

(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  
2017年8月31日(31.08.2017)



(10) 国際公開番号  
**WO 2017/145695 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 29/786* (2006.01) *H01L 21/336* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/003851
- (22) 国際出願日: 2017年2月2日(02.02.2017)
- (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 2016-035806 2016年2月26日(26.02.2016) JP  
特願 2016-182146 2016年9月16日(16.09.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社神戸製鋼所(KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBELCO STEEL, LTD.))  
[JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番4号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 越智 元隆(OCHI Mototaka). 西山 功兵(NISHIYAMA Kohei). 後藤 裕史(GOTO Hiroshi). 釘宮 敏洋(KUGIMIYA Toshihiro).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

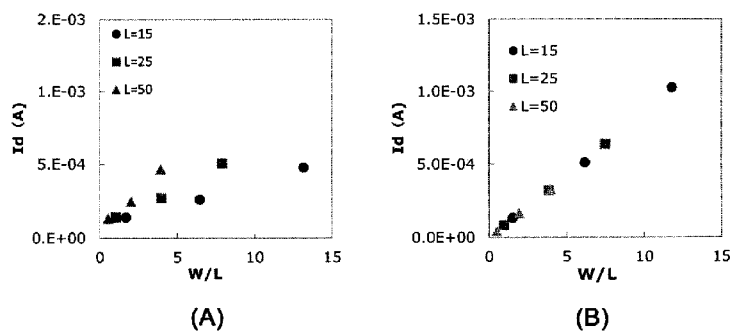
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: THIN FILM TRANSISTOR COMPRISING OXIDE SEMICONDUCTOR LAYER

(54) 発明の名称: 酸化物半導体層を含む薄膜トランジスタ

[図2]



(57) Abstract: A thin film transistor which comprises, on a substrate, at least a gate electrode, a gate insulating film, an oxide semiconductor layer, a source/drain electrode and at least one protective film, and wherein: the metal elements constituting the oxide semiconductor layer include In, Ga, Zn and Sn; and respective ratios of these metal elements relative to the sum of all these metal elements (In + Ga + Zn + Sn) in the oxide semiconductor layer are 20-45% by atom (In), 5-20% by atom (Ga), 30-60% by atom (Zn) and 9-25% by atom (Sn).

(57) 要約: 基板上に少なくともゲート電極、ゲート絶縁膜、酸化物半導体層、ソース・ドレイン電極、および少なくとも1層の保護膜を有する薄膜トランジスタであって、前記酸化物半導体層を構成する金属元素がIn、Ga、Zn、およびSnを含み、前記酸化物半導体層における全金属元素の合計(In + Ga + Zn + Sn)に対する各金属元素の割合が、In: 20~45原子%、Ga: 5~20原子%、Zn: 30~60原子%、およびSn: 9~25原子%である薄膜トランジスタ。

WO 2017/145695 A1

## 明 細 書

発明の名称： 酸化物半導体層を含む薄膜トランジスタ

### 技術分野

[0001] 本発明は、酸化物半導体層を含む薄膜トランジスタに関する。本発明に係る薄膜トランジスタは、例えば液晶ディスプレイや有機ELディスプレイなどの表示装置に好適に用いられる。

### 背景技術

[0002] アモルファス酸化物半導体は、汎用のアモルファスシリコンに比べて高いキャリア移動度を有する。またアモルファス酸化物半導体は、光学バンドギャップが大きく、低温で成膜できる。そのため、大型・高解像度・高速駆動が要求される次世代ディスプレイや、耐熱性の低い樹脂基板などへの適用が期待されている。

[0003] 種々の酸化物半導体の中でも、例えば特許文献1～3に開示されているように、インジウム、ガリウム、亜鉛、および酸素からなる $\text{In-Ga-Zn-O}$ （IGZO）アモルファス酸化物半導体が広く知られている。

[0004] しかしながら、上記IGZOアモルファス酸化物半導体を用いて薄膜トランジスタ（TFT：Thin Film Transistor）を作製したときの電界効果移動度は $10\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以下である。これに対し、より高い移動度をもつ材料が求められている。

[0005] 特許文献4では $\text{In}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Sn}$ を含む酸化物半導体（IGZO+ $\text{Sn}$ ）の薄膜トランジスタが開示されているが、移動度に関してはチャンネル長が $1000\text{ }\mu\text{m}$ 程度の大型の素子に関するものが記載されているのみで、その際の移動度が $20\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超えるとの記載があるものの、チャンネル長が $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 程度の素子では $20\text{ cm}^2/\text{Vs}$ には達していない。また、ストレス耐性やTFTサイズに対するドレイン電流に関する記述はない。

[0006] 特許文献5や特許文献6ではIGZO+ $\text{Sn}$ の薄膜トランジスタが開示されているが、移動度が $20\text{ cm}^2/\text{Vs}$ には達していない。また、特許文献7

では移動度  $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超える薄膜トランジスタに関する記述があるが、 $\text{IGZO}+\text{Sn}$  における具体的な技術はなされていない。また、チャネルサイズに対するオン電流依存性や高移動度と光ストレス耐性との両立に関する記述もなされていない。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0007] 特許文献1：日本国特開2010-219538号公報  
特許文献2：日本国特開2011-174134号公報  
特許文献3：日本国特開2013-249537号公報  
特許文献4：日本国特開2010-118407号公報  
特許文献5：日本国特開2011-108873号公報  
特許文献6：日本国特開2012-114367号公報  
特許文献7：日本国特開2014-229666号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、 $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上の高い移動度を有する薄膜トランジスタを提供することを目的とする。また、高移動度の薄膜トランジスタであることに加えて、薄膜トランジスタのチャネルサイズ（チャネル幅 $W$ ／チャネル長 $L$ ）に対して、ドレイン電流の値が比例関係にあり、光ストレス耐性を有する酸化物半導体層を含む薄膜トランジスタ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

- [0009] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、薄膜トランジスタにおける酸化物半導体層において特定の組成を採用することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0010] すなわち、本発明は、以下のとおりである。

[1] 基板上に少なくともゲート電極、ゲート絶縁膜、酸化物半導体層、ソ

ース・ドレイン電極、および少なくとも1層の保護膜を有する薄膜トランジスタであって、前記酸化物半導体層を構成する金属元素がIn、Ga、Zn、およびSnを含み、前記酸化物半導体層における全金属元素の合計(In + Ga + Zn + Sn)に対する各金属元素の割合が、

In : 20 ~ 45 原子%、

Ga : 5 ~ 20 原子%、

Zn : 30 ~ 60 原子%、および

Sn : 9 ~ 25 原子%

である薄膜トランジスタ。

[0011] [2] 前記酸化物半導体層において、全金属元素に占めるSnに対するZnの割合( $Zn/Sn$ )が2.4倍より大きく、かつ、Gaに対するInの割合( $In/Ga$ )が2.0倍より大きい、前記[1]に記載の薄膜トランジスタ。

[0012] [3] 前記保護膜を形成した直後の酸化物半導体層のシート抵抗 $R_{sh}$ と、その後ポストアニール処理を行った後の酸化物半導体層のシート抵抗 $R_{sh}'$ との比( $R_{sh}'/R_{sh}$ )が1.0超である、前記[1]又は[2]に記載の薄膜トランジスタ。

[0013] [4] 前記保護膜を形成する前のシート抵抗が $1.0 \times 10^5 \Omega/\square$ 以下である、前記[1] ~ [3]のいずれか1に記載の薄膜トランジスタ。

[0014] [5] 前記保護膜を形成した直後の酸化物半導体層のキャリア密度Dと、ポストアニール処理を行った後の酸化物半導体層のキャリア密度D'との比( $D'/D$ )が1.5以下である(のぞましくは1.0以下)である、前記[1] ~ [4]のいずれか1に記載の薄膜トランジスタ。

[0015] [6] 前記酸化物半導体層は少なくとも一部の金属原子に酸素が結合している半導体薄膜である、前記[1] ~ [5]のいずれか1に記載の薄膜トランジスタ。

[0016] [7] ポストアニール後において、保護膜であるシリコン酸化膜のOH基が酸化物半導体の表面に拡散して増加する、前記[1] ~ [6]のいずれか1

に記載の薄膜トランジスタ。

[0017] [8] 前記酸化物半導体層がアモルファス構造、又は、少なくとも一部が結晶化されたアモルファス構造である、前記 [1] ～ [7] のいずれか 1 に記載の薄膜トランジスタ。

[0018] [9] 前記酸化物半導体層の直上にさらにエッチストッパー層を有するエッチストップ型である、前記 [1] ～ [8] のいずれか 1 に記載の薄膜トランジスタ。

[0019] [10] 前記酸化物半導体層の直上にエッチストッパー層を有さないバックチャネルエッチ型である、前記 [1] ～ [8] のいずれか 1 に記載の薄膜トランジスタ。

### 発明の効果

[0020] 本発明によれば、 $20\text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上の高い移動度を有し、そのドレイン電流が TFT のチャネルサイズ（チャネル幅  $W$  / チャネル長  $L$ ）に正比例の関係で制御され、光ストレス耐性を有する薄膜トランジスタを提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0021] [図1]図 1 (A) は、本発明に係る薄膜トランジスタの概略上面図であり、図 1 (B) は、本発明に係る薄膜トランジスタの概略断面図である。

[図2]図 2 (A) 及び図 2 (B) は、ドレイン電流 ( $V_g = 30\text{ V}$ ) の薄膜トランジスタのチャネルサイズ（チャネル幅  $W$  / チャネル長  $L$ ）に対する依存性を示すグラフであり、図 2 (A) は  $R_{sh}' / R_{sh} \leq 1.0$  の場合、図 2 (B) は  $R_{sh}' / R_{sh} = 10.71$  の場合である。

[図3]図 3 は、薄膜トランジスタ製造途中の各工程における酸化物半導体のシート抵抗の推移と酸化物半導体の組成との関係性を示すグラフである。

[図4]図 4 は、実施例における薄膜トランジスタの深さ方向の OH プロファイルである。

[図5]図 5 は、実施例における薄膜トランジスタの深さ方向の O プロファイルである。

## 発明を実施するための形態

- [0022] 本発明に係る薄膜トランジスタは、基板上に少なくともゲート電極、ゲート絶縁膜、酸化物半導体層、ソース・ドレイン電極、および少なくとも１層の保護膜を有し、酸化物半導体層を構成する金属元素が  $\text{In}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Zn}$ 、および  $\text{Sn}$  を含む  $\text{In-Ga-Zn-Sn}$  酸化物である。
- [0023] 酸化物半導体層における全金属元素の合計 ( $\text{In} + \text{Ga} + \text{Zn} + \text{Sn}$ ) に対する各金属元素の割合（原子数比）を適切に制御することで、例えば、高移動度を有する薄膜トランジスタの場合、酸化物半導体薄膜の膜厚  $300\text{ nm}$  としてキャリア密度を測定した場合、ポストアニール前で  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} / \text{Vs}$  以上であり、 $300^\circ\text{C}$  ポストアニール後のキャリア密度は増加しなくなる場合がある。このような場合に、高移動度を確保しつつ、ドレイン電流のトランジスタサイズ依存性が確保される。
- [0024] また、ポストアニールによって、酸化物半導体薄膜の  $\text{OH}$  基が増加する場合が、高移動度を確保しつつ、光ストレス耐性の向上が得られる。酸化物半導体薄膜の  $\text{OH}$  基の増加によって、効果的にチャネル層の酸素関連欠陥や不安定な水素関連欠陥が抑制され、安定なメタルー酸素の結合を形成することができる。とくに後述する  $\text{SIMS}$  分析の結果から示されるように、バックチャネル側でこのような効果が促進されるため、薄膜のキャリア濃度の上昇を抑えながら、高移動度と光ストレスのようなストレス耐性との両立を満たすことができる。
- [0025] 酸化物半導体層において、全金属元素の合計 ( $\text{In} + \text{Ga} + \text{Zn} + \text{Sn}$ ) に対する各金属元素の割合は下記のとおりである。
- $\text{In}$  :  $20 \sim 45$  原子%、  
 $\text{Ga}$  :  $5 \sim 20$  原子%、  
 $\text{Zn}$  :  $30 \sim 60$  原子%、および  
 $\text{Sn}$  :  $9 \sim 25$  原子%
- [0026] 中でも、 $\text{In}$  は  $25$  原子%以上が好ましく、 $35$  原子%以下が好ましい。  
 $\text{Ga}$  は  $10$  原子%以上が好ましく、 $15$  原子%以下が好ましい。 $\text{Ga}$  量が  $5$

原子%以下になるとストレス耐性が劣化するため、Gaは5原子%以上とする。Znは40原子%以上が好ましく、50原子%以下が好ましい。Snは11原子%以上が好ましく、18原子%以下が好ましい。

[0027] また、全金属元素に占めるSnに対するZnの割合が2.4倍より大きく、かつ、Gaに対するInの割合が2.0倍より大きいことが好ましい。

[0028] ( $\text{In}/\text{Ga}$ )が2.0超とは、薄膜トランジスタが高移動度を得るためにはGa量に対して一定のIn量が必要であることを示している。また、( $\text{Zn}/\text{Sn}$ )が2.4超とは、ドレイン電流のチャネルサイズ(チャネル幅 $W$ /チャネル長 $L$ )依存性を確保するうえで、Sn量に対して一定のZn量が必要であることを示している。Snに対するZn割合が低い場合、結晶性のSn酸化物を容易に形成する等、導電性の高い状態を形成しやすく、上述したような電流経路の変更もしくは実効的なチャネルサイズの変動を促進してしまう。そのため、( $\text{Zn}/\text{Sn}$ ) $>2.4$ とする。

[0029] ( $\text{Zn}/\text{Sn}$ )の値は3.0以上がより好ましく、また、5.0以下が好ましい。

( $\text{In}/\text{Ga}$ )の値は2.0以上がより好ましく、また、5.0以下が好ましい。

[0030] また、酸化物半導体層はアモルファス構造、又は、少なくとも一部が結晶化されたアモルファス構造であることが好ましい。すなわち、酸化物半導体層を形成する酸化物が、アモルファス、又は、少なくとも一部が結晶化されたアモルファスであることが好ましい。酸化物の上記構造は、酸化物半導体層形成の際に、ガス圧1~5mTorrの範囲に制御すると共に、保護膜を形成の後、200℃以上の温度で熱処理することにより得ることができる。

[0031] また、保護膜を形成する前、すなわち、酸化物半導体層をスパッタ製膜し、さらに熱処理を加えた後の酸化物半導体層のシート抵抗は $1.0 \times 10^5 \Omega/\square$ 以下が好ましく、 $5.0 \times 10^4 \Omega/\square$ 以下がより好ましい。このようなシート抵抗を有する酸化物半導体薄膜が薄膜トランジスタの移動度を高くするには好ましい。

[0032] なお、一般的な I G Z O 酸化物半導体層のシート抵抗は  $1.0 \times 10^5 \Omega / \square$  超の値を示すことが多い。このようなシート抵抗を有する酸化物半導体層を有する薄膜トランジスタの場合は特に顕著だが、その製造工程において、保護膜を形成した後の酸化物半導体膜のシート抵抗は増加する傾向にある。これは、酸化物半導体は一般的にバンドギャップを有しているが、保護膜を形成することによって、バンドベンディングが生じるためである。

[0033] 酸化物半導体層を形成し、さらに保護膜を形成した直後の酸化物半導体層のシート抵抗  $R_{sh}$  は、保護膜形成後にポストアニール処理を行った後の酸化物半導体層のシート抵抗  $R_{sh}'$  よりも低いことが好ましい。すなわち、 $(R_{sh}' / R_{sh})$  の値が  $1.0$  超であることが好ましく、 $3.0$  以上がより好ましい。また、保護膜形成後のポストアニールにおいて、温度の異なる 2 条件下で熱処理した際の、酸化物半導体層のシート抵抗を比較すると、その変動は大きい方が好ましい。例えば、ポストアニール温度  $290^\circ\text{C}$  とポストアニール温度  $250^\circ\text{C}$  とにおけるそれぞれの酸化物半導体層のシート抵抗の比較において、 $(290^\circ\text{C}$  のポストアニール後の酸化物半導体層のシート抵抗)  $/$   $(250^\circ\text{C}$  のポストアニール後の酸化物半導体層のシート抵抗) は  $0.6$  未満又は  $1.6$  超が好ましい。

[0034] ポストアニール処理によって酸化物半導体層のシート抵抗が高くなる ( $R_{sh}' / R_{sh} > 1.0$ ) ことは、2 水準の温度のポストアニール温度での抵抗値差が大きい場合に相当する。 $R_{sh}' / R_{sh} \leq 1.0$ 、すなわち、 $0.6 \leq (290^\circ\text{C}$  のポストアニール後の酸化物半導体層のシート抵抗)  $/$   $(250^\circ\text{C}$  のポストアニール後の酸化物半導体層のシート抵抗)  $\leq 1.6$  の場合、チャネル全般ではなく、チャネルの一部分で電流パスとなりうる抵抗値が低い領域が形成されることを示しており、このような領域が存在することは、トランジスタの電流経路が変化する、もしくは、トランジスタの実効的なチャネルサイズが変化したことを示す。このような領域が形成される場合は、図 2 (A) のように、ドレイン電流  $I_d$  (この場合は  $V_g = 30\text{V}$  のドレイン電流) がトランジスタの  $W/L$  に対して線形性が確保されない、す

なわち、ドレイン電流がTFTのチャネルサイズ（チャネル幅 $W$ ／チャネル長 $L$ ）に正比例の関係で制御されないことになる。これは、例えばポストアニールによって、保護層を構成する水素を多く含有するSiNx層などから水素が多く注入され、ドナーとして働くことによってキャリアを増加させるなどの電氣的な影響を及ぼすことを意味する。上記を満たす場合（例えば、図2（B）のような場合）は電氣的な影響を及ぼさない（及ぼし難い）ために、ドレイン電流 $I_d$ がトランジスタの $W/L$ に対して線形性が確保されることになる。

[0035] 一方、例えば後述する実施例におけるNo. 5の薄膜トランジスタのように $R_{sh}' / R_{sh} = 10.71$ の場合のドレイン電流 $I_d$ （ $V_g = 30V$ ）と薄膜トランジスタとのチャネルサイズ（チャネル幅 $W$ ／チャネル長 $L$ ）に対する依存性の線形性は確保されるようになる。

[0036] 以上より、酸化物半導体層を構成する金属元素の組成が、上述した範囲内であり、また、酸化物半導体層のシート抵抗が上述の関係を満たした場合に、ドレイン電流とチャネルサイズ（チャネル幅 $W$ ／チャネル長 $L$ ）とが線形性を確保するとともに、TFTの飽和移動度が $20\text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上を満たし、好ましい。また、本発明に係る薄膜トランジスタは、後述する光ストレス耐性評価において、1V前後の非常に低い値を示す。

[0037] なお、上述したように、酸化物半導体薄膜のOH基の増加によって、効果的にチャネル層の酸素関連欠陥や不安定な水素関連欠陥が抑制され、安定なメタルー酸素の結合を形成することができ、ポストアニールによって、酸化物半導体薄膜のOH基が増加する場合は、高移動度を確保しつつ、光ストレス耐性の向上が得られる。したがって、ポストアニール前の酸素関連欠陥等の有無に依存し、前記保護膜を形成した直後の酸化物半導体層のキャリア密度 $D$ と、ポストアニール処理を行った後の酸化物半導体層のキャリア密度 $D'$ との比（ $D' / D$ ）が1.5以下であることが好ましく、1.0以下であることがより好ましい。一例として、酸化物半導体薄膜のキャリア濃度はポストアニール後で $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 未満であることが好ましく、高移動度を

発現するうえでは $5 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以上であることが好ましい。

[0038] 本発明の薄膜トランジスタは、酸化物半導体層の直上に、エッチストップパー層を有するエッチストップ型と、エッチストップパー層を有さないバックチャネルエッチ型のどちらの形態でもよいが、エッチストップパー層を有するエッチストップ型が酸化物半導体層のバックチャネルのダメージが少ないため半導体膜のシート抵抗の制御性の点からより好ましい。

[0039] また、本発明における保護膜は、少なくとも1層で構成され、好ましくは2層以上である。2層以上で構成することにより、酸化物半導体層のシート抵抗の制御性がよくなることから好ましい。これは、たとえば保護膜がシリコン窒化膜 ( $\text{SiN}_x$ ) のみからなる単層の場合、 $\text{SiN}_x$  膜には水素含有量が非常に多く、容易に半導体層に拡散してドナーとして働くため、シート抵抗を大きく下げる方向に変動させるためである。保護膜としては、シリコン酸化膜 ( $\text{SiO}_x$  膜)、 $\text{SiN}_x$  膜、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{Y}_2\text{O}_3$  等の酸化物、これらの積層膜等が挙げられるが、保護膜が2層以上である場合には、1層目と2層目以降とは異なる成分の膜であることが好ましい。これらはCVD (Chemical Vapor Deposition) 法等の従来公知の方法で形成することができる。中でも、 $\text{SiN}_x$  膜を含むことが、酸化物半導体層のシート抵抗を一定範囲内で制御しやすくなることから好ましい。

[0040] 保護膜は厚さが $100 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $250 \sim 300 \mu\text{m}$ がより好ましい。保護膜が2層以上の積層膜である場合には、合計の膜厚が上記範囲であることが好ましい。CVD法により保護膜を形成する場合、成膜時間を調整することにより、膜厚を変えることができる。保護膜の厚さは光学測定もしくは段差測定、SEM観察により測定することができる。

[0041] その他、本発明における基板、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース・ドレイン電極は通常使用されるものを使用することができる。例えば、基板としては透明基板や、Si基板、ステンレス等の薄い金属板、PETフィルム等の樹脂基板等が挙げられる。基板の厚みは $0.3 \text{ mm} \sim 1.0 \text{ mm}$ が加工性

の点から好ましい。ゲート電極及びソース・ドレイン電極としてはA l 合金や、A l 合金上にM oやC u、T i等の薄膜や合金膜が形成されたもの等を用いることができる。厚みも特に限定されないが、ゲート電極は厚さが1 0 0 ~ 5 0 0  $\mu$  mであることが電気抵抗の点から好ましく、ソース・ドレイン電極は厚さが1 0 0 ~ 4 0 0  $\mu$  mであることが電気抵抗の点から好ましい。これら電極の製造方法も従来公知の方法を採用できる。

[0042] ゲート絶縁膜は単層であっても2層以上であってもよく、従来一般に用いられるものを用いることができる。例えばS i O<sub>x</sub>膜、S i N<sub>x</sub>膜、A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物、これらの積層膜等が挙げられるが、2層以上の場合には、1層目と2層目以降とは異なる成分の膜であることが好ましい。ゲート絶縁膜は通常用いられる方法により形成することができるが、例えばC V D法等が挙げられる。ゲート絶縁膜は厚さが5 0 ~ 3 0 0  $\mu$  mであることが薄膜トランジスタの静電容量の点から好ましい。ゲート絶縁膜が2層以上の積層膜である場合には、合計の膜厚が上記範囲であることが好ましい。

[0043] <薄膜トランジスタの製造方法>

本発明に係る薄膜トランジスタは、エッチストップ型やバックチャネルエッチ型に限らず、従来と同様の方法及び条件にて製造することができる。T F Tの製造方法の一例を以下に記載するが、これらに限定されない。基板上にスパッタリング法等によりゲート電極を形成し、パターニングを行った後、C V D法等によりゲート絶縁膜を成膜する。パターニングは通常の方法で行うことができる。また、ゲート絶縁膜の成膜において加熱される。次いで、スパッタリング法等により酸化物半導体層を成膜し、パターニングを行う。その後、プレアニール処理を行い、必要に応じてエッチストップ層の成膜とパターニングを行う。

[0044] 続いてスパッタリング法等によりソース・ドレイン電極を形成してパターニングを行った後、保護膜を成膜する。該保護膜の成膜においても加熱がなされる。バックチャネルエッチ型の場合には、回復アニールを行った後、再度保護膜の成膜を行う。その後コンタクトホールのエッチングを行い、ポス

トアニール処理（熱処理）をすることでTFTを得ることができる。

## 実施例

### [0045] （実施例1）

#### [薄膜トランジスタの製造]

図1を参照して薄膜トランジスタの製造方法を以下に示す。ガラス製の基板1（イーグル社製 商品名Eagle 2000、直径4インチ、厚さ0.7mm）上に、ゲート電極2としてMo膜を250nm成膜し、その上にゲート絶縁膜3として、プラズマCVD法により、厚さ250nmの酸化シリコン（SiO<sub>x</sub>）膜を以下の条件で成膜した。

[0046] キャリアガス：SiH<sub>4</sub>とN<sub>2</sub>Oとの混合ガス

成膜パワー密度：0.96W/cm<sup>2</sup>

成膜温度：320℃

成膜時のガス圧：133Pa

[0047] 次に表1又は表2に記載のIn-Ga-Zn-Sn-O膜である酸化物半導体層4を下記条件で40nmの膜厚で成膜した。比較としてIn-Ga-Zn-O膜、In-Ga-Sn-O膜、In-Zn-Sn-O膜も40nmの膜厚で成膜した。なお、表3に酸化物半導体層における各金属元素の割合を示す。

### [0048] （酸化物半導体層形成）

成膜法：DCスパッタリング法

装置：株式会社アルバック製 CS200

成膜温度：室温

ガス圧：1mTorr

キャリアガス：Ar

酸素分圧：100×O<sub>2</sub> / (Ar + O<sub>2</sub>) = 4体積%

成膜パワー密度：2.55W/cm<sup>2</sup>

[0049] なお、酸化物半導体層4の金属元素の各含有量の分析は、ガラス基板上に膜厚40nmの各酸化物半導体層を上記と同様にしてスパッタリング法で形

成した試料を別途用意して行った。該分析は、株式会社リガク製C I R O S  
M a r k I Iを用い、I C P ( I n d u c t i v e l y C o u p l e d P  
l a s m a ) 発光分光法により行った。

[0050] 上記のようにして酸化物半導体層4を成膜した後、フォトリソグラフィおよびウェットエッチングによりパターニングを行った。ウェットエッチャントとして、関東化学株式会社製「ITO-07N」を使用した。本実施例では、実験を行ったすべての酸化物半導体層について、ウェットエッチングによる残渣はなく、適切にエッチングできたことを確認した。酸化物半導体層をパターニングした後、膜質を向上させるためにプレアニールを行った。プレアニールは、大気雰囲気にて350℃で1時間行った。

[0051] 酸化物半導体薄膜トランジスタを保護するためのエッチストップ層9としてシリコン酸化膜（膜厚100nm）を酸化物半導体層4の上に成膜した。次に、ソース・ドレイン電極5（模擬）を形成するために、膜厚200nmの純Mo膜をフォトリソプロセスにて成膜とパターニングとを行った。このようにしてソース・ドレイン電極5を形成した。

[0052] （ソース・ドレイン電極形成）

上記純Mo膜の成膜条件を下記に示す。

投入パワー：DC300W（成膜パワー密度：3.8W/cm<sup>2</sup>）

キャリアガス：Ar

ガス圧：2mTorr

基板温度：室温

[0053] さらに保護膜6として、膜厚100nmのSiO<sub>x</sub>膜と膜厚150nmのSiN<sub>x</sub>膜とを積層させた合計膜厚が250nmの積層膜をプラズマCVD法で形成した。上記SiO<sub>x</sub>膜の形成にはSiH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>Oの混合ガスを用い、上記SiN<sub>x</sub>膜の形成にはSiH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>の混合ガスを用いた。いずれの場合も成膜条件は下記のとおりである。

[0054] （保護膜形成）

成膜パワー密度：0.32W/cm<sup>2</sup>

成膜温度：150℃

成膜時のガス圧：133Pa

[0055] 次にフォトリソグラフィ、およびドライエッチングにより、保護膜6にトランジスタ特性評価用プロービングのためのコンタクトホールを形成した。その後、ポストアニールとして、窒素雰囲気中で250℃、30分および290℃、30分の熱処理を行うことで、No. 1～No. 20の薄膜トランジスタをそれぞれ得た。

[0056] (TLM評価)

酸化物半導体層についてTLM (Transfer Length Method) 測定を行い、シート抵抗 $R_{sh}$ を求めた。TLM測定においてはTFTにおけるSi基板の裏面処理として、基板表面のパターン形成側をレジストで覆った後、バッファードフッ酸を用いて、室温で約4分間の浸漬、水洗10分を行い、撥水を確認した後で、乾燥処理を行った。酸化物半導体層における電極間距離を変えて複数の電極間における電流－電圧特性を測定し、各電極間の電気抵抗値を求めた。ここでは、合計5点の電極間の電気抵抗値を求めた。

[0057] こうして得られた各電極間の電気抵抗値を縦軸とし、電極間距離( $L$ 、 $\mu m$ )を横軸としてプロットして得られたグラフの $y$ 切片の値は、コンタクト抵抗 $R_{ct}$ の2倍の値( $2 \times R_{ct}$ )に、 $x$ 切片の値は、実効的なコンタクト長( $L_T$  : transfer length、トランスファー長)に、それぞれ相当する。以上から、コンタクト抵抗率 $\rho_c$ は下式にて表される。なお、 $Z$ は電極幅である。

$$\rho_c = R_{ct} \times L_T \times Z$$

[0058] また、シート抵抗 $R_{sh}$  ( $\Omega/\square$ )は、各電極間の電気抵抗値( $\Omega$ )に電極幅 $Z$ を掛け、さらに電極間距離 $L$ で除した値である。

[0059] 結果を表1の「TLM測定」に示す。表1中、「PV前  $R_{sh}$  ( $\Omega/\square$ )」は保護膜形成前のシート抵抗を、「PA250℃後  $R_{sh}/PV$ 後」は250℃でのポストアニール後のシート抵抗を保護膜形成後のシート抵抗で除

した比を、「PA290℃後  $R_{sh}/PV$ 後」は290℃でのポストアニール後のシート抵抗を保護膜形成後のシート抵抗で除した比を、「PA290℃後  $R_{sh}/PA250℃$ 」は290℃でのポストアニール後のシート抵抗を250℃でのポストアニール後のシート抵抗で除した比を、それぞれ表す。「PV前  $R_{sh}(\Omega/\square)$ 」は $1.0 \times 10^5 \Omega/\square$ 以下が好ましい。また、「PA250℃後  $R_{sh}/PV$ 後」、「PA290℃後  $R_{sh}/PV$ 後」の値がそれぞれ1.0超であることが好ましい。「PA290℃後  $R_{sh}/PA250℃$ 」は0.6未満又は1.6超が好ましい。

[0060] (プレアニール後のキャリア密度)

それぞれの組成を有する酸化物半導体を酸素分圧4%、200W、1mTorrで作製した後に、プレアニール熱処理を350℃で1時間、大気下で行った。その後、マスキングスパッタによって酸化物半導体上に電極を形成し、ホール効果素子を作製後、ホール効果測定からキャリア移動度を算出した。

[0061] なお、上記キャリア移動度を算出するためのキャリア密度の測定は、例えば下記の方法で測定することができる。

[0062] <キャリア密度の測定>

Hall測定装置（東洋テクニカ社製「Resitest 8310」）を用いてvan der Pauw法により測定する。Hall測定に使用した試料は、ガラス基板上に素子として5mm角サイズの正形状の酸化物半導体薄膜（膜厚200nm）をスパッタ法にて形成したあと、スパッタ法を用いてMo電極を酸化物半導体薄膜の正形状パターンの4隅に形成する。4つの電極にそれぞれ電極線を導電性ペーストを用いて取り付け、比抵抗およびホール係数の測定結果からキャリア密度を算出した。測定は、印加磁界を0.5T、測定温度を室温として行った。

[0063] 高移動度を発現するうえではキャリア密度は $5 \times 10^{16}/cm^3$ 以上であることが好ましい。

[0064]

[表1]

| No. | 組成   |      |      |      | ホール効果測定 |                                |                                        | TLM測定                           |                         |                         |                             | 可否 |
|-----|------|------|------|------|---------|--------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|----|
|     | In   | Ga   | Zn   | Sn   | -       | プリアニール後                        |                                        | PV前 Rsh<br>( $\Omega/\square$ ) | PA250℃後 Rsh<br>/PV後 Rsh | PA290℃後 Rsh<br>/PV後 Rsh | PA290℃後 Rsh<br>/PA250℃後 Rsh |    |
|     |      |      |      |      |         | キャリア密度<br>( $\text{cm}^{-3}$ ) | キャリア移動度<br>( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) |                                 |                         |                         |                             |    |
| 1   | 33.3 | 33.3 | 33.3 | -    | IGZO    | $1.40 \times 10^{15}$          | 10.5                                   | $3.2 \times 10^5$               | -                       | -                       | 0                           | ×  |
| 2   | 17   | 17   | 45   | 21   | IGZTO   | $1.40 \times 10^{15}$          | 11.5                                   | $1.4 \times 10^5$               | 1.9                     | 0.1                     | 0.11                        | ×  |
| 3   | 20   | -    | 56.6 | 23.4 | IZTO    | $8.90 \times 10^{16}$          | 16.1                                   | $4.7 \times 10^3$               | 3.6                     | 0.4                     | 0.08                        | ×  |
| 4   | 32.3 | 15.9 | 26   | 25.8 | IGZTO   | $4.30 \times 10^{17}$          | 15.8                                   | $1.3 \times 10^4$               | 0.4                     | 0.3                     | 0.6                         | ×  |
| 5   | 26.6 | 10.8 | 51.2 | 11.7 | IGZTO   | $1.70 \times 10^{17}$          | 15.1                                   | $2.7 \times 10^4$               | 35.2                    | 10.7                    | 0.16                        | ○  |
| 6   | 42.7 | 26.7 | -    | 30.6 | IGTO    | $3.20 \times 10^{19}$          | 6.5                                    | $3.1 \times 10^3$               | 0.2                     | 0.1                     | 1.01                        | ×  |
| 7   | 23.6 | 7.45 | 52.1 | 16.8 | IGZTO   | $1.10 \times 10^{17}$          | 14.9                                   | $2.1 \times 10^4$               | 20.7                    | 5.8                     | 0.32                        | ○  |
| 8   | 38.3 | 12.2 | 40.2 | 9.31 | IGZTO   | $2.80 \times 10^{17}$          | 15.3                                   | $3.5 \times 10^4$               | 15.2                    | 3.9                     | 0.22                        | ○  |
| 9   | 31.5 | 11.8 | 39.8 | 16.8 | IGZTO   | $6.80 \times 10^{17}$          | 14.8                                   | $4.0 \times 10^3$               | 0.6                     | 0.46                    | 0.77                        | ○  |
| 10  | 22.7 | 5.8  | 53   | 18.5 | IGZTO   | $9.50 \times 10^{16}$          | 14.8                                   | $1.7 \times 10^4$               | 19.5                    | 3                       | 0.4                         | ○  |
| 14  | 37.7 | 18.3 | 29.2 | 14.8 | IGZTO   | $4.04 \times 10^{16}$          | 13.5                                   | $3.3 \times 10^4$               | 15.4                    | 6.6                     | 0.37                        | ×  |
| 15  | 42.9 | 13.2 | 32.2 | 11.7 | IGZTO   | $2.65 \times 10^{17}$          | 17.3                                   | $1.1 \times 10^4$               | 6.2                     | 3.9                     | 0.37                        | ○  |

[0065] (静特性 (電界効果移動度 (移動度)、 $V_{th}$ 、 $S$  値) の評価)

表 2 に示す組成を有する酸化物半導体層を有する TFT を用いてドレイン電流 ( $I_d$ ) - ゲート電圧 ( $V_g$ ) 特性を測定した。 $I_d - V_g$  特性は、ゲート電圧、ソースドレイン電極の電圧を以下のように設定し、プローバーおよび半導体パラメータアナライザ (Keithley 4200SCS) を用いて測定を行った。

[0066] ゲート電圧:  $-30 \sim 30$  V (ステップ  $0.25$  V)

ソース電圧:  $0$  V

ドレイン電圧:  $10$  V

測定温度: 室温

[0067] 測定した  $I_d - V_g$  特性から、電界効果移動度 (移動度)、閾値電圧のシフト量 ( $V_{th}$ )、 $S$  値を算出した。なお、 $V_{th}$  はドレイン電流が  $10^{-9}$  A 流れる際の  $V_g$  の値とした。また、「 $I_d$  vs  $W/L$ 」については  $V_g = 30$  V の  $I_d$  の値と TFT のチャネル幅 ( $W$ ) およびチャネル長 ( $L$ ) からなる  $W/L$  の値とでプロットした。

[0068] (ストレス耐性の評価)

次に、それぞれの組成を有する酸化物半導体層を有する TFT を用い、以下のようにしてストレス耐性 ( $\Delta V_{th}@NBTS$ ) の評価を行った。ストレス耐性は、ゲート電極に負バイアスをかけながら光を照射するストレス印加試験を行って評価した。ストレス印加条件は以下のとおりである。

[0069] ゲート電圧:  $-20$  V

ソース/ドレイン電圧:  $10$  V

基板温度:  $60^\circ\text{C}$

光ストレス条件

ストレス印加時間: 2 時間

光強度:  $25000$  mW/cm<sup>2</sup>

光源: 白色 LED

ここで  $\Delta V_{th}$  とは ( $V_{th}@$  ストレス印加 2 時間後) - ( $V_{th}@$  スト

レス印加ゼロ時間)である。

[0070] 以上、結果を表2に示す。なお、上述した表3を以下に示す。

[0071] [表2]

| No. | 組成   |      |      |      |       | TFT                              |        |          |           |                      |                                  |        |          |           |                      | 可否 |
|-----|------|------|------|------|-------|----------------------------------|--------|----------|-----------|----------------------|----------------------------------|--------|----------|-----------|----------------------|----|
|     | In   | Ga   | Zn   | Sn   | -     | ポストアニール250℃                      |        |          |           |                      | ポストアニール290℃                      |        |          |           |                      |    |
|     |      |      |      |      |       | 移動度<br>(cm <sup>2</sup> /<br>Vs) | Vth(V) | S(V/dec) | Id vs W/L | ΔVth@<br>NBTS<br>(V) | 移動度<br>(cm <sup>2</sup> /<br>Vs) | Vth(V) | S(V/dec) | Id vs W/L | ΔVth@<br>NBTS<br>(V) |    |
| 1   | 33.3 | 33.3 | 33.3 | -    | IGZO  | 9.8                              | 2.75   | 0.3      | 有り(O)     | 3.5                  | 9.7                              | 2      | 0.25     | 有り(O)     | 3.25                 | ×  |
| 2   | 17   | 17   | 45   | 21   | IGZTO | 11.5                             | 2      | 0.275    | 有り(O)     | 3                    | 13.5                             | 1.5    | 0.24     | 有り(O)     | 2.75                 | ×  |
| 3   | 20   | -    | 56.6 | 23.4 | IZTO  | 20.3                             | 1.8    | 0.22     | 有り(O)     | 6.8                  | 23                               | 0      | 0.18     | 無し(×      | 6.75                 | ×  |
| 4   | 32.3 | 15.9 | 30   | 21.8 | IGZTO | 14.9                             | 2      | 0.25     | 有り(O)     | 3                    | 25.7                             | 0.8    | 0.21     | 無し(×      | 1                    | ×  |
| 5   | 26.6 | 10.8 | 51.2 | 11.7 | IGZTO | 15.9                             | 1.5    | 0.25     | 有り(O)     | 4                    | 30.7                             | 0      | 0.24     | 有り(O)     | 0.75                 | O  |
| 6   | 42.7 | 26.7 | -    | 30.6 | IGTO  | 17.3                             | 0.75   | 0.2      | 有り(O)     | 5.5                  | 20.4                             | 0.5    | 0.19     | 無し(×      | 5.75                 | ×  |
| 7   | 23.6 | 7.45 | 52.1 | 16.8 | IGZTO | 13.7                             | 1      | 0.22     | 有り(O)     | 4.5                  | 20                               | 0.75   | 0.23     | 有り(O)     | 3.75                 | O  |
| 8   | 38.3 | 12.2 | 40.2 | 9.31 | IGZTO | 14.4                             | 1.2    | 0.24     | 有り(O)     | 3.2                  | 26.4                             | 0.75   | 0.27     | 有り(O)     | 1                    | O  |
| 9   | 31.5 | 11.8 | 39.8 | 16.8 | IGZTO | 16.6                             | 1      | 0.23     | 有り(O)     | 3                    | 26.6                             | 0.75   | 0.23     | 有り(O)     | 1.5                  | O  |
| 10  | 22.7 | 5.8  | 53   | 18.5 | IGZTO | 15.9                             | 1.5    | 0.22     | 有り(O)     | 3.5                  | 22.7                             | 1      | 0.21     | 有り(O)     | 4.75                 | O  |
| 11  | 21   | 5.1  | 58   | 15.9 | IGZTO | 15.5                             | 1.4    | 0.24     | 有り(O)     | 3.8                  | 22.2                             | 1      | 0.24     | 有り(O)     | 4.75                 | O  |
| 12  | 11.3 | 11.1 | 52.1 | 25.5 | IGZTO | 12.4                             | 2      | 0.29     | 有り(O)     | 4                    | 13.9                             | 2.1    | 0.25     | 無し(×      | 4.2                  | ×  |
| 13  | 31.5 | 11.8 | 42.8 | 13.9 | IGZTO | 17.2                             | 2.2    | 0.26     | 有り(O)     | 3                    | 27.1                             | 2.5    | 0.25     | 有り(O)     | 2                    | O  |
| 14  | 37.7 | 18.3 | 29.2 | 14.8 | IGZTO | 13.7                             | 2.75   | 0.27     | 有り(O)     | 4.8                  | 18.5                             | 1      | 0.33     | 有り(O)     | 1                    | ×  |
| 15  | 42.9 | 13.2 | 32.2 | 11.7 | IGZTO | 17.8                             | 1.25   | 0.24     | 有り(O)     | 5.5                  | 26.8                             | 0.5    | 0.23     | 有り(O)     | 1.75                 | O  |
| 16  | 55.2 | 11.1 | 25.6 | 8.1  | IGZTO | 19.1                             | -2.25  | 0.3      | 有り(O)     | 6.2                  | 18.9                             | -5.2   | 0.35     | 有り(O)     | 8.25                 | ×  |
| 17  | 34.2 | 24.1 | 30.1 | 11.6 | IGZTO | 10.8                             | 1.75   | 0.22     | 有り(O)     | 3.3                  | 11.2                             | 1.5    | 0.25     | 有り(O)     | 3                    | ×  |
| 18  | 13   | 12.2 | 69.1 | 5.7  | IGZTO | 10.9                             | 2.5    | 0.41     | 有り(O)     | 7.5                  | 11                               | 3      | 0.42     | 有り(O)     | 7                    | ×  |
| 19  | 24   | 7.5  | 33.3 | 35.2 | IGZTO | 10.7                             | 2.25   | 0.3      | 有り(O)     | 5.5                  | 10.6                             | 3.25   | 0.28     | 無し(×      | 5.25                 | ×  |
| 20  | 28.1 | 27.8 | 40   | 4.1  | IGZTO | 10.2                             | 2.5    | 0.31     | 有り(O)     | 3.3                  | 10.5                             | 2.8    | 0.29     | 有り(O)     | 3                    | ×  |

[0072] [表3]

表3

| No. | In/Ga | In/Sn | Zn/Sn | Ga/Sn |
|-----|-------|-------|-------|-------|
| 1   | 1     | —     | —     | —     |
| 2   | 1     | 0.8   | 2.1   | 0.8   |
| 3   | —     | 0.9   | 2.4   | —     |
| 4   | 2     | 1.5   | 1.4   | 0.7   |
| 5   | 2.5   | 2.3   | 4.4   | 0.9   |
| 6   | 1.6   | 1.4   | —     | 0.9   |
| 7   | 3.2   | 1.4   | 3.1   | 0.4   |
| 8   | 3.1   | 4.1   | 4.3   | 1.3   |
| 9   | 2.7   | 1.9   | 2.4   | 0.7   |
| 10  | 3.9   | 1.2   | 2.9   | 0.3   |
| 14  | 2.1   | 2.5   | 2     | 1.2   |
| 15  | 3.3   | 3.7   | 2.8   | 1.1   |

[0073] 表2から明らかなように、本発明の要件を満足する薄膜トランジスタにおいては、特に保護層を290℃でポストアニールすることにより、キャリア移動度は $20\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超えて大きくなり、 $V_{th}$ も1V程度と低い値を示し、 $I_d$  vs  $W/L$ も線形性を示すことが分かる。また、ストレス耐性( $\Delta V_{th}@NBTIS$ )も1V程度と低く、当該ストレス耐性に優れることが分かる。

[0074] また、No. 1～No. 6の薄膜トランジスタにおける酸化物半導体層の、各製造工程ごとのシート抵抗 $R_{sh}$ の推移を図3に示す。図3中、「w/o PV」は保護膜を形成する前、「w/PV」は保護膜を形成した後、「PA250」は保護膜を形成し、さらに熱処理250℃を施した後、「PA290」は前記「PA250」の後、さらに熱処理290℃を施した後、をそれぞれ意味する。

[0075] (実施例2：ホール効果測定用素子の製造)

酸化物半導体層の厚さを40nmから300nmに変更した以外は、実施例1と同様にして薄膜トランジスタを製造した。結果を表4に示す。

[0076]

[表4]

| No. | ホール効果測定                     |                                        |                             |                                        | 判定 |
|-----|-----------------------------|----------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------|----|
|     | PV後                         |                                        | PA300℃後                     |                                        |    |
|     | キャリア密度<br>( $\text{cm}^3$ ) | キャリア移動度<br>( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) | キャリア密度<br>( $\text{cm}^3$ ) | キャリア移動度<br>( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) |    |
| 1   | (測定不可)                      | (測定不可)                                 | (測定不可)                      | (測定不可)                                 |    |
| 2   | (測定不可)                      | (測定不可)                                 | (測定不可)                      | (測定不可)                                 |    |
| 3   | 1. $50 \times 10^{17}$      | 22.7                                   | 2. $10 \times 10^{17}$      | 24.1                                   | △  |
| 4   | 2. $30 \times 10^{17}$      | 21.9                                   | 1. $10 \times 10^{18}$      | 24.5                                   | ×  |
| 5   | 3. $31 \times 10^{17}$      | 21.9                                   | 1. $17 \times 10^{17}$      | 20                                     | ○  |
| 6   | 1. $55 \times 10^{18}$      | 21                                     | 2. $22 \times 10^{19}$      | 29                                     | ×  |
| 7   | 1. $22 \times 10^{17}$      | 20.4                                   | 1. $01 \times 10^{17}$      | 20.2                                   | ○  |
| 8   | 7. $40 \times 10^{17}$      | 23.2                                   | 2. $60 \times 10^{17}$      | 20.5                                   | ○  |
| 9   | 8. $60 \times 10^{17}$      | 22.6                                   | 5. $20 \times 10^{18}$      | 24.1                                   | ×  |
| 10  | 3. $00 \times 10^{17}$      | 21.7                                   | 2. $70 \times 10^{17}$      | 21.1                                   | ○  |
| 14  | 2. $40 \times 10^{17}$      | 21.5                                   | 3. $60 \times 10^{17}$      | 21.7                                   | △  |
| 15  | 5. $20 \times 10^{17}$      | 23.9                                   | 4. $70 \times 10^{17}$      | 23.8                                   | ○  |

[0077] 本実施例では、酸化物半導体のバンドベンディング等による高抵抗化の影響を回避するために酸化物半導体薄膜を300nmにしてホール測定を行ったが、No. 1およびNo. 2については、ポストアニール前後ともに、ホール測定が困難であった。No. 3以降では測定が可能であった。ここではポストアニールを300℃で行ったが、ポストアニール前後でNo. 4, No. 6, No. 9はポストアニール後でキャリア濃度が大きく増加しており ( $D'/D \geq 5$ )、保護膜SiNxに多量に含まれる水素がSiNx層から酸化物半導体層に拡散することによってキャリアとして働き、キャリア濃度が増加したことが分かる。

[0078] 一方、No. 3、No. 14については、ポストアニールによってキャリア濃度が増加するものの増分は軽微であった ( $D'/D = 1.5$ 程度)。表1で  $(I_d) \text{ vs } (W/L)$  の有無を示しているが、このようにポストアニールによるキャリア濃度が増加する場合は、 $(I_d) \text{ vs } (W/L)$  の依存性がみられなくなる傾向がある。ポストアニールによってキャリア濃度が増加する場合は、実効的なチャネルサイズの変動が大きくなることが考えられ

、パターニングによって示されるチャネルサイズからのズレが生じるために、 $(Id) \propto (W/L)$  が比例しなくなる。

[0079] (実施例3)

No. 5のサンプルにおけるOHとOとの深さ方向の分布を図4及び図5に示した。ここで、ポストアニールなし、ポストアニール250℃のESL( $SiO_x$ )と酸化物半導体界面領域のOH基と、ポストアニール300℃のESL( $SiO_x$ )と酸化物半導体界面領域のOH基では、SIMSの二次イオン強度に明らかな差がみられた。ポストアニール300℃後では、界面近傍のシリコン酸化膜中のOH基のピークが減少する一方で、界面近傍の酸化物半導体膜中のOH基が増加している。表1のLNBTsに対する $\Delta V_{th}$ を照合すると、このように界面近傍のOH基がシリコン酸化膜から酸化物半導体に拡散し、酸化物半導体のバックチャネルにOH基が吸着することによって、光ストレスに対する $\Delta V_{th}$ の低減に寄与したといえる。No. 2のサンプルについても同様の効果が確認できた。その一方、No. 3およびNo. 18においてはOH基の拡散(OHの吸着＝界面欠陥の補修効果)がみられておらず、結果として、光ストレスによる $\Delta V_{th}$ のシフトの低減もみられないことがわかった。

[0080] なお、OHとOとで比較すると、O原子は増加していない。したがって、O原子は、OH基として増加しているといえ、これによって、上述のように、光ストレスに対する $\Delta V_{th}$ の低減に寄与したといえることができる。

[0081] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は2016年2月26日出願の日本特許出願(特願2016-35806)及び2016年9月16日出願の日本特許出願(特願2016-182146)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

## 符号の説明

[0082] 1 基板

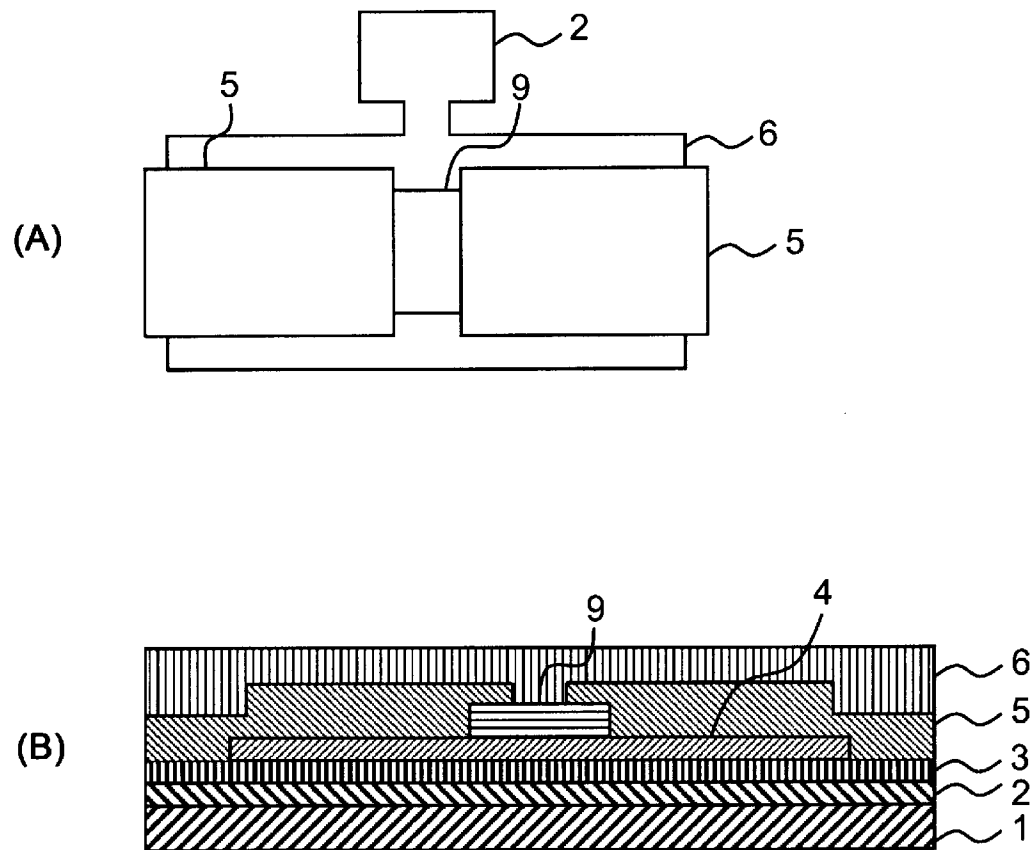
- 2 ゲート電極
- 3 ゲート絶縁膜
- 4 酸化物半導体層
- 5 ソース・ドレイン電極
- 6 保護膜
- 9 エッチストップ層

## 請求の範囲

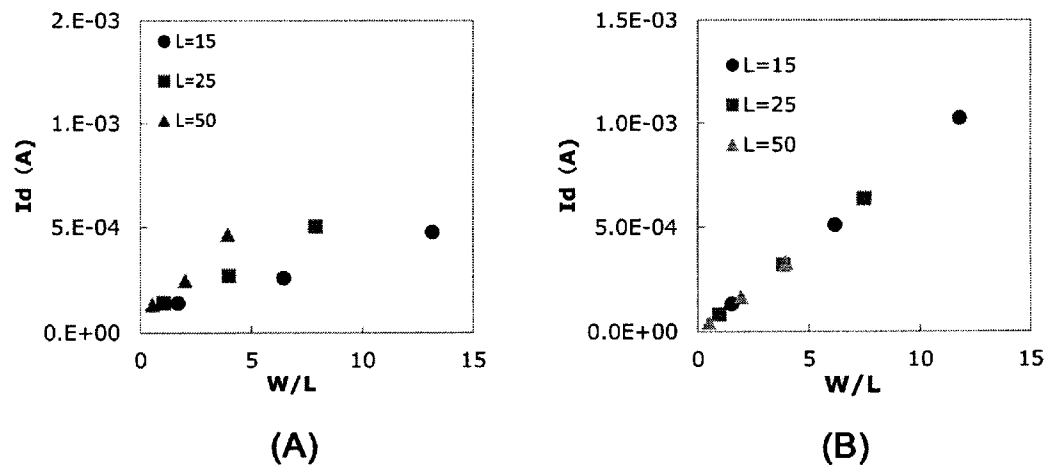
- [請求項1] 基板上に少なくともゲート電極、ゲート絶縁膜、酸化物半導体層、ソース・ドレイン電極、および少なくとも1層の保護膜を有する薄膜トランジスタであって、前記酸化物半導体層を構成する金属元素がIn、Ga、Zn、およびSnを含み、前記酸化物半導体層における全金属元素の合計(In+Ga+Zn+Sn)に対する各金属元素の割合が、
- In: 20～45原子%、
- Ga: 5～20原子%、
- Zn: 30～60原子%、および
- Sn: 9～25原子%
- である薄膜トランジスタ。
- [請求項2] 前記酸化物半導体層において、全金属元素に占めるSnに対するZnの割合(Zn/Sn)が2.4倍より大きく、かつ、Gaに対するInの割合(In/Ga)が2.0倍より大きい、請求項1に記載の薄膜トランジスタ。
- [請求項3] 前記保護膜を形成した直後の酸化物半導体層のシート抵抗 $R_{sh}$ と、その後ポストアニール処理を行った後の酸化物半導体層のシート抵抗 $R_{sh}'$ との比( $R_{sh}'/R_{sh}$ )が1.0超である、請求項1に記載の薄膜トランジスタ。
- [請求項4] 前記保護膜を形成する前のシート抵抗が $1.0 \times 10^5 \Omega/\square$ 以下である、請求項1に記載の薄膜トランジスタ。
- [請求項5] 前記保護膜を形成した直後の酸化物半導体層のキャリア密度Dと、ポストアニール処理を行った後の酸化物半導体層のキャリア密度D'との比(D'/D)が、1.5以下である、請求項1に記載の薄膜トランジスタ。
- [請求項6] 前記酸化物半導体層は少なくとも一部の金属原子に酸素が結合している半導体薄膜である、請求項1に記載の薄膜トランジスタ。

- [請求項7]           ポストアニール後において、保護膜であるシリコン酸化膜のOH基が酸化物半導体の表面に拡散して増加する、請求項1に記載の薄膜トランジスタ。
- [請求項8]           前記酸化物半導体層がアモルファス構造、又は、少なくとも一部が結晶化されたアモルファス構造である、請求項1に記載の薄膜トランジスタ。
- [請求項9]           前記酸化物半導体層の直上にさらにエッチストッパー層を有するエッチストップ型である、請求項1に記載の薄膜トランジスタ。
- [請求項10]          前記酸化物半導体層の直上にエッチストッパー層を有さないバックチャネルエッチ型である、請求項1に記載の薄膜トランジスタ。

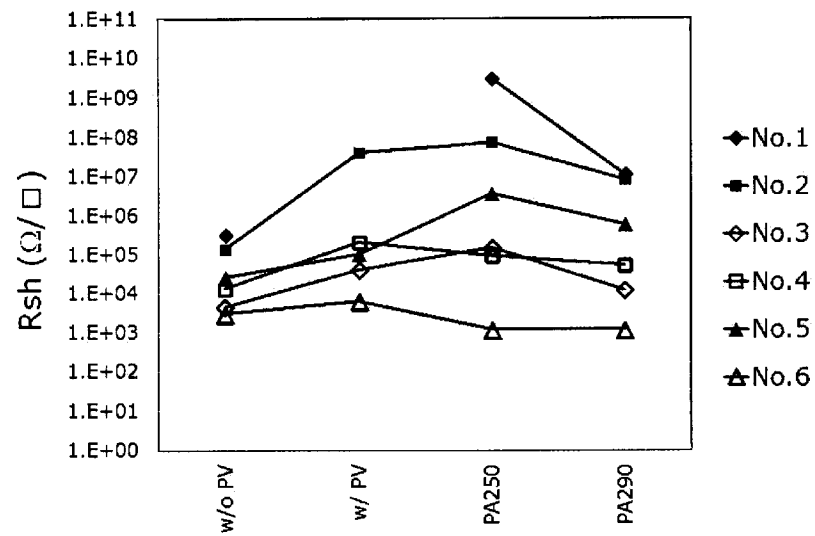
[図1]



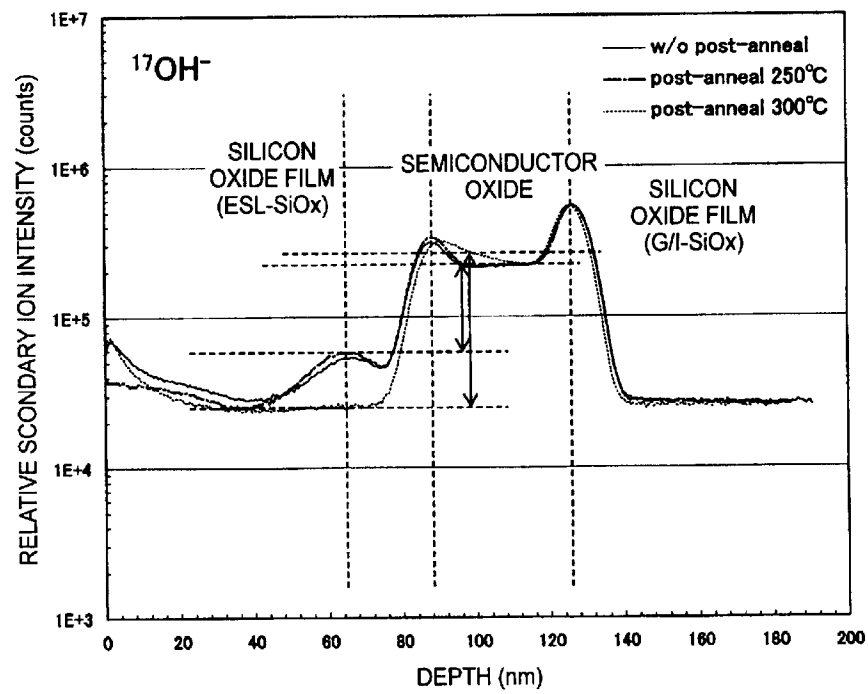
[図2]



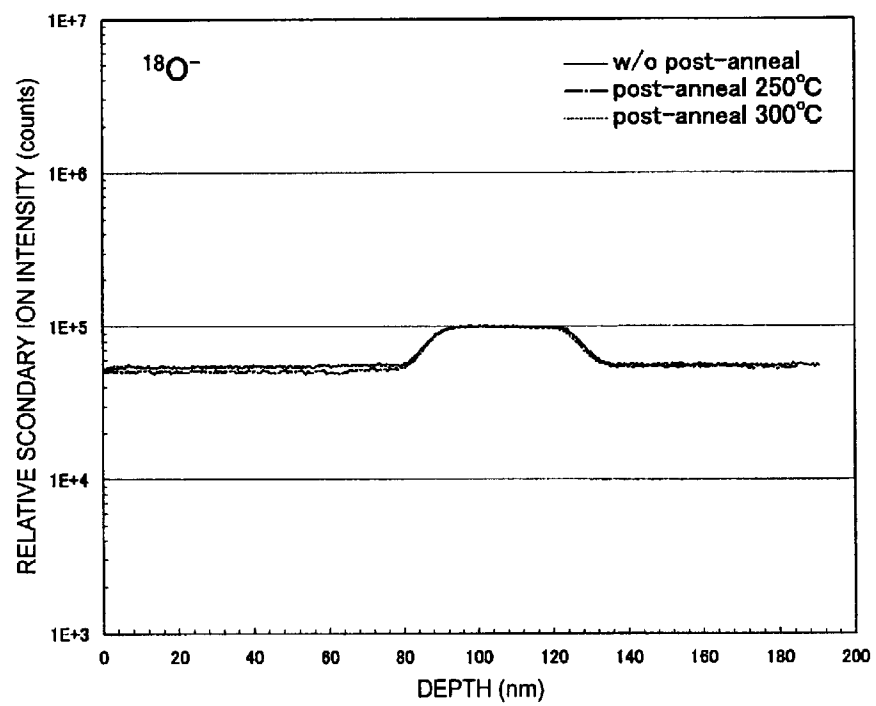
[図3]



[図4]



[図5]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/003851

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L29/786(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L29/786, H01L21/336

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 | 1996-2017 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2017 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2017 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2014-225626 A (Kobe Steel, Ltd.),<br>04 December 2014 (04.12.2014),<br>paragraphs [0021] to [0118]; fig. 1<br>& US 2015/0171221 A1<br>paragraphs [0023] to [0152]; fig. 1<br>& WO 2014/034872 A1 & TW 201427032 A<br>& CN 104620365 A | 1-10                  |
| X         | JP 2010-118407 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.),<br>27 May 2010 (27.05.2010),<br>paragraphs [0007] to [0066]; fig. 1 to 5<br>(Family: none)                                                                                                  | 1-10                  |

☐ 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  
24 February 2017 (24.02.17)

Date of mailing of the international search report  
07 March 2017 (07.03.17)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L29/786(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L29/786, H01L21/336

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   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2017年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2017年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2017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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2014-225626 A（株式会社神戸製鋼所）<br>2014.12.04, 段落[0021]-[0118], 図1<br>& US 2015/0171221 A1, 段落[0023]-[0152], 図1<br>& WO 2014/034872 A1 & TW 201427032 A & CN 104620365 A | 1-10           |
| X               | JP 2010-118407 A（出光興産株式会社）<br>2010.05.27, 段落[0007]-[0066], 図1-5<br>(ファミリーなし)                                                                                         | 1-10           |

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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.02.2017

国際調査報告の発送日

07.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

竹口 泰裕

5 F

4054

電話番号 03-3581-1101 内線 3516