

(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
2012 年 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/165047 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 29/786 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)
C04B 35/00 (2006.01) H01L 21/336 (2006.01)
C04B 35/453 (2006.01) H01L 21/363 (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059486
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 6 日(06.04.2012)
- (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 2011-118804 2011 年 5 月 27 日(27.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 徳地 成紀 (TOKUCHI, Shigeki) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾

市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社
総合研究所内 Saitama (JP). 石井 林太郎 (ISHII, Rintaro) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 附田 龍馬 (TSUKUDA, Ryoma) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 久保田 高史 (KUBOTA, Takashi) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 高橋 広己 (TAKAHASHI, Hiroki) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP).

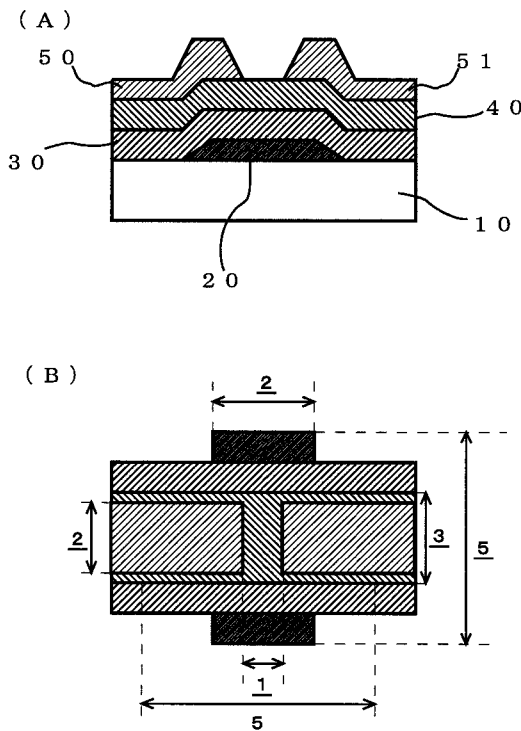
- (74) 代理人: 特許業務法人田中・岡崎アンドアソシエーツ (TANAKA AND OKAZAKI); 〒1130033 東京都文京区本郷 3 丁目 3 0 番 1 0 号 本郷 K & K ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,

[続葉有]

(54) Title: OXIDE-TYPE SEMICONDUCTOR MATERIAL AND SPUTTERING TARGET

(54) 発明の名称: 酸化物型半導体材料及びスパッタリングターゲット

【図1】



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an oxide-type semiconductor material (ZTO: a Zn-Sn-O-type oxide) comprising a Zn oxide and an Sn oxide, which can be used as an alternative material for IGZO, is equivalent or superior to IGZO, has a carrier mobility as high as about 10 cm²/Vs, and does not require any high-temperature heat treatment. The present invention is an oxide-type semiconductor material comprising a Zn oxide and an Sn oxide, which is characterized in that Zr is contained as a dopant and the oxide-type semiconductor material has such a Zr content that the ratio of the number of atoms of the dopant relative to the total number of atoms of metal elements, i.e., Zn, Sn and Zr, is 0.005 or less.

(57) 要約: 本発明は、IGZOの代替材料として、IGZOと同等以上となり、10 cm²/Vs 程度の高キャリア移動度で且つ、高温熱処理を要しない、Zn酸化物とSn酸化物とからなる酸化物型半導体材料 (ZTO: Zn-Sn-O系酸化物) を提供することを目的とする。本発明は、Zn酸化物とSn酸化物とを含む酸化物型半導体材料であって、ドーパントとして、Zrを含有し、Zr含有量は、金属元素としてのZn、Sn、Zrの各原子数合計に対するドーパントの原子比が0.005以下であることを特徴とする。



GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ

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

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：酸化物型半導体材料及びスパッタリングターゲット 技術分野

[0001] 本発明は、液晶ディスプレイなどの表示装置を構成する半導体素子を形成するための半導体材料に関し、特に、Zn酸化物とSn酸化物を含み、ドーパントとしてZrを含む酸化物型半導体材料に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶ディスプレイに代表される薄型テレビなどの表示デバイスは、生産量の増加、大画面化の傾向が著しい。そして、その表示デバイスとしては、薄膜トランジスタ（Thin Film Transistor、以下、TFTと略称する）をスイッチング素子として用いるアクティブマトリックスタイプの液晶ディスプレイが広く普及している。

[0003] このようなTFTをスイッチング素子とした表示デバイスでは、その構成材料として酸化物型半導体材料が用いられようになっている。この酸化物型半導体材料としては、透明酸化物半導体材料の一種であるIGZO（In-Ga-Zn-O系酸化物）が注目されている（特許文献1参照）。このIGZOは、従来から用いられている多結晶Si（シリコン）に次いでキャリア移動度が高く、a-Si（アモルファスシリコン）のようにTFT特性の特性バラツキが小さいため、今後の半導体材料として有望なものとして広く利用されはじめています。

[0004] ところで、薄型テレビなどの液晶ディスプレイでは、表示方式の変化が生じている。具体的には、平面表示（2D）に加え、立体表示（3D）が可能な液晶ディスプレイが提供されている。この立体表示（3D）型の液晶ディスプレイでは、スイッチ液晶を利用した制御により表示画面の左右が異なる画像を見えるようにすることで実現されている。そのため、このような立体表示型の液晶ディスプレイのためには、より高速な応答速度を実現できるスイッチング素子が求められている。

- [0005] このような液晶ディスプレイの表示方式の変化に対応するべく、 IGZO のような酸化物型半導体材料の開発が種々行われている。この高速の応答速度となる TFT は、キャリア移動度が高いことが重要になる。例えば、 IGZO では、 a-Si に比べて1～2桁も大きく、そのキャリア移動度は $5 \sim 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度である。そのため、この IGZO であれば、立体表示型液晶ディスプレイのスイッチング素子である TFT の構成材料として使用可能であるが、よりハイスペックの液晶ディスプレイを実現するために、さらに高速な応答速度が実現できる TFT の構成材料が要望されている。
- [0006] また、この IGZO は、 TFT を形成する際に 350°C 以上のアニール処理を必要とするため、フレキシブル基板などを利用する有機 EL パネルや電子ペーパーのような高温熱処理ができない表示デバイスには利用することが困難である点が指摘されている。
- [0007] さらに、資源的な問題や、人体や環境への影響から、 In や Ga を用いない酸化物型半導体材料が要望されており、この点からの IGZO の代替材料の開発も必要とされている。
- [0008] この IGZO の代替材料としては、例えば、 Zn 酸化物と Sn 酸化物とからなる酸化物型半導体材料（ $\text{ZTO} : \text{Zn-Sn-O}$ 系酸化物）が提案されている（特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5）。これら先行技術の ZTO は、高キャリア移動度を実現すべく開発されている。これらの先行技術では、高キャリア移動度を実現できることが判明しているものの、 TFT 形成時の熱処理温度については十分な検討がされてなく、有機 EL パネルや電子ペーパーなどへの適用可能性が判明していない。
- [0009] 特に、特許文献5においては、 Zn 及び Sn を含有する酸化物型半導体材料に、 Zr を含む多数の元素をドーパントとして含有させることで、電子キャリア密度が $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ より大きく $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 未満となる酸化物型半導体材料が提案されているが、この特許文献5についても、シート抵抗については検討されているものの、 TFT 形成時の熱処理温度やその時のドーパントの含有量などの検討は十分にされていない。この特許文献5に

おけるシート抵抗とキャリア密度とは次式の関係がある。

$$R_s = \rho / t$$

$$\rho = 1 / (e \cdot N \cdot \mu)$$

(R_s : シート抵抗値、 ρ : 比抵抗値 (体積抵抗率)、 N : キャリア密度、 μ : キャリア移動度、 t 膜厚)

つまり、特許文献5のように、シート抵抗値しか判らない場合、膜厚やキャリア移動度が特定できないと、キャリア密度が特定することができない。このようなことから、IGZOの代替材料としてのZTOに関しても、更なる改善が求められているのが現状である。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1 : 特許第4 1 6 4 5 6 2号明細書

特許文献2 : 特開2 0 0 9 - 1 2 3 9 5 7号公報

特許文献3 : 特開2 0 1 0 - 3 7 1 6 1号公報

特許文献4 : 特開2 0 1 0 - 2 4 8 5 4 7号公報

特許文献5 : 特開2 0 0 9 - 1 2 3 9 5 7号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、以上のような事情を背景になされたものであり、IGZOの代替材料として、キャリア移動度がIGZOと同等以上のものとなり、 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の高キャリア移動度で且つ、 300°C 以上の高温熱処理を要しない、Zn酸化物とSn酸化物と、ドーパントとしてZrを含む酸化物型半導体材料 (ZTO : Zn-Sn-O系酸化物) を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 上記課題を解決すべく、本発明者等は、Zn酸化物とSn酸化物とからなる酸化物型半導体材料に、ドーパントとしてZrを含有させた場合について

鋭意検討したところ、所定範囲のドーパント含有量において、高キャリア移動度を有したまま、高温熱処理を必要とせずに駆動可能なTFETを実現できるZTO膜になることを見出した。

[0013] 本発明は、Zn酸化物とSn酸化物とを含む酸化物型半導体材料であって、ドーパントとして、Zrを含有し、Zr含有量は、金属元素としてのZn、Sn、Zrの各原子数合計に対するドーパントの原子比が0.005以下であることを特徴とする。

[0014] 本発明に係る酸化物型半導体材料であれば、キャリア移動度がIGZOと同等以上のものとなり、 $10\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度のキャリア移動度が実現でき、 250°C 以下の熱処理により、TFETなどのスイッチング素子を形成することが可能となる。また、In、Gaを含まないため、資源的な問題もなく、人体や環境への影響も少なくなる。

[0015] 本発明の酸化物型半導体材料におけるドーパントのZrは、金属元素としてのZn、Sn、Zrの各原子数合計に対するドーパントの原子比が0.005以下とする。具体的には、金属元素としてのZnの原子数をx、Snの原子数をy、Zrの原子数をzとした場合、 $z/(x+y+z) \leq 0.005$ となるようにドーパントを含有させる。この原子比が、0.005を超えると、 300°C の熱処理をした際にキャリア密度が $1 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ 未満となり、良好な半導体特性が維持できなくなる。原子比が0.005以下であると、キャリア密度が $1 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 未満となるため、 350°C 熱処理後のIGZO膜と同等以下のキャリア密度を実現できる。ドーパント含有量の下限値は、IGZOと同等以下のキャリア密度を実現でき、 250°C 以下の熱処理によりTFETなどのスイッチング素子を形成することができれば、その数値に制限はない。本発明者らの検討では、ドーパントのZr含有量が原子比で0.000085 (8.5×10^{-5})であっても、本発明の酸化物型半導体材料として採用できることを確認している。

[0016] 本発明の酸化物型半導体材料は、ZnとSnとが、Znの金属元素の原子数をA、Snの金属元素の原子数をBとした場合、 $A/(A+B) = 0.4$

～0.8となる割合で含有していることが好ましく、0.6～0.7の割合がより好ましい。この $A/(A+B)$ が0.4未満になると S_n の比率が高くなるため、素子形成の際に成膜した薄膜をエッチングによりパターニングするときに、シュウ酸系エッチング液でのエッチングレートが極端に遅くなり、生産工程に適さなくなる。また、0.8を超えると、 Z_n の比率が高くなるため、酸化物型半導体材料の水に対する耐性が低くなり、TF T素子の形成の際に一般的に用いられる配線や半導体層のパターニング工程において、レジストの剥離液や純水洗浄の影響によりZ T O膜そのものがダメージを受け、本来のTF T素子特性を実現できなくなり、場合によっては、Z T O膜が基板から溶解・脱落し、TF T素子が形成できなくなる。

[0017] 本発明の酸化物型半導体材料は、ボトムゲート型あるいはトップゲート型の薄膜トランジスタに非常に有効である。上記したように、本発明の酸化物型半導体材料であれば、IG Z Oと同等以上のキャリア移動度が実現でき、250℃以下の低温熱処理で使用できるので、高い応答速度が要求される立体表示型の液晶ディスプレイに好適であり、フレキシブル基板などを利用する有機ELパネルや電子ペーパーなどのスイッチング素子を形成する際にも適用することができる。

[0018] 本発明の酸化物型半導体材料によりスイッチング素子を形成する場合は、当該酸化物型半導体材料により形成された薄膜を利用することが有効であり、その薄膜を成膜するためにはスパッタ法を用いることが好ましい。

[0019] そして、このスパッタ法により本願発明の酸化物型半導体材料の薄膜を成膜する際には、 Z_n 酸化物と S_n 酸化物とからなり、 Z_r を含有し、 Z_r 含有量は、金属元素としての Z_n 、 S_n 、 Z_r の各原子数合計に対するドーパントの原子比が0.005以下であるスパッタリングターゲットを用いることが好ましい。そして、 Z_n と S_n とは、 Z_n の金属元素の原子数をA、 S_n の金属元素の原子数をBとした場合、 $A/(A+B) = 0.4 \sim 0.8$ となる割合で含有したターゲットであることが好ましい。この場合、スパッタリングの成膜の際に、直流電源や高周波電源、パルスDC電源を用いること

ができる。特にターゲットを使用する場合には、パルスDC電源を用いることで、ターゲット表面に発生するノジュールや表面高抵抗層の形成を抑制し、安定した成膜をすることが可能になるので、量産工程に適したものとなる。

[0020] 本発明の酸化物型半導体材料を使って素子形成を行う場合には、上記スパッタ法により成膜することができるが、その他にもパルスレーザー蒸着法などスパッタ以外の成膜法を適応することもできる。また、半導体材料のナノ粒子が溶媒に分散した分散液を塗布する方法や、インクジェット法で回路形成することでも、本発明の酸化物型半導体材料を使った素子形成が可能である。

発明の効果

[0021] 本発明の酸化物型半導体材料によれば、IGZOと同等以上のキャリア移動度を実現でき、250℃以下の低温熱処理で、TFTなどのスイッチング素子を形成することが可能となる。また、In、Gaを含まないため、資源的な問題もなく、人体や環境への影響も低減することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1] TFTの素子概略図

[図2] TFT特性の測定グラフ（実施例1、200℃）

[図3] TFT特性の測定グラフ（実施例1、220℃）

[図4] TFT特性の測定グラフ（実施例1、250℃）

[図5] TFT特性の測定グラフ（実施例1、300℃）

[図6] TFT特性の測定グラフ（比較例1、200℃）

[図7] TFT特性の測定グラフ（比較例2、200℃）

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の実施形態について説明する。まず、本実施形態の酸化物型半導体材料についてのスパッタリングターゲットの作製について説明する。

[0024] ターゲット作製：大気雰囲気中、500℃で仮焼成を施したZnO粉と、大気雰囲気中、1050℃で仮焼成を施したSnO₂粉と、仮焼していないZr

O₂粉を各々所定量秤量し、樹脂製ポット（容量4 L）に投入してボールミルにて混合した。このボールミルでは、回転数130 rpm、混合時間12時間の混合を行った。そして、混合粉を目開き500 μm、線径315 μmの篩にて、ふるい分けを行った。粗粒分が取り除かれた篩下の混合粉を、φ100 mmカーボン製プレス型に充填して、ホットプレスにより焼結体を作製した。ホットプレス条件は、Arガス流量を3 L/minとし、9.4 MPa加圧下で1050℃まで昇温した後、25 MPa加圧下で90分間保持し、自然冷却させ焼結体を取り出した。以上のような手順により、表1に示す各原子比となる薄膜を形成するための焼結体ターゲット形成をした。

[0025] 次に、作製した焼結体のスパッタリングターゲットを用いた成膜方法、及びその膜評価について説明する。市販の枚様式スパッタリング装置（トッキ（株）製：SML-464）を用いて成膜した。スパッタリング条件は、到達真空度 1×10^{-5} Paとし、スパッタガスとしてAr/O₂混合ガスを用い、スパッタガス圧0.4 Paに設定し、酸素分圧0.01 Paとして、室温（25℃）のガラス基板（日本電気硝子（株）製：OA-10）上に、150 WのDCスパッタリングにより、約100 nm厚みの成膜を行った。

[0026] この成膜した膜組成は、ICP（誘導結合プラズマ）発光分光分析装置（エスアイアイナノテクノロジー（株）製：Vista Pro）を使用して行った。表1には、Zn、Sn、Zrの測定値から、 $Zn / (Zn + Sn)$ 及び、 $Zr / (Zn + Sn + Zr)$ の原子比の値を算出して記載している。なお、薄膜トランジスタ（TFET）などの素子に使用した場合、その酸化物型半導体材料の組成は、素子を切断し、その素子断面を透過型電子顕微鏡（TEM）などで観察しながら、酸化物型半導体材料層を特定し、その部分をEDX分析することで特定することができる。

[0027] そして、成膜した各試料を、大気雰囲気中、200℃、220℃、250℃、300℃で1時間アニール処理をして、それぞれホール効果測定を行い、各試料の比抵抗値、キャリア移動度、キャリア密度を求めた。このホール効果測定は、市販のホール効果測定装置（ナノメトリクス・ジャパン（株）

製：HL5500PC）により、10mm×10mm角に切り出した各試料を用いて行った。各試料の比抵抗値、キャリア移動度、キャリア密度の結果を表1に示す。尚、この成膜後の熱処理は、成膜時（スパッタリング時）の基板温度とは異なり、成膜されて一端固定されて安定した膜に熱エネルギーを加えるものである。例えば、特許文献5における基板温度は成膜時に与えられる熱であり、スパッタリングによりバラバラになった原子が基板に付着する際に、この基板温度が上昇するに伴い、基板に付着した原子がより安定な場所に移動する現象が生じる。つまり、成膜時の基板温度の制御は、スパッタ時のエネルギーと基板温度の熱エネルギーのトータルで、原子の再配置が進行し、膜の結晶状態や配向性などを決定するものであり、本願における成膜後の熱処理とは異なる。

[0028] TFT評価：上記の膜をチャネル層とし、メタルマスクを用いて薄膜トランジスタ（TFT）を作製した。図1には、形成したTFT素子の断面概略図（A）及び平面寸法概略図（B）を示している。図1（A）に示すように、TFTの形成は、まずはガラス基板10上にゲート電極20としてAl合金（厚み2000Å）を成膜した。ここでのスパッタガス圧は0.4Paで、投入電力1000WのDCスパッタを行った。次にゲート絶縁膜30としてSiNx（厚み3000Å）を成膜した。ここではプラズマCVD装置（samco社製：PD-2202L）により成膜を行い、基板温度350℃で投入電力250WのプラズマCVDを行った。原料ガスの流量は、SiH₄：NH₃：N₂=100cc：10cc：200ccとした。続いてチャネル層40として上記ZnO-ZrO₂膜（厚み300Å）を成膜した。ここでのスパッタガス圧は0.4Pa、投入電力150WのDCスパッタを行った。チャネルのW/L=22とした。最後にソース電極50（厚み2000Å）とドレイン電極51（厚み2000Å）とを、ITOにより成膜した。ここでのスパッタガス圧は0.4Paで、投入電力600WのDCスパッタを行った。このようにして作製したTFTの素子寸法について、図1（B）に示している。この図1（B）の各幅の数値単位はmmである。

[0029] 作製したTFTについては、その伝達特性を半導体分析装置（Agilent Technologies社製Semiconductor Device Analyzer B1500A）により測定した。測定時に印加したドレイン電圧（ V_{ds} ）は1～5Vで、ゲート電圧（ V_{gs} ）の測定幅は-10～20Vとした。図2～図7にTFTの伝達特性を測定した結果を示す。図2～図5が実施例1（各熱処理温度）の場合、図6が比較例1（熱処理200℃）、図7が比較例2（熱処理）の場合のTFT特性を示している。尚、図2～図6では、縦軸左側はドレイン電流： I_{ds} （A）値の対数軸であり、縦軸右側は $\sqrt{I_{ds}}$ 値の小数点表示軸である。

[0030] [表1]

	Zn /(Zn+Sn)	Zr /(Zn+Sn+Zr)	熱処理温度 (℃)	比抵抗値 (Ω cm)	キャリア移動度 (cm ² /Vs)	キャリア密度 (cm ⁻³)
比較例1	0.67	0	200	0.10	18.1	3.62 × 10 ¹⁸
			220	0.12	17.4	2.90 × 10 ¹⁸
			250	3.90	16.1	1.00 × 10 ¹⁷
			300	1.70 × 10 ²	14.7	2.54 × 10 ¹⁵
実施例1		8.5 × 10 ⁻⁵	200	1.10	21.2	2.70 × 10 ¹⁷
			220	2.00	18.4	1.70 × 10 ¹⁷
			250	12.40	14.2	3.40 × 10 ¹⁶
			300	3.40 × 10 ²	10.0	1.86 × 10 ¹⁵
実施例2		4.23 × 10 ⁻⁴	200	1.20 × 10	14.9	3.59 × 10 ¹⁶
			220	20.00	13.5	2.31 × 10 ¹⁶
			250	33.30	12.5	1.50 × 10 ¹⁶
			300	9.70 × 10	10.2	6.35 × 10 ¹⁵
実施例3		8.45 × 10 ⁻⁴	200	1.40	20.2	2.20 × 10 ¹⁷
			220	3.28	17.3	1.10 × 10 ¹⁷
			250	13.90	14.5	3.10 × 10 ¹⁶
			300	1.70 × 10 ²	8.7	4.21 × 10 ¹⁵
実施例4		3.12 × 10 ⁻³	200	11.00	16.8	3.50 × 10 ¹⁶
			220	21.00	16.5	1.80 × 10 ¹⁶
			250	64.30	15.2	6.40 × 10 ¹⁵
			300	4.00 × 10 ²	14.0	1.12 × 10 ¹⁵
比較例2		0.0166	200	0.90	15.0	4.84 × 10 ¹⁷
			220	4.20	14.4	1.03 × 10 ¹⁷
			250	32.70	14.7	1.30 × 10 ¹⁶
			300	1.20 × 10 ³	14.3	3.68 × 10 ¹⁴

[0031] 表1に示すように、Zr含有量は、原子比0.000085（ 8.5×10^{-5} ）～0.00312（ 3.12×10^{-3} ）であれば、200℃熱処理後

における膜のキャリア密度は、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 未満の範囲に入ることが判明した。また、比較例2については、熱処理温度300℃で、膜のキャリア密度が $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 未満となった。

[0032] また、実施例1の場合、各熱処理温度におけるTFT特性は、図2～図5に示す様な結果となった。また、図2～図5における各TFT特性値の結果を表2に示す。尚、電解効果移動度 μ は、TFT素子を形成してTFT特性を測定した結果より得られる値であり、表1のキャリア移動度は、成膜した膜のホール効果測定より得られた値である。また、S値とは、トランジスタの特性を示すサブスレッシュヨルドスイング値 (subthreshold swing value) である。

[0033] [表2]

	熱処理温度 (°C)	しきい値電圧 Vth(V)	電解効果移動度 $\mu (\text{cm}^2/\text{Vs})$	S値 (V/dec)
図2	200	1.27	11.70	2.19
図3	220	4.72	6.37	0.21
図4	250	3.73	7.26	0.29
図5	300	8.13	8.09	0.28

[0034] 図2～図5及び表2に示すように、実施例1の場合、すべての熱処理温度において、on/off比が5桁となり、良好なTFT特性を示していることが判明した。但し、実施例1の熱処理温度200℃では、図2のように、on/offにおける直線の傾きがやや緩やかとなった。また、実施例2～5についても同様なTFT特性であることが判明した。これに対して、ノンドープの比較例1 (200℃) の場合では、図6に示すように、on/offせずにおf fしない素子となってしまう、スイッチング素子の、チャネル層としての機能が果たせないことが確認された。そして、図7に示すように、比較例2 (200℃) の場合では、on/offの作用が非常に弱く、チャネル層としての機能が果たせないことが判明した。

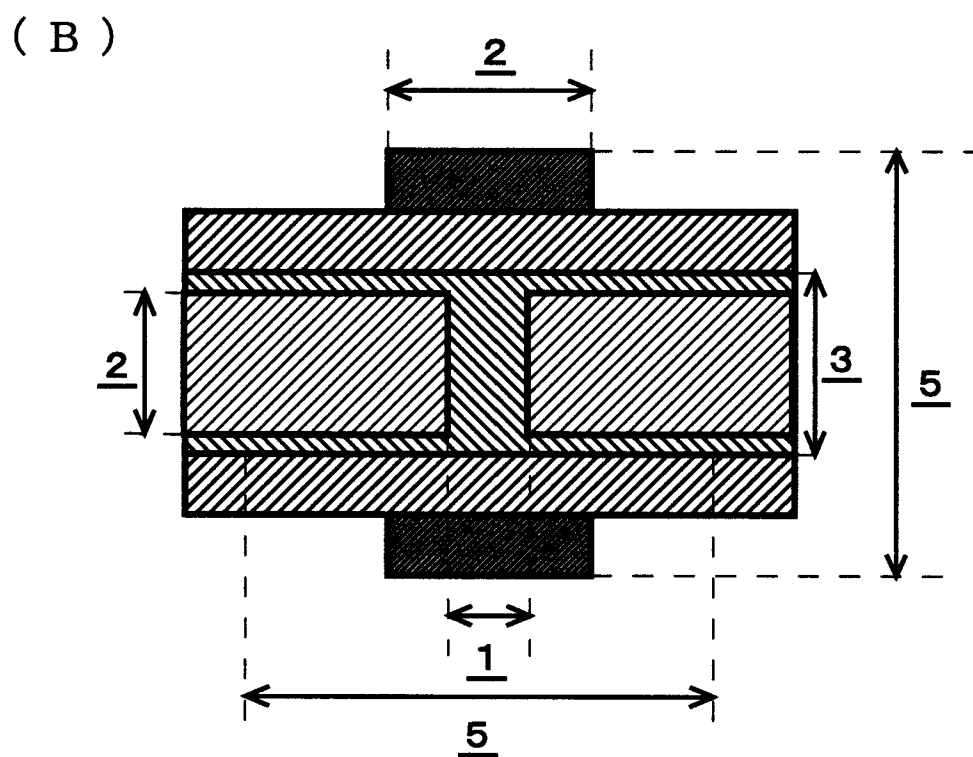
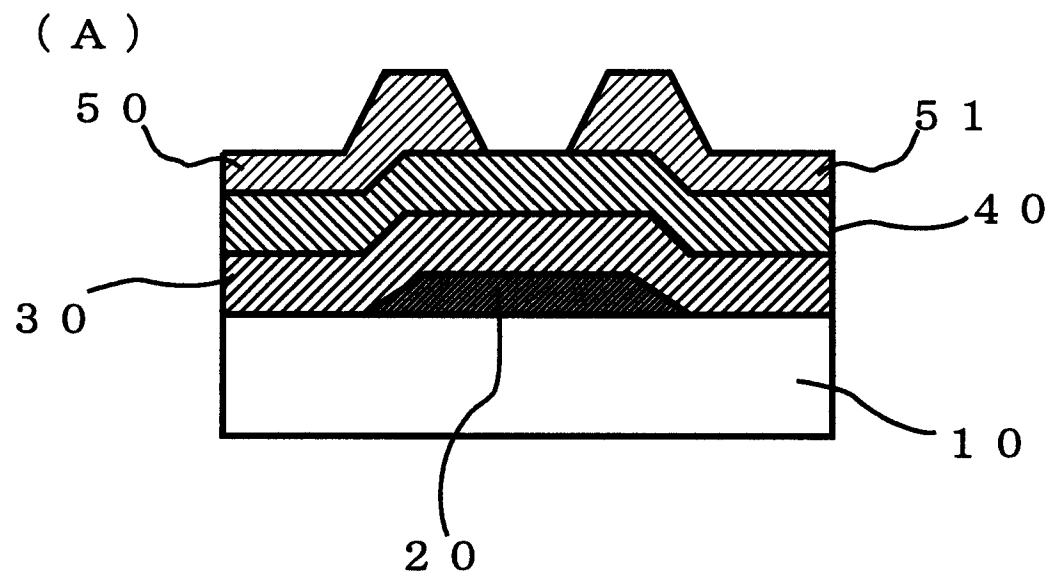
産業上の利用可能性

[0035] 本発明の酸化物型半導体材料は、立体表示型液晶ディスプレイのスイッチング素子のような、より高速な応答速度が要求されるＴＦＴの構成材料として極めて有効である。また、本発明の酸化物型半導体材料は、低温熱処理で使用可能なため、フレキシブル基板などを利用する有機ＥＬパネルや電子ペーパーに好適であり、資源的な問題や人体や環境への影響の観点からも産業上の利用価値が高い。

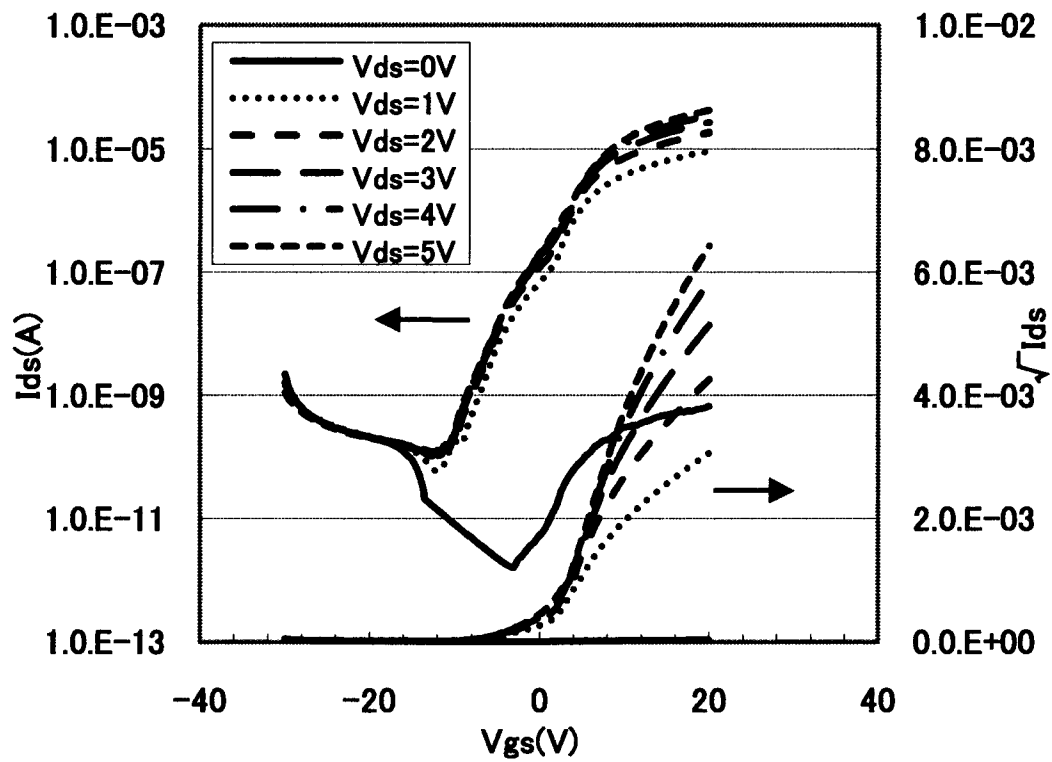
請求の範囲

- [請求項1] Zn酸化物とSn酸化物とを含む酸化物型半導体材料であって、
ドーパントとして、Zrを含有し、Zr含有量は、金属元素としての
Zn、Sn、Zrの各原子数合計に対するドーパントの原子比が0.
005以下であることを特徴とする酸化物型半導体材料。
- [請求項2] 請求項1に記載の酸化物型半導体材料を用いて形成されたボトムゲ
ート型あるいはトップゲート型の薄膜トランジスタ。
- [請求項3] 請求項1に記載の酸化物型半導体材料により形成された薄膜を成膜す
るためのスパッタリングターゲットであって、
Zn酸化物とSn酸化物とからなり、
Zrを含有し、Zr含有量は、金属元素としてのZn、Sn、Zr
の各原子数合計に対するドーパントの原子比が0.005以下である
ことを特徴とするスパッタリングターゲット。

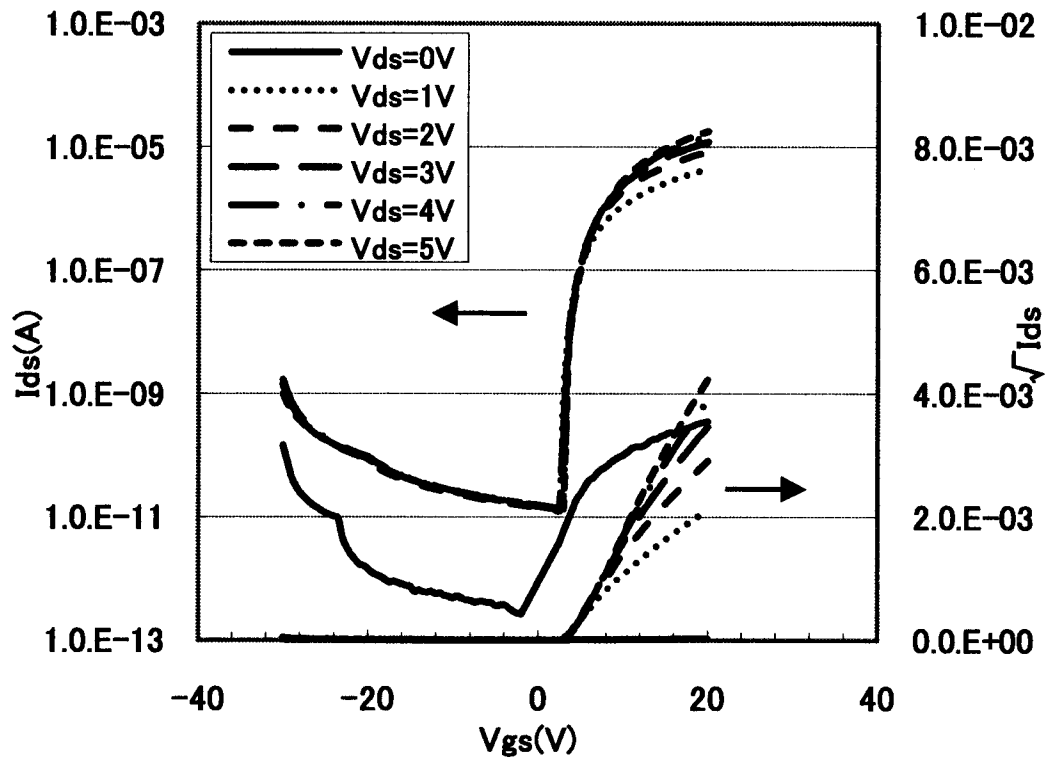
[図1]



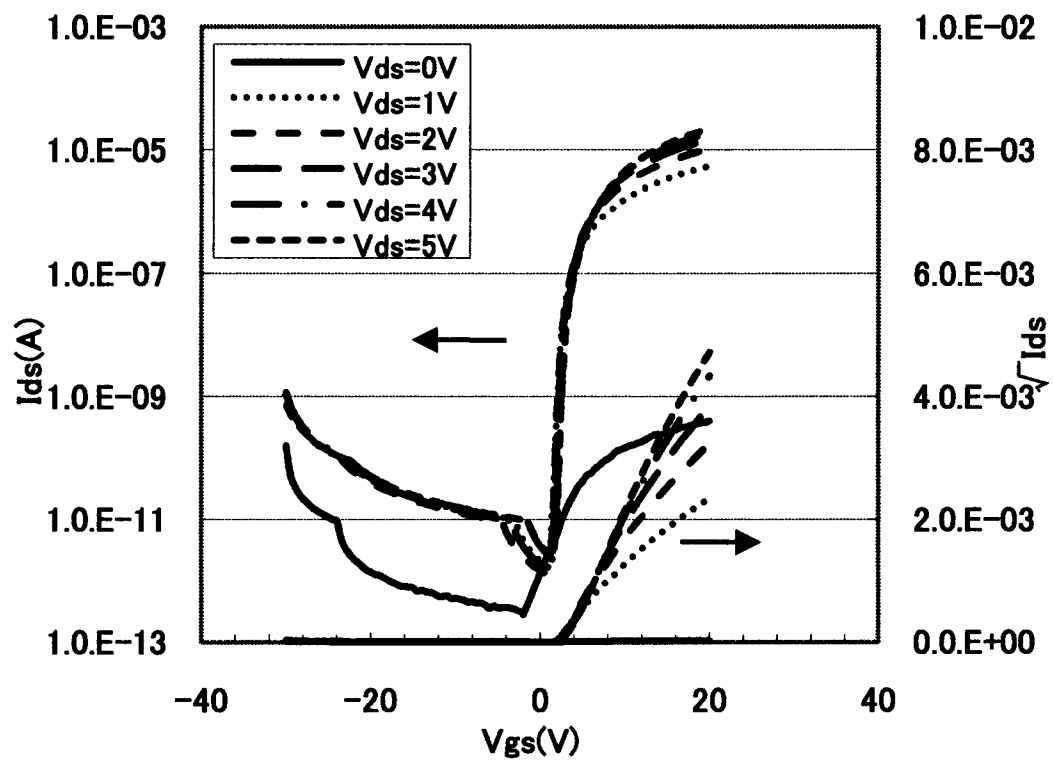
[図2]



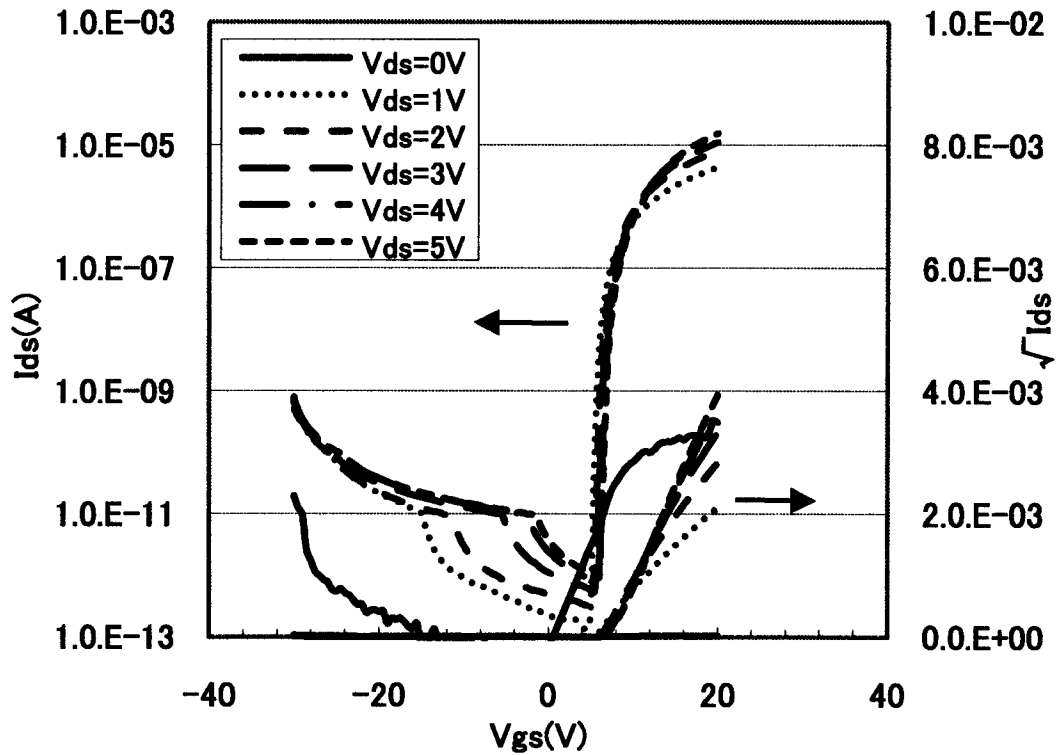
[図3]



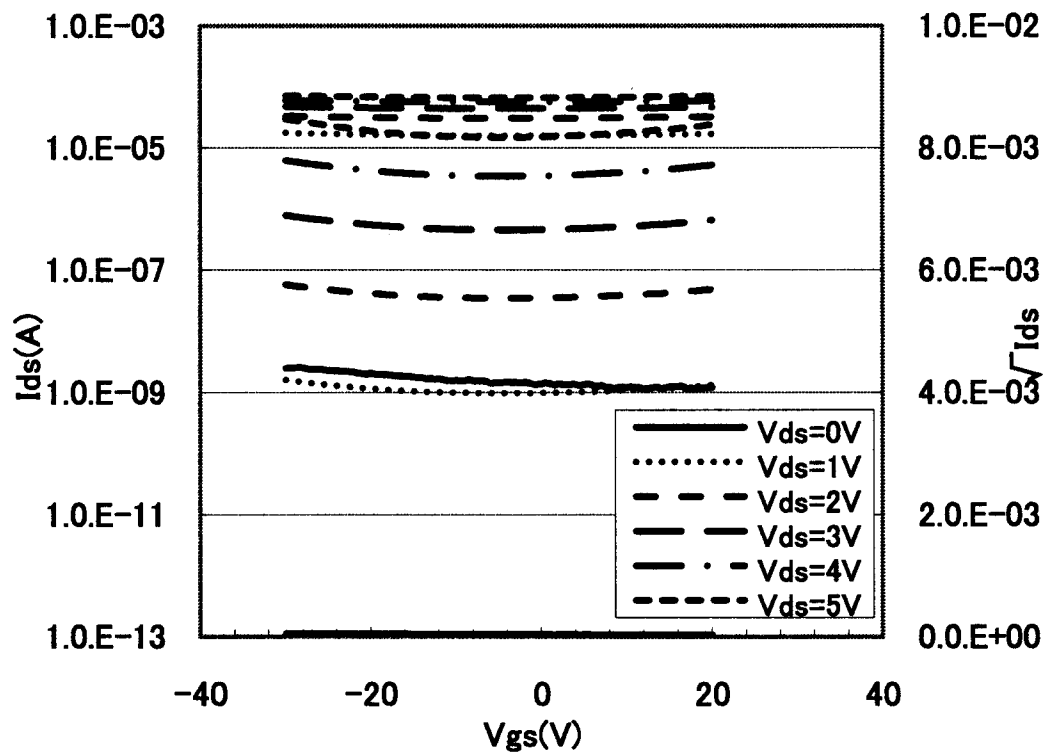
[図4]



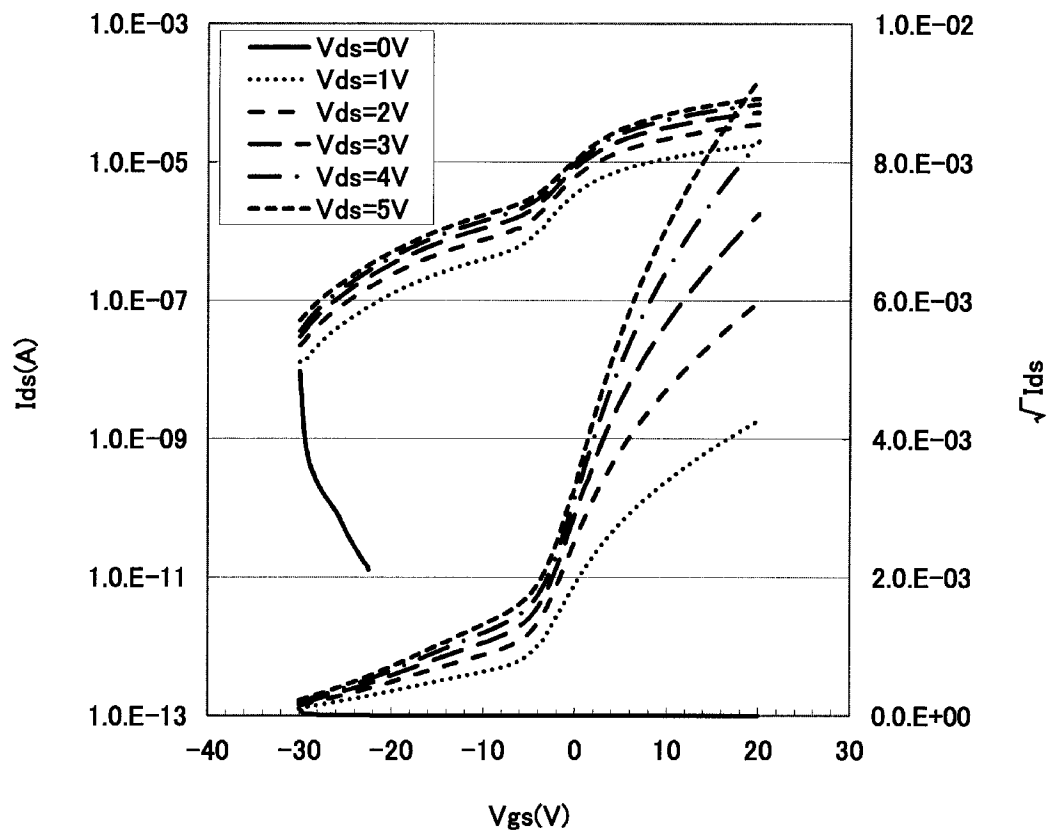
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L29/786(2006.01)i, C04B35/00(2006.01)i, C04B35/453(2006.01)i,
C23C14/08(2006.01)i, C23C14/34(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, C04B35/00, C04B35/453, C23C14/08, C23C14/34, H01L21/336,
H01L21/363

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
Y	JP 2010-087518 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), paragraph [0036]; fig. 1 & US 2010/0079169 A1 & EP 2172972 A2 & KR 10-2010-0037407 A & CN 101714870 A	1-3
Y	WO 2009/081885 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 02 July 2009 (02.07.2009), paragraph [0017]; fig. 1 & US 2010/0276688 A1 & CN 101911303 A & KR 10-2010-0094535 A & TW 200943552 A	1-3

☐ 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
29 May, 2012 (29.05.12)

Date of mailing of the international search report
12 June, 2012 (12.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L29/786(2006.01)i, C04B35/00(2006.01)i, C04B35/453(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, C23C14/34(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 (I P C))

Int.Cl. H01L29/786, C04B35/00, C04B35/453, C23C14/08, C23C14/34, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-087518 A (三星電子株式会社) 2010.04.15, 段落【0036】、第1図 & US 2010/0079169 A1 & EP 2172972 A2 & KR 10-2010-0037407 A & CN 101714870 A	1-3

☒ 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

2 9 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

西出 隆二

5 0

3 3 5 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2009/081885 A1 (出光興産株式会社) 2009.07.02, 段落【0017】、第1図 & US 2010/0276688 A1 & CN 101911303 A & KR 10-2010-0094535 A & TW 200943552 A	1-3