

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5249243号
(P5249243)

(45) 発行日 平成25年7月31日 (2013. 7. 31)

(24) 登録日 平成25年4月19日 (2013. 4. 19)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 L 21/205 (2006. 01)
 C 2 3 C 16/40 (2006. 01)
 HO 1 L 29/786 (2006. 01)
 HO 1 L 21/336 (2006. 01)

HO 1 L 21/205
 C 2 3 C 16/40
 HO 1 L 29/78 6 1 8 B
 HO 1 L 29/78 6 1 8 A
 HO 1 L 29/78 6 1 8 F

請求項の数 5 (全 48 頁)

(21) 出願番号 特願2009-547254 (P2009-547254)
 (86) (22) 出願日 平成20年1月14日 (2008. 1. 14)
 (65) 公表番号 特表2010-517292 (P2010-517292A)
 (43) 公表日 平成22年5月20日 (2010. 5. 20)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/000466
 (87) 国際公開番号 W02008/091504
 (87) 国際公開日 平成20年7月31日 (2008. 7. 31)
 審査請求日 平成23年1月11日 (2011. 1. 11)
 (31) 優先権主張番号 11/627, 525
 (32) 優先日 平成19年1月26日 (2007. 1. 26)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 590000846
 イーストマン コダック カンパニー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ
 スター ステート ストリート 343
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100102990
 弁理士 小林 良博
 (74) 代理人 100128495
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 原子層堆積法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に薄膜材料を堆積することにより、トランジスタに使用するための n 型酸化亜鉛系薄膜半導体を製造する方法であって、

細長い実質的に平行なチャンネルに沿って一連のガス流を同時に当てることを含み、そして、

該一連のガス流が、順番に、少なくとも、第 1 反応ガス材料と、不活性パージガスと、第 2 反応ガス材料とを、任意選択的に複数回繰り返された状態で含み、該第 1 反応ガス材料が、該 n 型酸化亜鉛系薄膜半導体を形成するために、該第 2 反応ガス材料で処理された基板表面と反応することができ、該第 1 反応ガス材料は、亜鉛基及び有機基の両方を含む揮発性有機亜鉛前駆体化合物であり；

揮発性アクセプタ・ドーパント前駆体が、該第 1 反応ガス材料、第 2 反応ガス材料、不活性パージガス、又は補足ガス材料の追加のガス流中に導入され；

該方法が、実質的に大気圧で又は大気圧を上回る圧力で行われ、そして堆積中の該基板の温度が 300 未満であり、これにより、該揮発性アクセプタ・ドーパント前駆体が反応し、該 n 型酸化亜鉛系薄膜半導体中にアクセプタ・ドーパントとして組み込まれ、かつ堆積装置によって、該基板表面へと、1 組もしくは 2 組以上の該第 1 および該第 2 反応ガス材料と該不活性パージガスとを供給し、該堆積装置は、該堆積装置にガス支承供給ヘッドを創出する圧力を与えるための面を有し、それによって該基板表面が、該堆積装置の該面から 0.3 mm 以下隔離される、

10

20

n 型酸化亜鉛系薄膜半導体を製造する方法。

【請求項 2】

該一連のガス流が、該基板上に該基板に近接して配置された、該基板を平面図で見た場合に平行な一連の開いた細長い出力チャネルを含む、堆積装置によって提供され、該堆積装置の面が、堆積を施される該基板の表面から 1 ミル（ほぼ 0 . 0 2 5 m m ）以内の間隔が開けられている、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

該方法は、薄膜トランジスタの半導体を形成するために用いられ、薄膜が酸化亜鉛系材料を含み、該方法が、250 以下の温度で基板上に、少なくとも 1 つの酸化亜鉛系材料層を形成することを含み、該酸化亜鉛系材料が、有機亜鉛前駆体化合物を含む第 1 反応ガスと、反応性酸素含有ガス材料を含む第 2 反応ガスとの少なくとも 2 つの反応ガスの反応生成物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

分離されたソース電極とドレイン電極とを形成することをさらに含み、該ソース電極と該ドレイン電極とは、該 n 型酸化亜鉛系薄膜半導体によって隔離され、そして該 n 型酸化亜鉛系薄膜半導体と電氣的に接続されており、そして、該 n 型酸化亜鉛系薄膜半導体から分離されたゲート電極を形成することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

基板上に薄膜材料を堆積することにより、トランジスタに使用するための n 型酸化亜鉛系薄膜半導体を製造する方法であって、

細長い実質的に平行なチャネルに沿って一連のガス流を同時に当てることを含み、そして、

該一連のガス流が、順番に、少なくとも、第 1 反応ガス材料と、不活性パージガスと、第 2 反応ガス材料とを、任意選択的に複数回繰り返された状態で含み、該第 1 反応ガス材料が、該 n 型酸化亜鉛系薄膜半導体を形成するために、該第 2 反応ガス材料で処理された基板表面と反応することができ、該第 1 反応ガス材料は、亜鉛基及び有機基の両方を含む揮発性有機亜鉛前駆体化合物であり；

該揮発性有機亜鉛前駆体化合物と反応する窒素含有揮発性アクセプタ・ドープアント前駆体が、該第 2 反応ガス材料中に導入されるか、又は補足ガス材料の追加のガス流中に導入され；該ガス流は、該第 1 反応ガス材料と分離されており、且つ該不活性パージガスと分離されている；そして

該方法が、実質的に大気圧で又は大気圧を上回る圧力で行われ、そして堆積中の該基板の温度が 250 未満であり、これにより、該窒素含有揮発性アクセプタ・ドープアント前駆体が反応し、そして窒素ドープアントが、該 n 型酸化亜鉛系薄膜半導体中にアクセプタ・ドープアントとして組み込まれ、かつ堆積装置によって、該基板表面へと、1 組もしくは 2 組以上の該第 1 および該第 2 反応ガス材料と該不活性パージガスとを供給し、該堆積装置は、該堆積装置にガス支承供給ヘッドを創出する圧力を与えるための面を有し、それによって該基板表面が、該堆積装置の該面から 0 . 3 m m 以下隔離される、n 型酸化亜鉛系薄膜半導体を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は概ね、薄膜材料の堆積に関し、より具体的には、堆積装置を使用して基板上に原子層を堆積する方法に関する。具体的には、本発明は、低温及び近大気圧での製造が有利であるような、電子デバイス、特にディスプレイ内に使用することができる薄膜トランジスタのための酸化亜鉛系半導体材料膜を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

薄膜トランジスタ（TFT）は、電子装置、例えばアクティブ・マトリックス液晶ディスプレイ、スマートカード、及び種々の他の電子デバイス及びこれらの構成部分における

10

20

30

40

50

スイッチング素子として、幅広く使用される。薄膜トランジスタ (T F T) は、電界効果トランジスタ (F E T) の一例である。 F E T の最もよく知られている例は、 M O S F E T (金属酸化膜半導体 - F E T) であり、これは高速用途のための今日のコンベンショナルなスイッチング素子である。トランジスタが基板に取り付けられる必要のある用途では、薄膜トランジスタが典型的に使用される。薄膜トランジスタを製作する際の重要な工程は、基板上に半導体を堆積することを伴う。目下のところ、たいいていの薄膜デバイスは、半導体として真空堆積された非晶質シリコンを使用して形成される。

【 0 0 0 3 】

T F T において使用するための半導体としての非晶質シリコンは、依然としてその欠点を有している。トランジスタの製造中における非晶質シリコンの堆積は、ディスプレイ用途にとって十分な電気的特性を達成するために比較的難しいプロセス又は複雑なプロセス、例えばプラズマ支援型化学気相堆積及び高い温度 (典型的には約 3 6 0) を必要とする。このような高い処理温度は、可撓性ディスプレイのような用途で使用するのに、そうでなければ望ましいはずの特定のプラスチックから形成された基板上に堆積するのを許さない。

10

【 0 0 0 4 】

プラスチック又は可撓性の基板上に薄膜半導体を堆積することへの関心が高まってきている。なぜならば具体的には、これらの支持体は機械的に堅牢になり、軽量になり、そして潜在的には、ロール・トゥ・ロール (roll-to-roll) 処理を可能にすることにより低廉な製造につながるからである。可撓性基板の有用な例は、ポリエチレンテレフタレートである。しかしながら、このようなプラスチックは、装置の処理を 2 0 0 未満に制限する。

20

【 0 0 0 5 】

真空処理に関連する費用を伴わない堆積法を利用することへの関心もある。典型的な真空処理の場合、必要な環境を提供するために、大型金属チャンバ及び高度化された真空ポンプシステムが必要となる。これらのものは、システムの投資コストを高くし、そして連続ウェブに基づくシステムを簡単に使用する可能性を排除する。

【 0 0 0 6 】

過去 1 0 年間、薄膜トランジスタの半導体チャネルにおいて使用するための非晶質シリコンの代わりになり得るものとして、種々の材料が注目を集めている。より単純に処理できる半導体材料、特に、比較的シンプルな処理によって大きな面積に適用することができる半導体材料が望ましい。より低い温度で堆積できる半導体材料は、プラスチックを含む広範囲の基板材料を、可撓性電子デバイスのために利用可能にする。

30

【 0 0 0 7 】

従って、より容易に堆積される半導体材料から形成される薄膜トランジスタは、製作しやすさ、機械的フレキシビリティ、及び/又は中程度の作業温度が重要な考慮事項となるようなディスプレイ・バックプレーン、ポータブル・コンピュータ、ポケットベル (登録商標) 、トランザクション・カード内のメモリー素子、及び識別タグにおける回路の潜在的な主要技術と見ることができる。

【 0 0 0 8 】

現在のシリコンに基づく技術の代わりになるものとして実際的な無機半導体を発見することも、考慮すべき研究努力の主題である。例えば、金属、例えばアルミニウムを含む追加のドーピング元素を有するか又は有さない酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ガリウムインジウム亜鉛、酸化錫、又は酸化カドミウムを構成する金属酸化物半導体が知られている。透明であるこのような半導体材料は、以下で論じるような或る特定の用途に対して更なる利点を有することができる。

40

【 0 0 0 9 】

T F T において有用な半導体材料はいくつかの特徴を示す。薄膜トランジスタの典型的な用途において、デバイスを流れる電流フローを制御することができるスイッチが望まれる。このようなものとして、スイッチはオンにされると、高い電流がデバイスを貫流することが望ましい。電流フローの程度は、半導体電荷キャリア移動度に関連する。デバイ

50

スがオフにされているときには、電流フローは極めて小さいことが望ましい。これは、天然電荷キャリア濃度に関連する。さらに、光保護層を避けるために、可視光によるデバイスへの影響は弱いものであるか又は全くないことが一般に好ましい。これを真に実現するためには、半導体バンドギャップは、可視光に対する曝露がバンド間遷移を引き起こさないように十分に大きく ($> 3 \text{ eV}$) なければならない。酸化亜鉛系材料は、これらの特徴をもたらすことができる。さらに、ウェブに基づく大気中での真の大量生産スキームでは、プロセスに使用される化学物質が低廉且つ低毒性であることが非常に望ましい。このような条件は、ZnO系材料及びその前駆体の大部分を使用することにより満たされる。

【0010】

この方法に従って形成される半導体膜は、 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 超、好ましくは少なくとも $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、より好ましくは $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 超の電界効果電子移動度を示す。加えて、この発明の方法に従って形成されるnチャネル半導体膜は、少なくとも 10^4 、有利には少なくとも 10^6 のオンオフ比を提供することができる。オンオフ比は、トランジスタがオフ状態にあるときのゲート電圧におけるドレイン電流として定義されるオフ電流に対する、閾値電圧を 10 V 超えたゲート電圧におけるドレイン電流として定義されるオン電流の比によって測定される。

【0011】

高いオン/オフ比は、そのオフ状態が、電流漏れとも呼ばれることのある極めて低い電流フローを有するときに生じる。低い漏れが必須の多くの用途がある。ディスプレイ用途では、低い漏れが画素選択トランジスタのために必要とされる。この選択トランジスタは、電荷が画素内に入り蓄積されるのを可能にするスイッチである。漏れのない完全なトランジスタの場合、一旦電荷が画素内に蓄積されたら、トランジスタはそのオフ状態に切り換えられ、そしてこの電荷は、選択トランジスタを通る漏れによって減少させることができない。トランジスタのオフ電流が余りにも高いと、画素内の蓄積電荷の減衰を招くことになり、このことは、ディスプレイ性能を悪化させる。

【0012】

有用な動作のために重要な別のトランジスタ特性は、閾値下勾配(subthreshold slope)によって表されるトランジスター・ターンオンの険しさである。トランジスタのゲート電圧が変化させられるのに伴って、トランジスタは、低電流フローによって特徴付けられるオフ状態で始まり、高電流フローによって特徴付けられるオン状態に移行する。ゲート電圧は、トランジスタがオンになり始める点に達すると、ゲート電圧の増大とともに、ドレイン電流が著しく増大する。閾値下勾配と呼ばれるこの増大は、ドレイン電流の1デカード当たりのゲート電圧のボルトで測定される。この表現は従って、ドレイン電流を10倍増大させるために必要なゲート電圧のボルト数を表す。閾値下勾配の値が低いほど、これはデバイスのターンオンが迅速に行われることを示し、このような低い値が望ましい。

【0013】

高周波マグネトロン・スパッタリング又は改質反応性平面マグネトロン・スパッタリングを含む、高温法及び低温法の両方の、酸化亜鉛膜の種々様々な製造方法が開示されている。

【0014】

Ohya他 (Japanese Journal of Applied Physics, Part 1, 2001年1月、Vol. 40, No. 1, 第297-8頁) には、化学溶液堆積によって製作されたZnOの薄膜トランジスタが開示されている。

【0015】

透明な導電性酸化物が、透明導電性酸化物化合物の材料及び特性を扱っているthe Materials Research Bulletin, Volume 25 (8) 2000の2000年8月の刊行物に概説されている。

【0016】

このような酸化物半導体の1つの低温堆積法が、米国特許出願公開第2004/0127038号明細書 (Carcia他) に開示されている。この明細書は、不活性ガス中の制御された酸素分圧を有する雰囲気中に金属酸化物 (ZnO、 In_2O_3 、 SnO_2 、CdO) 又

10

20

30

40

50

は金属（Zn、In、Sn、Cd）ターゲットのマグネトロン・スパッタリングを用いる半導体堆積法を開示している。これは、温度感受性の基板及び構成部分、例えば可撓性ポリマー基板上のディスプレイ用駆動回路と適合可能な低温法である。Carcia他の電界効果トランジスタは、名目上未ドープ金属酸化物半導体に基づいており、このような半導体は、物理蒸着又は化学蒸着、好ましくはrf（高周波）マグネトロン・スパッタリングを用いて堆積されるようになっている。

【0017】

特開2004-4349583号公報には、酸化亜鉛ナノ粒子の分散体をインクジェット噴射することにより半導体チャネルを形成する、薄膜トランジスタ製造方法が開示されている。しかし、分散体の調製に関連する実際の例は記載されていない。

10

【0018】

米国特許出願公開第2004/0127038号明細書には、真空蒸着法としてスパッタリングを用いて、高品質酸化亜鉛薄膜トランジスタを製造する方法が開示されている。

【0019】

Steven K. Volkman他は、“A novel transparent air-stable printable n-type semiconductor technology using ZnO nanoparticles”, 2004 IEEE International Electron Device meeting Technical Digest, 第769頁, 2004において、有機的に安定化された酸化亜鉛ナノ粒子を使用して薄膜トランジスタを製造する方法が開示されている。開示された方法は、400の温度に曝露することを伴う。

【0020】

20

成功した酸化亜鉛系デバイスがスパッタリング技術で製造されてはいるものの、良好な品質のデバイスを製造するためには反応ガス組成物（例えば酸素含有率）を極めて正確に制御する必要があることは明らかである。所望の膜材料を形成するために2つの反応ガスが混合される化学蒸気堆積法（CVD）が、高品質膜成長を達成するための有用な経路である。原子層堆積法（ALD）は、そのCVD先行技術と比較して、厚さ解決手段及びコンフォーマル能力を改善することができる代替りの膜堆積技術である。ALD法は、従来のCVDの従来の薄膜堆積プロセスを、単一原子層の堆積工程に分割する。

【0021】

ALDは、半導体デバイス及び支持用電子構成部分（例えば抵抗器及びキャパシタ）、絶縁体、バスライン及びその他の導電性構造を含む数多くのタイプの薄膜電子デバイスを形成するための製作工程として用いることができる。ALDは、電子デバイスの構成部分内の金属酸化物薄層を形成するのに特に適している。ALDで堆積することができる一般クラスの機能性材料は、導体、誘電体又は絶縁体、及び半導体を含む。

30

【0022】

有用な半導体材料の例は、化合物半導体、例えばヒ化ガリウム、窒化ガリウム、硫化カドミウム、固有酸化亜鉛、及び硫化亜鉛である。

【0023】

数多くのデバイス構造を、上記機能層を有するように形成することができる。2つの導体の間に誘電体を配置することにより、キャパシタを形成することができる。2つの導電性電極の間に相補キャリアタイプの2つの半導体を配置することにより、ダイオードを形成することができる。相補キャリアタイプの半導体の間に、固有の半導体領域が配置されてもよく、このことは、その領域の自由電荷キャリア数が少ないことを示す。2つの導体の間に単一の半導体を配置することにより、ダイオードを構成することもできる。この場合、導体/半導体界面のうちの1つが、1つの方向で電流を強く妨害するショットキー障壁を生成する。導体（ゲート）上に絶縁層を、続いて半導体層を配置することによりトランジスタを形成することができる。2つ又は3つ以上の追加の導体電極（ソース及びドレイン）が上側の半導体層と接触した状態で所定の間隔を置いて配置されると、トランジスタを形成することができる。必要な界面が形成されるならば、上記装置のいずれかをも種々の形態で形成することができる。

40

【0024】

50

有利には、ALD工程は自己終結型であり、自己終結曝露時間まで、又は自己終結曝露時間を超えて実施すると、1つの原子層を正確に堆積することができる。原子層は典型的には、0.1～0.5分子単層であり、典型的な寸法は数オングストローム以下のオーダーにある。ALDの場合、原子層の堆積は、反応性分子前駆体と基板との間の化学反応の結果である。それぞれ別個のALD反応堆積工程において、正味の反応が望ましい原子層を堆積し、そして分子前駆体内に元々含まれる「余分」の原子を実質的に排除する。その最も純粋な形態では、ALDは、その他の反応前駆体の不存在における、前駆体のそれぞれの吸着及び反応に関与する。実際には、いかなるシステムにおいても、少量の化学蒸着反応をもたらす種々異なる前駆体の若干の直接反応を回避することは難しい。ALDを実施すると主張するいかなるシステムの目標も、少量のCVD反応を許容できることを認識しつつ、ALDシステムに見合う装置の性能及び特質を得ることである。

10

【0025】

ALD用途の場合、典型的には2種の分子前駆体が、別個の段においてALD反応器内に導入される。例えば、金属前駆体分子、 ML_x は、原子又は分子リガンドLに結合された金属元素Mを含む。例えばMとしては、Al, W, Ta, Si, Znなどが挙げられる。基板表面が分子前駆体と直接反応するように調製されている場合、金属前駆体は基板と反応する。例えば、基板表面は典型的には、金属前駆体と反応する水素含有リガンドAHなどを含むように調製される。硫黄(S)、酸素(O)、及び窒素(N)がいくつかの典型的なA種である。ガス状金属前駆体分子は、基板表面上のリガンドの全てと効果的に反応し、その結果、金属の単一原子層を堆積する：

20



上記式中HLは反応副産物である。反応中、初期表面リガンドAHは消費され、そして表面は AML_{x-1} リガンドで覆われるようになる。これらの AML_{x-1} リガンドは金属前駆体 ML_x とさらに反応することはできない。従って、表面上の初期AHリガンドの全てが AML_{x-1} 種で置換されると、反応は自己終結する。この反応段には、不活性ガスパーズ段が続く、この不活性ガスパーズ段は、他の前駆体を別個に導入する前にチャンバから余分の金属前駆体及びHL副産物種を排除する。

【0026】

第2分子前駆体は次いで、金属前駆体に対する基板の表面反応性を回復させるために使用される。このことは、例えばLリガンドを除去し、そしてAHリガンドを再堆積することにより行われる。この場合、第2前駆体は典型的には、所望の(通常は非金属)元素A(すなわちO, N, S)、及び水素(すなわち H_2O , NH_3 , H_2S)を含む。次の反応は下記の通りである：

30



【0027】

これにより、表面は、AHで覆われた状態に戻るように変換される(この場合、便宜上、化学反応は平衡されない)。所望の追加の元素Aは膜内に組み込まれ、また望ましくないリガンドLは揮発性副産物として排除される。ここでもやはり、反応は反応性部位(この場合L末端部位)を消費し、そして基板上の反応性部位が完全に消耗したら自己終結する。第2分子前駆体は次いで、不活性パーズガスを第2パーズ段で流すことにより堆積チャンバから除去される。

40

【0028】

ここで要約すると、ALD法は、基板に対する化学物質のフラックスを順番に交互にすることを必要とする。上述のような代表的なALD法は、4つの異なる作業段を有するサイクルである：

1. ML_x 反応；
2. ML_x パーズ；
3. AH_y 反応；及び
4. AH_y パーズ、次いで段1へ戻る。

【0029】

50

表面反応と、パージ動作を介在させて、基板表面をその初期反応状態に回復させる前駆体除去とを交互に行うことのこのようなシーケンスの繰り返しは、典型的なALD堆積サイクルである。ALD作業の重要な特徴は、基板をその初期の表面化学反応状態に回復させることである。この反復工程セットを用いて、化学キネティクス、1サイクル当たりの堆積、組成、及び厚さがすべて同様である等しく計量された層として膜を基板上に層形成することができる。

【0030】

自己飽和型表面反応は、技術的な許容差及び流動プロセスの限界又は表面トポグラフィ（すなわち三次元高アスペクト比構造内への堆積）に関連する限界に起因する、さもなければ表面均一性を損なうおそれのある搬送不均一性に対してALDを不感受性にする。原則として、反応プロセスにおける不均一な化学物質フラックスは一般に、表面領域の異なる部分に対する完成時間を異なるものにする。しかしALDを用いた場合、反応のそれぞれが基板表面全体上で完成することが許される。従って、完成キネティクスの相違は、均一性に対して何の不利益も与えない。その理由は、最初に反応を完成するようになっている領域は反応を自己終結し、他の領域は、完全処理された表面が意図する反応を受けるまで持続することができるからである。

【0031】

典型的にはALD法は、単一のALDサイクル（1サイクルは前に挙げた1～4の番号の工程を有している）において0.1～0.2nmの膜を堆積する。多くの又はほとんどの半導体用途において、3nm～300nmの均一な膜厚を、そして他の用途ではさらに厚い膜を提供するために、有用なそして経済的に見合うサイクル時間が達成されるべきである。産業上のスループット標準によれば、基板は好ましくは2分～3分で処理され、これは、ALDサイクル時間が0.6秒～6秒の範囲にあるべきであることを意味する。

【0032】

ALD装置は、多くの基板のコスト効率が高い被覆を可能にするために、多くのサイクルにわたって効率的に且つ信頼性高くこのシーケンシングを実行できなければならない。任意の所与の反応温度で、ALD反応が自己終結に達するために必要とする時間を最小化しようと、1つのアプローチでは、いわゆる「パルス化」システムを使用して、ALD反応器内へ流入する化学物質フラックスを最大化するようになっている。パルス化ALD法の場合、基板はチャンバ内に位置し、そして、第1ガスがチャンバに入るのを許すことにより、上記順番のガスに暴露され、続いてそのガスを除去するためのポンピング・サイクルを施され、続いて第2ガスがチャンバに導入され、続いて第2ガスを除去するためのポンピング・サイクルを施される。この順番は、任意の頻度で、ガスのタイプ及び/又は濃度を任意に変化させて繰り返すことができる。正味の影響は、チャンバ全体が時間に伴うガス組成の変化を受けることであり、ひいてはこのタイプのALDは時間依存性ALDと呼ぶことができる。既存のALD法の大部分は時間依存性ALDである。

【0033】

ALD反応器内へ流入する化学物質フラックスを最大化するために、最小限に希釈した不活性ガスとともに、そして高い圧力でALD反応器内に分子前駆体を導入することが有利である。しかし、これらの手段は、短いサイクル時間、及びALD反応器からのこれらの分子前駆体の迅速な除去を達成するという必要性に対して不都合に働く。迅速な除去は、ALD反応器内のガス滞留時間が最小化されることを決定づける。

【0034】

既存のALDアプローチは、反応時間を短くし、化学物質利用効率を改善するとともに必要性和、他方では、パージガス滞留時間及び化学物質除去時間とを最小化する必要性との間のトレードオフを伴う妥協の産物である。時間に依存するALDシステムの固有の限界を克服するための1つのアプローチは、各反応ガスを連続的に提供すること、そして各ガスを通して基板を連続して動かすことである。これらのシステムでは、比較的一定のガス組成が存在するが、しかし処理システムの特定の領域又はスペースに局在化される。従ってこれらのシステムを、空間依存性(spatially dependent)ALDシステムと呼ぶ。

【 0 0 3 5 】

例えば、“GAS DISTRIBUTION SYSTEM FOR CYCLICAL LAYER DEPOSITION”と題される米国特許第6,821,563号明細書(Yudovsky)には、前駆体及びパージガスのための別個のガスポートと、各ガスポート間の真空ポンプポートとを交互に有する、真空下の空間依存性ALD処理システムが記載されている。各ガスポートは、そのガス流を鉛直方向で見て下向きに基板に向かって案内する。別個のガス流は壁又は仕切りによって分離され、各ガス流の両側には排気のための真空ポンプが設けられている。各仕切りの下側部分は、基板に近接して、例えば基板表面から0.5mm以上のところに延びている。このように、これらの仕切りの下側部分は、ガス流が基板表面と反応した後、ガス流が下側部分の周りで真空ポートに向かって流れるのを可能にするのに十分な距離だけ、基板表面から離されている。

10

【 0 0 3 6 】

回転ターンテーブル又はその他の搬送装置が、1つ又は2つ以上の基板ウエハーを保持するために設けられている。この装置を用いると基板は異なるガス流の下で往復させられ、これによりALD堆積を生じさせる。1つの態様の場合、基板は、チャンバを通して線状通路内で動かされ、この通路内で基板は多数回にわたって前後へパスされる。

【 0 0 3 7 】

連続ガス流を使用した別のアプローチが、“METHOD FOR PERFORMING GROWTH OF COMPOUND THIN FILMS”(Suntola他)と題された米国特許第4,413,022号明細書に示されている。ガス流アレイには、ソースガス開口、キャリアガス開口、及び真空排気開口が交互に設けられている。アレイ上の支持体の往復運動が、パルス化された動作を必要とすることなしに、ここでもALD堆積を生じさせる。具体的には図13及び図14の態様の場合、基板表面と反応性蒸気との順次の相互作用が、ソース開口の固定アレイ上の基板の往復運動によって行われる。排気開口間にキャリアガス開口を有することにより、拡散バリアが形成されている。このような態様を伴う動作は大気圧においてさえも可能であるとSuntola他は述べているが、プロセスの詳細又は例はほとんど又は全く提供されていない。

20

【 0 0 3 8 】

‘563 Yudovsky及び‘022 Suntola他の開示物に記載されたもののような方法は、パルス化ガスのアプローチに固有の難しさのいくつかを回避することはできるが、これらのシステムは他の欠点を有する。例えば、アレイ内の異なる地点で均一な真空を維持すること、そして同期的なガス流及び真空を相補的な圧力で維持することは極めて難しく、ひいては基板表面に提供されるガスフラックスの均一性に関して妥協することになる。‘563 Yudovskyの開示物のガス流供給ユニットも、‘022 Suntola他の開示物のガス流アレイも、基板に0.5mmよりも近接して使用することはできない。

30

【 0 0 3 9 】

米国特許出願公開第2005/084610号明細書(Selitsler)には、大気圧原子層化学蒸着法が開示されている。動作圧力を大気圧に変化させることにより、反応速度が著しく高くなり、このことは、反応物質の濃度を桁違いに増大させ、その結果として表面反応速度を高めることを、Selitsler他は述べている。Selitsler他の態様は、方法のそれぞれの段毎に別個のチャンバを伴うが、図10には、チャンバの壁が取り除かれている態様が示されている。一連の分離されたインジェクタが、回転する円形基板ホルダ軌道の周りに間隔を置いて設けられている。各インジェクタは、独立して操作される反応物質マニホールド、パージ・マニホールド、及び排気マニホールドが組み込まれており、そしてそれぞれの基板毎に、この基板がプロセス中にインジェクタの下を通るのに伴って、1つの完結した単分子層堆積・反応物質パージサイクルとして制御し作用する。ガス・インジェクタ又はマニホールドの詳細はほとんど又は全くSelitsler他によって記載されてはいないが、隣接するインジェクタからの交差汚染がパージガスによって予防され、排気マニホールドが各インジェクタ内に組み込まれるように、インジェクタの間隔が選択されていると、彼らは述べている。

40

50

【 0 0 4 0 】

空間依存性 A L D 法が、2 0 0 6 年 3 月 2 9 日付けで出願された“PROCESS FOR ATOMIC LAYER DEPOSITION”と題される同一譲受人の米国特許出願第 1 1 / 3 9 2 , 0 0 7 号明細書 (Levy他) ; 2 0 0 6 年 3 月 2 9 日付けで出願された“APPARATUS FOR ATOMIC LAYER DEPOSITION”と題される米国特許出願第 1 1 / 3 9 2 , 0 0 6 号明細書 (Levy他) ; 2 0 0 7 年 1 月 0 8 日付けで出願された“DEPOSITION SYSTEM AND METHOD USING A DELIVERY HEAD SEPARATED FROM A SUBSTRATE BY GAS PRESSURE”と題される米国特許出願第 1 1 / 6 2 0 , 7 4 4 号明細書 (Levy) ; 及び 2 0 0 7 年 1 月 0 8 日付けで出願された“DELIVERY DEVICE COMPRISING GAS DIFFUSER FOR THIN FILM DEPOSITION”と題される米国特許出願第 1 1 / 6 2 0 , 7 4 0 号明細書 (Nelson他)に、より詳細に記載された他の装置又はシステムで達成することができる。これらのシステムは、連続的に流れる互いに反応性のガスの望ましくない混和という空間的 A L D システムの困難な局面の 1 つを克服しようとしている。具体的には、米国特許出願第 1 1 / 3 9 2 , 0 0 7 号明細書は、混和を防止するためにシンクの横流パターンを採用しているのに対して、米国特許出願第 1 1 / 6 2 0 , 7 4 4 号明細書及び米国特許出願第 1 1 / 6 2 0 , 7 4 0 号明細書は、改善されたガス分離を達成するためにプロセスの反応ガスの圧力によって部分的に浮揚された被覆用ヘッドを採用している。

10

【 0 0 4 1 】

これらの空間依存性 A L D システムの有用性及び使用しやすさにもかかわらず、これらのシステムは互いに反応性のガスの分離という点では、依然として時間依存性 A L D システムよりも能力が低い。従って、これらを工業的に有用にするために、ガス混和に関連する不可避の問題に対してより堅牢な化学物質を考えなければならない。

20

【 0 0 4 2 】

半導体の性質を化学的に改変するための一般的なアプローチは、半導体の電気的な特性を変化させる他の原子又は分子を半導体のマトリックス内に含むことである。これらの追加の原子は典型的には、システムに可動電荷を受容又は供与することによって働く。酸化亜鉛のような半導体の場合、電子を捕捉し、ひいては半導体の正孔濃度を高め、そしてこの半導体が p 型半導体を目指すようにするために、アクセプタ・ドーパントを使用することができる。或いは、電子を放出し、ひいては半導体の電子濃度を高め、そしてこの半導体が n 型半導体を目指すようにするために、ドナー・ドーパントを使用することもできる。

30

【 0 0 4 3 】

酸化亜鉛中のアクセプタ・ドーパントとして使用することができる多数の原子が存在する。これらの原子の中には、窒素、銅、リン、及びヒ素がある。既存の従来技術では、p 型酸化亜鉛層を生成しようという試みで、酸化亜鉛中のアクセプタ・ドーパントが使用されている。好適な p 型材料は事実、正孔電荷キャリア運動に起因して材料を或る程度導電性にするのに十分な正孔濃度を有するように推進されることになる。

【 0 0 4 4 】

例えば、Sugihara 他 の米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 2 4 4 1 0 7 号明細書には、アクセプタ・ドーパ型 Z n O 系層を調製する方法が開示されている。これらの方法において、膜は、基板温度 3 0 0 のパルス化レーザー堆積を利用し、そして N ドーパントとして酸化窒素を使用することにより調製される。興味深いことに、膜は効果を発揮するために、隣接するバリア層を必要とする。

40

【 0 0 4 5 】

C. Lee 他 (J. Vac. Sci. Technol. A 24(4) 2006) は、窒素ドーピングを生成するためのアンモニア・ガスを使用して、A L D タイプの方法によって成長させられた N ドープ型 Z n O 系半導体膜について論じている。これらの膜は、これらを p 型 Z n O に変換するために 1 0 0 0 のアニーリングを必要とする。これらは、時間依存性 A L D 法を用いる。アクセプタ・ドーピングは、p 型材料を生成するために用いられる。

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0046】

従って、酸化亜鉛系半導体膜を形成するために、空間依存性ALDシステムを提供することが依然として必要である。

【課題を解決するための手段】

【0047】

本発明は、基板上に薄膜材料を堆積することにより、トランジスタに使用するためのn型酸化亜鉛系薄膜半導体を製造する方法であって、細長い実質的に平行なチャンネルに沿って一連のガス流を同時に当てることを含み、そして、該一連のガス流が、順番に、少なくとも、第1反応ガス材料と、不活性パージガスと、第2反応ガス材料とを、任意選択的に複数回繰り返された状態で含み、該第1反応ガス材料が、該n型酸化亜鉛系薄膜半導体を形成するために、該第2反応ガス材料で処理された基板表面と反応することができ、該第1反応ガス材料は、亜鉛基及び有機基の両方を含む揮発性有機亜鉛前駆体化合物であり；

揮発性アクセプタ・ドーパント前駆体が、該第1反応ガス材料、第2反応ガス材料、不活性パージガス、又は補足ガス材料の追加のガス流中に導入され；該方法が、実質的に大気圧で又は大気圧を上回る圧力で行われ、そして堆積中の該基板の温度が250未満である、n型酸化亜鉛系薄膜半導体を製造する方法に関する。これにより、揮発性アクセプタ・ドーパント前駆体が反応し、酸化亜鉛系薄膜半導体中にアクセプタ・ドーパントとして組み込まれる。

【0048】

プロセス中、ガス材料のための基板もしくは堆積装置、又はその両方は、近接する関係を維持しながら、堆積装置の出力面と基板との間の相対運動を提供することができる。

【0049】

好ましい態様の場合、この方法は、薄膜堆積を施される基板の連続的な運動で操作することができ、この方法は、好ましくは、実質的に大気圧の周囲に対して密閉されていない環境内で、堆積装置の傍らを通り過ぎるウェブ上で又はウェブとして支持体を搬送することができる。

【0050】

空間的ALD法によって製造された材料の場合、材料の欠陥が2つの有害な影響を及ぼす。先ず第1に、このような材料は、天然電荷キャリアの余りにも高い濃度を有し、高いオフ電流につながる傾向がある。第2に、このような材料は、バルク電荷作用を招き、不良の閾値下勾配につながるおそれのある欠陥部位を含有する。本発明は、空間依存性ALDシステムにおいて製造された酸化亜鉛系半導体材料が実地で効果的に働くだけでなく、良好な性能を発揮するのを可能にするドーピング法を提供する。

【発明の効果】

【0051】

本発明の利点は、本発明が、数多くの異なるタイプの基板及び堆積環境に適した、基板上への酸化亜鉛系n型半導体の有利な原子層堆積方法を提供することである。

【0052】

本発明のさらに別の利点は、大面積基板上への堆積を含む、ウェブ又はその他の可動基板の堆積に対して適合可能であることである。

【0053】

本発明のさらに別の利点は、好ましい態様において大気圧条件下での操作を可能にすることである。

【0054】

本発明のさらに別の利点は、大気圧における低温プロセスにおいて採用することができ、このプロセスを周囲大気に対して開いた、密閉されていない環境内で実施できることである。

【0055】

本発明はまた、本発明によって形成された、好ましくは可撓性基板上の酸化亜鉛系半導

10

20

30

40

50

体を含むトランジスタに関する。

【0056】

本発明の方法により製造された半導体膜は、 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を上回る優れた電界効果電子移動度、及び 10^4 を上回るオンオフ比を膜形態で呈することができ、この性能特性は、アクティブ・マトリックス・ディスプレイ・バックプレーンを含む種々の当該技術において使用するのに十分である。

【0057】

TFT構造は、酸化亜鉛系半導体に加えて、酸化亜鉛系半導体内に電流を注入するために、ソース及びドレインと一般に呼ばれる導電性電極を含む。本発明によって形成されたnチャネル半導体膜は、nチャネル半導体膜に接続された、互いに離隔された第1コンタクト手段と第2コンタクト手段とをそれぞれ含む薄膜トランジスタに使用することができる。絶縁体によって前記半導体膜から離隔するように第3コンタクト手段を設け、そして第3コンタクト手段に印加される電圧によって、前記膜を通る第1コンタクト手段と第2コンタクト手段との間の電流を制御するように第3コンタクト手段を適合させることができる。第1、第2、及び第3コンタクト手段は、電界効果トランジスタのドレイン、ソース、及びゲート電極に相当することができる。

【0058】

本発明のこれらの及びその他の目的、特徴、及び利点は、本発明の一例としての態様を示し記述した図面と併せて、下記詳細な説明を読めば、当業者には明らかになる。

【0059】

本明細書は、本発明の主題を具体的に指摘し明確に主張する特許請求の範囲で締めくくられるが、添付の図面と併せて下記説明から本発明をより良く理解することができる。

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1】図1は、本発明の方法のステップを説明するフローチャートである。

【図2】図2は、本発明の方法において使用することができる原子層堆積のための装置の1つの態様を示す断面側方図である。

【図3】図3は、薄膜堆積を施される基板へガス材料を分配する、一例としてのガス材料システムの態様を示す断面側方図である。

【図4A】図4Aは、付随する堆積動作を概略的に示す、ガス材料システムの分配の1つの態様の断面側方図である。

【図4B】図4Bは、付随する堆積動作を概略的に示す、ガス材料システムの分配の1つの態様の断面側方図である。

【図5】図5は、基板に対する出力チャネルの配向と、基板上への堆積のために用いることができる往復運動とを示す、堆積装置の1つの態様の一部の出力面側から見た斜視図である。

【図6】図6は、堆積装置内のガス流の1配列例を示す、図5の斜視図である。

【図7A】図7Aは、種々の態様における出力チャネルに対応するガス流方向を示す、前記図2～4Bの断面図に対して直交方向で見た断面図である。

【図7B】図7Bは、種々の態様における出力チャネルに対応するガス流方向を示す、前記図2～4Bの断面図に対して直交方向で見た断面図である。

【図7C】図7Cは、種々の態様における出力チャネルに対応するガス流方向を示す、前記図2～4Bの断面図に対して直交方向で見た断面図である。

【図7D】図7Dは、種々の態様における出力チャネルに対応するガス流方向を示す、前記図2～4Bの断面図に対して直交方向で見た断面図である。

【図8A】図8Aは、ガス材料を提供する堆積装置の出力面から基板表面までの距離の低減が及ぼす影響を示す断面図である。

【図8B】図8Bは、ガス材料を提供する堆積装置の出力面から基板表面までの距離の低減が及ぼす影響を示す断面図である。

【図9】図9は、本発明の1つの態様による出力チャネル配列を通るガス材料の運動を示

10

20

30

40

50

す、本発明の方法において使用することができる図 3 に示したような堆積装置の出力面を示す平面図である。

【図 10】図 10 は、本発明の方法において使用することができるスタック・プレートから形成された堆積装置の 1 つの態様を示す斜視図である。

【図 11 A】図 11 A は、図 10 に示されたスタック・プレート構造を採用する堆積装置の構造を示す分解図であって、この方法において使用される異なるガスのための 2 つの異なる出力チャンネルを示す分解図である。

【図 11 B】図 11 B は、図 10 に示されたスタック・プレート構造を採用する堆積装置の構造を示す分解図であって、この方法において使用される異なるガスのための 2 つの異なる出力チャンネルを示す分解図である。

【図 12】図 12 は、堆積装置の周囲に沿って導かれた不活性ガスの包囲シュラウドを使用した態様を示す斜視図である。

【図 13】図 13 は、往復運動及び直交方向運動のための別の動作パターンを示す概略図である。

【図 14】図 14 は、本発明による方法を用いる堆積システムの 1 つの態様を示すブロック・ダイアグラムである。

【図 15】図 15 は、本発明による、可動ウェブに適用される堆積システムの 1 つの態様を示すブロック・ダイアグラムである。

【図 16】図 16 は、本発明による、可動ウェブに適用される堆積システムの別の態様を、堆積装置が定置である状態で示すブロック・ダイアグラムである。

【図 17】図 17 は、本発明の方法において使用することができる、湾曲を有する出力面を備えた堆積装置の 1 つの態様を示す断面側方図である。

【図 18】図 18 は、例による薄膜堆積法のための原材料を示すブロック・ダイアグラムである。

【図 19】図 19 は、例の薄膜堆積法を施される基板に提供されるガス材料の配列を示す、本発明の方法に使用される堆積装置の断面側方図である。

【図 20】図 20 は、ボトム・ゲート / ボトム・コンタクト構造を有する典型的な薄膜トランジスタを示す断面図である。

【図 21】図 21 は、ボトム・ゲート / トップ・コンタクト構造を有する典型的な薄膜トランジスタを示す断面図である。

【図 22】図 22 は、トップ・ゲート / ボトム・コンタクト構造を有する典型的な薄膜トランジスタを示す断面図である。

【図 23】図 23 は、トップ・ゲート / トップ・コンタクト構造を有する典型的な薄膜トランジスタを示す断面図である。

【図 24】図 24 は、選択トランジスタと、ディスプレイのデザインに起因するキャパシタンスを示すキャパシタとを含む典型的なアクティブ・マトリックス画素のデザインを示す図である。

【図 25】図 25 は、データライン、制御ライン、薄膜トランジスタ、及び画素導体パッドを含む典型的な画素レイアウトを示す図である。

【図 26】図 26 は、下記例 5 に関して、ドーパされた試料の典型的な EPR スペクトル（実線）、及びスピン・ハミルトニアンとの所与のパラメータを使用した計算 EPR 線形状を示す。

【図 27】図 27 は、例 5 に関して、ドーパされていない ZnO 薄膜と窒素ドーパ型 ZnO 薄膜の EPR スペクトルの比較を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0061】

この方法に従って形成される半導体膜は、 $0.01 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 超、好ましくは少なくとも $0.1 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、より好ましくは $1 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 超の電界効果電子移動度を示す。加えて、この発明の方法に従って形成される n チャンネル半導体膜は、少なくとも 10^4 、有利には少なくとも 10^5 又は 10^6 のオンオフ比を提供することができる。

10

20

30

40

50

【0062】

さらに、可視光によるデバイスへの影響は弱いものであるか又は全くないことが望ましい。これを真に実現するためには、半導体バンドギャップは、可視光に対する曝露がバンド間遷移を引き起こさないように十分に大きく ($> 3 \text{ eV}$) なければならない。

【0063】

酸化亜鉛系材料が、高い移動度、低いキャリア濃度、及び高いバンドギャップをもたらすことができる。さらに、ウェブに基づく大気中での真の大量生産スキームでは、プロセスに使用される化学物質が低廉且つ低毒性であることが非常に望ましい。このような条件は、ZnO系材料及びその前駆体の大部分を使用することにより満たされる。

【0064】

酸化亜鉛系半導体材料は、半導体酸化物を形成することができる少量の他の金属、例えばインジウム、錫、又はカドミウム、及びこれらの組み合わせを含有することができる。例えば、Chiang, H. Q.他 “High mobility transparent thin-film transistors with amorphous zinc tin oxide channel layer” Applied Physics Letters 86, 013503 (2005) は、酸化亜鉛錫材料を開示している。

【0065】

従って、「酸化亜鉛系」という用語は、大部分、好ましくは少なくとも80パーセントが酸化亜鉛から成る組成物を意味するが、しかし少量の他の金属酸化物を含む添加剤又は混合物を許す。このような半導体組成物は当業者に知られている。

【0066】

名目上ドーピングされていない酸化亜鉛は、浅い(shallow)ドナーの存在によりn型導電率を示す。化学量論からの偏差に起因する格子欠陥は、浅いドナー状態を形成する役割を演じると考えられるが、意図せずに組み込まれた水素も、浅いドナー状態源と考えられる。D. C. Look, J. R. Sizelove及びJ. W. Hemsky, Phys. Rev. Lett. 82, 2552-2555(1999) ; C. G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett. 85 1012 (2000)を参照されたい。これらの浅いドナーは通常、酸化亜鉛の伝導バンドエッジより100 meV未満下回る占有エネルギーレベルを導入するようになっている。これらの浅いドナーの状態を占有する電子は、熱励起を介して伝導バンド内に促進することができ、固有導電率をもたらすことができる。

【0067】

オフ電流を改善するために、酸化亜鉛系半導体は、少数の天然電荷キャリアを有し、高い抵抗をもたらすべきである。本発明によれば、ZnOの抵抗率は、揮発性有機化合物から形成されたアクセプタ・ドーパント、例えばN、P、As、Li、Na、K、Cu、Ag又はこれらの混合物のようなアクセプタ・ドーパントを含む揮発性化合物で置換ドーピングすることにより高められる。好ましくは、アクセプタ・ドーパントは、V族元素、より好ましくは窒素を含み、例えばアクセプタ・ドーパントが、NO、N₂O、NO₂、又はアンモニアの形態の窒素を含む。

【0068】

典型的には、V族元素が酸素と置き換わるのか又はI族又はIB族元素が亜鉛と置き換わるのかとはかわりなく、アクセプタ・ドーパントは、これが置き換わる原子よりも少ない価電子を有している。

【0069】

本発明の好ましい態様の場合、アクセプタ・ドーパントなしの半導体のオンオフ比は、 1.0×10^6 未満である。また、アクセプタ・ドーパントの存在は、抵抗率を少なくとも 10^2 増大させ、アクセプタ・ドーパントなしの半導体の抵抗率は、500オーム・cm未満である。特に好ましい態様の場合、アクセプタ・ドーパントの存在は、移動度を少なくとも25%、より好ましくは少なくとも50%増大させる。

【0070】

揮発性化合物は、ガスの形態で反応チャンバに供給されることができるよう、室温において或る程度は蒸気相で存在し得る化合物として定義される。このようなガスが、堆積法に有用な影響を与えるのに十分な揮発性材料を含有するために、揮発性化合物は、0 .

10

20

30

40

50

1 mmHgを上回る、好ましくは1 mmHgを上回る室温における蒸気圧を有するのが好ましい。そのようなドーパントは好ましくは、0.001%~5%、より好ましくは0.01%~1%の量で最終半導体内に存在する。

【0071】

本発明の範囲に含まれるアクセプタ・ドーパントは、浅いドナーのエネルギーレベルを下回り、且つ電子を受容することができるZnO系材料のバンドギャップ内にエネルギーレベルを導入する不純物である。このようなアクセプタ・ドーパントは、これが置き換わる原子よりも少ない価電子を有する不純物原子であってよい。ZnO系材料の例は、酸素と置き換わるV族元素、例えば窒素、リン又はヒ素、及び亜鉛と置き換わるI族及びIB族元素、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、銅又は銀である。U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doan, V. Avrutin, S.-J. Cho、及びH. Morkoc, J. Appl. Phys. 98 041301 (2001)を参照されたい。

10

【0072】

加えて、当業者に知られている種々の任意選択的なコンベンショナルな少量のドーパント、好ましくは10重量パーセント未満のドーパントを、堆積中又は堆積後に酸化亜鉛系半導体内に含むこともできる。チャネル層の厚さは種々様々であってよく、具体例によれば、これは5 nm~500 nm、10 nm~50 nmであってよい。

【0073】

チャネルの長さ及び幅は、画素サイズ、及び構築中のシステムの設計ルールによって決定される。典型的には、チャネル幅は10~1000 µmであってよい。チャネル長は種々様々であってよく、具体例によれば、これは1~100 µmであってよい。

20

【0074】

本発明の薄膜トランジスタ又は電子デバイスを製造するプロセス全体、又は少なくとも薄膜半導体の製造は、最大支持温度300 未満、より好ましくは250 未満、又はおよそ室温の温度(25 ~ 70)でも行うことができる。ここに含まれる本発明に関する知識を持っているならば、温度選択は一般に、当業者に知られている支持体及び処理パラメータに応じて行う。これらの温度は伝統的な集積回路及び半導体の処理温度を十分に下回る。これにより、種々の比較的低廉な支持体、例えば可撓性高分子支持体のいずれかの使用が可能になる。こうして、本発明は、性能が著しく改善された薄膜トランジスタを含有する比較的低廉な回路の製造を可能にする。

30

【0075】

以下の説明に関して「ガス」又は「ガス材料」という用語は、広い意味で、所定の範囲の蒸発した又はガス状の元素、化合物、もしくは材料のいずれかを含むように使用される。本明細書中に使用されるその他の用語、例えば「反応物質」、「前駆体」、「真空」及び「不活性ガス」は、材料堆積技術における当業者によってよく理解される従来通りの意味を有する。提供される図面は、原寸に比例して描かれてはいないが、本発明のいくつかの態様の機能全体及び構造的配列を示すように意図されている。

【0076】

本発明の装置は、酸化亜鉛系n型半導体膜を製造することに対する従来のアプローチからの有意義な脱却を提供し、大面積の、ウェブをベースとする基板上への堆積に適合することができ、また改善されたスループット速度で高度に均一な薄膜堆積を達成することができる、基板表面にガス材料を供給するためのシステムを採用する。本発明の方法は、(パルス化ALD又は時間依存性ALDとは反対に)連続した空間依存性ALDガス材料分配を採用する。本発明の方法は、大気圧又は近大気圧並びに真空下での動作を可能にし、また、密閉されていない又はオープンエア環境内で動作することができる。

40

【0077】

図1は、本発明の態様による酸化亜鉛系n型半導体膜を製造する方法の1つの態様の一般化された工程ダイヤグラムである。ここでは、第1分子前駆体と第2分子前駆体とから成る2種の反応性ガスが使用される。ガスはガス源から供給され、そして例えば堆積装置を介して基板に供給することができる。ガス材料を堆積装置に提供する計量・弁装置を使

50

用することができる。

【0078】

工程1に示されているように、システムのためのガス材料の連続供給が、基板上の材料薄膜を堆積するために行われる。シーケンス15における工程は順次適用される。工程2において、基板の所与の領域（チャンネル領域と呼ぶ）に関して、第1分子前駆体又は反応ガス材料が、基板のチャンネル領域上で第1チャンネル内を流れるように導かれ、この領域と反応する。工程3において、基板とシステム内のマルチ・チャンネル流との相対運動が発生し、このことが工程4の準備を整える。工程4では、不活性ガスを有する第2チャンネル（パージ）流が、所与のチャンネル領域の上方で発生する。次いで工程5において、基板とマルチ・チャンネル流との相対運動が工程6の準備を整える。工程6では、所与のチャンネル領域に原子層堆積が施され、ここでは第2分子前駆体が今や（この特定の態様では基板の表面に対して横方向且つ実質的に平行に）基板の所与のチャンネル領域上に位置し、基板上の前の層と反応することにより、所望の材料の（理論上）単分子層を生成する。第1分子前駆体は、ガス形態の亜鉛含有化合物であり、堆積される材料は、亜鉛含有化合物、例えば有機亜鉛化合物、例えばジエチル亜鉛である。このような態様の場合、第2分子前駆体は、例えば非金属酸化化合物であってよい。揮発性アクセプタ・ドーピング化合物は、これが成長中の膜内の部位に対して反応するのを可能にする任意の方法で、システムに供給することができる。このように、揮発性アクセプタ・ドーピング化合物は、第1又は第2分子前駆体と、又はパージガスと一緒に供給することができる。好ましくは、揮発性アクセプタは、酸化分子前駆体と一緒に供給される。

10

20

【0079】

工程7では、基板とマルチ・チャンネル流との相対運動が次いで、工程8の準備を整える。工程8では再び、不活性ガスを使用することにより、この時には、前の工程6から生じた所与のチャンネル領域からの過剰の第2分子前駆体を一掃する。工程9において、基板とマルチ・チャンネル流との相対運動が再び発生し、このことが、工程2へ戻る反復シーケンスの準備を整える。サイクルは、所望の膜を確立するのに必要な回数だけ反復される。この方法のこの態様の場合、工程は、流れチャンネルによって占められる領域に対応する、基板の所与のチャンネル領域に対して繰り返される。その間に、種々のチャンネルには、工程1の所要のガス材料が供給されることになる。図1のボックス15のシーケンスと同時に、他の隣接チャンネル領域が処理され、その結果、工程11全体に示されているように、マルチ・チャンネル流が並行して生じる。並行流は、堆積装置の出力面に対して実質的に直交方向又は実質的に平行に生じることができる。

30

【0080】

第2分子前駆体の主要な目的は、基板表面を、第1分子前駆体と反応する方向に戻るよう状態調節することである。第2分子前駆体はまた、分子ガスから材料を提供することにより、表面の金属と合体し、堆積したばかりの亜鉛含有前駆体と酸化物を形成する。

【0081】

特定の態様は、分子前駆体を基板に適用した後で分子前駆体を除去するために真空パージを用いる必要がない。パージ工程はALD法における最も顕著なスループット制限工程であると、大抵の研究者が予測している。

40

【0082】

図1における2種の反応ガスとして、例えばAX及びBYを使用すると想定する。反応ガスAX流が供給され、所与の基板領域上に流されると、反応ガスAXの原子は基板上に化学吸着され、その結果Aから成る層と、リガンドXの表面とが生じる（会合化学吸着）（工程2）。次いで、残りの反応ガスAXは不活性ガスでパージされる（工程4）。次いで反応ガスBY流が供給され、及びAX（表面）とBY（ガス）とが化学反応し、その結果、基板上にABから成る分子層が生じる（解離化学吸着）（工程6）。残りのガスBY及び反応副産物はパージされる（工程8）。薄膜の厚さは、プロセス・サイクル（工程2～9）を多数回繰り返すことにより増大させることができる。

【0083】

50

膜は一度に1つの単分子層上に堆積することができるので、コンフォーマルであり均一な厚さを有する傾向がある。

【0084】

本発明の方法を用いて形成することができる酸化物の一例としては、 ZnO 、酸化インジウム、酸化錫が挙げられる。本発明の方法を用いて形成することができる混合構造酸化物は、例えば $InZnO$ 及び $InGaZnO$ を含むことができる。本発明の方法を用いて形成することができるドーブ型材料は、例えば $ZnO:Al$ 、 $GaInZnO$ 、 $Mg_xZn_{1-x}O$ 、及び $LiZnO$ を含むことができる。

【0085】

当業者には明らかなように、2種、3種又は4種以上の金属の合金を堆積することができ、2種、3種又は4種以上の成分と一緒に化合物を堆積することができ、また等級フィルム及びナノ・ラミネートのようなものを製造することもできる。

【0086】

これらのバリエーションは、交互のサイクルで本発明の特定の態様を用いた変更形に過ぎない。

【0087】

種々の揮発性亜鉛含有前駆体、前駆体の組み合わせ、及びALD薄膜法において有用な反応物質に関しては、Handbook of Thin Film Process Technology, Vol. 1, Glocker及びShah編, Institute of Physics (IOP) Publishing, Philadelphia 1995, 第B1.5:1~B1.5:16頁; Handbook of Thin Film Material, Nalwa編, Vol.1, 第103~159頁を参照されたい。

【0088】

酸化物基板はALD堆積のための基を提供するが、好適な表面処理によってプラスチック基板を使用することができる。

【0089】

ここで図2を参照すると、本発明による基板20上への酸化亜鉛系半導体の原子層堆積のために本発明の方法において使用することができる堆積装置10の1つの態様の断面側方図が示されている。堆積装置10は、第1ガス材料を受容するためのガス流入ポート14と、第2ガス材料を受容するためのガス流入ポート16と、第3ガス材料を受容するためのガス流入ポート18とを有している。これらのガスは、続いて説明する構造的配列を有する出力チャネル12を介して、出力面36で放出される。図2及び後続の図3~4Bにおける矢印は、ガス材料の拡散輸送を意味するものであって、出力チャネルから受容された流れを意味するものではない。この特定の態様において、流れは、さらに下で説明するように、実質的に図面頁から出るように導かれる。

【0090】

1つの態様の場合、ALD堆積を生じさせるために基板表面上で順次反応する第1及び第2ガスを受容するように、ガス流入ポート14及び16が適合されており、ガス流入ポート18が、第1及び第2ガスに対して不活性のパージガスを受容する。堆積装置10は、後でより詳細に説明するように基板支持体上に設けられた基板20から距離Dを置いて配置されている。基板20と堆積装置10との間には、基板20の運動によって、又は堆積装置10の運動によって、又は基板20及び堆積装置10の両方の運動によって、往復運動を提供することができる。図2に示された特定の態様の場合、矢印R、及び図2の基板20の左右の仮想線によって示すように、往復式に出力面36を横切るように、基板20が動かされる。なお、往復運動は、堆積装置10を使用する薄膜堆積にいつも必要とされるわけではない。基板20と堆積装置10との間の他のタイプの相対運動、例えば後でより詳細に説明するような、基板20又は堆積装置10の1つ又は2つ以上の方向における運動を提供することもできる。

【0091】

図3の断面図は、堆積装置10の出力面36の一部の上方に放出されたガス流を示している。この特定の配列において、仕切り22によって分離された各出力チャネル12は、

10

20

30

40

50

図 2 に見られるガス流入ポート 14, 16 又は 18 のうちの 1 つとガス流体連通している。各出力チャネル 12 は典型的には、第 1 反応ガス材料 O、又は第 2 反応ガス材料 M、又は第 3 不活性ガス材料 I を供給する。

【0092】

図 3 は、ガスの比較的基本的又は単純な配列を示している。複数の（材料 O のような）非金属堆積前駆体流、又は少なくとも（材料 M のような）亜鉛含有前駆体を含む複数の金属含有前駆体材料流を、薄膜単一堆積の際に種々のポートに順次供給することも考えられる。或いは、例えば交互の金属層を有する、又は金属酸化物材料中に混和された少量のドーパントを有する複合薄膜材料を形成するときに、反応ガスの混合物、例えば、金属前駆体材料の混合物、又は金属及び非金属前駆体の混合物を単一の出力チャネルに適用することもできる。符号 I を付けられた中間流が、ガスがその中で互いに反応する見込みのあるいかなる反応物質チャネルをも分離する。第 1 及び第 2 反応ガス材料 O 及び M は、ALD 堆積を生じさせるために互いに反応するが、しかし反応ガス材料 O 又は M も不活性ガス材料 I とは反応しない。図 3 以降に使用された用語は、何らかの典型的なタイプの反応ガスを示唆している。例えば、第 1 反応ガス材料 O は、酸化ガス材料であってもよく、第 2 反応ガス材料 M は、金属亜鉛含有化合物となる。不活性ガス材料 I は、窒素、アルゴン、ヘリウム、又は ALD システムにおけるパージガスとして一般に使用されるその他のガスであってよい。不活性ガス材料 I は、第 1 及び第 2 反応ガス材料 O 及び M に対して不活性である。第 1 及び第 2 反応ガス材料間の反応は、金属酸化物又はその他の二元化合物、例えば 1 つの態様において酸化亜鉛 ZnO を形成することになる。3 種以上の反応ガス材料間の反応は三元化合物、例えば $ZnAlO$ を形成することもできる。

【0093】

図 4 A 及び 4 B の断面図は、反応ガス材料 O 及び M を供給するときに基板 20 が堆積装置 10 の出力面 36 に沿って進むのに伴って実施される ALD 被覆動作を、単純化された概略形態で示している。図 4 A において、基板 20 の表面は先ず、第 1 反応ガス材料 O を供給するものとして指定された出力チャネル 12 から連続的に放出された酸化材料を受容する。基板の表面はここでは、材料 O の部分反応形態を含有している。この部分反応形態は、材料 M と反応させられ易い。次いで、基板 20 が第 2 反応ガス材料 M の金属化合物の経路内に入ると、M との反応が行われ、金属酸化物、又は 2 つの反応ガス材料から形成することができる何らかの他の薄膜材料を形成する。

【0094】

図 4 A 及び 4 B が示すように、第 1 及び第 2 反応ガス材料 O 及び M の流れの間の交互の出力チャネル 12 毎には不活性ガス材料 I が提供されている。

連続する出力チャネル 12 が隣接しており、すなわち、図示の態様では仕切り 22 によって形成された共通の境界を共有している。ここでは、出力チャネル 12 は、基板 20 の表面に対して垂直に延びる仕切り 22 によって互いに画定され分離されている。

【0095】

上述のように、この特定の態様の場合、出力チャネル 12 間に真空チャネルは散在していない。すなわち、仕切りの周りのガス材料を引き出すために、ガス材料供給チャネルのいずれかの側にも真空チャネルは設けられていない。この有利なコンパクトな配列は、革新的なガス流が使用されている理由から可能である。基板に対して実質的に鉛直方向（すなわち垂直方向）のガス流を加え、次いで対向鉛直方向に使用済ガスを引き抜くようになっている以前の一連のガス供給処理とは異なり、堆積装置 10 は、各反応ガス及び不活性ガス毎に表面に沿ってガス流（1 つの態様の場合、好ましくは実質的に層流）を導き、そして続いて説明するように、使用済ガス及び反応副産物を異なる形で処理する。本発明において使用されるガス流は、基板表面平面に沿って、そして基板表面平面に対して概ね平行に導かれる。換言すれば、ガス流は、処理される基板に対して垂直ではなく、基板平面に対して実質的に横方向に導かれる。

【0096】

図 5 及び 6 は、出力面 36 から（すなわち図 2 ~ 4 B に対して下側から）見た、本発明

の方法に使用することができる堆積装置 10 の 1 つの態様の斜視図を示している。この態様において隣接する出力チャネル 12 を画定して分離する仕切り 22 は、部分的に破断して、ガス出力ポート 24 から流れるガス流をより良く見えるように示している。図 5 及び 6 はまた、この開示の図面に使用した、基準 x 、 y 、 z 座標軸の割り当てを示している。出力チャネル 12 が実質的に平行に形成されていて、 x 座標軸に相当する長さ方向に延びている。基板 20 の往復運動、又は基板 20 に対する相対運動が、この座標の割り当てを用いると、 y 座標方向で行われる。

【0097】

図 6 は、この態様の堆積装置 10 から供給された種々のガス材料に対応するガス流 F_1 、 F_O 及び F_M を示す。ガス流 F_1 、 F_O 及び F_M は x 方向、すなわち細長い出力チャネル 12 の長さに沿って形成される。

【0098】

図 7 A、7 B、7 C 及び 7 D の断面図は、図 2 ~ 4 B の断面に対して直交方向に示されており、そしてこの図で見て 1 つの方向のガス流を示している。各出力チャネル 12 内部では、相応のガス材料が、図 7 A、7 B、7 C 及び 7 D で仮想線で示されたガス出力ポート 24 から流れる。図 7 A の態様の場合、ガス流 F_1 は、図 5 及び 6 を参照して説明したように、出力チャネル 12 の長さに沿って、そして基板 20 を横切るように、ガス材料を当てる。流れ F_1 はこの配列の堆積装置 10 のエッジを超えて持続し、周囲環境内に流出するか、又は所望の場合にはガス捕集マニホールド（図示せず）に流れる。図 7 B は、出力チャネル 12 がガス流の再指向又は引き抜きのための排気ポート 26 をも提供する、ガス流 F_2 のための別の態様を示している。図 7 C は、ガス出力ポート 24 が、出力チャネル 12 内部の中央に配置され、チャネルに沿って両方向にガス流中のガス材料を当てる、ガス流 F_3 のための別の態様を示している。図 7 D は、ガス出力ポート 24 がやはり中央に配置されていて、複数の排気ポート 26 が出力チャネル 12 の最端部近くに好適に配置されている、ガス流 F_4 のための別の態様を示している。一方向流が好ましいが、或る程度の混合が発生することがあり、このような混合は、また特定の用途に關与する流量及びその他の環境に応じて、或る程度有益なことさえある。

【0099】

特定の堆積装置 10 は、ガス流形態又はこれらの組み合わせ、図 7 A の F_1 流、図 7 B の F_2 流、図 7 C の F_3 流、図 7 D の F_4 流、又は、好ましくは制御された混合とともに層状又は平滑に、出力チャネル 12 に沿って基板 20 を横切って流れるようにガス材料が導かれる何らかの他の変更形のうちのいずれか 1 つを使用して構成された出力チャネル 12 を使用してよい。1 つの態様の場合、反応ガス材料を供給する各出力チャネル 12 毎に 1 つ又は 2 つ以上の排気ポート 26 が設けられている。例えば、図 6 を参照すると、符号 O 及び M で示された第 1 及び第 2 反応ガス材料のための出力チャネル 12 が、流れ F_2 （図 7 B）のパターンに従って、反応物質を通気するか又は引き抜くために排気ポート 26 を有するように構成されている。このことは、何らかの材料再循環を許し、またマニホールドの端部の近くの不所望の混合及び反応を防止する。符号 I で示された不活性ガス材料のための出力チャネル 12 は、排気ポート 26 を使用せず、ひいては流れ F_1 （図 7 A）のパターンに従う。層流がいくつかの態様において好ましいが、或る程度の混合が発生することがあり、このような混合は、また特定の用途に關与する流量及びその他の環境に応じて、或る程度有益なことさえある。

【0100】

排気ポート 26 は従来の意味で真空ポートである必要はなく、単に、その対応出力チャネル 12 内のガス流を引き抜き、ひいてはチャネル内部の均一なガス流パターンを促進するために設けられているに過ぎない。ガス出力ポート 24 におけるガス圧力の対向圧力よりもわずかに低い負の吸引力が、秩序正しい流れを促進するのを助けることができる。負の吸引は、例えば 0.9 ~ 1.0 気圧の圧力で動作することができるのに対して、典型的な真空は例えば 0.1 気圧未満である。流れパターンを排気ポート 26 内に再指向するために、図 7 B 及び 7 D に点線で輪郭を示した任意選択的にバッフル 58 が設けられていて

10

20

30

40

50

よい。

【0101】

仕切り22の周りのガス流を真空排気する必要がないので、出力面36は、基板表面から1ミル（ほぼ0.025mm）以内に、極めて近接して配置することができる。比較によると、前に引用した米国特許第6,821,563号明細書（Yudovsky）に記載されているような以前のアプローチは、チャンネル側壁のエッジの周りのガス流を必要とし、ひいては基板表面に対して0.5mm以上の距離に限定された。本発明では、基板表面に堆積装置10がより近接して配置されることが好ましい。好ましい態様の場合、基板表面からの距離Dは、堆積装置の出力面、又は流れチャンネルを形成するガイド壁の底部から0.4mm以下、好ましくは0.3mm以内、より好ましくは0.25mm以内であってよい。

10

【0102】

図8A及び8Bの断面図は、本発明において用いられる作業と呼応して、なぜ距離Dが比較的小さいことが望ましいかを示している。これらの図面において、堆積装置10は、矢印が示すように左から右へ基板20上を運動している。反応ガス材料Mを運ぶ出力チャンネル12が所定の領域の上方を右に向かって動くと、出力チャンネル12は、主として不活性ガス材料Iである次の隣接する（時間的に前回の）出力チャンネルからの拡散層72に直面する。基板20の表面上で反応するために、反応ガス材料Mは、距離Dに対して比例的な厚さを有する拡散層72を通して拡散することになる。比較すると、図8Bは、距離Dが低減されたときに何が発生するかを示している。すなわち、拡散層72は比例的に低減される。拡散層72を通して拡散はより迅速に且つより効率的に発生し、廃棄物を少なくし、また基板20の表面上での反応に必要な時間量全体を低減する。仕切り壁22も低いほど、防止すべき前回の出力チャンネルガスから残るガスが少なくて済む。なお、チャンネル内のガス流は、矢印の後ろによって示されているように、図8A及び8Bの頁に対して垂直に形成される。この流れは、薄い拡散層72を通して基板表面へ拡散するのを助ける濃度勾配を維持する。表面は、拡散及び任意の混合が前回の出力チャンネルガスと置き換わるのに十分な時間にわたってガス流Mに暴露される。この特定の態様の場合、ガス流は、直接的に表面内に入るのではなく表面を横切るので、出力チャンネル間の反応ガスの不所望の混合を制限する。このような不所望の混合はさもなければ、マニホールド及び/又は基板の相対振動によって悪化させられるおそれがある。

20

【0103】

出力チャンネル12の長さに沿って平滑な流れを提供するために、ガス出力ポート24は、図7A及び7Bに示したように、法線から離れる所定の角度を成して傾斜してよい。ガス出力ポート24からの下向きの流れを、これが出力面36に対して実質的に平行に流れるガス流を形成するように再指向するために、任意選択的に、いくつかのタイプのガス流再指向構造が採用されてもよい。

30

【0104】

図9の平面図は、1つの態様において使用することができる堆積装置10の一部の出力面36を示している。この特定の態様における方向性ガス流を最適化する際に、反応ガス材料を当てるために、出力チャンネル12のそれぞれに再指向プレート38が配置されていてよい。図示の態様において、反応ガス材料を供給する出力チャンネル12だけが、再指向プレート38及び排気ポート26を備えている。この特定の配列は、堆積装置10を不活性ガスで取り囲む、例えば周囲ガスの不所望の取り込みを低減することが有利であるようないくつかの用途において有利であることがある。しかしながら、再指向プレート38は全ての出力チャンネル12上で使用することもできる。また、排気ポート26は、いくつか又は全ての出力チャンネル12上で使用することもできる。別の考えられ得る態様の場合、再指向プレートを全てのチャンネル上で使用できるが、しかし、再指向プレートの流出エッジは、どのチャンネルが考慮されるかに応じて異なるx軸位置にあってよい。具体的には、不活性流のためのバッフルの流出エッジ位置を、反応ガスの位置よりも低いx軸位置にすることにより、不活性パージ流が上述のように種々のチャンネルを隔離するのに役立つようにすることが望ましい。

40

50

【 0 1 0 5 】

図 9 はまた、1つの態様の出力チャネルのパターンを示している。この場合、堆積装置 10 の最外チャネルとして不活性ガスチャネル I を提供することが特に有利であることが判っている。第 1 反応ガス材料 O を有する酸化チャネルは、最外チャネルの隣にある。それというのもこれらの酸化チャネルは、第 2 反応ガス材料 M の金属成分との A L D 反応のために表面を状態調節するからである。

【 0 1 0 6 】

図 10 は、本発明の方法において使用することができる堆積装置 10 の 1つの態様を示している。ここでは、幅 W、長さ L、及び高さ H のチャネルは、ダクト 46 a, b, c を形成するアパーチャ 40 を有する積み重ねられた金属プレート 42 及び 44 から形成されている。図 11 A は、こうして形成された堆積装置 10 の単一の出力チャネル 12 の区分の分解図であり、交互の仕切りプレート 42 と供給プレート 44 とに設けられたアパーチャ 40 の配列を示している。図 11 B は、隣接する出力チャネル 12 の同様の分解図である。アパーチャ 40 の整合によって形成されたダクト 46 a, 46 b 及び 46 c が、堆積装置 10 を通って延び、ガス流連通のための入力導管を提供し、外部源から異なる反応ガス材料及び不活性ガス材料を受容し、そして前記出力面 36 に沿ってガス流を提供する再指向構造を提供する。バッフル及びその他の再指向構造はこれらの図面に示されていないが、しかし好適に構造化されたスタック・プレートを使用して提供するか、又は装置が組み立てられた後に取り付けることができる。

【 0 1 0 7 】

図 11 A 及び 11 B の分解図はそれぞれ、スタック・プレート 42 及び 44 から形成された単一の出力チャネル 12 を示す。図 11 A の例において、示された出力チャネル 12 は、ダクト 46 b から提供されたガス材料を提供する。ダクト 46 a 及び 46 c は、図 11 A に示されている態様において、このチャネルを超えて他のガスを案内する。出力チャネル 12 の境界を形成する仕切りプレート 42 とは異なる寸法及びアパーチャを有する供給プレート 44 は、ダクト 46 b 内のガスの一部をガス流 F 1 中に再指向する再指向チャンバ 48 を含有する。図 11 B の例には、示された出力チャネル 12 は、ダクト 46 a から提供されたガス材料を提供する。ダクト 46 b 及び 46 c は、図 11 B に示されている態様において、このチャネルを超えて他のガスを案内する。プレート 42 及び 44 は、反応ガス材料を案内するのに適した金属、例えばステンレス鋼又はその他の金属から成っていることが望ましい。

【 0 1 0 8 】

このような態様のために数多くのプレートを組み立てる場合、基板に供給されるガス流は、粒子流 (I , M 又は O) を供給するチャネルの全てにわたって均一であることが望ましい。このことは、プレートの適正なデザインによって、例えば、チャネル毎に再現可能な圧力降下を提供するように正確に機械加工された、各プレート毎の流れパターン部分の制限を有することにより達成することができる。

【 0 1 0 9 】

プレートを積み重ねる方法は、本発明に使用するための堆積装置を構成する特に有用な方法ではあるが、このような構造を形成するための数多くの他の方法があり、これらの方法は、本発明の方法に使用することができる堆積装置の別の態様において有用であり得る。例えば、本発明の方法に使用するための堆積装置は、1つの金属ブロック又は互いに付着したいくつかの金属ブロックを直接機械加工することにより構成することができる。さらに、当業者には明らかなように、内部モールド機能を伴う成形技術を採用することができる。堆積装置は、数多くの立体リソグラフィ技術のいずれかを用いて構成することもできる。

【 0 1 1 0 】

図 10、11 A、及び 11 B の一例としての態様から明らかなように、堆積装置 10 は、各出力チャネル 12 が金属めっきシートの幅を有する極めて小さなサイズから構成することができる。例えば、図 10、11 A、及び 11 B の配列を用いた 1つの態様の場合、

出力チャネル 12 は、幅 W が 0.034 インチ (0.86 mm) である。異なる材料に対応する出力チャネル 12 は、コンパクトな配列のための幅 W 範囲、好ましくは 0.01 インチ (0.25 mm) ~ 0.1 インチ (2.5 mm) を得るために異なる厚さで製作することもできる。出力チャネル 12 の長さ L は、必要な均一性及び所望のガス圧力に応じて、種々様々であってよい。1つの態様の場合、出力チャネル長 L は 3 インチ (75 mm) である。スタック・プレート 42 の延長部分から形成された出力チャネル 12 の高さ H は、1つの態様において 0.1 インチである。

【0111】

低圧ゾーンが形成されることに起因して、ガス流が周囲のガスを不慮に引き込むことがあるので、不活性層からの追加の保護バリアを提供することが有用である場合がある。図 12 を参照すると、包囲ガス流 F_E が示されており、この包囲ガス流によって、堆積装置 10 の 1 つ又は 2 つ以上の側に追加の不活性ガス流を使用することにより、周囲ガスがプロセス・ガスを汚染するのを防止する。

【0112】

図 4 A 及び 4 B に関して具体的に記載したように、堆積装置 10 は、その堆積機能を発揮するために、基板 20 の表面に対する相対運動を必要とする。堆積装置 10 及び基板 20 のいずれか又は両方の運動を含むこの相対運動は、数多くの方法で、例えば基板支持体を提供する装置を動かすことにより、得ることができる。運動は振動又は往復運動であってよく、或いは、いかに多くの堆積サイクルが必要とされるかに応じて、連続運動であってもよい。特にバッチ法において基板の回転を利用することもできるが、連続法が好ましい。堆積装置の本体にはアクチュエータが、例えば機械的接続によってカップリングされてよい。交互の力、例えば変化する磁力界が交互に使用されてもよい。

【0113】

典型的には、ALD は、制御された膜深さを各サイクル毎に形成する複数の堆積サイクルを必要とする。上記のガス材料タイプに対する用語を使用して、単一のサイクルは、例えば単純な構成において、第 1 反応ガス材料 O を 1 回適用し、そして第 2 反応ガス材料 M を 1 回適用することを可能にする。

【0114】

O 及び M 反応ガス材料のための出力チャネル間の距離は、各サイクルを完成するのに必要な往復運動距離を決定する。各出力チャネル 12 毎に公称チャネル幅 W 0.034 インチを有する図 9 の堆積装置 10 の例の場合、少なくとも 0.20 インチの (ここで使用される y 軸に沿った) 往復運動が必要とされることになる。この例の場合、基板 20 の所定の領域を、第 1 反応ガス材料 O 及び第 2 反応ガス材料 M の両方に、この距離全体にわたって動かしながら曝露する。いくつかの事例において、均一性を考慮して、例えば往復移動の端点に沿ったエッジ作用又はエッジ形成を低減するために、各サイクルにおける往復運動量に対するランダム性の尺度を必要とすることがある。

【0115】

堆積装置 10 は、単一のサイクルを提供するのに十分な出力チャネル 12 だけを有していてもよい。或いは、堆積装置 10 は、複数サイクルの配列を有してもよく、より広い堆積面積に範囲が及ぶことを可能にするか、又は往復運動距離の 1 トラバースにおいて 2 つ又は 3 つ以上の堆積サイクルを許す距離全体にわたるその往復運動を可能にする。

【0116】

1つの態様の場合、基板の所与の領域を、500 ミリ秒未満にわたって、好ましくは 100 ミリ秒未満にわたってチャネル内のガス流に暴露する。振動中の基板とチャネルとの相対運動は、少なくとも 0.1 cm / 秒の速度で行われ、そしてチャネル内のガス流は、少なくとも 1 cm / 秒の速度で行われる。好ましくは、堆積中の基板の温度は 300 未満、より好ましくは 250 未満である。

【0117】

例えば、1つの特定の用途において、各 $O - M$ サイクルが、処理された表面の 1 / 4 にわたって 1 原子直径の層を形成することが判った。従って、処理された表面の均一な 1 原

10

20

30

40

50

子直径層を形成するためには、４サイクルがこの場合必要となる。同様に、この事例において均一な１０原子直径層を形成するためには、４０サイクルが必要となる。

【０１１８】

本発明の１つの態様において使用される堆積装置１０のために用いられる往復運動の利点は、これが出力面３６の面積を上回る面積を有する基板２０上への堆積を可能にすることである。図１３は、矢印Ｒによって示されたｙ軸に沿った往復運動、及びこの往復運動に対して直交方向又は横方向の、ｘ軸方向に沿った運動を用いて、どのようにこの広い面積を被覆することができるかを概略的に示している。ここでも、強調すべき点は、図１３に示されたようなｘ又はｙ方向における運動は、堆積装置１０の動作によって、又、動作をもたらす基板支持体７４によって提供される基板２０の動作によって、又は堆積装置１０及び基板２０双方の動作によって生じさせ得ることである。

10

【０１１９】

図１３において、堆積装置と基板との相對運動方向は互いに垂直である。この相對運動を平行に有することも可能である。この場合、相對運動は、振動を表す非ゼロ周波数成分と、基板の変位を表すゼロ周波数成分とを有することが必要である。この組み合わせは、固定基板上の堆積装置の変位と組み合わせられた振動；固定堆積装置に対する基板の変位と組み合わせられた振動；又は振動と固定運動とが堆積装置及び基板の両方の動作によって提供される任意の組み合わせによって達成することができる。

【０１２０】

好ましい態様の場合、ＡＬＤは、大気圧又は近大気圧で、また周囲及び基板の広範囲の温度、好ましくは３００未満の温度で実施することができる。好ましくは、汚染の可能性を最小限にするために、比較的清浄な環境が必要となるが、しかし、本発明の装置の好ましい態様を使用すると、良好な性能を得るために、完全な「クリーンルーム」条件又は不活性ガス充填閉鎖容器が必要とされることはない。

20

【０１２１】

図１４は、比較的良好に制御された、汚染なしの環境を提供するためのチャンバ５０を有する、酸化亜鉛系半導体を製造する原子層堆積（ＡＬＤ）法６０を示す。ガス供給部２８ａ、２８ｂ及び２８ｃは、供給ライン３２を通して堆積装置１０に、第１、第２、及び第３ガス材料を提供する。可撓性供給ライン３２を任意選択的に使用すると、堆積装置１０を運動させやすくなる。便宜上、任意選択の真空蒸気回収装置及びその他の支持構成部分は図１３には示されていないが、しかしこれらを使用することもない。搬送サブシステム５４は、堆積装置１０の出力面３６に沿って基板２０を搬送する基板支持体を提供し、本発明の開示に採用された座標軸システムを使用して、ｘ方向における運動を可能にする。運動制御、並びに弁及びその他の支持構成部分の全体的な制御を、制御論理プロセッサ５６、例えばコンピュータ又は専用マイクロプロセッサ集成体によって提供することができる。図１４の配列において、制御論理プロセッサ５６は、堆積装置１０に往復運動を提供するためのアクチュエータ３０を制御し、そしてまた搬送サブシステム５４の搬送モータ５２を制御する。

30

【０１２２】

図１５は、ウェブ基板６６上に酸化亜鉛系半導体を薄膜堆積するための原子層堆積（ＡＬＤ）システム７０の別の態様を示している。ウェブ基板６６は、基板支持体として作用するウェブ・コンベヤ６２に沿って堆積装置１０を超えて搬送される。堆積装置搬送装置６４が、ウェブ移動方向に対して横方向にウェブ基板６６の表面を横切るように堆積装置１０を搬送する。１つの態様の場合、堆積装置搬送装置６４は、ウェブ基板６６の幅を横断する親ねじを使用する。別の態様の場合、複数の堆積装置１０が、ウェブ６２に沿った好適な位置で使用される。

40

【０１２３】

図１６は、流れパターンが図１４の構造に対して直交方向に配向されている定置の堆積装置１０を使用した、ウェブ配列における酸化亜鉛系半導体を堆積するための別の原子層堆積（ＡＬＤ）システム７０を示している。この配列では、ウェブ・コンベヤ６２自体の

50

運動が、ALD堆積に必要な動作を提供する。この環境において、例えば堆積装置10に対して前方及び後方に基板66を動かすためにウェブ・ローラの回転方向を繰り返し逆転させることによる往復運動を用いることもできる。往復運動は、ウェブをコンスタントな運動で動かしながら、ローラ軸と一致する軸を有する円弧を横切る堆積装置の往復運動を可能にすることにより、得ることもできる。図17を参照すると、出力面36が所定の量の湾曲を有する堆積装置10の一部の態様が示されている。このような湾曲は、いくつかのウェブ被覆用途に対して有利なことがある。凸面状又は凹面状の湾曲を設けることができる。

【0124】

任意選択的に、本発明の方法は、2006年3月29日付けで出願された“PROCESS FOR ATOMIC LAYER DEPOSITION”と題される同一譲受人の米国特許出願第11/392,007号明細書(Levy他)；2006年3月29日付けで出願された“APPARATUS FOR ATOMIC LAYER DEPOSITION”と題される米国特許出願第11/392,006号明細書(Levy他)；2007年1月08日付けで出願された“DEPOSITION SYSTEM AND METHOD USING A DELIVERY HEAD SEPARATED FROM A SUBSTRATE BY GAS PRESSURE”と題される米国特許出願第11/620,744号明細書(Levy)；及び2007年1月08日付けで出願された“DELIVERY DEVICE COMPRISING GAS DIFFUSER FOR THIN FILM DEPOSITION”と題される米国特許出願第11/620,740号明細書(Nelson他)に、さらに詳細に記載された他の装置又はシステムで達成することができる。

【0125】

後者の3つの出願における態様において、基板上へ薄膜材料堆積するためのガス材料を提供する出力面を有する供給装置が、供給装置の出力面に対して実質的に直交方向にそれぞれ第1ガス材料、第2ガス材料、及び第3ガス材料のうちの少なくとも1つの材料から成る流れを当てることのできる3つの細長放出チャネル群のうちの少なくとも1つの細長放出チャネル群(つまり、(i)1つ又は2つ以上の第1細長放出チャネル、(ii)1つ又は2つ以上の第2細長放出チャネル、及び(iii)複数の第3細長放出チャネル、から成る少なくとも1つの群)内の細長放出チャネルを含み、このガス材料流は、基板表面に対して実質的に直交方向に少なくとも1つの群における細長放出チャネルのそれぞれから直接的又は間接的に提供することができる。

【0126】

1つの態様の場合、出力面に対して実質的に平行に、アパーチャ付きプレートが配置されており、アパーチャ付きプレートのうちの少なくとも1つのプレート上のアパーチャが、第1、第2、及び第3の細長放出チャネルを形成する。別の態様の場合、アパーチャ付きプレートは、出力面に対して実質的に垂直方向に配置されている。

【0127】

1つのこのような態様の場合、堆積装置は排気チャネル、例えば、酸化亜鉛系半導体を基板上に薄膜材料堆積するための供給装置を含み、供給装置は：(a) 第1反応ガス材料、第2反応ガス材料、及び第3(不活性パージ)ガス材料のための共通の供給部をそれぞれ受容することができる、少なくとも第1流入ポート、第2流入ポート、及び第3流入ポートを含む複数の流入ポート；及び(b) 薄膜材料堆積からの排ガスを受容することができる少なくとも1つの排気ポートと、それぞれが少なくとも1つの排気ポートとガス流体連通可能である少なくとも2つの細長排気チャネルとを含み；さらに供給装置は、(c) (i)第1細長い出力チャネルを含む第1群、(ii)第2細長い出力チャネルを含む第2群、及び(iii)第3細長い出力チャネルを含む第3群、から成る少なくとも3つの細長放出チャネル群を含み、そして第1、第2、及び第3細長い出力チャネルのそれぞれが、対応する第1流入ポート、第2流入ポート、及び第3流入ポートのうちの1つとそれぞれガス流体連通可能であり；第1、第2、及び第3細長い出力チャネルのそれぞれ、及び細長排気チャネルのそれぞれは、長さ方向で実質的に平行に延びており；各第1細長い出力チャネルがその少なくとも1つの細長い側で、比較的近い細長排気チャネルと比較的遠くない第3細長放出チャネルとによって、最も近い第2細長い出力チャネルから

分離されており；そして各第1細長放出チャネルと各第2細長放出チャネルとが、比較的近い細長排気チャネルの間、及び比較的近くない細長放出チャネルの間に位置している。

【0128】

さらなる態様は、3つの細長放出チャネル群のうちの少なくとも1つの群と連携するガス・ディフューザを含み、これにより第1ガス材料、第2ガス材料、及び第3ガス材料のうちの少なくとも1つがそれぞれ、基板上への薄膜材料堆積中に供給装置から基板への供給前にガス・ディフューザを通過できるようになっており、そしてガス・ディフューザは、少なくとも1つの細長放出チャネル群内の細長放出チャネルのそれぞれから下流側の、第1、第2、及び第3ガス材料のうちの少なくとも1つの材料の流れ隔離を維持する。

【0129】

1つの態様の場合、このようなガス・ディフューザは、ガス・ディフューザを通過するガス材料に対して、 1×10^2 を上回る摩擦係数を提供し、これにより、少なくとも1つの第1ガス材料、第2ガス材料、及び第3ガス材料の流れが供給装置を出る場所で背圧を提供し、圧力の均等化を促進する。本発明の1つの態様の場合、ガス・ディフューザは、第1、第2、及び第3ガス材料のうちの少なくとも1つが通過する多孔質材料を含む。本発明の第2の態様の場合、ガス・ディフューザは、相互接続通路を含む少なくとも2つの要素を含む機械的に形成された集成体を含み、例えばこの場合、ノズルが、2つの要素内の平行な表面領域の間の薄いスペースによって提供された流路に接続されている。

【0130】

1つの態様の場合、堆積装置からのガス流のうちの1つ又は2つ以上は、供給ヘッドの面から基板表面を隔離するのに少なくとも貢献する圧力を提供し、これにより、ガス流を安定化しガス流混和を制限するのを助けることができる「浮動ヘッド」又は「空気支承」タイプの堆積ヘッドを提供する。

【0131】

本発明の方法は、いくつかの態様における室温又は近室温を含む、広範囲の温度にわたって基板上への堆積を実施できる点で有利である。本発明の装置は真空環境において動作することができるが、しかし、大気圧又は近大気圧での動作に特によく適している。

【0132】

ALD堆積された半導体材料から薄膜トランジスタ及び電子デバイスを、当業者に知られているコンベンショナルな技術によって製造することができる。1つの態様の場合、基板を用意し、上記半導体材料の膜又は層を基板に適用し、そして電気的コンタクトを層に形成する。正確なプロセス順序は、所望する半導体構成部分の構造によって決定される。このような、電界効果トランジスタの製造に際しては、例えば先ずゲート電極を基板、例えば真空堆積又は溶液堆積された金属又は有機導体上に堆積することができる。ゲート電極は次いで、誘電体で絶縁することができ、そして次いでソース電極及びドレイン電極、並びにnチャネル半導体材料層を上側に適用することができる。このようなトランジスタの構造、ひいてはその製造順序は、当業者に知られている慣習に従って変化させることができる。従ってその代わりに、ゲート電極を先ず堆積し、続いてゲート誘電体を堆積し、次いで半導体を適用し、そして最後にソース電極及びドレイン電極のためのコンタクトを、半導体層上に堆積することもできる。第3の構造では、ソース電極及びドレイン電極が先ず堆積され、次いで半導体が堆積され、誘電体及びゲート電極が上側に堆積されていてもよい。

【0133】

当業者に明らかなように、他の構造を構成し、且つ/又は、薄膜トランジスタの上記構成部分間に、中間表面改質層を挿入することができる。たいていの態様の場合、電界効果トランジスタは絶縁層、ゲート電極、本明細書中に記載されたZnO材料を含む半導体層、ソース電極、及びドレイン電極を含み、ゲート電極及び半導体層が絶縁層の対向側と接触し、そしてソース電極とドレイン電極との両方が半導体層と接触している限り、絶縁層、ゲート電極、半導体層、ソース電極、及びドレイン電極は任意の配列を成している。

【0134】

これらの構造を製作する技術は、選択的堆積、逐次的マスキング、フォトリソグラフィ、レーザー、及び／又は当業者に知られたその他の手段を含む。

【 0 1 3 5 】

薄膜トランジスタ (T F T) は、アクティブ・デバイスであり、これは、電子信号を切り換え、増幅する電子回路のための構成要素である。魅力的な T F T デバイスの特徴は、オフ電流に対するオン電流の高い比、及び険しい閾値下勾配を含む。このような T F T デバイスの動作において、ソース電極とドレイン電極との間に印加された電圧は、制御ゲート電極が励起されたときにだけ相当の電流フローを確立する。すなわち、ソース電極とドレイン電極との間の電流フローは、ゲート電極に印加されたバイアス電圧によって変調又は制御される。酸化亜鉛系半導体 T F T の材料パラメータとデバイス・パラメータとの関係は、近似等式によって表すことができる (Sze 「Semiconductor Devices--Physics and Technology」 John Wiley & Sons (1981) 参照) :

【 0 1 3 6 】

【 数 1 】

$$I_d = \frac{W}{2L} \mu C_{ox} (V_g - V_{th})^2$$

【 0 1 3 7 】

上記式中、 I_d は、飽和ソース・ドレイン電流であり、 C は、絶縁層と関連する幾何学的ゲート・キャパシタンスであり、 W 及び L は物理的デバイス寸法であり、 μ は酸化亜鉛系半導体中のキャリア (正孔又は電子) 移動度であり、そして V_g は印加されたゲート電圧であり、そして V_{th} は閾値下電圧である。理想的には、T F T は、適切な極性のゲート電圧が印加されたときだけ電流の通過を許す。しかし、ゼロ・ゲート電圧では、ソースとドレインとの間の「オフ」電流は、酸化亜鉛系半導体の固有導電率 に依存することになる。

【 0 1 3 8 】

$$= n q \mu$$

【 0 1 3 9 】

上記式中、 n は電荷キャリア密度であり、そして q は電荷であるので、

【 0 1 4 0 】

$$(I_{sd}) = (W t / L) V_{sd} @ V_g = 0$$

である。上記式中、 t は、酸化亜鉛系半導体層厚であり、そして V_{sd} は、ソースとドレインとに印加された電圧である。

【 0 1 4 1 】

従って、T F T が例えばディスプレイ内の良好な電子システムとして動作するように、高いオンオフ電流比とともに、半導体は、高いキャリア移動度、しかし極めて小さな固有導電率、又は同等に、低い電荷キャリア密度を有することを必要とする。オンオフ比 $> 10^4$ が、実際のデバイスにとって望ましい。

【 0 1 4 2 】

本明細書中に記載された T F T 構造は、酸化亜鉛系半導体中に電流を注入するため、そしてソース・ドレイン電流を制御及び／又は変調するキャパシタンス電荷注入スキームのために、ソース及びドレインと一般に呼ばれる伝導電極とともに、透明な酸化亜鉛系半導体を含む。酸化亜鉛系半導体 T F T の特に魅力的な 1 つの用途は、可撓性ポリマー基板上のディスプレイのための駆動回路である。酸化亜鉛系半導体トランジスタ及びトランジスタ・アレイは、フラットパネル・ディスプレイ、例えばアクティブ・マトリックス撮像装置、センサ、r f 価格ラベル、電子ペーパーシステム、r f 識別タグ、及び r f 在庫タグを一例として含む用途において有用である。

【 0 1 4 3 】

本発明は好ましくは「増強(enhancement)モードトランジスタ」を形成するために使用される。これは、ゼロ・ゲート電圧においてソースとドレインとの間でオン電流フローに対してオフ電流フローが無視し得るものであるようなトランジスタを意味する。換言すれば、トランジスタ・デバイスは、「通常オフ」である。(対照的に、消耗(depletion)モードトランジスタは、「通常オン」であり、ゼロ・ゲート電圧においてソースとドレインとの間の電流フローが、実質的に無視し得るよりも多いことを意味する。増強モード・デバイスが典型的には好ましい。)

【0144】

ここで図20～25を見ると、これらの特定の図面に関して、薄膜トランジスタの層に関連する「上」、「上方」、及び「下」などという用語は、層の順序を意味し、薄膜半導体層はゲート電極の上方にあるが、しかしこれは必ずしも、これらの層が直接隣接すること、又は中間層がないことを示すものではない。「上側(トップ)」及び「下側(ボトム)」という記述子は半導体に対するコンタクトの配置関係を意味し、ボトムは基板に近接していることを表し、そしてトップは基板から離れていることを表す。「鉛直方向」は、基板表面に対して実質的に垂直であることを意味する。

【0145】

図20～25の態様には、増強モードの電界効果トランジスタが記載されており、トランジスタ構造の少なくとも一部は実質的に透明であってよい。従って、本発明を用いて形成されたトランジスタ構造の任意選択の特徴は、半導体チャネル層とゲート絶縁体層とを含む構造、又はそのサブセットの選択態様は、電磁スペクトルの可視部分(及び/又は或る変更形では赤外線部分)全体にわたって、少なくとも90%、より具体的には少なくとも95%の光透過率を呈することができる。構造の追加の構成部分のそれぞれ(すなわち基板、ゲート電極、ソース/ドレイン端子)は、トランジスタの所望の最終用途に応じて、任意選択的に不透明又は実質的に透明であってよい。或る態様の場合、トランジスタ構造は全体として(及び/又はトランジスタの個々の構成部分)は、電磁スペクトルの可視部分(及び/又は或る変更形では赤外線部分)全体にわたって、少なくとも50%、より具体的には少なくとも70%、最も具体的には少なくとも90%の光透過率を呈することができる。任意選択の透明性により、本発明により形成されたトランジスタは、下でより詳しく説明するように、少なくとも1つのディスプレイ素子に接続されたスイッチとして光電子ディスプレイ装置内に含まれることが有利である場合がある。

【0146】

典型的な薄膜トランジスタの断面図が図20～25に示されている。例えば、図20は、典型的なボトム・コンタクト形態を示しており、そして図21は、典型的なトップ・コンタクト形態を示している。

【0147】

図20及び図21の態様における各薄膜トランジスタ(TFT)は、ソース電極120、ドレイン電極130、ゲート電極144、ゲート誘電体156、基板128、及びソース電極120をドレイン電極130に接続する膜の形態を成す、本発明において使用される半導体170を含有する。TFTが増強モードで作業しているときには、ソース電極から半導体へ注入された電荷は移動可能であり、主に約100オングストロームの半導体-誘電体界面内部の薄いチャネル領域内で、電流はソースからドレインへ流れる。A. Dodabalapur, L. Torsi, H. E. Katz, Science 1995, 268, 270を参照されたい。図20の形態の場合、チャネルを形成するためには、電荷をソース電極120から横方向に注入するだけでよい。ゲート電界が存在しない場合には、チャネルは理想的には電荷キャリアをほとんど有さず、結果として、デバイスがオフ・モードにあるときにはソース-ドレイン伝導がないのが理想的である。

【0148】

オフ電流は、ゲート電圧を印加することにより電荷が意図的にチャネル内に注入されてはいないときに、ソース電極120とドレイン電極130との間に流れる電流と定義される。このことは、nチャネルを想定すると、ゲート-ソース電圧が閾値電圧として知られ

る特定電圧よりも負である場合に生じる。Sze「Semiconductor Devices--Physics and Technology」John Wiley & Sons (1981)、第438-443頁を参照されたい。オン電流は、適切な電圧をゲート電極 144 に印加することにより電荷キャリアがチャネル内に意図的に蓄積されており、そしてチャネルが導電性であるときに、ソース電極 120 とドレイン電極 130 との間に流れる電流と定義される。nチャネル蓄積モードのTFTの場合、このことは閾値電圧よりも正のゲート・ソース電圧で発生する。この閾値電圧はnチャネル作業の場合、ゼロ又はわずかに正であることが望ましい。オンとオフとの切り換えは、ゲート電極 144 からゲート誘電体 156 を横切って半導体-誘電体界面へ電界を印加してキャパシタを効果的に充電し、そしてこの電界を除去することによって達成される。

【0149】

10

本明細書に記載されたトランジスタ形態の具体例は、説明を目的とするものであり、添付の特許請求の範囲を限定するものと考えるべきではない。例えば、図22に示す更なる(第3の)具体的なトランジスタ構造の場合、絶縁基板 128 上に、ソース電極 120 とドレイン電極 130 とが配置されている。ソース電極とドレイン電極との間にコンタクトが形成されるように、半導体膜 170 が設けられている。ゲート誘電体 156 の上面(鉛直方向で見て)には、ゲート電極 144 が配置されている。換言すれば、ゲート電極 144 と半導体膜 170 とが、ゲート誘電体 156 の互いに対向する表面に設けられている。

【0150】

図22のTFT構造は、例えばソース電極 120 及びドレイン電極 130 を定義する膜を堆積してパターン化することにより製作することができる。例えば、500オングストロームITOソース/ドレイン電極膜を、ガラス基板 128 上にスパッタリングすることができる。ソース及びドレインのパターン化は、シャドーマスキング又はフォトリソグラフィを介して達成することができる。ソース/ドレイン電極膜は任意選択的にアニールすることもできる。次いでソース電極 120、ドレイン電極 130、及び基板 128 上に、半導体膜 170 を堆積してパターン化することができる。例えばZnO系膜を堆積し、次いでフォトリソグラフィを介してパターン化するか、又は堆積中にパターン化することができる。

20

【0151】

続いて、半導体膜 170 上にゲート誘電体 156 を堆積してパターン化することができる。例えば2000オングストローム Al_2O_3 膜を、スパッタリング堆積し、次いでシャドーマスキング又はフォトリソグラフィを介してパターン化することができる。ゲート誘電体 156 を通してビア(図示せず)を形成することにより、ソース電極 120 及びドレイン電極 130 に電氣的に接続することができる。 Al_2O_3 膜は、任意選択的にアニールすることもできる。次いで、ゲート誘電体 156 上にゲート電極 144 を堆積してパターン化することができる。例えば2000オングストロームITO膜を、スパッタリング堆積し、次いでシャドーマスキング又はフォトリソグラフィを介してパターン化することができる。ITO膜を任意選択的にアニールすることもできる。

30

【0152】

さらに、TFT構造の第4変更形が図23に示されている。このTFT構造において、基板 128 上に半導体チャネル膜 170 が設けられている。半導体チャネル膜 170 の、ガラス基板 128 に隣接する表面と反対側の表面には、ソース電極 120 とドレイン電極 130 とが配置されている。半導体チャネル膜 170、ソース電極 120、及びドレイン電極 130 上に、ゲート誘電体 156 が配置されている。ゲート誘電体 156 の上面(鉛直方向で見て)には、ゲート電極 144 が配置されている。換言すれば、ゲート電極 144 と半導体チャネル膜 170 とが、ゲート誘電体 156 の互いに対向する表面に設けられている。

40

【0153】

図23のTFT構造は、例えば半導体チャネル膜 170 を定義する膜を堆積してパターン化することにより製作することができる。例えば、500オングストロームZnO膜を、フォトリソグラフィを介して堆積してパターン化することができる。次いでソース電極

50

120及びドレイン電極130を堆積してパターン化することができる。例えば、500オングストロームのアルミニウム又は銀、又はその他の金属ソース/ドレイン電極膜を所望のパターンを成して堆積することができる。続いて、半導体チャネル膜170、ソース電極120、及びドレイン電極130上に、ゲート誘電体156を堆積してパターン化することができる。例えば2000オングストローム誘電体を、堆積してパターン化するか又は選択的に堆積することができる。ゲート誘電体156を通してビア(図示せず)を形成することにより、ソース電極120及びドレイン電極130に電氣的に接続することができる。次いで、ゲート誘電体156上にゲート電極144を堆積してパターン化することができる。例えば2000オングストロームITO又は金属膜を、堆積及び/又はパターン化することができる。

10

【0154】

或いは、図23の上記形態のコンタクトは、半導体チャネル層の端部を、In、Al、Ga、又は任意のその他の好適なn型ドーパントで選択的にドーブすることにより形成することもできる。

【0155】

製造中、試験中、及び/又は使用中にTFTを支持するための支持体は、有機又は無機材料を含むことができる。例えば、支持体は無機ガラス、セラミック・フォイル、高分子材料、充填高分子材料、被覆金属フォイル、アクリル、エポキシ、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリケトン、ポリ(オキシ-1,4-フェニレンオキシ-1,4-フェニレンカルボニル-1,4-フェニレン)(ポリ(エーテルエーテルケトン)又はPEEKと呼ばれることがある)、ポリノルボルネン、ポリフェニレンオキシド、ポリ(エチレンナフタレンジカルボキシレート)(PEN)、ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)、ポリ(フェニレンスルホン)(PES)、ポリ(フェニレンスルフィド)(PPS)、及び繊維強化プラスチック(FRP)を含むことができる。可撓性基板は、薄膜トランジスタを電氣的に隔離するために絶縁層で被覆されるならば、薄い金属フォイル、例えばステンレス鋼であってもよい。本発明のいくつかの態様において、可撓性基板がロール処理を可能にする。ロール処理は連続的に行われてよく、平ら且つ/又は剛性の支持体を凌ぐ、規模の経済性及び製造の経済性を提供する。選択された可撓性支持体は好ましくは、直径50cm未満、より好ましくは25cm未満、最も好ましくは10cm未満のシリンダーの周面に、素手のような低い力によって、歪み又は破断を生じさせずに巻き付けることができる。この好ましい可撓性支持体は巻き上げることができる。しかし可撓性が重要でない場合には、基板は、ガラス及びシリコンを含む材料から形成されたウエハー又はシートであってよい。基板の厚さは様々であってよく、特定の例によれば、これは100 μ m~1cmであってよい。

20

30

【0156】

本発明のいくつかの態様の場合、支持体は任意選択である。例えば、図21のトップ形態において、ゲート電極及び/又はゲート誘電体が、結果として得られたTFTの意図された用途に十分な支持力を提供するときには、支持体は必要とされない。加えて、支持体は一時的な支持体と組み合わせることができる。このような態様において、一時的な目的、例えば製造、搬送、試験、及び/又は貯蔵のために一時的な支持体が望まれる場合、支持体に一時的な支持体を取り外し可能に付着させるか、又は機械的に固定することができる。例えば、可撓性高分子支持体は剛性ガラス支持体に付着させることができ、剛性ガラス支持体は取り除くことができる。

40

【0157】

ゲート電極は任意の有用な導電性材料であってよい。金属、退縮ドーブ型半導体、導電性ポリマー、及び印刷可能材料、例えばカーボンインク又は銀-エポキシ、又は焼結性金属ナノ粒子懸濁液を含む当業者に知られている種々のゲート材料も好適である。例えば、ゲート電極は、ドーブ型シリコン、又は金属、例えばアルミニウム、クロム、金、銀、ニッケル、銅、タングステン、パラジウム、白金、タンタル、及びチタンを含んでよい。ゲート電極は透明導体、例えば酸化インジウム錫(ITO)、ZnO、SnO₂、又はIn₂

50

O₃を含むこともできる。導電性ポリマー、例えばポリアニリン、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(スチレンスルホネート)(PEDOT:PSS)を使用することもできる。加えて、これらの材料から成る合金、組み合わせ、及び多層が有用であってよい。

【0158】

ゲート電極の厚さは様々であってよく、特定の例によれば、これは50~1000nmであってよい。ゲート電極は、化学蒸気堆積、スパッタリング、蒸発及び/又はドーピング、又は溶液処理によって、構造内に導入することができる。

【0159】

同じ材料がゲート電極機能を提供し、そして支持体の支持機能も提供する。例えば、ドーブ型シリコンは、ゲート電極として機能し、そしてTFETを支持することができる。

10

【0160】

ゲート誘電体は、ゲート電極上に提供される。このゲート誘電体は、TFETデバイスの残りからゲート電極を電氣的に絶縁する。こうして、ゲート誘電体は、電気絶縁材料を含む。ゲート誘電体は、具体的なデバイス及び使用環境に応じて幅広く変化することができる好適な誘電定数を有するべきである。例えば、約2~100又はそれ以上の誘電定数が、ゲート誘電体に関して知られている。ゲート誘電体に有用な材料は、例えば無機電気絶縁材料を含んでよい。ゲート誘電体は、高分子材料、例えばポリビニリデンジフルオリド(PVDF)、シアノセルロース、ポリイミドなどを含むことができる。ゲート誘電体は、異なる誘電定数を有する種々異なる材料から成る複数の層を含むことができる。

20

【0161】

ゲート誘電体にとって有用な材料の具体例は、ストロンチア酸塩、タンタル酸塩、チタン酸塩、ジルコン酸塩、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化タンタル、酸化チタン、窒化ケイ素、チタン酸バリウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコン酸チタン酸バリウム、セレン化亜鉛、及び硫化亜鉛を含む。加えて、これらの例から成る合金、組み合わせ、及び多層をゲート誘電体のために使用することもできる。これらの材料のうち、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、及び窒化ケイ素が有用である。加えて、高分子材料、例えばポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリ(4-ビニルフェノール)、ポリイミド、及びポリ(フッ化ビニリデン)、ポリスチレン、及びこれらの置換型誘導体、ポリ(ビニルナフタレン)、及び置換型誘導体、及びポリ(メチルメタクリレート)、及び好適な誘電定数を有するその他の絶縁体が使用されてもよい。

30

【0162】

ゲート誘電体はTFET内に別個の層として提供するか、又は例えばゲート誘電体を形成するためにゲート材料を酸化させることにより、ゲート上に形成することができる。誘電層は、異なる誘電定数を有する2つ又は3つ以上の層を含むことができる。このような絶縁体が、米国特許第5,981,970号明細書及び同時係属中の米国特許出願第11/088,645号明細書に論じられている。ゲート絶縁体材料は典型的には、5eVよりも大きいバンドギャップを呈する。

【0163】

ゲート絶縁体層の厚さは様々であってよく、特定の例によれば、これは10~300nmであってよい。ゲート誘電層は、化学蒸気堆積、スパッタリング、原子層堆積、又は蒸発、溶液のような技術によって、構造内に導入することができる。

40

【0164】

ソース/ドレイン端子はTFETの端子を意味し、これらの間で電界の影響下で伝導が発生する。設計者はしばしば、特定のソース/ドレイン端子を、TFETが回路内で操作されるときにその端子に印加されるべき電圧に基づいて「ソース」又は「ドレイン」と指定する。

【0165】

ソース電極及びドレイン電極は、少なくともゲート誘電体によってゲート電極から分離されるのに対して、酸化亜鉛系半導体層は、ソース電極及びドレイン電極の上又は下に位

50

置することができる。ソース電極及びドレイン電極は、任意の有用な導電性材料であることが可能である。有用な材料は、ゲート電極に関して上述した材料のうちのほとんど、例えばアルミニウム、バリウム、カルシウム、クロム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金、チタン、銅、タングステン、ポリアニリン、PEDOT:PSS、他の導電性ポリマー、これらの合金、これらの組み合わせ、及びこれらの多層を含む。他の材料例は、透明n型導体、例えば酸化インジウム錫(ITO)、ZnO、SnO₂、又はIn₂O₃を含むこともできる。好ましい電極は、銀、金、PEDOT:PSS、又はアルミニウムである。

【0166】

ソース電極及びドレイン電極は、任意の有用な手段、例えば化学的又は物理的な蒸着(例えば熱蒸発、スパッタリング)、蒸発、インクジェット印刷、又は拡散又はイオン注入を介して半導体チャネル層材料のドーピング、及び溶液堆積によって提供することができる。これらの電極のパターン化は、周知の方法、例えばシャドーマスク、加法的フォトリソグラフィ、減法的フォトリソグラフィ、印刷、マイクロコンタクト印刷、及びパターン塗布によって達成することができる。ソース端子及びドレイン端子は、これらが幾何学的に対称又は非対称であるように製作することができる。

【0167】

ゲート電極、ソース、ドレイン及び基板に対する電気コンタクトはいかなる形で提供されてもよい。例えば、所望の電氣的な接続を提供するために、金属ライン、トレース、ワイヤ、相互接続部材、導体、信号経路、及び信号伝達媒体が使用されてよい。上記関連用語は、一般に相互に置き換えることができ、順番に具体的から一般的に見える。一般にアルミニウム(Al)、銅(Cu)、又はAlとCuとの合金である金属ラインは、電気回路のカップリング又は相互接続のための信号経路を提供する典型的な導体である。金属以外の導体を利用することもできる。

【0168】

別の層が当該電気コンタクトを覆う場合、電気コンタクトとの接続は、コンタクトまで貫通する「ビア」を作ることにより形成することができる。このようなビアは、好都合なパターン化作業、例えばリソグラフィ、エッチング、又はレーザーに基づく処理によって形成することができる。

【0169】

トランジスタのnチャネル動作の例は、ゲート電極に正電圧を印加し、ソースを接地し、そしてドレインに正電圧を印加することを伴う。例えば動作中にゲート電極及びドレインに5~40Vの電圧を印加することができる。閾値電圧は-10~20Vであってよいが、デバイスはより広い範囲で動作することもできる。電子はソースから半導体薄膜に沿って流れ、そしてドレインを通過してトランジスタから出る。電子の有効移動度は、特定の構造に応じて変化してよいが、しかし典型的には、有用な実際の用途のために0.01cm²V⁻¹s⁻¹よりも大きいことが望ましい。トランジスタが増強モードトランジスタである場合、ゲート電圧に印加された正電圧を除去するだけで、トランジスタはオフになる。

【0170】

TFT及びその他のデバイスが有用であるような電子デバイスは、例えば、より複雑な回路、例えばシフト・レジスタ、集積回路、論理回路、スマートカード、メモリー・デバイス、高周波識別タグ、アクティブ・マトリックス・ディスプレイのためのバックプレーン、アクティブ・マトリックス・ディスプレイ(例えば液晶又はOLED)、太陽電池、リング・オシレータ、及び相補回路、例えば入手可能なp型有機半導体材料、例えばペンタセンを使用して製造された他のトランジスタとの組み合わせにおけるインバータ回路を含む。アクティブ・マトリックス・ディスプレイの場合、ディスプレイの画素の電圧保持回路の一部として、本発明によるトランジスタを使用することができる。TFTを含有するデバイスの場合、このようなTFTは、当業者に知られた手段によって作用接続される。

【0171】

マイクロ電子デバイスの一例は、アクティブ・マトリックス液晶ディスプレイ（AMLC D）である。1つのこのようなデバイスは、電極、及び電極間に配置された電気光学材料を有する素子を含む光電子ディスプレイである。透明なトランジスタの接続電極は、ディスプレイ素子の電極に接続することができ、これに対してスイッチング素子とディスプレイ素子とは、少なくとも部分的に互いにオーバーラップする。光電子ディスプレイ素子とはここでは、その光学特性が電氣的な量、例えば電流又は電圧の影響下で変化するようなディスプレイ素子、例えば液晶ディスプレイ（LCD）と普通呼ばれる素子であると理解される。今詳細に述べたトランジスタは、液晶ディスプレイ内のスイッチング素子としてのトランジスタの使用が可能になるような高周波数でディスプレイ素子をスイッチするのに十分な通電容量を有する。ディスプレイ素子は、付随するトランジスタによって荷電又は放電されるキャパシタとして電氣的な意味で作用する。光電子ディスプレイ・デバイスは、それぞれが例えばマトリックス状に配列されたその固有のトランジスタを有する多くのディスプレイ素子を含んでよい。或る特定のアクティブ・マトリックス画素の構成、特に電流で駆動されるディスプレイ効果を提供する構成は、いくつかのトランジスタ及びその他の電氣的構成部分を画素回路内に必要とすることがある。

【0172】

基本的なAMLC Kセル回路の1具体例を図24に示す。AMLC Kセル回路は、今説明したトランジスタ100と、これに電氣的に接続されたLCD画素102とを含む。トランジスタ100とLCD画素102とは一緒にトランジスタ/画素セル104を形成する。図示の配列において、トランジスタ100は、ドレイン電極130を介してLCD画素102に電氣的に接続されている。トランジスタ100のゲート電極は、トランジスタ100のためのオン/オフ入力を受信する行ライン又は制御ライン108（選択ライン又はゲート・ラインとも呼ばれる）に電氣的に接続されている。トランジスタ100のソース電極は、LCD画素102を制御するための信号を受信する列ライン又はデータライン106に電氣的に接続されている。各LCD画素102は、ディスプレイの構成に従って、キャパシタンスを表すキャパシタとして見ることもできる。

【0173】

図25は、データライン106が個々のソース電極120に通じており、制御ライン108が、それぞれが画素導体パッドを形成する、個々のゲート電極144、半導体170、及びドレイン電極130に通じている典型的な画素設計を示している。

【実施例】

【0174】

被覆装置の説明

下記薄膜例の全ては、図18に示されている流れ機構を採用する。この流れ機構には、酸素及び水汚染物を1ppm未満まで除去するために精製された窒素ガス流81を供給する。ガスをマニホールドによっていくつかの流量計に迂回させる。これらの流量計は、パージガス、及び反応性前駆体を選択するためにバブラーを通して迂回されるガスの流量を制御する。窒素の供給に加えて、空気流90も装置に供給する。空気は湿分を除去するように前処理する。

【0175】

下記流れをALD被覆装置に供給する：窒素ガス中に希釈された金属前駆体を含有する金属（亜鉛）前駆体流92；窒素ガス中に希釈された非金属前駆体又は酸化剤を含有する酸化剤含有流93；不活性ガスだけから成る窒素パージ流95。これらの流動体の組成及び流量を下記のように制御する。

【0176】

ガス・バブラー82はジエチル亜鉛を含有している。ガス・バブラー83はトリメチルアルミニウムを含有している。両バブラーは室温で維持する。ガス・バブラー85及び86は、純窒素流をそれぞれジエチル亜鉛バブラー82及びトリメチルアルミニウム・バブラー83に供給する。バブラーの出力は、今やそれぞれの前駆体溶液で飽和された窒素ガスを含有する。これらの出力流を、流量計87から供給された窒素ガス希釈流と混合する

ことにより、金属前駆体流 9 2 の流れ全体をもたらす。下記例において流れは次の通りになる：

流量計 8 5 : ジエチル亜鉛バブラー流へ

流量計 8 6 : トリメチルアルミニウム・バブラー流へ

流量計 8 7 : 金属前駆体希釈流へ

【 0 1 7 7 】

ガス・バブラー 8 4 は、対照の純水（又は発明例では水中のアンモニア）を室温で含有する。流量計 8 8 は、純窒素流をガス・バブラー 8 4 に供給し、その出力は飽和水蒸気流である。空気流が流量計 9 1 によって制御される。水バブラー出力及び空気流を、流量計 8 9 からの希釈流と混合させることにより、可変の水組成、アンモニア組成、酸素組成、及び流れ全体を有する酸化剤含有流 9 3 の流れ全体を生成する。下記例において流れは次の通りになる：

流量計 8 8 : 水バブラーへ

流量計 8 9 : 酸化剤希釈流へ

流量計 9 1 : 空気流へ

【 0 1 7 8 】

流量計 9 4 は、被覆装置に供給されることになっている純窒素流を制御する。

【 0 1 7 9 】

流動体又は流れ 9 2 , 9 3 及び 9 5 を次いで大気圧被覆用ヘッドに供給し、このヘッドにおいてこれらの流れは、図 1 9 に示されたチャネル又はマイクロチャンバ・スロットから導出される。細長いチャネルと基板 9 7 との間には、ほぼ 0 . 1 5 mm のギャップ 9 6 が存在する。マイクロチャンバはほぼ 2 . 5 mm 高さ、0 . 8 6 mm 幅であり、また 7 6 mm の被覆用ヘッドの長さにはわたって延びている。このような形態の反応性材料は、スロットの中央に供給され、そして前後から流出する。

【 0 1 8 0 】

堆積を行うために、塗布用ヘッドを基板の一部上に配置し、次いで矢印 9 8 によって示すように、基板上を往復運動させる。往復サイクル長は 3 2 mm であった。往復サイクルの運動速度は 3 0 mm / 秒である。

【 0 1 8 1 】

下記の特徴付けを用いる。

トランジスタの測定及び分析の説明

本発明を用いて製作されたデバイスのトランジスタ特徴付けを、Hewlett Packard HP 4 156 パラメータ分析装置を用いて実施した。デバイスの試験を暗い閉鎖容器内の空気中で行った。

【 0 1 8 2 】

いくつかのデバイスから結果を典型的に平均した。各デバイス毎に、ゲート電圧 (V_g) の種々の値に対するソース - ドレイン電圧 (V_d) の関数として、ドレイン電流 (I_d) を測定した。さらに、各デバイス毎に、ソース - ドレイン電圧の種々の値に対するゲート電圧の関数として、ドレイン電流を測定した。たいていのデバイスの場合、測定されたゲート電圧のそれぞれに対して、 V_g を - 1 0 V ~ 3 0 V、典型的には 1 0 V、2 0 V、及び 3 0 V で掃引した。移動度測定値を 3 0 V 掃引から求めた。

【 0 1 8 3 】

データから抽出されたパラメータは、電界効果移動度 (μ)、閾値電圧 (V_{th})、及び測定されたドレイン電流の I_{on} / I_{off} の比を含む。これらの測定値は、半導体薄膜上にいかなる保護膜もない状態で求め、保護膜の有無にかかわらず実質的に同じ結果をもたらすことができる。電界効果移動度は飽和領域 ($V_d > V_g - V_{th}$) において抽出した。この領域内では、ドレイン電流は、下記等式：

【 0 1 8 4 】

10

20

30

40

【数 2】

$$I_d = \frac{W}{2L} \mu C_{ox} (V_g - V_{th})^2$$

【0185】

によって提供される (Sze「Semiconductor Devices--Physics and Technology」John Wiley & Sons (1981) 参照)。上記式中、 W はチャネル幅、そして L はチャネル長であり、 C_{ox} は誘電体層のキャパシタンスであり、これは、酸化物厚及び材料の誘電定数の関数である。この等式において、飽和電界効果移動度を、 I_d 対 V_g 曲線の線形部分に対する直線適合部分から抽出した。閾値電圧 V_{th} は、この直線フィットの x 切片である。

10

【0186】

ゲート電圧の関数としてのドレイン電流の対数をプロットした。対数 I_d プロットから抽出されたパラメータは、 I_{on} / I_{off} 比を含む。 I_{on} / I_{off} 比は簡単に言えば、オンオフ比は、最小ドレイン電流に対する最大ドレイン電流の比である。本発明の目的上、オンオフ比は、トランジスタがオフ状態にあるときのゲート電圧におけるドレイン電流として定義されるオフ電流に対する、閾値電圧を 10 V 超えたゲート電圧におけるドレイン電流として定義されるオン電流の比によって測定される。本例における測定値は、測定値に対する変化を僅かしかもたらさない、 10 V を上回る電圧で求められた。

20

【0187】

使用する材料

- (1) 導電性 ITO 基板 (MBC から商業的に入手可能、ソーダ石灰ガラス上 100 nm 厚、製品 # 255)
- (2) Me_3Al (Aldrich Chemical Co. から商業的に入手可能)
- (3) Et_2Zn (Aldrich Chemical Co. から商業的に入手可能)
- (4) 水酸化アンモニウム [アンモニア水] (試薬等級、ほぼ 29% 重量 % アンモニア、J. T. Baker Chemical Co. から商業的に入手可能)

30

【0188】

比較例 1

大気圧 ALD 法を用いた未ドープ型 ZnO 半導体層の調製

この例では、ガラス基板、ITO ゲート電極、 1100 nm 厚の Al_2O_3 誘電体層と、 Al 金属ソース/ドレイン・コンタクトが蒸着された 200 nm 厚の未ドープ型 ZnO 層とから成る薄膜トランジスタ・デバイス (TFET) の調製について記述する。 Al_2O_3 層及び ZnO 層を調製するために使用する装置は、本明細書中で図 5 ~ 12 において詳細に説明されている。 2.5×2.5 平方インチ (62.5 平方 mm) の ITO 被覆ガラス片を、この装置のプラテン上に配置し、真空支援装置によって所定の場所に保持し、そして 200°C まで加熱した。ガラス基板を有するプラテンを、活性前駆体ガス流を当てる被覆用ヘッドの下に配置した。ITO 基板と被覆用ヘッドとの間の間隔を、マイクロメータを使用して $30\text{ }\mu\text{m}$ まで調節した。

40

【0189】

被覆用ヘッドは、隔離されたチャネルを有し、これらのチャネルを通して、(1) 不活性窒素ガス；(2) 窒素と空気と水蒸気との混合物；(3) 窒素中の活性アルキル金属蒸気 (Me_3Al 又は Et_2Zn) の混合物が流れた。個々の質量流制御メータによって気密バンプ内に含有された純粋液体 (Me_3Al 又は Et_2Zn) を通して窒素をバブリングすることにより、活性アルキル金属蒸気の流量を制御した。バンプ内の純水を通過する窒素のバブリング速度を調節することにより、水蒸気の流量を制御した。被覆用ヘッドの温度を 40°C に維持した。下記表 1 の例 1 に示された設定に個々のガスの流量を調節したら、指定されたサイクル数にわたって基板を横切るように被覆用ヘッドを振動させること

50

により、被覆過程を開始した。例 1、2 及び 3 では、下記表 1 の層 A に対するプロセス・パラメータを使用して、ITO 基板上に、共通の Al_2O_3 誘電体層を堆積した。

【0190】

例 2

大気圧 ALD 法を用いた窒素ドープ型 ZnO 半導体層の調製

この例における窒素ドープ型 ZnO 層の調製は、例 1 に記載されたものと同じであるが、ただしこの例では、例 1 におけるバブラー内の純水の代わりに、下記表 1 に指定された濃度のアンモニアの水溶液を使用することを除く。

【0191】

【表 1】

表 1

試料	層	Me_3Al^*	Et_2Zn^*	水	アンモニア/ 水 ^{**}	空気 [*]	アルキル 金属を 含む N_2	空気を 含む N_2	N_2 不活性 パージ	サイクル
A	Al_2O_3	8	0	8	0	4.8	620	1100	1500	300
1	ZnO 200Å	0	6	8	0	4.8	620	1100	1500	160
2	Nドープ型 ZnO 200Å	0	6	0	8	4.8	620	1100	1500	160

* 流量値 (sccm) (立方センチメートル/分)

** 水中15重量%の NH_3

【0192】

結果として生じた多層デバイス上に、シャドーマスクを通して、アルミニウムのソース及びドレイン・コンタクトを蒸着し、チャネル長50、100又は150 μm 及びチャネル幅500 μm の薄膜トランジスタを産出した。基板上のデバイスを隔離するためのフォトリソグラフィ法を用いて、ZnOの島を生成した。上記デバイスに対する電気試験結果を下記表2に示す：

10

20

30

40

50

【 0 1 9 3 】

【 表 2 】

表 2

試料	平均移動度 (cm ² /Vs)	平均 I_{on}/I_{off}
1	7.54	1.7×10^4
2	15.52	3.6×10^8

10

【 0 1 9 4 】

試験は、ZnO半導体層のNドーピングが、平均移動度及び平均 I_{on}/I_{off} 比の両方を著しく増大させることを示した。

【 0 1 9 5 】

例 3

この例では、水中の所定の範囲のNH₃濃度を用いたデバイスの調製について記述する。この試験は、水バブラー溶液中のアンモニアの濃度を0重量パーセントから29重量パーセントまで変化させることを除けば、例1に記載したものと同様に行う。用いられたアンモニア濃度は表3におけるように変化した。

【 0 1 9 6 】

20

【 表 3 】

表 3

試料	水中のアンモニア濃度重量%
3A	0
3B	0.73
3C	3.6
3D	29

30

【 0 1 9 7 】

【 表 4 】

表 4

試料	平均移動度	閾値下勾配	平均 I_{on}/I_{off}
3A	5.43	3.14	1.9×10^6
3B	6.47	1.35	8.1×10^7
3C	7.42	1.41	5.3×10^7
3D	4.17	1.03	2.3×10^8

40

【 0 1 9 8 】

上記表4のデータは、ZnO堆積中のアンモニアのレベルが高くなると、オンオフ比が著しく改善されることを示している。試験はまた、アンモニア濃度が所定の点まで上昇するのに伴って、ZnO堆積中のアンモニアのレベルが高くなると閾値下勾配及び移動度が著しく改善され、次いで最高アンモニア濃度で降下する（移動度に関してだけ）ように見えることを示した。

【 0 1 9 9 】

50

例 4

この例の目的は、ZnO層内のNドーピングを用いることにより、広範囲の有用な電気的特性を有するTFTを調製するのが可能になることを実証することである。被覆用ヘッドが行うサイクル数（従ってZnO層の厚さ）を50から200へ（63オングストロームから250オングストローム厚へ）変えることを除けば、例2の試料2におけるものと同様に試料を調製した。この例における全ての例を、水（バブラー）中14.5重量%のアンモニアで調製した。下記表5を参照されたい。

【0200】

【表5】

表5

試料	サイクル	ZnO層厚、 Å	移動度 $\text{cm}^2/\text{V}^*\text{s}$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
4A	50	63	5.05	1.0×10^8
4B	80	100	4.57	4.6×10^7
4C	125	156	11.8	5.8×10^8
4D	160	200	15.5	3.6×10^8
4E	200	250	12.7	1.3×10^9

【0201】

例 5

この例の目的は、ZnO薄膜内への中性窒素アクセプタの組み込み、及びZnO膜の電子特性に対するドーパントの効果を実証することである。

【0202】

2つの1500のZnO膜、すなわち例1による未ドーブ型の1つの膜（試料5A）と、例2による窒素ドーブ型の1つの膜（試料5B）とを、熔融石英基板（GM electronic 63x63-040p）上に堆積した。9.30GHzで動作する標準XバンドHomodyne EPRスペクトロメータ（Bruker ESP300E）、及び標準的極低温補助装置、例えばElectron Spin Resonance, 第2版, A. Comprehensive Treatise on Experimental Techniques, C. P. Poole, Jr., John Wiley & Sons, New York (1983)に記載されているような装置を使用して、試料の中央から切り取られた4mm幅ストリップ上で電子常磁性共鳴（EPR）分光測定を行った。

【0203】

両試料のEPRスペクトルを5Kで収集した。窒素ドーブされた試料は、未ドーブ型試料中には存在しないEPR信号を呈した。この信号は、軸対称g-マトリックス及び核スピン $I = 1$ の単一核との軸対称超微細相互作用を有するスピン $= 1/2$ システムのスピン-ハミルトニアンを用いて最良にモデル化された粉末パターン・ライン形状を有した。このスピン-ハミルトニアンの定義は、例えばJ.-M. Spaeth, J. R. Niklas 及びR. H. Bartram, Structural Analysis of Point Defects in Solids, Springer-Verlag, (1992)に見いだすことができる。窒素の ^{14}N 同位体（99.635%存在度）の核スピンは $I = 1$ である。

【0204】

試験パラメータは、 $g = 1.994$ 、 $g = 1.959$ 、 $A = 81.4\text{ MHz}$ である。 A に起因する分裂は、 g におけるEPRスペクトルの試験線幅内では分解することはできない。同位体EPR線幅を想定すると、 A は、11MHzよりも小さいと推定することができる。これらのスピン-ハミルトニアン・パラメータは、ZnO単結晶内の中性窒素アクセプタとして同定されるEPR活性欠陥のパラメータ（ $g = 1.9948$ 、 $g = 1.963$ 、 $A = 81.3\text{ MHz}$ 、 $A = 9.5\text{ MHz}$ ）に極めて近

10

20

30

40

50

い。W. E. Carlos, E. R. Glaser、及びD. C. Look, Physica B 308-310, 976 (2001); N. Y. Garces, N. C. Giles, L. E. Halliburton, G. Cantwell, D. B. Eason, D. C. Reynolds及びD. C. Look, Appl. Phys. Lett. 80, 1334 (2002)。

【0205】

図26は、プログラムWINEPR (Bruker)及び上述のスピン・ハミルトニアン・パラメータを使用して、ドーブ型試料(実線)及び計算EPR線形状(点線)の典型的なEPRスペクトルを示している。

【0206】

窒素アクセプタのEPRスペクトルのスペクトル線形状は、磁界軸に対する試料の配向に依存する。磁界が試料平面に対して垂直であるときに、 g における3線特徴は消滅する。これは、ZnO膜が、ZnOウルツ鉱格子の c 軸に対して垂直な好ましい結晶配向で成長する証拠である。X線回折測定が、主要(100)配向を有するZnO膜を確認する。

【0207】

EPR測定は、ドーパント・イオンの微視的環境に関する詳細な構造情報を提供し、1500 薄膜の例において、 $4 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ の窒素アクセプタの組み込みを示した。

【0208】

ZnO膜の電子特性に対するドーパントの効果は、浅いドナー状態のEPR信号(CESR)をモニタリングすることにより明らかにすることができる。R. J. Kokes, J. Phys. Chem. 66, 99 (1962); U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doan, V. Avrutin, S.-J. Cho、及びH. Morkoc, J. Appl. Phys. 98 041301 (2001)を参照されたい。これらの浅いドナー状態は、固有の欠陥又は不純物に起因するものと考えられる。これらは、 $g = 1.96$ でEPR信号を生じさせ(ドナーの化学的性質とは無関係に)、名目上ドーブされていないZnOの n 導電率に関与する。

【0209】

図27は、 $T = 77 \text{ K}$ における未ドーブ型(5A)及び窒素ドーブ型(5B)のZnO薄膜のEPRスペクトルを示している。

【0210】

特徴がマークされたCESRは、ZnO薄膜内の固有浅いドナーに起因する。照明が存在しない場合には、この信号は、未ドーブ型ZnO試料中にだけ存在する。窒素ドーブ型試料中には、この信号は、十分に短い波長の光によるバンドギャップ励起下でのみ出現する。これらの観察は、シャローアクセプタ状態を疎密にする補償アクセプタとしてのドーパントの機能と一致する。ドーブされた試料において、これらの空の状態はバンドギャップ照明によって77Kで一時的に稠密にすることができる。ZnO薄膜の固有伝導をもたらすのはこれらの状態なので、我々は、ドーパントの効果を、ドーブ型ZnO膜の抵抗率の増大として観察することもできる。

【0211】

Lucas SIGNATONE QuadPro 4点プローブ・ステーション上で抵抗率を測定した。両方とも1500 厚の未ドーブ型試料及び窒素ドーブ型試料に対して測定された抵抗率値は、それぞれ1.2オーム・cm及び60000オーム・cmである。

【符号の説明】

【0212】

- 1 システムのためのガス材料の連続供給
- 2 基板のチャネル領域上の第1分子前駆体の第1チャネル流
- 3 基板とマルチ・チャネル流との相対運動
- 4 チャネル領域上の不活性ガスを含む第2チャネル流
- 5 基板とマルチ・チャネル流との相対運動
- 6 チャネル領域上の第2分子前駆体の第3チャネル流
- 7 基板とマルチ・チャネル流との相対運動
- 8 チャネル領域上の不活性ガスを含む第4チャネル流

10

20

30

40

50

9	基板とマルチ・チャネル流との相対運動	
10	堆積装置	
11	並行したマルチ・チャネル流	
12	出力チャネル	
14, 16, 18	ガス流入ポート	
15	シーケンス	
20	基板	
22	仕切り	
24	ガス出力ポート	
26	排気ポート	10
28 a, 28 b, 28 c	ガス供給部	
30	アクチュエータ	
32	供給ライン	
36	出力面	
38	再指向プレート	
40	アパーチャ	
42	仕切りプレート	
44	供給プレート	
46 a, 46 b, 46 c	ダクト	
48	再指向チャンバ	20
50	チャンバ	
52	搬送モータ	
54	搬送サブシステム	
56	制御論理プロセッサ	
58	バッフル	
60	原子層堆積 (ALD) 法	
62	ウェブ・コンベヤ	
64	堆積装置搬送装置	
66	ウェブ基板	
70	原子層堆積 (ALD) システム	30
72	拡散層	
74	基板支持体	
81	窒素ガス流	
82, 83, 84	ガス・バブラー	
85, 86, 87, 88, 89, 91, 94	流量計	
90	空気流	
92	金属前駆体流	
93	酸化剤含有流	
95	窒素パージ流	
96	ギャップ	40
97	基板の例	
98	矢印	
100	トランジスタ	
102	LCD 画素	
104	トランジスタ / 画素セル	
106	列ライン又はデータライン	
108	行ライン又は制御ライン	
120	ソース電極	
128	基板	
130	ドレイン電極	50

- 144 ゲート電極
 156 ゲート誘電体
 170 半導体膜
 D 距離
 F1, F2, F3, F4, FI, FO, FM, FE ガス流
 H 高さ
 I 不活性ガス材料
 L チャネル長
 M 第2反応ガス材料
 O 第1反応ガス材料
 R 矢印
 W チャネル幅

10

【図1】

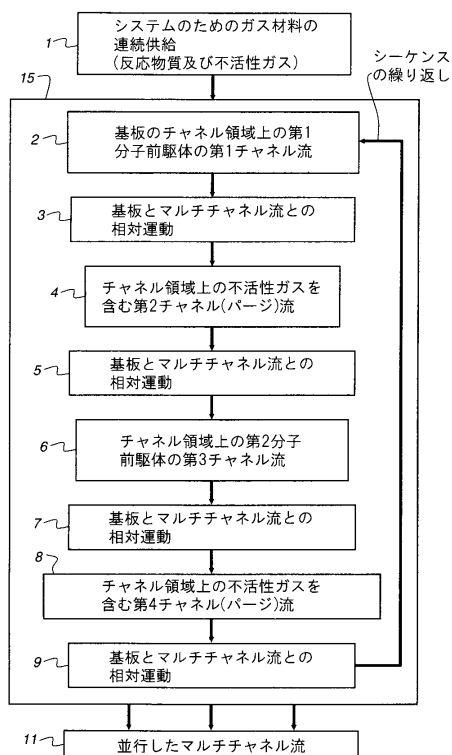


FIG. 1

【図2】

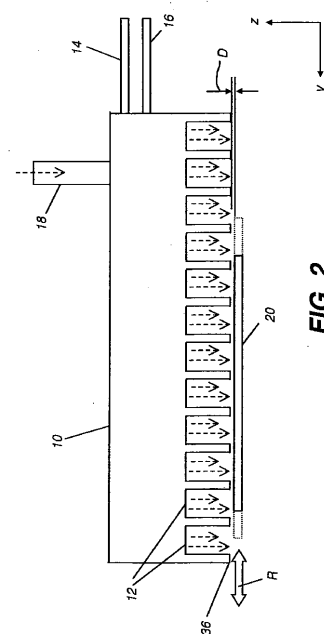
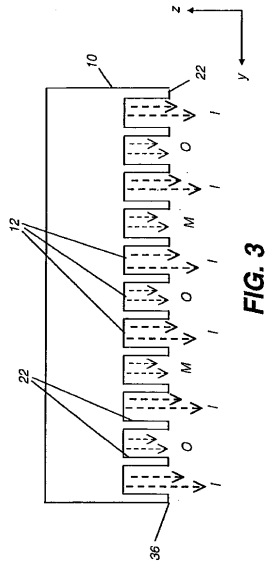
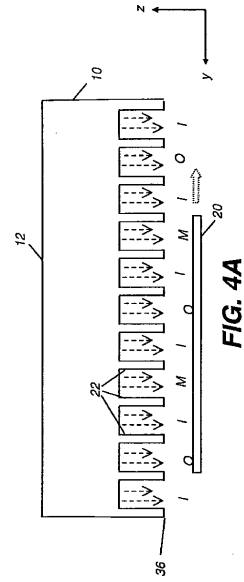


FIG. 2

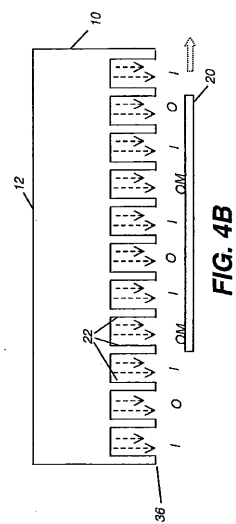
【図 3】



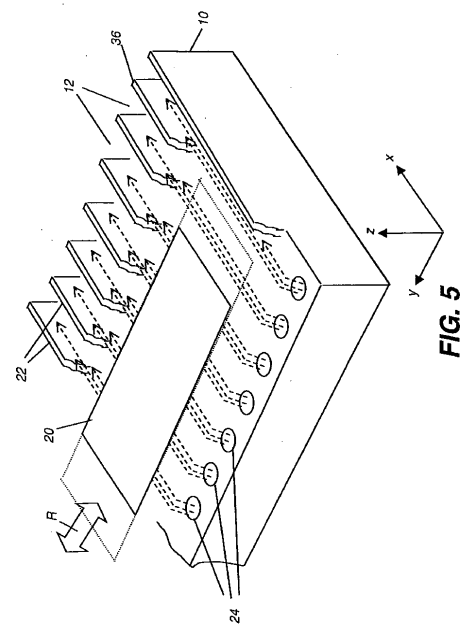
【図 4 A】



【図 4 B】



【図 5】



【図 6】

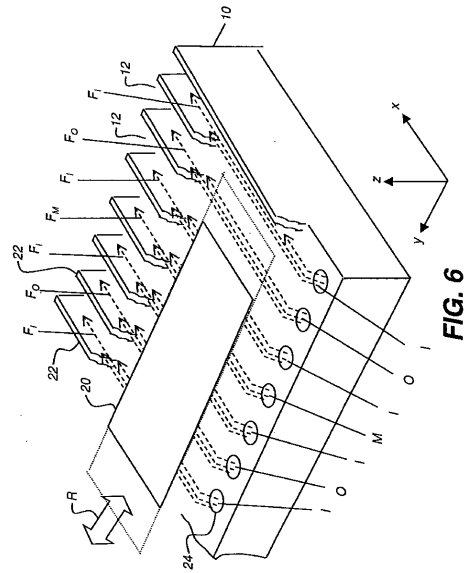


FIG. 6

【図 7 A】

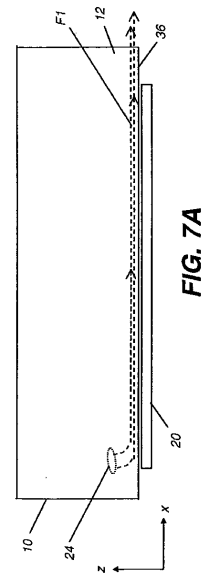


FIG. 7A

【図 7 B】

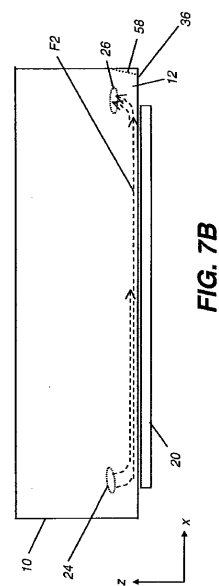


FIG. 7B

【図 7 C】

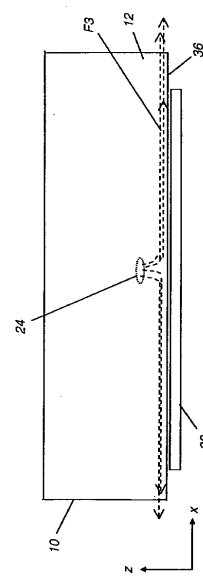


FIG. 7C

【図 7 D】

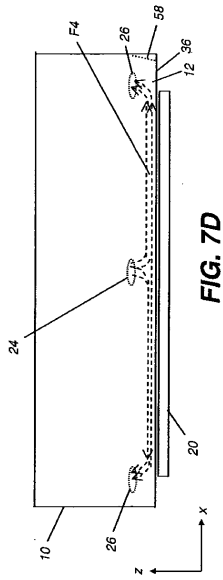


FIG. 7D

【図 8 A】

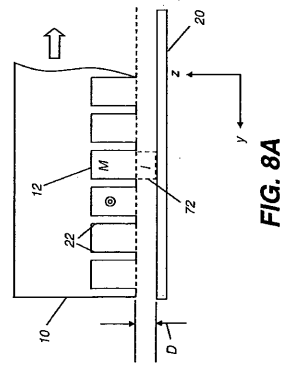


FIG. 8A

【図 8 B】

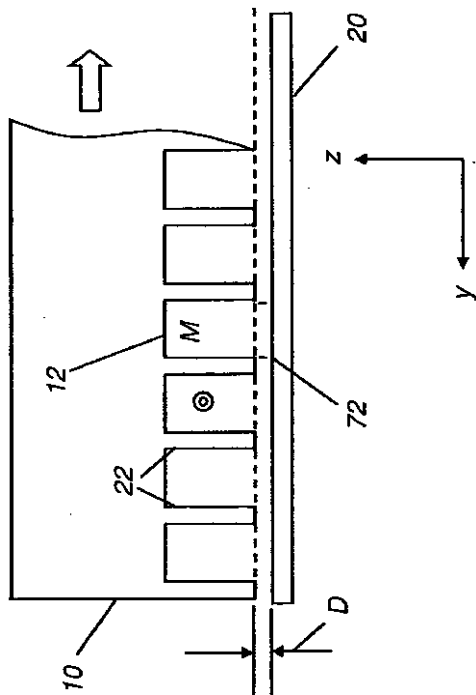


FIG. 8B

【図 9】

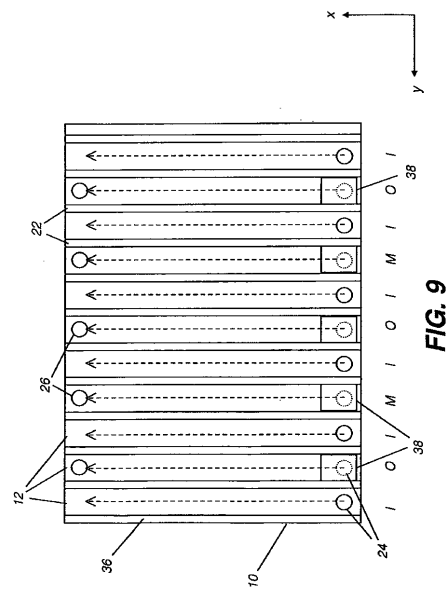


FIG. 9

【図 10】

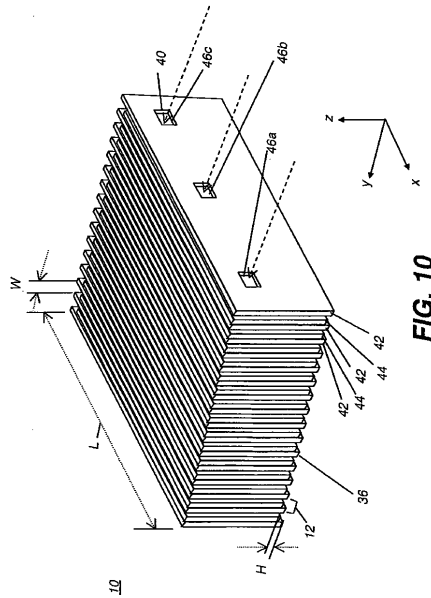


FIG. 10

【図 11A】

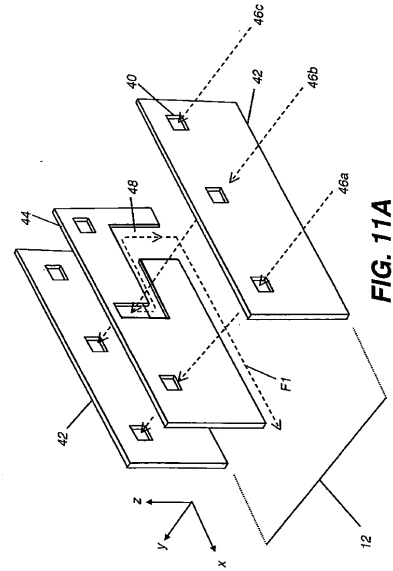


FIG. 11A

【図 11B】

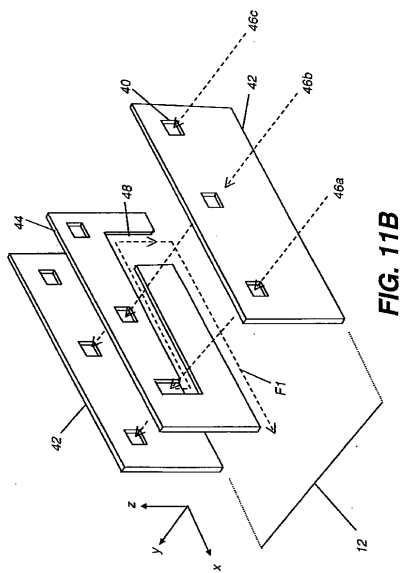


FIG. 11B

【図 12】

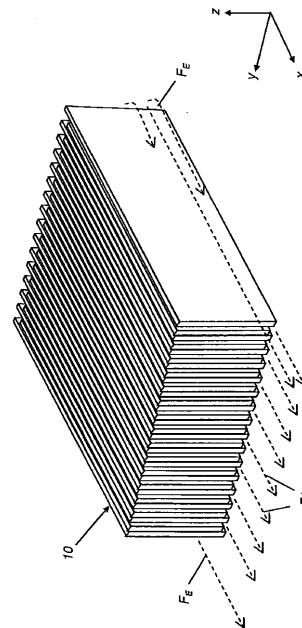


FIG. 12

【図 13】

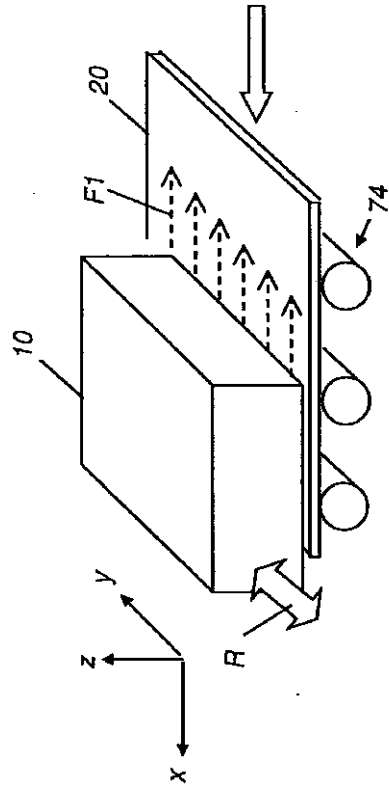


FIG. 13

【図 14】

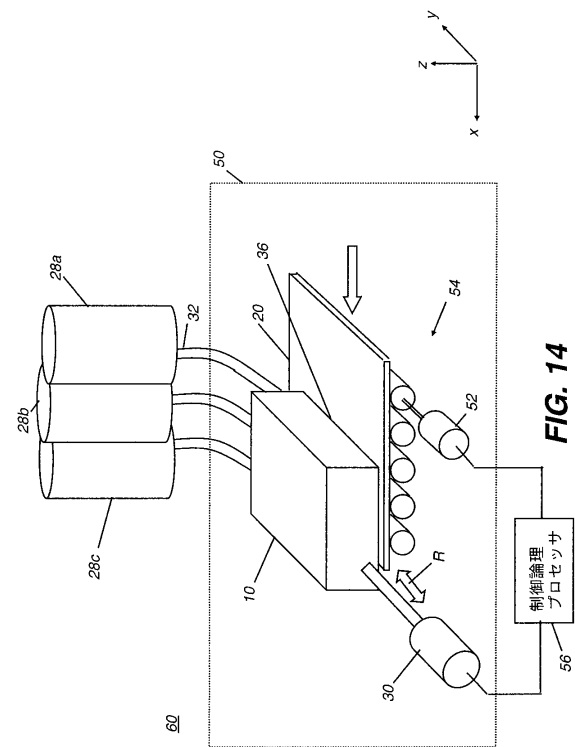


FIG. 14

【図 15】

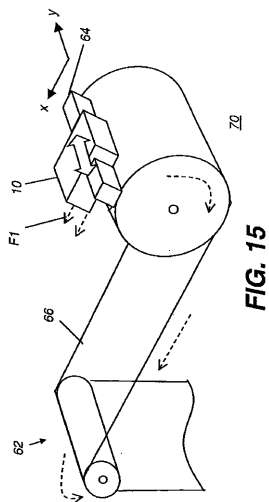


FIG. 15

【図 16】

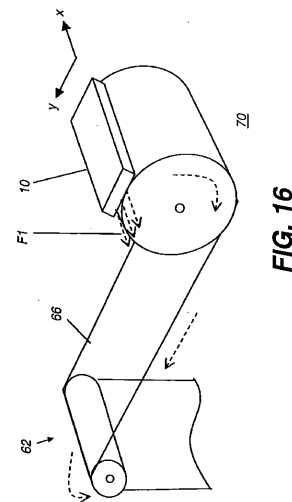
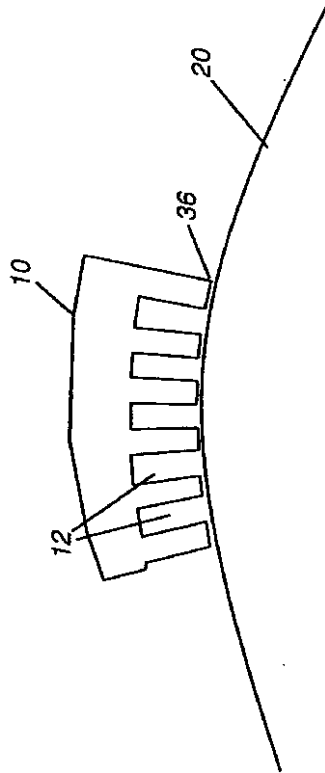
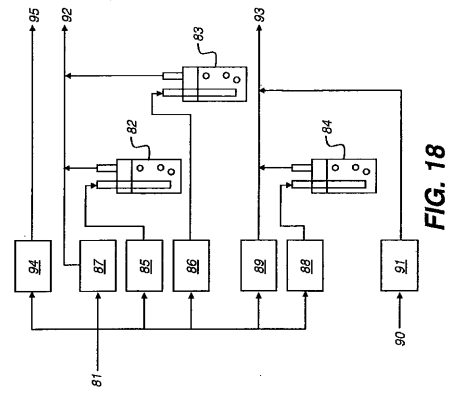


FIG. 16

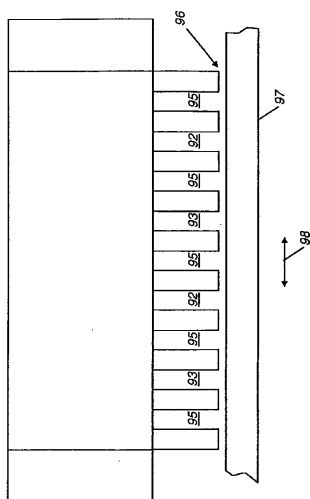
【図 17】

**FIG. 17**

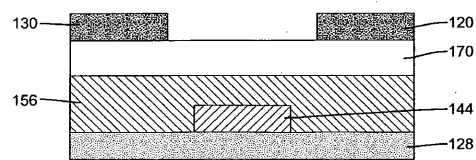
【図 18】

**FIG. 18**

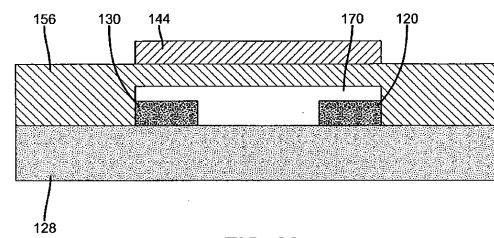
【図 19】

**FIG. 19**

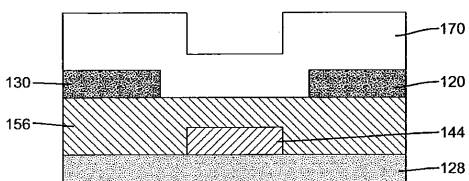
【図 21】

**FIG. 21**

【図 22】

**FIG. 22**

【図 20】

**FIG. 20**

【図 23】

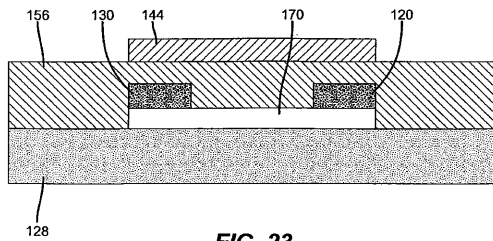


FIG. 23

【図 24】

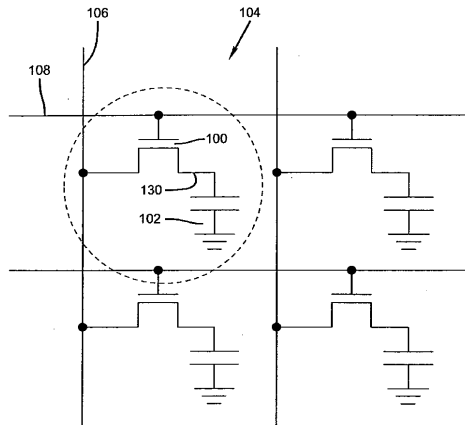


FIG. 24

【図 26】

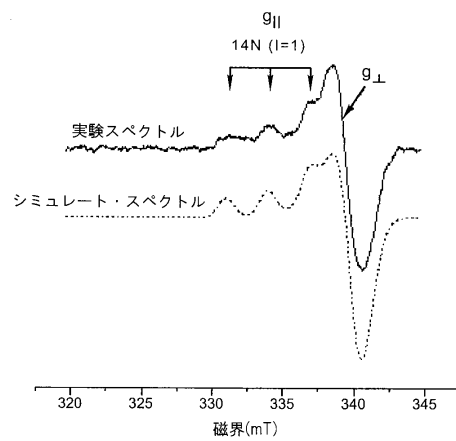


FIG. 26

【図 25】

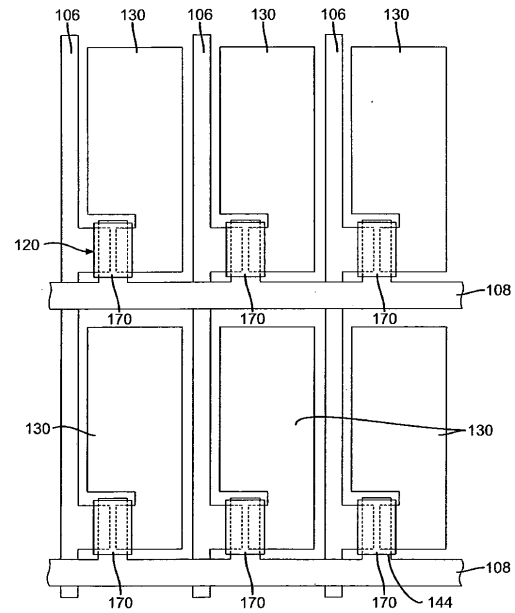


FIG. 25

【図 27】

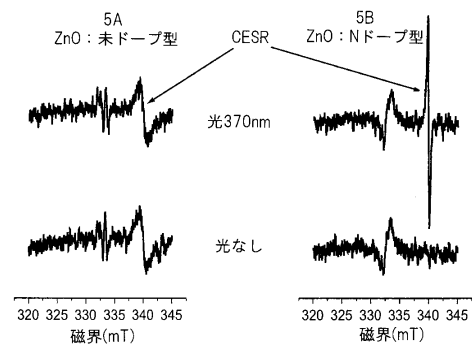


FIG. 27

フロントページの続き

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 カウデリ - コーバン, ピーター ジェローム

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580, ウェブスター, フォレスト ローン ロード 558

(72)発明者 レビー, デイビッド ハワード

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14618, ロチェスター, ハンプシャー ドライブ 114

(72)発明者 ネルソン, シェルビー フォレスター

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14534, ピッツフォード, オールド ファーム サークル 8

(72)発明者 フリーマン, ダイアン キャロル

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14534, ピッツフォード, ウッドリーフ 133

(72)発明者 パウリーク, トーマス ディー.

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14618, ロチェスター, ウェストフォール ロード 2154

審査官 大塚 徹

(56)参考文献 特開2003-324070(JP, A)

米国特許出願公開第2004/0067641(US, A1)

Chongmu Lee and Jongmin Lim, Dependence of the electrical properties of the ZnO thin films grown by atomic layer epitaxy on the reactant feed sequence, J. Vac. Sci. Technol. A, 米国, American Vacuum Society, 2006年 6月12日, 24(4), 1031-1035

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/205