

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6097458号
(P6097458)

(45) 発行日 平成29年3月15日(2017.3.15)

(24) 登録日 平成29年2月24日(2017.2.24)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/20 (2006.01)

H O 1 L 21/20

H O 1 L 29/786 (2006.01)

H O 1 L 29/78 6 1 8 B

H O 1 L 21/336 (2006.01)

H O 1 L 29/78 6 2 7 G

H O 1 L 21/363 (2006.01)

H O 1 L 21/363

C O 1 G 15/00 (2006.01)

C O 1 G 15/00 B

請求項の数 18 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2016-573622 (P2016-573622)
 (86) (22) 出願日 平成28年7月29日(2016.7.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2016/003528
 審査請求日 平成29年1月5日(2017.1.5)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-150701 (P2015-150701)
 (32) 優先日 平成27年7月30日(2015.7.30)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000183646
 出光興産株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 (74) 代理人 110002354
 特許業務法人平和国際特許事務所
 (72) 発明者 井上 一吉
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 (72) 発明者 宇都野 太
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 (72) 発明者 霍間 勇輝
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 (72) 発明者 筈井 重和
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 (72) 発明者 江端 一晃
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶質酸化物半導体薄膜、結晶質酸化物半導体薄膜の製造方法及び薄膜トランジスタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ソース電極及びドレイン電極と、ゲート電極と、ゲート絶縁膜と、保護絶縁膜と、酸化物半導体層と、を有し、

前記酸化物半導体層は、ゲート絶縁膜と保護絶縁膜の間に位置し、かつ、結晶質酸化物半導体薄膜からなり、

前記結晶質酸化物半導体薄膜は、酸化インジウムを主成分とし、単一の結晶方位を有する表面結晶粒子を含み、

飽和移動度が $30 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 以上である、薄膜トランジスタ。

【請求項2】

ドレイン電圧 0.1 V において、線形領域での電界効果移動度の方法で求めた $V_g - \mu$ カープより、 $V_g = V_{th} + 5$ の移動度が $10 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であり、 $V_g = V_{th}$ から $V_{th} + 20$ の平均移動度がその範囲の最大移動度の 50% 以上であることを特徴とする請求項1に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項3】

前記酸化物半導体層を電子線後方散乱解析法で観察したときに、表面の結晶状態がファセット状である結晶粒子が観察され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】

前記表面の結晶状態がファセット状である結晶粒子が占める面積が 50% 以上であるこ

とを特徴とする、請求項 3 に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項 5】

前記酸化物半導体層がインジウム元素以外の正三価の金属元素からなる群から選択される 1 種以上の元素を含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の薄膜トランジスタ。

【請求項 6】

前記インジウム元素以外の正三価の金属元素の含有量が、前記結晶質酸化物半導体薄膜中の全金属分に対し、8 原子% 超 17 原子% 以下であることを特徴とする、請求項 5 に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項 7】

前記インジウム元素以外の正三価の金属元素が、アルミニウム、ガリウム、イットリウム及びランタノイド系元素からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする、請求項 5 又は 6 に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項 8】

前記酸化物半導体層が、さらに、正四価の金属元素からなる群から選択される 1 種以上の元素を含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の薄膜トランジスタ。

【請求項 9】

前記正四価の金属元素の含有量が、前記結晶質酸化物半導体薄膜中の全金属分に対し、0.01 原子% 以上 1 原子% 以下であることを特徴とする、請求項 8 に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項 10】

前記正四価の金属元素が、スズ、ジルコニウム及びセリウムからなる群から選択される 1 種以上であることを特徴とする、請求項 8 又は 9 に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項 11】

前記結晶質酸化物半導体薄膜のバンドギャップが、3.6 eV 以上であることを特徴とする、請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の薄膜トランジスタ。

【請求項 12】

酸化インジウムを主成分とするスパッタリングターゲットを用い、不純物ガスを実質的に含まないアルゴン及び酸素の混合ガスをスパッタガスとして用いてスパッタリングにより酸化物薄膜を成膜する工程、及び

得られた酸化物薄膜を加熱する工程

により前記結晶質酸化物半導体薄膜を得ることを含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 13】

前記スパッタガス中の不純物ガスの割合が、0.1 体積% 以下であることを特徴とする、請求項 12 に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 14】

前記スパッタリングターゲットが、アルミニウム、ガリウム、イットリウム及びランタノイド系元素からなる群から選択される 1 種以上の元素を含有することを特徴とする、請求項 12 又は 13 に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 15】

前記加熱する工程において、加熱温度が、250 以上 500 以下であることを特徴とする、請求項 12 ～ 14 のいずれかに記載の薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 16】

前記加熱する工程において、150 から 250 までの昇温速度が、20 / 分以下であることを特徴とする、請求項 12 ～ 15 のいずれかに記載の薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 17】

前記加熱時間が、0.1 時間以上 5 時間以下であることを特徴とする、請求項 12 ～ 16 のいずれかに記載の薄膜トランジスタの製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 18】

請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の薄膜トランジスタを用いた電気機器又は車両。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、結晶質酸化物半導体薄膜に関し、特に、液晶ディスプレイや有機 EL ディスプレイ等の表示装置等に用いられる薄膜トランジスタ (TFT) の結晶質酸化物半導体薄膜に関するものである。本発明の結晶質酸化物半導体薄膜は、太陽電池や、液晶素子、有機エレクトロルミネッセンス素子、無機エレクトロルミネッセンス素子等の表示素子やパワー半導体素子、タッチパネル等の電子機器に好適に使用でき、これらは電気機器や車両に好適に使用できる。

10

【背景技術】

【0002】

TFT に用いられるアモルファス (非晶質) 酸化物半導体は、汎用のアモルファスシリコン (a-Si) に比べて高いキャリア移動度を有し、光学バンドギャップが大きく、低温で成膜できるため、大型・高解像度・高速駆動が要求される次世代ディスプレイや、耐熱性の低い樹脂基板等への適用が期待されている。上記酸化物半導体 (膜) の形成に当たっては、当該膜と同じ材料のスパッタリングターゲットをスパッタリングするスパッタリング法が好適に用いられている。これは、スパッタリング法で形成された薄膜が、イオンプレーティング法や真空蒸着法、電子ビーム蒸着法で形成された薄膜に比べ、膜面方向 (膜面内) における成分組成や膜厚等の面内均一性に優れており、スパッタリングターゲットと同じ成分組成の薄膜を形成できるためである。スパッタリングターゲットは、通常、酸化物粉末を混合、焼結し、機械加工を経て形成される。

20

【0003】

表示装置に用いられる酸化物半導体の組成として最も開発が進んでいるのは、In 含有の In-Ga-Zn-O 非晶質酸化物半導体である (例えば、特許文献 1 ~ 4 参照)。さらに、最近では、TFT の高い移動度や信頼性の向上を目的として、In を主成分とし、添加元素の種類や濃度を変更する試みがなされている (例えば、特許文献 5 参照)。

また、特許文献 6 及び 7 では、In-Al 系のスパッタリングターゲットが報告されている。

30

【0004】

特許文献 8 の比較例 6 に、組成が $Al / (In + Al) = 0.125$ の酸化物薄膜が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2008-214697 号公報

【特許文献 2】特開 2008-163441 号公報

【特許文献 3】特開 2008-163442 号公報

【特許文献 4】特開 2012-144410 号公報

40

【特許文献 5】特開 2011-222557 号公報

【特許文献 6】特開 2011-249570 号公報

【特許文献 7】国際公開 2010/070944 号

【特許文献 8】国際公開 2012/090490 号

【発明の概要】

【0006】

酸化物半導体は、非晶質酸化物半導体と結晶質酸化物半導体に分類できる。

非晶質酸化物半導体のキャリアーは、酸素欠損により発生する電子により構成されることになる。

【0007】

50

一方の結晶質酸化物半導体は、結晶質の薄膜にすることにより、高移動度のTFTが得られることが報告されている。しかしながら、結晶質薄膜は、TFT製造の各工程での様々な熱負荷、酸化負荷、還元負荷等によりキャリアー密度が変動してしまう。例えば、酸化物薄膜を急激な昇温速度で加熱結晶化させると放射状に結晶成長が起こり、それにより結晶方位が放射状になり、結晶粒内部にキャリアー密度の変動の原因となる多数の格子欠陥を作ることになる。そのため、結晶質酸化物半導体薄膜では、未だキャリアー密度が変動する課題を抱えており、TFT特性の変動を抑え込めていない。

【0008】

また、表示装置用酸化物半導体膜の移動度や信頼性を高める上では、酸化物半導体のエネルギーギャップ内に存在するトラップを低減することが重要である。その一つの手法としてスパッタ中にチャンバー内に水を導入して、より効果的に酸化する方法がある（例えば、特許文献8）。水はプラズマ中で分解され、非常に強い酸化力を示すOHラジカルになり、酸化物半導体のトラップを減らす効果がある。ところが、水を導入するプロセスは、水中に溶け込んだ酸素や窒素を予め充分脱気する必要がある他、配管の腐食対策等新たな対策が必要となる問題があった。

【0009】

前述の特許文献8の比較例6に記載の、組成が $Al/(In+Al)=0.125$ の酸化物薄膜では、アルミニウムの含有量が12.5原子%と多い。アルミニウムの非晶質化効果の為に結晶化し難くなっているところに、さらに水を存在させて成膜することにより更なる非晶質化の効果が合わさり、成膜後に300で加熱しても微結晶しか生成しなかった。従って、キャリアー密度が変動する課題が解決されず、TFT特性の変動を押さえ込めなかったものと考えられる。

【0010】

本発明の目的は、安定したキャリアー密度を有する結晶質酸化物半導体薄膜、及びこれを薄膜トランジスタのチャンネル層として用いたときに、飽和移動度が高い薄膜トランジスタを提供することである。

【0011】

そこで、本発明者らは、酸化インジウムを主成分とする酸化物薄膜を、水等の不純物を導入することなしに成膜し、加熱して、単一の結晶方位を有する表面結晶粒子を含む結晶質酸化物半導体薄膜を得た。酸化物薄膜の結晶状態を上記のようにすることにより結晶が安定化し、酸化物薄膜のキャリアー密度の変動、ひいてはTFT特性の変動が抑え込めることを見出した。

【0012】

さらに、結晶質酸化物半導体薄膜が、酸素との結合力の高い酸化アルミニウムを含む場合には、TFT製造工程での様々な熱負荷、酸化負荷、還元負荷等によるキャリアー密度の変動を抑え込んで、より安定な酸化物半導体薄膜が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0013】

本発明によれば、以下の結晶質酸化物半導体薄膜、及び結晶質酸化物半導体薄膜の製造方法等が提供される。

1. 酸化インジウムを主成分とし、単一の結晶方位を有する表面結晶粒子を含むことを特徴とする結晶質酸化物半導体薄膜。
2. 電子線後方散乱解析法で観察したときに、表面の結晶状態がファセット状である結晶粒子が観察されることを特徴とする、1に記載の結晶質酸化物半導体薄膜。
3. 前記表面の結晶状態がファセット状である結晶粒子が占める面積が50%以上であることを特徴とする、1又は2に記載の結晶質酸化物半導体薄膜。
4. インジウム元素以外の正三価の金属元素からなる群から選択される1種以上の元素を含むことを特徴とする、1～3のいずれかに記載の結晶質酸化物半導体薄膜。
5. 前記インジウム元素以外の正三価の金属元素の含有量が、前記結晶質酸化物半導体薄膜中の全金属分に対し、8原子%超17原子%以下であることを特徴とする、4に記載の

結晶質酸化物半導体薄膜。

6．前記インジウム元素以外の正三価の金属元素が、アルミニウム、ガリウム、イットリウム及びランタノイド系元素からなる群から選択される１種又は２種以上であることを特徴とする、４又は５に記載の結晶質酸化物半導体薄膜。

7．さらに、正四価の金属元素からなる群から選択される１種以上の元素を含むことを特徴とする、１～６のいずれかに記載の結晶質酸化物半導体薄膜。

8．前記正四価の金属元素の含有量が、前記結晶質酸化物半導体薄膜中の全金属分に対し、０．０１原子％以上１原子％以下であることを特徴とする、７に記載の結晶質酸化物半導体薄膜。

9．前記正四価の金属元素が、スズ、ジルコニウム及びセリウムからなる群から選択される１種以上であることを特徴とする、７又は８に記載の結晶質酸化物半導体薄膜。 10

10．バンドギャップが、３．６eV以上であることを特徴とする、１～９のいずれかに記載の結晶質酸化物半導体薄膜。

11．酸化インジウムを主成分とするスパッタリングターゲットを用い、不純物ガスを実質的に含まないアルゴン及び酸素の混合ガスをスパッタガスとして用いてスパッタリングにより酸化物薄膜を成膜する工程、及び

得られた酸化物薄膜を加熱する工程

を含むことを特徴とする、１～１０のいずれかに記載の結晶質酸化物半導体薄膜の製造方法。

12．前記スパッタガス中の不純物ガスの割合が、０．１体積％以下であることを特徴とする、１１に記載の結晶質酸化物半導体薄膜の製造方法。 20

13．前記スパッタリングターゲットが、アルミニウム、ガリウム、イットリウム及びランタノイド系元素からなる群から選択される１種以上の元素を含有することを特徴とする、１１又は１２に記載の結晶質酸化物半導体薄膜の製造方法。

14．前記加熱温度が、２５０℃以上５００℃以下であることを特徴とする、１１～１３のいずれかに記載の結晶質酸化物半導体薄膜の製造方法。

15．前記加熱する工程において、１５０℃から２５０℃までの昇温速度が、２０℃/分以下であることを特徴とする、１１～１４のいずれかに記載の結晶質酸化物半導体薄膜の製造方法。

16．前記加熱時間が、０．１時間以上５時間以下であることを特徴とする、１１～１４のいずれかに記載の結晶質酸化物半導体薄膜の製造方法。 30

17．ソース電極及びドレイン電極と、ゲート電極と、ゲート絶縁膜と、保護絶縁膜と、酸化物半導体層と、を有し、

前記酸化物半導体層は、ゲート絶縁膜と保護絶縁膜の間に位置し、１～１０のいずれかに記載の結晶質酸化物半導体薄膜からなることを特徴とする薄膜トランジスタ。

18．飽和移動度が $30\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上である、１７に記載の薄膜トランジスタ。

19．ドレイン電圧０．１Vにおいて、線形領域での電界効果移動度の方法で求めた $V_g - \mu$ カーブより、 $V_g = V_{th} + 5$ の移動度が $10\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であり、 $V_g = V_{th}$ から $V_{th} + 20$ の平均移動度がその範囲の最大移動度の５０％以上であることを特徴とする１７又は１８に記載の薄膜トランジスタ。 40

20．１７～１９のいずれかに記載の薄膜トランジスタを用いた電気機器又は車両。

【００１４】

本発明によれば、安定したキャリア密度を有する結晶質酸化物半導体薄膜、及びこれを用いた飽和移動度が高い薄膜トランジスタを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１５】

【図１a】酸化インジウム(In_2O_3)薄膜表面の結晶解析法として電子線後方散乱回折法(EBSD; Electron Back Scattering Diffraction Patterns)による方位基準を示す図である。

【図 1 b】実施例 1 で得られた結晶質酸化物半導体薄膜の E B S D 画像であり、酸化インジウム (In_2O_3) 薄膜表面がファセット状の結晶状態を示す場合の典型的な E B S D 画像である。

【図 1 c】比較例 1 で得られた結晶質酸化物半導体薄膜の E B S D 画像であり、酸化インジウム (In_2O_3) 薄膜表面が放射状の結晶状態を示す場合の典型的な E B S D 画像である。

【図 2】実施例及び比較例で製造した、本発明の一実施形態に係るボトムゲート型薄膜トランジスタの構造を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

10

1. 結晶質酸化物半導体薄膜

本発明に係る結晶質酸化物半導体薄膜は、酸化インジウムを主成分とし、単一の結晶方位を有する表面結晶粒子を含むことを特徴とする。

単一の結晶方位を有する表面結晶粒子を含む結晶質薄膜は、結晶が安定であり、TFT 製造工程での様々な熱負荷、酸化負荷、還元負荷等によるキャリアー密度の変動を抑え込むことができる。当該結晶質薄膜をチャネル層とする薄膜トランジスタは高い飽和移動度を達成できる。

【0017】

ここで、「酸化インジウムを主成分とする」とは、薄膜を構成する酸化物の 50 重量%以上が酸化インジウムであることを意味し、好ましくは 70 重量%以上、より好ましくは 80 重量%以上、さらに好ましくは 90 重量%以上である。酸化インジウムが、酸化物の 50 重量%未満の場合、薄膜トランジスタ (TFT) を構成した場合の飽和移動度が低下する場合がある。

20

【0018】

「単一の結晶方位を有する表面結晶粒子を含む」とは、結晶方位が制御された状態をいう。通常は、電子線後方散乱回折法 (EBSD) で観察したときに、当該酸化物半導体薄膜の表面の結晶状態がファセット状である結晶粒子が観察されれば、「単一の結晶方位を有する表面結晶粒子を含む」と言える。

【0019】

ファセット状か放射状かは、EBSD 測定により容易に判別できる。図 1 b に表面結晶がファセット状の結晶状態を示す場合の典型的な E B S D 画像を示す。図 1 c に表面結晶が放射状の結晶状態を示す場合の典型的な E B S D 画像を示す。

30

【0020】

ファセット状の結晶形態は、平均結晶粒径としては、通常 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、また、平均粒径の上限値としては、通常 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。結晶粒子はそれぞれが単一の結晶方位を有している。平均結晶粒径が、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、微結晶となる場合があり、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であると、内部に結晶転移を起こし放射状となる場合がある。

尚、粒径は、EBSD により表面形態を確認しフェレー径 (結晶に外接する長方形の短辺とする) を計測することにより求める。

40

平均結晶粒径は、膜の中央部 (対角線の交点) を中心とした枠内で観察されるファセット結晶の粒径を測定し、その平均値を相加平均にて算出したものである。枠のサイズは、通常 $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ であるが、膜のサイズや、粒径のサイズにより適宜調整する。枠内のファセット状結晶の数は、5 個以上である。5 個に満たない場合は、枠のサイズを拡大して観察を行う。膜全体を観察しても 5 個未満の場合は、計測可能な結晶を計測することにより算出する。放射状の結晶形態の場合、粒径としては、通常 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粒径を有しているが、特に $10\text{ }\mu\text{m}$ を超える結晶では、その粒径内は単一の結晶方位を示さず、中心部や結晶端部より放射状に結晶方位が変化する結晶を有している。

【0021】

表面の結晶状態がファセット状である結晶粒子が占める面積は、50%以上が好ましく

50

、より好ましくは80%、さらに好ましくは90%以上である。結晶状態がファセット状である結晶粒子が結晶質酸化物半導体薄膜の表面を占める面積が50%以上であれば、安定したキャリアー密度が達成できる。放射状の結晶が増えると、TFT製造工程での様々な熱負荷、酸化負荷、還元負荷等によるキャリアー密度の変動を抑え込むのが難しくなる場合があり、飽和移動度が小さくなったりする場合がある。

ファセット状でない結晶形態としては、放射状の結晶形態の他、アモルファス状もしくは微細な結晶粒等が挙げられる。上記ファセット状の結晶状態の粒子が占める面積以外の部分は、これらの形態の粒子が占めている。

【0022】

本発明に係る結晶質酸化物半導体薄膜は、インジウム元素以外の正三価の金属元素からなる群から選択される1種以上の元素を含むことが好ましい。インジウム元素以外の正三価金属元素としては、アルミニウム、ガリウム、イットリウム、ランタノイド系元素等が挙げられ、アルミニウム、ガリウム、イットリウム及びランタノイド系元素のいずれか1種又は2種以上であることが好ましく、アルミニウム及びランタノイド系元素のいずれか一方又は両方であることが特に好ましい。また、ガリウム及びランタノイド系元素のいずれか一方又は両方であることも好ましい。ランタノイド系元素としては、ランタン、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロニウム、ホルニウム、エルビウム、ツリウム、イッテリビウム、ルテチウムが好ましく、より好ましくは、ネオジム、サマリウム、ユウロピウムである。

インジウム元素以外の正三価の金属元素の含有量は、前記結晶質酸化物半導体薄膜中の全金属分に対し、8原子%超17原子%以下であることが好ましく、10原子%超から15原子%以下であることがより好ましい。ここで、インジウム元素以外の正三価の金属元素の含有量とは、結晶質酸化物半導体薄膜に含まれるインジウム元素以外の正三価の金属元素の合計量を意味する。

【0023】

アルミニウム、イットリウム及びランタノイド系元素は、酸素との結合力が大きく、酸素欠損によるキャリアー発生を抑える効果があり、TFT製造工程での様々な熱負荷、CVD成膜での還元負荷等による酸素欠損が発生することに起因するキャリアー密度の増加を抑え込む効果が得られ好ましい。

また、ガリウムは、結晶化した酸化インジウムの格子定数を小さくする効果があり、TFTの移動度を向上する効果があると考えられるという理由で好ましい。

【0024】

アルミニウム及び/又はランタノイド系元素の含有量は、結晶質酸化物半導体薄膜中の全金属分に対し、8原子%超～17原子%以下であることが好ましく、10原子%超から15原子%以下であることがより好ましい。アルミニウム及び/又はイットリウムの含有量が8原子%未満では、酸素欠損でのキャリアー密度の増加を抑え込む効果が小さい場合があったり、成膜時に微結晶を発生させたりする場合がある。また、工程中の絶縁膜の成膜に使用されるCVD成膜中のダメージで酸素欠損を形成し、キャリアー密度が変動する場合がある。一方、17原子%超の場合は、熱処理による結晶化工程で結晶化しない場合や、微結晶しか得られない場合があり、ファセット状の結晶形態を得られない場合がある。

【0025】

アルミニウム、イットリウム、ガリウム又はランタノイド系元素を単独で用いる場合のそれぞれの好ましい含有量は、結晶質酸化物半導体薄膜中の全金属分に対し、それぞれ次の範囲であることが好ましい。

10原子% < Al < 15原子%

8原子% < Ga < 15原子%

8原子% < Y < 15原子%

8原子% < ランタノイド系元素 < 15原子%

アルミニウム、イットリウム、ガリウム及びランタノイド系元素のうちの2種以上を用

いる場合は、上述したように、合計量が8原子%超～17原子%以下の範囲となるようにするのが良い。

【0026】

また、アルミニウム、イットリウム、ガリウム及びランタノイド系元素から選択される1種以上の元素を含有する、結晶質酸化物半導体薄膜は、エリブソメーターを用いて測定した光学バンドギャップが3.6 eV以上に大きくなり、外光や有機ELなどの発光体からの光を受けて誤作動することが少なくなる。

【0027】

本発明に係る結晶質酸化物半導体薄膜は、さらに、正4価の金属元素からなる群から選択される1種以上の元素を含有してもよい。正四価の金属元素としては、スズ、ジルコニウム、セリウム等が挙げられ、スズが特に好ましい。

10

【0028】

正四価の金属元素の含有量は、前記結晶質酸化物半導体薄膜中の全金属分に対し、0.01原子%以上～1.0原子%以下であることが好ましく、より好ましくは0.03原子%～0.7原子%であり、さらに好ましくは、0.05～0.5原子%である。ここで、正四価の金属元素の含有量とは、結晶質酸化物半導体薄膜に含まれる正四価の金属元素の合計量を意味する。

【0029】

例えばスズ元素を含有させることによって、ターゲットの抵抗値を下げ、異常放電を減らし安定したスパッタを行うことができるため好ましい。また、薄膜の結晶化によりキャリアを発生し、TFT製造工程での様々な熱負荷、酸化負荷等により酸素欠損が潰れることでのキャリア密度の低下を抑えることができる。

20

【0030】

スズ元素の含有量は、結晶質酸化物半導体薄膜中の全金属分に対し、0.01原子%超～1.0原子%以下が好ましい。スズ元素の含有量が0.01原子%以下では、結晶化に伴うキャリア発生能力が小さい場合があり、工程中の熱負荷、酸化負荷によりキャリアが低下することがあり、移動度が低下する場合がある。また、スズ元素は、成膜中のターゲットの安定性にも寄与する。1.0原子%超では、キャリア発生能力が強すぎて、キャリアが増えすぎたり、キャリアの散乱中心となり移動度が小さくなったりする場合がある。スズの含有量は、より好ましくは0.03原子%～0.7原子%であり、さらに好ましくは、0.05～0.5原子%である。

30

【0031】

本発明に係る結晶質酸化物半導体薄膜は、液晶ディスプレイや有機ELディスプレイ等の表示装置等に用いられる薄膜トランジスタ(TFT)等に有用である。

【0032】

2. 結晶質酸化物半導体薄膜の製造方法

本発明に係る結晶質酸化物半導体薄膜の製造方法は、

酸化インジウムを主成分とするスパッタリングターゲットを用い、不純物ガスを実質的に含まないアルゴン及び酸素の混合ガスをスパッタガスとして用いてスパッタリングにより酸化物薄膜を成膜する工程、及び

40

得られた酸化物薄膜を加熱する工程を含むことを特徴とする。

酸化インジウムを主成分とするスパッタリングターゲットを用い、実質的に不純物を含まない高純度アルゴン及び高純度酸素の混合ガスをスパッタガスとして用いてスパッタリングにより成膜して得られる薄膜はアモルファス(非晶質)酸化物薄膜である。これを加熱することによって結晶化させて、表面結晶が単一の結晶方位を有する、好ましくはファセット状の結晶状態である結晶質酸化物半導体薄膜を得る。

【0033】

スパッタガスが「不純物を実質的に含まない」とは、ガラスの挿入に伴う吸着水の持ち込みや、チャンバーのリークや吸着ガス等の排除できないガス(不可避不純物ガス)を除き、アルゴン及び酸素以外の不純物ガスを積極的に投入しないことを意味する。例えば、

50

市販の高純度アルゴン及び高純度酸素の混合ガスを用いることができる。不純物は可能であれば排除すべきである。

【0034】

スパッタガス中の不純物ガスの割合は、0.1体積%以下であることが好ましく、0.05体積%以下であることがより好ましい。不純物ガスが多いと、薄膜の結晶化を阻害し結晶化しなかったり、微結晶しか生成せずに、所望のファセット状の結晶が得られない場合がある。高純度アルゴンや高純度酸素は、純度99%以上が好ましく、99.9以上がより好ましく、さらに好ましくは99.99%以上である。

【0035】

スパッタガスであるアルゴン及び酸素の混合ガス中の酸素分圧は、5～50体積%の範囲であることが好ましく、10～30体積%の範囲であることがより好ましい。酸素分圧が上記範囲であれば加熱時に容易に結晶化して半導体化する。酸素分圧を変えることによって得られる薄膜の酸化度合い、即ち、結晶化の度合いを調節することができる。酸素分圧は必要に応じて適宜選択すればよい。

【0036】

また、用いる酸化インジウムを主成分とするスパッタリングターゲットは、アルミニウム、イットリウム、ガリウム及びランタノイド系元素から選択される1種以上の元素を含有していることが好ましい。アルミニウム原子のイオン半径は0.53、ガリウム原子のイオン半径は0.62、イットリウム原子のイオン半径は0.89、ランタノイド系元素の例えばサマリウムの原子半径は0.96であり、In原子のイオン半径0.80とは異なるため、薄膜形成時に結晶化を阻害することが分かる。スパッタリングターゲットがアルミニウム元素、イットリウム元素、ランタノイド系元素の例えばサマリウム元素を含有していることにより、水等の不純物を導入することなしに成膜時に確実にアモルファスの氧化物薄膜を得ることができ、次工程の加熱により、ファセット状の結晶を成長させることができる。薄膜形成時に、微結晶が発生すると、加熱後にファセット状の結晶にならない場合がある。この場合、微結晶によるキャリアーの散乱や粒界でのキャリアー散乱等により、移動度が低下する場合がある。このため、成膜時にはアモルファス状態を保つことが望ましい。

【0037】

また、用いる酸化インジウムを主成分とするスパッタリングターゲットはガリウム元素を含有していることが好ましい。ガリウムは、酸化インジウム中に固溶することができ、酸化インジウムの格子定数を小さくすることができる、これにより最終製品であるTFETの移動度が向上すると考えられる。一方、大量のガリウム元素を含有させると結晶化せずアモルファス化する傾向にある。これは、イオン半径の小さなガリウム元素が酸化インジウム中に固溶できなくなるためと考えられる。その場合には、元素のイオン半径の大きな元素（例えば、イットリウム元素、ランタノイド系元素の例えばサマリウム元素）を共存させるとガリウムイオンを含有することで生じた結晶の歪を解消することができ、安定した酸化インジウム結晶を得ることができ、安定したTFET特性を発揮することができるようになる。

【0038】

上記アモルファス薄膜を結晶化させるための加熱温度は、250～500の範囲が好ましく、280～470がより好ましく、300～450がさらに好ましい。250未満では、氧化物薄膜が結晶化しなかったり、結晶化しても結晶形態がファセット状にならず微細な結晶粒になったりする場合がある。500超では、基板の耐熱性が足りなかったり、加熱装置の費用が掛かり過ぎる場合がある。

【0039】

上記アモルファス薄膜を結晶化させるための加熱時間は、0.1時間以上5時間以下が好ましく、0.3時間以上3時間以下がより好ましく、0.5時間以上2時間以下がさらに好ましい。0.1時間未満では、加熱時間が短く、結晶化しなかったり、ファセット状ではなく放射状の結晶形態になる場合がある。5時間より長くなると加熱費用が掛かりす

10

20

30

40

50

ぎるようになり現実的ではない。尚、「加熱時間」とは、上記所定の加熱温度に達してから降温するまでの時間をいう。

【0040】

ファセット状の結晶を容易に生成させるためには、酸素拡散速度より結晶化速度を遅くすることが好ましい。成膜後の酸化物薄膜中の酸素濃度が高い場合は、結晶化時に酸素が不足することは無く、結晶化速度上げて結晶化させてもファセット状の結晶が得られる。しかし、酸素不足の状態では結晶化速度を早くすると結晶化時に酸素欠損が発生し、そこを起点に結晶転移が発生し、ファセット状ではなく放射状の結晶を生成しやすくなる。

【0041】

成膜後の酸化物薄膜が酸素不足の状態でも安定してファセット状の結晶を得るには酸素拡散速度より結晶化速度を遅くすればよい。つまり、結晶化が進行し始める150 ~ 250 の間の昇温速度を20 /分以下にするのが好ましく、15 /分以下の昇温速度がより好ましく、10 /分以下の昇温速度がさらに好ましい。これにより確実に酸素拡散速度より結晶化速度を遅くすることができるのでファセット状の結晶を容易に得ることができる。20 /分超の昇温速度で加熱するとファセット状ではなく放射状の結晶形態になる場合があり、TF T製造工程での様々な熱負荷、酸化負荷、還元負荷等によるキャリア密度の変動を抑え込むのが難しくなる場合があったり、TF Tとしたときの飽和移動度が小さくなったりする場合がある。

【0042】

昇温速度の下限値については、1 /分未満の昇温速度では遅すぎて加熱時間が掛かりすぎ、費用がかさむ場合があり、好ましくは2 /分以上、より好ましくは3 /分以上がよい。

250 以上の温度の炉に直接基板を投入することはせずに、150 以下の炉に基板を投入し、上記の好ましい昇温速度で、250 まで昇温するのが好ましい。150 ~ 250 の間の昇温速度を上記範囲とすることにより、より好ましいファセット状の結晶形態が得られる。

【0043】

3. 薄膜トランジスタ及び電子機器

本発明に係る薄膜トランジスタ(TF T)は、ソース電極及びドレイン電極と、ゲート電極と、ゲート絶縁膜と、保護絶縁膜と、酸化物半導体層と、を有し、

前記酸化物半導体層は、ゲート絶縁膜と保護絶縁膜の間に位置し、前記本発明に係る結晶質酸化物半導体薄膜からなることを特徴とする。

【0044】

前記本発明に係る結晶質酸化物半導体薄膜及び結晶質酸化物半導体薄膜の製造方法により製造される結晶質酸化物半導体薄膜は、単一の結晶方位を有する表面結晶粒子を含み、好ましくはEBSDで観察したときに、表面の結晶状態がファセット状である結晶粒子が観察される。得られた結晶質酸化物半導体薄膜は、TF T製造工程での様々な熱負荷、酸化負荷、還元負荷等によるキャリア濃度の変動が抑制できる、安定な酸化物半導体薄膜である。これをチャネル層に用いることで、飽和移動度が好ましくは $30 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上、より好ましくは $50 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上、さらに好ましくは $70 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上のTF Tが得られる。

また、前記本発明に係る結晶質酸化物半導体薄膜及び結晶質酸化物半導体薄膜の製造方法により製造される結晶質酸化物半導体薄膜は、その一方の面に、インジウム金属やITO、IZOなどのオーミック電極を配置し、他方の面に、モリブデン、チタンなどの金属や炭化物、シリサイドなどのショットキー電極を配置することにより、ショットキーバリアダイオードを構成することもできる。

【0045】

上記本発明に係るTF Tは、高速応答型であることが好ましい。高速応答型TF Tであるか否かを評価するための特性については後記する実施例中で説明する。

【0046】

上記本発明に係る T F T は、太陽電池や、液晶、有機エレクトロルミネッセンス、無機エレクトロルミネッセンス等の表示素子やパワー半導体素子、タッチパネル等の電子機器に好適に使用でき、これらは電気機器や車両に好適に使用できる。

【実施例】

【0047】

実施例 1

以下の工程で図 2 に示す構造を有する薄膜トランジスタを製造した。

(1) 成膜工程

酸化インジウム 96 重量% (89.8 at%) : 酸化アルミニウム 4 重量% (10.2 at%) の割合に混合されたスパッタリングターゲットを用いて、スパッタリングによつて、熱酸化膜 (ゲート絶縁膜 30) 付きのシリコンウエハー (ゲート電極 20) 上に、メタルマスクを介して 50 nm の薄膜 (酸化物半導体層 40) を形成した。スパッタガスとして、高純度アルゴン及び高純度酸素の混合ガス (不純物濃度: 0.01 体積%) を用い、表 1 - 1 に示す成膜条件でスパッタリングを行った。

【0048】

(2) 加熱工程

得られた積層体を大気中にて表 1 - 1 に示す温度、時間及び条件で加熱処理した。表 1 - 1 中の「半導体膜成膜後の加熱処理条件」における「成膜後の熱処理: 時間 (分)」は、熱処理温度に達してから降温を開始するまでの時間を意味する。

【0049】

(3) 保護絶縁膜の形成

加熱処理後の半導体薄膜の上に、基板温度 350 で化学蒸着法 (CVD) により、SiO₂ 膜 (保護絶縁膜; 層間絶縁膜 70、チャネル部層間絶縁膜 70a (ただし、この時点ではコンタクトホールはなく連続した膜である)) を形成し、表 1 - 1 に示す条件で加熱処理を行った。

【0050】

(4) ソース・ドレイン電極の形成

加熱処理後の SiO₂ 膜の上に、コンタクトホールを形成し、メタルマスクを用いてソース・ドレイン電極 50, 60 としてモリブデン金属をスパッタ成膜で付けた後、各種熱処理を行って、薄膜トランジスタ (T F T) を完成し、T F T の特性を評価した。

また、酸化物薄膜のみをガラス基板に載せたサンプルも同時に成膜し、表 1 - 1 に示す各段階でホール測定を行い、キャリアー密度の増減を測定した。

【0051】

<半導体膜の薄膜特性評価>

・ホール効果測定

T F T 製造工程と同様にガラス基板上に厚さ 50 nm の酸化物半導体膜を成膜し、加熱処理を行った後、1 cm 角の正方形に切り出して、4 角に金 (Au) を 2 mm x 2 mm 以下の大きさ位になるようにメタルマスクを用いてイオンコーターで成膜し、Au 金属上にインジウムはんだを乗せて接触を良くしてホール効果測定用サンプルとした。

ガラス基板には、日本電気硝子株式会社製 A B C - G を用いた。

ホール効果測定用サンプルをホール効果・比抵抗測定装置 (Res i T e s t 8300 型、東陽テクニカ社製) にセットし、室温においてホール効果を評価し、キャリアー密度及び移動度を求めた。結果を表 1 - 1 に示す。

【0052】

上記ホール効果測定用サンプルの半導体膜上に、CVD 装置により SiO₂ 膜を成膜したのち、ホール測定を実施し、さらに加熱処理後にもホール測定を行った。結果を表 1 - 1 に示す。

【0053】

・半導体膜の結晶特性

スパッタ後 (膜堆積後) の加熱していない膜及び加熱した後の膜の結晶質を X 線回折 (

10

20

30

40

50

X R D) 測定によって評価したところ、加熱前はアモルファスであり、加熱後は結晶質 (ピックスバイト構造) であった。添加された金属原子の固溶置換によりピックスバイト構造の格子定数は変化する場合がある。ピックスバイト構造以外の結晶構造が主成分として析出すると、移動度の低下を招いたりする場合がある。

また、加熱後の膜について、E B S D により表面形態を確認しフェレー径を計測したところ、平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以上の、結晶状態がファセット状の結晶粒子が確認された。平均結晶粒径 (グレインサイズ) は、 $2 \mu\text{m}$ 以上であった。平均結晶粒径は、膜の中央部 (対角線の交点) を中心とした、 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ の枠内のファセット結晶の粒径を測定し、これらの相加平均値として算出することで求めた。酸化物薄膜表面のファセット状結晶の占める割合は、95% 超であり、ファセット状結晶以外の粒子は、結晶状態が放射状の粒子及び粒界に存在する微結晶の粒子であった。結果を表 1 - 1 に示す。酸化物薄膜表面のファセット状結晶の占める割合は、E B S D で得られた膜表面画像から、単一色で表されている結晶粒子をファセット状結晶と判断し、E B S D で得られた膜表面画像に占めるファセット状結晶の面積を求めた。

10

実施例 1 で得られた結晶質酸化物半導体薄膜の E B S D 画像を図 1 b に示す。

【 0 0 5 4 】

・半導体膜のバンドギャップ

石英基板上に成膜し、半導体膜と同様に熱処理した薄膜資料の透過スペクトルを測定し、横軸の波長をエネルギー (e V) に、縦軸の透過率を

$$(h)^2$$

20

(ここで、

：吸収係数

h : プランク定数

v : 振動数

である。)

に変換したあと、吸収が立ち上がる部分にフィッティングし、それをベースラインと交わるところの e V 値を算出した。

【 0 0 5 5 】

< T F T の特性評価 >

得られた T F T の下記特性について評価を行った。結果を表 1 - 1 に示す。

30

・飽和移動度は、ドレイン電圧に 5 V 印加した場合の伝達特性から求めた。具体的に、伝達特性 $I_d - V_g$ のグラフを作成し、各 V_g のトランスコンダクタンス (G_m) を算出し、線形領域の式により飽和移動度を導いた。尚、 G_m は $(I_d) / (V_g)$ によって表され、 V_g は - 15 ~ 25 V まで印加し、その範囲での最大移動度を飽和移動度と定義した。本発明において特に断らない限り、飽和移動度はこの方法で評価した。上記 I_d はソース・ドレイン電極間の電流、 V_g はソース・ドレイン電極間に電圧 V_d を印加したときのゲート電圧である。

・閾値電圧 (V_{th}) は、伝達特性のグラフより $I_d = 10^{-9} \text{ A}$ での V_g と定義した。

・ on - off 比は、 $V_g = -10 \text{ V}$ の I_d の値を Off 電流値とし、 $V_g = 20 \text{ V}$ の I_d の値を On 電流値として比 $[O_n / O_{ff}]$ を決めた。

40

【 0 0 5 6 】

< 高速応答型 T F T の特性評価 >

・線形領域での電界効果移動度は、ドレイン電圧に 0 . 1 V 印加した場合の伝達特性から求めることが望ましい。具体的に、伝達特性 $I_d - V_g$ のグラフを作成し、各 V_g のトランスコンダクタンス (G_m) を算出し、線形領域の式により電界効果移動度を導く。尚、 G_m は $(I_d) / (V_g)$ によって表され、 V_g は - 15 ~ 20 V まで印加し、特に指定がない場合その範囲での最大移動度を電界効果移動度と定義する。飽和領域の移動度特性を議論することも可能であるが、飽和領域の式が成立するのは一般的に $V_g < V_d$ の場合であり、十分に大きな V_d を印加し V_g 依存性を測定する必要がある、素子破壊等に影響する。よって低ゲート電圧下での移動度を議論するには V_d が小さい場合の線形領域

50

($V_g > V_d$)の移動度で議論することが望ましい。線形領域での電界効果移動度はこの方法で評価した。上記 I_d はソース・ドレイン電極間の電流、 V_g はソース・ドレイン電極間に電圧 V_d を印加したときのゲート電圧である。

上記、線形領域での電界効果移動度の方法で求めた $V_g - \mu$ カーブより、 $V_g = V_{th} + 5$ の移動度が $10 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であり、 $V_g = V_{th}$ から $V_{th} + 20$ の平均移動度が、その範囲の最大移動度の 50% 以上である TFT を、高速応答型電界効果トランジスタとした。

ここで平均移動度は、 $V_g - \mu$ グラフより下記式

$$\text{平均移動度} = \frac{V_{th} + 20}{\mu_d V_g / 20}$$

から求められる。

10

このように、 $V_g = V_{th} + 5$ の移動度が $10 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であることから、印加されるゲート電圧が低い場合においても、十分な移動度がえられる。特にシリコン半導体と組み合わせて用いる場合には、シリコン半導体のソース・ドレイン電圧が低い場合に、その電圧が酸化物半導体のゲート電圧として作用するので、低ゲート電圧での高移動度は、重要になる。また、 $V_g = V_{th}$ から $V_{th} + 20$ の平均移動度が、その範囲の最大移動度の 50% 以上であることから、電圧を保持するキャパシタ等への電荷の注入を高速で行うことができるようになる。

【0057】

実施例 2 ～ 9 及び比較例 1 ～ 2

表 1 - 1 ～ 1 - 3 に示す組成のスパッタリングターゲットを用いて半導体薄膜を成膜し、加熱処理等を行った以外は実施例 1 と同様にして薄膜トランジスタを製造し、TFT の特性を評価した。

20

比較例 1 で得られた結晶質酸化物半導体薄膜の EBSD 画像を図 1 c に示す。

また、実施例 1 と同様に、酸化物薄膜のみをガラス基板に載せたサンプルについて、表 1 - 1 ～ 1 - 3 に示す各段階でホール測定を行い、キャリアー密度の増減、バンドギャップを測定した。結果を表 1 - 1 ～ 1 - 3 に示す。

【0058】

尚、表中のスパッタリングターゲットの原子比において、「wt %」で示されている数値は、酸化インジウム、酸化アルミニウム、酸化イットリウム及び酸化錫の重量比（仕込み量）を示し、「at %」で示されている数値は、インジウム元素、アルミニウム元素、イットリウム元素及びスズ元素の原子比を示す。

30

表中の「E + XX」は「 $1 \times 10^{+XX}$ 」を意味する。

表中の「最大移動度に対する平均移動度比率 (%)」は、 $V_g = V_{th}$ から $V_{th} + 20$ の範囲の最大移動度に対する、当該範囲における平均移動度の割合 (%) を示す。

【0059】

【表 1 - 1】

		実施例1				実施例2				実施例3				実施例4			
		In/(In+Al+Y+Sn): wt% (at%)	96.0wt%(89.8at%)	95.0wt%(87.5at%)	94.0wt%(85.2at%)	93.0wt%(83.0at%)	Al/(In+Al+Y+Sn): wt% (at%)	4.0wt%(10.2at%)	5.0wt%(12.5at%)	6.0wt%(14.8at%)	7.0wt%(17.0at%)	Y/(In+Al+Y+Sn): wt% (at%)	0.0wt%(0.0at%)	0.0wt%(0.0at%)	0.0wt%(0.0at%)	0.0wt%(0.0at%)	0.0wt%(0.0at%)
スパッタリング ターゲットの原子比	Sn/(In+Al+Y+Sn): wt% (at%)	0.0wt%(0.0at%)	Ar+O ₂	Ar+O ₂	Ar+O ₂	Ar+O ₂	雰囲気ガス	5E-04	5E-04	5E-04	5E-04	5E-04	5E-04	5E-04	5E-04	5E-04	5E-04
	製膜前の背圧 (Pa)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	成膜時のスパッタ圧 (Pa)	室温	室温	室温	室温	室温	室温	室温	室温	室温	室温
	成膜時の基板温度 (°C)	10	10	10	10	10	成膜時の基板温度 (°C)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	成膜時の酸素分圧 (%)	-	-	-	-	-	成膜時の水分圧 (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	成膜時の酸素分圧 (%)	-	-	-	-	-	成膜時の酸素分圧 (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
半導体膜の成膜条件	成膜後の熱処理: 温度 (°C)	300	300	300	300	300	成膜後の熱処理: 温度 (°C)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	: 昇温速度 (°C/分)	15	15	15	15	15	: 昇温速度 (°C/分)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	: 時間 (分)	60	60	60	60	60	: 時間 (分)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	: 雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気	: 雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気
	膜厚 (nm)	50	50	50	50	50	膜厚 (nm)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
半導体膜の薄膜特性	ホール測定キャリアー密度 (cm ⁻³)	6.7E+16	6.7E+16	6.7E+16	6.7E+16	6.7E+16	ホール測定移動度 (cm ² /V·sec)	14.3	11.6	1.57	10.0	1.57	10.0	1.57	10.0	1.57	10.0
	膜堆積直後の結晶性 (XRD)	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	膜堆積直後の結晶性 (XRD)	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造
	加熱直後の結晶性 (EBSD) による	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	加熱直後の結晶性 (EBSD) による	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造
	平均結晶粒径 (ナノメートル)	2.0μm以上	2.0μm以上	2.0μm以上	2.0μm以上	2.0μm以上	平均結晶粒径 (ナノメートル)	2.0μm以上	2.0μm以上	2.0μm以上	2.0μm以上	2.0μm以上	2.0μm以上	2.0μm以上	2.0μm以上	2.0μm以上	2.0μm以上
	アセット結晶が占める面積の割合 (%)	>95%	>95%	>95%	>95%	>95%	アセット結晶が占める面積の割合 (%)	>95%	>95%	>95%	>95%	>95%	>95%	>95%	>95%	>95%	>95%
基板温度350°C CVDでのSiO ₂ 膜成膜後の半導体層の特性	薄膜のバンドギャップ (eV)	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	薄膜のバンドギャップ (eV)	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
	ホール測定キャリアー密度 (cm ⁻³)	5.9E+18	5.9E+18	5.9E+18	5.9E+18	5.9E+18	ホール測定キャリアー密度 (cm ⁻³)	5.9E+18	5.9E+18	5.9E+18	5.9E+18	5.9E+18	5.9E+18	5.9E+18	5.9E+18	5.9E+18	5.9E+18
	ホール測定移動度 (cm ² /V·sec)	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	ホール測定移動度 (cm ² /V·sec)	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7
	熱処理: 温度 (°C)	300	300	300	300	300	熱処理: 温度 (°C)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	: 時間 (分)	60	60	60	60	60	: 時間 (分)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
CVDでのSiO ₂ 膜成膜後の加熱処理後の特性	: 雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気	: 雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気
	ホール測定キャリアー密度 (cm ⁻³)	4.0E+16	4.0E+16	4.0E+16	4.0E+16	4.0E+16	ホール測定キャリアー密度 (cm ⁻³)	4.0E+16	4.0E+16	4.0E+16	4.0E+16	4.0E+16	4.0E+16	4.0E+16	4.0E+16	4.0E+16	4.0E+16
	飽和移動度 (cm ² /V·sec)	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	飽和移動度 (cm ² /V·sec)	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3
	Vth (V)	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4	Vth (V)	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4
	on/off比	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	on/off比	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5
TFT特性	オフ電流 (A)	>E+8	>E+8	>E+8	>E+8	>E+8	オフ電流 (A)	>E+8	>E+8	>E+8	>E+8	>E+8	>E+8	>E+8	>E+8	>E+8	>E+8
	線形領域でのVth+5Vの移動度 (cm ² /V·sec)	<E-12	<E-12	<E-12	<E-12	<E-12	線形領域でのVth+5Vの移動度 (cm ² /V·sec)	<E-12	<E-12	<E-12	<E-12	<E-12	<E-12	<E-12	<E-12	<E-12	<E-12
	最大移動度に対する平均移動度比率 (%)	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	最大移動度に対する平均移動度比率 (%)	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5
	高速応答TFT特性	57	57	57	57	57	高速応答TFT特性	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57
		68	68	68	68	68		68	68	68	68	68	68	68	68	68	68

【0060】

【 表 1 - 2 】

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
スパッタリング ターゲットの原子比	In/(In+Al+Y+Sn): wt% (at%) Al/(In+Al+Y+Sn): wt% (at%) Y/(In+Al+Y+Sn): wt% (at%) Sn/(In+Al+Y+Sn): wt% (at%)	95.9wt%(89.72at%) 4.0wt%(10.19at%) 0.0wt%(0.0at%) 0.1wt%(0.09at%)	94.7wt%(87.21at%) 5.0wt%(12.54at%) 0.0wt%(0.0at%) 0.3wt%(0.25at%)	94.5wt%(87.04at%) 5.0wt%(12.54at%) 0.0wt%(0.0at%) 0.5wt%(0.42at%)	89.5wt%(87.53at%) 0.0wt%(0.0at%) 10.0wt%(12.02at%) 0.5wt%(0.45at%)
半導体膜の成膜条件	雰囲気ガス 成膜前のバック圧 (Pa) 成膜時の基板温度 (°C) 成膜時の酸素分圧 (%) 成膜時の水分圧 (%) 成膜時の酸素分圧 (%) 成膜後の熱処理: 温度 (°C) : 昇温速度 (°C/分) : 時間 (分) : 雰囲気	Ar+O ₂ 5E-04 0.5 室温 10 - - 300 5 60 大気 50 8.1E+16 7.4	Ar+O ₂ 5E-04 0.5 室温 10 - - 300 15 60 大気 50 4.4E+17 2.2	Ar+O ₂ 5E-04 0.5 室温 10 - - 350 15 60 大気 50 2.8E+15 4.2	Ar+O ₂ 5E-04 0.5 室温 10 - - 400 15 60 大気 50 2.7E+15 7.8
半導体膜成膜後の加熱 処理条件	膜厚 (nm) ホール測定キャリアー密度 (cm ⁻³) 膜堆積直後の結晶性 (XRD) 加熱直後の結晶性 (XRD) 加熱直後の結晶性 (EBSD) による 平均結晶粒径 (ナノメートル) ファセット結晶が占める面積の割合 (%) 薄膜のバンドギャップ (eV)	膜厚測定 ホール測定 膜堆積直後 加熱直後 加熱直後 平均結晶粒径 ファセット結晶 薄膜のバンドギャップ	膜厚測定 ホール測定 膜堆積直後 加熱直後 加熱直後 平均結晶粒径 ファセット結晶 薄膜のバンドギャップ	膜厚測定 ホール測定 膜堆積直後 加熱直後 加熱直後 平均結晶粒径 ファセット結晶 薄膜のバンドギャップ	膜厚測定 ホール測定 膜堆積直後 加熱直後 加熱直後 平均結晶粒径 ファセット結晶 薄膜のバンドギャップ
基板温度350°C CVDで のSiO ₂ 膜成膜後の半導 体層の特性	ホール測定キャリアー密度 (cm ⁻³) ホール測定移動度 (cm ² /V·sec) 熱処理: 温度 (°C) : 時間 (分) : 雰囲気	5.9E+18 1.7E+19 300 60 大気	5.0E+19 1.7E+19 300 60 大気	9.6E+17 5.0E+19 300 60 大気	3.8E+18 5.0E+19 300 60 大気
CVDでのSiO ₂ 膜成膜後 の加熱処理後の特性	ホール測定キャリアー密度 (cm ⁻³) ホール測定移動度 (cm ² /V·sec) 飽和移動度 (cm ² /V·sec) Vth (V) on/off比 オフ電流 (A)	3.6E+16 6.6 65.8 -0.13 >E+7 <E-12	7.7E+17 9.5 93.1 -0.55 >E+7 <E-12	1.0E+17 5.7 75.8 3.3 >E+8 <E-12	7.3E+16 7.8 74.2 5.9 >E+7 <E-13
TFT特性	線形領域でのVth+5Vの移動度 (cm ² /V·sec) 最大移動度に対する平均移動度比 率 (%)	18.8 55	23.5 54	16.5 56	14.8 51

【 0 0 6 1 】

10

20

30

40

50

【表 1 - 3】

スパッタリング ターゲットの原子比	In/(In+Al+Y+Sn): wt% (at%)	比較例1	比較例2
	Al/(In+Al+Y+Sn): wt% (at%)	98.0wt%(94.7at%)	92.0wt%(80.9at%)
	Y/(In+Al+Y+Sn): wt% (at%)	2.0wt%(5.3at%)	8.0wt%(19.1at%)
	Sn/(In+Al+Y+Sn): wt% (at%)	0.0wt%(0.0at%)	0.0wt%(0.0at%)
半導体膜の成膜条件	雰囲気ガス	Ar+O ₂ +H ₂ O	Ar+O ₂ +H ₂
	製膜前の背圧(Pa)	5.E-04	5.E-04
	成膜時のスパッタ圧(Pa)	0.5	0.5
	成膜時の基板温度(°C)	200°C	室温
	成膜時の酸素分圧(%)	10	10
	成膜時の水分圧(%)	5	-
	成膜時の水素分圧(%)	-	5
半導体膜成膜後の加熱 処理条件	成膜後の熱処理: 温度(°C)	300	350
	: 昇温速度(°C/分)	300°C炉へ投入	350°C炉へ投入
	: 時間(分)	60	60
	: 雰囲気	大気	大気
半導体膜の薄膜特性	膜厚(nm)	50	50
	ホール測定キャリアー密度(cm ⁻³)	4.4E+14	1.9E+13
	ホール測定移動度(cm ² /V・sec)	11.0	5.8
	膜堆積直後の結晶性(XRD)	微結晶	アモルファス
	加熱直後の結晶性(XRD)	結晶	微結晶
	加熱直後の結晶性(EBSD)による 平均結晶粒径(クレーンサイズ: μm)	放射状 3μm以上	微結晶 1μm以下
	ファセット状結晶が占める面積の割合(%)	<30%	-
	薄膜のバンドギャップ(eV)	3.6	3.5
基板温度350°C CVDで のSiO ₂ 膜成膜後の半導 体層の特性	ホール測定キャリアー密度(cm ⁻³)	5.9E+19	8.3E+19
	ホール測定移動度(cm ² /V・sec)	8.2	16.5
CVDでのSiO ₂ 膜成膜後 の加熱処理後の特性	熱処理: 温度(°C)	300	350
	: 時間(分)	60	60
	: 雰囲気	大気	大気
	ホール測定キャリアー密度(cm ⁻³)	3.6E+16	5.4E+15
	ホール測定移動度(cm ² /V・sec)	6.6	9.5
TFT特性	飽和移動度(cm ² /V・sec)	16.2	12.5
	V _{th} (V)	-2.4	-1
	on/off比	>E+6	>E+6
	オフ電流(A)	<E-10	<E-10
高速応答TFT特性	線形領域でのV _{th} +5Vの移動度 (cm ² /V・sec)	3.2	2.8
	最大移動度に対する平均移動度比 率(%)	43	46

【0062】

実施例10～11

表2に示す組成のスパッタリングターゲットを用いて半導体薄膜を成膜し、加熱処理等を行った以外は実施例1と同様にして薄膜トランジスタを製造し、TFTの特性を評価した。

また、実施例1と同様に、酸化物薄膜のみをガラス基板に載せたサンプルについて、表2に示す各段階でホール測定を行い、キャリアー密度の増減、バンドギャップを測定した。結果を表2に示す。

尚、表中のスパッタリングターゲットの原子比において、「wt%」で示されている数値は、酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化イットリウム及び酸化錫の重量比(仕込み量)を示し、「at%」で示されている数値は、インジウム元素、ガリウム元素、イットリウム元素及びスズ元素の原子比を示す。

表中の「E+XX」は「1×10^{+XX}」を意味する。

表中の「最大移動度に対する平均移動度比率(%)」は、V_g=V_{th}からV_{th}+20の範囲の最大移動度に対する、当該範囲における平均移動度の割合(%)を示す。

【0063】

【表 2】

		実施例10	実施例11
スパッタリングターゲットの原子比	In/(In+Ga+Y+Sn): wt% (at%)	92.4wt%(89.7at%)	93.0wt%(90.0at%)
	Ga/(In+Ga+Y+Sn): wt% (at%)	5.0wt%(7.2at%)	7.0wt%(10.0at%)
	Y/(In+Ga+Y+Sn): wt% (at%)	2.6wt%(3.1at%)	0.0wt%(0.0at%)
	Sn/(In+Ga+Y+Sn): wt% (at%)	0.0wt%(0.0at%)	0.0wt%(0.0at%)
半導体膜の成膜条件	雰囲気ガス	Ar+O ₂	Ar+O ₂
	製膜前の背圧 (Pa)	5.E-04	5.E-04
	成膜時のスパッタ圧 (Pa)	0.5	0.5
	成膜時の基板温度 (°C)	室温	室温
	成膜時の酸素分圧 (%)	20	20
	成膜時の水分分圧 (%)	-	-
	成膜時の水素分圧 (%)	-	-
半導体膜成膜後の加熱処理条件	成膜後の熱処理: 温度 (°C)	300	350
	: 昇温速度 (°C/分)	10	10
	: 時間 (分)	120	120
	: 雰囲気	大気	大気
半導体膜の薄膜特性	膜厚 (nm)	50	50
	ホール測定キャリアー密度 (cm ⁻³)	2.8E+16	1.2E+17
	ホール測定移動度 (cm ² /V・sec)	7.1	19.5
	膜堆積直後の結晶性 (XRD)	アモルファス	アモルファス
	加熱直後の結晶性 (XRD)	結晶:ピクソバイト構造	結晶:ピクソバイト構造
	加熱直後の結晶性 (EBSD)による平均結晶粒径 (ナノサイズ: μm)	ファセット	ファセット
	ファセット結晶が占める面積の割合 (%)	1 μm以上	2 μm以上
	薄膜のバンドギャップ (eV)	>95%	>95%
	薄膜のバンドギャップ (eV)	3.7	3.7
基板温度350°C CVDでのSiO ₂ 膜成膜後の半導体層の特性	ホール測定キャリアー密度 (cm ⁻³)	2.8E+19	4.2E+19
	ホール測定移動度 (cm ² /V・sec)	46.7	49.2
CVDでのSiO ₂ 膜成膜後の加熱処理後の特性	熱処理: 温度 (°C)	350	350
	: 時間 (分)	60	60
	: 雰囲気	大気	大気
	ホール測定キャリアー密度 (cm ⁻³)	1.9E+17	1.5E+18
TFT特性	ホール測定移動度 (cm ² /V・sec)	17.7	31.6
	飽和移動度 (cm ² /V・sec)	43.1	38.1
	V _{th} (V)	-0.8	-1.7
	on/off比	>E+8	>E+8
	オフ電流 (A)	<E-12	<E-12
高速応答TFT特性	線形領域でのV _{th} +5Vの移動度 (cm ² /V・sec)	13.4	18.6
	最大移動度に対する平均移動度比率 (%)	59	58

【0064】

実施例12～13

表3に示す組成のスパッタリングターゲットを用いて半導体薄膜を成膜し、加熱処理等を行った以外は実施例1と同様にして薄膜トランジスタを製造し、TFTの特性を評価した。

また、実施例1と同様に、酸化物薄膜のみをガラス基板に載せたサンプルについて、表3に示す各段階でホール測定を行い、キャリアー密度の増減、バンドギャップを測定した。結果を表3に示す。

尚、表中のスパッタリングターゲットの原子比において、「wt%」で示されている数値は、酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化サマリウム及び酸化錫の重量比（仕込み量）を示し、「at%」で示されている数値は、インジウム元素、ガリウム元素、サマリウム元素及びスズ元素の原子比を示す。

表中の「E+XX」は「1×10^{+XX}」を意味する。

表中の「最大移動度に対する平均移動度比率 (%)」は、V_g=V_{th}からV_{th}+20の範囲の最大移動度に対する、当該範囲における平均移動度の割合 (%) を示す。

【0065】

【表 3】

		実施例12	実施例13
スパッタリング ターゲットの原子比	In/(In+Ga+Sm+Sn): wt% (at%)	87.0wt%(89.4at%)	90.0wt%(88.8at%)
	Ga/(In+Ga+Sm+Sn): wt% (at%)	0.0wt%(0.0at%)	5.0wt%(7.3at%)
	Sm/(In+Ga+Sm+Sn): wt% (at%)	13.0wt%(10.6at%)	5.0wt%(3.9at%)
	Sn/(In+Ga+Sm+Sn): wt% (at%)	0.0wt%(0.0at%)	0.0wt%(0.0at%)
半導体膜の成膜条件	雰囲気ガス	Ar+O ₂	Ar+O ₂
	製膜前の背圧 (Pa)	5.E-04	5.E-04
	成膜時のスパッタ圧 (Pa)	0.5	0.5
	成膜時の基板温度 (°C)	室温	室温
	成膜時の酸素分圧 (%)	20	20
	成膜時の水分分圧 (%)	-	-
	成膜時の水素分圧 (%)	-	-
半導体膜成膜後の加熱 処理条件	成膜後の熱処理: 温度 (°C)	300	300
	: 昇温速度 (°C/分)	10	10
	: 時間 (分)	120	120
	: 雰囲気	大気	大気
半導体膜の薄膜特性	膜厚 (nm)	50	50
	ホール測定キャリア密度 (cm ⁻³)	9.7E+14	1.78E+15
	ホール測定移動度 (cm ² /V・sec)	14.1	7.22
	膜堆積直後の結晶性 (XRD)	アモルファス	アモルファス
	加熱直後の結晶性 (XRD)	結晶: ビックスバイト構造	結晶: ビックスバイト構造
	加熱直後の結晶性 (EBSD) による 平均結晶粒径 (グレインサイズ: μm)	ファセット 1 μm 以上	ファセット 1 μm 以上
	ファセット状結晶が占める面積の割合 (%)	>90%	>90%
	薄膜のバンドギャップ (eV)	3.8	3.8
基板温度350°C CVDで のSiO ₂ 膜成膜後の半導 体層の特性	ホール測定キャリア密度 (cm ⁻³)	5.3E+18	1.1E+19
	ホール測定移動度 (cm ² /V・sec)	27.2	45.2
CVDでのSiO ₂ 膜成膜後 の加熱処理後の特性	熱処理: 温度 (°C)	350	350
	: 時間 (分)	60	60
	: 雰囲気	大気	大気
	ホール測定キャリア密度 (cm ⁻³)	2.0E+16	5.3E+16
TFT特性	ホール測定移動度 (cm ² /V・sec)	18.4	22.7
	飽和移動度 (cm ² /V・sec)	31.4	36.1
	V _{th} (V)	-0.2	-0.1
	on/off比	>E+8	>E+8
	オフ電流 (A)	<E-12	<E-12
高速応答TFT特性	線形領域でのV _{th} +5Vの移動度 (cm ² /V・sec)	14.2	12.1
	最大移動度に対する平均移動度比 率 (%)	62	67

【0066】

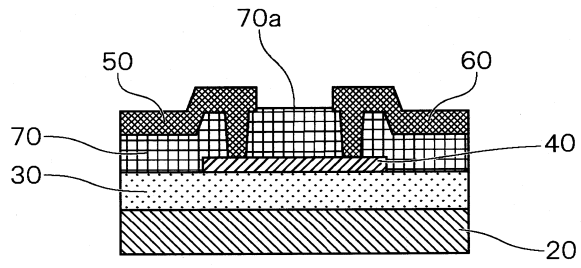
上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

本願のバリ優先の基礎となる日本出願明細書の内容を全てここに援用する。

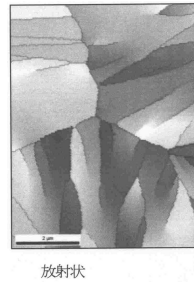
【要約】

酸化インジウムを主成分とし、単一の結晶方位を有する表面結晶粒子を含むことを特徴とする結晶質酸化物半導体薄膜。

【図 2】

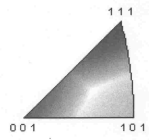


【図 1 c】



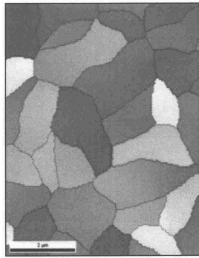
【図 1 a】

Indium Oxide_In2O3



方位基準

【図 1 b】



ファセット状

フロントページの続き

審査官 河合 俊英

- (56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 2 5 3 3 1 5 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 1 8 9 5 9 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 1 4 4 8 4 1 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 1 6 9 3 4 4 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 1 0 8 8 7 7 (U S , A 1)
EBATA, Kazuaki , High-Mobility Thin-Film Transistors with Polycrystalline In-Ga-O Channel Fabricated by DC Magnetron , Applied Physics Express , 日本 , The Japan Society of Applied Physics , 2 0 1 2 年 , APEX.5.011102 , 第1頁-第3頁

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L 2 1 / 2 0
C 0 1 G 1 5 / 0 0
H 0 1 L 2 1 / 3 3 6
H 0 1 L 2 1 / 3 6 3
H 0 1 L 2 9 / 7 8 6