

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 2 月 24 日(24.02.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/021669 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 29/786 (2006.01) C23C 14/06 (2006.01)
C01B 33/06 (2006.01) H01L 21/205 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/064021
- (22) 国際出願日: 2010 年 8 月 19 日(19.08.2010)
- (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 2009-191603 2009 年 8 月 21 日(21.08.2009) JP
特願 2010-182188 2010 年 8 月 17 日(17.08.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 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): 内田 紀行 (UCHIDA Noriyuki) [JP/JP]; 〒3058562 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 4 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 金山 敏彦 (KANAYAMA Toshihiko) [JP/JP]; 〒3058569 茨城県つくば市小野川 1 6-1 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 宮崎 剛英

(MIYAZAKI Takehide) [JP/JP]; 〒3058568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 2 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

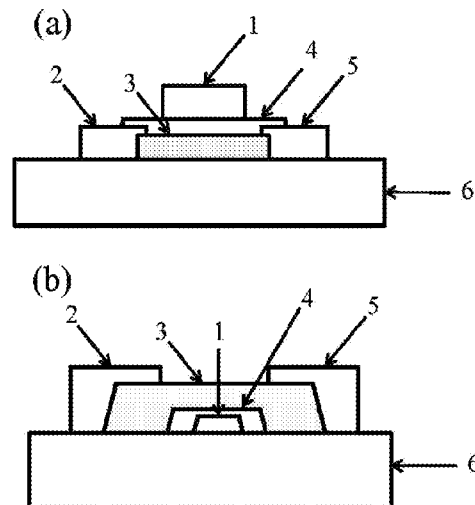
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: THIN FILM TRANSISTOR

(54) 発明の名称: 薄膜トランジスタ

[図1]



徴とする薄膜トランジスタ。

(57) Abstract: Disclosed is a thin film transistor in which a metal silicon compound thin film is used as a channel region. Specifically disclosed is a thin film transistor which is characterized in that a metal silicon compound thin film that is composed of a compound of a transition metal and silicon is used as a channel region, said compound of a transition metal and silicon containing, as a unit structure, a transition metal-containing silicon cluster in which the transition metal is surrounded by 7-16 silicon atoms and silicon atoms are located as the first and second nearest neighboring atoms of the transition metal.

(57) 要約: 本発明は、金属珪素化合物薄膜を、チャネル領域とした薄膜トランジスタを提供することを課題とする。遷移金属とシリコンの化合物であり、遷移金属原子の周りを、7個以上16個以下のシリコン原子が取り囲む遷移金属内包シリコンクラスターを単位構造とし、遷移金属原子の第1及び第2近接原子にシリコンが配置されている金属珪素化合物薄膜をチャネル領域としたことを特

明 細 書

発明の名称： 薄膜トランジスタ

技術分野

[0001] 本発明は、金属硅素化合物薄膜をチャネル領域とした薄膜トランジスタに関するものである。

背景技術

[0002] アモルファスSiを用いてトランジスタを形成することは、液晶パネル駆動用のTFTなどに広く利用されている。しかし、アモルファスSiは、材料の特性を維持するために、水素によるダングリングボンドの終端が必要不可欠であり、ホットエレクトロンや光照射による脱水素などが、材料の劣化を招くことが知られている(Staebler-Wronski効果、非特許文献1参照)。特に、閾値電圧の変動、キャリア移動度の低下は、トランジスタの特性を著しく低下させる。

[0003] 多結晶Siは、アモルファスSiよりも移動度が高く、特性の優れたトランジスタを形成できる特長がある。しかし、高温のCVD、あるいはアモルファスSiの熱処理、又はレーザ照射による結晶化により作製されるので、作製プロセスのコストが高い。また、極薄膜化が困難で、結晶粒の存在により、特性がばらつくので、微細なトランジスタを作製できない。

[0004] 一般に、有機半導体は、移動度が低いことが欠点である。低分子ペンタセンなどの有機物材料は、アモルファスSiよりも高い移動度を持つことが知られており、電界発光、電界効果トランジスタ、太陽電池などの有機デバイスの材料として有望視されている(非特許文献2参照)。しかし、耐熱性、耐酸化性が、Si材料に比べると低く、安定動作性に難がある。特に、融点が300°C程度であり、高温になるデバイスに使用することができない。非Si系材料なので、SiのLSIプロセスにマッチングが悪い。

[0005] 酸化物半導体によるN型トランジスタについては、100 cm²/Vsを超える高い移動度を実現できることが報告されている。N型並みの移動度を持つP型半

導体の形成には課題がある。またCdなどの毒性のある金属や、Inなどの希少金属を用いるために、環境面や製造コストの面で問題がある。膜の組成や酸素の結合状態、熱処理条件によりキャリア輸送特性が変化する（非特許文献3参照）。有機半導体と同様に、非Si系材料なので、SiのLSIプロセスにマッチングが悪い。

[0006] 本発明者らは、先に MSi_n （M：遷移金属、 $n=7-16$ ）に係る金属硅素化合物薄膜を提案している（特許文献1）。金属硅素化合物薄膜の概要は次のとおりである。

金属的なシリサイド MSi_2 中では、遷移金属を内包したSiクラスターは存在しない。例えば WSi_2 の結晶構造(C11b型)では、Wの周りには10個のSiが配位しているが、10個のSi原子の周りにも、他のWが配置している。つまり、10個のSi原子は複数のWで共有している状態になっている。Wにとっての最近接原子はSiであっても、第2近接原子はWになっている。

それに対して、先の発明に係る金属硅素化合物薄膜（ MSi_n 膜）は、遷移金属内包シリコンクラスター同士がSi-Si結合することで、遷移金属Mにとっての第2近接原子もSiとなることを特徴とする。この構造を持つことで、以下の性能を有する半導体薄膜を形成することができる。

[0007] すなわち、遷移金属内包シリコンクラスターが最高占有分子軌道(HOMO)と最低非占有分子軌道(LUMO)のギャップ E_{HL} の開いた半導体であることに基づき、これを、凝集させることで、有限のバンドギャップを有する半導体膜を作ることができる。

特に、遷移金属MがMo又はWで、Si原子数 $n=10, 12$ を堆積させたとき、半導体膜のバンドギャップはトランジスタの室温動作に必要な値0.8 eVを超える。

内包する遷移金属Mの価電子数が奇数の時には、遷移金属内包シリコンクラスターの総価電子数が奇数（奇数電子系）になるので、厳密には E_{HL} が0 eVとなる。しかし、遷移金属内包シリコンクラスターを凝集することで、クラスター間に結合が形成され、構造の緩和を伴う電荷のやり取りをすることで

、偶数電子系の遷移金属内包シリコンクラスターを凝集した場合のように、半導体膜になる。つまり、 E_{HL} の代わりに、半占有軌道 (SUMO) とLUMOのギャップ E_{SL} が開いた遷移金属内包シリコンクラスターを凝集させることで、半導体膜を形成することができる。

[0008] 先の出願 (特許文献 1) に係る、遷移金属とシリコンの化合物であり、遷移金属原子の周りを、7 個以上 16 個以下のシリコン原子が取り囲む遷移金属内包シリコンクラスターを単位構造とし、遷移金属原子の第 1 及び第 2 近接原子にシリコンが配置されている金属珪素化合物膜 (MSi_n ($n=7-16$) 膜) の特徴は以下のとおりである。

1. 水素脱離による劣化の抑制

MSi_n 膜は、Si のダングリングボンドを M で終端しているため、アモルファス Si とは異なり水素によるダングリングボンドの終端を必要としないので、脱水素による性能の劣化はない。

2. 電界効果による電気伝導制御と高いキャリア移動度

MSi_n クラスターを堆積した薄膜は、 MSi_n ($n=7-16$) を単位構造とすることで Si のダングリングボンド欠陥を終端し、電界効果による電気伝導の制御が可能である。MoSi₁₀ 膜では、p 型の電界効果移動度 $3.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ が観測された。また、MSi_n 膜は、マクロスコピックに見ればアモルファスであるが、 MSi_n ($n=7-16$) を単位構造とすることで、局所的に構造が揃い、アモルファス Si よりもキャリア移動度が高くなる特徴がある (特許文献 1、非特許文献 4 参照)。また、M の種類を変更することで、キャリアタイプや密度を制御することが可能である (特許文献 1、非特許文献 4 参照)。M を内包した Si クラスターを単位構造とした膜は、アモルファス Si に代替し薄膜トランジスタのチャネル領域を形成できる。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献 1: 特願 2009-37261 号 (特開 2010-93221 号)

非特許文献

- [0010] 非特許文献1：田中一宣, 丸山瑛一, 島田壽一, 岡本博明著応用物理学会編：アモルファスシリコン, オーム社, 1993, p201-206, p242
- 非特許文献2：丸本一弘：物理学会誌2007年11月号p851
- 非特許文献3：鵜飼育弘著：薄膜トランジスタ技術のすべて, 工業調査会, 2007, p93-100
- 非特許文献4：J. Kanicki: Amorphous and Microcrystalline Semiconductor Devices: optoelectronic devices (Artech House, 1991) pp. 121-122

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、金属珪素化合物薄膜を、チャネル領域とした薄膜トランジスタを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 上記課題を解決するために本発明は、次のような手段を提供する。

(1) 遷移金属とシリコンの化合物であり、シリコンと遷移金属との組成比（＝シリコン／遷移金属） n が7以上16以下である金属珪素化合物薄膜をチャネル領域としたことを特徴とする薄膜トランジスタ。

(2) 遷移金属とシリコンの化合物であり、遷移金属原子の周りを、7個以上16個以下のシリコン原子が取り囲む遷移金属内包シリコンクラスターを単位構造とし、遷移金属原子の第1及び第2近接原子にシリコンが配置されている金属珪素化合物薄膜をチャネル領域としたことを特徴とする薄膜トランジスタ。

(3) 上記遷移金属原子は、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウムのいずれかであることを特徴とする(1)又は(2)に記載の薄膜トランジスタ。

(4) 遷移金属原子Mの周りを z 個のシリコン原子Siが取り囲む遷移金属内包シリコンクラスター（ MSi_z ）を単位構造とし、シリコンと遷移金属との組

成比（＝シリコン／遷移金属）を n としたとき、 M がジルコニウムの場合 $n = 12$ から 14 であるか、又は、 z が 11 から 12 であること、 M がモリブデンの場合 $n = 7$ から 13 であるか、又は、 z が 8 から 10 であることを特徴とする（１）又は（２）に記載の薄膜トランジスタ。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、水素脱離による劣化が抑制され、しかもアモルファスSi薄膜トランジスタと同等以上の電界効果移動度を有する薄膜トランジスタが得られる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]（a） MSi_n 膜をチャネルに用いたトップゲート型TFET、（b） MSi_n 膜をチャネルに用いたボトムゲート型TFET

[図2] $WSi_{14}H_x$ 膜からの熱脱離スペクトル

[図3]（a） $Si_{14}H_2$ 、（b） $WSi_{14}H_2$ の安定構造と水素の結合エネルギー $E(H_2)$

[図4] MSi_n 膜をチャネルに用いたボトムゲート型TFET

[図5] $MoSi_{10}$ 膜をチャネルに用いたボトムゲートTFETの I_d-V_d 特性の V_g 依存性

[図6] $M=Mo$ 、 $n=10$ の場合の安定構造の例

[図7] 図6において、 Mo に配位した Si の配列の例

[図8] 動径分布関数（RDF）の計算方法を説明する概念図

[図9] M の周囲の Si の動径分布関数（RDF）の動径（ r ）依存性を説明する概念図

[図10] $M=Ti$ 、 $n=12$ の場合の安定構造における、 Ti の周囲の Si の動径分布関数

[図11] $M=V$ 、 $n=12$ の場合の安定構造における、 V の周囲の Si の動径分布関数

[図12] $M=Cr$ 、 $n=12$ の場合の安定構造における、 Cr の周囲の Si の動径分布関数

[図13] $M=Mn$ 、 $n=12$ の場合の安定構造における、 Mn の周囲の Si の動径分布関数

[図14] $M=Fe$ 、 $n=12$ の場合の安定構造における、 Fe の周囲の Si の動径分布関数

[図15] $M=Co$ 、 $n=12$ の場合の安定構造における、 Co の周囲の Si の動径分布関数

[図16] $M=Ni$ 、 $n=12$ の場合の安定構造における、 Ni の周囲の Si の動径分布関数

[図17] $M=Ni$ 、 $n=10$ の場合の安定構造における、 Ni の周囲の Si の動径分布関数

[図18] M=Cu, $n=12$ の場合の安定構造における、Cuの周囲のSiの動径分布関数

[図19] M=Zr, $n=12$ の場合の安定構造における、Zrの周囲のSiの動径分布関数

[図20] M=Zr, $n=14$ の場合の安定構造における、Zrの周囲のSiの動径分布関数

[図21] M=Nb, $n=12$ の場合の安定構造における、Nbの周囲のSiの動径分布関数

[図22] M=Mo, $n=13$ の場合の安定構造における、Moの周囲のSiの動径分布関数

[図23] M=Ru, $n=12$ の場合の安定構造における、Ruの周囲のSiの動径分布関数

[図24] M=Rh, $n=12$ の場合の安定構造における、Rhの周囲のSiの動径分布関数

[図25] M=Ta, $n=12$ の場合の安定構造における、Taの周囲のSiの動径分布関数

[図26] M=W, $n=12$ の場合の安定構造における、Wの周囲のSiの動径分布関数

[図27] M=Re, $n=12$ の場合の安定構造における、Reの周囲のSiの動径分布関数

[図28] M=Ir, $n=12$ の場合の安定構造における、Irの周囲のSiの動径分布関数

[図29] M=Mo, $n=11.5$ の場合の安定構造における、Moの周囲のSiの動径分布関数

[図30] M=Mo, $n=10$ の場合の安定構造における、Moの周囲のSiの動径分布関数

[図31] M=Mo, $n=9$ の場合の安定構造における、Moの周囲のSiの動径分布関数

[図32] M=Mo, $n=8$ の場合の安定構造における、Moの周囲のSiの動径分布関数

[図33] M=Mo, $n=7$ の場合の安定構造における、Moの周囲のSiの動径分布関数

[図34] 実線はM=Ti, $n=12$ の場合の安定構造における電子状態密度、点線は当該安定構造からTiを除いたSiのみの系に対する電子状態密度

[図35] 実線はM=V, $n=12$ の場合の安定構造における電子状態密度、点線は当該安定構造からVを除いたSiのみの系に対する電子状態密度

[図36] 実線はM=Cr, $n=12$ の場合の安定構造における電子状態密度、点線は当該安定構造からCrを除いたSiのみの系に対する電子状態密度

[図37] 実線はM=Mn, $n=12$ の場合の安定構造における電子状態密度、点線は当該安定構造からMnを除いたSiのみの系に対する電子状態密度

[図38] 実線はM=Fe, $n=12$ の場合の安定構造における電子状態密度、点線は当該安定構造からFeを除いたSiのみの系に対する電子状態密度

[図39] 実線はM=Co, $n=12$ の場合の安定構造における電子状態密度、点線は当

該安定構造からCoを除いたSiのみの系に対する電子状態密度

[図40] 実線はM=Ni, $n=12$ の場合の安定構造における電子状態密度、点線は当該安定構造からNiを除いたSiのみの系に対する電子状態密度

[図41] 実線はM=Ni, $n=10$ の場合の安定構造における電子状態密度、点線は当該安定構造からNiを除いたSiのみの系に対する電子状態密度

[図42] 実線はM=Cu, $n=12$ の場合の安定構造における電子状態密度、点線は当該安定構造からCuを除いたSiのみの系に対する電子状態密度

[図43] 実線はM=Zr, $n=14$ の場合の安定構造における電子状態密度、点線は当該安定構造からZrを除いたSiのみの系に対する電子状態密度

[図44] 実線はM=Nb, $n=12$ の場合の安定構造における電子状態密度、点線は当該安定構造からNbを除いたSiのみの系に対する電子状態密度

[図45] 実線はM=Mo, $n=10$ の場合の安定構造における電子状態密度、点線は当該安定構造からMoを除いたSiのみの系に対する電子状態密度

[図46] 実線はM=Ta, $n=12$ の場合の安定構造における電子状態密度、点線は当該安定構造からTaを除いたSiのみの系に対する電子状態密度

[図47] 実線はM=W, $n=10$ の場合の安定構造における電子状態密度、点線は当該安定構造からTiを除いたSiのみの系に対する電子状態密度

[図48] 計算シミュレーションによる MoSi_{10} 膜と水素化アモスファスSiの振動状態密度比較結果

[図49] 薄膜トランジスタのチャネルとして合成した MoSi_{10} 膜と水素化アモルファスSi膜のラマンスペクトル

発明を実施するための形態

[0015] 図1に、金属硅素化合物である MSi_n 膜（M：遷移金属、 $n=7\sim 16$ ）をチャネル領域とした薄膜トランジスタ（TFET）を示す。

図1（a）はトップゲート型TFET、（b）はボトムゲート型TFETである。図1において、1はゲート電極、2はソース電極、3は MSi_n 膜チャネル、4はゲート絶縁膜、5はドレイン電極、6はTFET基板である。

以下各TFETの作製方法について説明する。

[0016] トップゲート型TFTの作製に当たって、レーザーアブレーションをチャネル形成に使用したトップゲート型TFTの作製方法について詳細に説明する。

(1) ガラス基板上に MSi_nH_x 膜を堆積。Mターゲット、又は MSi_2 ターゲットなどの遷移金属珪素化合物ターゲットを SiH_4 雰囲気でパルスレーザーアブレーションすることで MSi_nH_x 膜を合成・堆積する。この時基板温度は室温。

(2) MSi_nH_x 膜を 190°C 以上に加熱してHを脱離し MSi_n 膜を形成。つまり、 MSi_nH_x 膜を合成できるMを使用すれば、 MSi_n 膜チャネルを形成できる。 MSi_n 膜は、金属(M)蒸気とモノシランガス(SiH_4)を原料に水素化遷移金属クラスター MSi_nH_x を合成し、それらを固体基板上に堆積して作製するので、水素が残留している。そこで、 MSi_n 膜を、水素を含まないTFTのチャネル材料として使用するには、熱処理による水素脱離プロセスを確立する必要がある。

[0017] 図2に、石英基板に堆積した WSi_{14} 膜の熱脱離スペクトルを示す。横軸はサンプル表面の温度、縦軸は真空チェンバー内の圧力を示す。サンプル表面の温度が 140°C 付近に脱離のピークが観察され、 190°C で脱離は終了した。つまり、 $\text{WSi}_{14}\text{H}_x$ 膜からの水素放出は、 190°C 以下で生じている。これは、水素化アモルファスSiからの水素脱離温度(320°C)よりも低く、 WSi_{14} 膜では、水素の結合エネルギーが、 a-Si:H と比較して小さいことを示している。実際、 WSi_{14} に結合した水素が、同じSiケージ構造を持つ Si_{14} に結合した水素よりも、53%程度低い結合エネルギーを持つことが、第一原理計算により判明している。

(図3参照)

(3) Al, Mo, MSi_2 シリサイド等のソース、ドレイン電極を形成。

(4) CVDやスパッタを使用してゲート絶縁膜(SiO_2 , SiN_x 等)を堆積。

(5) 真空蒸着もしくは、スパッタを使用してAl, Moなどのゲート電極を形成。

[0018] トップゲート型TFTの作製に当たって、スパッタをチャネル形成に使用したトップゲート型TFTの作製方法について説明する。

(1) ガラス基板上に $\text{M:Si}=1:n$ のターゲットを用いてスパッタ膜を堆積 (Ar:

30sccm, 3.0×10^{-3} Pa, DCパワー30W) しチャンネルを形成する。この時基板温度は室温。

- (2) スパッタ膜を500°C以上に加熱して、チャンネル膜質を向上する。
- (3) Al, Mo, MSi_2 シリサイド等のソース、ドレイン電極を形成。
- (4) CVDやスパッタを使用してゲート絶縁膜 (SiO_2 , SiN_x 等) を堆積。
- (5) 真空蒸着もしくは、スパッタを使用してAl, Moなどのゲート電極を形成。

[0019] 次にボトムゲート型TFETの作製に当たって、レーザーアブレーションをチャンネル形成に使用したボトムゲート型TFETの作製方法について説明する。

- (1) 真空蒸着もしくは、スパッタを使用してガラス基板上へAl、Moなどのゲート電極を形成。
- (2) CVDやスパッタを使用してゲート絶縁膜 (SiO_2 , SiN_x 等) を堆積。
- (3) MSi_nH_x 膜堆積。Mターゲット、又は MSi_2 ターゲットなどの遷移金属珪素化合物ターゲットを SiH_4 雰囲気でパルスレーザーアブレーションすることで MSi_nH_x クラスターを合成し堆積する。この時基板温度は室温。
- (4) MSi_nH_x 膜を190°C以上に加熱してHを脱離し MSi_n 膜を形成。つまり、 MSi_nH_x 膜を合成できるMを使用すれば、 MSi_n 膜チャンネルを形成できる。
- (5) Al, Mo, MSi_2 シリサイド等のソース、ドレイン電極を形成。

[0020] ボトムゲート型TFETの作製に当たって、スパッタをチャンネル形成に使用したボトムゲート型TFETの作製方法について説明する。

- (1) 真空蒸着もしくは、スパッタを使用してガラス基板上へAl、Moなどのゲート電極を形成。
- (2) CVDやスパッタを使用してゲート絶縁膜 (SiO_2 , SiN_x 等) を堆積。
- (3) $\text{M}:\text{Si}=1:n$ のターゲットを用いてスパッタ膜を堆積 (Ar:30sccm, 3.0×10^{-3} Pa, DCパワー30W) しチャンネルを形成する。この時基板温度は室温。
- (4) スパッタ膜を500°C以上に加熱して、チャンネル膜質を向上する。
- (5) Al, Mo, MSi_2 シリサイド等のソース、ドレイン電極を形成。

[0021] 本発明に係る薄膜トランジスタの電界効果測定を行う。

図4に示したように、 MoSi_{10} 膜を用いてTFETを作製した。ここでは、Si熱酸化基板をゲート電極14、ゲート絶縁膜13としたボトムゲート型のTFETを作製した。

Si基板はn型の $0.01\ \Omega\text{cm}$ の基板を用い、 SiO_2 酸化膜からなるゲート絶縁膜13の厚さは200nmとした。

MoSi_{10} 膜を15nmの膜厚で堆積し、その上にソース・ドレイン電極11としてAl電極を真空蒸着で形成した。ソース・ドレイン電極の幅は $300\ \mu\text{m}$ 、チャネル幅は $100\ \mu\text{m}$ である。また、ゲート電極14として作用するSi基板にコンタクト用のAl電極を、同じく真空蒸着で形成した。

図5に、ドレイン電流(I_d)のドレイン電圧(V_d)特性のゲート電圧(V_g)依存性を示す。p-チャネル・エンハンスメント型の電界効果特性が得られ、閾値電圧 V_{th} は-3V、直線領域のドレイン電流値から電界効果移動度を見積もると、 $3 \times 10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vsec}$ であった。

[0022] 遷移金属とシリコンの化合物であり、遷移金属原子の周りを、7個以上16個以下のシリコン原子が取り囲む遷移金属内包シリコンクラスターを単位構造とし、遷移金属原子の第1及び第2近接原子にシリコンが配置されている金属珪素化合物薄膜をチャネル領域とした薄膜トランジスタを例示して本発明を説明したが、本発明はこれに限らず、遷移金属とシリコンの化合物であり、シリコンと遷移金属との組成比（シリコン／遷移金属）が7以上16以下である金属珪素化合物薄膜をチャネル領域とした薄膜トランジスタにも適用できる。

[0023] 次に、1個の遷移金属原子Mをシリコン原子Siが内包するクラスターが単位構造である遷移金属珪素化合物を用いたチャネルの例を、第一原理計算によって提供する。

計算は2段階に分けて行う。第1段階では、シリコンと遷移金属Mとの組成比（＝シリコン／遷移金属）をnとする遷移金属珪素化合物材料が、M1個当たりz個（平均Z個）のSiを配位したクラスター MSi_z を単位構造とすることを

示す。第2段階では、第1段階で示した構造的特徴を持つ遷移金属珪素化合物材料においてMがSiのダングリングボンドを終端する効果を有することを示す。

[0024] まず、第1段階の説明を行う。MとSiの座標を、乱数を用いて発生させる。第一原理計算によって全エネルギーと各原子が感じる力を計算して全エネルギーが下がるように原子座標を更新する。全ての原子が感じる力が1オングストローム当たり0.01エレクトロンボルト以下になるまで原子座標の更新を繰り返す。

モリブデン(M=Mo)とSiの原子数比が1:10 ($n=10$) の系の安定構造の例を図6に示す。図6において、SiとMoをそれぞれ白球と黒球で表す。

図7は、図6の中からMoの周りを取り囲むSiが8個、9個、及び10個の構造例を抜き出したものである。

[0025] Mの周りをSiが取り囲む構造を特定するため、動径分布関数を計算する。動径分布関数の計算方法を図8に示す。1個のM(黒丸)を中心にして半径 r の球(点線)と半径 $r + \Delta r$ の球(一点鎖線)の間の厚さ Δr の球殻内にあるSi(斜線の円)の個数を $4\pi r^2$ で割ったものを $f(r)$ とする。遷移金属原子の各々について、0オングストロームから10オングストロームの r に対する $f(r)$ を計算する。 $f(r)$ を遷移金属原子1個当たりの平均値として求めたものが動径分布関数である。

[0026] 上記の方法で得られた動径分布関数の例を図9に示す。「RDF」は動径分布関数を、「 r 」はMの位置からの距離(オングストローム)を表す。Mの周りを取り囲むSiの存在は斜線で示した第1ピークによって同定される。第1ピークは第2ピークとギャップ(図7)によって分離している。ギャップ位置を第1ピーク位置と $r = 4$ オングストロームの間での、動径分布関数の最小値を与える r として定義する。第1ピークに属するSiの数が、M1個の周りを取り囲むSiの数 z の平均数 Z である。 Z を算出するには、動径分布関数に $4\pi r^2$ を掛け、 r について原点からギャップ位置まで積分する。

[0027] n が7以上14以下の場合について、M=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni,

Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Ta, W, Re, Irに対する動径分布関数を図10～図33に示す。図10～図33において、動径分布関数（縦軸）の値は、最大値を1と規格化した。動径（横軸）はオングストローム単位である。

図10～図33に示した全ての MSi_n について、Mを z 個のSiが内包した MSi_z クラスターを単位構造とする特徴があることがわかる。 z の平均 Z は M と n に応じて6.6 ($NiSi_{10}$ 、図17) から11.9 ($ZrSi_{14}$ 、図20) まで変化する。 z と n の値は一致しなくてもよい。例えば、ジルコニウムの場合 $n=12$ から14の時、 z は11から12になり、モリブデンの場合 $n=7$ から13と変化しても、 z は8から10の範囲に留まる。

[0028] 計算の第2段階として、MがSiに取り囲まれたことによってSiのダングリングボンドが終端される例を提供する。M=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ta, Wに対する電子状態密度をエネルギーの関数として図34から図47までに図示した。

図34から図47において、実線はM、 n を選定した場合の安定構造における、電子状態密度であり、点線は当該安定構造からMを除いたSiのみの系に対する電子状態密度である。そして図34から図47では、フェルミ準位まで積分した状態数が後者のそれに一致するように、前者を規格化した。縦軸の単位は1電子ボルト当たりの状態数であり、横軸のゼロがフェルミ準位を表す。

エネルギーのゼロ点はフェルミ準位と呼ばれる電子準位である。全系は基底状態においてフェルミ準位より低いエネルギーの電子状態を持ち、フェルミ準位よりも高いエネルギーをもつ電子状態を取らない。

[0029] ここで、ダングリングボンドが終端されたことがフェルミ準位及びその近傍の電子状態密度が少なくなることで判定できることを述べる。そのために、電子準位と化学結合との関係を概説する。フェルミ準位以下のエネルギーをもつ電子状態は原子同士の結合を強めるが、フェルミ準位以上のエネルギーを持つ電子状態は結合を弱める。このため、前者を結合状態、後者を反結

合状態と呼ぶことがある。

[0030] 言い換えれば、フェルミ準位は結合状態と反結合状態を分け隔てるエネルギー値である。ダングリングボンドに起因する電子状態は結合状態と反結合状態のいずれにも属さない非結合の状態であり、そのエネルギーはフェルミ準位に一致する。フェルミ準位以下（以上）のエネルギーであっても、フェルミ準位に近いエネルギーを持つ電子状態は結合的（反結合的）性質が弱まり、非結合的な性質を帯びる。非結合状態は不安定であり、系に電子（正孔）が追加されると非結合状態を解消するため追加された電子（正孔）は当該非結合の軌道に容易に捕獲される。したがって、トランジスタのチャンネル内にダングリングボンドがあると、ダングリングボンド起因の非結合状態を解消するため、チャンネルに導入されたキャリアはダングリングボンドに捕獲されて電気伝導に寄与しない。

[0031] 上記を踏まえて図34から図47までの各図に示した金属珪素化合物材料を用いたチャンネルの電子状態密度（実線の曲線）を見ると、フェルミ準位に於いて電子状態密度が極小となっていることが分かる。Mを除去してSiのみを残した系に対する電子状態密度を図34から図47までの各図に点線として重ねて表示した。実線と点線で示した電子状態密度の比較から、金属珪素化合物を用いたチャンネルに於いてはSiのダングリングボンドがMによって終端されることが分かる。図45は、図5に記載の薄膜トランジスタのチャンネル材料 MoSi_{10} 膜の電子状態密度である。MoによりSiのダングリングボンドが終端されることで、トランジスタが動作する。よって、図34から図47までの各図に示した電子状態密度であれば、トランジスタ動作する。

[0032] 図48に、図6に示した MoSi_{10} 膜の構造に対して、振動状態密度を計算した結果を、水素化アモルファスSiの振動状態密度と比較して示す。水素化アモルファスSiの光学フォノンピーク周波数 480cm^{-1} よりも低波数側の $200\text{--}400\text{cm}^{-1}$ の領域で、 MoSi_{10} 膜の振動状態密度が高くなることが分かる。

[0033] 図49に、図5に記載の薄膜トランジスタのチャンネルとして合成した MoSi_{10} 膜と、水素化アモルファスSi膜のラマンスペクトルを示す。計算結果の予想

通り、水素化アモルファスSiの光学フォノンピーク 480cm^{-1} よりも低波数側で、 MoSi_{10} 膜の振動状態密度が高くなることが観測された。薄膜トランジスタのチャネルを構成している MoSi_{10} 膜の構造と計算シミュレーションで示した膜の構造は、一致するものであると考えられる。

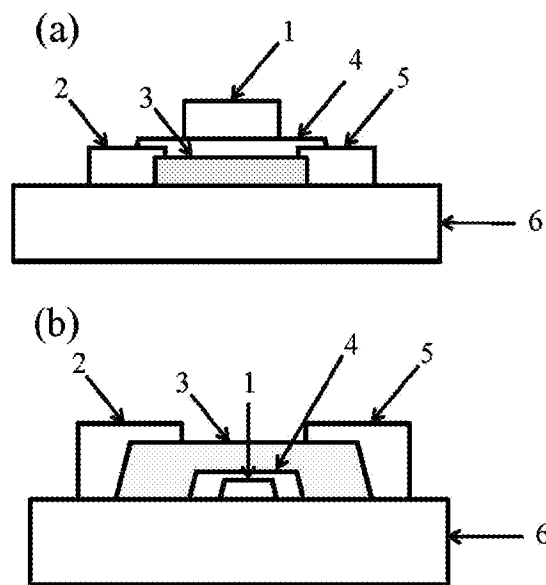
符号の説明

- [0034]
- 1 ゲート電極
 - 2 ソース電極
 - 3 MSi_n 膜チャネル
 - 4 ゲート絶縁膜
 - 5 ドレイン電極
 - 6 TFT基板
- 1 1 ソース・ドレイン電極
- 1 2 MSi_n 膜チャネル
- 1 3 ゲート絶縁膜
- 1 4 ゲート電極（n型Si基板）

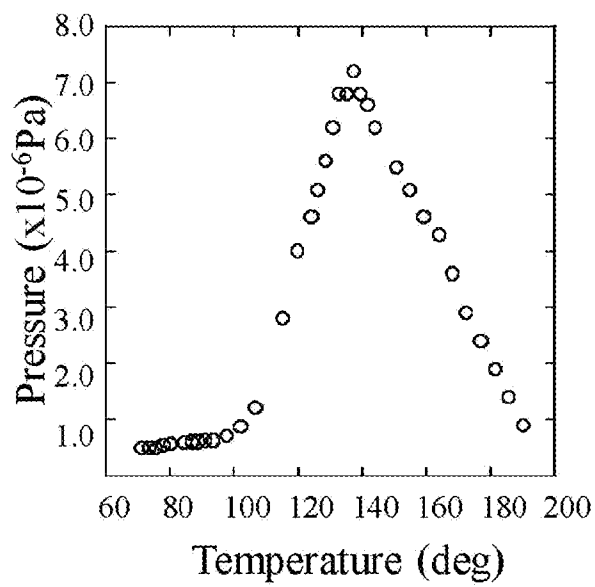
請求の範囲

- [請求項1] 遷移金属とシリコンの化合物であり、シリコンと遷移金属との組成比（＝シリコン／遷移金属） n が7以上16以下である金属珪素化合物薄膜をチャネル領域としたことを特徴とする薄膜トランジスタ。
- [請求項2] 遷移金属とシリコンの化合物であり、遷移金属原子の周りを、7個以上16個以下のシリコン原子が取り囲む遷移金属内包シリコンクラスターを単位構造とし、遷移金属原子の第1及び第2近接原子にシリコンが配置されている金属珪素化合物薄膜をチャネル領域としたことを特徴とする薄膜トランジスタ。
- [請求項3] 上記遷移金属原子は、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウムのいずれかであることを特徴とする請求項1又は2に記載の薄膜トランジスタ。
- [請求項4] 遷移金属原子Mの周りを z 個のシリコン原子Siが取り囲む遷移金属内包シリコンクラスター（ MSi_z ）を単位構造とし、シリコンと遷移金属との組成比（＝シリコン／遷移金属）を n としたとき、Mがジルコニウムの場合 $n=12$ から14であるか、又は、 z が11から12であること、Mがモリブデンの場合 $n=7$ から13であるか、又は、 z が8から10であることを特徴とする請求項1又は2に記載の薄膜トランジスタ。

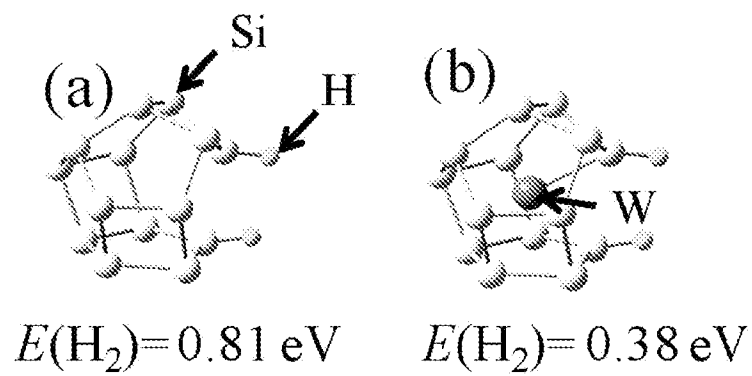
[図1]



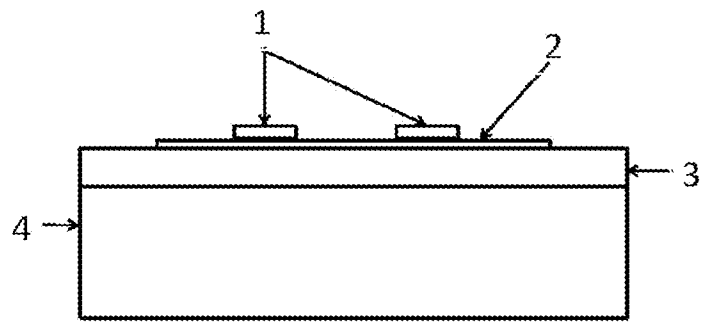
[図2]



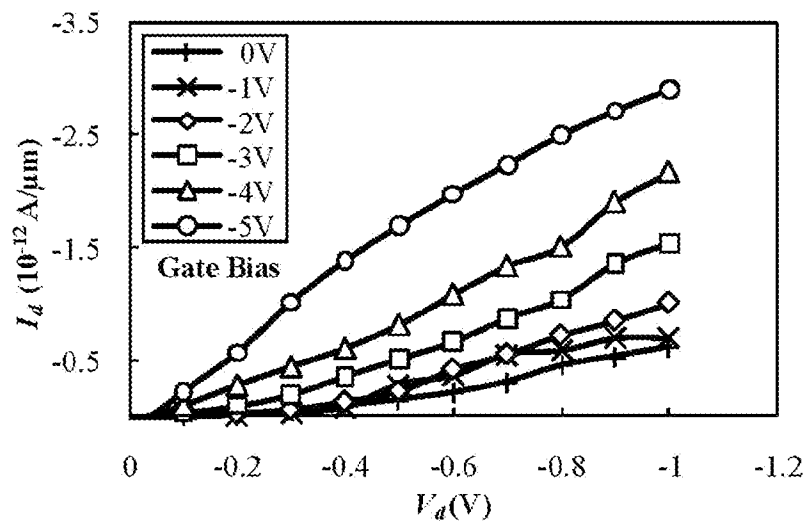
[図3]



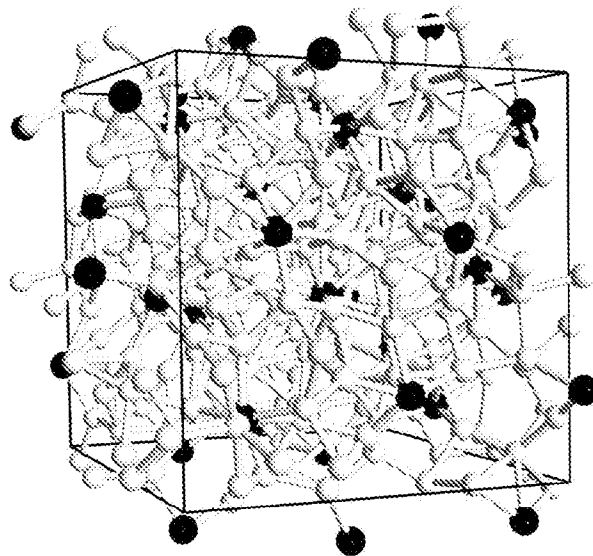
[図4]



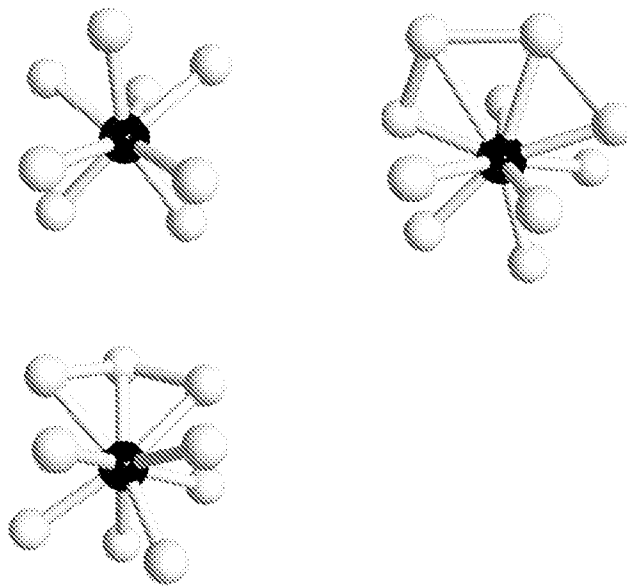
[図5]



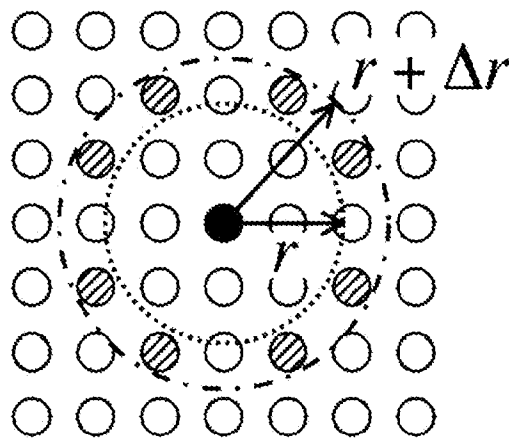
[図6]



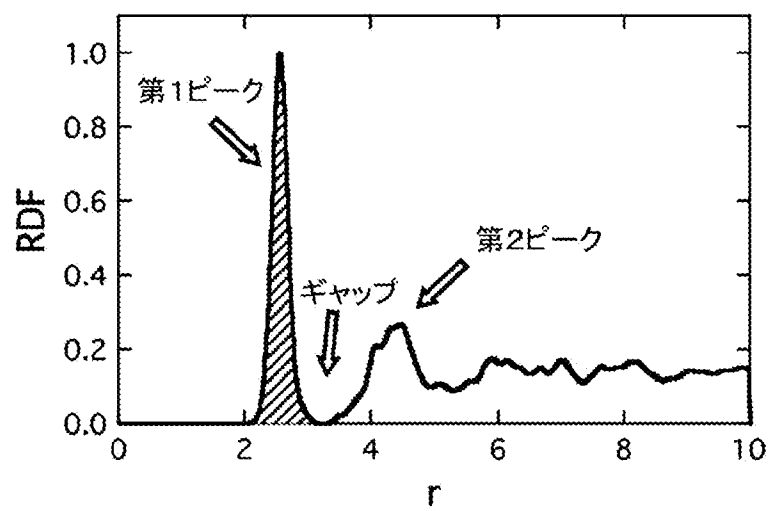
[図7]



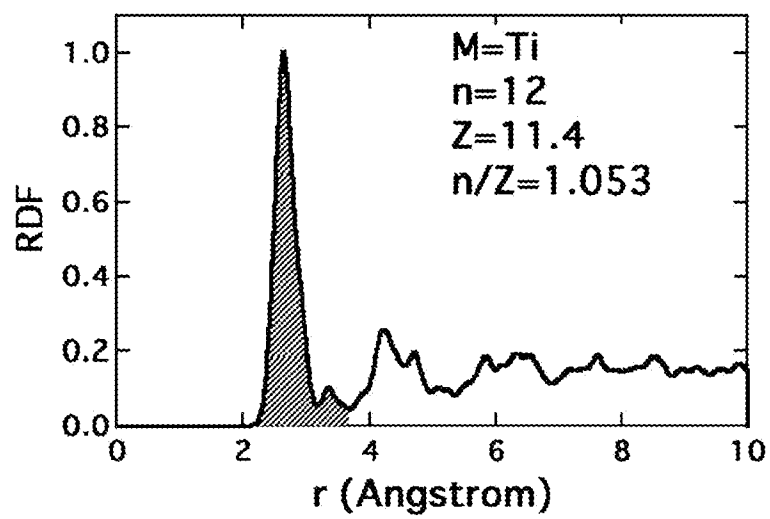
[図8]



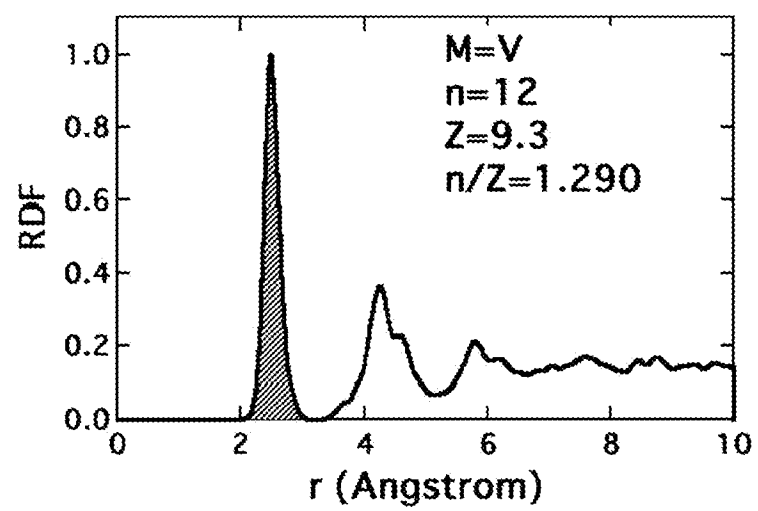
[図9]



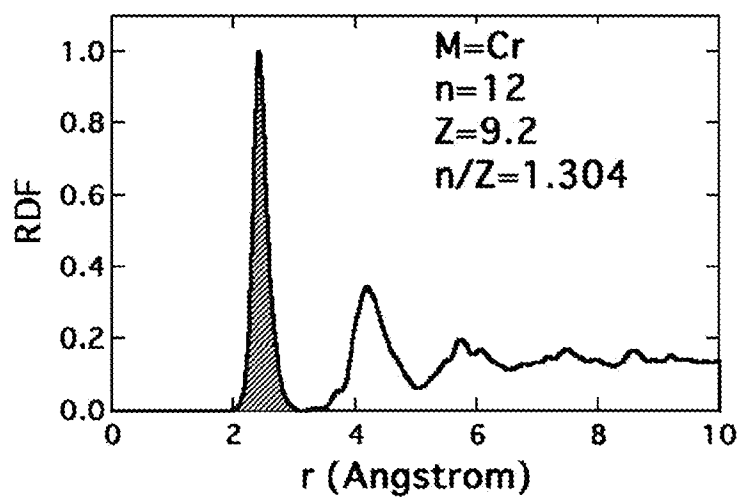
[図10]



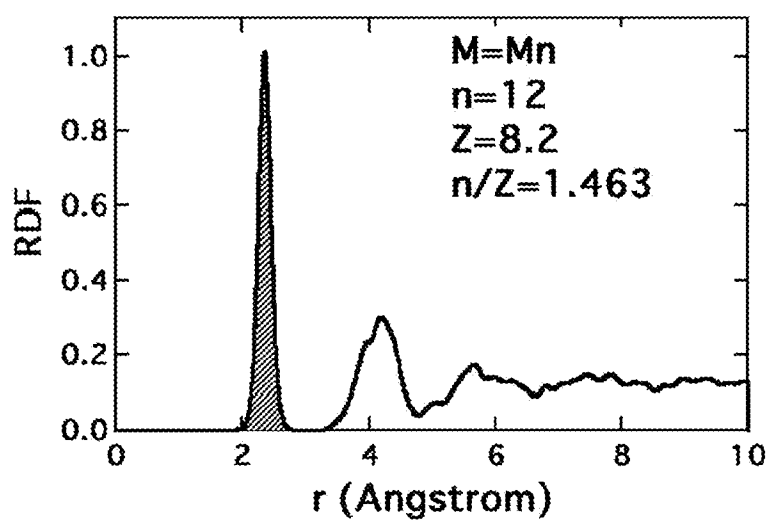
[図11]



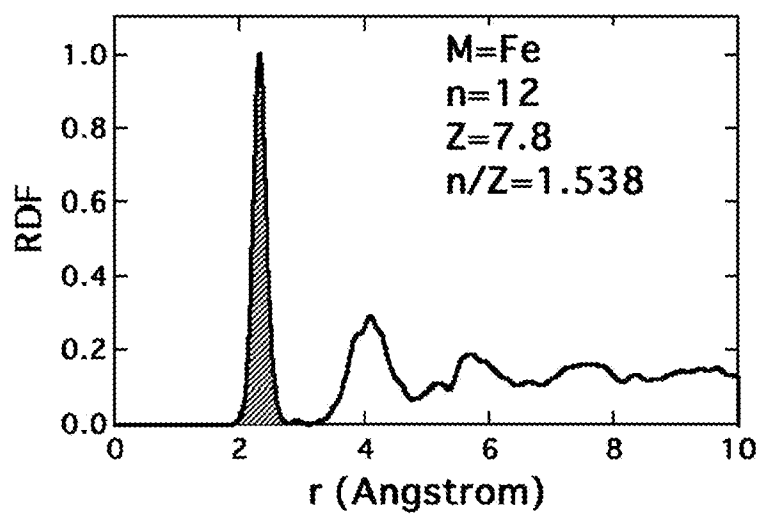
[図12]



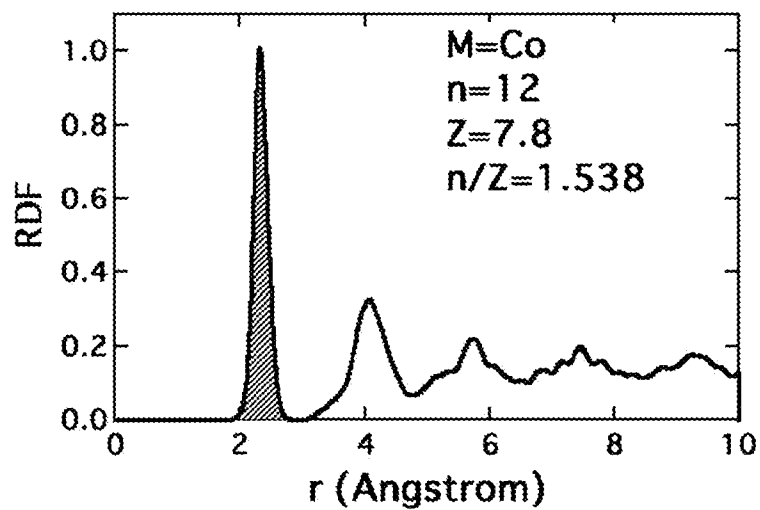
[図13]



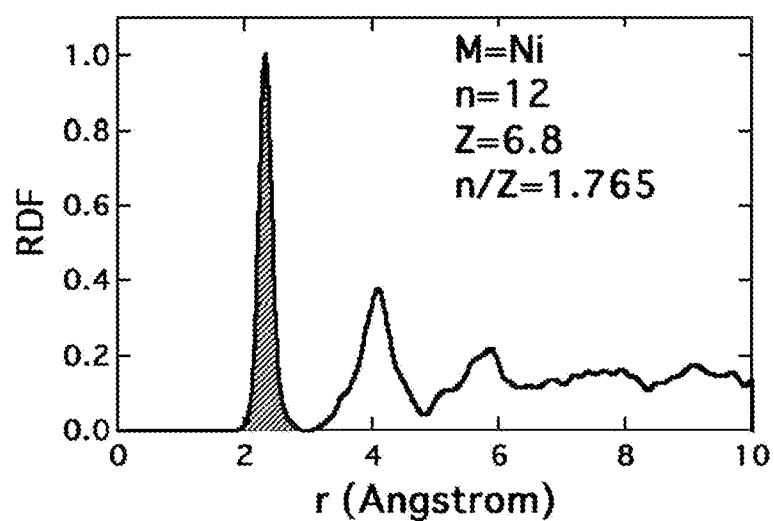
[図14]



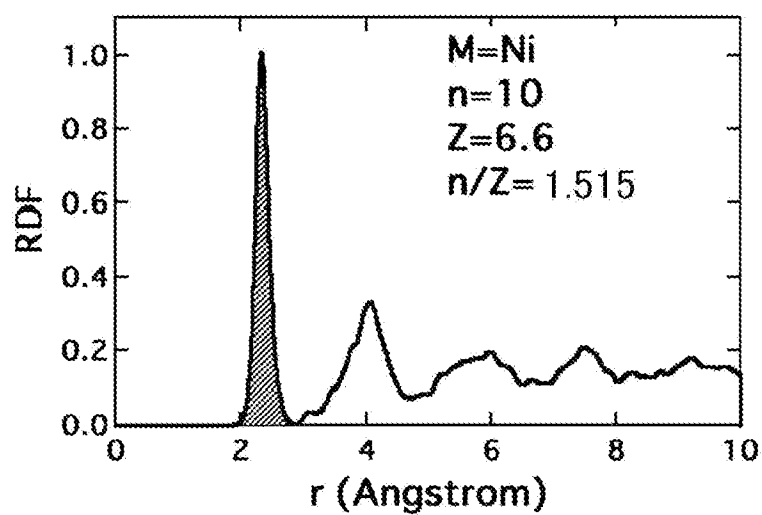
[図15]



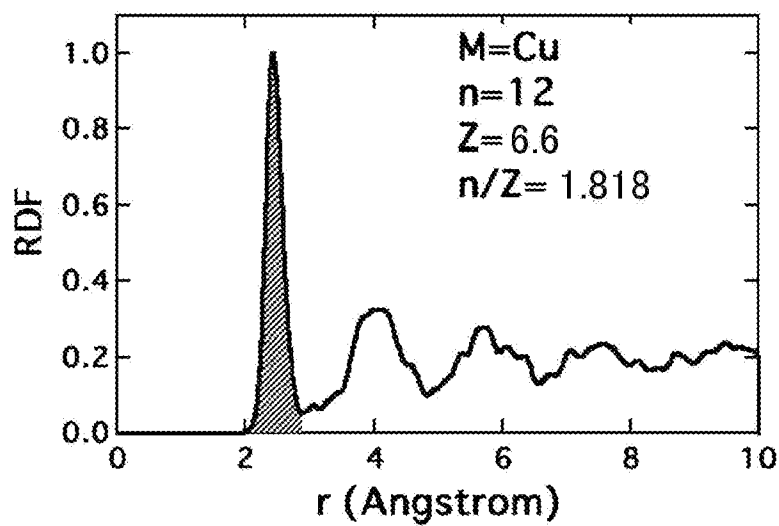
[図16]



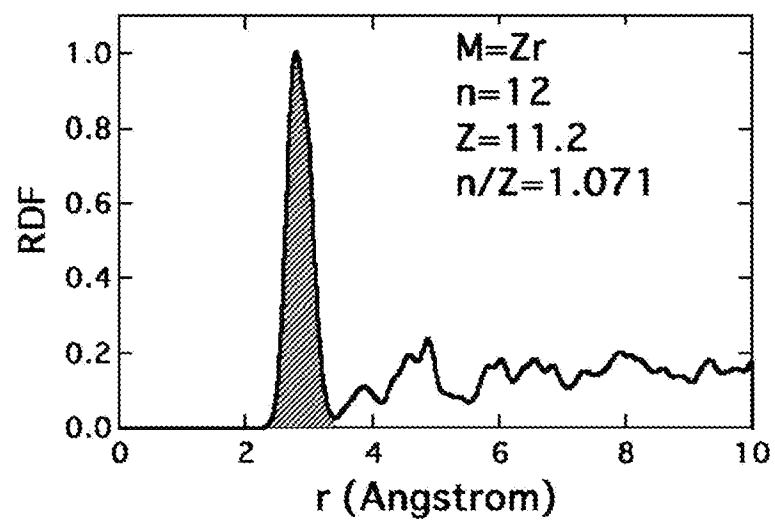
[図17]



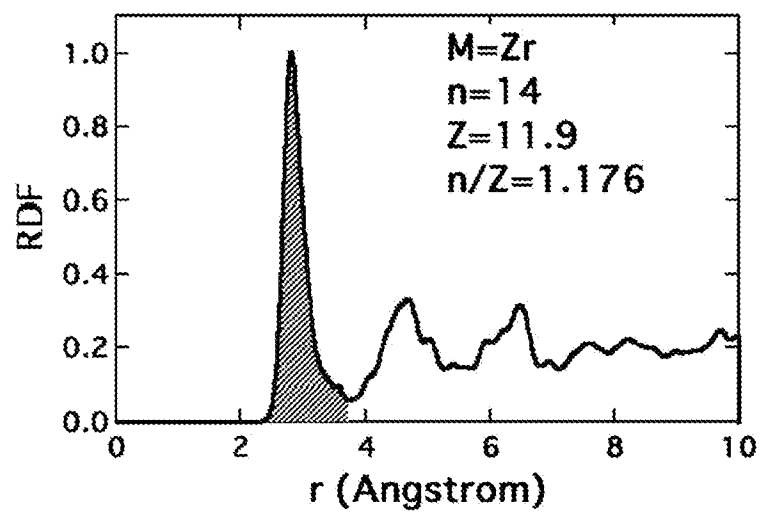
[図18]



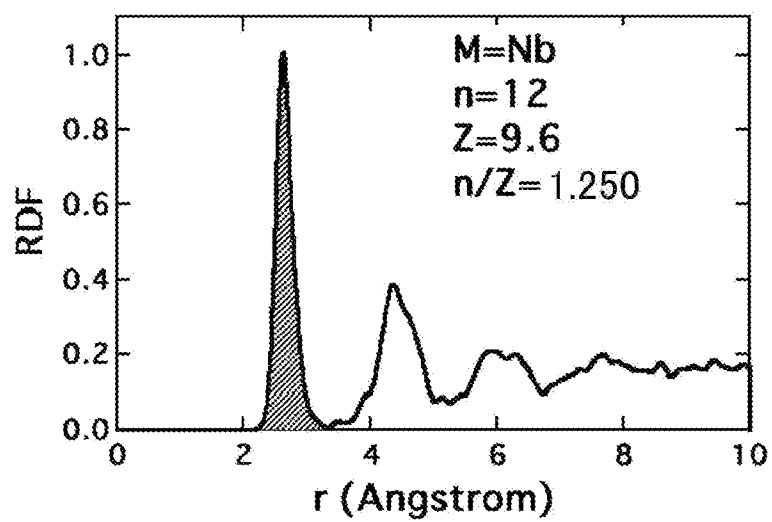
[図19]



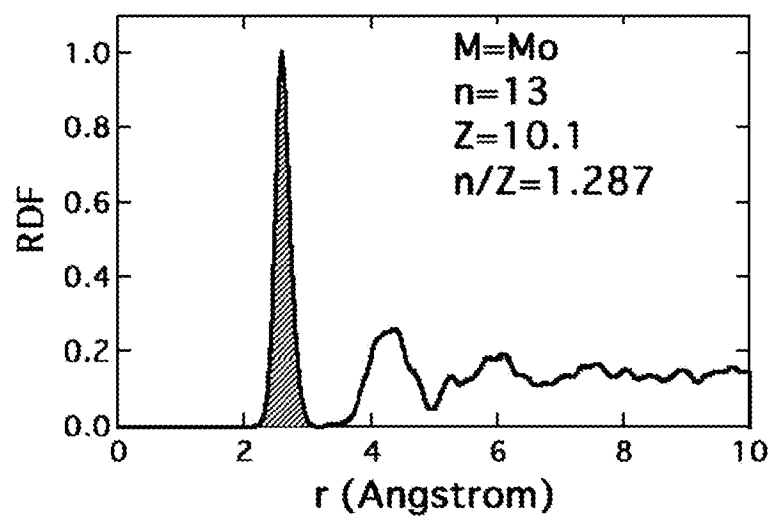
[図20]



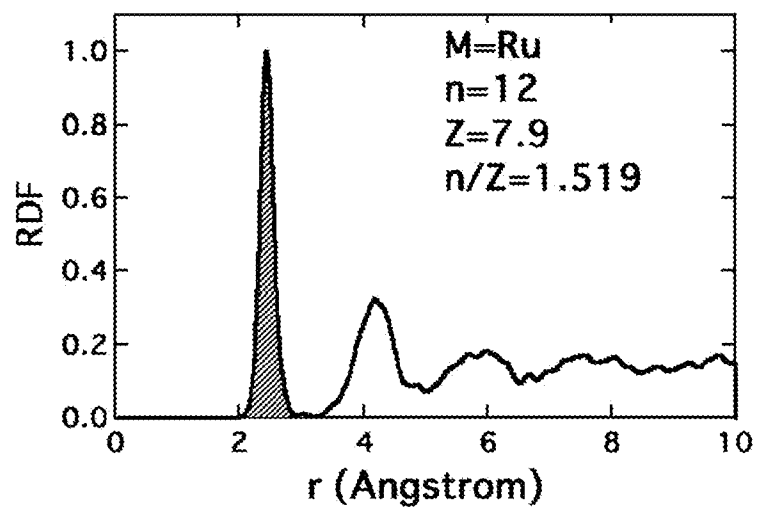
[図21]



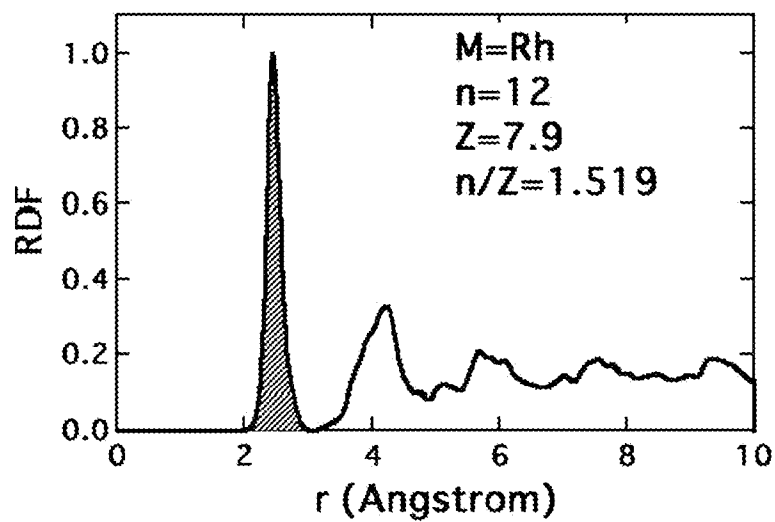
[図22]



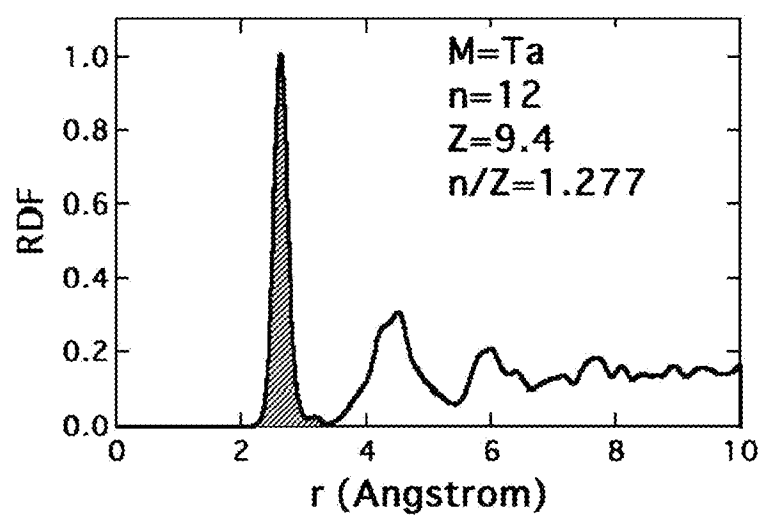
[図23]



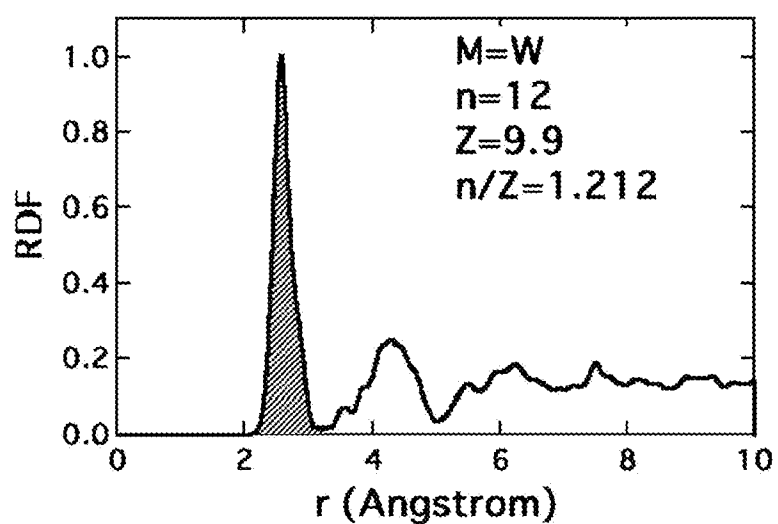
[図24]



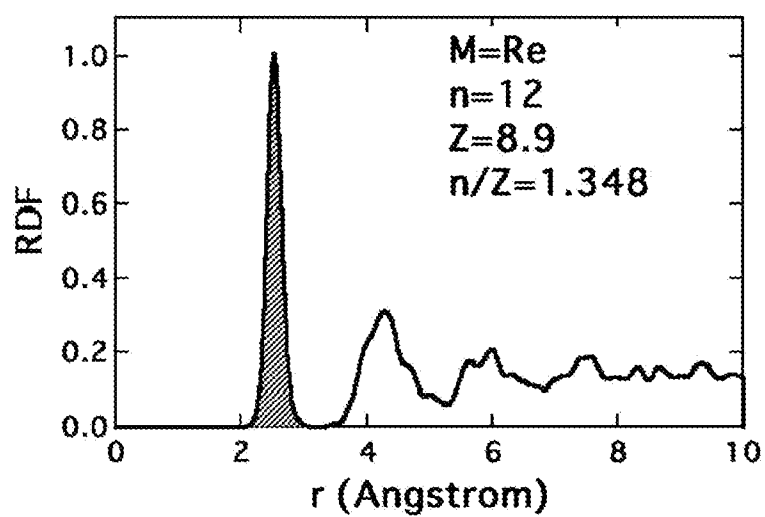
[図25]



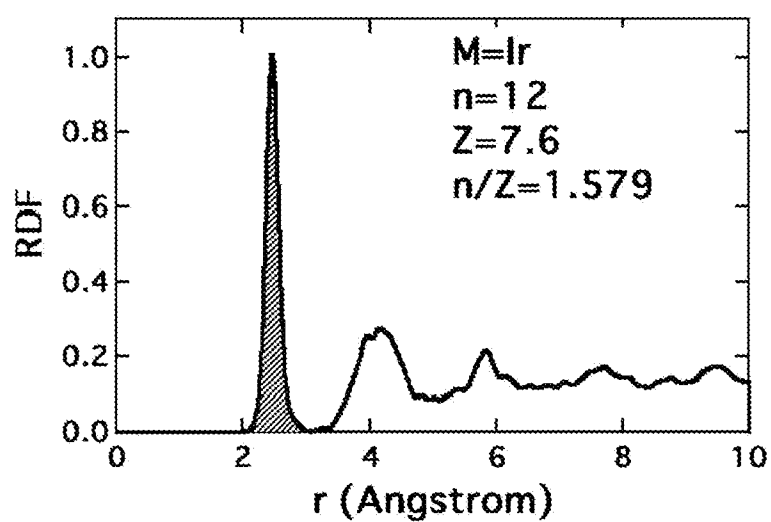
[図26]



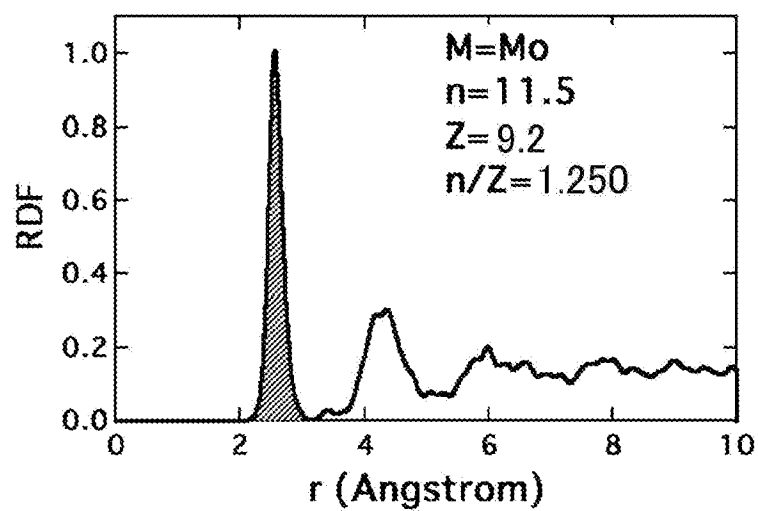
[図27]



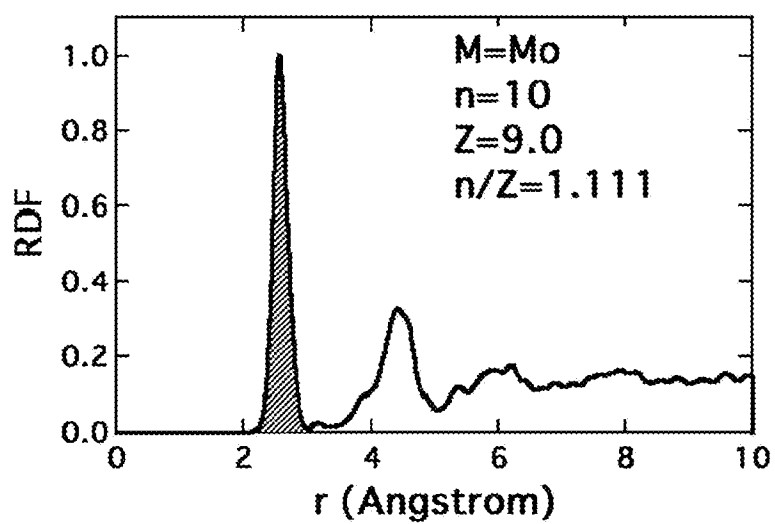
[図28]



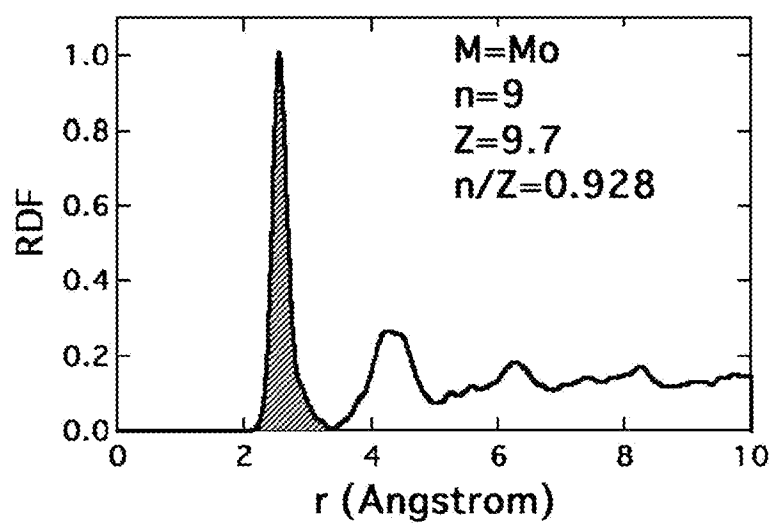
[図29]



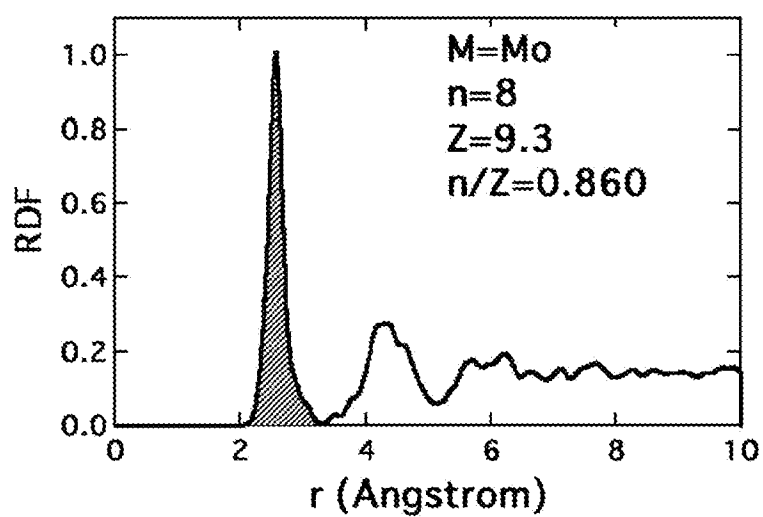
[図30]



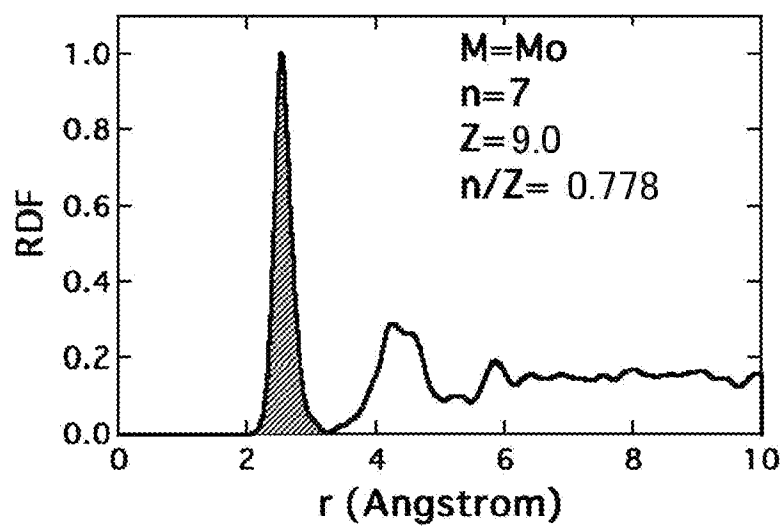
[図31]



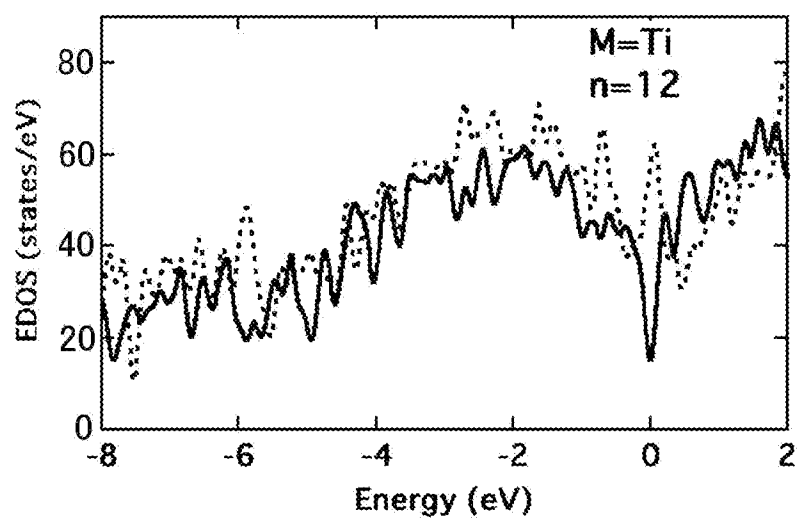
[図32]



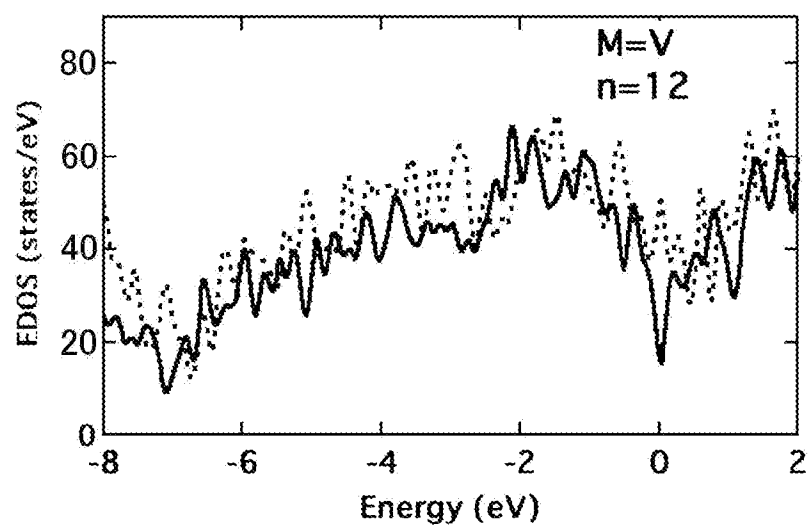
[図33]



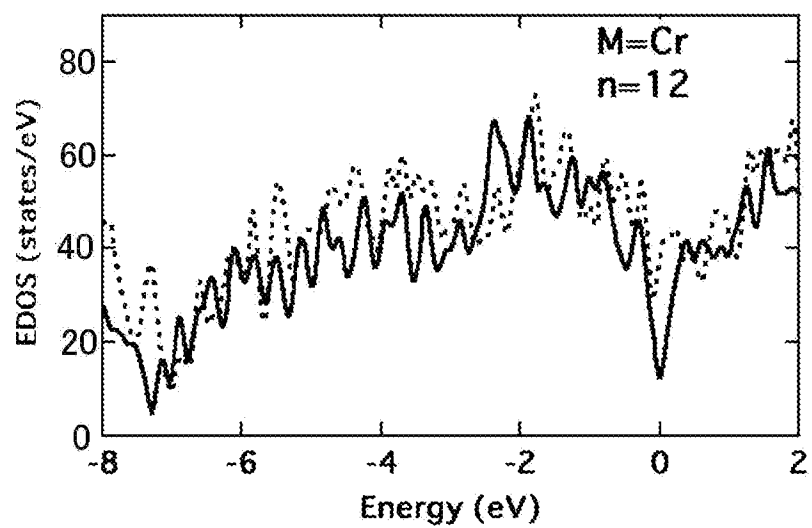
[図34]



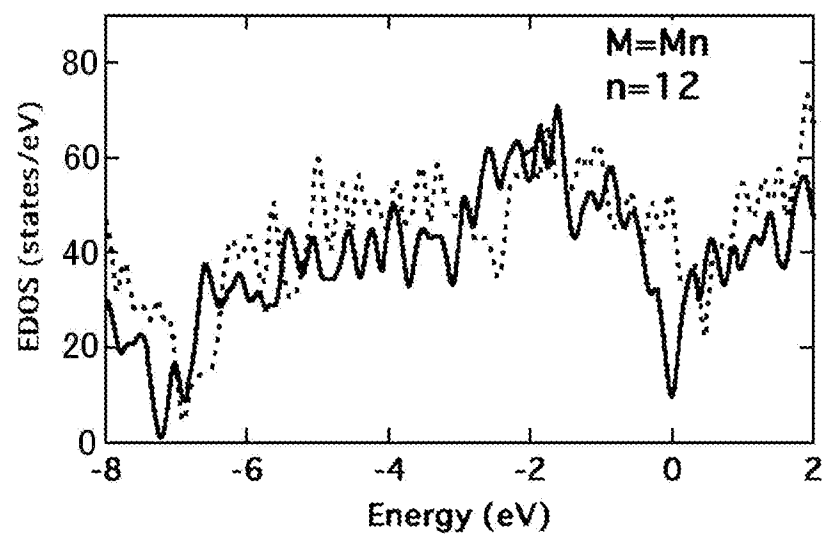
[図35]



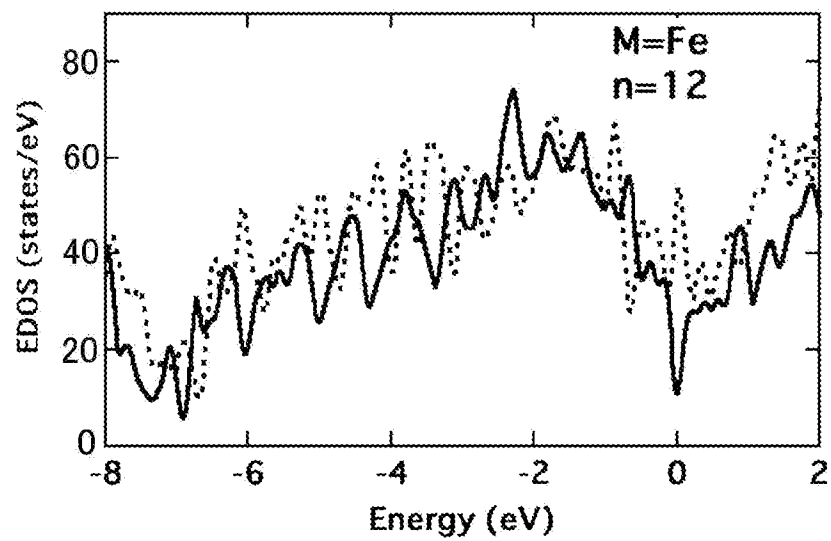
[図36]



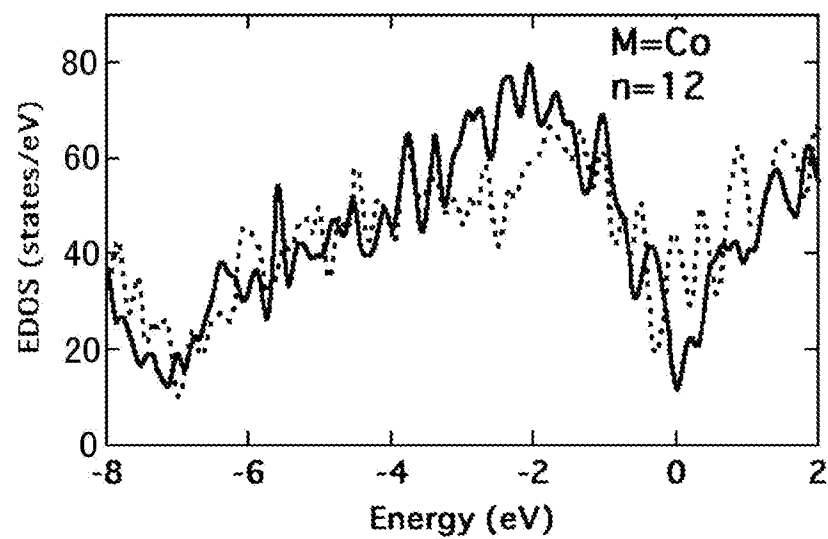
[図37]



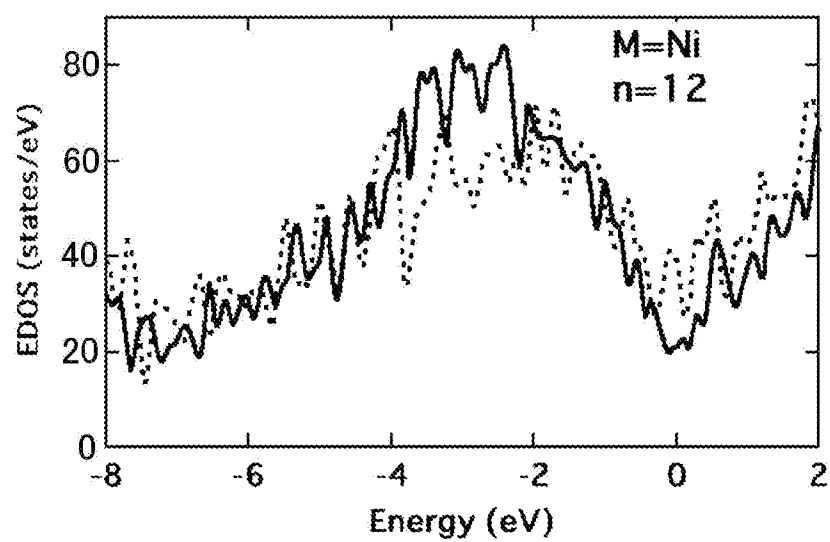
[図38]



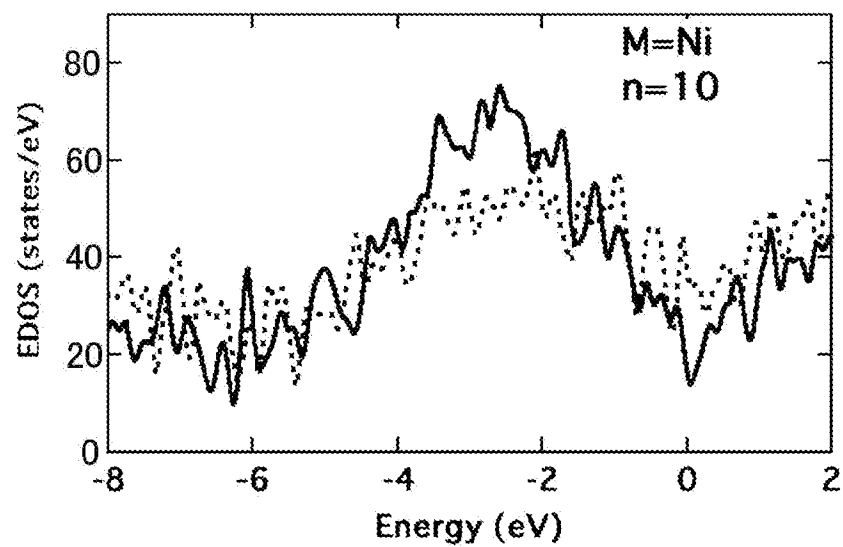
[図39]



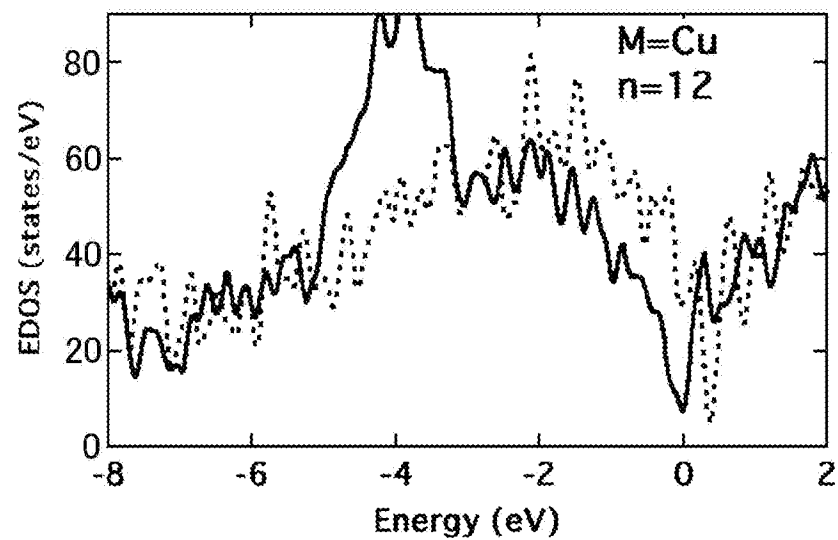
[図40]



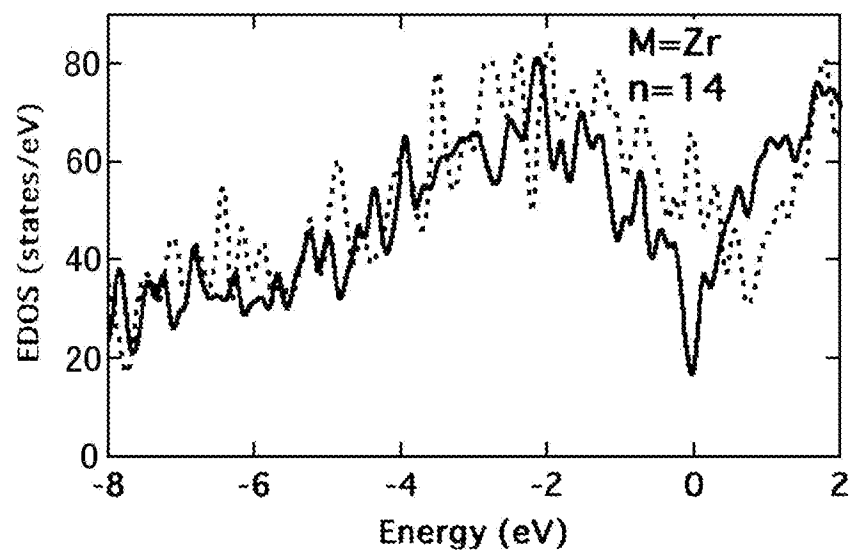
[図41]



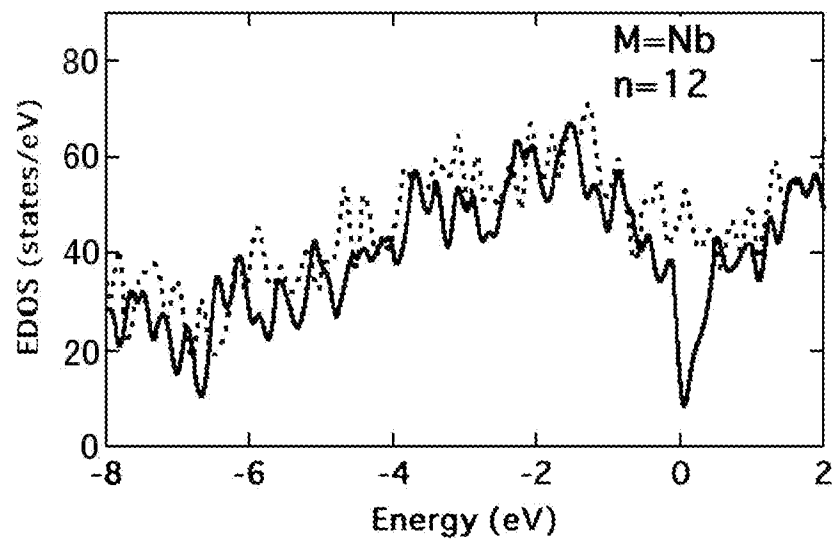
[図42]



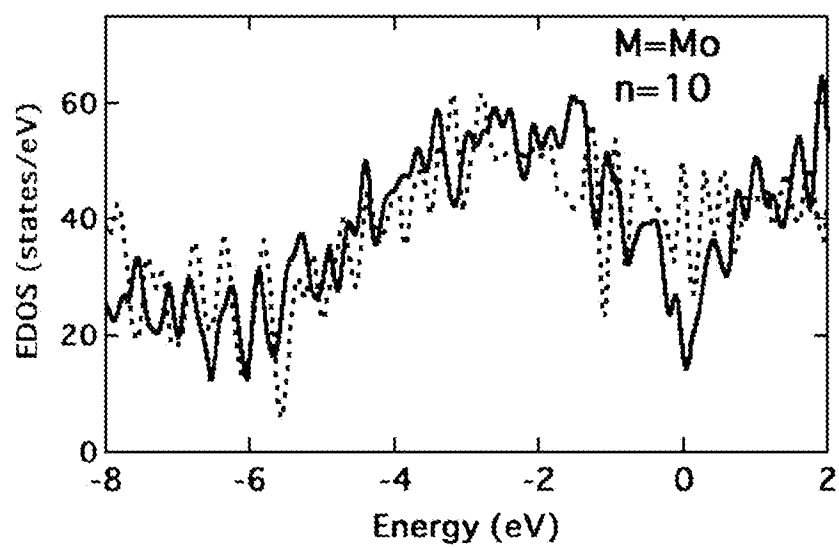
[図43]



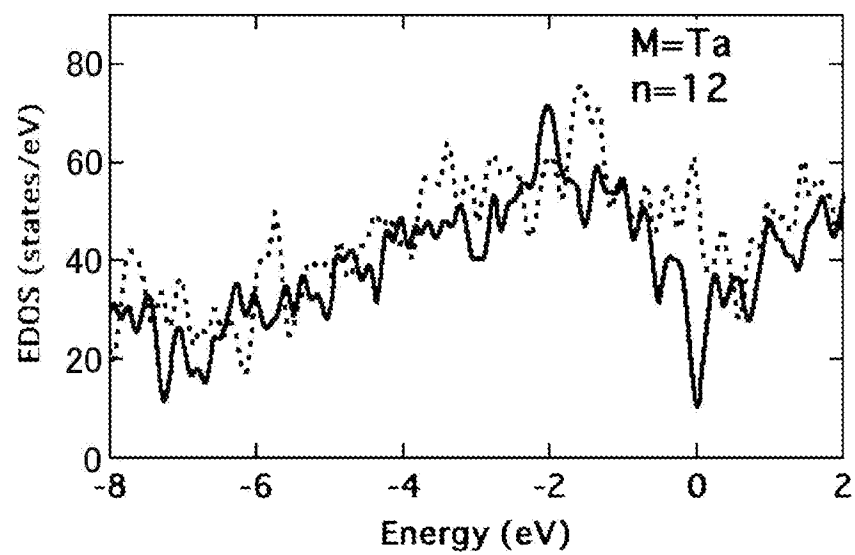
[図44]



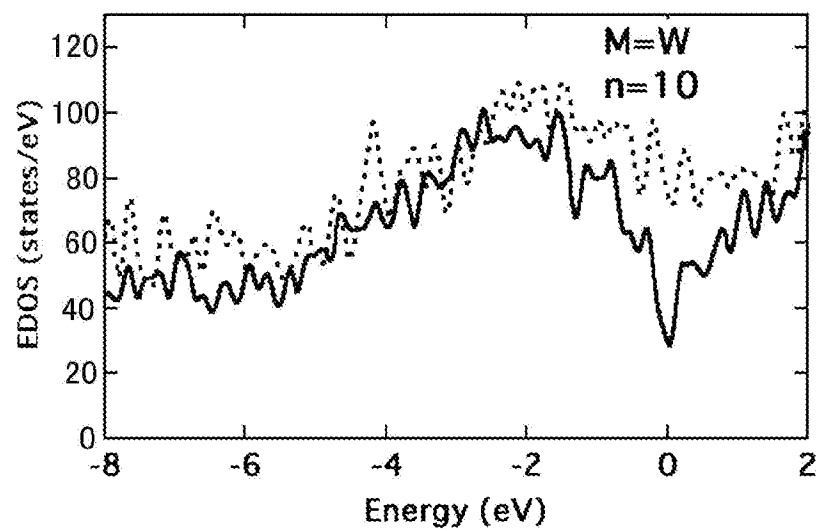
[図45]



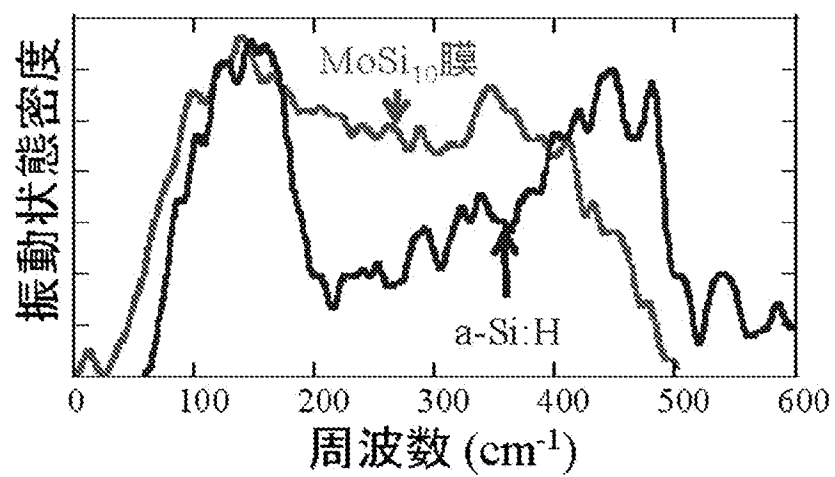
[図46]



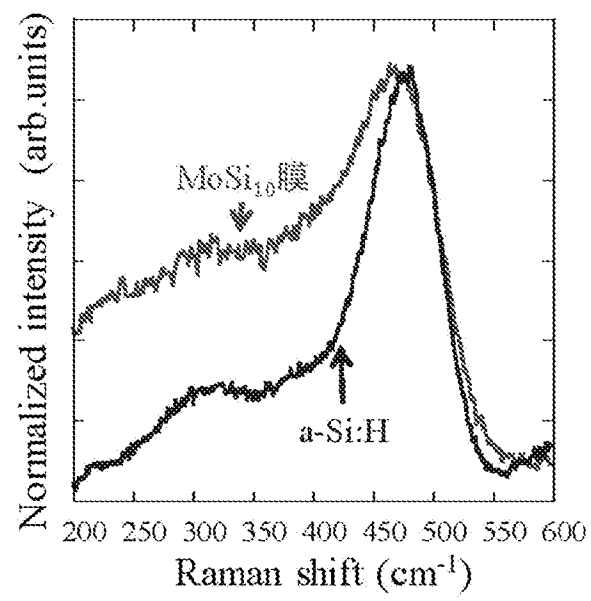
[図47]



[図48]



[図49]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L29/786(2006.01)i, C01B33/06(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i,
H01L21/205(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, C01B33/06, C23C14/06, H01L21/205

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Takehide MIYAZAKI et al., "Atomic and electronic structures of Si rich amorphous transition metal silicides", Abstracts of the Meeting of the Physical Society of Japan, 18 August 2009 (18.08.2009), 64(2-4), 27aYB-4, page 713	1-4
X	Noriyuki Uchida et al., "Synthesis of New Amorphous Semiconductors Assembled from Transition-Metal-Encapsulating Si Clusters", Applied Physics Express, 2008.12.05, Part1, 121502	1-4

☒ 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
08 September, 2010 (08.09.10)

Date of mailing of the international search report
21 September, 2010 (21.09.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064021

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2009/107669 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 03 September 2009 (03.09.2009), claims 1 to 3; paragraphs [0001], [0014] & JP 2010-93221 A	1-4

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, C01B33/06(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, H01L21/205(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, C01B33/06, C23C14/06, H01L21/205

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	宮崎剛英 外 2 名, “シリコンリッチなアモルファス遷移金属シリサイドの構造と電子状態”, 日本物理学会講演概要集, 2009.08.18, 64(2-4), 27aYB-4, p.713	1-4
X	Noriyuki Uchida et al., “Synthesis of New Amorphous Semiconductors Assembled from Transition-Metal-Encapsulating Si Clusters”, Applied Physics Express, 2008.12.05, Part1, 121502	1-4

☒ 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

0 8 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 9 . 2 0 1 0

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)

河本 充雄

4 M

9 0 5 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 2

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
P, X	WO 2009/107669 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2009.09.03, 請求項 1 - 3、段落 [0001]、段落 [0014] & JP 2010-93221 A	1-4