

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02005/088726

発行日 平成20年1月31日 (2008.1.31)

(43) 国際公開日 平成17年9月22日 (2005.9.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 29/786 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 8 B	5 F 1 1 0
HO 1 L 21/336 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 8 A	
CO 1 G 15/00 (2006.01)	CO 1 G 15/00 B	
CO 1 G 19/00 (2006.01)	CO 1 G 15/00 D	
	CO 1 G 19/00 A	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 42 頁)

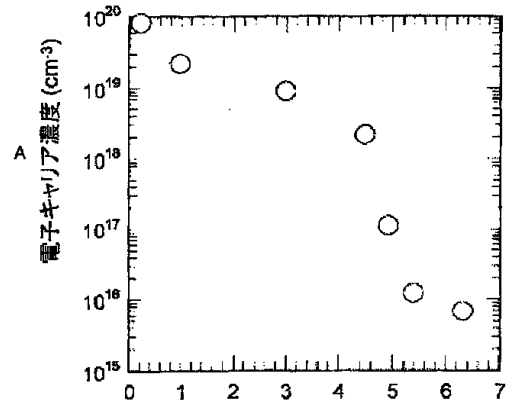
出願番号 特願2006-510907 (P2006-510907)	(71) 出願人 503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2005/003273	
(22) 国際出願日 平成17年2月28日 (2005.2.28)	
(31) 優先権主張番号 特願2004-71477 (P2004-71477)	(74) 代理人 100108671 弁理士 西 義之
(32) 優先日 平成16年3月12日 (2004.3.12)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 細野 秀雄 神奈川県大和市下鶴間2786-4-212
(31) 優先権主張番号 特願2004-325938 (P2004-325938)	(72) 発明者 平野 正浩 東京都世田谷区松原5-5-6
(32) 優先日 平成16年11月10日 (2004.11.10)	(72) 発明者 太田 裕道 愛知県名古屋市天白区元八事3丁目 ドリームコート302
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アモルファス酸化物及び薄膜トランジスタ

(57) 【要約】

本発明は、アモルファス酸化物及びそれを用いた薄膜トランジスタに関する。具体的には、電子キャリア濃度が  $10^{18} / \text{cm}^3$  未満のアモルファス酸化物、及びそれを用いた薄膜トランジスタを提供するものである。ソース電極6、ドレイン電極5、ゲート電極4、ゲート絶縁膜3、及びチャネル層2を有する薄膜トランジスタにおいて、前記チャネル層2として電子キャリア濃度が  $10^{18} / \text{cm}^3$  未満であるアモルファス酸化物を用いる。



B 酸素分圧 (Pa)

A... ELECTRON CARRIER CONCENTRATION (cm<sup>-3</sup>)  
B... OXYGEN PARTIAL PRESSURE (Pa)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

電子キャリア濃度が、 $10^{18} / \text{cm}^3$  未満であることを特徴とするアモルファス酸化物。

## 【請求項 2】

電子キャリア濃度が、 $10^{17} / \text{cm}^3$  以下であることを特徴とするアモルファス酸化物。

## 【請求項 3】

電子キャリア濃度が、 $10^{16} / \text{cm}^3$  以下であることを特徴とするアモルファス酸化物。

## 【請求項 4】

電子キャリア濃度が増加すると共に、電子移動度が増加することを特徴とするアモルファス酸化物。

## 【請求項 5】

電子移動度が、 $0.1 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{秒})$  超であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載されるアモルファス酸化物。

## 【請求項 6】

縮退伝導を示す請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載されるアモルファス酸化物。

## 【請求項 7】

前記アモルファス酸化物が、 $\text{Zn}$ 、 $\text{In}$  及び  $\text{Sn}$  のうち、少なくとも 1 種類の元素を構成成分とし、 $[(\text{Sn}_{1-x}\text{M}_{4x})\text{O}_2]^a \cdot [(\text{In}_{1-y}\text{M}_{3y})_2\text{O}_3]^b \cdot [(\text{Zn}_{1-z}\text{M}_{2z})\text{O}]^c$  ( $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、かつ  $x$ 、 $y$ 、 $z$  は同時に 1 ではなく、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、かつ  $a + b + c = 1$ 、 $\text{M}_4$  は  $\text{Sn}$  より原子番号の小さい IV 族元素、 $\text{M}_3$  は、 $\text{In}$  より原子番号の小さい III 族元素又は  $\text{Lu}$ 、 $\text{M}_2$  は  $\text{Zn}$  より原子番号の小さな II 族元素) で示される化合物である請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載されるアモルファス酸化物。

## 【請求項 8】

前記アモルファス酸化物が、V 族元素  $\text{M}_5$  又は  $\text{W}$  のうち、少なくとも 1 種類の元素を含む請求項 7 に記載されるアモルファス酸化物。

## 【請求項 9】

前記アモルファス酸化物が、結晶状態における組成が、 $(\text{InM}_3)_2\text{O}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{M}_{2x}\text{O})_m$  ( $0 < x < 1$ 、 $m$  は 0 又は 6 未満の自然数、 $\text{M}_3$  は、 $\text{In}$  より原子番号の小さい III 族元素又は  $\text{Lu}$ 、 $\text{M}_2$  は、 $\text{Zn}$  より原子番号の小さい II 族元素) で表される化合物単体又は  $m$  の値の異なる化合物の混合体である請求項 7 に記載のアモルファス酸化物。

## 【請求項 10】

$\text{M}_3$  が、 $\text{Ga}$  である請求項 9 記載のアモルファス酸化物。

## 【請求項 11】

$\text{M}_2$  が、 $\text{Mg}$  である請求項 9 又は 10 記載のアモルファス酸化物。

## 【請求項 12】

ガラス基板、金属基板、プラスチック基板又はプラスチックフィルム上に設けた請求項 1 から 11 のいずれかに記載されるアモルファス酸化物。

## 【請求項 13】

請求項 1 から 12 のいずれかに記載のアモルファス酸化物をチャンネル層に用いた電界効果型トランジスタ。

## 【請求項 14】

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、又は  $\text{HfO}_2$  の 1 種、又はそれらの化合物を少なくとも二種含む混晶化合物をゲート絶縁層とする請求項 13 記載の電界効果型トランジスタ。

## 【請求項 15】

ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、ゲート絶縁膜、及びチャンネル層を有する薄膜トランジスタであって、前記チャンネル層に、電子キャリア濃度が  $10^{18} / \text{cm}^3$  未満であ

10

20

30

40

50

るアモルファス酸化物が用いられていることを特徴とする薄膜トランジスタ。

【請求項 16】

前記アモルファス酸化物の電子キャリア濃度が  $10^{17} / \text{cm}^3$  以下であることを特徴とする請求項 15 記載の薄膜トランジスタ。

【請求項 17】

前記アモルファス酸化物の電子キャリア濃度が  $10^{16} / \text{cm}^3$  以下であることを特徴とする請求項 15 記載の薄膜トランジスタ。

【請求項 18】

前記アモルファス酸化物が、In、Ga、Znを含む酸化物であり、原子数比が  $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 1 : 1 : m$  ( $m < 6$ ) であることを特徴とする請求項 15 から 17 のいずれか 1 項に記載の薄膜トランジスタ。

10

【請求項 19】

前記アモルファス酸化物が、In, Ga, ZnおよびMgを含む酸化物であり、原子数比が  $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn}_{1-x} \text{Mg}_x = 1 : 1 : m$  ( $m < 6$ )、 $0 < x < 1$  であることを特徴とする請求項 15 から 17 のいずれか 1 項に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項 20】

前記アモルファス酸化物が、 $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x}$  酸化物 ( $0 < x < 1$ )、 $\text{In}_x \text{Zn}_{1-x}$  酸化物 ( $0.2 < x < 1$ )、 $\text{In}_x \text{Sn}_{1-x}$  酸化物 ( $0.8 < x < 1$ )、あるいは  $\text{In}_x (\text{Zn}, \text{Sn})_{1-x}$  酸化物 ( $0.15 < x < 1$ ) から選択されるアモルファス酸化物であることを特徴とする請求項 15 から 17 のいずれか 1 項に記載の薄膜トランジスタ。

20

【請求項 21】

前記アモルファス酸化物は、電子キャリア濃度が増加すると共に、電子移動度が増加することを特徴とする請求項 15 から 17 のいずれか 1 項に記載の薄膜トランジスタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アモルファス酸化物及び薄膜トランジスタに関する。

【背景技術】

【0002】

薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor, TFT) は、ゲート端子、ソース端子、及び、ドレイン端子を備えた 3 端子素子であり、基板上に成膜した半導体薄膜を、電子又はホールが移動するチャネル層として用い、ゲート端子に電圧を印加して、チャネル層に流れる電流を制御し、ソース端子とドレイン端子間の電流をスイッチングする機能を有するアクティブ素子である。TFTとして、現在、最も広く使われているのは多結晶シリコン膜又はアモルファスシリコン膜をチャネル層材料としたMetal-Insulator-Semiconductor Field Effect Transistor (MIS FET)素子である。

30

【0003】

また、最近では、ZnOを用いた透明伝導性酸化物多結晶薄膜をチャネル層に用いたTFTの開発が活発に行われている(特許文献1)。上記薄膜は、低温で成膜でき、かつ可視光に透明であるため、プラスチック板やフィルムなどの基板上にフレキシブルな透明TFTを形成することが可能である。

40

【0004】

しかし、従来のZnOは室温で安定なアモルファス相を形成することができず、殆どのZnOは多結晶相を呈するために、多結晶粒子界面の散乱により、電子移動度を大きくすることができない。さらに、ZnOは、酸素欠陥が入りやすく、キャリア電子が多数発生し、電気伝導度を小さくすることが難しい。このために、トランジスタのオン・オフ比を大きくすることも難しい。

【0005】

また、特許文献2には、アモルファス酸化物として、 $\text{Zn}_x \text{M}_y \text{In}_z \text{O}_{(x+3y/2+3z/2)}$  (式中、MはAl及びGaのうち少なくとも一つの元素であり、比率 $x/y$ が0.2~12の範囲であり、

50

比率 $z/y$ が0.4~1.4の範囲にある。)で表される非晶質酸化物が記載されている。しかし、ここで得られている非晶質酸化物膜の電子キャリア濃度は、 $10^{18}/\text{cm}^3$ 以上であり、単なる透明電極として用いるには充分であるもののTFTのチャネル層には適用し難いものであった。なぜなら、上記非晶質酸化物膜をチャネル層としたTFTでは、オン・オフ比が充分にとれず、ノーマリーオフ型のTFTにはふさわしくないことが判明したからである。

【0006】

【特許文献1】特開2003-298062号公報

【特許文献2】特開2000-044236号公報

【発明の開示】

10

【0007】

そこで、本発明は、電子キャリア濃度が低い、アモルファス酸化物を提供すること、更には当該アモルファス酸化物をチャネル層に用いた薄膜トランジスタを提供することを目的としている。

【0008】

本発明は、(1)電子キャリア濃度が、 $10^{18}/\text{cm}^3$ 未満であることを特徴とするアモルファス酸化物である。また、本発明は、電子キャリア濃度が、 $10^{17}/\text{cm}^3$ 以下、あるいは $10^{16}/\text{cm}^3$ 以下のアモルファス酸化物であることが好ましい。

【0009】

また、本発明は、(2)電子キャリア濃度が増加すると共に、電子移動度が増加することを特徴とするアモルファス酸化物である。

20

【0010】

また、本発明は、(3)電子移動度が、 $0.1\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{秒})$ 超であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載されるアモルファス酸化物である。

【0011】

また、本発明は、(4)縮退伝導を示す上記(2)又は(3)のいずれかに記載されるアモルファス酸化物である。なお、ここでの縮退伝導とは、電気抵抗の温度依存性における熱活性化エネルギーが、 $30\text{meV}$ 以下の状態をいう。

【0012】

また、別の本発明は、(5)Zn, In及びSnのうち、少なくとも1種類の元素を構成成分とし、 $[(\text{Sn}_{1-x}\text{M}_4)_2\text{O}_3]_a \cdot [(\text{In}_{1-y}\text{M}_3)_2\text{O}_3]_b \cdot [(\text{Zn}_{1-z}\text{M}_2)_2\text{O}_3]_c$  [0  $x$   $<$  1、0  $y$   $<$  1、0  $z$   $<$  1、かつ $x, y, z$ は同時に1ではなく、0  $a$   $<$  1、0  $b$   $<$  1、0  $c$   $<$  1、かつ $a+b+c=1$ 、M4はSnより原子番号の小さいIV族(4族)元素(Si, Ge, Zr)、M3は、Inより原子番号の小さいIII族(3族)元素(B, Al, Ga, Y)又はLu、M2はZnより原子番号の小さなII族(2族)元素(Mg, Ca)]で示される上記(1)から(4)のいずれかに記載されるアモルファス酸化物である。

30

【0013】

また、本発明は、上記(5)の発明に更に、V族(5族)元素M5(V, Nb, Ta)又はWのうち、少なくとも1種類の元素を含んでもよい。

40

【0014】

また、別の本発明は、(6)結晶状態における組成が、 $(\text{InM}_3)_2\text{O}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{M}_2)_m$  [0  $x$   $<$  1、 $m$ は0又は6未満の数あるいは自然数、M3は、Inより原子番号の小さいIII族(3族)元素(B, Al, Ga, Y)又はLu、M2は、Znより原子番号の小さいII族(2族)元素(Mg, Ca)]である化合物単体又は $m$ の値の異なる化合物の混合体である上記(1)から(4)のいずれかに記載のアモルファス酸化物を用いた薄膜トランジスタである。M3としては例えば、Gaであり、M2としては、例えばMgである。

【0015】

また、本発明は、ガラス基板、金属基板、プラスチック基板又はプラスチックフィルム

50

上に設けた(1)から(6)のいずれかに記載されるアモルファス酸化物である。また、本発明は、上記アモルファス酸化物をチャンネル層に用いた電界効果型トランジスタである。また、本発明に係る前記電界効果型トランジスタは、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、又は $HfO_2$ の1種、又はそれらの化合物を少なくとも二種含む混晶化合物をゲート絶縁層とすることを特徴とする。

【0016】

また別の本発明は、(7) In-Ga-Zn-Oから構成され、結晶状態における組成が $InGaO_3(ZnO)_m$  (mは6未満の自然数)で表され、電子移動度が $1\text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{秒})$ 超かつ電子キャリア濃度が $10^{18} / \text{cm}^3$ 未満であることを特徴とする透明半絶縁性アモルファス酸化物薄膜である。

10

【0017】

また、別の本発明は、(8) In-Ga-Zn-Mg-Oから構成され、結晶状態の組成が $InGaO_3(Zn_{1-x}Mg_xO)_m$  (mは6未満の自然数、 $0 < x < 1$ で表され、電子移動度が $1\text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{秒})$ 超かつ電子キャリア濃度が $10^{18} / \text{cm}^3$ 未満であることを特徴とする透明半絶縁性アモルファス酸化物薄膜である。更にまた、本発明は、電気抵抗を高めるための不純物イオンを意図的に添加せず、酸素ガスを含む雰囲気中で成膜することを特徴とする上述の透明半絶縁性アモルファス酸化物薄膜の製造方法である。

【0018】

更にまた、別の本発明に係る薄膜トランジスタは、ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、ゲート絶縁膜、及びチャンネル層を備え、前記チャンネル層に、電子キャリア濃度が $10^{18} / \text{cm}^3$ 未満であるアモルファス酸化物が用いられていることを有することを特徴とする。前記アモルファス酸化物の電子キャリア濃度が $10^{17} / \text{cm}^3$ 以下あるいは、 $10^{16} / \text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。ここで、前記アモルファス酸化物が、In、Ga、Znを含む酸化物であり、原子数比が $In : Ga : Zn = 1 : 1 : m$  ( $m < 6$ )である。あるいは前記アモルファス酸化物が、In、Ga、ZnおよびMgを含む酸化物であり、原子数比が $In : Ga : Zn_{1-x}Mg_x = 1 : 1 : m$  ( $m < 6$ )、 $0 < x < 1$ である。

20

【0019】

また、前記アモルファス酸化物が、 $In_xGa_{1-x}$ 酸化物 ( $0 < x < 1$ )、 $In_xZn_{1-x}$ 酸化物 ( $0.2 < x < 1$ )、 $In_xSn_{1-x}$ 酸化物 ( $0.8 < x < 1$ )、あるいは $In_x(Zn, Sn)_{1-x}$ 酸化物 ( $0.15 < x < 1$ )から選択されるアモルファス酸化物である。

30

【0020】

また、薄膜トランジスタに関する本発明には、前記アモルファス酸化物として、電子キャリア濃度が増加すると共に、電子移動度が増加する材料を用いることができる。

【0021】

本発明によれば、電子キャリア濃度が低い、アモルファス酸化物が提供できるとともに、それをチャンネル層に用いた薄膜トランジスタの提供が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明に係るアモルファス酸化物は、電子キャリア濃度が $10^{18} / \text{cm}^3$ 未満であることを特徴とする。また、本発明に係る薄膜トランジスタ(TFT)は、そのチャンネル層に電子キャリア濃度が $10^{18} / \text{cm}^3$ 未満であるアモルファス酸化物を用いることを特徴とする。

40

【0023】

TFTは、例えば図5に示すように、基板1上にチャンネル層2を設け、当該チャンネル層2上にゲート絶縁膜3、ゲート電極4、ソース電極6、ドレイン電極5を設けることにより構成される。本発明においては、このチャンネル層として、電子キャリア濃度が $10^{18} / \text{cm}^3$ 未満であるアモルファス酸化物を用いる。

【0024】

50

本発明に適用できるTFTの構成は、図5に示したように半導体チャネル層の上にゲート絶縁膜とゲート端子(電極)とを順に形成するスタガ型(トップゲート型)構造に限らず、例えば、ゲート端子の上にゲート絶縁膜と半導体チャネル層を順に備える逆スタガ型(ボトムゲート型)構造でもよい。前述の電子キャリア濃度は、室温で測定する場合の値である。室温とは、例えば25であり、具体的には0から40程度の範囲から適宜選択されるある温度である。

#### 【0025】

なお、本発明に係るアモルファス酸化物の電子キャリア濃度は、0から40の範囲全てにおいて、 $10^{18}/\text{cm}^3$ 未満を充足する必要はない。例えば、25において、キャリア電子密度 $10^{18}/\text{cm}^3$ 未満が実現されていればよい。また、電子キャリア濃度を更に下げ、 $10^{17}/\text{cm}^3$ 以下、より好ましくは $10^{16}/\text{cm}^3$ 以下にするとノーマリーオフのTFTが歩留まり良く得られる。電子キャリア濃度の測定は、ホール効果測定により求めることができる。

10

#### 【0026】

なお、本発明において、アモルファス酸化物とは、X線回折スペクトルにおいて、ハローパターンが観測され、特定の回折線を示さない酸化物をいう。本発明のアモルファス酸化物における、電子キャリア濃度の下限値は、TFTのチャネル層として適用できれば特に限定されるものではない。下限値は、例えば、 $10^{12}/\text{cm}^3$ である。

#### 【0027】

従って、本発明においては、後述する各実施例のようにアモルファス酸化物の材料、組成比、製造条件などを制御して、例えば、電子キャリア濃度を、 $10^{12}/\text{cm}^3$ 以上 $10^{18}/\text{cm}^3$ 未満とする。より好ましくは $10^{13}/\text{cm}^3$ 以上 $10^{17}/\text{cm}^3$ 以下、更には $10^{15}/\text{cm}^3$ 以上 $10^{16}/\text{cm}^3$ 以下の範囲にすることが好ましいものである。

20

#### 【0028】

なお、電子移動度としては、室温で測定する場合に、 $0.1\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{秒})$ 以上、好ましくは $1\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{秒})$ 、より好適には $5\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{秒})$ 以上となるようにすることが好ましい。なお、上記アモルファス酸化物は、電子キャリア濃度が増加するとともに、電子移動度が増加する。また、その伝導性が縮退伝導を示す傾向にある。縮退伝導とは、電気抵抗の温度依存性における熱活性化エネルギーが、 $30\text{meV}$ 以下の状態をいう。

30

#### 【0029】

(アモルファス酸化物の材料)

本発明に係るアモルファス酸化物としては、 $\text{Zn}$ 、 $\text{In}$ 及び $\text{Sn}$ のうち、少なくとも1種類の元素を構成成分とし、 $[(\text{Sn}_{1-x}\text{M}_4)_2\text{O}_3]_a \cdot [(\text{In}_{1-y}\text{M}_3)_2\text{O}_3]_b \cdot [(\text{Zn}_{1-z}\text{M}_2)_2\text{O}_3]_c$  [ $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、かつ $x$ 、 $y$ 、 $z$ は同時に1ではなく、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、かつ $a + b + c = 1$ 、 $\text{M}_4$ は $\text{Sn}$ より原子番号の小さい4族元素( $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Zr}$ )、 $\text{M}_3$ は、 $\text{In}$ より原子番号の小さい3族元素( $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Y}$ )又は $\text{Lu}$ 、 $\text{M}_2$ は $\text{Zn}$ より原子番号の小さな2族元素( $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ )]で示される材料である。このアモルファス酸化物に、5族元素 $\text{M}_5$ ( $\text{V}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ )又は $\text{W}$ のうち、少なくとも1種類の元素を加えることもできる。なお、本明細書においては、周期表におけるII族、III族、IV族、V族元素をそれぞれ、2族、3族、4族、5族元素と記載している場合があるが、同じ意味である。

40

#### 【0030】

上記のアモルファス膜に $\text{Zn}$ より原子番号の小さい2族元素 $\text{M}_2$ ( $\text{M}_2$ は、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ )、 $\text{In}$ より原子番号の小さい3族元素 $\text{M}_3$ ( $\text{M}_3$ は、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Y}$ )及び $\text{Lu}$ 、 $\text{Sn}$ より原子番号の小さい4族元素 $\text{M}_4$ ( $\text{M}_4$ は、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Zr}$ )、5族元素 $\text{M}_5$ ( $\text{M}_5$ は、 $\text{V}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ )又は $\text{W}$ のうち、少なくとも1種類の複合酸化物を構成する元素を添加することにより、より電子キャリア濃度を減少させることができる。

#### 【0031】

50

それぞれ  $Zn$ ,  $In$ ,  $Sn$  より原子番号の小さな  $M2$ ,  $M3$ ,  $M4$  元素は、 $Zn$ ,  $In$ ,  $Sn$  よりイオン性が強く、そのために酸素欠陥の発生が少なく、電子キャリア濃度を低減できる。また、 $Lu$  は、原子番号は  $Ga$  より大きい、イオン半径が小さく、イオン性が強く、 $M3$  と同様の機能を果たす。 $M5$  は、プラス 5 価でイオン化するために、酸素との結合が強く、酸素欠陥を生じにくい。 $W$  は、6 価イオン化するために、酸素との結合が強く、酸素欠陥を生じにくい。

#### 【0032】

また、本発明に適用できるアモルファス酸化物としては、結晶状態における組成が、 $(InM3)_2O_3(Zn_{1-x}M2_xO)_m$  [ $0 < x < 1$ ,  $m$  は 0 又は 6 未満の数あるいは自然数、 $M3$  は、 $In$  より原子番号の小さい 3 族元素 ( $B$ ,  $Al$ ,  $Ga$ ,  $Y$ ) 又は  $Lu$ 、 $M2$  は、 $Zn$  より原子番号の小さい 2 族元素 ( $Mg$ ,  $Ca$ )] で表される化合物単体又は  $m$  の値の異なる化合物の混合体である。ここで、 $M3$  は、例えば  $Ga$  であり、 $M2$  は、例えば  $Mg$  である。

10

#### 【0033】

このように、本発明に適用できるアモルファス酸化物としては、 $SnO_2$ ,  $In_2O_3$  及び  $ZnO$  を頂点とする 3 角形の内部に位置する一元系、二元系、又は三元系組成の化合物である。上記 3 種類の化合物のうち、 $In_2O_3$  はアモルファス形成能が大きく気相法において成膜中の雰囲気中に水分を、 $0.1 Pa$  程度添加するなどの手段により成膜した状態で完全非晶質相を形成できる。

20

#### 【0034】

一方、 $ZnO$  及び  $SnO_2$  は、単独でアモルファス相を形成しがたい場合があるが、 $In_2O_3$  をホスト酸化物とすることにより非晶質相を形成できる。具体的には、上記 3 種類の化合物のうち二つを含む二元系組成 (上記 3 角形の辺に位置する組成) のうち、 $In-Zn-O$  系では、 $In$  が約 20 原子% 以上含まれる組成、 $Sn-In-O$  系の場合には、 $In$  が約 80 原子% 以上含まれる組成で、アモルファス膜を作成することができる。

#### 【0035】

$In-Zn-O$  系アモルファス膜を気相法で得るためには、例えば、雰囲気中に水蒸気を  $0.1 Pa$  程度、又、 $In-Sn-O$  系アモルファス膜を得るためには、雰囲気中に窒素ガスを  $0.1 Pa$  程度導入すればよい。上記化合物のうち 3 つを含む三元系組成である  $Sn-In-Zn$  系では、 $In$  が約 15 原子% を以上の組成範囲で、気相法によりアモルファス膜を得る事ができる。なお、ここでの原子% は、酸素イオンを除いた金属イオン内のみに対する原子% を示している。すなわち、例えば、「 $In-Zn-O$  系での、 $In$  が約 20 原子% 以上」とは、 $In_xZn_{1-x}$  ( $x > 0.2$ ) である。

30

#### 【0036】

また、 $Sn$ ,  $In$ ,  $Zn$  を含むアモルファス酸化物膜の組成において、下記のようにそれぞれの元素を添加することもできる。具体的には、 $Zn$  より原子番号の小さい 2 族元素  $M2$  ( $M2$  は、 $Mg$ ,  $Ca$ )、 $In$  より原子番号の小さい 3 族元素  $M3$  ( $M3$  は、 $B$ ,  $Al$ ,  $Ga$ ,  $Y$ ) 又は  $Lu$ 、及び、 $Sn$  より原子番号の小さい 4 族元素  $M4$  ( $M4$  は、 $Si$ ,  $Ge$ ,  $Zr$ ) のうち、少なくとも 1 種類の複合酸化物を構成する元素を添加することができる。さらに、本発明のアモルファス酸化物膜は、上記組成に、5 族元素  $M5$  ( $M5$  は、 $V$ ,  $Nb$ ,  $Ta$ ) 又は  $W$  のうち、少なくとも 1 種類の複合酸化物を構成する元素を添加することができる。

40

#### 【0037】

上記元素を添加することにより、室温での、アモルファス膜をより安定化させることができ、さらに、アモルファス膜が得られる組成範囲を広げることができる。特に、共有結合性の強い、 $B$ ,  $Si$ ,  $Ge$  の添加は、アモルファス相安定化に有効であるし、イオン半径の差の大きいイオンから構成される複合酸化物は、アモルファス相が安定化する。例えば、 $In-Zn-O$  系では、 $In$  が約 20 原子% 超の組成範囲でないと、室温で安定なアモルファス膜は得にくい、 $Mg$  を  $In$  と当量添加することにより、 $In$  が約 15 原子% 超の組成範囲で、安定なアモルファス膜を得ることができる。

50

## 【0038】

次に、本発明に係る薄膜トランジスタのチャンネル層に適用できるアモルファス酸化物材料の例について説明する。チャンネル層に用いられるアモルファス酸化物としては、例えば  $\text{In}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Zn}$  を含み、且つ原子数比で  $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 1 : 1 : m$  を満たす酸化物である。ここで、 $m$  は 6 未満の数である。なお、 $m$  の値は、自然数であってもよいが、必ずしも自然数である必要はない。なお、本明細書の他の箇所における  $m$  も同様である。なお、原子数比はモル比と考えてもよい。

## 【0039】

結晶状態における組成が  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m$  は 6 未満の数) で表される透明アモルファス酸化物薄膜は、 $m$  の値が 6 未満の場合は、800 以上の高温まで、アモルファス状態が安定に保たれるが、 $m$  の値が大きくなるにつれ、すなわち、 $\text{InGaO}_3$  に対する  $\text{ZnO}$  の比が増大して、 $\text{ZnO}$  組成に近づくとつれ、結晶化しやすくなる。したがって、アモルファス TFT のチャンネル層としては、 $m$  の値が 6 未満であることが好ましい。スパッタリング法やパルスレーザー蒸着法により成膜を行う際のターゲット材料 (例えば多結晶体) の組成比を、上記  $m < 6$  を満たすようにすれば、所望のアモルファス酸化物が得られる。

10

## 【0040】

また、上記アモルファス酸化物としては、上記  $\text{InGaZn}$  の構成比において、 $\text{Zn}$  を  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x$  に置換することもできる。 $\text{Mg}$  の置換量は、 $0 < x < 1$  の範囲で可能である。なお、 $\text{Mg}$  に置換すると、酸化物膜の電子移動度は、 $\text{Mg}$  無添加膜に比べて低下するが、その程度は少なく、一方でさらに、電子キャリア濃度を置換しない場合に比べて下げることができるので、TFT のチャンネル層としてはより好適である。 $\text{Mg}$  の置換量は、好ましくは、20% 超、85% 未満 ( $x$  にして、 $0.2 < x < 0.85$ )、より好ましくは、 $0.5 < x < 0.85$  である。

20

## 【0041】

更にまた、前記アモルファス酸化物として、 $\text{In}$  酸化物、 $\text{In}_x\text{Zn}_{1-x}$  酸化物 ( $0.2 < x < 1$ )、 $\text{In}_x\text{Sn}_{1-x}$  酸化物 ( $0.8 < x < 1$ )、あるいは  $\text{In}_x(\text{Zn}, \text{Sn})_{1-x}$  酸化物 ( $0.15 < x < 1$ ) から適宜選択することもできる。なお、 $\text{In}_x(\text{Zn}, \text{Sn})_{1-x}$  酸化物における  $\text{Zn}$  と  $\text{Sn}$  の組成比は適宜選択することができる。即ち、 $\text{In}_x(\text{Zn}, \text{Sn})_{1-x}$  酸化物は、 $\text{In}_x(\text{Zn}_y\text{Sn}_{1-y})_{1-x}$  酸化物と記載することができ、 $y$  の範囲は 1 から 0 である。なお、 $\text{Zn}$  と  $\text{Sn}$  を含まない  $\text{In}$  酸化物の場合は、 $\text{In}$  の一部を  $\text{Ga}$  に置換することもできる。即ち、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$  酸化物 ( $0 < x < 1$ ) の場合である。

30

## 【0042】

(アモルファス酸化物の製造方法)

本発明に用いるアモルファス酸化物は、以下の各実施例に示す条件下において気相成膜法を利用して形成することができる。例えば、 $\text{InGaZn}$  アモルファス酸化物を得るには、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$  組成を有する多結晶焼結体をターゲットとして、スパッタ法 (SP 法)、パルスレーザー蒸着法 (PLD 法) 及び電子ビーム蒸着法などの気相法により成膜を行う。尚、量産性の観点からは、スパッタ法が最も適している。

## 【0043】

なお、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In-Zn-O}$  系アモルファス酸化物膜などで、成膜時の雰囲気酸素ラジカルを加えてもよく、この酸素ラジカルの添加は、酸素ラジカル発生装置を用いればよい。なお、成膜後に電子キャリア濃度を増加させる必要がある場合には、当該膜を還元雰囲気中で、熱処理をすることにより電子キャリア濃度を増加させることができる。こうして得られた電子キャリア濃度の異なるアモルファス酸化物膜について、電子移動度の電子キャリア濃度依存性を調べると、電子移動度は電子キャリア濃度が増加すると共に増加している。

40

## 【0044】

(基板)

本発明に係る薄膜トランジスタを形成する際の基板としては、ガラス基板、プラスチック

50



ク基板、プラスチックフィルムなどを用いることができる。なお、後述の実施例で説明するように、本発明に係るアモルファス酸化物は、室温で成膜することができるので、PETフィルムをはじめとするフレキシブル素材上に薄膜トランジスタを設けることができる。また、上述のアモルファス酸化物を適宜選択し、波長400nm以上の可視光や赤外光に対して透明である材料を用いてTFTを作製することもできる。

#### 【0045】

(ゲート絶縁膜)

本発明に係る薄膜トランジスタにおけるゲート絶縁膜としては、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $HfO_2$ 、又はそれらの化合物を少なくとも二つ以上含む混晶化合物をゲート絶縁膜とすることが好ましい。ゲート絶縁膜とチャネル層薄膜との界面に欠陥が存在すると、電子移動度の低下及びトランジスタ特性にヒステリシスが生じる。また、ゲート絶縁膜の種類により、リーク電流が大きく異なる。このために、チャネル層に適合したゲート絶縁膜を選定する必要がある。

10

#### 【0046】

$Al_2O_3$ 膜を用いれば、リーク電流を低減できる。また、 $Y_2O_3$ 膜を用いればヒステリシスを小さくできる。さらに、高誘電率の $HfO_2$ 膜を用いれば、電界効果移動度を大きくすることができる。また、これらの化合物の混晶からなる膜を用いて、リーク電流、ヒステリシスが小さく、電界効果移動度の大きなTFTを形成できる。また、ゲート絶縁膜形成プロセス及びチャネル層形成プロセスは、室温で行うことができるので、TFT構造として、スタガ構造及び逆スタガ構造いずれをも形成することができる。

20

#### 【0047】

(トランジスタ)

電子キャリア濃度が $10^{18}/cm^3$ 未満のアモルファス酸化物膜をチャネル層に用い、ソース端子、ドレイン端子及びゲート絶縁膜を介してゲート端子を配した電界効果型トランジスタを構成すると、ソース・ドレイン端子間に5V程度の電圧を印加したとき、ゲート電圧を印加しないときのソース・ドレイン端子間の電流を約 $10^{-7}$ アンペアにすることができる。電子キャリア濃度の理論的下限界は、価電子帯の電子が熱的に励起されるとすると仮定すると、 $10^5/cm^3$ 以下であるが、実際的な可能性としては、 $10^{12}/cm^3$ 程度である。

30

#### 【0048】

また、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、又は $HfO_2$ の1種、又はそれらの化合物を少なくとも二種以上含む混晶化合物をゲート絶縁層として用いれば、ソース・ゲート端子間及びドレイン・ゲート端子間のリーク電流を約 $10^{-7}$ アンペアにすることができ、ノーマリーオフ・トランジスタを実現できる。

#### 【0049】

酸化物結晶の電子移動度は、金属イオンのs軌道の重なりが大きくなるほど、大きくなり、原子番号の大きなZn, In, Snの酸化物結晶は、 $0.1$ から $200 cm^2/(V \cdot 秒)$ の大きな電子移動度を持つ。さらに、酸化物では、酸素と金属イオンとがイオン結合しているために、化学結合の方向性がなく、構造がランダムで、結合の方向が不均一なアモルファス状態でも、電子移動度は、結晶状態の電子移動度に比較して、同程度の大きさを有することが可能となる。一方で、Zn, In, Snを原子番号の小さな元素で置換することにより、電子移動度は小さくなる。従って、上記したアモルファス酸化物を用いることにより、電子移動度を、約 $0.01 cm^2/(V \cdot 秒)$ から $20 cm^2/(V \cdot 秒)$ の範囲に制御できる。

40

#### 【0050】

また、通常の化合物では、キャリア濃度が増加するにつれて、キャリア間の散乱などにより、電子移動度は減少するが、それに対して、本発明のアモルファス酸化物では、電子キャリア濃度の増加とともに、電子移動度が増加するが、その物理機構は明確でない。

#### 【0051】

ゲート端子に電圧を印加すると、上記アモルファス酸化物チャネル層に、電子を注入で

50

きるので、ソース・ドレイン端子間に電流が流れ、両端子間がオン状態になる。本発明によるアモルファス酸化膜は、電子キャリア濃度が増加すると、電子移動度が大きくなるので、トランジスタがオン状態での電流を、より大きくすることができる。すなわち、飽和電流及びオン・オフ比をより大きくすることができる。電子移動度が大きなアモルファス酸化膜をTFTのチャンネル層として用いれば、飽和電流を大きくすることができるし、また、TFTのスイッチング速度を大きくでき、高速動作が可能となる。

#### 【0052】

例えば、電子移動度が、 $0.01 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{秒})$ 程度であれば、液晶表示素子を駆動するTFTのチャンネル層として用いることができる。また、電子移動度が、 $0.1 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{秒})$ 程度であるアモルファス酸化膜を用いれば、アモルファスシリコン膜を用いたTFTと同等以上の性能を有し、動画像用表示素子を駆動するTFTを作成することができる。

10

#### 【0053】

さらに、電流で駆動する有機発光ダイオードを動作させる場合など大きな電流を必要とするTFTを実現するためには、電子移動度は、 $1 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{秒})$ 超であることが望ましい。なお、本発明による縮退伝導を示すアモルファス酸化物をチャンネル層に用いた場合、電子キャリア濃度が多い状態での電流、すなわちトランジスタの飽和電流の温度依存性が小さくなり、温度特性に優れたTFTを実現できる。

#### 【0054】

実施例

20

(実施例1：PLD法によるアモルファスIn-Ga-Zn-O薄膜の作製)

図7に示すようなPLD成膜装置を用いて、成膜を行った。同図において、701はRP(ロータリーポンプ)、702はTMP(ターボ分子ポンプ)、703は準備室、704はRHEED用電子銃、705は基板を回転、上下移動するための基板保持手段、706はレーザー入射窓、707は基板、708はターゲット、709はラジカル源、710はガス導入口、711はターゲットを回転、上下移動するためのターゲット保持手段、712はバイパスライン、713はメインライン、714はTMP(ターボ分子ポンプ)、715はRP(ロータリーポンプ)、716はチタンゲッターポンプ、717はシャッターである。また、図中718はIG(イオン真空計)、719はPG(ピラニ真空計)、720はBG(バラトロン真空計)、721は成長室(チャンパー)である。

30

#### 【0055】

KrFエキシマレーザーを用いたパルスレーザー蒸着法により、 $\text{SiO}_2$ ガラス基板(コーニング社製1737)上にIn-Ga-Zn-O系アモルファス酸化物半導体薄膜を堆積させた。堆積前の処理として、基板の超音波による脱脂洗浄を、アセトン、エタノール、超純水を用いて、各5分間行った後、空气中100℃で乾燥させた。

#### 【0056】

前記多結晶ターゲットには、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 焼結体ターゲット(サイズ20mm×5mm)を用いた。これは、出発原料として、 $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{ZnO}$ (各4N試薬)を湿式混合した後(溶媒：エタノール)、仮焼(1000℃：2h)、乾式粉碎、本焼結(1550℃：2h)を経て得られるものである。こうして作製したターゲットの電気伝導度は、90 S/cmであった。

40

#### 【0057】

成長室の到達真空を $2 \times 10^{-6}$ (Pa)にして、成長中の酸素分圧を6.5(Pa)に制御して成膜を行った。チャンパー721内酸素分圧は6.5Pa、基板温度は25℃である。なお、ターゲット708と被成膜基板707間の距離は、30(mm)であり、入射窓716から入射されるKrFエキシマレーザーのパワーは、 $1.5\text{--}3(\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{pulse})$ の範囲である。また、パルス幅は、20(nsec)、繰り返し周波数は10(Hz)、そして照射スポット径は、 $1 \times 1(\text{mm角})$ とした。こうして、成膜レート7(nm/min)で成膜を行った。

#### 【0058】

得られた薄膜について、薄膜のすれすれ入射X線回折(薄膜法、入射角0.5度)を行っ

50

たところ、明瞭な回折ピークは認められなかったことから、作製したIn-Ga-Zn-O系薄膜はアモルファスであるといえる。さらに、X線反射率測定を行い、パターン解析を行った結果、薄膜の平均二乗粗さ(Rrms)は約0.5 nmであり、膜厚は約120 nmであることが分かった。蛍光X線(XRF)分析の結果、薄膜の金属組成比はIn:Ga:Zn=0.98:1.02:4であった。電気伝導度は、約 $10^{-2}$  S/cm未満であった。電子キャリア濃度は約 $10^{16}$  /cm<sup>3</sup>以下、電子移動度は約5 cm<sup>2</sup> / (V・秒)と推定される。

#### 【0059】

光吸収スペクトルの解析から、作製したアモルファス薄膜の禁制帯エネルギー幅は、約3 eVと求まった。以上のことから、作製したIn-Ga-Zn-O系薄膜は、結晶のInGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>4</sub>の組成に近いアモルファス相を呈しており、酸素欠損が少なく、電気伝導度が小さな透明な平坦薄膜であることが分かった。

10

#### 【0060】

具体的に図1を用いて説明する。同図は、In-Ga-Zn-Oから構成され、結晶状態を仮定した時の組成がInGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub>(mは6未満の数)で表される透明アモルファス酸化物薄膜を本実施例と同じ条件下で作成する場合に、酸素分圧を変化させた場合に、成膜された酸化物の電子キャリア濃度の変化を示したものである。

#### 【0061】

本実施例と同じ条件下で酸素分圧を4.5 Pa超の高い雰囲気中で、成膜することにより、図1に示すように、電子キャリア濃度を $10^{18}$  /cm<sup>3</sup>未満に低下させることができた。この場合、基板の温度は意図的に加温しない状態で、ほぼ室温に維持されている。フレキシブルなプラスチックフィルムを基板として使用するには、基板温度は100 未満に保つことが好ましい。

20

#### 【0062】

酸素分圧をさらに大きくすると、電子キャリア濃度をさらに低下させることができる。例えば、図1に示す様に、基板温度25、酸素分圧5 Paで成膜したInGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>4</sub>薄膜では、さらに、電子キャリア数を $10^{16}$  /cm<sup>3</sup>に低下させることができた。

#### 【0063】

得られた薄膜は、図2に示す様に、電子移動度が1 cm<sup>2</sup> / (V・秒)超であった。しかし、本実施例のパルスレーザー蒸着法では、酸素分圧を6.5 Pa以上にすると、堆積した膜の表面が凸凹となり、TFTのチャンネル層として用いることが困難となる。従って、酸素分圧4.5 Pa超、望ましくは5 Pa超、6.5 Pa未満の雰囲気中で、パルスレーザー蒸着法で作製したIn-Ga-Zn-Oから構成され、結晶状態における組成InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub>(mは6未満の数)で表される透明アモルファス酸化物薄膜を用いれば、ノーマリーオフのトランジスタを構成することができる。

30

#### 【0064】

また、該薄膜の電子移動度は、1 cm<sup>2</sup> / V・秒超が得られ、オン・オフ比を $10^3$ 超に大きくすることができた。以上、説明したように、本実施例に示した条件下でPLD法によりInGaZn酸化物の成膜を行う場合は、酸素分圧を4.5 Pa以上6.5 Pa未満になるように制御することが望ましい。なお、電子キャリア濃度を $10^{18}$  /cm<sup>3</sup>未満を実現するためには、酸素分圧の条件、成膜装置の構成や、成膜する材料や組成などに依存する。

40

#### 【0065】

次に、上記装置における酸素分圧6.5 Paの条件で、アモルファス酸化物を作製し、図5に示すトップゲート型MISFET素子を作製した。具体的には、まず、ガラス基板(1)上に上記のアモルファスIn-Ga-Zn-O薄膜の作製法により、チャンネル層(2)として用いる厚さ120nmの半絶縁性アモルファスInGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>4</sub>膜を形成した。

#### 【0066】

さらにその上に、チャンパー内酸素分圧を1Pa未満にして、パルスレーザー堆積法により電気伝導度の大きなInGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>4</sub>及び金膜をそれぞれ30nm積層し、フォトリソグラフィ法とリフトオフ法により、ドレイン端子(5)及びソース端子(6)を形成した。

50

## 【 0 0 6 7 】

最後にゲート絶縁膜(3)として用いる $Y_2O_3$ 膜を電子ビーム蒸着法により成膜し(厚み:90nm、比誘電率:約15、リーク電流密度:0.5MV/cm印加時に $10^{-3}A/cm^2$ )、その上に金を成膜し、フォトリソグラフィ法とリフトオフ法により、ゲート端子(4)を形成した。

## 【 0 0 6 8 】

(MISFET素子の特性評価)

図6に、室温下で測定したMISFET素子の電流-電圧特性を示す。ドレイン電圧 $V_{DS}$ の増加に伴い、ドレイン電流 $I_{DS}$ が増加したことからチャネルがn型半導体であることが分かる。これは、アモルファスIn-Ga-Zn-O系半導体がn型であるという事実と矛盾しない。 $I_{DS}$ は $V_{DS}=6V$ 程度で飽和(ピンチオフ)する典型的な半導体トランジスタの挙動を示した。利得特性を調べたところ、 $V_{DS}=4V$ 印加時におけるゲート電圧 $V_{GS}$ の閾値は約-0.5Vであった。また、 $V_G=10V$ 時には、 $I_{DS}=1.0 \times 10^{-5}A$ の電流が流れた。これはゲートバイアスにより絶縁体のIn-Ga-Zn-O系アモルファス半導体薄膜内にキャリアを誘起できたことに対応する。トランジスタのオン・オフ比は、 $10^3$ 超であった。また、出力特性から電界効果移動度を算出したところ、飽和領域において約 $7cm^2(Vs)^{-1}$ の電界効果移動度が得られた。

10

## 【 0 0 6 9 】

作製した素子に可視光を照射して同様の測定を行なったが、トランジスタ特性の変化は認められなかった。本実施例によれば、電子キャリア濃度が小さく、したがって、電気抵抗が高く、かつ電子移動度が大きいチャネル層を有する薄膜トランジスタを実現できる。なお、上記したアモルファス酸化物は、電子キャリア濃度の増加と共に、電子移動度が増加し、さらに縮退伝導を示すという優れた特性を備えていた。

20

## 【 0 0 7 0 】

本実施例では、ガラス基板上に薄膜トランジスタを作製したが、成膜自体が室温で行えるので、プラスチック板やフィルムなどの基板が使用可能である。また、本実施例で得られたアモルファス酸化物は、可視光の光吸収が殆どなく、透明なフレキシブルTFTを実現できる。

## 【 0 0 7 1 】

(実施例2:PLD法によるアモルファス $InGaO_3(ZnO)$ 及び $InGaO_3(ZnO)_4$ 酸化膜の成膜)

30

KrFエキシマレーザーを用いたPLD法により、 $InGaO_3(ZnO)$ 及び $InGaO_3(ZnO)_4$ 組成を有する多結晶焼結体をそれぞれターゲットとして、ガラス基板(コーニング社製1737)上にIn-Zn-Ga-O系アモルファス酸化物膜を堆積させた。PLD成膜装置は、実施例1で示したものを用い、成膜条件は上記と同様とした。基板温度は25℃で成膜を行った。

## 【 0 0 7 2 】

得られた膜に関し、膜面にすれすれ入射X線回折(薄膜法、入射角0.5度)を行ったところ、明瞭な回折ピークは検出されず、2種類のターゲットから作製したIn-Zn-Ga-O系膜は、いずれもアモルファス膜であることが示された。

40

## 【 0 0 7 3 】

さらに、ガラス基板上のIn-Zn-Ga-O系アモルファス酸化物膜のX線反射率測定を行い、パターンの解析を行った結果、薄膜の平均二乗粗さ( $R_{rms}$ )は約0.5nmであり、膜厚は約120nmであることが分かった。蛍光X線(XRF)分析の結果、 $InGaO_3(ZnO)$ 組成を有する多結晶焼結体をターゲットとして得られた膜の金属原子組成比はIn:Ga:Zn=1.1:1.1:0.9であった。また、 $InGaO_3(ZnO)_4$ 組成を有する多結晶焼結体をターゲットとして得られた膜の金属原子組成比は、In:Ga:Zn=0.98:1.02:4であった。

## 【 0 0 7 4 】

成膜時の雰囲気酸素分圧を変化させ、 $InGaO_3(ZnO)_4$ 組成を有する多結晶焼結体をターゲットとして得られたアモルファス酸化物膜の電子キャリア濃度を測定した。

50

その結果を図1に示す。酸素分圧が4.5 Pa超の雰囲気中で成膜することにより、電子キャリア濃度を $10^{18} / \text{cm}^3$ 未満に低下させることができた。この場合、基板の温度は意図的に加温しない状態でほぼ室温に維持されている。また、酸素分圧が6.5 Pa未満の時は、得られたアモルファス酸化物膜の表面は平坦であった。

#### 【0075】

酸素分圧が5 Paの時、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 組成を有する多結晶焼結体をターゲットとして得られたアモルファス酸化膜の電子キャリア濃度は $10^{16} / \text{cm}^3$ 、電気伝導度は、 $10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。また、電子移動度は、約 $5 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$ と推測された。光吸収スペクトルの解析から、作製したアモルファス酸化物膜の禁制帯エネルギー幅は、約3 eVと求まった。酸素分圧を5 Paからさらに大きくすると、電子キャリア濃度をさらに低下させることができた。

10

#### 【0076】

図1に示す様に、基板温度25℃、酸素分圧6 Paで成膜したIn-Zn-Ga-O系アモルファス酸化物膜では、電子キャリア濃度を $8 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ （電気伝導度：約 $8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ）に低下させることができた。得られた膜は、電子移動度が $1 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{秒})$ 超と推測された。しかし、PLD法では、酸素分圧を6.5 Pa以上になると、堆積した膜の表面が凸凹となり、TFTのチャンネル層として用いることが困難となった。

#### 【0077】

$\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 組成を有する多結晶焼結体をターゲットとし、異なる酸素分圧で成膜したIn-Zn-Ga-O系アモルファス酸化物膜に関して、電子キャリア濃度と電子移動度の関係を調べた。その結果を図2に示す。電子キャリア濃度が、 $10^{16} / \text{cm}^3$ から $10^{20} / \text{cm}^3$ に増加すると、電子移動度は、約 $3 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{秒})$ から約 $11 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{秒})$ に増加ことが示された。また、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})$ 組成を有する多結晶焼結体をターゲットとして得られたアモルファス酸化膜に関しても、同様の傾向が見られた。

20

#### 【0078】

ガラス基板の代わりに厚さ200 μmのポリエチレン・テレフタレート（PET）フィルムを用いた場合にも、得られたIn-Zn-Ga-O系アモルファス酸化物膜は、同様の特性を示した。

30

#### 【0079】

（実施例3：SP法によるIn-Zn-Ga-O系アモルファス酸化膜の成膜）

雰囲気ガスとしてアルゴンガスを用いた高周波SP法により、成膜する場合について説明する。SP法は、図8に示す装置を用いて行った。同図において、807は被成膜基板、808はターゲット、805は冷却機構付き基板保持手段、814は、ターボ分子ポンプ、815はロータリーポンプ、817はシャッター、818はイオン真空計、819はピラニ真空計、821は成長室（チャンパー）、830はゲートバルブである。被成膜基板807としては、 $\text{SiO}_2$ ガラス基板（コーニング社製1737）を用意した。成膜前処理として、この基板の超音波脱脂洗浄を、アセトン、エタノール、超純水により各5分ずつ行った後、空气中100℃で乾燥させた。

40

#### 【0080】

ターゲット材料としては、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 組成を有する多結晶焼結体（サイズ20mm×5mm）を用いた。この焼結体は、出発原料として、 $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{ZnO}$ （各4N試薬）を湿式混合（溶媒：エタノール）し、仮焼（1000℃：2h）、乾式粉碎、本焼結（1550℃：2h）を経て作製した。このターゲット808の電気伝導度は90(S/cm)であり、半絶縁体状態であった。

#### 【0081】

成長室821内の到達真空は、 $1 \times 10^{-4}$  (Pa)であり、成長中の酸素ガスとアルゴンガスの全圧は、 $4 \sim 0.1 \times 10^{-1}$  (Pa)の範囲での一定の値とし、アルゴンガスと酸素との分圧比を変えて、酸素分圧を、 $10^{-3} \sim 2 \times 10^{-1}$  (Pa)の範囲で変化させ

50

た。また、基板温度は、室温とし、ターゲット808と被成膜基板807間の距離は、30(mm)であった。投入電力は、RF180Wであり、成膜レートは、10(nm/min)で行った。

【0082】

得られた膜に関し、膜面にすれすれ入射X線回折(薄膜法、入射角 $\text{lang=EN-US} > 0.5$ 度)を行ったところ、明瞭な回折ピークは検出されず、作製したIn-Zn-Ga-O系膜はアモルファス膜であることが示された。さらに、X線反射率測定を行い、パターン解析を行った結果、薄膜の平均二乗粗さ(Rrms)は約0.5nmであり、膜厚は約120nmであることが分かった。蛍光X線(XRF)分析の結果、薄膜の金属組成比はIn : Ga : Zn = 0.98 : 1.02 : 4であった。

【0083】

成膜時の雰囲気酸素分圧を変化させて得られたアモルファス酸化物膜の電気伝導度を測定した。その結果を図3に示す。図3に示すように、酸素分圧を $3 \times 10^{-2}$  Pa超の高い雰囲気中で、成膜することにより、電気伝導度を10 S/cm未満に低下させることができた。

【0084】

酸素分圧をさらに大きくすることにより、電子キャリア数を低下させることができた。例えば、図3に示す様に、基板温度25℃、酸素分圧 $10^{-1}$  Paで成膜した $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 薄膜では、さらに、電気伝導度を約 $10^{-10}$  S/cmに低下させることができた。また、酸素分圧 $10^{-1}$  Pa超で成膜した $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 薄膜は、電気抵抗が高すぎて電気伝導度は測定できなかった。この場合、電子移動度は測定できなかったが、電子キャリア濃度が大きな膜での値から外挿して、電子移動度は、約 $1 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$ と推定された。

【0085】

すなわち、酸素分圧 $3 \times 10^{-2}$  Pa超、望ましくは $5 \times 10^{-1}$  Pa超のアルゴンガス雰囲気、スパッタ蒸着法で作製したIn-Ga-Zn-Oから構成され、結晶状態における組成 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (mは6未満の自然数)で表される透明アモルファス酸化物薄膜を用い、ノーマリーオフで、かつオン・オフ比を $10^3$ 超のトランジスタを構成することができた。

【0086】

本実施例で示した装置、材料を用いる場合は、スパッタによる成膜の際の酸素分圧としては、例えば、 $3 \times 10^{-2}$  Pa以上、 $5 \times 10^{-1}$  Pa以下の範囲である。なお、パルスレーザー蒸着法およびスパッタ法で作成された薄膜では、図2に示す様に、伝導電子数の増加と共に、電子移動度が増加する。

【0087】

上記のとおり、酸素分圧を制御することにより、酸素欠陥を低減でき、その結果、電子キャリア数を減少できる。また、アモルファス状態では、多結晶状態とは異なり、本質的に粒子界面が存在しないために、高電子移動度のアモルファス薄膜を得ることができる。なお、ガラス基板の代わりに厚さ $200 \mu\text{m}$ のポリエチレン・テレフタレート(PET)フィルムを用いた場合にも、得られた $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ アモルファス酸化物膜は、同様の特性を示した。

【0088】

(実施例4: PLD法によるIn-Zn-Ga-Mg-O系アモルファス酸化物膜の成膜)

次に、PLD法により、ガラス基板上に $\text{InGaO}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O})_4$ ( $0 < x < 1$ )膜を成膜する場合について説明する。成膜装置としては、図7に記載の成膜装置を用いて行った。被成膜基板としては、 $\text{SiO}_2$ ガラス基板(コーニング社製1737)を用意した。その基板に前処理として、超音波脱脂洗浄を、アセトン、エタノール、超純水により各5分間ずつ行った後、空气中100℃で乾燥させた。

【0089】

ターゲットとしては、 $\text{InGa}(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O})_4$ ( $x=1-0$ )焼結体(サイズ $20\text{mm} \times 5\text{mm}$ )を用いた。ターゲットは、出発原料 $\text{In}_2\text{O}_3$  :  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  :  $\text{ZnO}$  :  $\text{MgO}$ (各4N試薬)を、湿式混合(溶媒:エタノール)、仮焼(1000℃:2h)、乾式粉碎、本焼結(1550℃:2h)を経て作製した。

10

20

30

40

50

## 【0090】

成長室到達真空は、 $2 \times 10^{-6}$  (Pa)であり、成長中の酸素分圧は、0.8(Pa)とした。基板温度は、室温(25 )で行い、ターゲットと被成膜基板間の距離は、30(mm)であった。なお、KrFエキシマレーザーのパワーは、 $1.5(\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{pulse})$ 、パルス幅は、20(nsec)、繰り返し周波数は、10(Hz)、照射スポット径は、 $1 \times 1(\text{mm角})$ とした。成膜レートは、7(nm/min)であった。

## 【0091】

このようにして得られた膜に関し、膜面にすれすれ入射X線回折(薄膜法、入射角0.5度)を行ったところ、明瞭な回折ピークは検出されず、作製したIn-Zn-Ga-Mg-O系膜はアモルファス膜であることが示された。得られた膜の表面は平坦であった。

10

## 【0092】

異なるx値のターゲットを用いて、酸素分圧0.8Paの雰囲気中で成膜したIn-Zn-Ga-Mg-O系アモルファス酸化物膜の電気伝導度、電子キャリア濃度及び電子移動度のx値依存性を調べた。尚、ターゲットとして、多結晶 $\text{InGaO}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O})_m$ (mは6未満の自然数、 $0 < x < 1$ )を用いれば、1Pa未満の酸素分圧下でも、高抵抗アモルファス $\text{InGaO}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O})_m$ 膜を得ることができた。

## 【0093】

その結果を、図4に示す。x値が0.4超のとき、酸素分圧0.8Paの雰囲気中で、PLD法により成膜したアモルファス酸化物膜では、電子キャリア濃度を $10^{18}/\text{cm}^3$ 未満にできることが示された。また、x値が0.4超のアモルファス酸化物膜では、電子移動度は、 $1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}$ 超であった。図4に示すように、Znを80原子%のMgで置換したターゲットを使用した場合、酸素分圧0.8Paの雰囲気中で、パルスレーザー堆積法で得られた膜の電子キャリア濃度を $10^{16}/\text{cm}^3$ 未満とすることができる。

20

## 【0094】

こうした膜の電子移動度は、Mg無添加膜に比べて低下するが、その程度は少なく、室温での電子移動度は約 $5\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{秒})$ で、アモルファスシリコンに比べて、1桁程度大きな値を示す。同じ条件で成膜した場合、Mg含有量の増加に対して、電気伝導度と電子移動度は、共に低下するので、Mgの含有量は、好ましくは、20原子%超、85原子%未満(xにして、 $0.2 < x < 0.85$ )、より好適には $0.5 < x < 0.85$ である。

30

## 【0095】

なお、ガラス基板の代わりに厚さ $200\mu\text{m}$ のポリエチレン・テレフタレート(PET)フィルムを用いた場合にも、得られた $\text{InGaO}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O})_4$ ( $0 < x < 1$ )アモルファス酸化物膜は、同様の特性を示した。

## 【0096】

(実施例5: PLD法による $\text{In}_2\text{O}_3$ アモルファス酸化物膜の成膜)

次に、In酸化物膜を成膜する場合について説明する。成膜装置は図7に記載の装置を用いた。被成膜基板として、 $\text{SiO}_2$ ガラス基板(コーニング社製1737)を用意した。この基板の前処理として、超音波脱脂洗浄を、アセトン、エタノール、超純水で各5分間ずつ行った後、空气中100 で乾燥させた。

40

## 【0097】

ターゲットとしては、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 焼結体(サイズ $20\text{mm} \times 5\text{mm}$ )を用いた。これは、出発原料 $\text{In}_2\text{O}_3$ (4N試薬)を仮焼(1000 :2h)、乾式粉碎、本焼結(1550 :2h)を経て準備した。

## 【0098】

成長室到達真空は、 $2 \times 10^{-6}$  (Pa)、成長中の酸素分圧は、5 (Pa)とし、水蒸気分圧0.1 (Pa)とし、さらに酸素ラジカル発生装置に200Wを印加して、酸素ラジカルを発生させた。基板温度は室温とした。ターゲットと被成膜基板間の距離は、40(mm)、KrFエキシマレーザーのパワーは $0.5(\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{pulse})$ 、パルス幅は、20(nsec)、繰り返し周波数は、10(Hz)、照射スポット径は $1 \times 1(\text{mm角})$ であった。成膜レートは、3(nm/min)であっ

50

た。

【0099】

得られた膜に関し、膜面にすれすれ入射X線回折（薄膜法、入射角0.5度）を行ったところ、明瞭な回折ピークは検出されず、作製したIn-O系膜はアモルファス膜であることが示された。膜厚は、80nmであった。得られたIn-O系アモルファス酸化物膜の電子キャリア濃度は $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ で、電子移動度は、約 $7 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$ であった。

【0100】

（実施例6：PLD法によるIn-Sn-O系アモルファス酸化物膜の成膜）

PLD法により、厚さ200 $\mu\text{m}$ のIn-Sn-O系酸化物膜を成膜する場合について説明する。被成膜基板として、SiO<sub>2</sub>ガラス基板（コーニング社製1737）を用意した。基板前処理として、超音波脱脂洗浄をアセトン、エタノール、超純水を用いて各5分間ずつ行った。その後、空气中100 で乾燥させた。

10

【0101】

ターゲットは、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>焼結体（サイズ20mm 5mmt）を準備した。これは、出発原料として、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>（4N試薬）を湿式混合（溶媒：エタノール）、仮焼（1000 : 2h）、乾式粉碎、本焼結（1550 : 2h）を経て得られる。ターゲットの組成は、(In<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3.1</sub>多結晶体であった。

【0102】

成長室到達真空は、 $2 \times 10^{-6}$ (Pa)、成長中の酸素分圧は、5(Pa)、窒素分圧は、0.1(Pa)とし、さらに、酸素ラジカル発生装置に200Wを印加して、酸素ラジカルを発生させた。基板温度は室温で成膜した。ターゲットと被成膜基板間の距離は、30(mm)とし、KrFエキシマレーザーのパワーは、1.5(mJ/cm<sup>2</sup>/pulse)、パルス幅は、20(nsec)、繰り返し周波数は、10(Hz)、照射スポット径は、1 $\times$ 1(mm角)であった。

20

【0103】

成膜レートは、6(nm/min)であった。得られた膜に関し、膜面にすれすれ入射X線回折（薄膜法、入射角0.5度）を行ったところ、明瞭な回折ピークは検出されず、作製したIn-Sn-O系膜はアモルファス膜であることが示された。得られたIn-Sn-Oアモルファス酸化物膜の電子キャリア濃度は、 $8 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ で、電子移動度は、約 $5 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{秒})$ であった。膜厚は、100nmであった。

30

【0104】

（実施例7：PLD法によるIn-Ga-O系アモルファス酸化物膜の成膜）

次に、InGa酸化物を成膜する場合について説明する。被成膜基板として、SiO<sub>2</sub>ガラス基板（コーニング社製1737）を用意した。基板の前処理として、超音波脱脂洗浄をアセトン、エタノール、超純水を用いて、各5分間行った後、空气中100 で乾燥させた。

【0105】

ターゲットとして、(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>-(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(X=0-1)焼結体（サイズ20mm 5mmt）を用意した。なお、例えばx=0.1の場合は、ターゲットは、(In<sub>0.9</sub>Ga<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多結晶焼結体ということになる。これは、出発原料：In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（4N試薬）を、湿式混合（溶媒：エタノール）、仮焼（1000 : 2h）、乾式粉碎、本焼結（1550 : 2h）を経て得られる。

40

【0106】

成長室到達真空は、 $2 \times 10^{-6}$ (Pa)であり、成長中の酸素分圧は、1(Pa)とした。基板温度は、室温で行い、ターゲットと被成膜基板間の距離は、30(mm)、KrFエキシマレーザーのパワーは、1.5(mJ/cm<sup>2</sup>/pulse)、パルス幅は、20(nsec)、繰り返し周波数は、10(Hz)、照射スポット径は、1 $\times$ 1(mm角)であった。成膜レートは、6(nm/min)であった。

【0107】

得られた膜に関し、膜面にすれすれ入射X線回折（薄膜法、入射角0.5度）を行ったところ、明瞭な回折ピークは検出されず、作製したIn-Ga-O系膜はアモルファス膜であることが示された。膜厚は、120nmであった。得られたIn-Ga-Oアモルファ

50



ス酸化物膜の電子キャリア濃度は、 $8 \times 10^{16} / \text{cm}^3$  で、電子移動度は、約  $1 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$  であった。

【0108】

(実施例8：In-Zn-Ga-O系アモルファス酸化物膜を用いたTFET素子の作製(ガラス基板))

図5に示すトップゲート型TFET素子を作製した。まず、ガラス基板(1)上に、InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>4</sub>組成を有する多結晶焼結体をターゲットとし、酸素分圧5Paの条件下、実施例2のIn-Ga-Zn-O系アモルファス酸化物膜の作製法により、チャンネル層(2)として用いる厚さ120nmのIn-Ga-Zn-O系アモルファス膜を形成した。

10

【0109】

さらにその上に、チャンパー内の酸素分圧を1Pa未満にして、PLD法により電気伝導度の大きなIn-Ga-Zn-O系アモルファス膜及び金膜をそれぞれ30nm積層し、フォトリソグラフィ法とリフトオフ法により、ドレイン端子(5)及びソース端子(6)を形成した。

【0110】

最後にゲート絶縁膜(3)として用いるY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を電子ビーム蒸着法により成膜し(厚み:90nm、比誘電率:約15、リーク電流密度:0.5MV/cm印加時に $10^{-3} \text{ A/cm}^2$ )、その上に金を成膜し、フォトリソグラフィ法とリフトオフ法により、ゲート端子(4)を形成した。チャンネル長は、50μmで、チャンネル幅は、200μmであった。

20

【0111】

(TFET素子の特性評価)

図6に、室温下で測定したTFET素子の電流-電圧特性を示す。ドレイン電圧V<sub>DS</sub>の増加に伴い、ドレイン電流I<sub>DS</sub>が増加したことからチャンネルがn型伝導であることが分かる。これは、アモルファスIn-Ga-Zn-O系アモルファス酸化物膜がn型伝導体であるという事実と矛盾しない。I<sub>DS</sub>はV<sub>DS</sub>=6V程度で飽和(ピンチオフ)する典型的な半導体トランジスタの挙動を示した。利得特性を調べたところ、V<sub>DS</sub>=4V印加時におけるゲート電圧V<sub>GS</sub>の閾値は約-0.5Vであった。また、V<sub>G</sub>=10V時には、I<sub>DS</sub>= $1.0 \times 10^{-5} \text{ A}$ の電流が流れた。これはゲートバイアスにより絶縁体のIn-Ga-Zn-O系アモルファス酸化物膜内にキャリアを誘起できたことに対応する。トランジスタのオン・オフ比は、 $10^3$ 超であった。また、出力特性から電界効果移動度を算出したところ、飽和領域において約 $7 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ の電界効果移動度が得られた。

30

【0112】

作製した素子に可視光を照射して同様の測定を行なったが、トランジスタ特性の変化は認められなかった。なお、アモルファス酸化物の電子キャリア濃度を $10^{18} / \text{cm}^3$ 未満にすることでTFETのチャンネル層として適用できる。この電子キャリア濃度としては、 $10^{17} / \text{cm}^3$ 以下がより好ましく、 $10^{16} / \text{cm}^3$ 以下にすると更に好ましかった。

【0113】

(実施例9：In-Zn-Ga-O系アモルファス酸化物膜を用いたTFET素子の作製)

図5に示すトップゲート型TFET素子を作製した。具体的には、ポリエチレン・テレフタレート(PET)フィルム(1)上に、実施例2に示した成膜法により、InGaO<sub>3</sub>(ZnO)組成を有する多結晶焼結体をターゲットとし、酸素分圧5Paの雰囲気中で、チャンネル層(2)として用いる厚さ120nmのIn-Zn-Ga-O系アモルファス酸化物膜を形成した。

40

【0114】

さらにその上に、チャンパー内酸素分圧を1Pa未満にして、PLD法により電気伝導度の大きなIn-Zn-Ga-O系アモルファス酸化物膜及び金膜をそれぞれ30nm積層し、フォトリソグラフィ法とリフトオフ法により、ドレイン端子(5)及びソース端子(6)を形成した。

50

## 【0115】

最後にゲート絶縁膜(3)を電子ビーム蒸着法により成膜して、その上に金を成膜し、フォトリソグラフィー法とリフトオフ法により、ゲート端子(4)を形成した。チャネル長は、 $50\mu\text{m}$ で、チャネル幅は、 $200\mu\text{m}$ であった。ゲート絶縁膜として、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ (厚さ： $140\text{nm}$ )、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (厚さ： $130\text{nm}$ )及び $\text{HfO}_2$ (厚さ： $140\text{nm}$ )を用いた3種類の上記の構造を有するTFTを作成した。

## 【0116】

(TFT素子の特性評価)

PETフィルム上に形成したTFTの室温下で測定した電流-電圧特性は、図6と同様であった。すなわち、ドレイン電圧 $V_{\text{DS}}$ の増加に伴い、ドレイン電流 $I_{\text{DS}}$ が増加したことから、チャネルがn型伝導であることが分かる。これは、アモルファス $\text{In-Ga-Zn-O}$ 系アモルファス酸化物膜がn型伝導体であるという事実と矛盾しない。 $I_{\text{DS}}$ は $V_{\text{DS}}=6\text{V}$ 程度で飽和(ピンチオフ)する典型的なトランジスタの挙動を示した。また、 $V_{\text{g}}=0$ のときには、 $I_{\text{DS}}=10^{-8}\text{A}$ 、 $V_{\text{g}}=10\text{V}$ 時には、 $I_{\text{DS}}=2.0\times 10^{-5}\text{A}$ の電流が流れた。これはゲートバイアスにより絶縁体の $\text{In-Ga-Zn-O}$ 系アモルファス酸化物膜内に電子キャリアを誘起できたことに対応する。トランジスタのオン・オフ比は、 $10^3$ 超であった。また、出力特性から電界効果移動度を算出したところ、飽和領域において約 $7\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ の電界効果移動度が得られた。

10

## 【0117】

PETフィルム上に作成した素子を、曲率半径 $30\text{mm}$ で屈曲させ、同様のトランジスタ特性の測定を行ったが、トランジスタ特性に大幅な変化は認められなかった。また、可視光を照射して同様の測定を行なったが、トランジスタ特性の変化は認められなかった。

20

## 【0118】

ゲート絶縁膜として $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を用いたTFTでも、図6に示したものと類似のトランジスタ特性を示したが、 $V_{\text{g}}=0$ のときには、 $I_{\text{DS}}=10^{-8}\text{A}$ 、 $V_{\text{g}}=10\text{V}$ 時には、 $I_{\text{DS}}=5.0\times 10^{-6}\text{A}$ の電流が流れた。トランジスタのオン・オフ比は、 $10^2$ 超であった。また、出力特性から電界効果移動度を算出したところ、飽和領域において約 $2\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ の電界効果移動度が得られた。

## 【0119】

ゲート絶縁膜として $\text{HfO}_2$ 膜を用いたTFTでも、図6に示したものと類似のトランジスタ特性を示したが、 $V_{\text{g}}=0$ のときには、 $I_{\text{DS}}=10^{-8}\text{A}$ 、 $V_{\text{g}}=10\text{V}$ 時には、 $I_{\text{DS}}=1.0\times 10^{-6}\text{A}$ の電流が流れた。トランジスタのオン・オフ比は、 $10^2$ 超であった。また、出力特性から電界効果移動度を算出したところ、飽和領域において約 $10\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ の電界効果移動度が得られた。

30

## 【0120】

(実施例10：PLD法による $\text{In}_2\text{O}_3$ アモルファス酸化物膜を用いたTFT素子の作成)

図5に示すトップゲート型TFT素子を作製した。まず、ポリエチレン・テレフタレート(PET)フィルム(1)上に、実施例5に示した成膜法により、チャンネル層(2)として用いる厚さ $80\text{nm}$ の $\text{In}_2\text{O}_3$ アモルファス酸化物膜を形成した。

40

## 【0121】

さらにその上に、チャンパー内酸素分圧を $1\text{Pa}$ 未満にして、さらに酸素ラジカル発生装置への印加電圧をゼロにして、PLD法により、電気伝導度の大きな $\text{In}_2\text{O}_3$ アモルファス酸化物膜及び金膜をそれぞれ $30\text{nm}$ 積層し、フォトリソグラフィー法とリフトオフ法により、ドレイン端子(5)及びソース端子(6)を形成した。

## 【0122】

最後にゲート絶縁膜(3)として用いる $\text{Y}_2\text{O}_3$ 膜を電子ビーム蒸着法により成膜して、その上に金を成膜して、フォトリソグラフィー法とリフトオフ法により、ゲート端子(4)を形成した。

## 【0123】

50

( T F T 素子の特性評価 )

P E T フィルム上に形成した T F T の室温下で測定した電流 - 電圧特性を測定した。ドレイン電圧  $V_{DS}$  の増加に伴い、ドレイン電流  $I_{DS}$  が増加したことからチャネルが n 型半導体であることが分かる。これは、 $I_{n-O}$  系アモルファス酸化物膜が n 型伝導体であるという事実と矛盾しない。 $I_{DS}$  は  $V_{DS} = 5 \text{ V}$  程度で飽和 (ピンチオフ) する典型的なトランジスタの挙動を示した。また、 $V_g = 0 \text{ V}$  時には、 $2 \times 10^{-8} \text{ A}$ 、 $V_g = 10 \text{ V}$  時には、 $I_{DS} = 2.0 \times 10^{-6} \text{ A}$  の電流が流れた。これはゲートバイアスにより絶縁体の  $I_{n-O}$  系アモルファス酸化物膜内に電子キャリアを誘起できたことに対応する。トランジスタのオン・オフ比は、約  $10^2$  であった。また、出力特性から電界効果移動度を算出したところ、飽和領域において約  $10 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  の電界効果移動度が得られた。

10

【 0 1 2 4 】

ガラス基板上に作成した T F T 素子も同様の特性を示した。P E T フィルム上に作成した素子を、曲率半径  $30 \text{ mm}$  で曲げ、同様のトランジスタ特性の測定を行ったが、トランジスタ特性に変化は認められなかった。

【 0 1 2 5 】

( 実施例 1 1 : P L D 法による  $I_{n-Sn-O}$  系アモルファス酸化物膜を用いた T F T 素子の作成 )

図 5 に示すトップゲート型 T F T 素子を作製した。まず、ポリエチレン・テレフタレート ( P E T ) フィルム ( 1 ) 上に、実施例 6 に示した成膜法により、チャンネル層 ( 2 ) として用いる厚さ  $100 \text{ nm}$  の  $I_{n-Sn-O}$  系アモルファス酸化物膜を形成した。

20

【 0 1 2 6 】

さらにその上に、チャンパー内酸素分圧を  $1 \text{ Pa}$  未満にして、さらに酸素ラジカル発生装置への印加電圧をゼロにして、P L D 法により、電気伝導度の大きな  $I_{n-Sn-O}$  系アモルファス酸化物膜及び金膜をそれぞれ  $30 \text{ nm}$  積層し、フォトリソグラフィ法とリフトオフ法により、ドレイン端子 ( 5 ) 及びソース端子 ( 6 ) を形成した。

【 0 1 2 7 】

最後にゲート絶縁膜 ( 3 ) として用いる  $Y_2O_3$  膜を電子ビーム蒸着法により成膜し、その上に金を成膜して、フォトリソグラフィ法とリフトオフ法により、ゲート端子 ( 4 ) を形成した。

30

【 0 1 2 8 】

( T F T 素子の特性評価 )

P E T フィルム上に形成した T F T の室温下で測定した電流 - 電圧特性を測定した。ドレイン電圧  $V_{DS}$  の増加に伴い、ドレイン電流  $I_{DS}$  が増加したことからチャネルが n 型半導体であることが分かる。これは、 $I_{n-Sn-O}$  系アモルファス酸化物膜が n 型伝導体であるという事実と矛盾しない。 $I_{DS}$  は  $V_{DS} = 6 \text{ V}$  程度で飽和 (ピンチオフ) する典型的なトランジスタの挙動を示した。また、 $V_g = 0 \text{ V}$  時には、 $5 \times 10^{-8} \text{ A}$ 、 $V_g = 10 \text{ V}$  時には、 $I_{DS} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ A}$  の電流が流れた。これはゲートバイアスにより絶縁体の  $I_{n-Sn-O}$  系アモルファス酸化物膜内に電子キャリアを誘起できたことに対応する。トランジスタのオン・オフ比は、約  $10^3$  であった。また、出力特性から電界効果移動度を算出したところ、飽和領域において約  $5 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  の電界効果移動度が得られた。

40

【 0 1 2 9 】

ガラス基板上に作成した T F T 素子も同様の特性を示した。P E T フィルム上に作成した素子を、曲率半径  $30 \text{ mm}$  で曲げ、同様のトランジスタ特性の測定を行ったが、トランジスタ特性に変化は認められなかった。

【 0 1 3 0 】

( 実施例 1 2 : P L D 法による  $I_{n-Ga-O}$  系アモルファス酸化物膜を用いた T F T 素子の作成 )

図 5 に示すトップゲート型 T F T 素子を作製した。まず、ポリエチレン・テレフタレート ( P E T ) フィルム ( 1 ) 上に、実施例 7 に示した成膜法により、チャンネル層 ( 2 ) として用いる厚さ  $120 \text{ nm}$  の  $I_{n-Ga-O}$  系アモルファス酸化物膜を形成した。

50

## 【0131】

さらにその上に、チャンパー内の酸素分圧を1 Pa未満にして、さらに酸素ラジカル発生装置への印加電圧をゼロにして、PLD法により、電気伝導度の大きなIn-Ga-O系アモルファス酸化物膜及び金膜をそれぞれ30 nm積層し、フォトリソグラフィ法とリフトオフ法により、ドレイン端子(5)及びソース端子(6)を形成した。

## 【0132】

最後にゲート絶縁膜(3)として用いる $Y_2O_3$ 膜を電子ビーム蒸着法により成膜し、その上に金を成膜して、フォトリソグラフィ法とリフトオフ法により、ゲート端子(4)を形成した。

## 【0133】

(TFET素子の特性評価)

PETフィルム上に形成したTFETの室温下で測定した電流-電圧特性を測定した。ドレイン電圧 $V_{DS}$ の増加に伴い、ドレイン電流 $I_{DS}$ が増加したことからチャンネルがn型半導体であることが分かる。これは、In-Ga-O系アモルファス酸化物膜がn型伝導体であるという事実と矛盾しない。 $I_{DS}$ は $V_{DS} = 6$  V程度で飽和(ピンチオフ)する典型的なトランジスタの挙動を示した。また、 $V_g = 0$  V時には、 $1 \times 10^{-8}$  A、 $V_g = 10$  V時には、 $I_{DS} = 1.0 \times 10^{-6}$  Aの電流が流れた。これはゲートバイアスにより絶縁体のIn-Ga-O系アモルファス酸化物膜内に電子キャリアを誘起できたことに対応する。トランジスタのオン・オフ比は、約 $10^2$ であった。また、出力特性から電界効果移動度を算出したところ、飽和領域において約 $0.8 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ の電界効果移動度が得られた。

## 【0134】

ガラス基板上に作成したTFET素子も同様の特性を示した。PETフィルム上に作成した素子を、曲率半径30 mmで曲げ、同様のトランジスタ特性の測定を行ったが、トランジスタ特性に大幅な変化は認められなかった。

## 【0135】

なお、上述の実施例で示したように、アモルファス酸化物の電子キャリア濃度を $10^{18} / \text{cm}^3$ 未満にすることでTFETのチャンネル層として適用できる。この電子キャリア濃度としては、 $10^{17} / \text{cm}^3$ 以下がより好ましく、 $10^{16} / \text{cm}^3$ 以下にすると更に好ましい。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0136】

本発明に係るアモルファス酸化物は、薄膜トランジスタなどの半導体デバイスに利用できる。そして、この薄膜トランジスタは、例えば、LCDや有機ELディスプレイのスイッチング素子として応用することができ、フレキシブル・ディスプレイをはじめ、シースルー型のディスプレイ、ICカードやIDタグなどに幅広く応用できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0137】

【図1】第1図は、パルスレーザー蒸着法で成膜したIn-Ga-Zn-O系アモルファス酸化物の電子キャリア濃度と成膜中の酸素分圧の関係を示すグラフである。

【図2】第2図は、パルスレーザー蒸着法で成膜したIn-Ga-Zn-O系アモルファス酸化物膜の電子キャリアの濃度と電子移動度の関係を示すグラフである。

【図3】第3図は、高周波スパッタ法で成膜したIn-Ga-Zn-O系アモルファス酸化物膜の電気伝導度と成膜中の酸素分圧の関係を示すグラフである。

【図4】第4図は、パルスレーザー蒸着法により成膜した $\text{InGaO}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O})_4$ のxの値に対する電気伝導度、電子キャリア濃度、電子移動度の変化を示すグラフである。

【図5】第5図は、トップゲート型TFET素子構造を示す模式図である。

【図6】第6図は、トップゲート型TFET素子の電流-電圧特性を示すグラフである。

【図7】第7図は、パルスレーザー蒸着装置を示す模式図である。

【図8】第8図は、スパッタ製膜装置を示す模式図である。

10

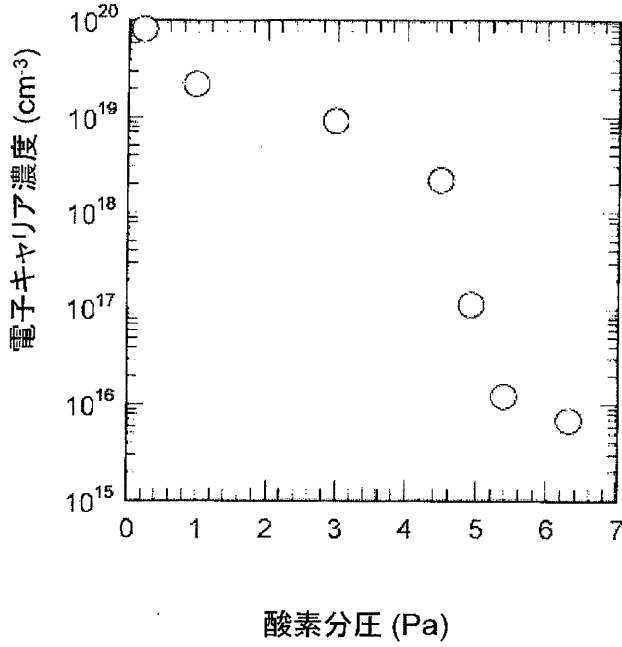
20

30

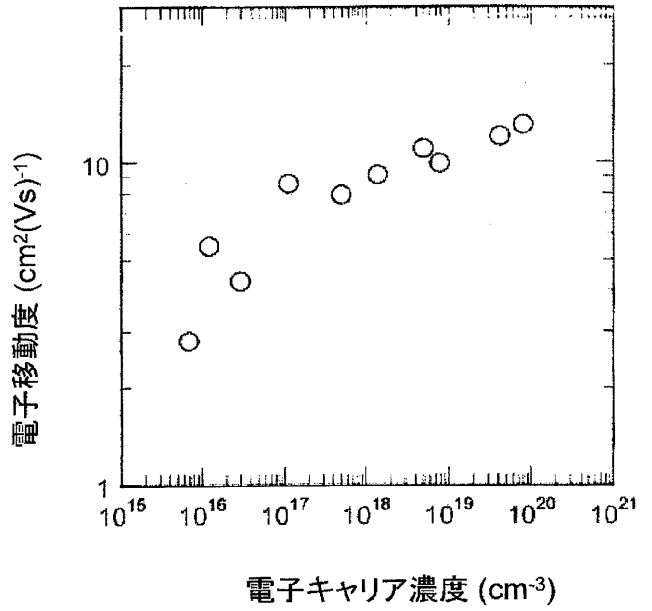
40

50

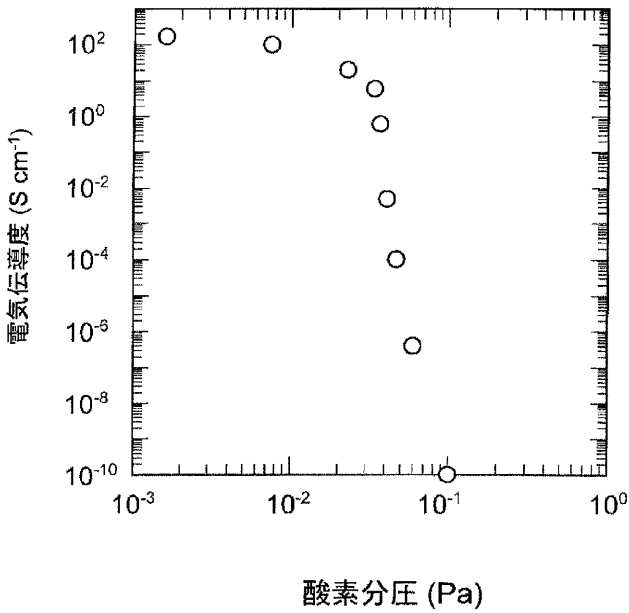
【 図 1 】



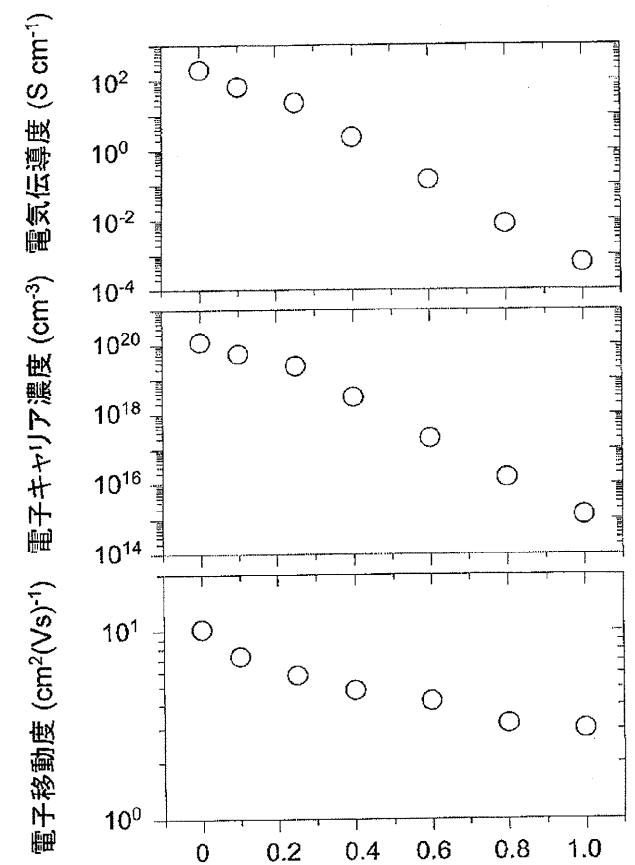
【 図 2 】



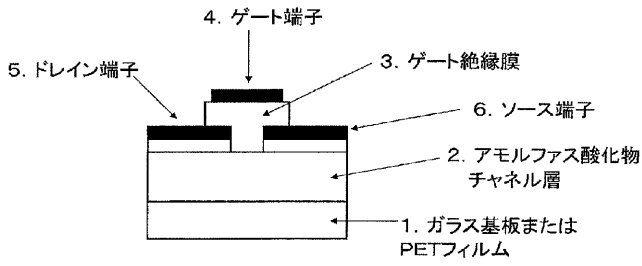
【 図 3 】



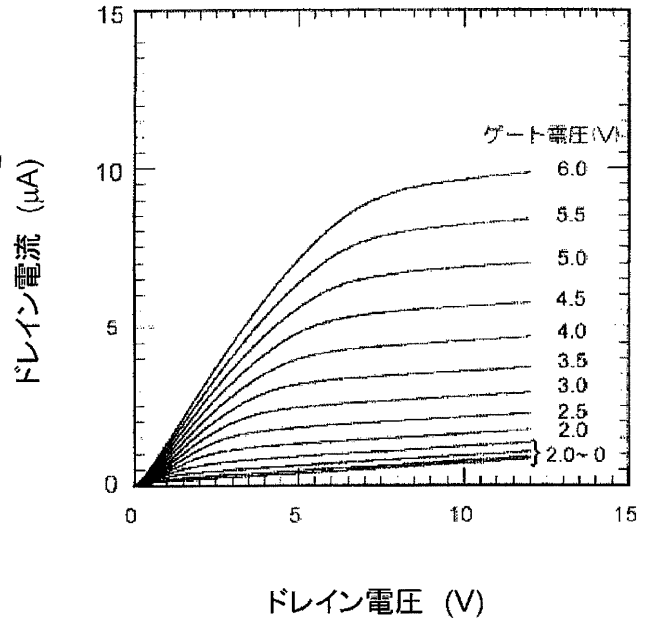
【 図 4 】



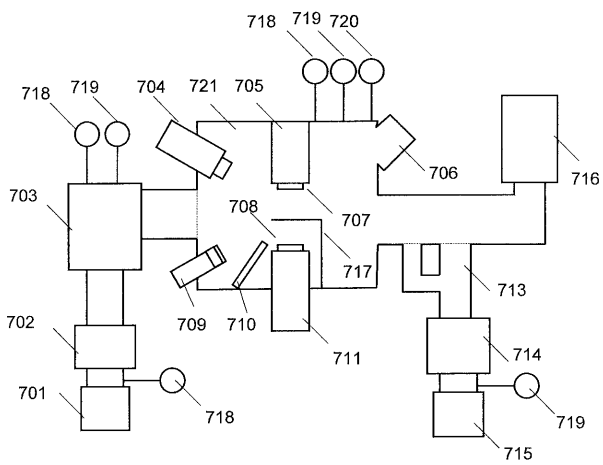
【 図 5 】



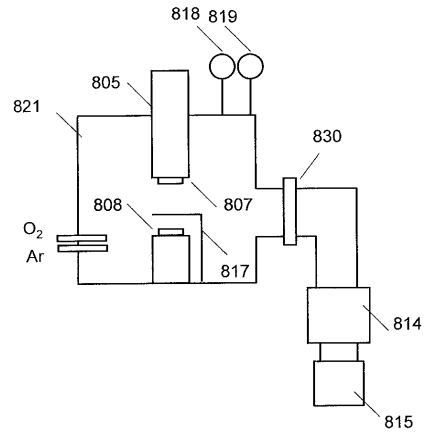
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



【手続補正書】

【提出日】平成18年1月12日(2006.1.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】電子キャリア濃度が、 $10^{18} / \text{cm}^3$ 未満であることを特徴とするアモルファス酸化物。

【請求項2】電子キャリア濃度が、 $10^{17} / \text{cm}^3$ 以下であることを特徴とするアモルファス酸化物。

【請求項3】電子キャリア濃度が、 $10^{16} / \text{cm}^3$ 以下であることを特徴とするアモルファス酸化物。

【請求項4】電子キャリア濃度が増加すると共に、電子移動度が増加することを特徴とするアモルファス酸化物。

【請求項5】電子移動度が、 $0.1 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{秒})$ 超であることを特徴とする請求項4に記載されるアモルファス酸化物。

【請求項6】縮退伝導を示す請求項5に記載されるアモルファス酸化物。

【請求項7】前記アモルファス酸化物が、 $Zn$ 、 $In$ 及び $Sn$ のうち、少なくとも1種類の元素を構成成分とし、 $[(Sn_{1-x}M4_x)O_2]_a \cdot [(In_{1-y}M3_y)_2O_3]_b \cdot [(Zn_{1-z}M2_z)O]_c$  ( $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、かつ $x$ 、 $y$ 、 $z$ は同時に1ではなく、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、かつ $a + b + c = 1$ 、 $M4$ は $Sn$ より原子番号の小さいIV族元素、 $M3$ は、 $In$ より原子番号の小さいIII族元素又は $Lu$ 、 $M2$ は $Zn$ より原子番号の小さなII族元素)で示される化合物である請求項1に記載されるアモルファス酸化物。

【請求項8】前記アモルファス酸化物が、V族元素 $M5$ 又は $W$ のうち、少なくとも1種類の元素を含む請求項7に記載されるアモルファス酸化物。

【請求項9】前記アモルファス酸化物が、結晶状態における組成が、 $[(In_{1-y}M3_y)_2O_3] [(Zn_{1-x}M2_x)O]_m$  ( $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、かつ $x$ 、 $y$ は同時に1ではなく、 $m$ は0又は6未満の自然数、 $M3$ は、 $In$ より原子番号の小さいIII族元素又は $Lu$ 、 $M2$ は、 $Zn$ より原子番号の小さいII族元素)で表される化合物単体又は $m$ の値の異なる化合物の混合体である請求項7に記載のアモルファス酸化物。

【請求項10】 $M3$ が、 $Ga$ である請求項9記載のアモルファス酸化物。

【請求項11】 $M2$ が、 $Mg$ である請求項9記載のアモルファス酸化物。

【請求項12】ガラス基板、金属基板、プラスチック基板又はプラスチックフィルム上に設けた請求項1に記載されるアモルファス酸化物。

【請求項13】請求項1に記載のアモルファス酸化物をチャンネル層に用いた電界効果型トランジスタ。

【請求項14】 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、又は $HfO_2$ の1種、又はそれらの化合物を少なくとも二種含む混晶化合物をゲート絶縁層とする請求項13記載の電界効果型トランジスタ。

【請求項15】ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、ゲート絶縁膜、及びチャンネル層を有する薄膜トランジスタであって、前記チャンネル層に、電子キャリア濃度が $10^{18} / \text{cm}^3$ 未満であるアモルファス酸化物が用いられていることを特徴とする薄膜トランジスタ。

【請求項16】前記アモルファス酸化物の電子キャリア濃度が $10^{17} / \text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする請求項15記載の薄膜トランジスタ。

【請求項17】前記アモルファス酸化物の電子キャリア濃度が $10^{16} / \text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする請求項15記載の薄膜トランジスタ。

【請求項18】前記アモルファス酸化物が、In、Ga、Znを含む酸化物であり、原子数比がIn : Ga : Zn = 1 : 1 : m (m < 6)であることを特徴とする請求項15に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項19】前記アモルファス酸化物が、In, Ga, ZnおよびMgを含む酸化物であり、原子数比がIn : Ga : Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub> = 1 : 1 : m (m < 6)、0 < x < 1であることを特徴とする請求項15に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項20】前記アモルファス酸化物が、In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>酸化物(0 < x < 1)、In<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>酸化物(0 < x < 1)、In<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>酸化物(0 < x < 1)、あるいはIn<sub>x</sub>(Zn、Sn)<sub>1-x</sub>酸化物(0 < x < 1)から選択されるアモルファス酸化物であることを特徴とする請求項15に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項21】前記アモルファス酸化物は、電子キャリア濃度が増加すると共に、電子移動度が増加することを特徴とする請求項15に記載の薄膜トランジスタ。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0002】

ン・オフ比が充分にとれず、ノーマリーオフ型のTFTにはふさわしくないことが判明したからである。

[0006] 【特許文献1】特開2003-298062号公報

【特許文献2】特開2000-044236号公報

【発明の開示】

[0007] そこで、本発明は、電子キャリア濃度が低い、アモルファス酸化物を提供すること、更には当該アモルファス酸化物をチャネル層に用いた薄膜トランジスタを提供することを目的としている。

[0008] 本発明は、(1)電子キャリア濃度が、 $10^{18}/\text{cm}^3$ 未満であることを特徴とするアモルファス酸化物である。また、本発明は、電子キャリア濃度が、 $10^{17}/\text{cm}^3$ 以下、あるいは $10^{16}/\text{cm}^3$ 以下のアモルファス酸化物であることが好ましい。

[0009] また、本発明は、(2)電子キャリア濃度が増加すると共に、電子移動度が増加することを特徴とするアモルファス酸化物である。

[0010] また、本発明は、(3)電子移動度が、 $0.1\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{秒})$ 超であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載されるアモルファス酸化物である。

[0011] また、本発明は、(4)縮退伝導を示す上記(2)又は(3)のいずれかに記載されるアモルファス酸化物である。なお、ここでの縮退伝導とは、電気抵抗の温度依存性における熱活性化エネルギーが、 $30\text{meV}$ 以下の状態をいう。

[0012] また、別の本発明は、(5)Zn, In及びSnのうち、少なくとも1種類の元素を構成成分とし、 $[(\text{Sn}_{1-x}\text{M}_4)_2\text{O}_3]_a \cdot [(\text{In}_{1-y}\text{M}_3)_2\text{O}_3]_b \cdot [(\text{Zn}_{1-z}\text{M}_2)_2\text{O}]_c$  [0 < x < 1、0 < y < 1、0 < z < 1、かつx、y、zは同時に1ではなく、0 < a < 1、0 < b < 1、0 < c < 1、かつa + b + c = 1、M<sub>4</sub>はSnより原子番号の小さいIV族(4族)元素(Si, Ge, Zr)、M<sub>3</sub>は、Inより原子番号の小さいIII族(3族)元素(B, Al, Ga, Y)又はLu、M<sub>2</sub>はZnより原子番号の小さなII族(2族)元素(Mg, Ca)]で示される上記(1)から(4)のいずれかに記載されるアモルファス酸化物である。

[0013] また、本発明は、上記(5)の発明に更に、V族(5族)元素M<sub>5</sub>(V, Nb, Ta)又はWのうち、少なくとも1種類の元素を含んでもよい。

[0014] また、別の本発明は、(6)結晶状態における組成が、 $[(\text{In}_{1-y}\text{M}_3)_2\text{O}_3]_a [(\text{Zn}_{1-x}\text{M}_2)_2\text{O}]_b [$

【手続補正3】



【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】

$0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、かつ  $x$ 、 $y$  は同時に 1 ではなく、 $m$  は 0 又は 6 未満の数あるいは自然数、 $M_3$  は、 $In$  より原子番号の小さい III 族 (3 族) 元素 ( $B$ 、 $Al$ 、 $Ga$ 、 $Y$ ) 又は  $Lu$ 、 $M_2$  は、 $Zn$  より原子番号の小さい II 族 (2 族) 元素 ( $Mg$ 、 $Ca$ ) ] である化合物単体又は  $m$  の値の異なる化合物の混合体である上記 (1) から (4) のいずれかに記載のアモルファス酸化物を用いた薄膜トランジスタである。 $M_3$  としては例えば、 $Ga$  であり、 $M_2$  としては、例えば  $Mg$  である。

[0015] また、本発明は、ガラス基板、金属基板、プラスチック基板又はプラスチックフィルム上に設けた (1) から (6) のいずれかに記載されるアモルファス酸化物である。また、本発明は、上記アモルファス酸化物をチャネル層に用いた電界効果型トランジスタである。また、本発明に係る前記電界効果型トランジスタは、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、又は  $HfO_2$  の 1 種、又はそれらの化合物を少なくとも二種含む混晶化合物をゲート絶縁層とすることを特徴とする。

[0016] また別の本発明は、(7)  $In-Ga-Zn-O$  から構成され、結晶状態における組成が  $InGaO_3(ZnO)_m$  ( $m$  は 6 未満の自然数) で表され、電子移動度が  $1\text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{秒})$  超かつ電子キャリア濃度が  $10^{18} / \text{cm}^3$  未満であることを特徴とする透明半絶縁性アモルファス酸化物薄膜である。

[0017] また、別の本発明は、(8)  $In-Ga-Zn-Mg-O$  から構成され、結晶状態の組成が  $InGaO_3(Zn_{1-x}Mg_xO)_m$  ( $m$  は 6 未満の自然数、 $0 < x < 1$ ) で表され、電子移動度が  $1\text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{秒})$  超かつ電子キャリア濃度が  $10^{18} / \text{cm}^3$  未満であることを特徴とする透明半絶縁性アモルファス酸化物薄膜である。更にまた、本発明は、電気抵抗を高めるための不純物イオンを意図的に添加せず、酸素ガスを含む雰囲気中で成膜することを特徴とする上述の透明半絶縁性アモルファス酸化物薄膜の製造方法である。

[0018] 更にまた、別の本発明に係る薄膜トランジスタは、ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、ゲート絶縁膜、及びチャネル層を備え、前記チャネル層に、電子キャリア濃度が  $10^{18} / \text{cm}^3$  未満であるアモルファス酸化物が用いられていることを有することを特徴とする。前記アモルファス酸化物の電子キャリア濃度が  $10^{17} / \text{cm}^3$  以下あるいは、 $10^{16} / \text{cm}^3$  以下であることが好ましい。ここで、前記アモルファス酸化物が、 $In$ 、 $Ga$ 、 $Zn$  を含む酸化物であり、原子数比  $In : Ga : Zn = 1 : 1 : m$  ( $m < 6$ ) である。あるいは前記アモルファス酸化物が、 $In$ 、 $Ga$ 、 $Zn$  および  $Mg$  を含む酸化物であり、原子数比

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

番号の小さい 4 族元素  $M_4$  ( $M_4$  は、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $Zr$ )、5 族元素  $M_5$  ( $M_5$  は、 $V$ 、 $Nb$ 、 $Ta$ ) 又は  $W$  のうち、少なくとも 1 種類の複合酸化物を構成する元素を添加することにより、より電子キャリア濃度を減少させることができる。

[0031] それぞれ  $Zn$ 、 $In$ 、 $Sn$  より原子番号の小さな  $M_2$ 、 $M_3$ 、 $M_4$  元素は、 $Zn$ 、 $In$ 、 $Sn$  よりイオン性が強く、そのために酸素欠陥の発生が少なく、電子キャリア濃度を低減できる。また、 $Lu$  は、原子番号は  $Ga$  より大きい、イオン半径が小さく、イオン性が強く、 $M_3$  と同様の機能を果たす。 $M_5$  は、プラス 5 価でイオン化するために、酸素との結合が強く、酸素欠陥を生じにくい。 $W$  は、6 価イオン化するために、酸

素との結合が強く、酸素欠陥を生じにくい。

[0032] また、本発明に適用できるアモルファス酸化物としては、結晶状態における組成が、 $[(In_{1-y}M_3)_2O_3][(Zn_{1-x}M_2)_O]_m$   $[0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、かつ  $x$ 、 $y$  は同時に 1 ではなく、 $m$  は 0 又は 6 未満の数あるいは自然数、 $M_3$  は、 $In$  より原子番号の小さい 3 族元素 ( $B, Al, Ga, Y$ ) 又は  $Lu$ 、 $M_2$  は、 $Zn$  より原子番号の小さい 2 族元素 ( $Mg, Ca$ )] で表される化合物単体又は  $m$  の値の異なる化合物の混合体である。ここで、 $M_3$  は、例えば  $Ga$  であり、 $M_2$  は、例えば  $Mg$  である。

[0033] このように、本発明に適用できるアモルファス酸化物としては、 $SnO_2$ 、 $In_2O_3$  及び  $ZnO$  を頂点とする三角形の内部に位置する一元系、二元系、又は三元系組成の化合物である。上記 3 種類の化合物のうち、 $In_2O_3$  はアモルファス形成能が大きく気相法において成膜中の雰囲気中に水分を、 $0.1 Pa$  程度添加するなどの手段により成膜した状態で完全非晶質相を形成できる。

[0034] 一方、 $ZnO$  及び  $SnO_2$  は、単独でアモルファス相を形成しがたい場合があるが、 $In_2O_3$  をホスト酸化物とすることにより非晶質相を形成できる。具体的には、上記 3 種の化合物のうち二つを含む二元系組成 (上記 3 角形の辺に位置する組成) のうち、 $In-Zn-O$  系では、 $In$  が約 20 原子% 以上含まれる組成、 $Sn-In-O$  系の場合には、 $In$  が約 80 原子% 以上含まれる組成で、アモルファス膜を作成することができる。

[0035]  $In-Zn-O$  系アモルファス膜を気相法で得るためには、例えば、雰囲気中に水蒸気を  $0.1 Pa$  程度、又、 $In-Sn-O$  系アモルファス膜を得るためには、雰囲気中に窒素ガスを  $0.1 Pa$  程度導入すればよい。上記化合物のうち 3 つを含む三元系組成である  $Sn-In-Zn$  系では、 $In$  が約 15 原子% を以上の組成範囲で、気相法によりアモル

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

膜では、さらに、電子キャリア数を  $10^{16} / cm^3$  に低下させることができた。

[0063] 得られた薄膜は、図 2 に示す様に、電子移動度が  $1 cm^2 / (V \cdot 秒)$  超であった。

しかし、本実施例のパルスレーザー蒸着法では、酸素分圧を  $6.5 Pa$  以上にすると、堆積した膜の表面が凸凹となり、TFT のチャンネル層として用いることが困難となる。従って、酸素分圧  $4.5 Pa$  超、望ましくは  $5 Pa$  超、 $6.5 Pa$  未満の雰囲気中で、パルスレーザー蒸着法で作製した  $In-Ga-Zn-O$  から構成され、結晶状態における組成  $InGaO_3(ZnO)_m$  ( $m$  は 6 未満の数) で表される透明アモルファス酸化物薄膜を用いれば、ノーマリーオフのトランジスタを構成することができる。

[0064] また、該薄膜の電子移動度は、 $1 cm^2 / V \cdot 秒$  超が得られ、オン・オフ比を  $10^3$  超に大きくすることができた。以上、説明したように、本実施例に示した条件下で PLD 法により  $InGaZn$  酸化物の成膜を行う場合は、酸素分圧を  $4.5 Pa$  以上  $6.5 Pa$  未満になるように制御することが望ましい。なお、電子キャリア濃度を  $10^{18} / cm^3$  未満を実現するためには、酸素分圧の条件、成膜装置の構成や、成膜する材料や組成などに依存する。

[0065]

[0066]

[0067]

[0068]

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

[0069]

[0070]

[0071] (実施例2: PLD法によるアモルファス $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})$ 及び $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 酸化物膜の成膜)

KrFエキシマレーザーを用いたPLD法により、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})$ 及び $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 組成を有する多結晶焼結体をそれぞれターゲットとして、ガラス基板(コーニング社製1737)上にIn-Zn-Ga-O系アモルファス酸化物膜を堆積させた。PLD成膜装置は、実施例1で示したものを、成膜条件は上記と同様とした。基板温度は25℃で成膜を行った。

[0072] 得られた膜に関し、膜面にすれすれ入射X線回折(薄膜法、入射角0.5度)を行ったところ、明瞭な回折ピークは検出されず、2種類のターゲットから作製したIn-Zn-Ga-O系膜は、いずれもアモルファス膜であることが示された。

[0073] さらに、ガラス基板上のIn-Zn-Ga-O系アモルファス酸化物膜のX線反射率測

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

定を行い、パターンの解析を行った結果、薄膜の平均二乗粗さ(Rrms)は約0.5nmであり、膜厚は約120nmであることが分かった。蛍光X線(XRF)分析の結果、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})$ 組成を有する多結晶焼結体をターゲットとして得られた膜の金属原子組成比は $\text{In}:\text{Ga}:\text{Zn}=1.1:1.1:0.9$ であった。また、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 組成を有する多結晶焼結体をターゲットとして得られた膜の金属原子組成比は、 $\text{In}:\text{Ga}:\text{Zn}=0.98:1.02:4$ であった。

[0074] 成膜時の雰囲気酸素分圧を変化させ、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 組成を有する多結晶焼結体をターゲットとして得られたアモルファス酸化物膜の電子キャリア濃度を測定した。その結果を図1に示す。酸素分圧が4.5Pa超の雰囲気中で成膜することにより、電子キャリア濃度を $10^{18}/\text{cm}^3$ 未満に低下させることができた。この場合、基板の温度は意図的に加温しない状態でほぼ室温に維持されている。また、酸素分圧が6.5Pa未満の時は、得られたアモルファス酸化物膜の表面は平坦であった。

[0075] 酸素分圧が5Paの時、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 組成を有する多結晶焼結体をターゲットとして得られたアモルファス酸化膜の電子キャリア濃度は $10^{16}/\text{cm}^3$ 、電気伝導度は、 $10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ であった。また、電子移動度は、約 $5\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}$ と推測された。光吸収スペクトルの解析から、作製したアモルファス酸化物膜の禁制帯エネルギー幅は、約3eVと求まった。酸素分圧を5Paからさらに大きくすると、電子キャリア濃度をさらに低下させることができた。

[0076] 図1に示す様に、基板温度25℃、酸素分圧6Paで成膜したIn-Zn-Ga-O系アモルファス酸化物膜では、電子キャリア濃度を $8\times 10^{15}/\text{cm}^3$ (電気伝導度:約 $8\times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ )に低下させることができた。得られた膜は、電子移動度が $1\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{秒})$ 超と推測された。しかし、PLD法では、酸素分圧を6.5Pa以上にすると、堆積した膜の表面が凸凹となり、TFTのチャネル層として用いることが困難となった。

[0077]  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 組成を有する多結晶焼結体をターゲットとし、

異なる酸素分圧で成膜した  $\text{In-Zn-Ga-O}$  系アモルファス酸化物膜に関して、電子キャリア濃度と電子移動度の関係を調べた。その結果を図 2 に示す。電子キャリア濃度が、 $10^{16} / \text{cm}^3$  から  $10^{20} / \text{cm}^3$  に増加すると、電子移動度は、約  $3 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{秒})$  から約  $11 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{秒})$  に増加ことが示された。また、 $\text{InGaO}_3 (\text{ZnO})$  組成を有する多結晶焼結体をター

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

ゲットとして得られたアモルファス酸化物膜に関しても、同様の傾向が見られた。

[0078] ガラス基板の代わりに厚さ  $200 \mu\text{m}$  のポリエチレン・テレフタレート (PET) フィルムを用いた場合にも、得られた  $\text{In-Zn-Ga-O}$  系アモルファス酸化物膜は、同様の特性を示した。

[0079] (実施例 3: SP 法による  $\text{In-Zn-Ga-O}$  系アモルファス酸化物膜の成膜)

雰囲気ガスとしてアルゴンガスを用いた高周波 SP 法により、成膜する場合について説明する。SP 法は、図 8 に示す装置を用いて行った。同図において、807 は被成膜基板、808 はターゲット、805 は冷却機構付き基板保持手段、814 は、ターボ分子ポンプ、815 はロータリーポンプ、817 はシャッター、818 はイオン真空計、819 はピラニ真空計、821 は成長室 (チャンバー)、830 はゲートバルブである。被成膜基板 807 としては、 $\text{SiO}_2$  ガラス基板 (コーニング社製 1737) を用意した。成膜前処理として、この基板の超音波脱脂洗浄を、アセトン、エタノール、超純水により各 5 分ずつ行った後、空気中  $100^\circ\text{C}$  で乾燥させた。

[0080] ターゲット材料としては、 $\text{InGaO}_3 (\text{ZnO})_4$  組成を有する多結晶焼結体 (サイズ  $20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times \text{t}$ ) を用いた。この焼結体は、出発原料として、 $\text{In}_2\text{O}_3$  :  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  :  $\text{ZnO}$  (各 4 N 試薬) を湿式混合 (溶媒: エタノール) し、仮焼 ( $1000^\circ\text{C}$  : 2 h)、乾式粉碎、本焼結 ( $1550^\circ\text{C}$  : 2 h) を経て作製した。このターゲット 808 の電気伝導度は  $90 (\text{S} / \text{cm})$  であり、半絶縁体状態であった。

[0081] 成長室 821 内の到達真空は、 $1 \times 10^{-4} (\text{Pa})$  であり、成長中の酸素ガスとアルゴンガスの全圧は、 $4 \sim 0.1 \times 10^{-1} (\text{Pa})$  の範囲での一定の値とし、アルゴンガスと酸素との分圧比を変えて、酸素分圧を、 $10^{-3} \sim 2 \times 10^{-1} (\text{Pa})$  の範囲で変化させた。また、基板温度は、室温とし、ターゲット 808 と被成膜基板 807 間の距離は、 $30 (\text{mm})$  であった。投入電力は、RF  $180 \text{ W}$  であり、成膜レートは、 $10 (\text{nm} / \text{min})$  で行った。

[0082] 得られた膜に関し、膜面にすれすれ入射 X 線回折 (薄膜法、入射角 =  $0.5$  度) を行ったところ、明瞭な回折ピークは検出されず、作製した  $\text{In-Zn-Ga-O}$  系膜はアモルファス膜であることが示された。さらに、X 線反射率測定を行い、パターン解析を行った結果、薄膜の平均二乗粗さ (Rrms) は約  $0.5 \text{ nm}$  であり、膜厚は約  $120 \text{ nm}$  であることが分かった。蛍光 X 線 (XRF) 分析の結果、薄膜の金属組成比は  $\text{In}$

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

基板前処理として、超音波脱脂洗浄をアセトン、エタノール、超純水を用いて各 5 分間ずつ行った。その後、空気中  $100^\circ\text{C}$  で乾燥させた。

[0101] ターゲットは、 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$  焼結体（サイズ 20 mm 5 mm t）を準備した。これは、出発原料として、 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ （4 N 試薬）を湿式混合（溶媒：エタノール）、仮焼（1000 : 2 h）、乾式粉碎、本焼結（1550 : 2 h）を経て得られる。ターゲットの組成は、 $(\text{In}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})_2\text{O}_{3.1}$  多結晶体であった。

[0102] 成長室到達真空は、 $2 \times 10^{-6}$  (Pa)、成長中の酸素分圧は、5 (Pa)、窒素分圧は、0.1 (Pa) とし、さらに、酸素ラジカル発生装置に 200 W を印加して、酸素ラジカルを発生させた。基板温度は室温で成膜した。ターゲットと被成膜基板間の距離は、30 (mm) とし、KrF エキシマレーザーのパワーは、 $1.5$  ( $\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ )、パルス幅は、20 (nsec)、繰り返し周波数は、10 (Hz)、照射スポット径は、 $1 \times 1$  (mm 角) であった。

[0103] 成膜レートは、6 (nm/min) であった。得られた膜に関し、膜面にすれすれ入射 X 線回折（薄膜法、入射角 0.5 度）を行ったところ、明瞭な回折ピークは検出されず、作製した In-Sn-O 系膜はアモルファス膜であることが示された。得られた In-Sn-O アモルファス酸化物膜の電子キャリア濃度は、 $8 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  で、電子移動度は、約  $5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{秒})$  であった。膜厚は、100 nm であった。

[0104] (実施例 7: PLD 法による In-Ga-O 系アモルファス酸化物膜の成膜)

次に、InGa 酸化物を成膜する場合について説明する。被成膜基板として、 $\text{SiO}_2$  ガラス基板（コーニング社製 1737）を用意した。基板の前処理として、超音波脱脂洗浄をアセトン、エタノール、超純水を用いて、各 5 分間行った後、空气中 100 で乾燥させた。

[0105] ターゲットとして、 $(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x} - (\text{Ga}_2\text{O}_3)_x$  ( $X = 0 - 1$ ) 焼結体（サイズ 20 mm 5 mm t）を用意した。なお、例えば  $x = 0.1$  の場合は、ターゲットは、 $(\text{In}_{0.9}\text{Ga}_{0.1})_2\text{O}_3$  多結晶焼結体ということになる。これは、出発原料： $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ （4 N 試薬）を、湿式混合（溶媒：エタノール）、仮焼（1000 : 2 h）、乾式粉碎、本焼結（1550 : 2 h）を経て得られる。

[0106] 成長室到達真空は、 $2 \times 10^{-6}$  (Pa) であり、成長中の酸素分圧は、1 (Pa) とした。基板温度は、室温で行い、ターゲットと被成膜基板間の距離は、30 (mm)、KrF エキシマレーザーのパワーは、 $1.5$  ( $\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ )、パルス幅は、20 (nsec)、繰り返し周波数は、

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

10 (Hz)、照射スポット径は、 $1 \times 1$  (mm 角) であった。成膜レートは、6 (nm/min) であった。

[0107] 得られた膜に関し、膜面にすれすれ入射 X 線回折（薄膜法、入射角 0.5 度）を行ったところ、明瞭な回折ピークは検出されず、作製した In-Ga-O 系膜はアモルファス膜であることが示された。膜厚は、120 nm であった。得られた In-Ga-O アモルファス酸化物膜の電子キャリア濃度は、 $8 \times 10^{16}/\text{cm}^3$  で、電子移動度は、約  $1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$  であった。

[0108] (実施例 8: In-Zn-Ga-O 系アモルファス酸化物膜を用いた TFT 素子の作製 (ガラス基板))

図 5 に示すトップゲート型 TFT 素子を作製した。まず、ガラス基板 (1) 上に、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$  組成を有する多結晶焼結体をターゲットとし、酸素分圧 5 Pa の条件で、実施例 1 の In-Ga-Zn-O 系アモルファス酸化物膜の作製法により、チャンネル層 (2) として用いる厚さ 120 nm の In-Ga-Zn-O 系アモルファス膜を形

成した。

【0109】 さらにその上に、チャンパー内の酸素分圧を1 Pa未満にして、PLD法により電気伝導度の大きなIn-Ga-Zn-O系アモルファス膜及び金膜をそれぞれ30 nm積層し、フォトリソグラフィー法とリフトオフ法により、ドレイン端子(5)及びソース端子(6)を形成した。

【0110】 最後にゲート絶縁膜(3)として用いる $Y_2O_3$ 膜を電子ビーム蒸着法により成膜し(厚み:90 nm、比誘電率:約1.5、リーク電流密度:0.5 MV/cm印加時に $10^{-3} A/cm^2$ )、その上に金を成膜し、フォトリソグラフィー法とリフトオフ法により、ゲート端子(4)を形成した。チャンネル長は、50  $\mu m$ で、チャンネル幅は、200  $\mu m$ であった。

【0111】 (TFT素子の特性評価)

図6に、室温下で測定したTFT素子の電流-電圧特性を示す。ドレイン電圧 $V_{DS}$ の増加に伴い、ドレイン電流 $I_{DS}$ が増加したことからチャンネルがn型伝導であることが分かる。これは、アモルファスIn-Ga-Zn-O系アモルファス酸化物膜がn型伝導体であるという事実と矛盾しない。 $I_{DS}$ は $V_{DS}=6 V$ 程度で飽和(ピンチオフ)する典型的な半導体トランジスタの挙動を示した。利得特性を調べたところ、 $V_{DS}=4 V$ 印加時におけるゲート電圧 $V_{GS}$ の閾値は約-0.5 Vであった。また、 $V_{GS}=6 V$ 印加時には、 $V_{DS}=10 V$ 時には、 $I_{DS}=1.0 \times$

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

$10^{-5} A$ の電流が流れた。これはゲートバイアスにより絶縁体のIn-Ga-Zn-O系アモルファス酸化物膜内にキャリアを誘起できたことに対応する。トランジスタのオン・オフ比は、 $10^3$ 超であった。また、出力特性から電界効果移動度を算出したところ、飽和領域において約 $7 cm^2 (Vs)^{-1}$ の電界効果移動度が得られた。

【0112】 作製した素子に可視光を照射して同様の測定を行なったが、トランジスタ特性の変化は認められなかった。なお、アモルファス酸化物の電子キャリア濃度を $10^{18} / cm^3$ 未満にすることでTFTのチャンネル層として適用できる。この電子キャリア濃度としては、 $10^{17} / cm^3$ 以下がより好ましく、 $10^{16} / cm^3$ 以下にすると更に好ましかった。

本実施例によれば、電子キャリア濃度が小さく、したがって、電気抵抗が高く、かつ電子移動度が大きいチャンネル層を有する薄膜トランジスタを実現できる。なお、上記したアモルファス酸化物は、電子キャリア濃度の増加と共に、電子移動度が増加し、さらに縮退伝導を示すという優れた特性を備えていた。

本実施例では、ガラス基板上に薄膜トランジスタを作製したが、成膜自体が室温で行えるので、プラスチック板やフィルムなどの基板が使用可能である。また、本実施例で得られたアモルファス酸化物は、可視光の光吸収が殆どなく、透明なフレキシブルTFTを実現できる。

【0113】 (実施例9: In-Zn-Ga-O系アモルファス酸化物膜を用いたTFT素子の作製)

図5に示すトップゲート型TFT素子を作製した。具体的には、ポリエチレン・テレフタレート(PET)フィルム(1)上に、実施例2に示した成膜法により、 $InGaO_3$ (ZnO)組成を有する多結晶焼結体をターゲットとし、酸素分圧5 Paの雰囲気中、チャンネル層(2)として用いる厚さ120 nmのIn-Zn-Ga-O系アモルファス酸化物膜を形成した。

【0114】 さらにその上に、チャンパー内酸素分圧を1 Pa未満にして、PLD法により電気伝導度の大きなIn-Zr-Ga-O系アモルファス酸化物膜及び金膜をそれぞ

れ30nm積層し、フォトリソグラフィ法とリフトオフ法により、ドレイン端子(5)及びソース端子(6)を形成した。

[0115] 最後にゲート絶縁膜(3)を電子ビーム蒸着法により成膜して、その上に金を成膜し、フォトリソグラフィ法とリフトオフ法により、ゲート端子(4)を形成した。チャンネル長は、50 $\mu\text{m}$ で、チャンネル幅は、200 $\mu\text{m}$ であった。ゲート絶縁膜として、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ (厚さ:140nm)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (厚さ:130nm)及び $\text{HfO}_2$ (厚さ:140nm)を用いた3種類の上記の構造を有するTFTを作成した。

[0116] (TFT素子の特性評価)

PETフィルム上に形成したTFTの室温下で測定した電流-電圧特性は、図6と同様であった。すなわち、ドレイン電圧 $V_{DS}$ の増加に伴い、ドレイン電流 $I_{DS}$ が増加したことから、チャンネルがn型伝導であることが分かる。これは、アモルファス $\text{In-Ga-Zn-O}$ 系アモルファス酸化物膜がn型伝導体であるという事実と矛盾しない。 $I_{DS}$ は $V_{DS} = 6$

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

V程度で飽和(ピンチオフ)する典型的なトランジスタの挙動を示した。また、 $V_{GS} = 6\text{V}$ 印加時には、 $V_{DS} = 10\text{V}$ 時には、 $I_{DS} = 1.0 \times 10^{-5}\text{A}$ の電流が流れた。これはゲートバイアスにより絶縁体の $\text{In-Ga-Zn-O}$ 系アモルファス酸化物膜内に電子キャリアを誘起できたことに対応する。トランジスタのオン・オフ比は、 $10^3$ 超であった。また、出力特性から電界効果移動度を算出したところ、飽和領域において約 $7\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ の電界効果移動度が得られた。

[0117] PETフィルム上に作成した素子を、曲率半径30mmで屈曲させ、同様のトランジスタ特性の測定を行ったが、トランジスタ特性に大幅な変化は認められなかった。また、可視光を照射して同様の測定を行なったが、トランジスタ特性の変化は認められなかった。

[0118] ゲート絶縁膜として $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を用いたTFTでも、図6に示したものと類似のトランジスタ特性を示したが、 $V_{GS} = 6\text{V}$ 印加時には、 $V_{DS} = 0$ のときには、 $I_{DS} = 10^{-8}\text{A}$ 、 $V_{DS} = 10\text{V}$ 時には、 $I_{DS} = 5.0 \times 10^{-6}\text{A}$ の電流が流れた。トランジスタのオン・オフ比は、 $10^2$ 超であった。また、出力特性から電界効果移動度を算出したところ、飽和領域において約 $2\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ の電界効果移動度が得られた。

[0119] ゲート絶縁膜として $\text{HfO}_2$ 膜を用いたTFTでも、図6に示したものと類似のトランジスタ特性を示したが、 $V_{GS} = 6\text{V}$ 印加時には、 $V_{DS} = 0$ のときには、 $I_{DS} = 10^{-8}\text{A}$ 、 $V_{DS} = 10\text{V}$ 時には、 $I_{DS} = 1.0 \times 10^{-6}\text{A}$ の電流が流れた。トランジスタのオン・オフ比は、 $10^2$ 超であった。また、出力特性から電界効果移動度を算出したところ、飽和領域において約 $10\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ の電界効果移動度が得られた。

[0120] (実施例10:PLD法による $\text{In}_2\text{O}_3$ アモルファス酸化物膜を用いたTFT素子の作成)

図5に示すトップゲート型TFT素子を作製した。まず、ポリエチレン・テレフタレート(PET)フィルム(1)上に、実施例5に示した成膜法により、チャンネル層(2)として用いる厚さ80nmの $\text{In}_2\text{O}_3$ アモルファス酸化物膜を形成した。

[0121] さらにその上に、チャンパー内酸素分圧を1Pa未満にして、さらに酸素ラジカル発生装置への印加電圧をゼロにして、PLD法により、電気伝導度の大きな $\text{In}_2\text{O}_3$ アモルファス酸化物膜及び金膜をそれぞれ30nm積層し、フォトリソグラフィ法とリフトオフ法により、ドレイン端子(5)及びソース端子(6)を形成した。

## 【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

[0122] 最後にゲート絶縁膜(3)として用いる $Y_2O_3$ 膜を電子ビーム蒸着法により成膜して、その上に金を成膜して、フォトリソグラフィ法とリフトオフ法により、ゲート端子(4)を形成した。

[0123] (TFT素子の特性評価)

PETフィルム上に形成したTFTの室温下で測定した電流-電圧特性を測定した。ドレイン電圧 $V_{DS}$ の増加に伴い、ドレイン電流 $I_{DS}$ が増加したことからチャンネルがn型半導体であることが分かる。これは、 $In-O$ 系アモルファス酸化物膜がn型伝導体であるという事実と矛盾しない。 $I_{DS}$ は $V_{DS} = 5V$ 程度で飽和(ピンチオフ)する典型的なトランジスタの挙動を示した。また、 $V_{GS} = 6V$ 印加時には、 $V_{DS} = 0V$ 時には、 $I_{DS} = 2 \times 10^{-8} A$ 、 $V_{DS} = 10V$ 時には、 $I_{DS} = 2.0 \times 10^{-6} A$ の電流が流れた。これはゲートバイアスにより絶縁体の $In-O$ 系アモルファス酸化物膜内に電子キャリアを誘起できたことに対応する。トランジスタのオン・オフ比は、約 $10^2$ であった。また、出力特性から電界効果移動度を算出したところ、飽和領域において約 $10 cm^2 (Vs)^{-1}$ の電界効果移動度が得られた。

[0124] ガラス基板上に作成したTFT素子も同様の特性を示した。PETフィルム上に作成した素子を、曲率半径30mmで曲げ、同様のトランジスタ特性の測定を行ったが、トランジスタ特性に変化は認められなかった。

[0125] (実施例11:PLD法による $In-Sn-O$ 系アモルファス酸化物膜を用いたTFT素子の作成)

図5に示すトップゲート型TFT素子を作製した。まず、ポリエチレン・テレフタレート(PET)フィルム(1)上に、実施例6に示した成膜法により、チャンネル層(2)として用いる厚さ100nmの $In-Sn-O$ 系アモルファス酸化物膜を形成した。

[0126] さらにその上に、チャンパー内酸素分圧を1Pa未満にして、さらに酸素ラジカル発生装置への印加電圧をゼロにして、PLD法により、電気伝導度の大きな $In-Sn-O$ 系アモルファス酸化物膜及び金膜をそれぞれ30nm積層し、フォトリソグラフィ法とリフトオフ法により、ドレイン端子(5)及びソース端子(6)を形成した。

[0127] 最後にゲート絶縁膜(3)として用いる $Y_2O_3$ 膜を電子ビーム蒸着法により成膜し、その上に金を成膜して、フォトリソグラフィ法とリフトオフ法により、ゲート端子(4)を形成した。

## 【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

[0128] (TFT素子の特性評価)

PETフィルム上に形成したTFTの室温下で測定した電流-電圧特性を測定した。ドレイン電圧 $V_{DS}$ の増加に伴い、ドレイン電流 $I_{DS}$ が増加したことからチャンネルがn型半導体であることが分かる。これは、 $In-Sn-O$ 系アモルファス酸化物膜がn型伝導体であるという事実と矛盾しない。 $I_{DS}$ は $V_{DS} = 6V$ 程度で飽和(ピンチオフ)する典型的なトランジスタの挙動を示した。また、 $V_{GS} = 6V$ 印加時には、 $V_{DS} = 0V$ 時には、 $I_{DS} = 5 \times 10^{-8} A$ 、 $V_{DS} = 10V$ 時には、 $I_{DS} = 5.0 \times 10^{-5} A$ の電流が流れた。これはゲートバイアスにより絶縁体の $In-Sn-O$ 系アモルファス酸化物膜内に電子キャリアを誘起できたことに対応する。トランジスタのオン・オフ比は、



約  $10^3$  であった。また、出力特性から電界効果移動度を算出したところ、飽和領域において約  $5 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  の電界効果移動度が得られた。

[0129] ガラス基板上に作成した TFT 素子も同様の特性を示した。PET フィルム上に作成した素子を、曲率半径 30 mm で曲げ、同様のトランジスタ特性の測定を行ったが、トランジスタ特性に変化は認められなかった。

[0130] (実施例 12: PLD 法による In-Ga-O 系アモルファス酸化物膜を用いた TFT 素子の作成)

図 5 に示すトップゲート型 TFT 素子を作製した。まず、ポリエチレン・テレフタレート (PET) フィルム (1) 上に、実施例 7 に示した成膜法により、チャンネル層 (2) として用いる厚さ 120 nm の In-Ga-O 系アモルファス酸化物膜を形成した。

[0131] さらにその上に、チャンパー内の酸素分圧を 1 Pa 未満にして、さらに酸素ラジカル発生装置への印加電圧をゼロにして、PLD 法により、電気伝導度の大きな In-Ga-O 系アモルファス酸化物膜及び金膜をそれぞれ 30 nm 積層し、フォトリソグラフィ法とリフトオフ法により、ドレイン端子 (5) 及びソース端子 (6) を形成した。

[0132] 最後にゲート絶縁膜 (3) として用いる  $\text{Y}_2\text{O}_3$  膜を電子ビーム蒸着法により成膜し、その上に金を成膜して、フォトリソグラフィ法とリフトオフ法により、ゲート端子 (4) を形成した。

[0133] (TFT 素子の特性評価)

PET フィルム上に形成した TFT の室温下で測定した電流-電圧特性を測定した。ドレイン電圧  $V_{DS}$  の増加に伴い、ドレイン電流  $I_{DS}$  が増加したことからチャンネルが n 型半

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

導体であることが分かる。これは、In-Ga-O 系アモルファス酸化物膜が n 型伝導体であるという事実と矛盾しない。 $I_{DS}$  は  $V_{DS} = 6 \text{ V}$  程度で飽和 (ピンチオフ) する典型的なトランジスタの挙動を示した。また、 $V_{GS} = 6 \text{ V}$  印加時には、 $V_{DS} = 0 \text{ V}$  時には、 $I_{DS} = 1 \times 10^{-8} \text{ A}$ 、 $V_{DS} = 10 \text{ V}$  時には、 $I_{DS} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ A}$  の電流が流れた。これはゲートバイアスにより絶縁体の In-Ga-O 系アモルファス酸化物膜内に電子キャリアを誘起できたことに対応する。トランジスタのオン・オフ比は、約  $10^2$  であった。また、出力特性から電界効果移動度を算出したところ、飽和領域において約  $0.8 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  の電界効果移動度が得られた。

[0134] ガラス基板上に作成した TFT 素子も同様の特性を示した。PET フィルム上に作成した素子を、曲率半径 30 mm で曲げ、同様のトランジスタ特性の測定を行ったが、トランジスタ特性に大幅な変化は認められなかった。

[0135] なお、上述の実施例で示したように、アモルファス酸化物の電子キャリア濃度を  $10^{18} / \text{cm}^3$  未満にすることで TFT のチャンネル層として適用できる。この電子キャリア濃度としては、 $10^{17} / \text{cm}^3$  以下がより好ましく、 $10^{10} / \text{cm}^3$  以下にすると更に好ましい。

【産業上の利用可能性】

[0136] 本発明に係るアモルファス酸化物は、薄膜トランジスタなどの半導体デバイスに利用できる。そして、この薄膜トランジスタは、例えば、LCD や有機 EL ディスプレイのスイッチング素子として応用することができ、フレキシブル・ディスプレイをはじめ、シースルー型のディスプレイ、IC カードや ID タグなどに幅広く応用できる。

【図面の簡単な説明】

[0137] [図 1] 第 1 図は、パルスレーザー蒸着法で成膜した In-Ga-Zn-O

系アモルファス酸化物の電子キャリア濃度と成膜中の酸素分圧の関係を示すグラフである。

[ 図 2 ] 第 2 図は、パルスレーザー蒸着法で成膜した  $\text{In-Ga-Zn-O}$  系アモルファス酸化物膜の電子キャリアの濃度と電子移動度の関係を示すグラフである。

[ 図 3 ] 第 3 図は、高周波スパッタ法で成膜した  $\text{In-Ga-Zn-O}$  系アモルファス酸化物膜の電気伝導度と成膜中の酸素分圧の関係を示すグラフである。

[ 図 4 ] 第 4 図は、パルスレーザー蒸着法により成膜した  $\text{InGaO}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O})_4$  の  $x$  の値に対する電気伝導度、電子キャリア濃度、電子移動度の変化を示すグラフである。

[ 図 5 ] 第 5 図は、トップゲート型 TFT 素子構造を示す模式図である。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/003273
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. <sup>7</sup> H01L29/786, G02F1/1345, 1/1368, H01L21/363		
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) Int.Cl. <sup>7</sup> H01L29/786, G02F1/1345, 1/1368, H01L21/363		
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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
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 2004-103957 A (Japan Science and Technology Corp., Hiromichi OTA), 02 April, 2004 (02.04.04), Par. Nos. [0013] to [0027] & EP 14413130 A1 & WO 2003/040441 A1	1-6, 12-21
Y	M. ORITA, H. OHTA, M. HIRANO, Amorphous transparent conductive oxide InGaO <sub>3</sub> (ZnO) <sub>n</sub> (m≤4): a Zn 4s conductor, Taylor and Francis Ltd, Philosophical Magazine B, 01 May, 2001 (01.05.01), Vol.81, No.5, pages 501 to 515	1-6, 12-21
Y	JP 2002-289859 A (Minolta Co., Ltd.), 04 October, 2002 (04.10.02), Par. Nos. [0036], [0067] (Family: none)	1-6, 12-21
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 25 May, 2005 (25.05.05)	Date of mailing of the international search report 07 June, 2005 (07.06.05)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003273

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 2002-076356 A (Japan Science and Technology Corp.), 15 March, 2002 (15.03.02), Par. No. [0025] (Family: none)	14
Y	JP 2003-086808 A (Sharp Corp., Masashi KAWASAKI, Hideo ONO), 20 March, 2003 (20.03.03), Par. No. [0016] & US 2003/0047785 A1	19

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003273

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.: 7-11  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
In the description and claims 7-11, there is the expression of "(InM3)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". However, this ratio does not generally exist in a crystal status, and in the description, there is no explanation of special circumstances where this ratio exists. Therefore, claims 7-11 are unclear, (continued to extra sheet)
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
  
  
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2005/003273

Continuation of Box No.II-2 of continuation of first sheet(2)

since there is the technical defect in a matter specifying the invention.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/003273									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> H01L29/786, G02F1/1345, 1/1368, H01L21/363											
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. <sup>7</sup> H01L29/786, G02F1/1345, 1/1368, H01L21/363											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2005年										
日本国実用新案登録公報	1996-2005年										
日本国登録実用新案公報	1994-2005年										
国際調査で利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 請求の範囲の番号									
Y	J P 2004-103957 A (科学技術振興事業団, 太田裕道), 2004. 04. 02, [0013] - [0027] 段落 & EP 14413130 A1 & WO 2003/040441 A1	1-6, 12-21									
Y	M. ORITA, H. OHTA, M. HIRANO, Amorphous transparent conductive oxide $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m (m \leq 4) : a \text{ Zn 4s conductor}$ , Taylor and Francis Ltd, Philosophical Magazine B, 1 May 2001, vol. 81, no. 5, pp. 501-515	1-6, 12-21									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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 25. 05. 2005		国際調査報告の発送日 07. 6. 2005									
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) 棚田 一也	4 L 9361								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3498									

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2005/003273

C (続き) 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 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-289859 A (ミノルタ株式会社), 2002. 10. 04, 【0036】段落, 【0067】段落 (ファミリーなし)	1-6, 12-21
Y	JP 2002-076356 A (科学技術振興事業団), 2002. 03. 15, 【0025】段落 (ファミリーなし)	14
Y	JP 2003-086808 A (シャープ株式会社, 川崎雅司, 大野英男), 2003. 03. 20, 【0016】段落 & US 2003/0047785 A1	19

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)



国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2005/003273

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求の範囲 7-11 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、  
明細書及び請求の範囲 7乃至11には、「 $(InM3)_2O_3$ 」と記載されているが、一般に結晶状態で当該比率は成立しないものであり、また、明細書に当該比率が成立する特段の事情も説明されていない。よって、請求の範囲 7乃至11は、発明を特定する事項に技術的欠陥があるため、不明確である。
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

様式PCT/ISA/210 (第1ページの続葉 (2)) (2004年1月)

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

## 特許法第30条第1項適用申請有り

(72)発明者 神谷 利夫

神奈川県川崎市高津区溝口2-23-5 モナーク溝の口IIII207号

(72)発明者 野村 研二

東京都町田市鶴間470-3 ヒルズ町田式番館203

Fターム(参考) 5F110 AA01 CC01 CC07 DD01 DD02 EE02 EE43 FF01 FF27 GG04

GG24 GG42 GG43 GG57 HK02 HK32 QQ14

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。