

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 18 日(18.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/141066 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 29/786 (2006.01) C01G 19/00 (2006.01)
H01L 21/363 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059329
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 5 日(05.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-088015 2011 年 4 月 12 日(12.04.2011) JP
特願 2011-118805 2011 年 5 月 27 日(27.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 徳地 成紀 (TOKUCHI, Shigeki) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾

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

(74) 代理人: 特許業務法人田中・岡崎アンドアソシエーツ(TANAKA AND OKAZAKI); 〒1130033 東京都文京区本郷 3 丁目 3 0 番 1 0 号 本郷 K & K ビル Tokyo (JP).

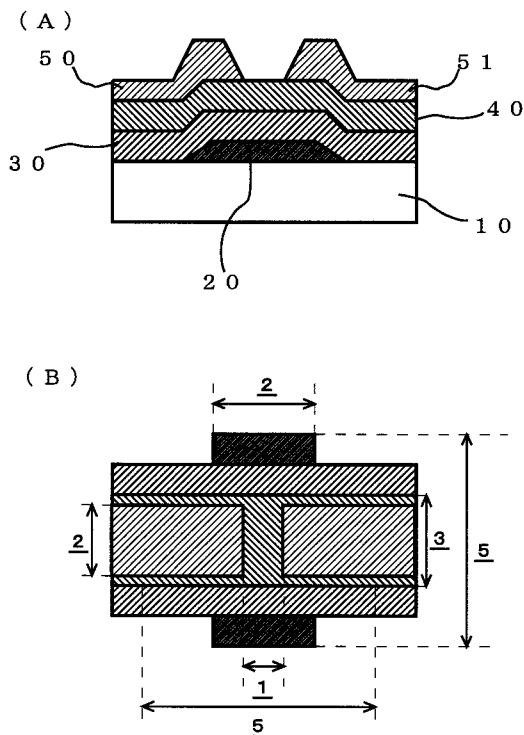
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,

[続葉有]

(54) Title: OXIDE SEMICONDUCTOR MATERIAL AND SPUTTERING TARGET

(54) 発明の名称: 酸化物型半導体材料及びスパッタリングターゲット

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an oxide semiconductor material (ZTO: Zn-Sn-O type oxide) which comprises a zinc oxide and a tin oxide. This oxide semiconductor material is useful as a substitute for IGZO, has a carrier mobility as high as about 10 cm²/Vs, which is equal to or higher than that of IGZO, and needs no high-temperature heat treatment. This oxide semiconductor material, which comprises a zinc oxide and a tin oxide, is characterized by containing any one or more of Mg, Ca, La, and Y as a dopant, the content of the dopant being 0.09 or less in terms of the ratio of the number of atoms of the dopant to the total number of atoms of the metallic elements Zn and Sn and the dopant.

(57) 要約: 本発明は、IGZOの代替材料として、IGZOと同等以上となり、10 cm²/Vs 程度の高キャリア移動度で且つ、高温熱処理を要しない、Zn酸化物とSn酸化物とからなる酸化物型半導体材料 (ZTO: Zn-Sn-O系酸化物) を提供することを目的とする。本発明は、Zn酸化物とSn酸化物とを含む酸化物型半導体材料であって、ドーパントとして、Mg、Ca、La、Yのいずれか一種以上を含有し、ドーパント含有量は、金属元素としてのZn、Sn、ドーパントの各原子数合計に対するドーパントの原子比が0.09以下であることを特徴とする。



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

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

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

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：酸化物型半導体材料及びスパッタリングターゲット 技術分野

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

背景技術

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

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

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

- [0005] このような液晶ディスプレイの表示方式の変化に対応するべく、IGZOのような酸化物型半導体材料の開発が種々行われている。高速な応答速度となるTFETは、キャリア移動度が高いことが重要になる。例えば、IGZOでは、a-Siに比べて1～2桁も大きく、そのキャリア移動度は5～10 cm^2/Vs 程度である。そのため、このIGZOであれば、立体表示型液晶ディスプレイのスイッチング素子であるTFETの構成材料として使用可能であるが、よりハイスペックの液晶ディスプレイを実現するために、さらに高速な応答速度が実現できるTFETの構成材料が要望されている。
- [0006] また、このIGZOは、TFETを形成する際に350℃以上のアニール処理を必要とするため、フレキシブル基板などを利用する有機ELパネルや電子ペーパーのような高温熱処理ができない表示デバイスには利用することが困難である点が指摘されている。
- [0007] さらに、資源的な問題や、人体や環境への影響から、InやGaを用いない酸化物型半導体材料が要望されており、この点からのIGZOの代替材料の開発も必要とされている。
- [0008] このIGZOの代替材料としては、例えば、Zn酸化物とSn酸化物とからなる酸化物型半導体材料（ZTO：Zn-Sn-O系酸化物）が提案されている（特許文献2、特許文献3、特許文献4）。これら先行技術のZTOは、高キャリア移動度を実現すべく開発されているが、TFET形成時の熱処理温度の検討がされてなく、有機ELパネルや電子ペーパーなどへの適用可能性が判明していない。そのため、IGZOの代替材料としてのZTOに関しても、更なる改善が求められているのが現状である。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特許第4164562号明細書
特許文献2：特開2009-123957号公報
特許文献3：特開2010-37161号公報
特許文献4：特開2010-248547号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明は、以上のような事情を背景になされたものであり、IGZOの代替材料として、キャリア移動度がIGZOと同等以上のものとなり、 $10\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の高キャリア移動度で且つ、 300°C 以上の高温熱処理を要しない、Zn酸化物とSn酸化物とからなる酸化物型半導体材料（ZTO：Zn-Sn-O系酸化物）を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 上記課題を解決すべく、本発明者等は、Zn酸化物とSn酸化物とを含む酸化物型半導体材料に含有させるドーパントについて種々検討したところ、ある特定の元素をドーパントにすると、高キャリア移動度を有したまま、高温熱処理を要しなくても駆動するTFETの作製が可能になるZTO膜になることを見出した。
- [0012] 本発明は、Zn酸化物とSn酸化物とを含む酸化物型半導体材料であって、ドーパントとして、Mg（マグネシウム）、Ca（カルシウム）、La（ランタン）、Y（イットリウム）のいずれか一種以上を含有し、ドーパント含有量は、金属元素としてのZn（亜鉛）、Sn（スズ）、ドーパントの各原子数合計に対するドーパントの原子比が0.09以下であることを特徴とする。
- [0013] 本発明に係る酸化物型半導体材料であれば、キャリア移動度がIGZOと同等以上のものとなり、 $10\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度のキャリア移動度が実現でき、 250°C 以下の熱処理により、TFETなどのスイッチング素子を形成することが可能となる。また、In、Gaを含まないため、資源的な問題もなく、人体や環境への影響も少なくなる。
- [0014] 本発明の酸化物型半導体材料のドーパントは、Mg、Ca、La、Yのいずれか一種、或いは、これらを組み合わせて用いることができる。そして、このドーパントの含有量は、金属元素としてのZn、Sn、ドーパントの各原子数合計に対するドーパントの原子比が0.09以下とする。具体的には

、金属元素としてのZnの原子数をx、Snの原子数をy、ドーパントの原子数をzとした場合、 $z / (x + y + z) \leq 0.09$ となるようにドーパントを含有させる。この原子比が、0.09を超えると酸化物型半導体材料の抵抗値が大きくなり、半導体特性が得られなくなる。原子比が0.09以下であると、キャリア密度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 未満となるため、350℃熱処理後のIGZO膜と同等以下のキャリア密度を実現できる。ドーパント含有量の下限値は、IGZOと同等以下のキャリア密度を実現でき、250℃以下の熱処理によりTFETなどのスイッチング素子を形成することができれば、その数値に制限はない。本発明者らの検討では、例えばMgの場合、ドーパント含有量が原子比で0.0015であっても、本発明の酸化物型半導体材料として採用できることを確認している。そして、Mgの場合、ドーパント含有量が原子比で0.01未満であることが好ましい。0.01未満であると、良好なTFET特性を実現しやすくなる。さらに、ドーパントがCaの場合、そのドーパント含有量が原子比で0.074未満、ドーパントがLaの場合、そのドーパント含有量が原子比で0.027未満、ドーパントがYの場合、そのドーパント含有量が原子比で0.038未満であることが望ましい。尚、素子を形成する際のパターンニング特性については、ノンドープのZTO膜よりも、Mgをドーパントとして用いたものの方が優れていることが確認された。

[0015] 本発明の酸化物型半導体材料は、ZnとSnとが、Znの金属元素の原子数をA、Snの金属元素の原子数をBとした場合、 $A / (A + B) = 0.4 \sim 0.8$ となる割合で含有していることが好ましく、0.6～0.7の割合がより好ましい。この $A / (A + B)$ が0.4未満になるとSnの比率が高くなるため、素子形成の際に成膜した薄膜をエッチングによりパターンニングするときに、シュウ酸系エッチング液でのエッチングレートが極端に遅くなり、生産工程に適さなくなる。また、0.8を超えると、Znの比率が高くなるため、酸化物型半導体材料の水に対する耐性が低くなり、TFET素子の形成の際に一般的に用いられる配線や半導体層のパターンニング工程において

、レジストの剥離液や純水洗浄の影響によりZTO膜そのものがダメージを受け、本来のTFET素子特性を実現できなくなり、場合によっては、ZTO膜が基板から溶解・脱落し、TFET素子が形成できなくなる。

[0016] 本発明において、ドーパントとしてZrをさらに含有させることもできる。Zr（ジルコニウム）も、本発明の酸化物型半導体材料のキャリア移動度を制御することに寄与できるからである。本発明において、ドーパントとして、Mg、Ca、La、Yのいずれか一種、或いは、これらを組み合わせて用い、さらにZrを含有する場合、Zrの含有量は、材料中のすべてのドーパント総合計含有量が原子比で0.09以下となるようにすることが好ましい。また、Zrの含有量は、酸化物型半導体材料を構成する、金属元素としてのZn（亜鉛）、Sn（スズ）、含有するすべてドーパントの各原子数合計に対するZrの原子比が0.005以下とすることが好ましい。

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

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

[0019] そして、このスパッタ法により本発明の酸化物型半導体材料の薄膜を成膜する際には、ドーパント含有量は、金属元素としてのZn、Sn、ドーパントの各原子数合計に対するドーパントの原子比が0.09以下であるスパッタリングターゲットを用いることが好ましい。そして、ZnとSnとは、Znの金属元素の原子数をA、Snの金属元素の原子数をBとした場合、 $A/(A+B) = 0.4 \sim 0.8$ となる割合で含有した合金ターゲットであるこ

とが好ましい。この場合、スパッタリングの成膜の際に、直流電源や高周波電源、パルスDC電源を用いることができる。特に合金ターゲットを使用する場合には、パルスDC電源を用いることで、ターゲット表面に発生するノジュールや表面高抵抗層の形成を抑制し、安定した成膜をすることが可能になるので、量産工程に適したものとなる。

[0020] 本発明の酸化物型半導体材料において、ドーパントとして、Zrをさらに含有させる場合、Mg、Ca、La、Yのいずれか一種以上と、さらに、Zrを所定量含有させたスパッタリングターゲットを用いることが好ましい。このようなスパッタリングターゲットを準備する場合には、目的組成の酸化物型半導体材料が成膜できるように、Zn酸化物とSn酸化物と、Mg、Ca、La、Yのいずれか一種以上の酸化物と、Zr酸化物とを、混合して、焼結することによって製造できる。また、Zn酸化物とSn酸化物と、Mg、Ca、La、Yのいずれか一種以上の酸化物とを、メディアとしてZrO₂製ボールを用いた乾式ボールミルで混合処理することで、Zrをさらに含有させることができる。このような乾式ボールミルによって、Zrをドーパントとして混入することができるが、酸化物型半導体材料の均一性を考慮すると、望ましくは、Zr酸化物を混合した方がよい。

[0021] 本発明の酸化物型半導体材料を使って素子形成を行う場合には、上記スパッタ法により成膜することができるが、その他にもパルスレーザー蒸着法などスパッタ以外の成膜法を適応することもできる。また、半導体材料のナノ粒子が溶媒に分散した分散液を塗布する方法や、インクジェット法で回路形成することでも、本発明の酸化物型半導体材料を使った素子形成が可能である。

発明の効果

[0022] 本発明の酸化物型半導体材料によれば、IGZOと同等以上のキャリア移動度を実現でき、250℃以下の低温熱処理で、TFTなどのスイッチング素子を形成することが可能となる。また、In、Gaを含まないため、資源的な問題もなく、人体や環境への影響も低減することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1] T F T の素子概略図

[図2] T F T 特性の測定グラフ（実施例 6、200℃）

[図3] T F T 特性の測定グラフ（比較例 4、200℃）

[図4] T F T 特性の測定グラフ（実施例 5、200℃）

[図5] T F T 特性の測定グラフ（実施例 12、200℃）

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の実施形態について説明する。

[0025] 第一実施形態：この第一実施形態においては、ドーパントとして Mg を用いた場合について説明する。

[0026] まず、この第一実施形態の酸化物型半導体材料についてのスパッタリングターゲットの作製について説明する。

ターゲット作製：大気雰囲気中、500℃で仮焼成を施した ZnO 粉と、大気雰囲気中、1050℃で仮焼成を施した SnO₂ 粉と、仮焼していない MgO 粉を各々所定量秤量し、樹脂製ポット（容量 4 L）に投入してボールミルにて混合した。このボールミルでは、回転数 130 rpm、混合時間 12 時間の混合を行った。そして、混合粉を目開き 500 μm、線径 315 μm の篩にて、ふるい分けを行った。粗粒分が取り除かれた篩下の混合粉を、φ100 mm カーボン製プレス型に充填して、ホットプレスにより焼結体を作製した。ホットプレス条件は、Ar ガス流量を 3 L/min とし、9.4 MPa 加圧下で 1050℃まで昇温した後、25 MPa 加圧下で 90 分間保持し、自然冷却させ焼結体を取り出した。以上のような手順により、表 1 に示す各原子比となる薄膜を形成するための焼結体ターゲット形成をした。

[0027] 次に、作製した焼結体ターゲットを用いたスパッタリングによる成膜方法、及びその膜評価について説明する。市販の枚様式スパッタリング装置（トッキ（株）製：SML-464）を用いて成膜した。スパッタリング条件は、到達真空度 1×10^{-5} Pa とし、スパッタガスとして Ar/O₂ 混合ガスを用い、スパッタガス圧 0.4 Pa に設定し、酸素分圧 0.01 Pa とし、

室温（25℃）のガラス基板（日本電気硝子（株）製：OA-10）上に、150WのDCスパッタリングにより、約100nm厚みの成膜を行った。

[0028] この成膜した膜組成は、ICP（誘導結合プラズマ）発光分光分析装置（エスアイアイナノテクノロジー（株）製：Vista Pro）を使用して行った。表1には、Zn、Sn、Mgの測定値から、 $Zn / (Zn + Sn)$ 及び、 $Mg / (Zn + Sn + Mg)$ の原子比の値を算出して記載している。なお、薄膜トランジスタ（TFT）などの素子に使用した場合、その酸化物型半導体材料の組成は、素子を切断し、その素子断面を透過型電子顕微鏡（TEM）などで観察しながら、酸化物型半導体材料層を特定し、その部分をEDX分析することで特定することができる。

[0029] そして、成膜した各試料を、大気雰囲気中、200℃、300℃で1時間アニール処理をして、それぞれホール効果測定を行い、各試料の比抵抗値、キャリア移動度、キャリア密度を求めた。このホール効果測定は、市販のホール効果測定装置（ナノメトリクス・ジャパン（株）製：HL5500PC）により、10mm×10mm角に切り出した各試料を用いて行った。各試料の比抵抗値、キャリア移動度、キャリア密度の結果を表1に示す。

[0030] TFT評価：上記の膜をチャネル層とし、メタルマスクを用いて薄膜トランジスタ（TFT）を作製した。図1には、形成したTFT素子の断面概略図（A）及び平面寸法概略図（B）を示している。図1（A）に示すように、TFTの形成は、まずはガラス基板10上にゲート電極20としてAl合金（厚み2000Å）を成膜した。ここでのスパッタガス圧は0.4Paで、投入電力1000WのDCスパッタを行った。次にゲート絶縁膜30としてSiNx（厚み3000Å）を成膜した。ここではプラズマCVD装置（samco社製：PD-2202L）により成膜を行い、基板温度350℃で投入電力250WのプラズマCVDを行った。原料ガスの流量は、 $SiH_4 : NH_3 : N_2 = 100cc : 10cc : 200cc$ とした。続いてチャネル層40として上記ZTO-MgO膜（厚み300Å）を成膜した。ここでのスパッタガス圧は0.4Pa、投入電力150WのDCスパッタを行った。チ

チャネルの $W/L = 2.2$ とした。最後にソース電極50（厚み2000 Å）とドレイン電極51（厚み2000 Å）とを、ITOにより成膜した。ここでのスパッタガス圧は0.4 Paで、投入電力600 WのDCスパッタを行った。このようにして作製したTFTの素子寸法について、図1（B）に示している。この図1（B）の各幅の数値単位はmmである。

[0031] 作製したTFTについては、その伝達特性を半導体分析装置（Agilent Technologies社製Semiconductor Device Analyzer B1500A）により測定した。測定時に印加したドレイン電圧（ V_{ds} ）は1～5 Vで、ゲート電圧（ V_{gs} ）の測定幅は-10～20 Vとした。図2及び図3にTFTの伝達特性を測定した結果を示す。図2が $Zn/(Zn+Sn) = 0.66$ 、 $Mg/(Zn+Sn+Mg) = 0.015$ の場合（実施例5、熱処理温度200℃）であり、図3が $Zn/(Zn+Sn) = 0.62$ 、Mgドーパント添加なしの場合（比較例4、熱処理温度200℃）のTFT特性を示している。尚、図2及び3では、縦軸左側はドレイン電流： I_{ds} （A）値の対数軸であり、縦軸右側は $\sqrt{I_{ds}}$ 値の小数点表示軸である。

[0032]

[表1]

	Zn /(Zn+Sn)	Mg /(Zn+Sn+Mg)	熱処理温度 (°C)	比抵抗値 (Ωcm)	キャリア移動度 (cm^2/Vs)	キャリア密度 (cm^{-3})
実施例1	0.41	0.0149	200	6.9	17.9	5.06×10^{16}
			300	4.2×10^2	7.7	1.93×10^{15}
実施例2	0.57	0.051	200	4.1	15.6	9.64×10^{16}
			300	5.4×10^2	5.4	2.50×10^{15}
実施例3	0.66	0.0015	200	7.2	16.3	5.34×10^{16}
			300	2.6×10^3	4.1	6.42×10^{14}
実施例4	0.66	0.0031	200	6.7	19.7	4.75×10^{16}
			300	3.9×10^2	7.0	2.31×10^{15}
実施例5	0.66	0.009	200	6.7	15.8	5.90×10^{16}
			300	4.0×10^2	5.7	2.77×10^{15}
実施例6	0.66	0.015	200	8.4	17.1	4.34×10^{16}
			300	3.9×10^2	5.9	2.74×10^{15}
実施例7	0.67	0.021	200	10.4	16.0	3.76×10^{16}
			300	2.0×10^2	5.0	6.29×10^{15}
実施例8	0.66	0.054	200	3.3	14.3	1.31×10^{17}
			300	2.6×10^2	10.7	2.22×10^{15}
実施例9	0.67	0.079	200	86.7	8.1	8.90×10^{15}
			300	2.8×10^3	8.7	2.56×10^{14}
実施例10	0.79	0.0105	200	3.6	19.3	8.96×10^{16}
			300	2.1×10^4	6.9	4.46×10^{13}
比較例1	0.32	0.0156	200	7.6	18.3	4.49×10^{16}
			300	2.3×10^2	8.4	3.12×10^{15}
比較例2	0.49	0	200	0.02	21.1	1.34×10^{19}
			300	0.45	17.7	7.86×10^{17}
比較例3	0.57	0	200	0.1	20.9	3.14×10^{18}
			300	7.5	14.4	5.80×10^{16}
比較例4	0.62	0	200	0.1	18.1	3.62×10^{18}
			300	1.7×10^2	14.7	2.54×10^{15}
比較例5	0.65	0.093	200	ND	ND	ND
			300	3.4×10^4	ND	ND
比較例6	0.9	0.011	200	8.4	17.8	4.18×10^{16}
			300	2.3×10^5	12.0	2.27×10^{12}

[0033] 表1に示すように、Mg含有量は、原子比0.0015～0.079であれば、200℃熱処理後におけるスパッタ膜のキャリア密度は、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 未満の範囲に入ることが判明した。そして、図2に示すように、 $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.66$ 、Mg含有量が原子比で0.015 ($\text{Mg}/(\text{Zn}+\text{Sn}+\text{Mg})$ ：実施例6)の場合（キャリア密度 $4.75 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、そのTF特性はon/off比が5桁となり良好なTF特性を示していることが判明した。このTF特性を7個の素子

で測定した結果、しきい値電圧 V_{th} (V) が 5.88 ± 1.94 V、電解効果移動度 μ (cm^2/Vs) が 5.84 ± 0.5 cm^2/Vs 、S 値 (V/d e c) が 1.07 ± 0.5 V/d e c であった。一方、図 3 に示すように、 $Zn/(Zn+Sn) = 0.62$ 、Mg ドーパント添加なしの場合 (キャリア密度 $3.62 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)、その T F T 特性は on/off 比が 2 桁となり、この組成の Z T O 膜ではチャネル層としての機能が果たせないことが確認された。また、Mg ドーパント添加なしの素子についても、T F T 特性を 7 個の素子で測定した結果、そのうち 5 個の素子については on/off せずに off しない素子となってしまう、残りの 2 個の素子では、しきい値電圧 V_{th} (V) が -12.9 ± 2.33 V、電解効果移動度 μ (cm^2/Vs) が 13.7 ± 3.54 cm^2/Vs 、S 値 (V/d e c) が 9.07 ± 2.45 V/d e c であった。尚、電解効果移動度 μ は、T F T 素子を形成して T F T 特性を測定した結果より得られる値であり、表 1 のキャリア移動度は、成膜した膜のホール効果測定より得られた値である。また、S 値とは、トランジスタの特性を示すサブスレッショルドスイング値 (subthreshold swing value) である。

- [0034] さらに、図 4 に示すように、 $Zn/(Zn+Sn) = 0.66$ 、Mg 含有量が原子比で 0.009 ($Mg/(Zn+Sn+Mg)$: 実施例 5) の場合 (キャリア密度 $5.90 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 、その T F T 特性は on/off 比が 5 桁となり良好な T F T 特性を示していることが確認された。この T F T 特性を 7 個の素子で測定した結果、しきい値電圧 V_{th} (V) が 0.43 ± 0.42 V、電解効果移動度 μ (cm^2/Vs) が 6.02 ± 0.63 cm^2/Vs 、S 値 (V/d e c) が 0.73 ± 0.3 V/d e c であった。また、実施例 8 も同様に T F T 特性を調べたところ、作製した 7 個のうち特性を示した 1 個の素子で測定した結果では、しきい値電圧 V_{th} (V) が 5.75 V、電解効果移動度 μ (cm^2/Vs) が 0.70 cm^2/Vs 、S 値 (V/d e c) が 0.85 V/d e c であった。この T F T 特性の結果について、実施例 5、実施例 6、実施 8 を比較すると、実施例 5 (Mg 含有量が原子

比で0.009 ($\text{Mg} / (\text{Zn} + \text{Sn} + \text{Mg})$) のTF Tが非常に良好なTF T特性であることが判明した。

[0035] 第二実施形態：この第二実施形態においては、ドーパントして、Ca、La、Yを用いた場合について説明する。

[0036] これらのドーパントを用いたターゲットについては、第一実施形態の場合と同様な方法により作製し、表2に示した組成の成膜を行った。表2には、Zn、Sn、ドーパント (Ca、La、Y) の測定値から、 $\text{Zn} / (\text{Zn} + \text{Sn})$ 及び、ドーパント / ($\text{Zn} + \text{Sn} + \text{ドーパント}$) の原子比の値を算出して記載している。また、成膜条件、比抵抗値、キャリア移動度、キャリア密度の測定については、第一実施形態と同様である。その結果を表2に示す。

[0037] [表2]

	ドーパント (X)	Zn /(Zn+Sn)	X /(Zn+Sn+X)	熱処理温度 (°C)	比抵抗値 (Ωcm)	キャリア移動度 (cm^2/Vs)	キャリア密度 (cm^{-3})
実施例11	Ca	0.5	0.041	200	6.0	14.6	6.46×10^{16}
				300	18.0	10.8	3.26×10^{16}
実施例12		0.66	0.003	200	9.8	12.5	5.10×10^{16}
				300	2.8×10^2	10.1	2.19×10^{15}
実施例13		0.66	0.009	200	10.8	16.3	3.55×10^{16}
				300	2.9×10^2	10.5	2.05×10^{15}
実施例14		0.67	0.0365	200	4.7	14.2	9.37×10^{16}
				300	3.5×10^2	8.2	2.22×10^{15}
実施例15	Y	0.66	0.0183	200	1.8	17.2	2.06×10^{17}
				300	5.5×10^2	6.7	1.78×10^{15}
実施例16	La	0.67	0.0129	200	17.0	16.6	2.27×10^{16}
				300	1.2×10^3	7.1	7.36×10^{14}

[0038] 表2に示すように、ドーパントとしてCa、La、Yを用いたZTO膜は、200°Cの熱処理であっても、比抵抗値は実用上問題なく、キャリア密度も 10^{15}cm^{-3} 以上 10^{18}cm^{-3} 未満の範囲に入るものであることが判明した。また、この組成によるTF T特性も、on/off比が5桁となる良好な結果が得られた。

[0039] また、図5に示すように、 $\text{Zn} / (\text{Zn} + \text{Sn}) = 0.66$ 、Ca含有量が原子比で0.003 ($\text{Ca} / (\text{Zn} + \text{Sn} + \text{Ca})$: 実施例12) の場合 (キャリア密度 $5.10 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 、そのTF T特性はon/off比

が5桁となり良好なT F T特性を示していることが判明した。このT F T特性を7個の素子のうちの4個で測定した結果、しきい値電圧 V_{th} (V) が 1.99 ± 0.83 V、電解効果移動度 μ (cm^2/Vs) が 5.20 ± 0.72 cm^2/Vs 、S値 (V/d e c) が 0.55 ± 0.08 V/d e cであった。

[0040] 第三実施形態：この第三実施形態においては、ドーパントとして、M gとZ rを用いた場合について説明する。

[0041] このM gとZ rをドーパントとして用いたターゲットについては、第一実施形態の場合と同様に、大気雰囲気中500℃で仮焼成を施したZ n O粉と、大気雰囲気中1050℃で仮焼成を施したS n O₂粉と、仮焼していないM g O粉及びZ r O₂粉を各々所定量秤量し、ボールミルにて混合した（混合条件は第一実施形態と同様）。そして、ふるい分け処理、ホットプレスにより焼結体を作製した（ふるい分け処理、ホットプレス条件は第一実施形態と同様）。そして、この焼結体をスパッタリングターゲットを用い、表3に示した組成の成膜を行った。表3には、Z n、S n、ドーパント (M g、Z r) の測定値から、 $Zn/(Zn+Sn)$ 及び、 $(Mg+Zr)/(Zn+Sn+Zr+Mg)$ の原子比の値を算出して記載している。また、成膜条件、比抵抗値、キャリア移動度、キャリア密度の測定については、第一実施形態と同様である。その結果を表3に示す。

[0042] [表3]

	ドーパント	Zn/ (Zn+Sn)	(Zr+Mg)/ (Zn+Sn+Zr+Mg)	熱処理温度 (°C)	比抵抗値 (Ωcm)	キャリア移動度 (cm^2/Vs)	キャリア密度 (cm^{-3})
実施例17	Zr Mg	0.67	0.0012849	200	1.8	21.8	1.60×10^{17}
				300	2.4×10^3	11.5	2.34×10^{14}

[0043] 表3に示すように、ドーパントとしてM g及びZ r (M gドーパントは原子比 ($Mg/(Zn+Sn+Zr+Mg)$)) で0.0000849、Z rドーパントは原子比 ($Zr/(Zn+Sn+Zr+Mg)$)) で0.0012、よってトータル含有量の原子比が0.0012849) を用いたZ T O膜は、200℃の熱処理であっても、比抵抗値は実用上問題なく、キャリア密度

も 1.0^{15} cm^{-3} 以上 1.0^{18} cm^{-3} 未満の範囲に入るものであることが判明した。また、この組成による TFT 特性も、 on/off 比が 5 桁以上となる良好な結果が得られた。

[0044] また、ターゲットの製造において、 ZrO_2 製ボールによる乾式ボールミルによって混合処理をすることで、酸化物型半導体材料の Zr 含有量の変化を調べた。具体的には、上記実施例 17 の場合と同様に、所定量の ZnO 粉、 SnO_2 粉、 MgO 粉を、 ZrO_2 製ボールによる乾式ボールミルにより混合処理を行い、焼結体を形成した（混合条件、ふるい分け処理、ホットプレス条件は同じ）。その結果、混合処理を 12 時間行ったところ、成膜した酸化物型半導体材料の Zr 含有量は、原子比で 0.000046 であり、20 時間の場合 0.000063 であることが判明した。そして、この ZrO_2 製ボールにより Zr を含有させた酸化物型半導体材料においても、その電子特性は実施例 17 と同様であることが確認された。

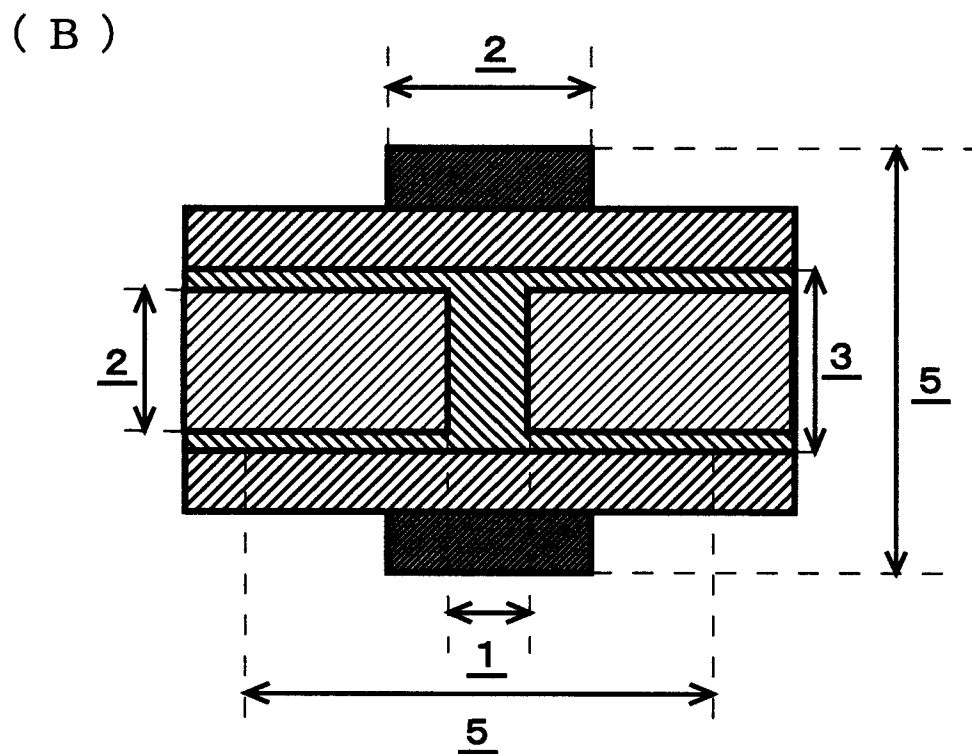
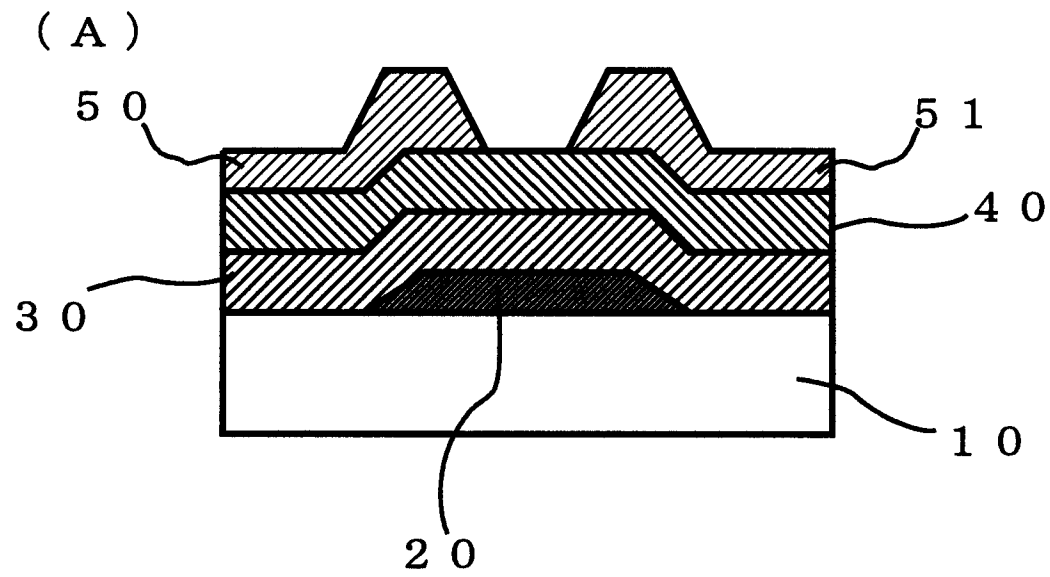
産業上の利用可能性

[0045] 本発明の酸化物型半導体材料は、立体表示型液晶ディスプレイのスイッチング素子のような、より高速な応答速度が要求される TFT の構成材料として極めて有効である。また、本発明の酸化物型半導体材料は、低温熱処理で利用可能なため、フレキシブル基板などを利用する有機 EL パネルや電子ペーパーに好適であり、資源的な問題や人体や環境への影響の観点からも産業上の利用価値が高い。

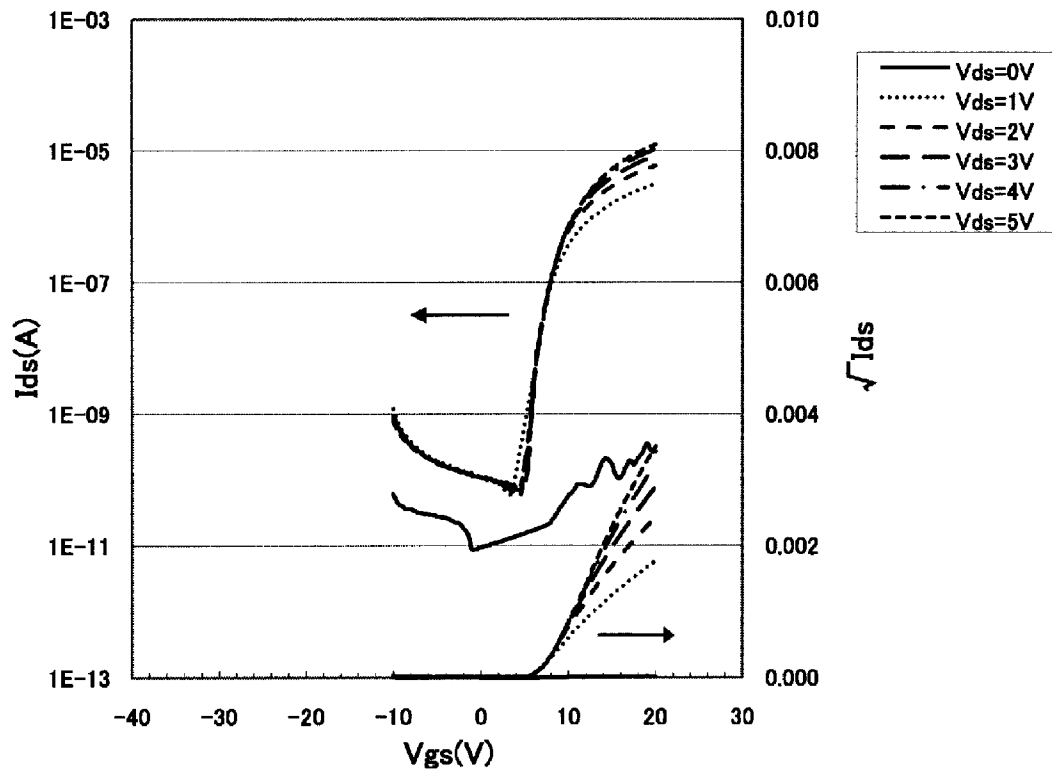
請求の範囲

- [請求項1] Zn酸化物とSn酸化物とを含む酸化物型半導体材料であって、
ドーパントとして、Mg、Ca、La、Yのいずれか一種以上を含有し、ドーパント含有量は、金属元素としてのZn、Sn、ドーパントの各原子数合計に対するドーパントの原子比が0.09以下であることを特徴とする酸化物型半導体材料。
- [請求項2] ZnとSnとは、Znの金属元素の原子数をA、Snの金属元素の原子数をBとした場合、 $A / (A + B) = 0.4 \sim 0.8$ となる割合で含有された請求項1に記載の酸化物型半導体材料。
- [請求項3] ドーパントとして、Zrをさらに含有する請求項1または請求項2に記載の酸化物型半導体材料。
- [請求項4] 請求項1～請求項3いずれかに記載の酸化物型半導体材料を用いて形成されたボトムゲート型あるいはトップゲート型の薄膜トランジスタ。
- [請求項5] 請求項1または請求項2に記載の酸化物型半導体材料により形成された薄膜を成膜するためのスパッタリングターゲットであって、
Zn酸化物とSn酸化物とからなり、ドーパントとしてのMg、Ca、La、Yのいずれか一種以上を含有し、
ドーパント含有量は、金属元素としてのZn、Sn、ドーパントの各原子数合計に対するドーパントの原子比が0.09以下であることを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [請求項6] ZnとSnとが、Znの金属元素の原子数をA、Snの金属元素の原子数をBとした場合、 $A / (A + B) = 0.4 \sim 0.8$ となる割合で含有した請求項5に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項7] ドーパントとしてのZrをさらに含有する請求項5または請求項6に記載のスパッタリングターゲット。

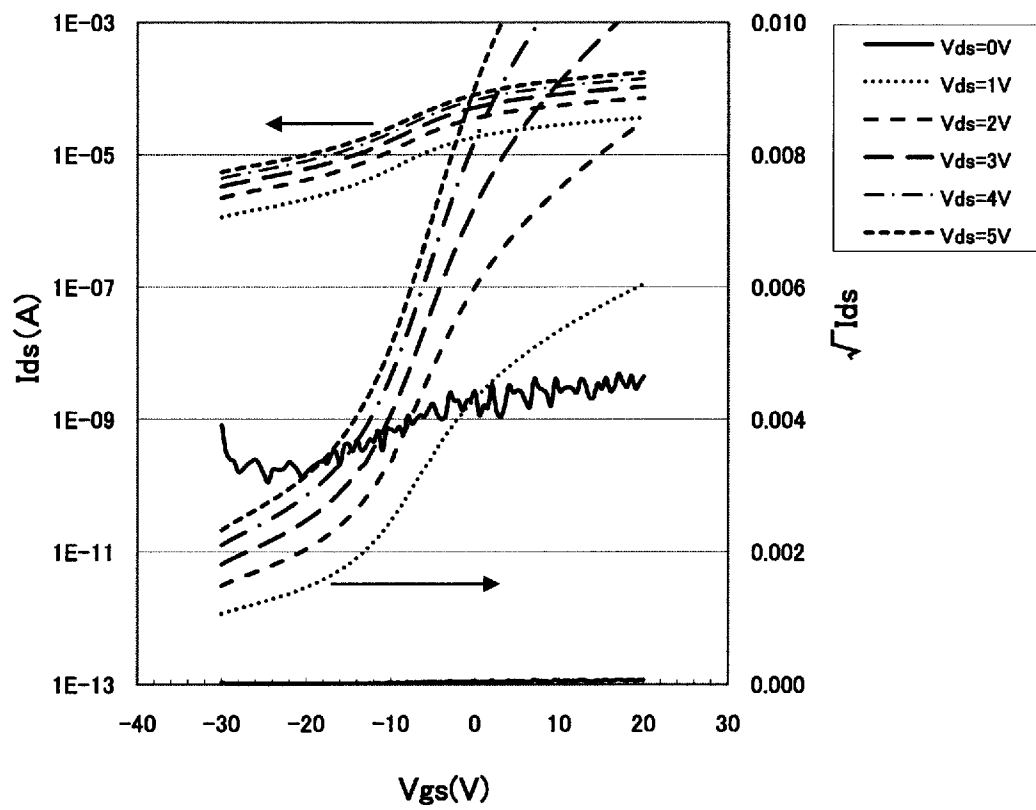
[図1]



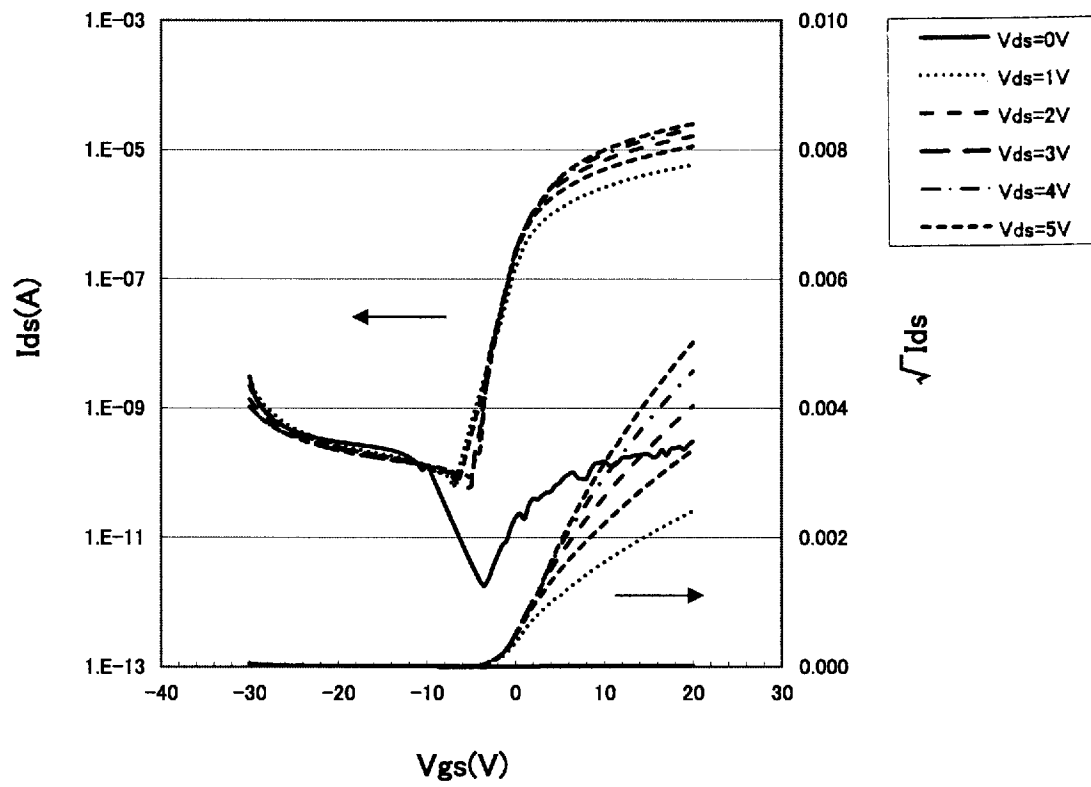
[図2]



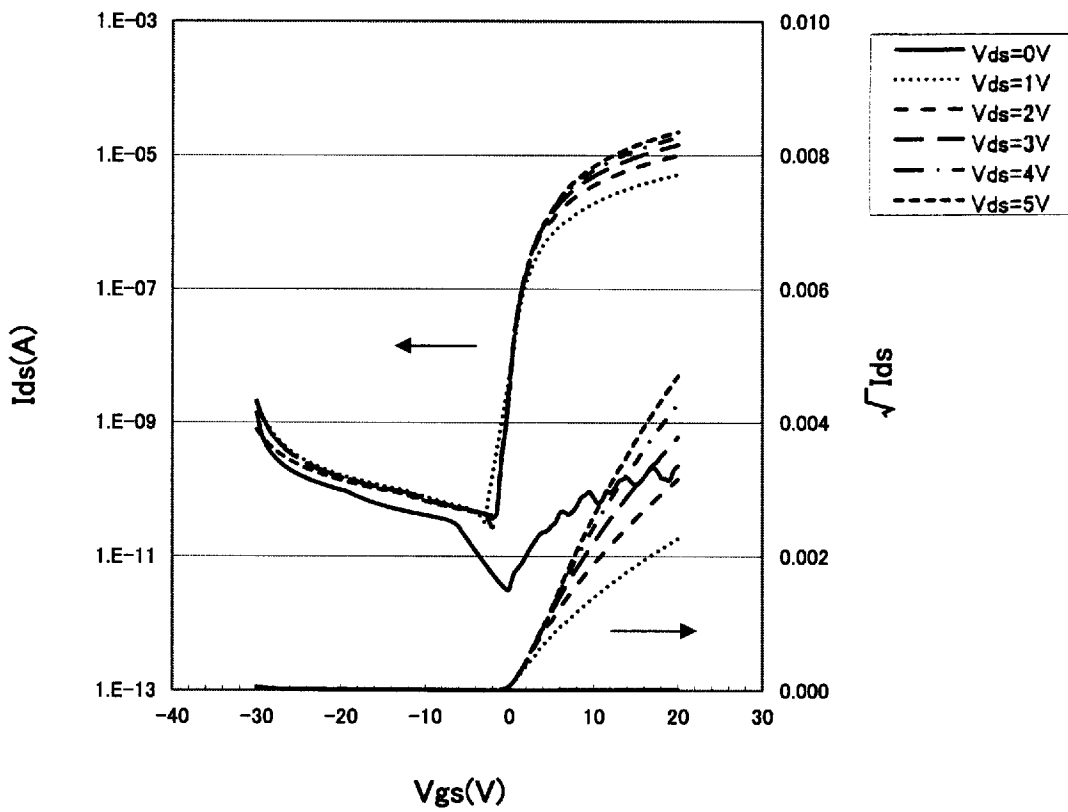
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L29/786(2006.01) i, H01L21/363(2006.01) i, C01G19/00(2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L29/786, H01L21/363, C01G19/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-087518 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), paragraph [0036]; fig. 1 & US 2010/0079169 A1 & EP 2172972 A2 & KR 10-2010-0037407 A & CN 101714870 A	1-7
Y	JP 2007-063649 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 15 March 2007 (15.03.2007), paragraph [0088]; fig. 1 & US 2010/0170696 A1 & WO 2007/026783 A1 & KR 10-2008-0038381 A & CN 101258263 A & KR 10-2011-0093952 A	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 May, 2012 (30.05.12)

Date of mailing of the international search report

12 June, 2012 (12.06.12)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059329

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-228516 A (TDK Corp.), 15 August 2000 (15.08.2000), paragraph [0023]; fig. 4 (Family: none)	2-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L29/786(2006.01)i, H01L21/363(2006.01)i, C01G19/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L29/786, H01L21/363, C01G19/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-087518 A（三星電子株式会社）2010.04.15, 段落【0036】, 第1図 & US 2010/0079169 A1 & EP 2172972 A2 & KR 10-2010-0037407 A & CN 101714870 A	1-7
Y	JP 2007-063649 A（出光興産株式会社）2007.03.15, 段落【0088】, 第1図 & US 2010/0170696 A1 & WO 2007/026783 A1 & KR 10-2008-0038381 A & CN 101258263 A & KR 10-2011-0093952 A	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 0 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

5 0

3 3 5 6

西出 隆二

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2000-228516 A (ティーディーケイ株式会社) 2000.08.15, 段落【0023】, 第4図 (ファミリーなし)	2-7