

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5403527号  
(P5403527)

(45) 発行日 平成26年1月29日(2014.1.29)

(24) 登録日 平成25年11月8日(2013.11.8)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 21/28 (2006.01)	HO 1 L 21/28 3 O 1 R
HO 1 L 29/417 (2006.01)	HO 1 L 21/28 3 O 1 B
HO 1 L 21/768 (2006.01)	HO 1 L 29/50 M
HO 1 L 29/786 (2006.01)	HO 1 L 21/90 C
	HO 1 L 29/78 6 1 8 B
請求項の数 5 (全 20 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2012-522728 (P2012-522728)	(73) 特許権者	507012870
(86) (22) 出願日	平成23年6月30日(2011.6.30)		合同会社先端配線材料研究所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/065525		宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-4
(87) 国際公開番号	W02012/002573		O-402
(87) 国際公開日	平成24年1月5日(2012.1.5)	(74) 代理人	100082669
審査請求日	平成24年5月9日(2012.5.9)		弁理士 福田 賢三
(31) 優先権主張番号	特願2010-152113 (P2010-152113)	(74) 代理人	100095337
(32) 優先日	平成22年7月2日(2010.7.2)		弁理士 福田 伸一
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100095061
			弁理士 加藤 恭介
		(72) 発明者	小池 淳一
			宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
			国立大学法人東北大学内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

インジウムを含む酸化物半導体材料からなる半導体層と、  
 上記半導体層上に設けられ、当該半導体層とオーミック接合を有し、マンガンを含む銅、マンガンを含む銅合金又はマンガンと銅の積層の何れかからなるオーミック電極と、  
 上記半導体層と上記オーミック電極との間に設けられた中間層と、を備え、  
 上記中間層は、半導体層の内部よりもインジウムの原子濃度を大とする第1の領域と、その第1の領域よりもインジウムの原子濃度を小とする第2の領域とを有している、ことを特徴とする半導体装置。

【請求項2】

上記第1および第2の領域は、オーミック電極を構成する金属の酸化物を含めて構成されている、請求項1に記載の半導体装置。

【請求項3】

上記マンガンの電子価は、第2の領域から第1の領域に向けて増加している、請求項1または2に記載の半導体装置。

【請求項4】

上記マンガンの電子濃度は、上記第2の領域で最大値を示し、第1の領域では第2の領域より低くなっている、請求項1から3の何れか1項に記載の半導体装置。

【請求項5】

上記第2の領域は、第1の領域より多量の銅が含まれている、請求項1から4の何れか

1 項に記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体層にオーミック接合する電極を備えた半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、導電性の酸化物半導体は、光学的に透明な透明電極や薄膜トランジスタ（英略称：TFT）などの半導体装置の動作（チャンネル：channel）層を構成する材料として注目されている。酸化物半導体を動作層として用いた薄膜トランジスタは、平面表示装置の一種である液晶表示装置（英略称：LCD）や有機エレクトロルミネッセンス（英略称：EL）装置へ盛んに応用されている。また、酸化物半導体を構成要素として含む透明電極は、フラットディスプレイパネルなどの平面表示装置或いはタッチパネルへ応用されている。

10

【0003】

これらの導電性酸化物半導体の産業上の応用分野では、信号伝達のRC遅延を小さくするなどの目的で、酸化物半導体に係る配線及び電極については、導電性が高く、電氣的に低抵抗な金属材料からなるオーミック電極が用いられている。従来技術では、例えば、アルミニウム（元素記号：Al）、アルミニウム合金やモリブデン（元素記号：Mo）などが用いられている。また、チタン（元素記号：Ti）やアルミニウムと珪素（元素記号：Si）の合金の異種金属層を積層させた電極や配線材料が提案されている。また、最近では、より低い電気抵抗を有する銅（元素記号：Cu）から酸化物半導体のオーミック電極を形成する技術が試みられている。

20

【0004】

例えば、液晶ディスプレイ装置（英略称：LCD）に用いられる薄膜トランジスタ（Thin Film Transistor：略称TFT）では、銅合金を用いてソース電極及びドレイン電極のオーミック電極や銅配線を形成する技術がある（特許文献1～7参照）。特に、特許文献5では、銅に適切な添加元素を添加した銅合金を用いることにより、その添加元素の形成する金属酸化膜が銅の酸化を抑制し、従って、電氣的接触抵抗の小さなオーミック電極やRC遅延の小さな銅配線をもたらすことが開示されている。

30

【0005】

上記の添加元素としては、マンガン（元素記号：Mn）が好ましいとの示唆がなされている（特許文献5参照）。非特許文献1は、導電性の酸化物半導体を動作（チャンネル）層として用いた薄膜トランジスタに銅電極を形成する技術を教示している。具体的には、非晶質の酸化ガリウム・インジウム・亜鉛（GaInZnO）を動作層とする薄膜トランジスタに銅電極を形成するに際して、銅・マンガン（CuMn）合金を用いている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2005-166757号公報

40

【特許文献2】特開2002-69550号公報

【特許文献3】特開2005-158887号公報

【特許文献4】特開2004-91907号公報

【特許文献5】国際公開第2006/025347号

【特許文献6】特許3302894号公報

【特許文献7】特開2004-163901号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】P. S. Yun, J. Koike, 2010年春季第37回応用物理学会関係連合講演会（2010年3月17日～3月20日）、講演番号17a-TL-4、

50

「Cu - Mn / In - Ga = Zn - O 薄膜の反応界面における組織学的分析」

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従来の薄膜トランジスタの動作層の構成材料である非晶質のシリコン（アモルファスシリコン）に比較して約10倍の電子移動度を有する酸化物半導体を動作層とすれば、高速動作が可能な薄膜トランジスタを構成できる。更に、電氣的抵抗の小さな銅からオーミック電極或いはゲート電極を安定して形成できれば、平面ディスプレイの高精細化を実現できることとなる。

【0009】

しかしながら、低い電氣的接触抵抗の銅からなるオーミック電極を酸化物半導体に対して安定的に形成する技術は充分に開発されていないのが現状である。従来技術に於いては、例えば、銅・マンガン合金を用いて銅のソース電極又はドレイン電極を、例えばインジウム（元素記号：In）を含有する酸化物半導体動作層に設けるに際し、電氣的接触抵抗の小さなオーミック電極をもたらすための銅オーミック電極/酸化物半導体層との界面の接合構成などは未だ、充分に解明されるに至っていない。

【0010】

本発明は、上記の従来技術の問題点を解決すべくなされたもので、電極と半導体層との間のオーミック接合をより安定的に形成することができるようにし、その間の電氣的接触抵抗をより一層低減することができる半導体装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、導電性の酸化物半導体層について、銅からなる電氣的接触抵抗の小さなオーミック電極をもたらせる銅オーミック電極と酸化物半導体層との界面での接合構成を提示し、その接合構成を含む銅オーミック電極を備えた半導体装置を提供するものである。

【0012】

以下に、本発明の目的を達成するための手段を例示する。

(1) インジウムを含む酸化物半導体材料からなる半導体層と、上記半導体層上に設けられ、当該半導体層とオーミック接合を有し、マンガンを含む銅、マンガンを含む銅合金又はマンガンと銅の積層の何れかからなるオーミック電極と、上記半導体層と上記オーミック電極との間に設けられた中間層と、を備え、上記中間層は、半導体層の内部よりもインジウムの原子濃度を大とする第1の領域と、その第1の領域よりもインジウムの原子濃度を小とする第2の領域とを有している、ことを特徴とする半導体装置。

(2) (1)において、上記第1および第2の領域は、オーミック電極を構成する金属の酸化物を含めて構成されている半導体装置。

(3) (1)または(2)において、上記マンガンの電子価は、第2の領域から第1の領域に向けて増加している半導体装置。

(4) (1)から(3)の何れかにおいて、上記マンガンの電子濃度は、上記第2の領域で最大値を示し、第1の領域では第2の領域より低くなっている半導体装置。

(5) (1)から(4)の何れかにおいて、上記第2の領域は、第1の領域より多量の銅が含まれている半導体装置。

その他の例示する手段は、以下のとおりである。

上記第1の領域は半導体層に接して配置され、上記第2の領域はオーミック電極に接して配置されている半導体装置。

上記第1の領域はインジウム（In）を含む結晶粒から構成されている半導体装置。

上記第2の領域は非晶質から構成されている半導体装置。

上記第1及び第2の領域を合わせた中間層の層厚は、3nm以上30nm以下である半導体装置。

上記第1および第2の領域は、オーミック電極を構成する金属の酸化物を含めて構成されている半導体装置。

10

20

30

40

50

上記オーミック電極を構成する金属は、インジウムよりも酸化物形成自由エネルギーを小さい値とする金属である半導体装置。

上記オーミック電極を構成する金属は、マンガン(Mn)、モリブデン(Mo)、チタン(Ti)の少なくともいづれか一つを含む半導体装置。

上記オーミック電極を構成する金属は、マンガンを含む半導体装置。

上記マンガンの電子価は、第2の領域から第1の領域に向けて増加している半導体装置

上記マンガンの原子濃度は、上記第2の領域で最大値を示し、第1の領域では第2の領域より低くなっている半導体装置。

上記オーミック電極を構成する金属はチタンを含む半導体装置。

10

上記チタンの電子価は、第2の領域から第1の領域に向けて増加している半導体装置。

上記第1および第2の領域の酸素濃度は、半導体層の酸素濃度より低い半導体装置。

上記オーミック電極は銅を主要構成元素とする銅合金から構成されている半導体装置。

上記第2の領域は、第1の領域よりも多量の銅が含まれている半導体装置。

【発明の効果】

【0013】

本発明は、インジウムを含む酸化物半導体材料からなる半導体層と、上記半導体層上に設けられ、当該半導体層とオーミック接合を有し、マンガンを含む銅、マンガンを含む銅合金又はマンガンと銅の積層の何れかからなるオーミック電極と、上記半導体層と上記オーミック電極との間に設けられた中間層と、を備え、中間層が、半導体層の内部よりもインジウムの原子濃度を大とする第1の領域と、その第1の領域よりもインジウムの原子濃度を小とする第2の領域とを有するように構成した。インジウムが濃化された第1の領域は、高導電層として作用するため、電氣的接触抵抗の小さなオーミック電極を得ることができる。

20

【0014】

また、中間層をなす第2の領域は第1の領域よりインジウムの原子濃度が小さくなるようにしたので、この第2の領域は、酸化物半導体層を構成する元素であるインジウムが電極へ侵入するのを抑止する作用を発揮し、したがって、インジウムを殆ど含まない電氣的抵抗の小さなオーミック電極を安定して形成することができる。

【図面の簡単な説明】

30

【0015】

【図1】図1は実施例1の熱処理前の積層構造の断面模式図である。

【図2】図2は実施例1における加熱処理後の界面近傍の断面TEM像である。

【図3】図3は実施例1における加熱処理後の界面近傍のX線エネルギー分散分光器(EDS)による各元素の強度分布を示す図である。

【図4】図4は実施例1における加熱処理後の界面近傍の電子エネルギー損失分光器(EELS)による各元素の強度分布を示す図である。

【図5】図5は実施例1における加熱処理後の中間層の内部の元素の結合エネルギーを示す図である。

【図6】図6は実施例1で得られた電極構造での電流-電圧特性を示す図である。

40

【図7】図7は比較例における加熱処理後の界面近傍の断面TEM像である。

【図8】図8は比較例で得られた電極構造での電流-電圧特性を示す図である。

【図9】図9は実施例2における加熱処理後の界面近傍の断面TEM像である。

【図10】図10は実施例2で得られた電極構造での電流-電圧特性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明では、導電性の酸化物半導体材料から構成される酸化物半導体層にオーミック電極を設ける。オーミック電極を設ける酸化物半導体層としては、例えば酸化亜鉛(ZnO)やインジウム・錫複合酸化物などのインジウム(元素記号:In)を含む酸化物からなる層(インジウム含有酸化物層)を例示できる。本発明では、特に、インジウム・ガリウ

50

ム・亜鉛複合酸化物（組成式  $I n \quad G a \quad Z n \quad O$  : 、 、 及び は組成を示し、  
 $> 0$ 、  $0$ 、  $0$ 、  $> 0$ である。）層にオーミック電極を配置する。

【0017】

本発明では、第1及び第2の領域からなる中間層を介して、インジウム含有酸化物半導体層上にオーミック電極を設ける構成とする。中間層をなす第1の領域は、インジウムを高濃度に存在させた、云わば、インジウムが濃化された領域であることを好ましいとする。インジウムが濃化された領域とは、インジウム含有酸化物半導体層の内部よりもインジウムを多く含むものとする。

【0018】

中間層は、インジウムが濃化されている第1の領域をインジウム含有酸化物半導体層に接して配置し、第2の領域をオーミック電極に接して配置する構成とするのが最善である。インジウムが濃化された第1の領域は、高導電層として作用するため、この様に第1及び第2の領域を配置すると電氣的接触抵抗の小さなオーミック電極を得るのに貢献することができる。

10

【0019】

中間層をなす第2の領域は、今度は、インジウム含有酸化物半導体層を構成する元素、特にインジウムがオーミック電極へ侵入するのを抑止するために、第1の領域よりインジウムの原子濃度を小とする領域とする。第2の領域の内部のインジウムの濃度を減少させておけば、オーミック電極へ侵入するインジウムの量を減ずるに効果を上げられ、従って、不純物が少なく、電氣的抵抗の小さなオーミック電極を得るのに貢献できる。例えば、

20

【0020】

第2の領域を、インジウムよりも酸化物の標準生成自由エネルギー（酸化物形成自由エネルギー）が小さい値である金属を主要元素として含む酸化物から構成すると、その金属は、インジウム含有酸化物半導体層を還元して金属酸化物となっているために、金属酸化物形成過程において、第1の領域にインジウムを濃化することができる。同時に、第1の領域はインジウム含有酸化物と比較して酸素欠損が多く形成されキャリア濃度が増加する。このため、第1の領域の導電性が向上し、オーミック電極との界面接触抵抗を減少するのに貢献する。さらに、界面反応が生じる結果、オーミック電極とインジウム含有酸化物半導体との界面密着性も改善できる。ここで、酸化物形成自由エネルギーは負の値であり、酸化物形成自由エネルギーが小さいということは、その絶対値が大きく、酸化物としてより安定であることを示す。

30

【0021】

さらに、第2の領域を、インジウムよりも酸化物形成自由エネルギーが小さい値を持つ金属を主要元素として含む酸化物から構成すると、インジウム含有酸化物より安定な酸化物を形成することができる。このため、インジウム含有酸化物を構成する元素は、第2の領域に形成された金属酸化物に拡散侵入することができず、インジウム含有酸化物の構成元素がオーミック電極に拡散することも防止できる。その結果、電極材料の抵抗がいたずらに上昇することを防止できる。

【0022】

インジウムよりも酸化物形成自由エネルギーが小さい値を持つ金属は、エリンガム図（例えば、鉄冶金熱力学、大谷正康著、日刊工業新聞社、p103参照）によれば、マンガン（Mn）、モリブデン（Mo）、バナジウム（V）、タンタル（Ta）、チタン（Ti）、セリウム（Ce）、アルミニウム（Al）、マグネシウム（Mg）、リチウム（Li）、カルシウム（Ca）などがある。これらの金属の中で、特に、マンガン（Mn）、モリブデン（Mo）、バナジウム（V）、チタン（Ti）が好ましい。Mn、Mo、V、Tiはいずれも遷移金属であり、複数の価数状態を取ることができる。このため、第1の領域および第2の領域において、価数を適宜変化することによって、領域全体の電荷分布を最も安定な状態に維持することが可能となる。その結果、第1の領域と第2の領域は、ともに電氣的にも熱的にも安定な状態をとることが可能となり、オーミック特性や密着性に

40

50

において長期信頼性を確保することができる。

【0023】

これらの遷移金属の中でも、Mnがより好ましい。Mnは、隣接して存在するオーミック電極の主構成金属であるCuと固溶体を形成する傾向がある。このため、Mnを含む酸化物が第2の領域に形成されると、オーミック電極に対して優れた密着性を得ることができる利点がある。

【0024】

TiもMnと同様に好ましい。Tiは、隣接して存在するオーミック電極の主構成金属であるCuと金属間化合物を形成する傾向がある。このため、Tiを含む酸化物が第2の領域に形成されると、オーミック電極に対して優れた密着性を得ることができる利点がある。

10

【0025】

Mnが含まれる第1及び第2の領域にあって、第2の領域のオーミック電極に接する部分から、第1の領域のインジウム含有酸化物半導体層に接する部分に向けて、マンガンの結合価(電子価)をより大とするマンガンが存在させるのが好都合である。エリンガム図によれば、Mn酸化物はMnの価数が小さいほど酸化物形成自由エネルギーが小さく、安定に存在する。このため、第2の領域では、構造的に安定なMn酸化物を形成することによって、オーミック電極とインジウム含有酸化物半導体との相互拡散を防止することが可能となる。また、第1の領域では、Mnの価数を増加することによって、還元されて酸素欠損が増加した領域の電荷分布の乱れを修正し、電氣的に安定な構造を構成することができる。

20

【0026】

TiもMnと同様であり、Tiが含まれる第1及び第2の領域にあって、第2の領域のオーミック電極に接する部分から、第1の領域のインジウム含有酸化物半導体層に接する部分に向けて、Tiの結合価をより大とするTiが存在させるのが好都合である。エリンガム図によれば、Ti酸化物はTiの価数が小さいほど酸化物形成自由エネルギーが小さく、安定に存在する。このため、第2の領域では、構造的に安定なTi酸化物を形成することによって、オーミック電極とインジウム含有酸化物半導体との間の相互拡散を防止することが可能となる。また、第1の領域では、Tiの価数を増加することによって、還元されて酸素欠損が増加した領域の電荷分布の乱れを修正し、電氣的に安定な構造を構成することができる。

30

【0027】

中間層をなす第2の領域は非晶質層から構成するのが最適である。酸化物半導体層を構成する元素は結晶粒界を介して高速に拡散、移動する。非晶質層には、結晶粒界が無いため、第2の領域を非晶質層から構成すると、インジウム含有酸化物半導体層を構成するインジウムなどの元素がオーミック電極へ拡散侵入することを抑止でき、従って、電氣的抵抗の小さなオーミック電極を得るのに貢献できる。

【0028】

中間層をなす第1の領域をインジウムを含む結晶粒から構成すると、高導電性の部分が形成されるため、中間層の電気抵抗が減少し、オーミック電極とインジウム含有酸化物半導体層との界面接触抵抗を減少する効果がある。従って、高速動作をもたらす電子移動度の高い酸化物半導体層を動作層とする例えば薄膜トランジスタなどを提供するにおいて好適である。ここで、インジウムを含む結晶粒とは、インジウムからなる略球状などの結晶粒である。或いはインジウムを含む酸化物からなる結晶粒である。

40

【0029】

中間層をなす第1及び第2の領域の層厚は略同一であり、第1及び第2の領域を合わせた中間層の層厚は、3nm以上であり、30nm以下であることが好ましい。中間層にあって、例えばインジウムが濃化された第1の領域の厚さが第2の領域より極端に厚いと、インジウムの濃化により導電率の高い第1の領域が中間層に占める割合が大きくなるため、オーミック性に優れる電極の帰結が期待される。一方で、この場合、第2の領域が薄く

50

なるため、第1の領域に含まれているインジウムなどの電極の内部へ侵入する量が増えるため、時として、オーミック性に優れる電極の形成が阻害される。相互に拡散する機会が増えるため、第1及び第2の領域の各々の厚さの合計である中間層全体の厚さとしては最低でも3nmは必要である。一方で、第1及び第2の領域の各々の厚さを同等とするとともに、中間層全体の厚さが増して30nmを超えると、中間層の電気的抵抗は増すため、オーミック性に優れる電極を安定して形成するに至らない。従って、中間層の層厚は30nm以下とするのが好ましい。

#### 【0030】

インジウム含有酸化物半導体層上に、同層の内部よりインジウムを高濃度を含む、インジウムが濃化された第1の領域を形成するには、例えば、酸化ガリウム・インジウム・亜鉛（英略称：IGZO）半導体層を高周波スパッタリング法により形成した後、酸化インジウム（組成式 $In_2O_3$ ）などのIGZOよりもインジウムの組成比率を高くする酸化物ターゲットと、例えば酸化マンガンからなるターゲットとを用いて、同時にスパッタリングして形成する。高周波スパッタリング法で形成する場合は、第1の領域の厚さは、決められた成膜速度を与える成膜条件下に於いて、スパッタリング時間の長短により調整する。然る後、第1の領域上に、マンガンなどの金属を含んでなる第2の領域を、一般的な真空蒸着法、電子ビーム蒸着法や高周波スパッタリング法などにより形成する。第2の領域の厚さを第1の領域のそれと同じくしておけば、厚さを同じくする第1及び第2の領域からなる中間層を形成できる。

#### 【0031】

また、IGZO半導体層の表面上にインジウムが濃化された第1の領域を形成する別の方法としては、金属インジウムを添加する手段がある。例えば、酸化マンガン膜を高周波スパッタリング法により形成する際に、併せて金属インジウムをドーピングして、第1の領域を形成する。次に、第1の領域上に、インジウムより酸化物形成自由エネルギーを小とする、例えばマンガンの酸化物（ $Mn_xO_y$ ： $x > 0$ ， $y > 0$ ）層を第2の領域として形成する。第1及び第2の領域の各々の厚さを同じにしておけば中間層を好都合に形成できる。

#### 【0032】

本発明では、オーミック電極をアルミニウムよりも電気的抵抗の小さな銅から構成する。銅からなるオーミック電極（銅オーミック電極と略記する場合がある。）は、純粋な銅（純銅）や金属元素を添加元素として含む銅合金を素材としても形成できる。銅オーミック電極を形成するための銅合金としては、酸化物の形成自由エネルギーが小さく、複数の異なる価数をもつことができる遷移金属元素が添加されているのが望ましい。例えば、マンガン（元素記号：Mn）、モリブデン（Mo）、バナジウム（V）、タンタル（Ta）、チタン（Ti）、セリウム（Ce）である。この中でも特にMnあるいはTiを添加元素とした銅合金を素材とするのが好ましい。

#### 【0033】

配線抵抗を低減し、良好なオーミック接触を得るためには、MnまたはTiの薄膜をIGZO半導体層表面に成膜したのち、純Cu薄膜を成膜して電極としてもよい。この場合においては、Mn又はTiがIGZO半導体層に直接的に接するために、低温で短時間の熱処理によって上記と同様の効果を得ることができる。

#### 【0034】

さらに配線抵抗の低減を狙うには、Cu-Mn合金、またはCu-Ti合金の薄膜をIGZO半導体層表面に成膜したのち、純Cu薄膜を成膜して電極としてもよい。

#### 【0035】

酸化物半導体層上にこれらの添加元素を含む銅合金膜を被着させた後、その銅合金に対し熱処理をすると、酸化物半導体層と銅合金膜との接合界面に添加元素の酸化物が形成され得る。熱処理により、添加元素が酸化物半導体層に向けて拡散し、銅より酸化物の形成自由エネルギーが小さい添加元素が酸化物半導体層を構成する酸素と優先的に結合するためである。この添加元素の酸化物からなる層は第2の領域を構成するのに好都合に利用で

10

20

30

40

50

きる。併せて、添加元素によって還元された酸化物半導体の領域は酸素欠損となり、キャリア濃度が増加して高導電性を有する第1の領域となる。さらに、添加元素が内部より抜け出した銅合金の内部はほぼ純銅から構成されることとなり、電気抵抗の小さな銅からオーミック電極を好都合に形成できる。

【0036】

このように、銅合金を熱処理することによって添加元素を内部から排出することができるが、その程度は熱処理条件に強く依存する。条件によっては銅合金中に添加元素が残存する場合があるし、銅合金中から完全に排出されて、内部が純銅になる場合がある。本発明では、両者を合わせて「銅合金」ということにする。例えば、Cu-Mn合金であれば、熱処理後の内部Mn濃度によらず、熱処理前の状態を参照して「Cu-Mn合金」あるいは「銅・マンガン合金」ということにする。

10

【0037】

特に、マンガンを追加元素として原子濃度にして1原子%から10原子%の割合で含む銅・マンガン合金を素材とすると、薄膜トランジスタの動作層などをなす導電性酸化物層との界面に、第2の領域足る、合金素材中のマンガンが濃縮したバリア(barrier)層を自的に形成できる。このバリア層は、酸化物半導体層の内部に含まれる酸素の、電極をなす銅への浸透を防ぐための拡散バリアとして作用する。この作用により電極をなす銅が酸化されるのが回避され、従って、電氣的抵抗の小さな純銅からオーミック電極を構成することができる。

【0038】

20

酸化物半導体層上に銅・マンガン合金を被着させた後、その銅・マンガン合金を素材として、インジウムを濃化した第1の領域と、マンガンを含む第2の領域とを同時に形成するのに適する加熱温度は、100以上で450以下であり、加熱時間は5分以上、90分以下である。加熱する時間は加熱温度を高温とする程、短縮するのが適する。

【実施例】

【0039】

(実施例1)

本発明の内容を、導電性のn形インジウム含有酸化物半導体層に銅・マンガン合金を電極素材として形成する場合を例にして説明する。

【0040】

30

図1は実施例1の熱処理前の積層構造の断面模式図である。シリコン基板101上に、テトラエトキシシリコン(略称:TEOS)を原料として厚さ50nmの二酸化珪素(SiO<sub>2</sub>)絶縁層102を形成した。SiO<sub>2</sub>絶縁層102上には、一般的な高周波スパッタリング法により厚さを30nmとするn形で非晶質の酸化インジウム・ガリウム・亜鉛(a-InGaZnO<sub>4</sub>)からなる酸化物半導体層(IGZO層)103を被着した。IGZO層103は、酸素を体積分率にして5%とするアルゴンと酸素の混合雰囲気内で圧力を0.1パスカル(圧力単位:Pa)として被着させた。次に、そのIGZO層103の表面に、マンガンを原子濃度にして4%含む銅・マンガン合金をターゲット(target)材として一般的な高周波スパッタリング法により、銅・マンガン合金層104を被着させた。銅・マンガン合金層104の層厚は100nmとした。さらに耐酸化防止膜として高周波スパッタリング法によってSiO<sub>2</sub>層105を200nmの厚さに形成した。これにより、積層構造体10の形成を終了した。被着させた銅・マンガン合金層104の内部のマンガンの原子濃度は、上記のターゲット材のマンガンの原子濃度と略同一と推定された。

40

【0041】

次に、積層構造体10を、大気中で、250で60分間、加熱した。この加熱に因り、銅・マンガン合金層104の内部のマンガンはIGZO層103側に拡散し、移動した。このため、銅・マンガン合金層104はほぼ純粋な銅からなる層(電極本体)107となった。積層構造体を上記の雰囲気内に留置し冷却した後、電極本体107とIGZO層103との間の界面領域の断面TEM像を撮像した。図2にその断面TEM像を示す。I

50



GZO層103とコントラストを相違する2つの領域106a, 106bの存在が認められた。第1の領域106aは、IGZO層103と隣接し、粒状に分布した組織が観察された。この部分から得た高分解能TEM像は周期的な格子縞模様を示しており、結晶性であることが確認できた。第2の領域106bは、電極本体107(オーミック電極)と隣接しており、連続した薄いコントラストを有する層が観察された。試料を回転してもコントラストに変化はなく、高分解能TEM像においても周期的な格子縞模様は見られず、第2の領域106bは非晶質層であると明示された。また、第1の領域106aと第2の領域106bの各々の厚さは略同一であり、第1の領域106aと第2の領域106bとからなる中間層106の厚さは6nmであった。

#### 【0042】

図2で示す層界面(中間層106)に垂直な方向に沿ってEDX(エネルギー分散型X線マイクロアナリシス)分析を行い、各構成元素から発せられるX線強度分布を求めた結果を図3に示す。X線強度分布は各元素の濃度分布に対応し、元素濃度の位置による変化を相対的に知ることができる。IGZO層103に接している第1の領域106aは、IGZO層103を構成する元素、特にインジウムを多量に含む領域であるのが示された。第1の領域106aの内部のインジウムの原子濃度(X線強度にして約35)は、IGZO層103の内部のインジウム原子濃度(X線強度にして約25)より約1.4倍高かった。また、第1の領域106aの内部には、図3に示す如く、酸素が含まれており、その原子濃度は、IGZO層103の内部の酸素の原子濃度より低い。従って、第1の領域106aは、インジウムが濃化された酸化物層であると断定された。

#### 【0043】

また、電極本体107に接して存在する第2の領域106bは、図3の結果から、マンガンを主要構成元素に含む層であった。第2の領域106bの内部のインジウムやその他のIGZO層103を構成する元素の原子濃度は、第1の領域106aと比較して低かったが、銅は第1の領域106aより高濃度に含まれていた。即ち、第2の領域106bは、電極本体107の主要構成元素である銅とIGZO層103との間の相互拡散を防止するバリア層として好適な組織構成を有するものであった。第2の領域106bの厚さは数nmと、第1の領域106aと同様の厚さの薄層であった。

#### 【0044】

図2の層界面(中間層106)に垂直な方向に沿ってEELS(電子エネルギー損失分光法)で分析した結果を図4に示す。図4は、EELS法によって求めた、銅(Cu)、マンガン(Mn)、酸素(O)の観測強度を示す図である。図の左から電極本体107、第2の領域106b、第1の領域106a、IGZO層103となっている。加熱処理の結果、電極本体107中のMn濃度は無視できるほど低減している。また、第2の領域106bにおいてMn濃度が最大となる。第1の領域106aにおいてMn強度は平坦な分布となり、Mnを含む平衡層の形成を示唆している。また、酸素強度はIGZO層103内部より第1および第2の領域106a, 106bのほうが弱くなっている。このことは、酸素濃度にして考えると、IGZO層103内部より第1および第2の領域106a, 106bのほうが低い酸素濃度であることを示し、MnがIGZO層103を還元して第2の領域106bでMn酸化物を形成することに伴って、第1の領域106aでは酸素欠損が生じていることを示している。

#### 【0045】

第2の領域106bに含まれているマンガンの化学的な存在形態をX線光電子分光法(英略称:XPS)法で同定した。図5に、第2の領域106bのマンガンと共に、IGZO層103をなすインジウム、ガリウム及び亜鉛の酸化物の結合エネルギーを示す。第2の領域106bに含まれるマンガンは酸化物( $Mn_xO_y$ :  $0 < x, y < 1$ )の状態で存在しており、第2の領域106bの表面近傍のマンガンの結合エネルギーは640.5eVと計測された。第2の領域106bの中央部ではマンガンの結合エネルギーは641.5eVであり、第1の領域106a側では641.7eVに漸次、増加していた。これにより、第2の領域106bから第1の領域10

10

20

30

40

50

6 a にかけてマンガンは酸化マンガン ( $MnO$ ) から三酸化二マンガン ( $Mn_2O_3$ ) を経て二酸化マンガン ( $MnO_2$ ) と化学的形態を変化させて存在していることが分かった。即ち、マンガンは第2の領域106bから第1の領域106aにかけて2価 ( $MnO$  の場合である) から4価 ( $MnO_2$  の場合である) に価数 (電子価) を増加させて存在していた。

#### 【0046】

一方、中間層106からIGZO層103に渡る領域で、インジウム、ガリウム及び亜鉛の結合エネルギーは、各々、 $445.1\text{ eV}$ 、 $1119.4\text{ eV}$ 、 $1023.1\text{ eV}$  であった。これにより、インジウムは三酸化二インジウム ( $In_2O_3$ )、ガリウムは三酸化二ガリウム ( $Ga_2O_3$ )、亜鉛は酸化亜鉛 ( $ZnO$ ) の結合形態で各々存在していると判断された。また、マンガンの場合とは対照的に、中間層106からIGZO層103に渡る領域でインジウム、ガリウム及び亜鉛の結合エネルギーに変化は認められなかった。即ち、インジウム、ガリウム及び亜鉛の価数は深さ方向で変化を来していなかった。

10

#### 【0047】

上記の加熱で、第2の領域106bの形成に寄与したマンガンを拡散させることにより純粋に近い銅から形成されることとなった層107について、幅を120ミクロンメートル (長さの単位:  $\mu\text{m}$ ) とし、長さ (電流の通流方向に平行な方向の長さ) を  $60\ \mu\text{m}$  とする長方形の電極に加工した後、対向する電極間に直流電流を通電した。その場合の電流 ( $I$ ) - 電圧 ( $V$ ) 特性を図6に示す。図中に示した数字は測定した電極間の距離である。銅・マンガン合金を素材として用いた場合は、低い印加電圧から電圧に対して直線的に電流が増加する良好なオーミック特性を呈する結果が得られた。さらに、TLM (Transmission Line Mode) 法により電氣的接触抵抗を測定した。マンガンを原子濃度にして4%の割合で含む銅合金を用いて形成した銅オーミック電極の室温での接触抵抗は  $1.2 \sim 2.9 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}^2$  と計算された。尚、銅オーミック電極を形成した後の非晶質IGZO層の移動度は約  $7 \sim 8 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  と高く保持されていた。

20

#### 【0048】

密着性を調べるために、スコッチテープを銅薄膜表面に貼り付けて剥がしたところ、テープの粘着面には何も付着しておらず、膜剥離は起こらなかった。このことから、銅・マンガン合金 (電極本体107) とIGZO103との密着性が優れていることが明らかになった。

30

#### 【0049】

電極の構成として、銅/マンガン二層膜、又は銅/銅・マンガン合金二層膜をIGZO層に被着し熱処理を加えて得られるものを用いるようにしてもよい。それらも、上記の銅・マンガン合金/IGZO層に熱処理を加えたものと同様の結果を得ることができる。

#### 【0050】

(比較例)

上記実施例1において、銅・マンガン合金を純銅 (純度  $99.9999\%$ ) に代えて、同じ条件で実験を行った。銅 (108) とIGZO (103) の界面近傍を断面TEMによって観察した結果を図7に示す。250 で1時間の熱処理を行ったにも拘わらず、界面反応による中間層の形成は確認されない。また、密着性を調べるために、スコッチテープを銅薄膜表面に貼り付けて剥がしたところ、テープの粘着面に銅薄膜が付着しており、銅とIGZOの密着性が乏しいことが明らかになった。また、電極列を形成して電極間の電流 - 電圧を測定した結果を図8に示す。否直線的な関係が得られ、図5に示した銅・マンガン合金と比較すると、傾きが緩やかであり、界面接触抵抗が高抵抗であることを示している。

40

#### 【0051】

(参考例)

上記実施例1において、銅・マンガン合金をチタンに代えて、同じ条件で実験を行った。チタンとIGZOの界面近傍をTEMによって観察した結果を図9に示す。250 で

50

1時間の熱処理をしているので、Ti層207とIGZO層203が反応し、中間層206を形成している。この中間層206は、銅・マンガン合金の場合と同様に、第1の領域206aと第2の領域206bから構成されている。第1の領域206aは微細な結晶粒からなっており、第2の領域206bは均一なコントラストを示す非晶質からなっていることがわかる。

#### 【0052】

リフトオフ法を用いてチタンの電極列を形成し、電極間の電流 - 電圧関係を測定した。その結果を図10に示す。図中の数字は測定に用いた電極間の間隔を示す。どの電極間隔においても、明瞭な直線関係が得られており、界面はオーミック接触であることがわかる。TLM法を用いて界面の接触比抵抗を求めたところ、 $0.2 \sim 1.5 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}^2$ であり、銅・マンガン合金と同等の性能を示した。

10

#### 【0053】

電極材料の構成として、銅/チタン二層膜、銅 - チタン合金膜、銅/銅・チタン合金二層膜を用いても同様の結果を得ることができる。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0054】

本発明の銅からなるオーミック電極は、例えば、インジウム含有酸化物半導体を動作層とする薄膜トランジスタのソースやドレイン電極として利用できる。n形の酸化ガリウム・インジウム・亜鉛などのから形成する。例えば、n形のから形成する。特に、動作層をなす従来の材料である非晶質シリコン（電子移動度は約 $0.3 \sim 1.0 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ である。）に比べ、約10倍の高い電子移動度を有するガリウム・インジウム・亜鉛複合酸化物から好適に形成できる。

20

#### 【0055】

また、例えば半導体装置であるところの発光ダイオード（英略称：LED）にあって、光学的に透明な酸化物半導体からなる、発光を外部へ効率的に透過させるための所謂、窓（window）層に設けるn形やp形のオーミック電極として利用できる。例えば、窒化ガリウム・インジウム（ $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{N}: 0 < x, y < 1, x + y = 1$ ）を発光層とするpn接合型ダブルヘテロ（英略称：DH）構造のLED用途のインジウム・錫（元素記号：Sn）複合酸化物或いはインジウム・亜鉛（元素記号：Zn）複合酸化物からなる窓層に設けるオーミック電極として利用できる。

30

#### 【符号の説明】

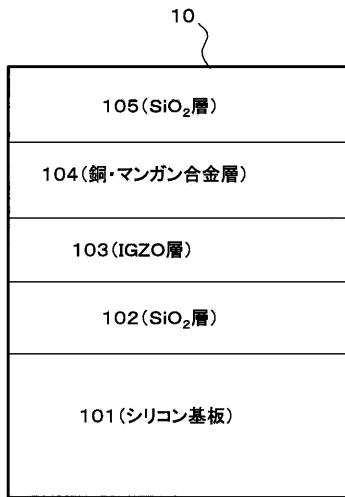
#### 【0056】

- 10 積層構造体
- 101 シリコン基板
- 102 二酸化珪素（ $\text{SiO}_2$ ）層
- 103 酸化インジウム・ガリウム・亜鉛（IGZO）酸化物半導体層
- 104 銅・マンガン合金層
- 105 二酸化珪素（ $\text{SiO}_2$ ）層
- 106 中間層
- 106a 中間層をなす第1の領域
- 106b 中間層をなす第2の領域
- 107 銅・マンガン合金層より形成された銅層、電極本体
- 108 純銅層
- 203 酸化インジウム・ガリウム・亜鉛酸化物半導体層、IGZO層
- 206 中間層
- 206a 中間層をなす第1の領域
- 206b 中間層をなす第2の領域
- 207 チタン層

40

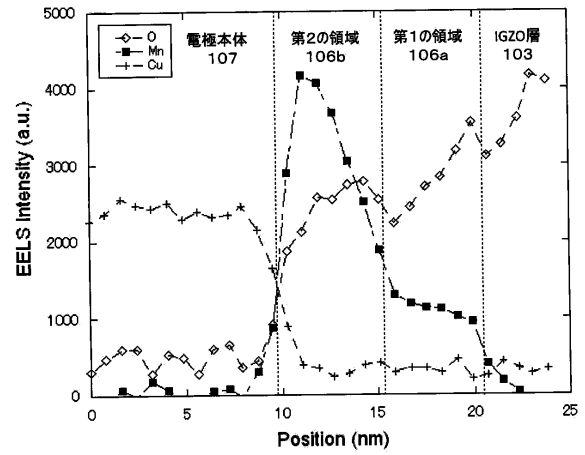
【 図 1 】

FIG.1



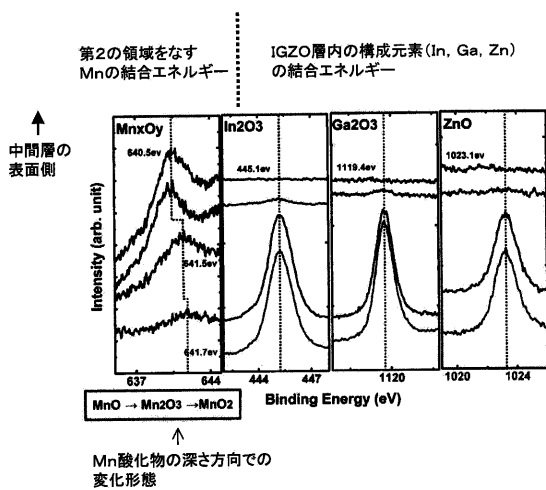
【 図 4 】

FIG.4



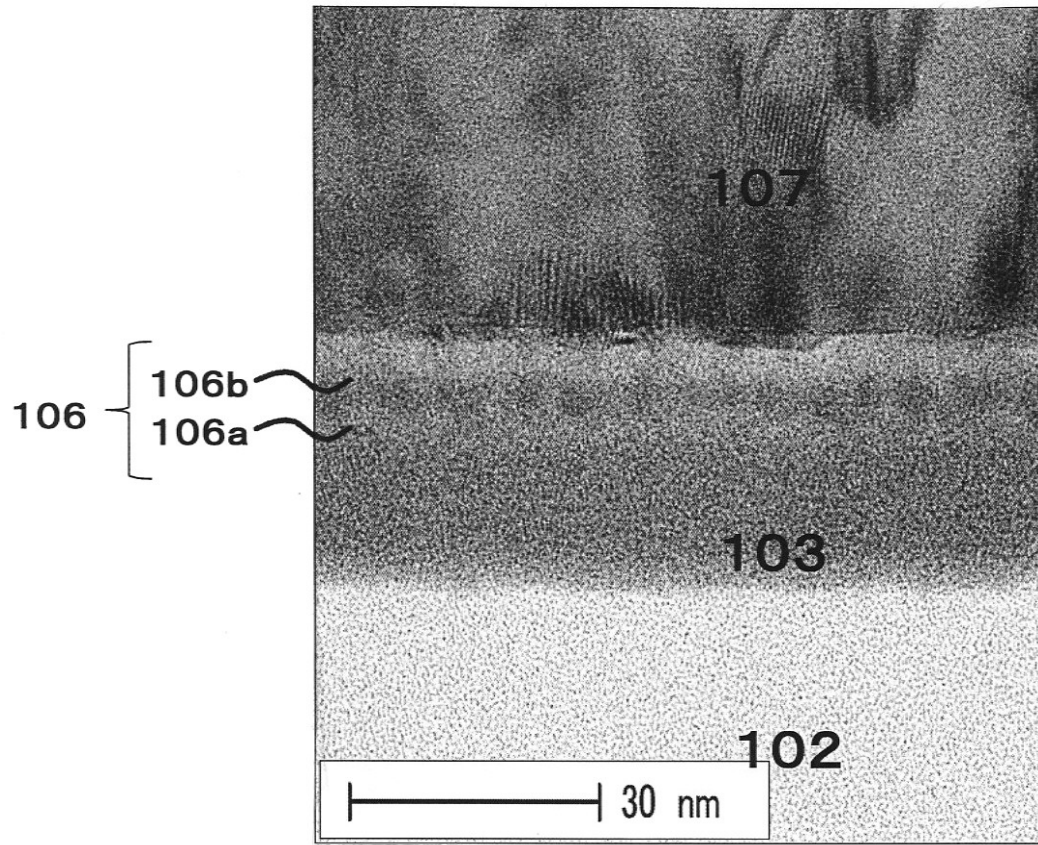
【 図 5 】

FIG.5



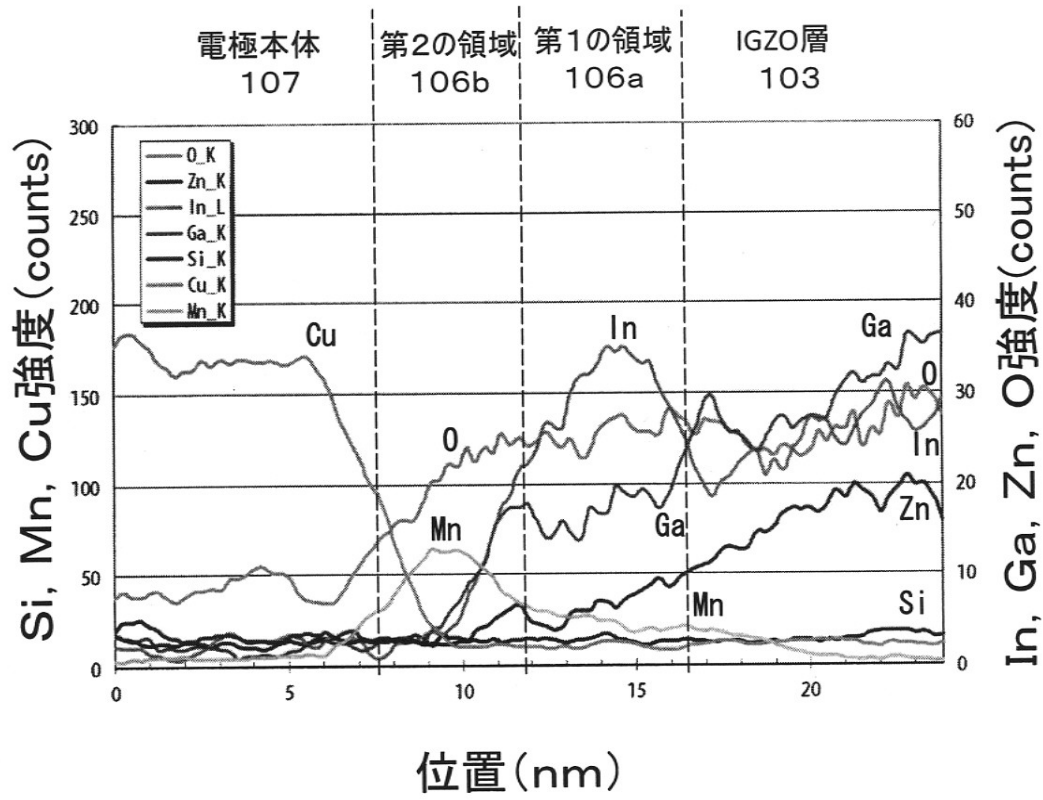
【図2】

FIG. 2



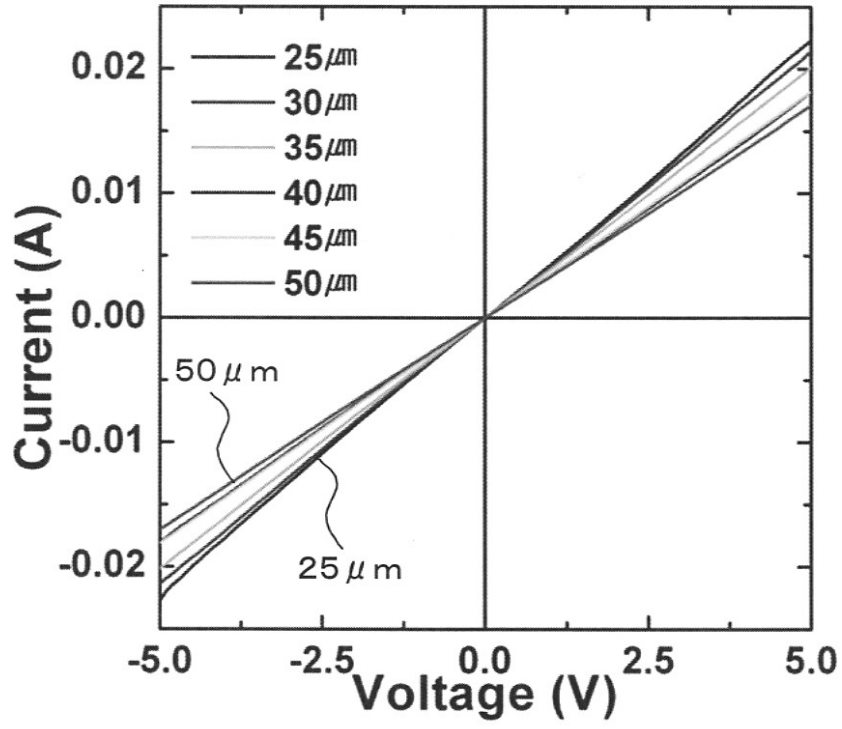
【図3】

FIG.3



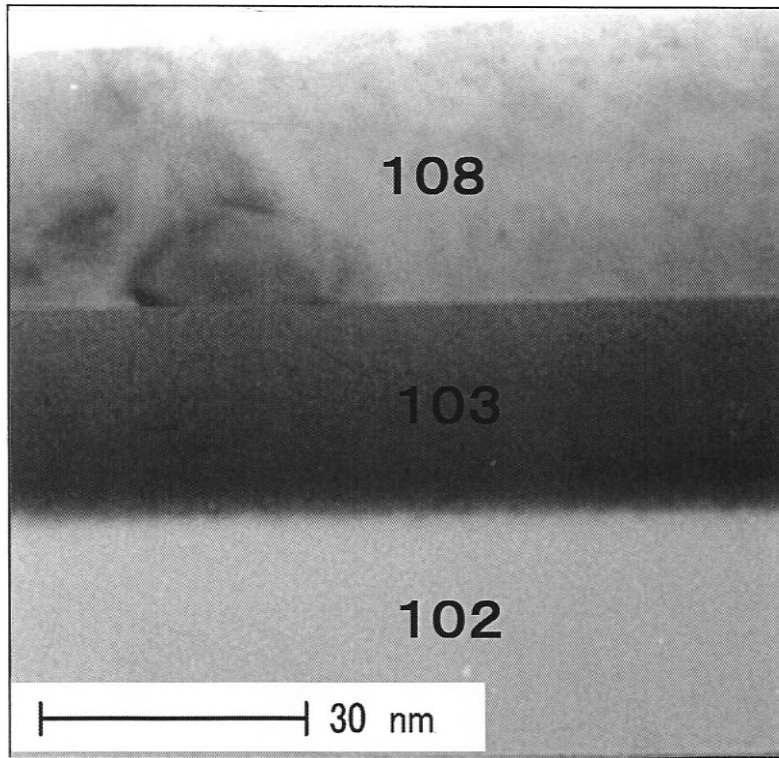
【 図 6 】

FIG.6



【図7】

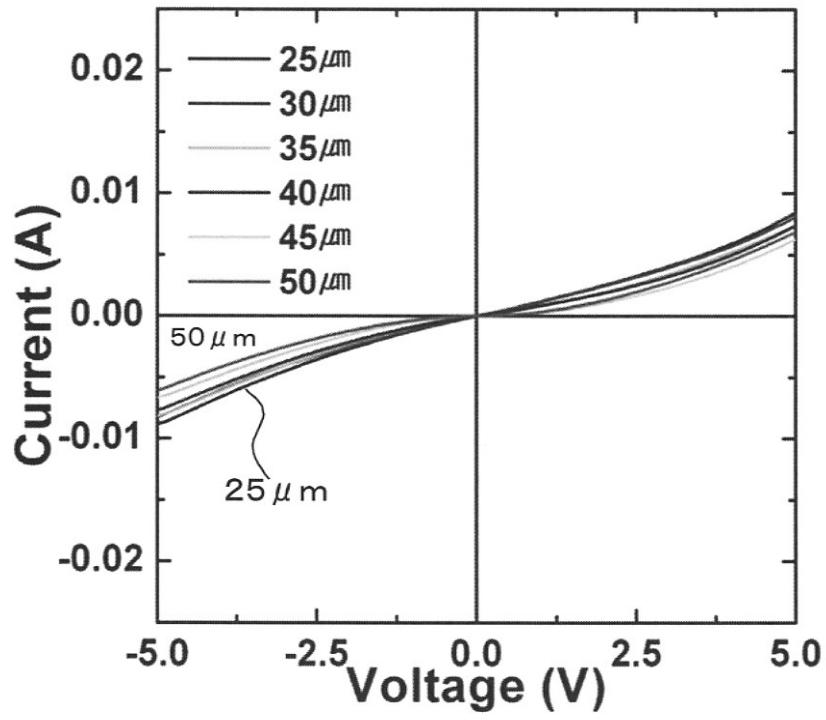
FIG. 7





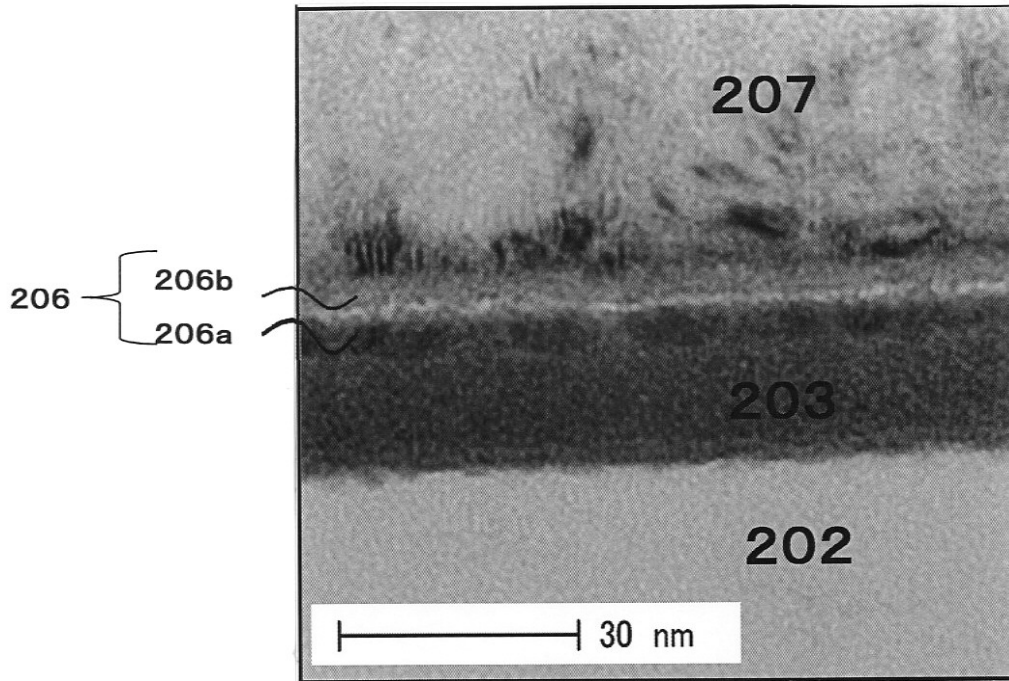
【 図 8 】

FIG. 8



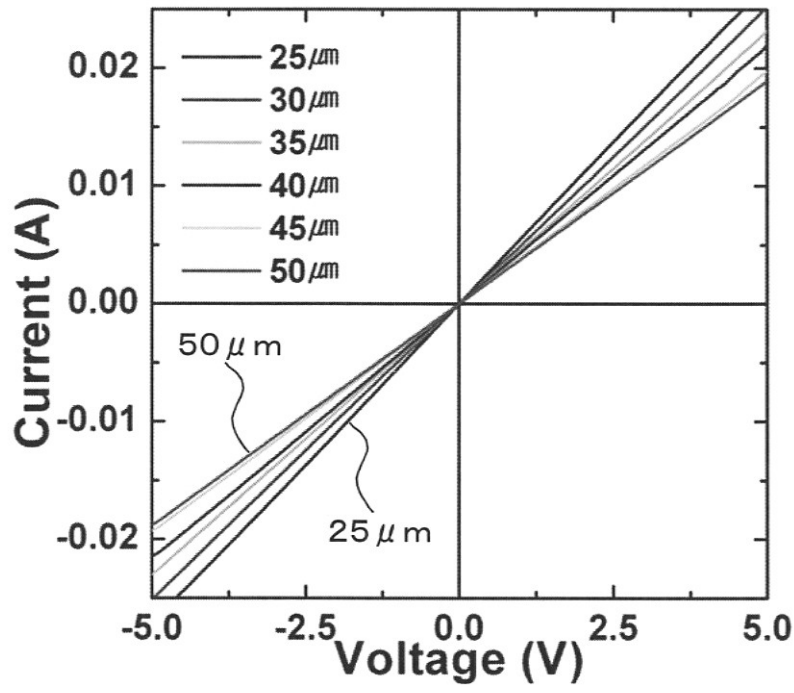
【図 9】

FIG. 9



【 図 10 】

FIG.10



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 L 29/78 6 1 6 V  
H 0 1 L 29/78 6 1 6 U

(72)発明者 ユン ビルサン  
宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内  
(72)発明者 川上 英昭  
千葉県千葉市中央区千葉寺町三番地1 コスモハイム千葉寺301号

審査官 河合 俊英

(56)参考文献 特開2008-205469(JP,A)  
特開2010-135770(JP,A)  
特開2010-003822(JP,A)  
特開2005-277390(JP,A)  
特開2011-129897(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H 0 1 L 2 1 / 2 8  
H 0 1 L 2 1 / 7 6 8  
H 0 1 L 2 9 / 4 1 7  
H 0 1 L 2 9 / 7 8 6