晶体管特性。但是没有观察到晶体管特性的变化。

[0307] (通过 PLD 过程制备采用 In-Sn-0 型无定形氧化物膜的 TFT 元件)

[0308] 制备如图 5 所示的顶部栅极类型的 TFT 元件。

[0309] 首先, 在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜 1 上, 通过 PLD 方法形成厚度为 100nm 的 In-Sn-0 型无定形氧化物膜作为沟道层 2。

[0310] 此外, 在其上通过 PLD 方法在该腔中的氧分压低于 1Pa、向氧原子团产生组件施加零伏的电压时分别以 30nm 的厚度层叠具有更高电导率的另一个 In-Sn-0 无定形膜和金层。通过光刻和剥离方法从其中形成漏极端子 5 和源极端子 6。

[0311] 最后, 通过电子束汽相沉积方法形成 Y_2O_3 膜作为栅极绝缘体 3。此外在该膜上形成金膜, 并通过光刻和剥离从其中形成栅极端子 4。

[0312] TFT 元件特性的评估

[0313] 在室温下检查形成在 PET 膜上的 TFT 元件的电流 - 电压特性。漏电流 I_{DS} 随着漏

电压 V_{DS} 的增加而增大,这表示该沟道是 n 型导体。这与无定形 In-Sn-O 型无定形氧化物膜是 n 型导体的事实相符。 I_{DS} 在大约 $V_{DS} = 6V$ 时饱和(夹断),这是晶体管的典型性能。在 $V_G = 0V$ 时导致 $I_{DS} = 5 \times 10^{-8}A$ 的电流,在 $V_G = 10V$ 时导致 $I_{DS} = 5.0 \times 10^{-5}A$ 的电流。这对应于通过栅极偏压在作为绝缘体的 In-Sn-O 型无定形氧化物膜中的电子载流子感生。

[0314] 该晶体管的开-关比高于 1×10^3 。根据输出特性,计算出饱和范围中的场效应迁移率大约是 $5cm^2(Vs)^{-1}$ 。形成在玻璃衬底上的 TFT 元件具有相似的特性。

[0315] 形成在 PET 膜上的元件以 30nm 的曲率半径弯曲,并在该状态下测量晶体管特性。没有因此导致晶体管特性的变化。

[0316] (通过 PLD 过程制备采用 In-Ga-O 型无定形氧化物膜的 TFT 元件)

[0317] 制备如图 5 所示的顶部栅极类型的 TFT 元件。

[0318] 首先,在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜 1 上,通过示例 6 所示的 PLD 方法形成厚度为 120nm 的 In-Ga-O 型无定形氧化物膜作为沟道层 2。

[0319] 此外,在其上通过 PLD 方法在该腔中的氧分压低于 1Pa、向氧原子团产生组件施加零伏的电压时分别以 30nm 的厚度层叠具有更高电导率的另一个 In-Ga-O 无定形膜和金层。通过光刻和剥离方法从其中形成漏极端子 5 和源极端子 6。

[0320] 最后,通过电子束汽相沉积方法形成 Y_2O_3 膜作为栅极绝缘体 3。此外在该膜上形成金膜,并通过光刻和剥离从其中形成栅极端子 4。

[0321] TFT 元件特性的评估

[0322] 在室温下检查形成在 PET 膜上的 TFT 元件的电流-电压特性。漏电流 I_{DS} 随着漏电压 V_{DS} 的增加而增大,这表明该沟道是 n 型导体。这与无定形 In-Ga-O 型无定形氧化物膜是 n 型导体的事实相符。 I_{DS} 在大约 $V_{DS} = 6V$ 时饱和(夹断),这是晶体管的典型性能。在 $V_G = 0V$ 时导致 $I_{DS} = 1 \times 10^{-8}A$ 的电流,在 $V_G = 10V$ 时导致 $I_{DS} = 1.0 \times 10^{-6}A$ 的电流。这对应于通过栅极偏压在作为绝缘体的 In-Ga-O 型无定形氧化物膜中的电子载流子感生。

[0323] 该晶体管的开-关比大约是 1×10^2 。根据输出特性,计算出饱和范围中的场效应迁移率大约是 $0.8cm^2(Vs)^{-1}$ 。形成在玻璃衬底上的 TFT 元件具有相似的特性。

[0324] 形成在 PET 膜上的元件以 30nm 的曲率半径弯曲,并在该状态下测量晶体管特性。没有因此导致晶体管特性的变化。

[0325] 电子载流子浓度低于 $1 \times 10^{18}/cm^3$ 的无定形氧化物可以用作 TFT 的沟道层。优选的是,电子载流子浓度不高于 $1 \times 10^{17}/cm^3$,更为优选的是不高于 $1 \times 10^{16}/cm^3$ 。

[0326] 下面说明本发明的示例。

[0327] <示例 1:制备包含微晶体的无定形 In-Ga-Zn-O 薄膜>

[0328] 利用图 7 所示的装置制备膜。用具有 $InGaO_3(ZnO)_4$ 成分的多晶烧结体作为靶来执行使用 KrF 受激准分子激光的脉冲激光沉积方法。在玻璃衬底(Corning 公司制造的 1737)上,沉积包含微晶体的基于 In-Ga-Zn-O 的无定形氧化物半导体薄膜。在膜形成步骤中,用卤素灯($20mW/cm^2$)照射衬底表面。通过对膜片段进行 TEM(透射电子显微镜)观察来确认是否存在微晶体。

[0329] <制备 MISFET(金属绝缘体半导体场效应晶体管)器件>

[0330] 制造如图 5 所示的顶部栅极类型的 MISFET。首先,根据上述用于制备包含微晶体的无定形 In-Ga-Zn-O 薄膜的方法在玻璃衬底(1)上形成包含微晶体、厚度为 30nm 并用作

沟道层 (2) 的半绝缘无定形 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 膜。此外,在所产生的结构上,在将腔中的氧分压设置为低于 1Pa 的同时通过脉冲激光沉积方法分别以 30nm 的厚度层叠具有高电导率的 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 膜和金膜。然后,通过光刻和剥离方法形成漏极端子 (5) 和源极端子 (6)。最后,通过电子束沉积方法形成 Y_2O_3 膜作为栅极绝缘体 3 (所获得的膜具有 90 至 110nm 的厚度,相对介电常数大约 15,漏电流密度在施加 0.5MV/cm 的电流时是 $1 \times 10^{-3} \text{A/cm}^2$)。此后,在所形成的结构上形成金膜,然后,通过光刻和剥离方法形成栅极端子 (4)。通过这种方式形成场效应晶体管。

[0331] 该晶体管的开 / 关比超过 1×10^4 。在基于功率特性计算场效应迁移率时,得出饱和区域中的电子场效应迁移率大约是 $7.5 \text{cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ 。用可见光照射由此制造的器件并进行相同的测量。结果是没有观察到晶体管特性的变化。

[0332] 此外,在上述用于制造包含微晶体的 In-Ga-Zn-O 薄膜的示例中,当用功率密度为 0.3mW/cm^2 至 100mW/cm^2 的光照射衬底时获得有益的结果。因此,该晶体管的开 / 关比可以增大,并可以获得大的电子场效应迁移率。为此,光照射是优选的。尽管根据无定形氧化物膜中微晶体的量而不同,通常如果通过 X 射线衍射检测到峰值则确定存在微晶体。

[0333] < 示例 2 :制备具有在膜厚度方向上的成分分布的无定形 In-Ga-Zn-O 薄膜 >

[0334] 利用具有 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 成分的多晶烧结体作为靶,通过使用 KrF 受激准分子激光的脉冲激光沉积方法,在玻璃衬底 (Corning 公司制造的 1737) 上沉积具有在膜厚度方向上的成分分布的基于 In-Ga-Zn-O 的无定形氧化物半导体薄膜。该膜在内部氧分压在预定范围内的腔中沉积,同时将靶和衬底之间的距离增加到 5mm。随着距离的增加,并入到所形成的膜中的氧的量也增加。注意,衬底的温度设置在 25°C 。

[0335] 在示例 2 (用于形成具有在膜厚度方向上的成分分布的薄膜) 中,可以通过改变膜厚度方向上的氧分压来改变成分,可替换地,可以通过改变脉冲激光的振荡功率或振荡频率来改变成分。通过这种方式,可以减小泄漏电流或者增加晶体管的开 / 关比,并且增大电子场效应迁移率。

[0336] < 示例 3 :制备具有在膜厚度方向上的成分分布的无定形 In-Ga-Zn-O 薄膜 >

[0337] 该膜是通过使用氙气的溅射方法来形成的。作为靶,制备 (1) 具有 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 成分的多晶烧结体以及 (2) 氧化锌烧结体。然后,在玻璃衬底 (Corning 公司制造的 1737) 上沉积具有在膜厚度方向上的成分分布的无定形 In-Ga-Zn-O 薄膜。通过溅射方法,在具有预定氧分压的气氛中,首先通过利用靶 (1),然后同时利用靶 (1) 和靶 (2),来形成该膜。通过这种方式,可以制备具有在膜厚度方向上的成分分布的无定形 In-Ga-Zn-O 薄膜。注意,衬底的温度设置在 25°C 。

[0338] 具有在膜厚度方向上的成分分布的无定形 In-Ga-Zn-O 薄膜可以通过以下方式来制备。该成分通过同时或分开溅射 In_2O_3 靶或改变膜厚度方向上的氧分压、或可替换地通过在溅射步骤中对每种靶改变膜厚度方向上的电力供应来分布在膜厚度方向上。具体地说,在靠近栅极绝缘体的无定形薄膜中,电子场效应迁移率预计随着 In_2O_3 或 ZnO 量的增加而增大。

[0339] < 示例 4 :制备无定形 In-Ga-Zn-O(N) 薄膜 >

[0340] 下面说明制备包含氮 (N) 作为添加剂的无定形氧化物的方法。

[0341] 利用 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 多晶烧结体作为靶,通过使用 KrF 受激准分子激光的脉冲激光

沉积方法,在与上面相同类型的玻璃衬底上沉积包含氮(N)作为杂质的基于In-Ga-Zn-O的无定形氧化物半导体薄膜(简称为“ In-Ga-Zn-O(N) ”)。注意,腔中的氧分压设置为例如4Pa,氮分压设置为1Pa,衬底温度设置为25℃。薄膜中氧和氮的成分比例优选大约是50 : 1,这是通过次级离子质谱法(SIMS)分析的。

[0342] < 示例5:制备无定形In-Ga-Zn-O(Ti)薄膜 >

[0343] 利用具有 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 成分的多晶烧结体作为靶,通过使用KrF受激准分子激光的脉冲激光沉积方法,在玻璃衬底(Corning公司制造的1737)上沉积基于In-Ga-Zn-O的无定形氧化物半导体薄膜。将所产生的基于In-Ga-Zn-O的薄膜浸在保持为80℃的三氯化钛水溶液中。此后将该膜取出并在空气中在300℃下退火。通过这种方式,可以将Ti作为杂质引入到该无定形氧化物中。通过用SIMS分析从该薄膜表面到底部的Ti浓度,发现最外表面的Ti浓度大约是0.5%,并朝着底部逐渐减小。

[0344] 按照本发明的无定形氧化物可用于晶体管的沟道层。这种晶体管可以用作LCD和有机EL显示器的开关装置。可替换地,该无定形氧化物可以涂敷在诸如塑料膜的柔性材料上,以形成半导体薄膜。这种半导体薄膜可以广泛地用作柔性显示器、IC卡和ID标签的板(panel)。

[0345] 本申请要求2004年11月10日提交的日本专利申请No. 2004-326687的优先权,通过引用将其合并于此。

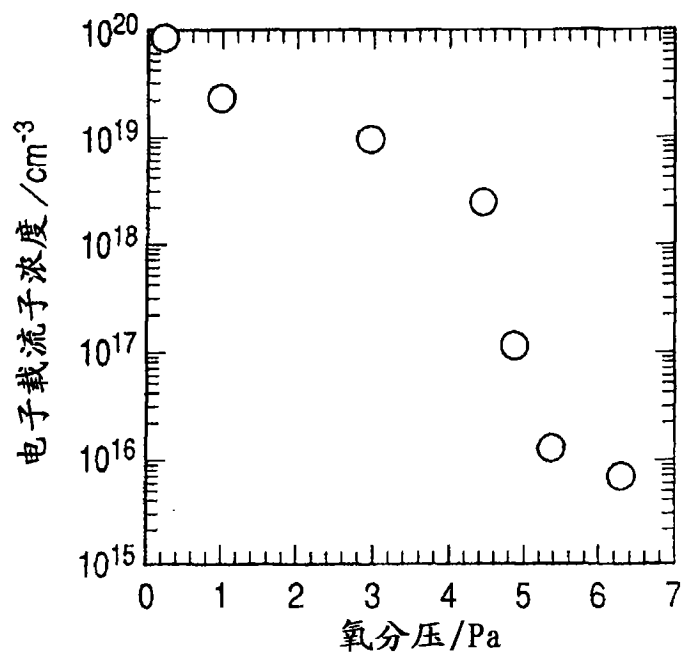


图 1

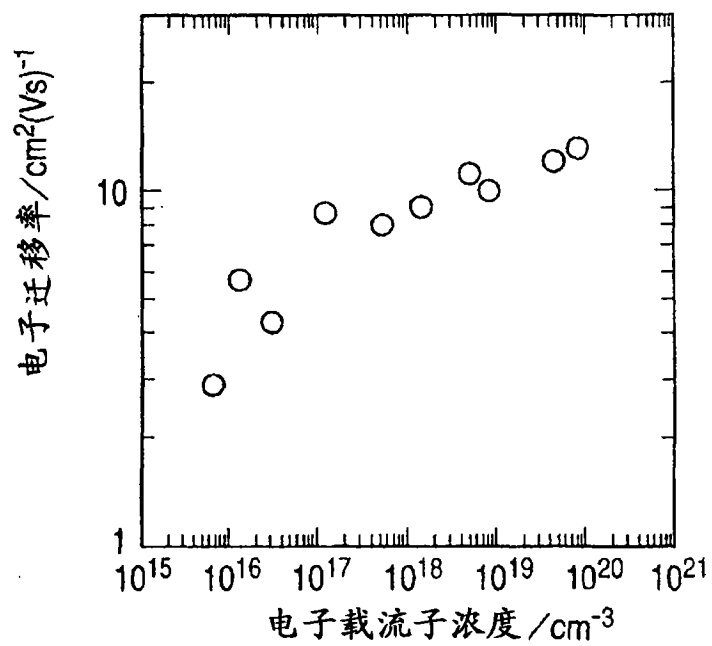


图 2

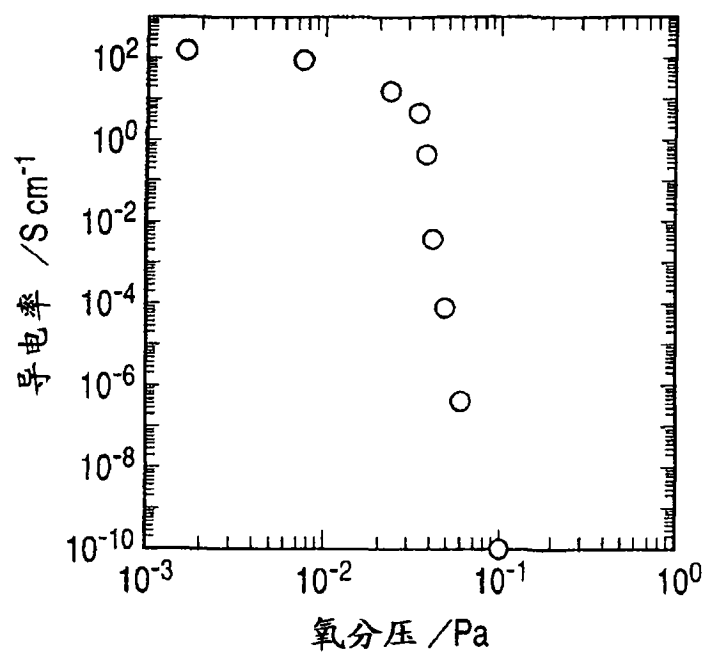


图 3

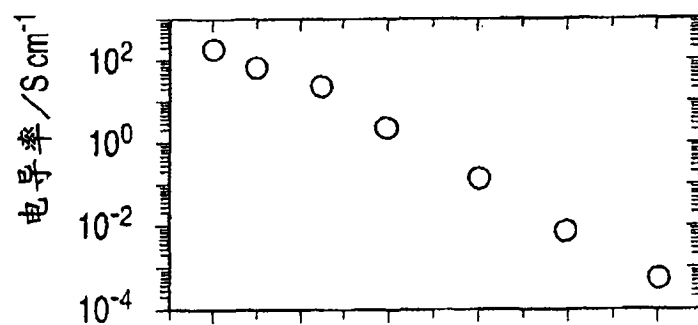


图 4A

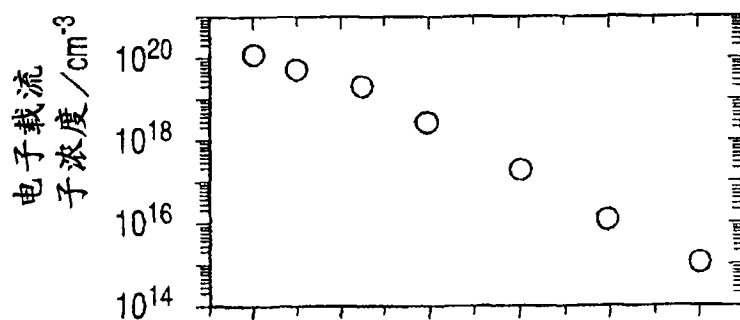


图 4B

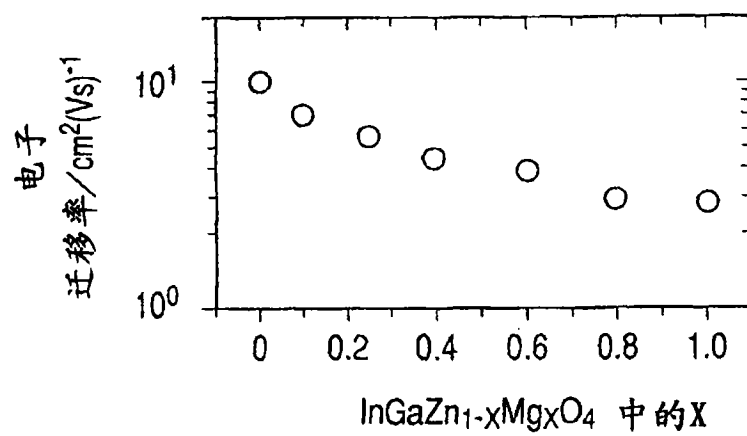


图 4C

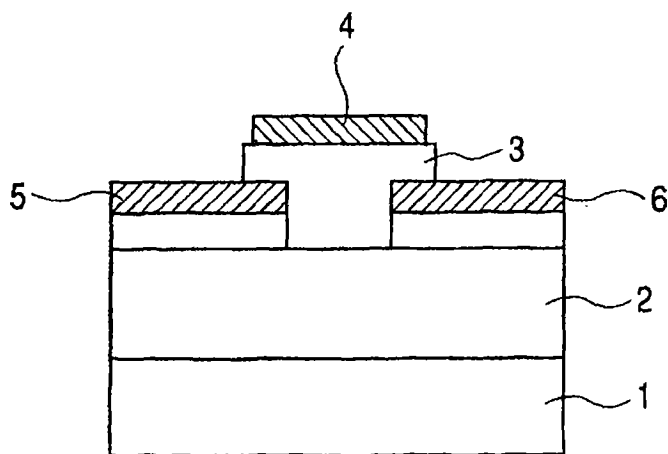


图 5

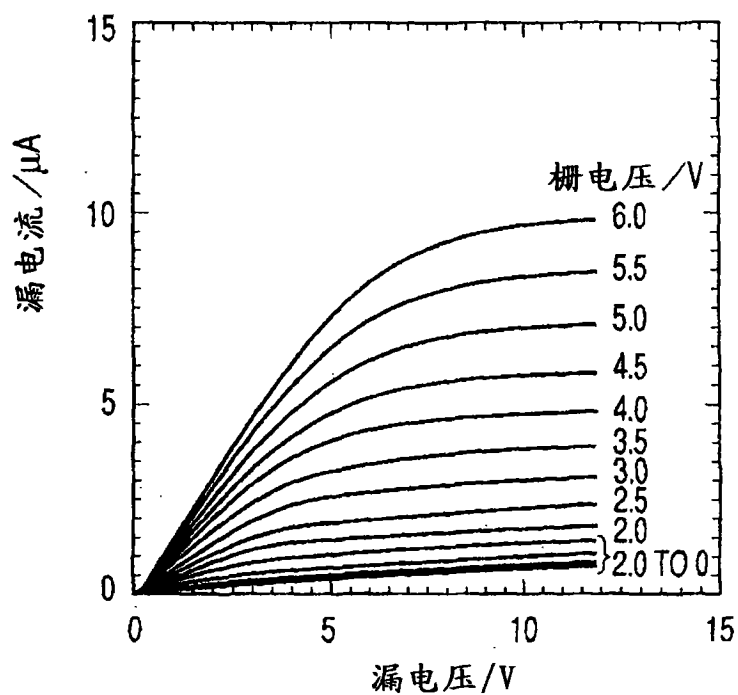
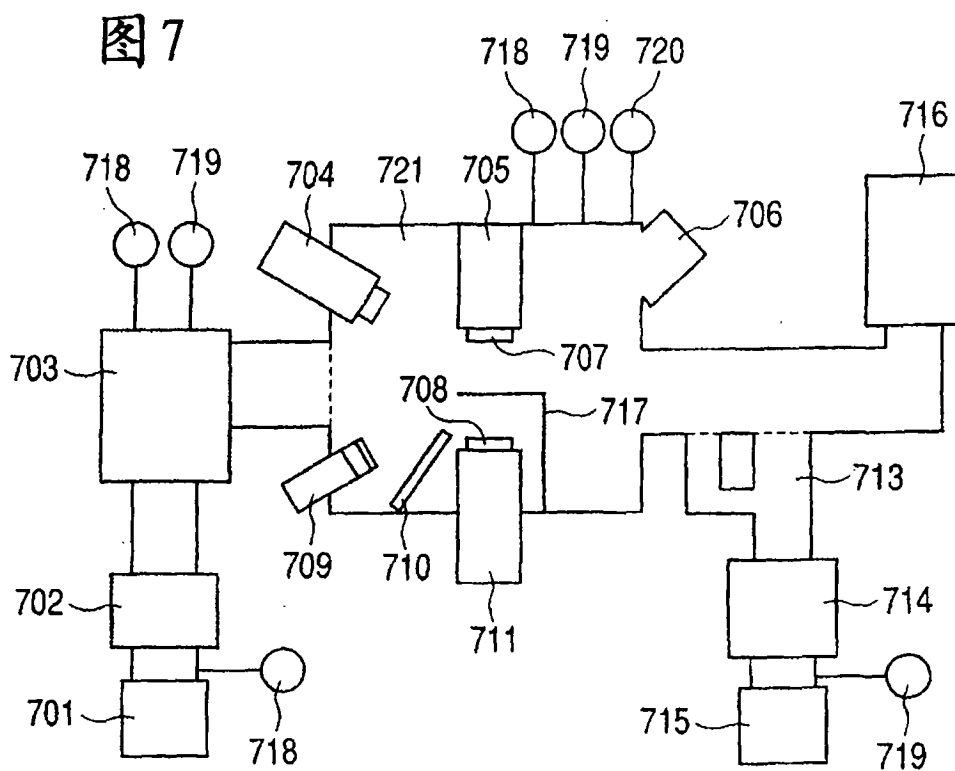


图 6



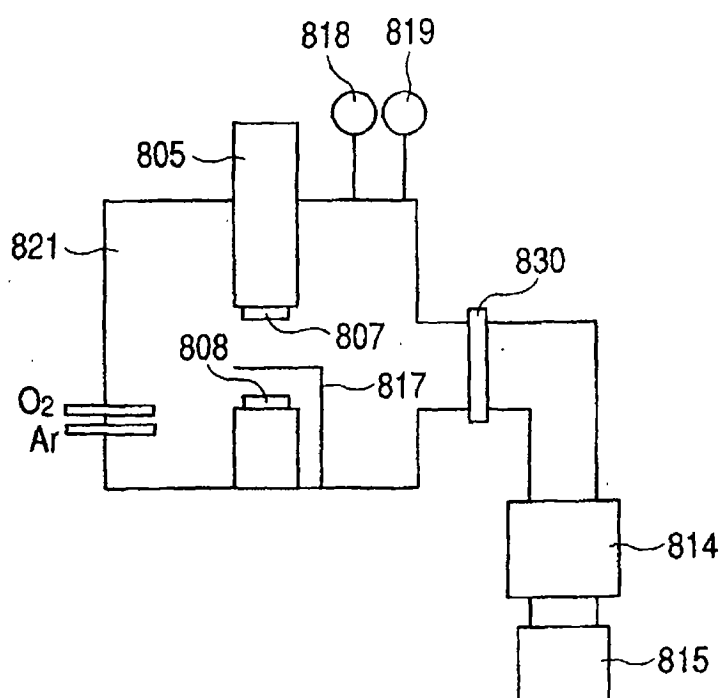


图 8