(19) 日本国特許庁 (JP)		》特許	公報((B2)	(11)特許番	寻
					特許	第5999525号
(45)発行日 平月	或28年9月28日 (2016. 9. 28))		(24) 登録日	平成28年9月	(P3999325) [9日 (2016. 9. 9)
(51) Int.Cl.		FI				
HO1L 29/	/786 (2006.01)	HO1L	29/78	618B		
HO1L 29/	/24 (2006.01)	HO1L	29/78	617T		
HO1L 21/	/336 (2006.01)	HO1L	29/24			
HO1L 29/	/423 (2006.01)	HO1L	29/78	617V		
HO1L 29/	/49 (2006.01)	HO1L	29/78	618A		
				請求項の数 22	(全 39 頁)	最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2014-506223 (P2	014-506223)	(73)特許権者	皆 503360115		
(86) (22) 出願日	平成25年3月18日 (20	13.3.18)		国立研究開発法	医人科学技術拥	_長 興機構
(86) 国際出願番号	F PCT/JP2013/057621			埼玉県川口市本	5町四丁目1番	\$8号
(87) 国際公開番号	; W02013/141197		(74)代理人	100125450		
(87) 国際公開日	平成25年9月26日 (20	13.9.26)		弁理士 河野	広明	
審査請求日	平成28年1月21日 (20	16.1.21)	(72)発明者	下田 達也		
(31) 優先権主張番	春号 特願2012-68133 (P20	12-68133)		日本国石川県創	L美市旭台1-	-50
(32) 優先日	平成24年3月23日 (20	12.3.23)	(72)発明者	井上 聡		
(33) 優先権主張国	国 日本国(JP)			日本国石川県創	能美市旭台1-	-50
			(72)発明者	ファン チョン	/ トゥエ	
				日本国石川県領	L美市旭台1−	- 8 学生寄宿
				舎1-222月	5	
			(72)発明者	宮垣一穀明	- 1	
				日本国石川県日	日田市八ツ矢町	1579-3
				サルビアガーラ	*ン307号 ■	「数百に結!

(54) 【発明の名称】薄膜トランジスタ及び薄膜トランジスタの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ゲート電極とチャネルとの間に、ランタン(La)とジルコニウム(Zr)とからなる 酸化物(不可避不純物を含み得る)であるゲート絶縁層を備え、

前記チャネルが、

インジウム(In)と亜鉛(Zn)とジルコニウム(Zr)とからなり、前記インジウム(In)を1としたときのジルコニウム(Zr)の原子数比が0.015以上0.07 5以下である第1酸化物(不可避不純物を含み得る)、

インジウム(In)とジルコニウム(Zr)とからなり、前記インジウム(In)を1 としたときのジルコニウム(Zr)の原子数比が0.055以上0.16である第2酸化 物(不可避不純物を含み得る)、又は

インジウム(In)とランタン(La)とからなり、前記インジウム(In)を1とし たときのランタン(La)の原子数比が0.055以上0.16以下である第3酸化物(不可避不純物を含み得る)からなるチャネル用酸化物である、

薄膜トランジスタ。

【請求項2】

前記チャネル用酸化物が、第1酸化物であってアモルファス相である、 請求項1に記載の薄膜トランジスタ。

【 請 求 項 3 】

前記チャネル用酸化物が、第2酸化物であってアモルファス相である、

請求項1に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項4】

前記チャネル用酸化物が、第3酸化物であってアモルファス相である、

請求項1に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項5】

前記ゲート絶縁層の比誘電率が、15以上30以下である、

請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項6】

前記チャネルの層の厚みが、5 nm以上80 nm以下である、

請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項7】

前記チャネルが、前記第1酸化物であって、かつ、

X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectrosco py)分析における、前記チャネルに含まれる酸素原子の総数を1としたときの、531 eV以上532eV以下の範囲内のピークに起因する酸素原子の数が、0.19以上0. 21以下である、

請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項8】

ランタン(La)を含む前駆体及びジルコニウム(Zr)を含む前駆体を溶質とする前 駆体溶液であるゲート絶縁層用前駆体溶液を出発材とするゲート絶縁層用前駆体層を、酸 20 素含有雰囲気中において加熱することにより、ランタン(La)とジルコニウム(Zr) とからなる酸化物(不可避不純物を含み得る)であるゲート絶縁層を、ゲート電極層に接 するように形成するゲート絶縁層形成工程を、

前記ゲート電極層の形成工程とチャネル用酸化物(不可避不純物を含み得る)を形成す るチャネルの形成工程との間に含み、

前記チャネルの形成工程が、

インジウム(In)を含む前駆体、亜鉛(Zn)を含む前駆体、及び前記インジウム(In)を1としたときに0.015以上0.075以下の原子数比となるジルコニウム(Zr)を含む前駆体を溶質とする第1前駆体溶液、

インジウム(In)を含む前駆体及び前記インジウム(In)を1としたときに0.0 30 55以上0.16以下の原子数比となるジルコニウム(Zr)を含む前駆体を溶質とする 第2前駆体溶液、又は、

インジウム(In)を含む前駆体及び前記インジウム(In)を1としたときに0.0 55以上0.16以下の原子数比となるランタン(La)を含む前駆体を溶質とする第3 前駆体溶液

を出発材とするチャネル用前駆体層を、酸素含有雰囲気中において加熱することにより、

インジウム(In)と亜鉛(Zn)とを含むとともに、前記インジウム(In)を1と したときに0.015以上0.075以下の原子数比となるジルコニウム(Zr)を含む 第1酸化物(不可避不純物を含み得る)、

40

10

インジウム(In)を含むとともに、前記インジウム(In)を1としたときに0.0 55以上0.16以下の原子数比となるジルコニウム(Zr)を含む第2酸化物(不可避 不純物を含み得る)、又は

インジウム(In)を含むとともに、前記インジウム(In)を1としたときに0.0 55以上0.16以下の原子数比となるランタン(La)を含む第3酸化物(不可避不純 物を含み得る)

であるチャネル用酸化物を形成する工程である、

薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項9】

前記ゲート絶縁層を形成するための加熱温度が、350 以上550 以下であり、 50

50

前記チャネルを形成するための加熱温度が、350 以上550 以下である、 請求項8に記載の薄膜トランジスタの製造方法。 【請求項10】 前記チャネル用酸化物が、第1酸化物であってアモルファス相である、 請求項8に記載の薄膜トランジスタの製造方法。 【請求項11】 前記チャネル用酸化物が、第2酸化物であってアモルファス相である、 請求項8に記載の薄膜トランジスタの製造方法。 【請求項12】 前記チャネル用酸化物が、第3酸化物であってアモルファス相である、 10 請求項8に記載の薄膜トランジスタの製造方法。 【請求項13】 前記ゲート絶縁層形成工程において、 前記ゲート絶縁層を形成する前に、前記ゲート絶縁層用前駆体層を、酸素含有雰囲気中 において、80 以上300 以下で加熱した状態で型押し加工を施すことにより、前記 ゲート絶縁層用前駆体層に対して型押し構造を形成する型押し工程をさらに含む、 請求項8乃至請求項12のいずれか1項に記載の薄膜トランジスタの製造方法。 【請求項14】 前記チャネルの形成工程において、 前記チャネルを形成する前に、前記チャネル用前駆体層を、酸素含有雰囲気中において 20 以上300 以下で加熱した状態で型押し加工を施すことにより、前記チャネル 80 用前駆体層に対して型押し構造を形成する型押し工程をさらに含む、 請求項8乃至請求項13のいずれか1項に記載の薄膜トランジスタの製造方法。 【請求項15】 ゲート電極とチャネルとの間に、ランタン(La)とジルコニウム(Zr)とからなる 酸化物(不可避不純物を含み得る)であるゲート絶縁層を備え、 前記チャネルが、 インジウム(In)と亜鉛(Zn)と錫(Sn)とからなる第4酸化物(不可避不純物 を含み得る)、又はインジウム(In)と亜鉛(Zn)とからなる第5酸化物(不可避不 30 純物を含み得る)である、 薄膜トランジスタ。 【請求項16】 前記第4酸化物における前記インジウムの原子数を1とした場合に、前記亜鉛(Zn) の原子数が0.15以上0.75以下であり、かつ、 前記インジウムの原子数を1とした場合に、前記錫(Sn)の原子数が0.5以上 2以下である、 請求項15に記載の薄膜トランジスタ。 【請求項17】 ランタン(La)を含む前駆体及びジルコニウム(Zr)を含む前駆体を溶質とする前 駆体溶液であるゲート絶縁層用前駆体溶液を出発材とするゲート絶縁層用前駆体層を、酸 40 素含有雰囲気中において加熱することにより、ランタン(La)とジルコニウム(Zr) とからなる酸化物(不可避不純物を含み得る)であるゲート絶縁層を、ゲート電極層に接 するように形成するゲート絶縁層形成工程を、 前記ゲート電極層の形成工程とチャネル用酸化物(不可避不純物を含み得る)を形成す る前記チャネルの形成工程との間に含み、 前記チャネルの形成工程が、

インジウム(In)を含む前駆体、亜鉛(Zn)を含む前駆体、及び錫(Sn)を含む 前駆体を溶質とする第4前駆体溶液、

インジウム(In)を含む前駆体及び亜鉛(Zn)を含む前駆体を溶質とする第5前駆 体溶液

を出発材とするチャネル用前駆体層を、酸素含有雰囲気中において加熱することにより インジウム(In)と亜鉛(Zn)と錫(Sn)とからなる第4酸化物、又は インジウム(In)と亜鉛(Zn)とからなる第5酸化物 であるチャネル用酸化物を形成する工程である、 薄膜トランジスタの製造方法。 【請求項18】 前記第4酸化物における前記インジウムの原子数を1とした場合に、前記亜鉛(Zn) の原子数が0.15以上0.75以下であり、かつ、 前記インジウムの原子数を1とした場合に、前記錫(Sn)の原子数が0.5以上 10 2以下である、 請求項17に記載の薄膜トランジスタの製造方法。 【請求項19】 前記ゲート絶縁層を形成するための加熱温度が、350 以上440 以下であり、 前記チャネルを形成するための加熱温度が、350 以上440 以下である、 請求項17又は請求項18に記載の薄膜トランジスタの製造方法。 【請求項20】 前記ゲート電極層の形成工程において、 ビスマス(Bi)を含む前駆体及びルテニウム(Ru)を含む前駆体を溶質とする前駆 体溶液であるゲート電極用前駆体溶液を出発材とするゲート電極用前駆体層、又は、 20 ランタン(La)を含む前駆体、ビスマス(Bi)を含む前駆体、及びルテニウム(R u)を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液であるゲート電極用前駆体溶液を出発材とする ゲート電極用前駆体層 を酸素含有雰囲気中において加熱することにより、前記ビスマス(Bi)と前記ルテニ ウム(Ru)とからなる酸化物であるゲート電極用酸化物(不可避不純物を含み得る)、 又は前記ランタン(La)、前記ビスマス(Bi)、及び前記ルテニウム(Ru)とから なる酸化物であるゲート電極用酸化物(不可避不純物を含み得る)を形成する前に、前記 ゲート電極用前駆体層を、酸素含有雰囲気中において、80 以上300 以下で加熱し た状態で型押し加工を施すことにより、前記ゲート電極用前駆体層に対して型押し構造を 形成する型押し工程をさらに含む、 30 請求項17乃至請求項19のいずれか1項に記載の薄膜トランジスタの製造方法。 【請求項21】 前記ゲート絶縁層形成工程において、 前記ゲート絶縁層を形成する前に、前記ゲート絶縁層用前駆体層を、酸素含有雰囲気中 において、80 以上300 以下で加熱した状態で型押し加工を施すことにより、前記 ゲート絶縁層用前駆体層に対して型押し構造を形成する型押し工程をさらに含む、 請求項17至請求項20のいずれか1項に記載の薄膜トランジスタの製造方法。 【請求項22】

前記チャネルの形成工程において、

前記チャネルを形成する前に、前記チャネル用前駆体層を、酸素含有雰囲気中において 40 、80 以上300 以下で加熱した状態で型押し加工を施すことにより、前記チャネル 用前駆体層に対して型押し構造を形成する型押し工程をさらに含む、

請求項17至請求項21のいずれか1項に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、薄膜トランジスタ及び薄膜トランジスタの製造方法に関する。

【背景技術】

[0002]

従来から、低い駆動電圧で高速にスイッチングすることを目的として、ゲート絶縁層と 50

(4)

して強誘電体材料(例えば、BLT(Bi4-×La×Ti3O12)、PZT(Pb(Zr×,Ti1-×)O3))を採用した薄膜トランジスタが開示されている。一方、キ ャリア濃度を高くすることを目的として、酸化物導電性材料(例えば、インジウム錫酸化 物(ITO)、酸化亜鉛(ZnO)、あるいはLSCO(La×Sr1-×CuO4)) をチャネルとして採用した薄膜トランジスタも開示されている(特許文献1)。 【0003】

ここで、上述の薄膜トランジスタの製造方法について見てみると、まず、ゲート電極と してTi及びPtの積層膜が、電子ビーム蒸着法により形成されている。そのゲート電極 上に、ゾルゲル法によって上述のBLT又はPZTからなるゲート絶縁層が形成される。 さらに、そのゲート絶縁層上には、RFスパッタ法により、ITOからなるチャネルが形 成される。続いて、そのチャネル上にTi及びPtが電子ビーム蒸着法によって形成され ることにより、ソース電極とドレイン電極とが形成される。その後、RIE法及びウェッ トエッチング法(HFとHC1と混合溶液)により、素子領域が他の素子領域から分離さ れることになる(特許文献1)。本願発明者らも、薄膜トランジスタとしての機能を適切 に発揮させる酸化物の選定と組み合わせについて検討を行ってきた(特許文献2)。

【先行技術文献】

【特許文献】

[0004]

【特許文献1】特開2006-121029号公報

【特許文献 2 】W O 2 0 1 1 / 1 3 8 9 5 8

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0005]

しかしながら、従来の薄膜トランジスタでは、ゲート絶縁層又はチャネルが複合酸化物 によって形成された例は幾つか存在するが、薄膜トランジスタとしての高い特性を実現す る材料及びそのための適切な製造方法の選定は、未だ道半ばである。また、ゲート絶縁層 及び / 又はチャネルのそれぞれの高性能化に加えて、それらを積み重ねたときの全体とし ての性能向上を図ることも、薄膜トランジスタの高性能化のために解決すべき技術課題の 1つである。

[0006]

また、従来技術では、真空プロセスやフォトリソグラフィー法を用いたプロセス等、比較的長時間、及び / 又は高価な設備を要するプロセスが一般的であるため、原材料や製造 エネルギーの使用効率が非常に悪くなる。上述のような製造方法が採用された場合、薄膜 トランジスタを製造するために多くの処理と長時間を要するため、工業性ないし量産性の 観点から好ましくない。また、従来技術には、大面積化が比較的困難であるという問題も 存在する。

[0007]

本発明は、上述の諸問題の少なくとも1つを解決することにより、酸化物を少なくとも チャネル及びゲート絶縁層に適用した薄膜トランジスタの高性能化、又はそのような薄膜 トランジスタの製造プロセスの簡素化と省エネルギー化を実現する。その結果、本発明は 、工業性ないし量産性に優れた薄膜トランジスタの提供に大きく貢献するものである。 【課題を解決するための手段】

[0008]

本願発明者らは、数多く存在する酸化物の中から、ゲート電極、ゲート絶縁層、及び / 又はチャネルとしての機能を適切に発揮させる酸化物の選定と組み合わせについて鋭意研 究と分析を重ねた。以下の 2 つの興味深い知見が得られた。

【 0 0 0 9 】

その1つは、チャネルにおける酸素の過度の酸素欠損を抑制することが薄膜トランジス タの各種の特性向上に大きく寄与することである。具体的には、チャネルとしてインジウ ム(In)と亜鉛(Zn)とからなる酸化物又はインジウム(In)からなる酸化物を採 50

30

40

10

用する場合、酸素の欠損状態が生成され易いため、チャネルとしての機能を発揮しづらい 状態にあることが明らかとなった。そこで、試行錯誤を繰り返した結果、本願発明者らは 、ある新たな元素を導入することが、酸素の欠損を抑制するとともに、酸素の適度な欠損 状態の形成に寄与し得ることを知見した。さらに分析と検討を進めることにより、その新 たな元素は、その元素を加えない場合と比較してアモルファス化を進めることにも寄与し 得ることが知見された。

[0010]

他の1つは、チャネルの材料の選択によって、薄膜トランジスタの製造プロセスにおけ る比較的低温での処理を実現した点である。

[0011]

10

上述のいずれの知見も、本願発明者らによる多くの試行錯誤と詳細な分析の結果であり 、ある特定の酸化物層のゲート絶縁層と良好な界面を形成するチャネル材料を組み合わせ ることによって、高性能の薄膜トランジスタを実現することが可能となった。加えて、本 願発明者らは、従来と比較して大幅に簡素化ないし省エネルギー化が可能であるとともに 大面積化も容易なプロセスによって、それらの酸化物を製造することができることを知見 した。本発明は上述の各視点に基づいて創出された。

[0012]

本発明の1つの薄膜トランジスタは、ゲート電極とチャネルとの間に、ランタン(La) とジルコニウム(Zr)とからなる酸化物(不可避不純物を含み得る)であるゲート絶 縁層を備えている。加えて、この薄膜トランジスタは、前述のチャネルが以下の(1)~ (3)からなるチャネル用酸化物である。

(1)インジウム(In)と亜鉛(Zn)とを含むとともに、そのインジウム(In) を1としたときに0.015以上0.075以下の原子数比となるジルコニウム(Zr) を含む第1酸化物(不可避不純物を含み得る)。

(2)インジウム(In)を含むとともに、前記インジウム(In)を1としたときに 0.055以上0.16以下の原子数比となるジルコニウム(Zr)を含む第2酸化物(不可避不純物を含み得る)。

(3)インジウム(In)を含むとともに、前記インジウム(In)を1としたときに 0.055以上0.16以下の原子数比となるランタン(La)を含む第3酸化物(不可 避不純物を含み得る)。

【0013】

この薄膜トランジスタによれば、インジウム(In)と亜鉛(Zn)とからなる酸化物 又はインジウム(In)からなる酸化物の場合は形成することが困難であった、過度の酸 素欠損を抑制することが可能になるため、薄膜トランジスタとしての各種の特性(例えば 、ヒステリシスの低減、ON/OFF比、又はサプスレッショルド特性(SS))を格段 に向上させることができる。また、この薄膜トランジスタによれば、所定量のジルコニウ ム(Zr)又は所定量のランタン(La)を含有させることにより、インジウム(In) からなる酸化物の場合は形成することが困難であったアモルファス相を比較的容易に形成 することが可能となるため、酸化物の層の平坦性を高めることができる。加えて、結晶化 温度の高い安定なアモルファス相の形成が可能となるため、ゲート絶縁層との良好な界面 が形成され得る。さらに、アモルファス相を比較的容易に形成することが可能となるため 、層としての酸化物の成型性の改善(例えば、型押し加工の容易化及び/又は型押し加工 による成型後の精度の向上)を実現することができる。

[0014]

また、本発明の1つの薄膜トランジスタの製造方法は、ランタン(La)を含む前駆体 及びジルコニウム(Zr)を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液であるゲート絶縁層用前 駆体溶液を出発材とするゲート絶縁層用前駆体層を、酸素含有雰囲気中において加熱する ことにより、ランタン(La)とジルコニウム(Zr)とからなる酸化物(不可避不純物 を含み得る)であるゲート絶縁層を、ゲート電極層に接するように形成するゲート絶縁層 形成工程を、前述のゲート電極層の形成工程とチャネル用酸化物(不可避不純物を含み得 30

20

る)を形成するチャネルの形成工程との間に含んでいる。加えて、この薄膜トランジスタ の製造方法においては、前述のチャネルの形成工程が、以下の(1)~(3)の各前駆体 溶液を出発材とするチャネル用前駆体層を、酸素含有雰囲気中において加熱する工程を有 している。

(1)インジウム(In)を含む前駆体、亜鉛(Zn)を含む前駆体、及び前記イン ジウム(In)を1としたときに0.015以上0.075以下の原子数比となるジルコ ニウム(Zr)を含む前駆体を溶質とする第1前駆体溶液。

(2)インジウム(In)を含む前駆体及び前記インジウム(In)を1としたとき に0.055以上0.16以下の原子数比となるジルコニウム(Zr)を含む前駆体を溶 質とする第2前駆体溶液。

(3)インジウム(In)を含む前駆体及び前記インジウム(In)を1としたとき に0.055以上0.16以下の原子数比となるランタン(La)を含む前駆体を溶質と する第3前駆体溶液。

さらに、この薄膜トランジスタの製造方法においては、前述のチャネルの形成工程が、 前述のチャネル用前駆体層を酸素含有雰囲気中において加熱することにより、以下の(4)~(6)のチャネル用酸化物を形成する工程を有している。

(4)インジウム(In)と亜鉛(Zn)とを含むとともに、前記インジウム(In)を1としたときに0.015以上0.075以下の原子数比となるジルコニウム(Zr)を含む第1酸化物(不可避不純物を含み得る)。

(5)インジウム(In)を含むとともに、前記インジウム(In)を1としたとき 20 に0.055以上0.16以下の原子数比となるジルコニウム(Zr)を含む第2酸化物 (不可避不純物を含み得る)。

(6)インジウム(In)を含むとともに、前記インジウム(In)を1としたとき に0.055以上0.16以下の原子数比となるランタン(La)を含む第3酸化物(不 可避不純物を含み得る)。

【 0 0 1 5 】

この薄膜トランジスタの製造方法によれば、インジウム(In)と亜鉛(Zn)とから なる酸化物又はインジウム(In)からなる酸化物の場合は形成することが困難であった 、過度の酸素欠損を抑制することが可能になるため、薄膜トランジスタとしての各種の特 性(例えば、ヒステリシスの低減、ON/OFF比、又はサブスレッショルド特性(SS))が優れた薄膜トランジスタを製造することができる。加えて、この薄膜トランジスタ の製造方法によれば、フォトリソグラフィー法を用いない比較的簡素な処理(例えば、イ ンクジェット法、スクリーン印刷法、凹版/凸版印刷法、又はナノインプリント法)によ ってゲート絶縁層及びチャネルが形成され得る。加えて、大面積化も容易である。従って 、この薄膜トランジスタの製造方法によれば、工業性ないし量産性に優れた薄膜トランジ スタの製造方法を提供することができる。さらに、この薄膜トランジスタの製造方法によ れば、所定量のジルコニウム(乙r)又は所定量のランタン(La)を含有させることに より、インジウム(In)からなる酸化物の場合は形成することが困難であったアモルフ ァス相を比較的容易に形成することが可能となるため、高い平坦性を有する酸化物の層を 有する薄膜トランジスタを製造することができる。加えて、アモルファス相を比較的容易 に形成することが可能となるため、ゲート絶縁層との良好な界面が形成され得る。さらに 、アモルファス相を比較的容易に形成することが可能となるため、層としての酸化物の成 型性の改善(例えば、型押し加工の容易化及び/又は型押し加工による成型後の精度の向 上)を実現することができる。

【0016】

また、本発明のもう1つの薄膜トランジスタは、ゲート電極とチャネルとの間に、ラン タン(La)とジルコニウム(Zr)とからなる酸化物(不可避不純物を含み得る)であ るゲート絶縁層を備え、前述のチャネルが、インジウム(In)と亜鉛(Zn)と錫(S n)とからなる第4酸化物(不可避不純物を含み得る)、又はインジウム(In)と亜鉛 (Zn)とからなる第5酸化物(不可避不純物を含み得る)である。 40

50

30

[0017]

この薄膜トランジスタによれば、上述の第4酸化物又は第5酸化物をチャネルとして採用するとともに、ランタン(La)とジルコニウム(Zr)とからなる酸化物をゲート絶縁層として採用するため、薄膜トランジスタとしての各種の特性(例えば、電界効果移動度、ヒステリシスの低減、ON/OFF比、又はサブスレッショルド特性(SS))を格段に向上させることができる。

【0018】

また、本発明のもう1つの薄膜トランジスタの製造方法は、ランタン(La)を含む前 駆体及びジルコニウム(Zr)を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液であるゲート絶縁層 用前駆体溶液を出発材とするゲート絶縁層用前駆体層を、酸素含有雰囲気中において加熱 することにより、ランタン(La)とジルコニウム(Zr)とからなる酸化物(不可避不 純物を含み得る)であるゲート絶縁層を、ゲート電極層に接するように形成するゲート絶 縁層形成工程を、前述のゲート電極層の形成工程とチャネル用酸化物(不可避不純物を含 み得る)を形成する前述のチャネルの形成工程との間に含んでいる。加えて、この薄膜ト ランジスタの製造方法においては、前述のチャネルの形成工程が、以下の(1)~(2) の各前駆体溶液を出発材とするチャネル用前駆体層を、酸素含有雰囲気中において加熱す る工程を有している。

(1) インジウム(In) を含む前駆体、亜鉛(Zn) を含む前駆体、及び錫(Sn) を含む前駆体を溶質とする第4前駆体溶液。

(2)インジウム(In)を含む前駆体及び亜鉛(Zn)を含む前駆体を溶質とする 20 第5前駆体溶液。

さらに、この薄膜トランジスタの製造方法においては、前述のチャネルの形成工程が、 前述のチャネル用前駆体層を酸素含有雰囲気中において加熱することにより、以下の(3))~(4)のチャネル用酸化物を形成する工程を有している。

(3)インジウム(In)と亜鉛(Zn)と錫(Sn)とからなる第4酸化物。

(4)インジウム(In)と亜鉛(Zn)とからなる第5酸化物。

【0019】

この薄膜トランジスタの製造方法によれば、上述の第4酸化物又は第5酸化物をチャネ ルとして採用するとともに、ランタン(La)とジルコニウム(Zr)とからなる酸化物 をゲート絶縁層として採用するため、薄膜トランジスタとしての各種の特性(例えば、電 界効果移動度、ヒステリシスの低減、ON/OFF比、又はサブスレッショルド特性(S S))が優れた薄膜トランジスタを製造することができる。加えて、この薄膜トランジス タの製造方法によれば、フォトリソグラフィー法を用いない比較的簡素な処理(例えば、 インクジェット法、スクリーン印刷法、凹版/凸版印刷法、又はナノインプリント法)に よってゲート絶縁層及びチャネルが形成され得る。加えて、大面積化も容易である。従っ て、この薄膜トランジスタの製造方法によれば、工業性ないし量産性に優れた薄膜トラン ジスタの製造方法を提供することができる。さらに、この薄膜トランジスタの製造方法に よれば、上述の第4酸化物又は第5酸化物をチャネルとして採用するとともに、ランタン (La)とジルコニウム(Zr)とからなる酸化物をゲート絶縁層として採用するため、 かなり低温の加熱処理であっても、素子として使用に耐え得る薄膜トランジスタを製造す ることができる。

[0020]

ところで、本願において、「型押し」は「ナノインプリント」と呼ばれることもある。 【発明の効果】

【0021】

本発明の1つの薄膜トランジスタによれば、ゲート絶縁層及びチャネルをいずれも酸化物によって形成した高性能の薄膜トランジスタが実現される。また、本発明の1つの薄膜 トランジスタの製造方法によれば、比較的簡素な処理によって酸化物が形成されるため、 工業性ないし量産性に優れた薄膜トランジスタの製造方法を提供することができる。 【図面の簡単な説明】

50

40

30

[0022]【図1】本発明の第1乃至第3の実施形態における薄膜トランジスタの製造方法の一過程 を示す断面模式図である。 【図2】本発明の第1乃至第3の実施形態における薄膜トランジスタの製造方法の一過程 を示す断面模式図である。 【図3】本発明の第1乃至第3の実施形態における薄膜トランジスタの製造方法の一過程 を示す断面模式図である。 【図4】本発明の第1乃至第3の実施形態における薄膜トランジスタの製造方法の一過程 を示す断面模式図である。 【図5】本発明の第1乃至第3の実施形態における薄膜トランジスタの製造方法の一過程 を示す断面模式図である。 【図6】本発明の第1乃至第3の実施形態における薄膜トランジスタの製造方法の一過程 を示す断面模式図である。 【図7】本発明の第1乃至第3の実施形態における薄膜トランジスタの製造方法の一過程 を示す断面模式図である。 【図8】本発明の第1乃至第3の実施形態における薄膜トランジスタの製造方法の一過程 を示す断面模式図である。 【図9】本発明の第1乃至第3の実施形態における薄膜トランジスタの全体構成及びその 製造方法の一過程を示す断面模式図である。 【図10】本発明の第1の実施形態における薄膜トランジスタのVg-Id特性を示すグ ラフである。 【図11】本発明の第1の実施形態におけるチャネルと厚みのみが異なるチャネル用酸化 物に含まれる酸素原子のXPS(X-ray Photoelectron Spect roscopy)分析結果を示すグラフである。 【図12】参照用測定対象としての酸化物に含まれる酸素原子のXPS(X-ray Ρ hotoelectron Spectroscopy)分析結果を示すグラフである。 【図13】本発明の第1の実施形態におけるチャネルと厚みのみが異なるチャネル用酸化 物、及び参照用測定対象としての酸化物の表面のAFM像と表面粗さを示す図である。 【図14】本発明の第2の実施形態における薄膜トランジスタのVg-Id特性を示すグ ラフである。 【図15】本発明の第3の実施形態における薄膜トランジスタのVg-Id特性を示すグ ラフである。 【図16】本発明の第4の実施形態における薄膜トランジスタの製造方法の一過程を示す 断面模式図である。 【図17】本発明の第4の実施形態における薄膜トランジスタの製造方法の一過程を示す 断面模式図である。 【図18】本発明の第4の実施形態における薄膜トランジスタの製造方法の一過程を示す 断面模式図である。 【図19】本発明の第4の実施形態における薄膜トランジスタの製造方法の一過程を示す 断面模式図である。 【図20】本発明の第4の実施形態における薄膜トランジスタの製造方法の一過程を示す 断面模式図である。 【図21】本発明の第4の実施形態における薄膜トランジスタの製造方法の一過程を示す 断面模式図である。 【図22】本発明の第4の実施形態における薄膜トランジスタの全体構成及びその製造方 法の一過程を示す断面模式図である。 【図23】本発明の第5の実施形態及びその変形例における薄膜トランジスタの製造方法 の一過程を示す断面模式図である。

【図24】本発明の第5の実施形態及びその変形例における薄膜トランジスタの製造方法の一過程を示す断面模式図である。

30

40

50

10

【図25】本発明の第5の実施形態及びその変形例における薄膜トランジスタの製造方法

の一過程を示す断面模式図である。 【図26】本発明の第5の実施形態及びその変形例における薄膜トランジスタの製造方法 の一過程を示す断面模式図である。 【図27】本発明の第5の実施形態及びその変形例における薄膜トランジスタの製造方法 の一過程を示す断面模式図である。 【図28】本発明の第5の実施形態及びその変形例における薄膜トランジスタの製造方法 の一過程を示す断面模式図である。 【図29】本発明の第5の実施形態及びその変形例における薄膜トランジスタの製造方法 の一過程を示す断面模式図である。 【図30】本発明の第5の実施形態及びその変形例における薄膜トランジスタの製造方法 の一過程を示す断面模式図である。 【図31】本発明の第5の実施形態及びその変形例における薄膜トランジスタの製造方法 の一過程を示す断面模式図である。 【図32】本発明の第5の実施形態及びその変形例における薄膜トランジスタの全体構成 及びその製造方法の一過程を示す断面模式図である。 【図33】本発明の第5の実施形態における薄膜トランジスタの Vg-Id特性を示すグ ラフである。 【図34】本発明の第5の変形例の実施形態における薄膜トランジスタのVg-Id特性 を示すグラフである。 【図35】本発明の第6の実施形態に及びその変形例おける薄膜トランジスタの製造方法 の一過程を示す断面模式図である。 【図36】本発明の第6の実施形態及びその変形例における薄膜トランジスタの製造方法 の一過程を示す断面模式図である。 【図37】本発明の第6の実施形態及びその変形例における薄膜トランジスタの製造方法 の一過程を示す断面模式図である。 【図38】本発明の第6の実施形態及びその変形例における薄膜トランジスタの製造方法 の一過程を示す断面模式図である。 【図39】本発明の第6の実施形態及びその変形例における薄膜トランジスタの製造方法 の一過程を示す断面模式図である。 【図40】本発明の第6の実施形態及びその変形例における薄膜トランジスタの全体構成 及びその製造方法の一過程を示す断面模式図である。 【符号の説明】 [0023]10 基板 20,224 ゲート電極 ゲート電極用前駆体層 222 32,232 ゲート絶縁層用前駆体層 ゲート絶縁層 34,234 42,42a,42b,42c,242,242a,242b チャネル用前駆体 層 44,44a,44b,44c,244,244a,244b チャネル 250 ITO層 56,256 ドレイン電極 58,258 ソース電極 100,100a,100b,100c,400,400a,400b,400c,5 00,500a,500b,600,600a,600b 薄膜トランジスタ 50 ITO層 90 レジスト膜 ゲート絶縁層用型 M 1

10

20

30

40

M 2 チャネル用型

M3 ゲート電極用型

M4 ソース / ドレイン電極用型

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明の実施形態である薄膜トランジスタ及びその製造方法を、添付する図面に基づい て詳細に述べる。なお、この説明に際し、全図にわたり、特に言及がない限り、共通する 部分には共通する参照符号が付されている。また、図中、本実施形態の要素は必ずしも互 いの縮尺を保って記載されるものではない。さらに、各図面を見やすくするために、一部 の符号が省略され得る。

[0025]

<第1の実施形態>

1.本実施形態の薄膜キャパシタの全体構成

図1乃至図8は、それぞれ、薄膜トランジスタ100(本実施形態における100a) の製造方法の一過程を示す断面模式図である。また、図9は、本実施形態における薄膜ト ランジスタ100aの製造方法の一過程及び全体構成を示す断面模式図である。図9に示 すように、本実施形態における薄膜トランジスタ100aにおいては、基板10上に、下 層から、ゲート電極20、ゲート絶縁層34、チャネル44(本実施形態では、チャネル 44a)、ソース電極58及びドレイン電極56の順序で積層されている。

【0026】

薄膜トランジスタ100aは、いわゆるボトムゲート構造を採用しているが、本実施形 態はこの構造に限定されない。従って、当業者であれば、通常の技術常識を以って本実施 形態の説明を参照することにより、工程の順序を変更することによって、トップゲート構 造を形成することができる。また、本出願における温度の表示は、基板と接触するヒータ ーの加熱面の表面温度を表している。また、図面を簡略化するため、各電極からの引き出 し電極のパターニングについての記載は省略する。

[0027]

基板10には、例えば、高耐熱ガラス、SiO2/Si基板(すなわち、シリコン基板 上に酸化シリコン膜を形成した基板。以下、単に「基板」ともいう)、アルミナ(Al2 O3)基板、STO(SrTiO)基板、Si基板の表面にSiO2層及びTi層を介し てSTO(SrTiO)層を形成した絶縁性基板等、半導体基板(例えば、Si基板、S iC基板、Ge基板等)を含む、種々の絶縁性基材が適用できる。

【0028】

ゲート電極20の材料には、例えば、白金、金、銀、銅、アルミ、モリブデン、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、タングステン、などの高融点金属、あるいはその合金等の金属材料が適用できる。

[0029]

本実施形態における薄膜トランジスタ100aにおいては、ゲート絶縁層34が、ラン タン(La)とジルコニウム(Zr)を含む酸化物(但し、不可避不純物を含み得る。以 下、この材料の酸化物に限らず他の材料の酸化物についても同じ。)である。ゲート絶縁 層34におけるランタン(La)とジルコニウム(Zr)との原子数比については、ラン タン(La)を1としたときにジルコニウム(Zr)が、特に0.25以上4以下であれ ば、トランジスタ性能の効果が確度高く奏され得る。なお、ゲート絶縁層34は、LZO 層とも呼ばれる。

[0030]

本実施形態のゲート絶縁層34の厚みは50nm以上300nm以下が好ましい。ゲート絶縁層34の厚みの上限は特に制限はないが、例えば、300nmを超えると、チャネルの界面特性に影響を及ぼす可能性があるため好ましくない。一方、その厚みが50nm 未満になることは、リーク電流増加や膜の基板への被覆性劣化などの観点から好ましくない。 20

10



[0031]

また、ゲート絶縁層34の比誘電率は、3以上100以下が好ましい。ゲート絶縁層3 4の比誘電率が100を超えると、時定数が大きくなるため、トランジスタの高速動作を 妨げる要因になる一方、比誘電率が3未満になれば、ゲート絶縁膜による誘起電荷量が低 減してデバイス特性が劣化する可能性があるため好ましくない。なお、前述の観点から言 えば、比誘電率が15以上30以下であることがさらに好ましい。 【0032】

本実施形態のチャネル44aは、インジウム(In)、亜鉛(Zn)、及びジルコニウム(Zr)を含むチャネル用酸化物(本実施形態では、第1酸化物)からなる。また、チャネル用酸化物は、インジウム(In)を1としたときに0.015以上0.075以下の原子数比となるジルコニウム(Zr)を含む。後述するように、チャネル44aにおける、インジウム(In)を1としたときのジルコニウム(Zr)の原子数比が0.015以上0.075以下の原子数比である薄膜トランジスタは、インジウム(In)と亜鉛(Zn)とからなる酸化物の場合は形成することが困難であった、過度の酸素欠損を抑制することが可能になる。その結果、薄膜トランジスタとしての各種の特性(例えば、ヒステリシスの低減、ON/OFF比、又はサブスレッショルド特性(SS))を格段に向上させることができる。

【 0 0 3 3 】

また、本実施形態のチャネル用酸化物は、アモルファス相であることから、チャネル4 4 a に接するゲート絶縁層34との良好な界面状態が得られると考えられる。その結果、20 良好な電気特性を備えた薄膜トランジスタが形成され得る。なお、インジウム(In)、 亜鉛(Zn)、及びジルコニウム(Zr)を含むチャネル用酸化物からなるチャネル44 a は、ZIZO層とも呼ばれる。

[0034]

また、チャネル44aの厚みが、5nm以上80nm以下である薄膜トランジスタは、 確度高くゲート絶縁層34等を覆う観点、及びチャネルの導電性の変調を容易にする観点 から好適な一態様である。

【0035】

また、本実施形態のソース電極58及びドレイン電極56は、ITO(Indium Tin Oxide)からなる。

【0036】

2.薄膜トランジスタ100aの製造方法

(1)ゲート電極の形成

まず、図1に示すように、ゲート電極20が、公知のスパッタリング法により基材であるSiO2/Si基板(以下、単に「基板」ともいう)10上に形成される。

【0037】

(2)ゲート絶縁層の形成

次に、図2に示すように、ゲート電極20上に、公知のスピンコーティング法により、 ランタン(La)を含む前駆体及びジルコニウム(Zr)を含む前駆体を溶質とするゲー ト絶縁層用前駆体溶液を出発材とするゲート絶縁層用前駆体層32を形成する。 【0038】

本実施形態におけるゲート絶縁層用の酸化物のためのランタン(La)を含む前駆体の 例は、酢酸ランタンである。その他の例として、硝酸ランタン、塩化ランタン、又は各種 のランタンアルコキシド(例えば、ランタンイソプロポキシド、ランタンブトキシド、ラ ンタンエトキシド、ランタンメトキシエトキシド)が採用され得る。また、本実施形態に おけるゲート絶縁層用の酸化物のためのジルコニウム(Zr)を含む前駆体の例は、ジル コニウムブトキシドである。その他の例として、硝酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、 又はその他の各種のジルコニウムアルコキシド(例えば、ジルコニウムイソプロポキシド 、ジルコニウムブトキシド、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウムメトキシエトキシド)が採用され得る。

50

40

10

[0039]

その後、予備焼成として、所定時間、80 以上250 以下で加熱する。ところで、 この予備焼成により、ゲート絶縁層用前駆体層32中の溶媒を十分に蒸発させるとともに 、将来的な塑性変形を可能にする特性を発現させるために好ましいゲル状態(熱分解前で あって有機鎖が残存している状態と考えられる)を形成することができる。前述の観点を より確度高く実現する観点から言えば、予備焼成温度は、 8.0 以上 2.5.0 以下が好ま しい。また、この温度範囲は、他の材料における予備焼成の好ましい温度範囲でもある。 [0040]

なお、この予備焼成は、酸素雰囲気中又は大気中(以下、総称して、「酸素含有雰囲気 」ともいう。)で行われる。本実施形態では、最終的に十分なゲート絶縁層34の厚み(例えば、約125nm)を得るために、前述のスピンコーティング法によるゲート絶縁層 用前駆体層32の形成と予備焼成を複数回繰り返す。さらにその後、本焼成として、ゲー ト絶縁層用前駆体層32を、酸素雰囲気中(例えば100体積%であるが、これに限定さ れない。以下の「酸素雰囲気」についても同じ。)、所定時間、350 以上550 以 下加熱することにより、図3に示すように、ゲート電極20上に、ランタン(La)とジ ルコニウム(Zr)とからなる酸化物であるゲート絶縁層34が形成される。

[0041]

ところで、本実施形態におけるゲート絶縁層34は、ランタン(La)を含む前駆体及 びジルコニウム(Zr)を含む前駆体を溶質とするゲート絶縁層用前駆体溶液を焼成する ことによって形成されている。本出願では、前述のように、前駆体溶液を出発材とし、そ 20 れを焼成することによってゲート絶縁層34やその他の酸化物層を形成する方法を、便宜 上、「溶液法」とも呼ぶ。

30

10

[0042]

(3) チャネルの形成

その後、図4に示すように、ゲート絶縁層34上に、公知のスピンコーティング法によ り、チャネル用前駆体層42aを形成する。本実施形態では、インジウム(In)を含む 前駆体、亜鉛(Zn)を含む前駆体、及び前記インジウム(In)を1としたときに0. 015以上0.075以下の原子数比となるジルコニウム(Zr)を含む前駆体を溶質と するチャネル用前駆体溶液(本実施形態では、第1前駆体溶液)を出発材とするチャネル 用前駆体層42aが形成される。

[0043]

その後、予備焼成として、チャネル用前駆体層42aを所定時間、80 以上250 以下の範囲で加熱する。さらにその後、本焼成として、チャネル用前駆体層42aを、酸 素雰囲気中、所定時間、350 以上550 以下の範囲で加熱することにより、図5に 示すように、ゲート絶縁層34上に、インジウム(In)、亜鉛(Zn)、及びジルコニ ウム(Zr)からなる酸化物であるチャネル44aが形成される。 [0044]

ここで、本実施形態におけるチャネル44aのためのインジウム(In)を含む前駆体 の例は、インジウムアセチルアセトナートである。その他の例として、酢酸インジウム、 硝酸インジウム、塩化インジウム、又は各種のインジウムアルコキシド(例えば、インジ 40 ウムイソプロポキシド、インジウムブトキシド、インジウムエトキシド、インジウムメト キシエトキシド)が採用され得る。また、本実施形態におけるチャネル44aのための亜 鉛(Zn)を含む前駆体の例は、塩化亜鉛である。その他の例として、塩化亜鉛、硝酸亜 鉛、酢酸亜鉛、又は各種の亜鉛アルコキシド(例えば、亜鉛イソプロポキシド、亜鉛プト キシド、亜鉛エトキシド、亜鉛メトキシエトキシド)が採用され得る。また、本実施形態 におけるチャネル44aのためのジルコニウム(Zr)を含む前駆体の例は、ジルコニウ ムブトキシドである。その他の例として、硝酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、又はそ の他の各種のジルコニウムアルコキシド(例えば、ジルコニウムイソプロポキシド、ジル コニウムブトキシド、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウムメトキシエトキシド)が採 用され得る。

[0045]

(4) ソース電極及びドレイン電極の形成

さらにその後、図6に示すように、チャネル44a上に、公知のフォトリソグラフィー 法によってパターニングされたレジスト膜90が形成された後、チャネル44a及びレジ スト膜90上に、公知のスパッタリング法により、ITO層50を形成する。本実施形態 のターゲット材は、例えば、5wt%酸化錫(SnO2)を含有するITOであり、室温 下において形成される。その後、レジスト膜90が除去されると、図7に示すように、チ ャネル44a上に、ITO層50によるドレイン電極56及びソース電極58が形成され る。

【0046】

その後、ドレイン電極56、ソース電極58、及びチャネル44a上に、公知のフォト リソグラフィー法によってパターニングされたレジスト膜90が形成された後、レジスト 膜90、ドレイン電極56の一部、及びソース電極58の一部をマスクとして、公知のア ルゴン(Ar)プラズマによるドライエッチング法を用いて、露出しているチャネル44 aを除去する。その結果、パターニングされたチャネル44aが形成されることにより、 薄膜トランジスタ100aが製造される。

【0047】

3.薄膜トランジスタ100aの特性

次に、第1実施形態をより詳細に説明するために、実施例1を説明するが、本実施形態 はこの例によって限定されるものではない。実施例1については、以下の方法によって、20 薄膜トランジスタ100aの特性が調べられた。

【0048】

(実施例1)

実施例1においては、まず、基板10の上にゲート電極20として、200nm厚白金 (Pt)層を形成した。白金層は、公知のスパッタリング法により形成された。実施例1 では、SiO2上に約10nm厚のTiOx膜(図示しない)が形成されている。 【0049】

次に、ゲート電極層上に、公知のスピンコーティング法により、ランタン(La)を含む前駆体及びジルコニウム(Zr)を含む前駆体を溶質とするゲート絶縁層用前駆体溶液を出発材とするゲート絶縁層用前駆体層32を形成する。ランタン(La)を含む前駆体は、酢酸ランタンである。ジルコニウム(Zr)を含む前駆体は、ジルコニウムブトキシドである。その後、予備焼成として、約5分間、250 に加熱する。実施例1では、スピンコーティング法による前駆体層の形成と予備焼成を5回繰り返した。

【 0 0 5 0 】

さらにその後、本焼成として、前駆体層を、酸素雰囲気中、約20分間、550 に加 熱することにより、ゲート絶縁層34が得られた。ゲート絶縁層34の厚みは、約125 nmであった。なお、各層の膜厚は、各層と基板10の段差を触針法により求めた。また 、本実施例のゲート絶縁層34は、ランタン(La)とジルコニウム(Zr)とからなる 酸化物であって、ランタン(La)を1としたときに0.25以上4以下の原子数比とな るジルコニウム(Zr)を含んでいる。

【0051】

その後、ゲート絶縁層34上に、公知のスピンコーティング法により、インジウム(I n)を含む前駆体、亜鉛(Zn)を含む前駆体、及びジルコニウム(Zr)を含む前駆体 を溶質とするチャネル用前駆体溶液(第1前駆体溶液)を出発材とするチャネル用前駆体 層42aを形成した。なお、チャネル用前駆体層42aのためのインジウム(In)を含 む前駆体として、インジウムアセチルアセトナートを採用した。また、チャネル用前駆体 層42aのための亜鉛(Zn)を含む前駆体として、亜鉛ブトキシドを採用した。また、 ジルコニウム(Zr)を含む前駆体として、ジルコニウムブトキシドを採用した。 【0052】

次に、予備焼成として、チャネル用前駆体層を約5分間、250 に加熱する。その後 50

10

30

、本焼成として、チャネル用前駆体層を、酸素雰囲気中、500 で約10分間加熱する ことにより、インジウム(In)、亜鉛(Zn)、及びジルコニウム(Zr)からなるチ ャネル用酸化物層が形成された。実施例1のチャネル用酸化物層におけるインジウム(I n)と亜鉛(Zn)とジルコニウム(Zr)との原子数比は、インジウム(In)を1と したときに亜鉛(Zn)が0.5であり、ジルコニウム(Zr)が0.05であった。ま た、チャネル用酸化物層の厚みは約20nmであった。その後、第1の実施形態のとおり 、ソース電極及びドレイン電極が形成された。

【0053】

(1)電流-電圧特性

図10は、薄膜トランジスタ100aのVg-Id特性を示すグラフである。なお、図 10 10におけるV₀は、薄膜トランジスタ100aのソース電極58とドレイン電極56間 に印加された電圧(V)である。また、表1は、薄膜トランジスタ100aにおけるサブ スレッショルド特性(SS)、電界効果移動度(μ₅€)、及びON/OFF比を示して いる。

【0054】

【表1】

ゲート絶縁層用 酸化物 チャネル用 酸化物			ON OFF
LaZrO/ZrInZnO	600	4	>10 ⁹

【0055】

図10及び表1に示すように、第1の実施形態における薄膜トランジスタ100aのV g-Id特性を調べたところ、サブスレッショルド特性(SS)が600mV/dec. であり、電界効果移動度(µ = =)が4cm²/Vsであった。また、ON/OFF比は、10⁸を超えるオーダーであった。従って、薄膜トランジスタ100aは、それを構成 するゲート絶縁層及びチャネルが、酸化物層であるとともに溶液法を採用することによっ て形成されているが、トランジスタとしての機能を十分に発揮し得ることが確認された。 なお、この例においては、本焼成の温度が500 であったが、発明者らの実験結果から 、本焼成における加熱温度が、350 以上500 以下であれば、薄膜トランジスタと して機能することが確認された。加えて、本焼成における加熱温度が、450 以上50 0 以下であれば、トランジスタの各電気特性の安定性が向上することも確認された。

【 0 0 5 6 】

(2)比誘電率

実施例1において、比誘電率は、東陽テクニカ社製、1260-SYS型広帯域誘電率 40 測定システムを用いた。その結果、ゲート絶縁層の酸化物の比誘電率を測定すると、概ね 20以上25以下であった。

[0057]

(3) X R D 分析による結晶構造解析

実施例1におけるチャネルについてX線回折(XRD:X-Ray Diffract ion)装置による分析を行った。その結果、特徴的なピークが観察されなかったため、 チャネルを構成するチャネル用酸化物がアモルファス相であることが分かった。本実施例 では、チャネル用酸化物(第1酸化物)がジルコニウム(Zr)を含有していることから 、アモルファス相を比較的容易に形成することが可能となるため、酸化物の層の平坦性を 高めることができる。加えて、アモルファス相を比較的容易に形成することが可能となる

50

【 0 0 5 8 】

(4) X P S 測定装置による酸化物中の酸素原子の分析

実施例1におけるチャネルと厚みのみが異なるチャネル用酸化物に含まれる酸素原子に ついてXPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 測定装置による酸化物中の酸素原子の分析を行った。具体的には、この分析対象は、約3 0nm厚のインジウム(In)、亜鉛(Zn)、及びジルコニウム(Zr)からなる酸化 物である。従って、この酸化物は、実質的にチャネル用酸化物(第1酸化物)であるとい える。

【0059】

図11は、このインジウム(In)、亜鉛(Zn)、及びジルコニウム(Zr)からな る酸化物に含まれる酸素原子のXPS分析結果を示すグラフである。また、図12は、参 照用測定対象としての酸化物に含まれる酸素原子のXPS分析結果を示すグラフである。 なお、この参照用測定対象は、インジウム(In)及び亜鉛(Zn)からなる(従って、 ジルコニウム(Zr)を含まない)酸化物であって、材料の違いを除いては、第1の実施 形態と同様の溶液法によって形成されたものである。また、図11の(a1)及び図12 の(a2)は、金属 - 酸素結合に由来するピークであると考えられる。例えばZIZO層 の場合、図11の(a1)及び図12の(a2)のピークは、O²⁻とZr又はIn又は Znとの結合を示すピークであると考えられる。また、図110(c1)及び図12の(c2)は、前述の酸化物中の表面におけるH2O、O2、又はCO2に由来する弱い酸素 結合に由来するピークであると考えられる。そして、図110(b1)及び図12の(b 2)は、531eV以上532eV以下(531eV近傍ともいう。)のピークであり、 前述の酸化物中の酸素の欠損状況を反映する、又は酸化物中の酸素の欠損状態に由来する と考えられるピークである。

[0060]

図11及び図12に示すように、ジルコニウム(Zr)を含有する酸化物は、それを含 有しない酸化物よりも、531.9eV近傍のピークが小さくなっていることが分かる。 より具体的には、図11に示す(b1)においては、酸素原子の総数を1としたときの、 531.9eV近傍のピークに起因する酸素原子数が、0.200であった。また、図1 2に示す(b2)においては、酸素原子の総数を1としたときの、531.9eV近傍の ピークに起因する酸素原子数が、0.277であった。

[0061]

その後の発明者らの更なる分析により、その酸化物中のジルコニウム(Zr)の含有量 を増加させるにしたがって、531.9 e V近傍のピークが小さくなっていくことが知見 された。従って、図11に示す(b1)のピークの状況を形成することにより、酸素の欠 損が抑制されることになると考えられる。従って、図11に示す(b1)のピークの状況 が、トランジスタを動作させる際の適切なキャリア濃度への調整と、ゲート絶縁膜との界 面特性の向上に寄与すると考えられる。そして、特に、酸素原子の総数を1としたときの 、上述の531eV以上532eV以下の範囲内のピークに起因する酸素原子の数が、0 .19以上0.21以下であれば、過度の酸素欠損を抑制するため、薄膜トランジスタと しての各種の特性(例えば、ヒステリシスの低減、ON/OFF比、又はサブスレッショ ルド特性(SS))の向上に寄与することになる。

40

10

20

30

【 0 0 6 2 】

(5)AFMによる酸化物表面の観察及びその表面粗さの分析

さらに、実施例1におけるチャネルと厚みのみが異なるチャネル用酸化物のAFM(A tomic force microscopy)像の観察とその表面粗さの分析を行っ た。図13は、そのチャネル用酸化物、及び参照用測定対象としての酸化物の表面のAF M像と表面粗さを示す図である。

【0063】

具体的には、XPS分析結果の場合と同様に、約30nm厚のインジウム(In)、亜 50

10

20

30

40

鉛(Zn)、及びジルコニウム(Zr)からなる酸化物(図13の試料A)が分析対象で ある。従って、この酸化物も、実質的にチャネル用酸化物(第1酸化物)であるといえる 。また、インジウム(In)及び亜鉛(Zn)からなる(従って、ジルコニウム(Zr) を含まない)酸化物であって、材料の違いを除いては、第1の実施形態と同様の溶液法に よって形成されたもの(図13の試料B)も参照用測定対象として分析した。 【0064】

図13に示すように、表面粗さの観点から言えば、ジルコニウム(Zr)を含有する酸 化物は、それを含有しない酸化物よりも二乗平均平方根(RMS:Root Mean Square)の値が小さいことが確認された。また、その後の発明者らの更なる分析に より、その酸化物中のジルコニウム(Zr)の含有量を増加させるにしたがって、RMS の値が小さくなっていくことが知見された。従って、実施例1におけるチャネルは、ジル コニウム(Zr)を含有することにより平坦性を高められることが明らかとなった。この 平坦性の高さは、特に、積層構造を有する薄膜トランジスタを形成するときの寸法精度の 向上に寄与し得るとともに、チャネルとゲート絶縁膜との界面特性の向上につながる。 【0065】

上述のとおり、本実施形態の薄膜トランジスタ100aは、薄膜トランジスタとしての 良好な電気特性を実現し得ることが明らかとなった。また、本実施形態の薄膜トランジス タ100aの製造方法によれば、ゲート絶縁層及びチャネルが酸化物によって構成される とともに、溶液法を用いて形成されているため、従来の方法と比較して大面積化が容易に なるとともに、工業性ないし量産性が格段に高められることになる。

【0066】

< 第 2 の実施形態 >

1.本実施形態の薄膜キャパシタの全体構成

図1乃至図8は、それぞれ、本実施形態における薄膜トランジスタ100bの製造方法 の一過程を示す断面模式図でもある。また、図9の断面模式図は、本実施形態における薄 膜トランジスタ100bの製造方法の一過程及び全体構成を示している。

[0067]

本実施形態は、薄膜トランジスタ100bのチャネル44bが、インジウム(In)と ジルコニウム(Zr)とを含むチャネル用酸化物である点を除いて、第1の実施形態と同 様である。従って、薄膜トランジスタ100bの構成については、図9における第1の実 施形態と異なる構成についてのみ説明する。

【0068】

図9に示すように、本実施形態における薄膜トランジスタ100bにおいては、基板1 0上に、下層から、ゲート電極20、ゲート絶縁層34、チャネル44(本実施形態では 、チャネル44b)、ソース電極58及びドレイン電極56の順序で積層されている。 【0069】

チャネル44bは、インジウム(In)及びジルコニウム(Zr)を含むチャネル用酸 化物(本実施形態では、第2酸化物)からなる。また、チャネル用酸化物は、インジウム (In)を1としたときに0.055以上0.16以下の原子数比となるジルコニウム(Zr)を含む。なお、チャネル44bにおける、インジウム(In)を1としたときのジ ルコニウム(Zr)の原子数比が0.055以上0.16以下である薄膜トランジスタは 、インジウム(In)からなる酸化物の場合は形成することが困難であった、過度の酸素 欠損を抑制することが可能になる。その結果、薄膜トランジスタとしての各種の特性(例 えば、ヒステリシスの低減、ON/OFF比、又はサブスレッショルド特性(SS))を 格段に向上させることができる。なお、インジウム(In)及びジルコニウム(Zr)を 含むチャネル用酸化物からなるチャネル44bは、IZO層とも呼ばれる。

2.薄膜トランジスタ100bの製造方法

薄膜トランジスタ100bの製造方法においても、図4に示すように、ゲート絶縁層3 4上に、公知のスピンコーティング法により、チャネル用前駆体層42bを形成する。本 50 実施形態では、インジウム(In)を含む前駆体及び前記インジウム(In)を1とした ときに0.055以上0.16以下の原子数比となるジルコニウム(Zr)を含む前駆体 を溶質とするチャネル用前駆体溶液(本実施形態では、第2前駆体溶液)を出発材とする チャネル用前駆体層42bが形成される。

【0071】

その後、予備焼成として、チャネル用前駆体層42bを所定時間、80 以上250 以下の範囲で加熱する。さらにその後、本焼成として、チャネル用前駆体層42bを、酸 素雰囲気中、所定時間、350 以上550 以下の範囲で加熱することにより、図5に 示すように、ゲート絶縁層34上に、インジウム(In)とジルコニウム(Zr)とから なる酸化物であるチャネル44bが形成される。なお、インジウム(In)又はジルコニ 10 ウム(Zr)を含む前駆体の例は、第1の実施形態の例と同じである。

【0072】

3.薄膜トランジスタ100bの特性

次に、第2の実施形態をより詳細に説明するために、実施例2を説明するが、本実施形 態はこの例によって限定されるものではない。実施例2については、以下の方法によって 、薄膜トランジスタ100bの特性が調べられた。

【0073】

(実施例2)

実施例2においては、チャネル用酸化物層のためのインジウム(In)を含む前駆体を 、インジウムアセチルアセトナートとした。また、チャネル用酸化物層のためのジルコニ 20 ウム(Zr)を含む前駆体を、ジルコニウムブトキシドとした。それらを除いて実施例1 と同様の条件で薄膜トランジスタ100bが作製された。また、チャネル用酸化物層にお けるインジウム(In)とジルコニウム(Zr)との原子数比は、インジウム(In)を 1としたときにジルコニウム(Zr)が0.11とした。また、チャネル用酸化物層の厚 みは約20nmであった。

[0074]

(1) 電流 - 電圧特性

図14は、薄膜トランジスタ100bのVg-Id特性を示すグラフである。図14に おけるV₅は、薄膜トランジスタ100bのソース電極58とドレイン電極56間に印加 された電圧(V)である。また、表2は、薄膜トランジスタ100bにおけるサブスレッ ショルド特性(SS)、電界効果移動度(μ⊧⊧)、及びON/OFF比を示している。 【0075】

【表2】

ゲート絶縁層用 酸化物 チャネル用 酸化物	ゲート絶縁層用 酸化物 チャネル用 酸化物 (mV/dec.)		<u>ON</u> OFF
LaZrO/ZrInO	75	102	$10^6 \sim 10^7$

[0076]

図14及び表2に示すように、第2の実施形態における薄膜トランジスタ100bのV g-Id特性を調べたところ、サブスレッショルド特性(SS)が75mV/dec.で あり、電界効果移動度(μ_{FE})が102cm²/Vsであった。また、ON/OFF比 は、概ね10⁶乃至10⁷のオーダーであった。従って、薄膜トランジスタ100bがト ランジスタとしての良好な特性を発揮することが確認された。 【0077】

50

(2)比誘電率

実施例2において、比誘電率を測定した結果、ゲート絶縁層の酸化物の比誘電率を測定 すると、概ね20以上25以下であった。

【0078】

(3) X R D 分析による結晶構造解析

実施例2におけるチャネルについてX線回折(XRD:X-Ray Diffract ion)装置による分析を行った。その結果、特徴的なピークが観察されなかったため、 チャネルを構成するチャネル用酸化物がアモルファス相であることが分かった。本実施例 では、チャネル用酸化物(第2酸化物)がジルコニウム(Zr)を含有していることから 、アモルファス相を比較的容易に形成することが可能となるため、酸化物の層の平坦性を 高めることができる。加えて、アモルファス相を比較的容易に形成することが可能となる ため、ゲート絶縁層との良好な界面が形成され得る。 【0079】

上述のとおり、本実施形態の薄膜トランジスタ100bは、薄膜トランジスタとしての 良好な電気特性を実現し得ることが明らかとなった。また、本実施形態の薄膜トランジス タ100bの製造方法によれば、ゲート絶縁層及びチャネルが酸化物によって構成される とともに、溶液法を用いて形成されているため、従来の方法と比較して大面積化が容易に なるとともに、工業性ないし量産性が格段に高められることになる。

[0080]

<第3の実施形態>

1.本実施形態の薄膜キャパシタの全体構成

図1乃至図8は、それぞれ、本実施形態における薄膜トランジスタ100cの製造方法の一過程を示す断面模式図でもある。また、図9の断面模式図は、本実施形態における薄膜トランジスタ100cの製造方法の一過程及び全体構成を示している。

【 0 0 8 1 】

本実施形態は、薄膜トランジスタ100cのチャネル44cが、インジウム(In)と ランタン(La)とを含むチャネル用酸化物である点を除いて、第1の実施形態と同様で ある。従って、薄膜トランジスタ100cの構成については、図9における第1の実施形 態と異なる構成についてのみ説明する。

[0082]

図9に示すように、本実施形態における薄膜トランジスタ100cにおいては、基板1 0上に、下層から、ゲート電極20、ゲート絶縁層34、チャネル44(本実施形態では 、チャネル44c)、ソース電極58及びドレイン電極56の順序で積層されている。 【0083】

チャネル44cは、インジウム(In)及びランタン(La)を含むチャネル用酸化物 (本実施形態では、第3酸化物)からなる。また、チャネル用酸化物は、インジウム(I n)を1としたときに0.055以上0.16以下の原子数比となるランタン(La)を 含む。なお、チャネル44cにおける、インジウム(In)を1としたときのランタン(La)の原子数比が0.055以上0.16以下である薄膜トランジスタは、インジウム (In)からなる酸化物の場合は形成することが困難であった、過度の酸素欠損を抑制す ることが可能になる。その結果、薄膜トランジスタとしての各種の特性(例えば、ヒステ リシスの低減、ON/OFF比、又はサブスレッショルド特性(SS))を格段に向上さ せることができる。なお、インジウム(In)及びランタン(La)を含むチャネル用酸 化物からなるチャネル44cは、LIO層とも呼ばれる。

【0084】

2.薄膜トランジスタ100cの製造方法

薄膜トランジスタ100 cの製造方法においても、図4に示すように、ゲート絶縁層3 4上に、公知のスピンコーティング法により、チャネル用前駆体層42 cを形成する。本 実施形態では、インジウム(In)を含む前駆体及び前記インジウム(In)を1とした ときに0.055以上0.16以下の原子数比となるランタン(La)を含む前駆体を溶

10

30

20

質とするチャネル用前駆体溶液(本実施形態では、第3前駆体溶液)を出発材とするチャネル用前駆体層42cが形成される。

【0085】

その後、予備焼成として、チャネル用前駆体層42cを所定時間、80 以上250 以下の範囲で加熱する。さらにその後、本焼成として、チャネル用前駆体層42cを、酸 素雰囲気中、所定時間、350 以上550 以下の範囲で加熱することにより、図5に 示すように、ゲート絶縁層34上に、インジウム(In)とランタン(La)とからなる 酸化物であるチャネル44cが形成される。なお、インジウム(In)又はランタン(L a)を含む前駆体の例は、第1の実施形態の例と同じである。

[0086]

3.薄膜トランジスタ100 c の特性

次に、第3の実施形態をより詳細に説明するために、実施例3を説明するが、本実施形 態はこの例によって限定されるものではない。実施例3については、以下の方法によって 、薄膜トランジスタ100cの特性が調べられた。

(実施例3)

実施例3においては、チャネル用酸化物層のためのインジウム(In)を含む前駆体を 、インジウムアセチルアセトナートとした。また、チャネル用酸化物層のためのランタン (La)を含む前駆体を、ランタンアセテートとした。それらを除いて実施例1と同様の 条件で薄膜トランジスタ100cが作製された。また、チャネル用酸化物層におけるイン ジウム(In)とランタン(La)との原子数比は、インジウム(In)を1としたとき にランタン(La)が0.11とした。また、チャネル用酸化物層の厚みは約20nmで あった。

[0088]

(1) 電流 - 電圧特性

図15は、薄膜トランジスタ100cのVg-Id特性を示すグラフである。図15に おけるV₀は、薄膜トランジスタ100cのソース電極58とドレイン電極56間に印加 された電圧(V)である。また、表3は、薄膜トランジスタ100cにおけるサブスレッ ショルド特性(SS)、電界効果移動度(μ₅ε)、及びON/OFF比を示している。 【0089】

【 表 3 】

ゲート絶縁層用 酸化物 チャネル用 酸化物	SS (mV/dec.)	μ _{FE} (cm²/Vs)	<u>ON</u> OFF
LaZrO/LaInO	64	51	$10^6 \sim 10^7$

【 0 0 9 0 】

図15及び表3に示すように、第3の実施形態における薄膜トランジスタ100cのV g-Id特性を調べたところ、サブスレッショルド特性(SS)が64mV/dec.で あり、電界効果移動度(μ ϝε)が51cm²/Vsであった。また、ON/OFF比は 、概ね10⁶乃至10⁷のオーダーであった。従って、薄膜トランジスタ100cがトラ ンジスタとしての良好な特性を発揮することが確認された。

【 0 0 9 1 】

(2)比誘電率

実施例3において、比誘電率を測定した結果、ゲート絶縁層の酸化物の比誘電率を測定 50

すると、概ね20以上25以下であった。

【0092】

(3) X R D 分析による結晶構造解析

実施例3におけるチャネルについてX線回折(XRD:X-Ray Diffract ion)装置による分析を行った。その結果、特徴的なピークが観察されなかったため、 チャネルを構成するチャネル用酸化物がアモルファス相であることが分かった。本実施例 では、チャネル用酸化物(第3酸化物)がジルコニウム(Zr)を含有していることから 、アモルファス相を比較的容易に形成することが可能となるため、酸化物の層の平坦性を 高めることができる。加えて、アモルファス相を比較的容易に形成することが可能となる ため、ゲート絶縁層との良好な界面が形成され得る。

【0093】

上述のとおり、本実施形態の薄膜トランジスタ100cは、薄膜トランジスタとしての 良好な電気特性を実現し得ることが明らかとなった。また、本実施形態の薄膜トランジス タ100cの製造方法によれば、ゲート絶縁層及びチャネルが酸化物によって構成される とともに、溶液法を用いて形成されているため、従来の方法と比較して大面積化が容易に なるとともに、工業性ないし量産性が格段に高められることになる。

【0094】

<第4の実施形態>

本実施形態では、第1の実施形態における一部の層の形成過程において型押し加工が施 されている点を除いて、第1の実施形態と同様である。したがって、第1の実施形態と重 20 複する説明は省略され得る。

【0095】

1.薄膜トランジスタ400aの製造方法

図16乃至図21は、それぞれ、薄膜トランジスタ400(本実施形態における400 a)の製造方法の一過程を示す断面模式図である。また、図22は、本実施形態における 薄膜トランジスタ400aの製造方法の一過程及び全体構成を示す断面模式図である。な お、図面を簡略化するため、各電極からの引き出し電極のパターニングについての記載は 省略する。

【 0 0 9 6 】

(1)ゲート電極の形成

まず、図16に示すように、ゲート電極20が、公知のスパッタリング法、フォトリソ グラフィー法、及びエッチング法により基板10上に形成される。なお、本実施形態のゲ ート電極20の材料は、白金(Pt)である。

【0097】

(2)ゲート絶縁層の形成

次に、基板10及びゲート電極20上に、第1の実施形態と同様に、ランタン(La) を含む前駆体及びジルコニウム(Zr)を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液を出発材と するゲート絶縁層用前駆体層32を形成する。その後、酸素含有雰囲気中で、80 以上 250 以下に加熱した状態で予備焼成を行う。

【0098】

本実施形態では、予備焼成のみを行ったゲート絶縁層用前駆体層32に対して、型押し 加工を施す。具体的には、ゲート絶縁層のパターニングを行うため、図17に示すように 、80 以上300 以下に加熱した状態で、ゲート絶縁層用型M1を用い、1MPa以 上20MPa以下の圧力で型押し加工を施す。その結果、本実施形態のゲート絶縁層用型 M1により、層厚が約50nm~約300nmのゲート絶縁層用前駆体層32が形成され る。

【0099】

その後、ゲート絶縁層用前駆体層32を全面エッチングすることにより、図18に示す ように、ゲート絶縁層に対応する領域以外の領域からゲート絶縁層用前駆体層32を除去 する(ゲート絶縁層用前駆体層32の全面に対するエッチング工程)。なお、本実施形態

のゲート絶縁層用前駆体層32のエッチング工程は、真空プロセスを用いることないウェ ットエッチング技術を用いて行われたが、プラズマを用いた、いわゆるドライエッチング 技術によってエッチングされることを妨げない。

[0100**]**

その後、所定時間、本焼成として500 以上600 以下で加熱することにより、図 19に示すように、基板10及びゲート電極20上に、ゲート絶縁層34が形成される。 【0101】

(3) チャネルの形成

予備焼成のみを行ったチャネル用前駆体層42(本実施形態における42a)に対して、型押し加工を施す。まず、ゲート絶縁層34及び基板10上に、第1の実施形態と同様に、インジウム(In)を含む前駆体、亜鉛(Zn)を含む前駆体、及びジルコニウム(Zr)を含む前駆体を溶質とするチャネル用前駆体溶液を出発材とするチャネル用前駆体層42aを形成する。その後、第1の実施形態と同様に予備焼成として、チャネル用前駆体層42aを所定時間、350以上550以下の範囲で加熱する。

【0102】

次に、図20に示すように、80 以上300 以下に加熱した状態で、チャネル用型 M2を用いて、1MPa以上20MPa以下の圧力でチャネル用前駆体層42aに対して 型押し加工を施す。その結果、層厚が約50nm以上約300nm以下のチャネル用前駆 体層42aが形成される。その後、所定時間、350 以上550 以下の範囲で本焼成 することにより、図21に示すように、ゲート絶縁層34上に、インジウム(In)、亜 鉛(Zn)、及びジルコニウム(Zr)からなるチャネル44(本実施形態におけるチャ ネル44a)が形成される。

20

30

10

【0103】

(4) ソース電極及びドレイン電極の形成

次に、第1の実施形態と同様、チャネル44a上に、公知のフォトリソグラフィー法に よってパターニングされたレジスト膜が形成された後、チャネル44a及びレジスト膜上 に、公知のスパッタリング法により、ITO層を形成する。その後、レジスト膜が除去さ れると、図22に示すように、チャネル44a上に、ITO層によるドレイン電極56及 びソース電極58が形成される。

【0104】

本実施形態では、高い塑性変形能力を得た前駆体層に対して型押し加工を施すこととしている。その結果、型押し加工を施す際に印加する圧力が1MPa以上20MPa以下という低い圧力であっても、各前駆体層が型の表面形状に追随して変形するようになり、所望の型押し構造を高い精度で形成することが可能となる。また、その圧力を1MPa以上20MPa以下という低い圧力範囲に設定することにより、型押し加工を施す際に型が損傷し難くなるとともに、大面積化にも有利となる。

【0105】

ここで、上記の圧力を「1 M P a 以上2 0 M P a 以下」の範囲内としたのは、以下の理 由による。まず、その圧力が1 M P a 未満の場合には、圧力が低すぎて各前駆体層を型押 しすることができなくなる場合があるからである。他方、その圧力が2 0 M P a もあれば 、十分に前駆体層を型押しすることができるため、これ以上の圧力を印加する必要がない からである。前述の観点から言えば、上述の第4の実施形態における型押し工程において は、2 M P a 以上10 M P a 以下の範囲内にある圧力で型押し加工を施すことが、より好 ましい。

[0106]

なお、第4の実施形態では、第1の実施形態のゲート絶縁層34及びチャネル44aに 対して型押し加工を施したが、型押し加工の対象はこれらに限定されない。例えば、第2 及び第3の実施形態のゲート絶縁層34及びチャネル44b,44cに対しても型押し加 工を施すことにより、型押し構造を形成することが可能である。図16乃至図22は、第 2の実施形態のゲート絶縁層34及びチャネル44bの形成過程において型押し加工が施

されている薄膜トランジスタ400bの製造方法の一過程又はその全体構造を示すととも に、第3の実施形態のゲート絶縁層34及びチャネル44cの形成過程において型押し加 工が施されている薄膜トランジスタ400cの製造方法の一過程又はその全体構造も示し ている。

【 0 1 0 7 】

上述のように、本実施形態では、ゲート絶縁層34及びチャネル44に対して型押し加 工を施すことによって型押し構造を形成する、「型押し工程」が採用されている。この型 押し工程が採用されることにより、真空プロセスやフォトリソグラフィー法を用いたプロ セス、あるいは紫外線の照射プロセス等、比較的長時間、及び/又は高価な設備を必要と するプロセスが不要になる。従って、薄膜トランジスタ400及びその製造方法は、極め て工業性ないし量産性に優れている。

10

20

【0108】 <第5の実施形態>

1.本実施形態の薄膜キャパシタの全体構成

図23乃至図31は、それぞれ、薄膜トランジスタ500(本実施形態における500 a)の製造方法の一過程を示す断面模式図である。また、図32は、本実施形態における 薄膜トランジスタ500aの製造方法の一過程及び全体構成を示す断面模式図である。図 32に示すように、本実施形態における薄膜トランジスタ500aにおいては、基板10 上に、下層から、ゲート電極224、ゲート絶縁層234、チャネル244(本実施形態 では、チャネル244a)、ソース電極258及びドレイン電極256の順序で積層され ている。

[0109]

薄膜トランジスタ500aは、いわゆるボトムゲート構造を採用しているが、本実施形 態はこの構造に限定されない。従って、当業者であれば、通常の技術常識を以って本実施 形態の説明を参照することにより、工程の順序を変更することによって、トップゲート構 造を形成することができる。また、本出願における温度の表示は、基板10と接触するヒ ーターの加熱面の表面温度を表している。また、図面を簡略化するため、各電極からの引 き出し電極のパターニングについての記載は省略する。

[0110]

基板10は、第1の実施形態と同様に、例えば、高耐熱ガラス、SiO₂/Si基板、 30 アルミナ(Al₂O₃)基板、STO(SrTiO)基板、Si基板の表面にSiO₂層 及びTi層を介してSTO(SrTiO)層を形成した絶縁性基板等、半導体基板(例え ば、Si基板、SiC基板、Ge基板等)を含む、種々の絶縁性基材が適用できる。 【0111】

本実施形態における薄膜トランジスタ500aにおいては、ゲート電極224が、ビスマス(Bi)とルテニウム(Ru)とを含む酸化物である。なお、第1の実施形態において述べたとおり、この材料の酸化物に限らず他の材料の酸化物についても、不可避不純物を含み得る。

【0112】

本実施形態における薄膜トランジスタ500aにおいては、ゲート絶縁層234が、ラ 40 ンタン(La)とジルコニウム(Zr)を含む酸化物である。 【0113】

ここで、本実施形態のゲート電極224の厚みは約100nmであり、ゲート絶縁層2 34の厚みは、約150nm以上約170nm以下であるが、本実施形態のゲート電極2 24の厚み又はゲート絶縁層234の厚みが、前述の各数値に限定されない。

【0114】

本実施形態のチャネル244aは、インジウム(In)、亜鉛(Zn)、及び錫(Sn)を含むチャネル用酸化物(本実施形態では、第4酸化物)からなる。また、チャネル用酸化物は、インジウム(In)を1としたときに0.15以上0.75以下の原子数比となる亜鉛(Zn)を含む。また、チャネル用酸化物は、インジウム(In)を1としたと

【0115】

また、チャネル244aの厚みが約20nmである。なお、本実施形態のゲート電極224及びゲート絶縁層234の厚みと同様に、本実施形態のチャネル244aの厚みは20nmに限定されない。

(24)

【0116】

また、本実施形態のソース電極258及びドレイン電極256は、ITO(indium tin oxide)からなる。

[0117]

2.薄膜トランジスタ500aの製造方法

(1)ゲート電極の形成

本実施形態のゲート電極224は、溶液法によって形成される。既に述べたとおり、本 出願では、前駆体溶液を出発材とし、それを焼成することによってゲート電極224、ゲ ート絶縁層234、又はその他の酸化物層を形成する方法を、便宜上、「溶液法」とも呼 ぶ。

【0118】

まず、図23に示すように、基板10上に、公知のスピンコーティング法によりビスマ ス(Bi)を含む前駆体及びルテニウム(Ru)を含む前駆体を溶質とするゲート電極、 用前駆体溶液を出発材とするゲート電極用前駆体層222を形成する。

【0119】

本実施形態におけるゲート電極用の酸化物のためのビスマス(Bi)を含む前駆体の例 は、酢酸ビスマスである。また、本実施形態におけるゲート電極用の酸化物のためのルテ ニウム(Ru)を含む前駆体の例は、酢酸ニトロシル三ルテニウム(Ruthenium (III)nitrosylactate)である。

【0120】

その後、予備焼成として、所定時間(例えば、5分間)、80 以上300 以下で加熱する。なお、この予備焼成は、酸素雰囲気中又は大気中(以下、総称して、「酸素含有雰囲気」ともいう。)で行われる。本実施形態では、最終的に十分なゲート電極224の厚み(例えば、約100nm)を得るために、前述のスピンコーティング法によるゲート電極用前駆体層222の形成と予備焼成を、例えば5回繰り返す。さらにその後、本焼成として、ゲート電極用前駆体層222を、酸素雰囲気中(例えば100体積%であるが、これに限定されない。以下の「酸素雰囲気」についても同じ。)、所定時間(例えば、20分間)、350 以上440 以下加熱することにより、図24に示すように、基板10上に、ビスマス(Bi)とルテニウム(Ru)とからなる酸化物であるゲート絶縁層224が形成される。

【0121】

(2)ゲート絶縁層の形成

次に、図25に示すように、ゲート電極224上に、公知のスピンコーティング法により、ランタン(La)を含む前駆体及びジルコニウム(Zr)を含む前駆体を溶質とする ゲート絶縁層用前駆体溶液を出発材とするゲート絶縁層用前駆体層232を形成する。 【0122】

本実施形態におけるゲート絶縁層用の酸化物のためのランタン(La)を含む前駆体の 例は、ランタンメトキシエトキシド(Lanthanum methoxyethoxi de)である。また、本実施形態におけるゲート絶縁層用の酸化物のためのジルコニウム (Zr)を含む前駆体の例は、ジルコニウムイソプロポキシド(Zirconium i sopropoxide)である。

【0123】

その後、予備焼成として、所定時間(例えば、5分間)、80 以上300 以下で加 熱する。なお、この予備焼成は、酸素含有雰囲気中で行われる。本実施形態では、最終的 に十分なゲート絶縁層234の厚み(例えば、約150以上約170nm以下)を得るた

10

20



めに、前述のスピンコーティング法によるゲート絶縁層用前駆体層232の形成と予備焼 成を、例えば5回繰り返す。さらにその後、本焼成として、ゲート絶縁層用前駆体層23 2 を、酸素雰囲気中、所定時間(例えば、20分間)、350 以上440 以下で加熱 することにより、図26に示すように、ゲート電極224上に、ランタン(La)とジル コニウム(Zr)とからなる酸化物であるゲート絶縁層234が形成される。

(3) チャネルの形成

その後、図27に示すように、ゲート絶縁層234上に、公知のスピンコーティング法 により、チャネル用前駆体層242aを形成する。本実施形態では、インジウム(In) を含む前駆体、亜鉛(Ζn)を含む前駆体、及び錫(Sn)を含む前駆体を溶質とするチ ャネル用前駆体溶液(本実施形態では、第4前駆体溶液)を出発材とするチャネル用前駆 体層242aが形成される。

[0125**]**

その後、予備焼成として、チャネル用前駆体層242aを所定時間(例えば、5分間) . 80 以上300 以下で加熱する。さらにその後、本焼成として、チャネル用前駆体 層242aを、酸素雰囲気中、所定時間(例えば、20分間)、350 以上440 以 下で加熱することにより、図28に示すように、ゲート絶縁層234上に、インジウム(In)、亜鉛(Zn)、及び錫(Sn)からなる酸化物であるチャネル244aが形成さ れる。

[0126]

ここで、本実施形態におけるチャネル244aのためのインジウム(In)を含む前駆 体の例は、インジウムメトキシエトキシド(Indium methoxyethoxi de)である。また、本実施形態におけるチャネル244aのための亜鉛(Zn)を含む 前駆体の例は、亜鉛メトキシエトキシド(Zinc methoxyethoxide) である。また、本実施形態におけるチャネル244aのための錫(Sn)を含む前駆体の 例は、テトライソプロポキシ錫(Tin tetraisopropoxide)である

[0127]

(4) ソース電極及びドレイン電極の形成

さらにその後、図29に示すように、チャネル244a上に、公知のフォトリソグラフ 30 ィー法によってパターニングされたレジスト膜90が形成された後、チャネル244a及 びレジスト膜90上に、公知のスパッタリング法により、ITO層250を形成する。本 実施形態のターゲット材は、例えば、5wt%酸化錫(SnO₂)を含有するITOであ り、室温下において形成される。その後、レジスト膜90が除去されると、図30に示す ように、チャネル244a上に、ITO層250によるドレイン電極256及びソース電 極258が形成される。なお、本実施形態のITO層250の厚みは、約130nmであ るが、ITO層250の厚みはこの厚みに限定されない。

【0128】

その後、図31に示すように、ドレイン電極256、ソース電極258、及びチャネル 244a上に、公知のフォトリソグラフィー法によってパターニングされたレジスト膜9 40 0が形成された後、レジスト膜90、ドレイン電極256の一部、及びソース電極258 の一部をマスクとして、公知のアルゴン(Ar)プラズマによるドライエッチング法を用 いて、露出しているチャネル244aを除去する。その結果、図32に示すように、パタ ーニングされたチャネル244aが形成されることにより、薄膜トランジスタ500aが 製造される。

[0129]

3.薄膜トランジスタ500aの特性

次に、第5の実施形態において製造された薄膜トランジスタ500aの電気特性が調べ られた。

[0130]

20

10

(1)電流-電圧特性

図33は、薄膜トランジスタ500aのVg-Id特性を示すグラフである。なお、図 33におけるVoは2Vであり、薄膜トランジスタ500aのソース電極258とドレイ ン電極256間に印加された電圧(V)である。また、表4は、薄膜トランジスタ500 aにおけるサブスレッショルド特性(SS)、電界効果移動度(μ FE)、及びON/O FF比を示している。

【0131】

【表4】

ゲート絶縁層用 酸化物 チャネル用 酸化物	ケート絶縁層用 酸化物 チャネル用 酸化物 (mV/dec.)		<u>ON</u> OFF
LaZrO/ZnInSnO	70~80	425.6	>10 ⁶

【0132】

図33及び表4に示すように、第5の実施形態における薄膜トランジスタ500aのV 20 g-Id特性を調べたところ、サブスレッショルド特性(SS)が70mV/dec.以 上80mV/dec.以下であり、電界効果移動度(μ = E)が425.6cm²/Vs であった。また、ON/OFF比は、10⁶を超えるオーダーであった。従って、薄膜ト ランジスタ500aは、それを構成するゲート電極、ゲート絶縁層、及びチャネルが酸化 物層であるとともに、溶液法を採用することによって形成されているが、トランジスタと しての機能を十分に発揮し得ることが確認された。

[0133]

上述のとおり、本実施形態の薄膜トランジスタ500aは、薄膜トランジスタとしての 良好な電気特性を実現し得ることが明らかとなった。また、本実施形態の薄膜トランジス タ500aの製造方法によれば、ゲート電極、ゲート絶縁層、及びチャネルが酸化物によ って構成されるとともに、溶液法を用いて形成されているため、従来の方法と比較して大 面積化が容易になるとともに、工業性ないし量産性が格段に高められることになる。

30

【0134】

<第5の実施形態の変形例>

1.本実施形態の薄膜キャパシタの全体構成

図23乃至図31は、それぞれ、薄膜トランジスタ500(本実施形態における500 b)の製造方法の一過程を示す断面模式図である。また、図32の断面模式図は、本実施 形態における薄膜トランジスタ500bの製造方法の一過程及び全体構成を示している。 【0135】

本実施形態は、薄膜トランジスタ500bのチャネル244bが、インジウム(In) 40 と亜鉛(Zn)とを含むチャネル用酸化物からなるチャネル用酸化物である点を除いて、 第5の実施形態と同様である。従って、薄膜トランジスタ500bの構成については、図 32における第5の実施形態と異なる構成についてのみ説明する。

【0136】

図32に示すように、本実施形態における薄膜トランジスタ500bにおいては、基板 10上に、下層から、ゲート電極224、ゲート絶縁層234、チャネル244(本実施 形態では、チャネル244b)、ソース電極258及びドレイン電極256の順序で積層 されている。

【0137】

本実施形態のチャネル244bは、インジウム(In)と亜鉛(Zn)とを含むチャネ 50

ル用酸化物(本実施形態では、第5酸化物)からなる。また、チャネル用酸化物は、インジウム(In)を1としたときに0.25以上1以下の原子数比となる亜鉛(Zn)を含む。

(27)

【0138】

2.薄膜トランジスタ500bの製造方法

薄膜トランジスタ500bの製造方法においても、図27に示すように、ゲート絶縁層 234上に、公知のスピンコーティング法により、チャネル用前駆体層242bを形成す る。本実施形態では、インジウム(In)を含む前駆体及び亜鉛(Zn)を含む前駆体を 溶質とするチャネル用前駆体溶液(本実施形態では、第5前駆体溶液)を出発材とするチ ャネル用前駆体層242bが形成される。

【0139】

その後、予備焼成として、チャネル用前駆体層242bを所定時間、80 以上300 以下で加熱する。さらにその後、本焼成として、チャネル用前駆体層242bを、酸素 雰囲気中、所定時間(例えば、5分間)、350 以上440 以下で加熱することによ り、図28に示すように、ゲート絶縁層234上に、インジウム(In)とジルコニウム (Zr)とからなる酸化物であるチャネル244bが形成される。なお、本実施形態のイ ンジウム(In)を含む前駆体の例は、酢酸インジウムである。また、本実施形態の亜鉛 (Zn)を含む前駆体の例は、塩化亜鉛である。

[0140]

3.薄膜トランジスタ500bの特性

次に、第5の実施形態の変形例において製造された薄膜トランジスタ500bの電気特性が調べられた。

【0141】

(1) 電流 - 電圧特性

図34は、薄膜トランジスタ500bのVg-Id特性を示すグラフである。なお、図 34におけるV₀は2Vである。また、表5は、薄膜トランジスタ500bにおけるサブ スレッショルド特性(SS)、電界効果移動度(μ₅ε)、及びON/OFF比を示して いる。

【0142】

【表5】

ゲート絶縁層用 酸化物 チャネル用 酸化物	SS (mV/dec.)	μ _{FE} (cm²/Vs)	<u>ON</u> OFF
LaZrO/InZnO	70~80	77.3	$> 10^{6}$

【0143】

図34及び表5に示すように、第5の実施形態の変形例における薄膜トランジスタ500bのVg-Id特性を調べたところ、サブスレッショルド特性(SS)が70mV/dec.以上80mV/dec.以下であり、電界効果移動度(μFE)が77.3cm²/Vsであった。また、ON/OFF比は、10⁶を超えるオーダーであった。従って、薄膜トランジスタ500bは、それを構成するゲート電極、ゲート絶縁層、及びチャネルが酸化物層であるとともに、溶液法を採用することによって形成されているが、トランジスタとしての機能を十分に発揮し得ることが確認された。

【0144】

上述のとおり、本実施形態の薄膜トランジスタ500bは、薄膜トランジスタとしての 50

10

30

良好な電気特性を実現し得ることが明らかとなった。また、本実施形態の薄膜トランジス 夕500bの製造方法によれば、ゲート絶縁層及びチャネルが酸化物によって構成される とともに、溶液法を用いて形成されているため、従来の方法と比較して大面積化が容易に なるとともに、工業性ないし量産性が格段に高められることになる。

[0145]

< 第6の実施形態 >

本実施形態では、第5の実施形態における一部の層の形成過程において型押し加工が施 されている点を除いて、第5の実施形態と同様である。したがって、第5の実施形態と重 複する説明は省略され得る。

[0146]

10

1.薄膜トランジスタ600aの製造方法

図35乃至図39は、それぞれ、薄膜トランジスタ600(本実施形態における600 a)の製造方法の一過程を示す断面模式図である。また、図40は、本実施形態における 薄膜トランジスタ600aの製造方法の一過程及び全体構成を示す断面模式図である。な お、図面を簡略化するため、各電極からの引き出し電極のパターニングについての記載は 省略する。

【0147】

(1)ゲート電極の形成

まず、基板10上に、第5の実施形態と同様に、ビスマス(Bi)を含む前駆体及びル テニウム(Ru)を含む前駆体を溶質とするゲート電極用前駆体溶液を出発材とするゲー 20 ト電極用前駆体層222を形成する。その後、酸素含有雰囲気中で、80 以上250 以下に加熱した状態で予備焼成を行う。

[0148]

本実施形態では、予備焼成のみを行ったゲート電極用前駆体層222に対して、型押し 加工を施す。具体的には、ゲート電極層のパターニングを行うため、図35に示すように 、80 以上300 以下に加熱した状態で、ゲート電極用型M3を用い、1MPa以上 20MPa以下の圧力で型押し加工を施す。

【0149】

その後、ゲート電極用前駆体層極222を全面エッチングすることにより、ゲート絶縁 層に対応する領域以外の領域からゲート電極用前駆体層極222を除去する(ゲート電極 30 用前駆体層極222の全面に対するエッチング工程)。なお、本実施形態のゲート電極用 前駆体層極222のエッチング工程は、真空プロセスを用いることないウェットエッチン グ技術を用いて行われたが、プラズマを用いた、いわゆるドライエッチング技術によって エッチングされることを妨げない。

その後、所定時間(例えば、20分間)、本焼成として350 以上440 以下で加 熱することにより、図36に示すように、基板10上にゲート電極224が形成される。 【 0 1 5 1 】

(2)ゲート絶縁層の形成

次に、基板10及びゲート電極224上に、第5の実施形態と同様に、ランタン(La 40)を含む前駆体及びジルコニウム(Zr)を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液を出発材 とするゲート絶縁層用前駆体層232を形成する。その後、酸素含有雰囲気中で、80 以上250 以下に加熱した状態で予備焼成を行う。なお、本実施形態では、ゲート絶縁 層用前駆体層232に対する型押し加工を施していないが、本実施形態はこの態様に限定 されない。例えば、第4の実施形態と同様に、このゲート絶縁層用前駆体層232に対し ても型押し加工及びその後のゲート絶縁層用前駆体層232の全面に対するエッチングエ 程を施すことによって、型押し構造を形成することができる。

[0152]

具体的には、ゲート絶縁層234の形成過程における型押し工程では、ゲート絶縁層2 32を形成する前に、そのゲート絶縁層用前駆体層232を、酸素含有雰囲気中において 50

、80 以上300 以下で加熱した状態で型押し加工が施される。この型押し加工によ り、ゲート絶縁層用前駆体層232に対して型押し構造が形成される。 [0153]

本実施形態では、第5の実施形態と同様に予備焼成を行った後、所定時間(例えば、2 0分間)、本焼成として350 以上440 以下で加熱することにより、基板10及び ゲート電極224上に、ゲート絶縁層234が形成される。

[0154]

(3)チャネルの形成

次に、基板10及びゲート絶縁層234上に、第5の実施形態と同様に、インジウム(In)を含む前駆体、亜鉛(Zn)を含む前駆体、及び錫(Sn)を含む前駆体を溶質と 10 するチャネル用前駆体溶液(本実施形態では、第4前駆体溶液)を出発材とするチャネル 用前駆体層242aが形成される。その後、酸素含有雰囲気中で、80 以上300 以 下に加熱した状態で予備焼成を行う。なお、本実施形態では、チャネル244(本実施形 態におけるチャネル244a)に対する型押し加工を施していないが、本実施形態はこの 態様に限定されない。例えば、第4の実施形態と同様に、このチャネル244aに対して も型押し加工及びその後のチャネル244aの全面に対するエッチング工程を施すことに よって、型押し構造を形成することができる。

[0155]

具体的には、チャネル244aの形成過程における型押し工程では、チャネル244a を形成する前に、そのチャネル用前駆体層242aを、酸素含有雰囲気中において、80 以上300 以下で加熱した状態で型押し加工が施される。この型押し加工により、チ ャネル用前駆体層242aに対して型押し構造が形成される。

20

【0156】

本実施形態では、第5の実施形態と同様に予備焼成を行った後、所定時間(例えば、2 0分間)、本焼成として350 以上440 以下で加熱することにより、基板10及び ゲート絶縁層234上に、チャネル244aが形成される。

[0157]

(4) ソース電極及びドレイン電極の形成

本実施形態では、その後、溶液法を採用した上で型押し加工を施すことにより、ゲート 電極の形成と同様、ビスマス(Bi)を含む前駆体及びルテニウム(Ru)を含む前駆体 30 を溶質とするソース/ドレイン電極用前駆体溶液を出発材とするソース電極及びドレイン 電極が形成される。具体的には、以下のとおりである。

[0158]

チャネル244aが形成された後、チャネル244a上に、ビスマス(Bi)を含む前 駆体及びルテニウム(Ru)を含む前駆体を溶質とするソース/ドレイン電極用前駆体溶 液を出発材とするソース/ドレイン電極用前駆体層252を形成する。その後、酸素含有 雰囲気中で、80 以上250 以下に加熱した状態で予備焼成を行う。

[0159**]**

その後、ソース / ドレイン電極のパターニングを行うために、図38に示すように、8 0 以上300 以下に加熱した状態で、ソース / ドレイン電極用型M4を用いて、1M 40 Pa以上20MPa以下の圧力で型押し加工を施す。その結果、将来的にソース電極及び ドレイン電極となる領域(図39の(a))上には、約100nm~約300nmの層厚 のソース / ドレイン電極用前駆体層252が形成される。また、将来的にチャネル用酸化 物層244が残される領域(図39の(b))上には、約10nm~約100nmの層厚 のソース / ドレイン電極用前駆体層 2 5 2 が形成される。一方、将来的にチャネル用酸化 物層244が取り除かれる領域(図39の(c))上には、約10nm~約100nmの 層厚のソース/ドレイン電極用前駆体層252が形成される。なお、ソース/ドレイン電 極用型M4を用いて、1MPa以上20MPa以下の圧力で型押し加工を施すことにより 、第5の実施形態の効果の少なくとも一部が奏され得る。

【0160】

その後、本焼成として、ソース / ドレイン電極用前駆体層252を、大気中で、所定時 間(例えば、20分間)、本焼成として、240 以上440 以下で加熱することによ り、ソース / ドレイン電極用酸化物層 254 が形成される。 [0161]

さらにその後、ソース/ドレイン電極用酸化物層254の全面に対して、アルゴン(A r) プラズマによるドライエッチングを行う。その結果、最も薄い領域(図39の(c))のソース / ドレイン電極用酸化物層 2 5 4 が最初にエッチングされ、その後継続して、 露出したチャネル用酸化物層244がエッチングされることになる。続いて、2番目に薄 い領域(図39の(b))のソース/ドレイン電極用酸化物層254がエッチングされる とともに、最も薄い領域(図39の(c))におけるチャネル244aがエッチングされ たときに、プラズマ処理を停止する。このように、本実施形態では、上述の領域(b)と 領域(c)の各層厚を調整することにより、領域(b)のチャネル244aを残した状態 で、領域(こ)のチャネル244aが取り除かれる。その結果、図40に示すように、チ ャネル領域自身の分離が実現されるとともに、ソース電極258及びドレイン電極256 がチャネル領域を介して完全に分離されるように形成される。

本実施形態において形成されたソース電極258及びドレイン電極256の抵抗率は、 10⁻³ cmのオーダー以下であった。

なお、本実施形態のエッチング工程は、アルゴン(Ar)プラズマによるドライエッチ 20 ングによってエッチングされたが、真空プロセスを用いることないウェットエッチング技 術を用いて行われることを妨げない。

【0164】

上述のように、本実施形態では、各酸化物層に対して型押し加工を施すことによって型 押し構造を形成する、「型押し工程」が採用されている。この型押し工程が採用されるこ とにより、真空プロセスやフォトリソグラフィー法を用いたプロセス、あるいは紫外線の 照射プロセス等、比較的長時間、及び / 又は高価な設備を必要とするプロセスが不要にな る。また、本実施形態では、ソース電極及びドレイン電極も溶液法によって形成されてい るため、ゲート電極、ゲート絶縁膜、チャネル、ソース電極、及びドレイン電極というデ バイスを構成する全ての酸化物層が溶液法によって形成されている点は、特筆に値する。 従って、本実施形態の薄膜トランジスタ600は、極めて工業性ないし量産性に優れてい る。

[0165]

<第6の実施形態の変形例>

本実施形態は、薄膜トランジスタ600bのチャネル244bが、インジウム(In) と亜鉛(Zn)とを含むチャネル用酸化物からなるチャネル用酸化物である点を除いて、 第6の実施形態と同様である。したがって、第6の実施形態と重複する説明は省略され得 る。

[0166]

図35乃至図39は、それぞれ、薄膜トランジスタ600(本実施形態における600 40 b)の製造方法の一過程を示す断面模式図である。また、図40の断面模式図は、本実施 形態における薄膜トランジスタ600bの製造方法の一過程及び全体構成を示している。 [0167]

1.薄膜トランジスタ600bの製造方法

薄膜トランジスタ600bの製造方法においても、ゲート絶縁層234上に、公知のス ピンコーティング法により、チャネル用前駆体層242bを形成する。本実施形態では、 インジウム(In)を含む前駆体及び亜鉛(Zn)を含む前駆体を溶質とするチャネル用 前駆体溶液(本実施形態では、第5前駆体溶液)を出発材とするチャネル用前駆体層24 2 b が形成される。

【0168】

10

その後、酸素含有雰囲気中で、80 以上250 以下に加熱した状態で予備焼成を行う。なお、本実施形態では、チャネル244(本実施形態におけるチャネル244b)に対する型押し加工を施していないが、本実施形態はこの態様に限定されない。例えば、第4の実施形態と同様に、このチャネル244bに対しても型押し加工及びその後のチャネル244bの全面に対するエッチング工程を施すことによって、型押し構造を形成することができる。

[0169]

本実施形態では、第6の実施形態と同様に予備焼成を行った後、所定時間(例えば、20分間)、本焼成として350 以上440 以下で加熱することにより、基板10及び ゲート絶縁層234上に、チャネル244bが形成される。

その後、第6の実施形態と同様に、ソース電極及びドレイン電極も溶液法と型押し加工を用いて形成される。

【0171】

上述のように、本実施形態では、各酸化物層に対して型押し加工を施すことによって型 押し構造を形成する、「型押し工程」が採用されている。この型押し工程が採用されるこ とにより、真空プロセスやフォトリソグラフィー法を用いたプロセス、あるいは紫外線の 照射プロセス等、比較的長時間、及び / 又は高価な設備を必要とするプロセスが不要にな る。また、本実施形態では、ソース電極及びドレイン電極も溶液法によって形成されてい るため、ゲート電極、ゲート絶縁膜、チャネル、ソース電極、及びドレイン電極というデ バイスを構成する全ての酸化物層が溶液法によって形成されている点は、特筆に値する。 従って、本実施形態の薄膜トランジスタ600は、極めて工業性ないし量産性に優れてい る。

[0172]

加えて、第5の実施形態、第5の実施形態の変形例、第6の実施形態、及び第6の実施 形態の変形例においては、各層に対する加熱処理の最高温度が440 以下に抑えられて いることは特筆に値する。従って、前述の各実施形態の薄膜トランジスタは、極めて省エ ネルギーと低コスト化を実現し得る薄膜トランジスタである。その意味でも、前述の各実 施形態の薄膜トランジスタは、極めて工業性ないし量産性に優れていといえる。

【0173】

< その他の実施形態 >

上述の各実施形態における効果を適切に奏させるために、ゲート電極層の前駆体溶液の 溶媒は、エタノール、プロパノール、プタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキ シエタノール、2-ブトキシエタノールの群から2種が選択されるアルコールの混合溶媒 であることが好ましい。また、第2前駆体溶液の溶媒は、エタノール、プロパノール、ブ タノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール の群から選択される1種のアルコール溶媒、又は酢酸、プロピオン酸、オクチル酸の群か ら選択される1種のカルボン酸である溶媒であることが好ましい。また、チャネル用前駆 体溶液の溶媒は、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、2 - エトキシエタノール、2-ブトキシエタノールの群から選択される1種のアルコール溶 媒、又は酢酸、プロピオン酸、オクチル酸の群から選択される1種のカルボン酸である溶 媒であることが好ましい。

【0174】

加えて、上述の各実施形態における効果を適切に奏させるために、ゲート電極用前駆体 溶液の溶媒は、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノールの群から選択される1種のアルコール溶媒 、又は酢酸、プロピオン酸、オクチル酸の群から選択される1種のカルボン酸である溶媒 であることが好ましい。また、ソース / ドレイン電極用前駆体溶液の溶媒は、エタノール 、プロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノールの群から選択される1種のアルコール溶媒、又は酢酸、プロピオン酸 30

20

10

30

40

、オクチル酸の群から選択される1種のカルボン酸である溶媒であることが好ましい。 【0175】

また、上述の各実施形態における各酸化物層を形成するための予備焼成の際、予備焼成 温度は、もっとも好ましくは、100 以上250 以下である。これは、各種の前駆体 層中の溶媒をより確度高く蒸発させることが出来るからである。また、特に、その後に型 押し工程を行う場合は、前述の温度範囲で予備焼成を行うことにより、将来的な塑性変形 を可能にする特性を発現させるためにより好ましいゲル状態(熱分解前であって有機鎖が 残存している状態と考えられる)を形成することができる。

【0176】

また、第6の実施形態では、ビスマス(Bi)を含む前駆体及びルテニウム(Ru)を 10 含む前駆体を溶質とするゲート電極用前駆体溶液を出発材として、ゲート電極を形成して いたが、第6の実施形態は、このゲート電極用前駆体溶液に限定されない。例えば、ラン タン(La)を含む前駆体、ビスマス(Bi)を含む前駆体、及びルテニウム(Ru)を 含む前駆体を溶質とする前駆体溶液であるゲート電極用前駆体溶液を出発材として、ゲー ト電極を形成することも採用し得る他の一態様である。その場合は、ランタン(La)、 ビスマス(Bi)、及びルテニウム(Ru)とからなる酸化物であるゲート電極用酸化物 (不可避不純物を含み得る)が形成される。

[0177]

また、上述の第4及び第6の実施形態では、高い塑性変形能力を得た前駆体層に対して 型押し加工を施すこととしている。その結果、型押し加工を施す際に印加する圧力を1M20 Pa以上20MPa以下という低い圧力であっても、各前駆体層が型の表面形状に追随し て変形するようになり、所望の型押し構造を高い精度で形成することが可能となる。また 、その圧力を1MPa以上20MPa以下という低い圧力範囲に設定することにより、型 押し加工を施す際に型が損傷し難くなるとともに、大面積化にも有利となる。 【0178】

ここで、上記の圧力を「1 M P a 以上2 0 M P a 以下」の範囲内としたのは、以下の理 由による。まず、その圧力が1 M P a 未満の場合には、圧力が低すぎて各前駆体層を型押 しすることができなくなる場合があるからである。他方、その圧力が2 0 M P a もあれば 、十分に前駆体層を型押しすることができるため、これ以上の圧力を印加する必要がない からである。前述の観点から言えば、上述の第4及び第6の実施形態、並びに第6の実施 形態の変形例における型押し工程においては、2 M P a 以上1 0 M P a 以下の範囲内にあ る圧力で型押し加工を施すことがより好ましい。

【0179】

また、第6の実施形態又は第6の実施形態の変形例のソース / ドレイン電極用前駆体溶 液を出発材とするソース電極及びドレイン電極の代わりに、ランタン(La)を含む前駆 体、ビスマス(Bi)を含む前駆体及びルテニウム(Ru)を含む前駆体を溶質とするソ ース / ドレイン電極用前駆体溶液を出発材とするソース電極及びドレイン電極を形成する ことも可能である。その場合であっても、実質的に同じ焼成温度によってソース電極及び ドレイン電極を形成できる。加えて、第6の実施形態のソース / ドレイン電極用前駆体層 252に対する型押し加工と同様に、ランタン(La)を含む前駆体、ビスマス(Bi) を含む前駆体及びルテニウム(Ru)を含む前駆体を溶質とするソース / ドレイン電極用 前駆体層に対する型押し工程も適用し得る。

[0 1 8 0 **]**

さらに、第6の実施形態又は第6の実施形態の変形例において、チャネル244a,2 44bが形成された後、溶液法を採用した上で型押し加工を施すことにより、ITO層か らなるソース電極及びドレイン電極が形成してもよい。具体的には、以下のとおりである

[0181]

初めに、チャネル244a,244bが形成された後、第5の実施形態又は第5の実施 形態の変形例と同様、チャネル244a,244b上に、公知のスピンコーティング法に 50 より、インジウム(In)を含む前駆体及び錫(Sn)を含む前駆体を溶質とするソース /ドレイン電極用前駆体溶液を出発材とするソース/ドレイン電極用前駆体層252を形 成する。ここで、この態様におけるソース/ドレイン電極用酸化物層254のためのイン ジウム(In)を含む前駆体の例として、酢酸インジウム、硝酸インジウム、塩化インジ ウム、又は各種のインジウムアルコキシド、(例えば、インジウムイソプロポキシド、イ ンジウムブトキシド、インジウムエトキシド、インジウムメトキシエトキシド)が採用さ れ得る。また、本実施形態におけるソース/ドレイン電極用酸化物層254のための錫(Sn)を含む前駆体の例として、酢酸錫、硝酸錫、塩化錫、又は各種の錫アルコキシド、 (例えば、錫イソプロポキシド、錫ブトキシド、錫エトキシド、錫メトキシエトキシド) が採用され得る。

【0182】

この場合、予備焼成として、例えば約5分間、ソース/ドレイン電極用前駆体層を大気 中において150 に加熱した後、ソース/ドレイン電極のパターニングを行うために、 例えば200 に加熱した状態で、ソース/ドレイン電極用型M4を用いて、5MPaの 圧力で型押し加工を施す。その後、本焼成として、ソース/ドレイン電極用前駆体層を、 大気中で、例えば約5分間、250 以上400 以下に加熱することによりソース/ド レイン電極用酸化物層が形成される。さらに、本焼成として、窒素雰囲気中で、例えば、 約15分間、450 に加熱することにより、ITO中の酸素が欠損し、この欠損が導電 性の酸素欠損キャリアとなるため、導電性向上を図ることが可能となる。

【0183】

また、上述のそれぞれの型押し工程において、予め、型押し面が接触することになる各 前駆体層の表面に対する離型処理及び / 又はその型の型押し面に対する離型処理を施して おき、その後、各前駆体層に対して型押し加工を施すことが好ましい。そのような処理を 施すことにより、各前駆体層と型との間の摩擦力を低減することができるため、各前駆体 層に対してより一層精度良く型押し加工を施すことが可能となる。なお、離型処理に用い ることができる離型剤としては、界面活性剤(例えば、フッ素系界面活性剤、シリコン系 界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等)、フッ素含有ダイヤモンドライクカーボン等を例 示することができる。

【0184】

また、上述の各実施形態における各前駆体層に対する型押し工程と本焼成の工程との間 30 に、型押し加工が施された各前駆体層(例えば、ソース電極及びドレイン用前駆体層)の うち最も層厚が薄い領域においてその前駆体層が除去される条件で、その前駆体層を全体 的にエッチングする工程が含まれることは、より好ましい一態様である。これは、各前駆 体層を本焼成した後にエッチングするよりも容易に不要な領域を除去することが可能なた めである。従って、上述の各実施形態において、本焼成後に全面エッチングを行っている 工程の代わりに、前述のより好ましい一態様を採用することができる。

【 0 1 8 5 】

以上述べたとおり、上述の各実施形態の開示は、それらの実施形態の説明のために記載 したものであって、本発明を限定するために記載したものではない。加えて、各実施形態 の他の組合せを含む本発明の範囲内に存在する変形例もまた、特許請求の範囲に含まれる ものである。

20

【図1】





【図2】

【図4】





【図5】



【図8】





【図6】





(34)



【図10】









【図14】





20

【図18】

【図19】







10

32

<u>2</u>0



【図22】







【図23】

【図25】





【図26】



【図27】



【図29】





【図30】





【図31】













【図35】

【図34】



【図37】





【図38】





【図39】







RMS=0.72nm

RMS=0.84nm

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

1)Int.CI.			FI		
H 0 1 L	21/28	(2006.01)	H 0 1 L	29/78	617J
H 0 1 L	21/283	(2006.01)	H 0 1 L	29/78	627C
H 0 1 L	21/368	(2006.01)	H 0 1 L	29/58	G
H 0 1 L	21/316	(2006.01)	H 0 1 L	21/28	301B
H 0 1 L	21/473	(2006.01)	H 0 1 L	21/283	С
			H 0 1 L	21/368	Z
			H 0 1 L	21/316	G
			H 0 1 L	21/473	

(72)発明者 李 金望

日本国石川県金沢市泉野出町1-2-5 グローバル泉野102

審査官 小堺 行彦

(56)参考文献 国際公開第2010/024034(WO,A1) 特開2011-199291(JP,A) 特開2007-073697(JP,A) 特開2009-016844(JP,A) 特開2008-277326(JP,A) 特表2012-501542(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0	1	L	2	9	/	7	8	6
Н 0	1	L	2	1	/	2	8	
Н 0	1	L	2	1	/	2	8	3
Н 0	1	L	2	1	/	3	1	6
Н 0	1	L	2	1	/	3	3	6
Н 0	1	L	2	1	/	3	6	8
Н 0	1	L	2	1	/	4	7	3
Н 0	1	L	2	9	/	2	4	
Н 0	1	L	2	9	/	4	2	3
Н 0	1	L	2	9	/	4	9	