(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5647900号
(P5647900)

(45)発行日　平成27年1月7日(2015.1.7)　(24)登録日　平成26年11月14日(2014.11.14)

(51)Int.Cl.		F I		
H01L 21/336	***(2006.01)***	H01L	29/78	618A
H01L 29/786	***(2006.01)***	H01L	29/78	618B
H01L 21/365	***(2006.01)***	H01L	21/365	
H01L 21/312	***(2006.01)***	H01L	21/312	Z
H01L 21/316	***(2006.01)***	H01L	21/316	G

請求項の数 17　(全 41 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2010-545028 (P2010-545028)
(86)(22)出願日　平成21年2月2日 (2009.2.2)
(65)公表番号　特表2011-512029 (P2011-512029A)
(43)公表日　平成23年4月14日 (2011.4.14)
(86)国際出願番号　PCT/US2009/000649
(87)国際公開番号　WO2009/097150
(87)国際公開日　平成21年8月6日 (2009.8.6)
審査請求日　平成24年2月1日 (2012.2.1)
(31)優先権主張番号　61/063,089
(32)優先日　平成20年1月31日 (2008.1.31)
(33)優先権主張国　米国 (US)
(31)優先権主張番号　61/189,351
(32)優先日　平成20年8月18日 (2008.8.18)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(73)特許権者　596057893
ノースウエスタン　ユニバーシティ
アメリカ合衆国，イリノイ　６０２０８－１１１１，エバンストン，クラーク　ストリート　６３３
(74)代理人　110000165
グローバル・アイピー東京特許業務法人
(72)発明者　マークス，トビン，ジェイ．
アメリカ合衆国　６０２０１　イリノイ州，エバンストン，セントラル　パーク　アベニュー，２３００
(72)発明者　ファチェッティ，アントニオ
アメリカ合衆国　６０６４０　イリノイ州，シカゴ，ノース　グレンウッド，５４１２

最終頁に続く

(54)【発明の名称】溶液処理型高移動度無機薄膜トランジスタ

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
一つ以上の金属塩と有機塩基を含み、前記有機塩基の前記一つ以上の金属塩に対するモル比が２～１５であるとともに、前記一つ以上の金属塩がインジウム塩を含む前駆体組成物を、無機半導体成分を作るように基板成分と接触させること、
前記無機半導体成分をアニール処理して無機半導体膜を形成すること、
少なくとも部分的に溶解できる誘電体成分を含む第２流体媒体を作ること、及び
前記誘電体成分を前記無機半導体膜に結合すること
を含む薄膜トランジスタデバイスの製造方法。
【請求項２】
前記有機塩基は、アミノアルコールである、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
一つ以上の前記金属塩が、ハロゲン化物、オキサレート、カーボネート、アセテート、ホルメート、プロピオネート、サルファイト、サルフェート、アセチルアセトネート、水酸化物、ニトレート、過塩素酸塩、トリフルオロアセテート、トリフルオロアセチルアセトネート、トリフルオロメタンスルホネート、トシレート、メシレート、及びそれらの水和物から選択され、
一つ以上の前記金属塩の前記金属が、インジウム、スズ、亜鉛、及びガリウムから選択され、
前記無機半導体成分が金属酸化物である、請求項１に記載の方法。

【請求項４】
前記無機半導体成分は、In_2O_3、$InSnO_2$、$InZnO_2$、及びＩｎ－Ｇａ－Ｚｎ－Ｏから選択される、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記第２流体媒体は、少なくとも部分的に熔解できる有機誘電体成分を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項６】
前記有機誘電体成分が、π分極可能な部分を含む有機双極子層を含み、前記有機双極子層の少なくとも一つがシロキサン結合連鎖で架橋される、請求項１に記載の方法。
【請求項７】
前記有機双極子層が、スチルバゾリウム部分を含む非線形光学発色団を含む、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記第２流体媒体は、さらに、炭化水素層を含む有機誘電体成分を含み、前記炭化水素層は、少なくとも一つの前記有機双極子層にシリコン－酸素結合で結合する、請求項６に記載の方法。
【請求項９】
少なくとも一つの前記有機双極子層は、シリコン－酸素結合でシロキサンキャッピング層に結合する、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
少なくとも一つの前記有機双極子層は、一方の端において、シリコン－酸素結合で第１のシロキサンキャッピング層に結合し、他方の端において、シリコン－酸素結合で第２のシロキサンキャッピング層に結合し、前記第１及び第２のシロキサンキャッピング層の一つは、前記有機双極子層と前記炭化水素層との間にあり、前記炭化水素層は、前記第１及び第２のシロキサンキャッピング層の一つにシリコン－酸素結合で結合する、請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
前記有機誘電体成分が、ポリ（ビニルフェノール）、ポリスチレン、ポリ（メチルメタクリレート）、及びそれらの共重合体から選択される誘電体ポリマーを含む、請求項５に記載の方法。
【請求項１２】
前記第２流体媒体は、無機誘電体成分を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項１３】
前記第１流体媒体と接触する前に薄膜組成物を作るように、前記基板成分に前記第２流体媒体を堆積することを含み、
前記薄膜組成物の前記第１流体媒体との接触は、インクジェット印刷法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、オフセット印刷法、パッド印刷法、リソグラフ印刷法、フレキソ印刷法、マイクロコンタクト印刷法、スピンコート法、ドロップ成形法、ゾーン成形法、浸漬コーティング法、ナイフコーティング法、及び噴霧法から選択した処理法による、請求項１に記載の方法。
【請求項１４】
前記誘電体成分を前記無機半導体膜に結合させることには、インクジェット印刷法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、オフセット印刷法、パッド印刷法、リソグラフ印刷法、フレキソ印刷法、マイクロコンタクト印刷法、スピンコート法、ドロップ成形法、ゾーン成形法、浸漬コーティング法、ナイフコーティング法、及び噴霧法から選択される処理により、前記第２流体媒体を前記無機半導体膜に堆積させることを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項１５】
前記無機半導体成分が、４００℃より低い温度で、あるいは約４００℃の温度でアニール処理される、請求項１に記載の方法。

【請求項１６】
前記無機半導体成分が、２５０℃より低い温度、あるいは約２５０℃の温度でアニール処理される、請求項１に記載の方法。
【請求項１７】
前記誘電体成分は、実質的に透明な基板に結合される、請求項１に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【関連出願の相互参照】
【０００１】
本願は、２００８年２月１日に出願した米国仮特許出願第６１／０６３，０８９号及び２００８年８月１８日に出願した米国仮特許出願第６１／１８９，３５１号の出願について優先権を主張し、これらの各米国仮特許出願の内容は全て本願明細書に参照文献として組込まれる。
【連邦政府委託研究又は成果に関する記載】
【０００２】
本発明は、陸軍航空及びミサイルコマンドによってノースウエスタン大学に授与された許可番号ＳＴＴＲ　ＴＳＩ－２２６０－０６７４７３１／／Ｗ３１Ｐ４Ｑ－ｏ及び米国－イスラエル二国間科学協会によってノースウエスタン大学に授与された許可番号２００６３６４の下で政府の支援によってなされた。政府は本発明に関してある一定の権利を所有する。
【技術分野】
【０００３】
溶液相処理による高性能な薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）の製造は、発展する商業的に実行可能な低コストで大面積エレクトロニクスに対して期待できるアプローチである。溶液処理型有機半導体膜を開発する熱烈な努力にもかかわらず、今日まで報告されてきた有機薄膜トランジスタ（ＯＴＦＴ）の最高電界効果移動度（μ_{FET}）は、～１．０ｃｍ^2／Ｖｓ（ｐ型、小分子）、０．２１ｃｍ^2／$V^{-1}s^{-1}$（ｎ型、小分子）、～０．６ｃｍ^2／Ｖｓ（ｐ型、ポリマー）、及び０．１ｃｍ^2／Ｖｓ（ｎ型、ポリマー）である。これらの値は、蒸着又は単結晶有機半導体で製作した最適化ＯＴＦＴの値より～１０ｘまでだけ低い。これらの観察では、従来のＯＴＦＴは低い或いは中間性能を要求する応用では有効であるが、溶液処理型高速回路には有効でないことが示されている。その結果、無機半導体は、１００ｃｍ^2／Ｖｓを超える大きな電界効果移動度を示すことができるので、潜在候補として浮上している。
【背景技術】
【０００４】
しかし、無機半導体は、一般に、普通の溶媒では扱い難く、そのため、可溶性の前駆体を使用し、活性の半導体膜に変換しなければならない。この解決法では、一般に、許容できる電荷転送特性に対して十分な膜結晶化度及び組織性（結晶半導体のための）を達成するのに有害溶剤及び高いアニール温度（＞５００℃）が必要である。高いアニール温度は安価なプラスチックス物質には合わない。さらに、底部ゲートトランジスタを製作する場合に、ゲート絶縁体は、処理条件に耐えるように十分に丈夫でなければならずしかも低い動作電圧を保証するように十分薄くなければならない。従って、これらの要求は、半導体膜をアニールできる温度及び／又はゲート誘電体用の物質の選択を相当に制限する。例えば、溶液を用いて蒸着した極めて薄い無機膜は、例外なく漏れがあり、しかも構造的に非常に粗い。一方、多くの公知の高分子誘電体材料は、熱も及び／又は機械的にも高いアニール温度及び攻撃的な水溶液に十分耐えるほど安定ではない。さらに、先行技術では明らかではないが、誘電体表面は、底部ゲートＴＦＴを製作する場合に溶液から成長させた無機半導体膜を核にしなければならない。このような事情で、今日まで、ＴＦＴは溶液処理型無機半導体及び溶液処理型ゲート誘電体の両方を用いて製造されなかった。
【０００５】
近年、低温処理型ＴＦＴ用の有望な半導体として幾つかの金属酸化物が現れてきている

。これらの酸化物には、酸化インジウム（In_2O_3）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）、二酸化錫（SnO_2）、インジウム－ガリウム－酸化物（ＩＧＯ）、アモルファス亜鉛－錫－酸化物（ａ－ＺＴＯ）、アモルファスインジウム－亜鉛－酸化物（ａ－ＩＺＯ）、アモルファスインジウム－ガリウム－亜鉛－酸化物（ａ－ＩＧＺＯ）、及びアモルファスカドミウム－インジウム－酸化アンチモンがある。ＺｎＯのような多結晶酸化物は、常温で蒸着した際に、柱状粒状体構造である。それらの膜は、O_2／H_2O／CO_2化学吸着による空気に対する不安定性及びファセット形成による膜表面の粗さを含む、粒状体境界の大きな密度に関する問題があることは避けられない。

【０００６】

アモルファス金属酸化物膜は、一般に、結晶体酸化物より一様な微細構造及び平滑な表面をもち、このことは、基板に対して良好な固着をもたらす。しかし、これらの膜は、通常、スパッタリング及びパルスレーザー蒸着のような方法を用いて蒸気相から蒸着される。ＴＦＴの応用に有効である高い移動度及び低いキャリアドーピング組成物を見出すために組み合わせた解決法が用いられてきた。例えば、Ｉｎ－Ｇａ－Ｚｎ－Ｏ、Ｉｎ－Ｚｎ－Ｏ、Ｚｎ－Ｓｎ－Ｏ、及びＩｎ－Ｓｎ－Ｏを含むアモルファス金属酸化物が、ＴＦＴの応用のために研究されてきた。しかし、これらの研究では、個々の要素の前駆体の蒸気圧が異なることにより、最適膜組成に合わせるのが困難となり、そして重要なことには、再現性の問題が生じる。さらに、低圧蒸着法は、大面積及び高スループットに適合させるには高価である。一方、溶液蒸着で製作した従来の金属酸化物に基づくＴＦＴは、一般的に、性能が悪く、特に電界効果移動度が低く、I_{on}：I_{off}比が低く、また動作電圧が高く、これらは殆どの実際の応用に妨げとなる傾向がある。

【０００７】

従って、当該技術分野においては、溶液中で無機半導体材料を処理するための新規な配合物並びに半導体溶液蒸着技術によって無機（例えば金属酸化物及びカルコゲニド）ＴＦＴを製作する関連した方法が必要とされる。さらに、溶液処理型の高μ_{FET}無機半導体との有機誘電体の適合性をさらに探ると共に＜５００℃の温度でアニールし、溶液から高性能なＴＦＴを開発する必要性は当該技術分野において継続して重要な課題である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

上記に鑑みて、本発明の目的は、種々の半導体及び誘電体構成部材及び／又はトランジスタデバイス並びにそれらの製造及び／又は組立方法を提供することにあり、それにより、上述の概略を含めた先行技術の種々の欠陥及び欠点を解決するものである。当業者には理解されるように、本発明の一つ以上の特徴は、或る特定の目的に適合でき、また一つ以上の他の特徴はある特定の他の目的に適合できる。各目的は、それらの全てに関して、本発明の各特徴に等しく適用できない。このように、本発明の以下の目的は、本発明のいずれかの特徴に関するものとして選択的に見ることができる。

【０００９】

本発明の目的は、上述の要求に合致し、しかもＴＦＴ技術から得られる利点を十分に実現する材料成分、構造及び／デバイス形態を提供することにあり得る。

【００１０】

本発明の目的は、種々の解決法を用いて無機（例えば金属酸化物に基づく）薄膜半導体を作るのに用いることのできる配合物を提供することにあり得る。本解決法による無機薄膜は、電界効果トランジスタ（例えば薄膜トランジスタ）、光起電力技術、有機発光ダイオード（ＯＬＥＤ）及び有機発光トランジスタ（ＯＬＥＴ）のような有機発光デバイス、相補型金属酸化物半導体（ＣＭＯＳ）、相補型インバータ、Ｄフリップ・フロップ、整流器並びにリングオシレータのような物品の製造に用いられ得る。本解決法による無機薄膜は、任意の特別な理論に縛られる必要なしに、改良された膜組織、改良された膜化学量論及び／又は界面及び関連した形態学的考察を通して達成され得る有利な電界効果移動度をもたらすことができる。

【００１１】
本発明の目的は、単独で或いは上述の目的と共に、上述の種類の製造技術及び／又はアニール温度を用いて溶液処理型無機半導体材料を通して得ることができ、結晶度及び高い電界効果移動度を含む有利な性能特性をもつ、金属酸化物又は金属セレン化物から成り得るがそれら物質に限定されない無機半導体成分を提供することにあり得る。
【００１２】
本発明の目的は、トランジスタデバイス用の多成分金属酸化物半導体成分を提供することにあり得る。特に、上述の前駆体組成物を使用した上述の溶液相プロセスにより、真空蒸着のような方法では得ることのできない多成分金属酸化物における多数の金属の比率を最適化することができる。
【００１３】
本発明の目的は、種々の無機半導体（ｎ型及びｐ型の両方を含む）に適合できしかもかかる半導体成分の有効な動作を可能とする有機及び／又は可撓性基板を含む種々の基板に適合できる広範囲の有機又は無機誘電体材料を提供することにあり得る。
【００１４】
本発明の別の目的は、単独で或いは上述の一つ以上の目的と共に、溶液処理型無機半導体製造技術の下で、キャパシタンス及び熱安定性を含むがキャパシタンス及び熱安定性に限定されない有利な性能特性をもつ有機誘電体成分を提供することにあり得る。
【００１５】
本発明の別の目的は、単独で或いは上述の一つ以上の目的と共に、或る範囲のトランジスタ形態及び関連したデバイス構造の製作を通してかかる成分の種々の適合できる組合せを提供することにあり得る。
【００１６】
本発明のその他の目的、特徴、利点及び効果は、この概要及びある幾つかの実施形態についての以下の説明から明らかとなり、また薄膜トランジスタデバイス、トランジスタ成分及び関連した組立／製造技術の知識をもつ当業者には容易に明らかとなろう。本発明のかかる目的、特徴、利点及び効果は、単独で或いは本明細書に挙げた参照文献を考慮して、添付の実施例、データ、図面及びそれらから引き出されることになる全ての推論を結合することにより上記の事項から明らかとなろう。
【００１７】
本発明の幾つかの実施形態において、本発明は、基板と、電気導体（ソース、ドレーン及びゲート）と、ゲート導体及び基板上の又はゲート導体及び基板に結合された誘電体成分と、誘電体成分並びにソース及びドレーン導体に結合された無機半導体成分とを有するトランジスタデバイス及び／又は関連した製造方法に係り得る。利用可能な基板材料は、当該技術分野において公知であり、本明細書に記載した製造技術に適合する任意の全ての材料を、限定することなしに、包含する。利用可能な導電性材料は、当該技術分野において公知であり、本明細書に記載した製造技術に適合する任意の全ての材料を、限定することなしに、包含する。無機半導体成分は誘電体成分に結合でき、そして二つの成分は共に薄膜複合部材を形成できる。他の複数の実施形態において、本発明は、基板と、電気導体（ソース、ドレーン及びゲート）と、ソース及びドレーン導体に結合された無機半導体成分と、無機半導体成分上の又は無機半導体成分に結合された誘電体成分と、誘電体成分に結合されたゲート導体とを有するトランジスタデバイスに係り得る。本明細書で使用した“結合された”は、二つ以上の成分及び／又は化学的成分、原子、又は分子間の化学結合（例えば、イオン結合や共有結合）の形成と共に、任意の化学結合を（例えば、吸着によって）形成することなしに二つの材料を単純に物理的に（例えば、吸着により）固着することを意味し得る。
【００１８】
従って、本発明は、一部、トランジスタデバイスの製造方法に係り得る。かかる方法は、基板成分に結合された有機誘電体成分を備えたデバイス構造体を作り、本明細書に記載された種類の或いは本発明に精通した当業者に理解される化合物を含む半導体成分のよう

な無機半導体成分を含む流体媒体を作り、及びかかる半導体成分をかかる誘電体成分に活性的に結合するのに少なくとも部分的に十分に、流体媒体とデバイス構造体とを接触させることを含むことができる。また、本発明に精通した当業者に理解されるように、及び／又は先行技術の方法及び技法と区別されるように、かかる十分な接触は、更なる化学反応及び／又は物理的変更なしに、応用可能なデバイス構造体に関連して、活性な半導電性をもつ半導体成分を提供するために考えられ得る。

【００１９】

ある幾つかの実施形態では、かかるデバイス構造体は流体媒体内に位置決めされ得る。このような実施形態では、かかる媒体は水性であることができ、該半導体成分と前駆体試薬との反応生成物は少なくとも部分的に可溶性である。限定することなしに、かかる半導体成分は金属セレン化物から成り得る。ある幾つかの非限定的な実施形態では、流体媒体接触は公知の印刷及び鋳込法から選択した方法から成り得る。このような実施形態では、かかる流体媒体は、該半導体成分を含んでいるゾル・ゲル系であり得る。限定することなしに、かかる半導体成分は金属酸化物から成り得る。

【００２０】

ある特定の複数の実施形態では、半導体成分は前駆体組成物によって作られ得る。前駆体組成物は、溶媒中の塩基及び一つ以上の金属塩を含み得、塩基及び金属塩（複数）は、半導体成分の最適な形態学的及び／又は微細構造特徴につながる相対モル比で溶媒中に存在している。例えば、薄膜トランジスタに用いた場合に、本発明により作成した半導体成分では、電界効果特性、例えば電界効果移動度及び／又はI_{on}：I_{off}比率を高めることができる。

【００２１】

ある特定の複数の実施形態では、本発明は、金属酸化物薄膜半導体を（溶液相で）製造するための前駆体組成物に関する。金属酸化物の例としては、In_2O_3、$InZnO_2$、$InSnO_2$、In－Ga－Sn－O、及びSnO_2がある。前駆体組成物は一般に、溶媒中の塩基及び一つ以上の金属塩を含む。幾つかの実施形態では、前駆体組成物は、一つ以上の三価の金属塩を含むことができる。本発明で使用できる塩形態は、ハロゲン化物（例えば塩化物、臭化物、沃化物）、オキサレート、カーボネート、アセテート、ホルメート、プロピオネート、サルファイト、サルフェート、アセチルアセトネート、水酸化物、ニトレート、過塩素酸塩、トリフルオロアセテート、トリフルオロアセチルアセトネート、トリフルオロメタンスルホネート、トシレート、メシレート、及びそれらの水和物を包含する。ある特定の複数の実施形態では、前駆体組成物は、一つ以上のインジウム（In^{3+}）塩（例えば塩化インジウム、$InCl_3$）を包含できる。ある特定の複数の実施形態では、前駆体組成物は、一つ以上のガリウム（Ga^{3+}）塩（例えば塩化ガリウム、$GaCl_3$）を包含できる。特定の複数の実施形態では、前駆体組成物は、一つ以上の四価の塩、例えば一つ以上の錫（Sn^{4+}）塩（例えば塩化錫（ＩＶ）、$SnCl_4$）を包含できる。幾つかの実施形態では、前駆体組成物は、一つ以上の二価の塩、例えば一つ以上の亜鉛（Zn^{2+}）塩（例えば酢酸亜鉛、$Zn(Ac)_2$）を包含できる。ある特定の複数の実施形態では、前駆体組成物は、種々の原子価状態の金属の金属塩を包含できる。例えば、前駆体組成物は、一つ以上のインジウム塩、及び任意ではあるが一つ以上の二価又は四価の金属塩、及び／又は別の非インジウム三価の金属塩を包含できる。

【００２２】

前駆体組成物中の金属塩の濃度は、約０．０１Ｍ～約５．０Ｍの範囲であることができる。例えば、金属塩は、約０．０２Ｍ～約２．０Ｍの範囲、約０．０５Ｍ～約１．０Ｍの範囲、約０．０５Ｍ～約０．５Ｍの範囲、或いは約０．０５Ｍ～約０．２５Ｍの範囲の濃度であることができる。前駆体組成物が二つ以上の金属塩を含んでいる実施形態では、前駆体組成物は、等モル量の二つ以上の金属塩を含むことができる。例えば、三価の金属塩（例えばIn^{3+}）、四価の金属塩（例えばSn^{4+}）、又は二価の金属塩（Zn^{2+}）を含む前駆体組成物では、$[In^{3+}]$：$[Sn^{4+}]$又は$[In^{3+}]$：$[Zn^{2+}]$～１である。

【００２３】
前駆体組成物における塩基は、当業者の理解されるように、ブレンステッド塩基又はルイス塩基であることができる。例えば、塩基は、金属（Ｍ）水酸化物（Ｍ＝Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓ、Ｂａ、Ｃａ）、金属カーボネート、金属ビカーボネート、及びそれらの混合物と共に、アラニン（$C_3H_5O_2NH_2$）、アンモニア（NH_3）、アニリン（$C_6H_5NH_2$）、ジメチルアミン（$(CH_3)_2NH$）、２－エタノールアミン（$NH_2CH_2CH_2OH$）、３－プロパノールアミン，ジエタノールアミン、２－メチルアミノエタノール、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエタノール、メトキシエチルアミン、メトキシプロピルアミン、ジアミノエタン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ジアミノシクロヘキサン、エチルアミン（$C_2H_5NH_2$）、グリシン（$C_2H_3O_2NH_2$）、ヘキサメチレンテトラミン（$C_6H_{12}N_4$）、ヘキサメチレンジアミン（$NH_2(CH_2)_6NH_2$）、ヒドラジン（N_2H_4）、メチルアミン（CH_3NH_2）、トリメチルアミン（$(CH_3)_3N$）、イミダゾール（$C_2H_5NH_2$）、ピリジン（C_5H_5N）、ピリミジン（$C_4H_4N_2$）、ピラジン（$C_4H_4N_2$）、ピペリジン（$C_5H_{11}N$）、ピペラジン（$C_4H_{10}N_2$）、キノリン（C_9H_7N）、１－３－チアゾール（$C_2H_3O_2NH_2$）、イミド（$R_2C=NH$）、アミド（$RCONH_2$）から選択され得る。幾つかの実施形態では、前駆体組成物は一つ以上の有機塩基を含むことができる。例えば、前駆体組成物は有機アミンを含むことができる。ある特定の複数の実施形態では、前駆体組成物は、エタノールアミン、プロパノールアミンから選択したアミノアルコールと、ジエタノールアミンのようなアミノジオールとを含むことができる。
【００２４】
溶媒は、水又は一つ以上の有機溶媒であることができる。例えば、溶媒は、水、アルコール、アミノアルコール、カルボン酸、グリコール、ヒドロキシエステル、アミノエステル、及びそれらの混合物から選択され得る。幾つかの実施形態では、溶媒は、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、エチレングリコール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、メトキシプロパノール、エトキシプロパノール、メトキシブタノール、ジメトキシグリコール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、及びそれらの混合物から選択され得る。
【００２５】
幾つかの実施形態では、前駆体組成物は、さらに、洗浄剤、分散剤、結合剤、相溶化剤、硬化剤、開始剤、保湿剤、消泡剤、湿潤剤、ｐＨ調節剤、殺生剤、及び制菌剤から個別に選択した一種類以上の添加剤を含むことができる。例えば、界面活性剤、キレート（例えばエチレンジアミンテトラ酢酸（ＥＤＴＡ））、及び／又はその他のポリマー（例えば、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ－α－メチルスチレン、ポリイソブテン、ポリプロピレン、ポリメタクリル酸メチルなど）は、分散剤、結合剤、相溶化剤、及び／又は消泡剤として包含され得る。
【００２６】
前駆体組成物における塩基と一つ以上の金属塩のモル比（［塩基］：［金属塩］）は約１～約２０の範囲内であり得る。例えば、前駆体組成物は、約２～約１５の範囲、約２～約１２の範囲、約５～約１５の範囲、約５～約１２の範囲、約５～約１０の範囲、或いは約７～約１０の範囲の［塩基］：［金属塩］比をもつことができる。ある特定の複数の実施形態では、前駆体組成物は、約１～約１５の範囲、約２～約１５の範囲、約２～約１２の範囲、約５～約１５の範囲、約５～約１２の範囲、約５～約１０の範囲、或いは約７～約１０の範囲の［塩基］：［In^{3+}］比をもつことができる。他の複数の実施形態では、前駆体組成物は、約１～約１５の範囲、約２～約１５の範囲、約２～約１２の範囲、約５～約１５の範囲、約５～約１２の範囲、約５～約１０の範囲、或いは約７～約１０の範囲の［塩基］：［$In^{3+}+Sn^{4+}$］比又は［塩基］：［$In^{3+}+Zn^{2+}$］比をもつことができる。
【００２７】
本明細書に例示したように、最適な［塩基］：［金属塩］比は、特性を高めた溶液処理

型半導体成分を作り出すことができる。例えば、薄膜形態の結果としての半導体成分は、例えば、良好な表面形態（例えば膜の平滑性及び一様な厚さ）、向上した組織、及び／又は良好な半導体性能を与える良好な優先的相成長をもたらし得る。

【００２８】

多結晶金属酸化物の相形成は、例えばＸ線回折（ＸＲＤ）法を用いて分析され得る。In_2O_3薄膜の場合、００４反射は比較的高いキャリヤ移動度と関連し、一方、２２２反射は比較的低いキャリヤ移動度と関連する。従って、In_2O_3薄膜半導体を製作する種々の実施形態において、前駆体組成物は、Ｘ線回折で分析した場合に１より大きい（００４）／（２２２）平面回折強度比をもつ結晶In_2O_3膜をもたらす［塩基］：［In^{3+}］比を含み得る。ある特定の複数の実施形態では、（００４）／（２２２）平面回折強度比は１０より大きくでき、例えば、００４反射が主であり、２２２反射は実質的に抑えられる。このように、本発明の開示内容は、一つ以上の金属塩及び塩基を含む前駆体配合物によって結晶金属酸化物を蒸着（堆積）することで、金属酸化物を基材とした薄膜トランジスタの電子移動度を増大する方法に関し、［塩基］：［金属塩］比は、移動度の高い酸化物相の優先的成長をもたらし得る。アモルファス金属酸化物薄膜の場合、上記の［塩基］：［金属塩］比をもつ前駆体配合物を用いてＴＦＴを製作する際に、移動度の増加がまた観察され得る。一方、結晶金属酸物と異なり、結晶金属酸化物が用いられる場合には、このような移動度の増加は特定の理論で縛られることを望むことなく、特定の酸化物相の優先的成長に繋がり得ず、塩基の存在により、向上した膜形態、改善した膜化学量論、及び／又は比較的安定した膜をもたらす金属－ＯＨ基（個々では水素結合）の残留量に繋がり得る。

【００２９】

本発明によれば、半導体成分は、基板上に前駆体組成物を堆積して半導体前駆体（又は堆積した組成物）を作り、そして半導体成分を形成するように半導体前駆体（又は堆積した組成物）を加熱（すなわちアニール）することによって製作され得る。堆積段階は、種々の溶液－相方法によって実施することができる。例えば、堆積段階は、インクジェット印刷法及び種々の接触印刷法（例えばスクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、パッド印刷、リソグラフ印刷、フレキソ印刷、及びマイクロコンタクト印刷）を含む印刷法によって行われ得る。他の複数の実施形態では、堆積段階は、スピンコート法、ドロップ成形法、ゾーン成形法、浸漬コーティング法、ナイフコーティング法、噴霧法、ロッドコーティング法、或いはスタンピング法で行われ得る。

【００３０】

それにも係らず、誘電体成分に結合する前（頂部ゲートデバイス構造の場合のように）か又は後（底部ゲートデバイス構造の場合のように）に、かかる半導体成分は例えばアニール処理される。十分な膜結晶化度と組織を得るために又は溶剤を除去するためである。種々の実施形態において、半導体成分の熱的アニール（加熱）処理は、約１００℃～約７００℃の温度又は幾つかの温度で実施できる。例えば、加熱処理は、約２００℃～約５００℃の温度で実施できる。ある特定の複数の実施形態では、加熱処理は、約５００℃より低い温度で行われ得る。幾つかの実施形態では、加熱処理は、予熱型加熱装置を用いてある特定の温度で、瞬時加熱方法により行われ得る。他の複数の実施形態では、加熱処理は、常温から開始してすなわち約２５℃～約１００℃の範囲の温度から開始して、例えば毎分約０．５～約１００℃の範囲の加熱速度で徐々に行うことができる。ある特定の複数の実施形態では、半導体の特性、組成及び／又は所望の性質に関連して、かかる半導体成分は、４００℃以下、約３００℃以下、約２５０℃以下、約２００℃以下、或いは約１００℃以下の温度で、アニール処理され得る。幾つかの実施形態では、加熱処理は一つ以上の温度で段階的に行われ得る。加熱処理段階は、当該技術分野において知られた種々の方法、例えば抵抗性要素（たとえばオーブン）、ＩＲ放射（例えばＩＲランプ）、マイクロ波放射（例えばマイクロ波オーブン）、及び／又は磁気加熱を用いて実施され得る。以下に記載しかつ例示するように、このような半導体の製造及び処理は、かかる誘電体成分及び／又は装置の性能に不適切な逆効果を及ぼすことなしに達成できる。

【００３１】
ある特定の複数の実施形態では、本半導体成分は、限定するものではないがセレン化カドミウムのような金属セレン化物、或いは限定するものではないがIn_2O_3、$InSnO_2$、$InZnO_2$、Ｉｎ－Ｇａ－Ｚｎ－Ｏ、及びSnO_2のような金属酸化物を、上述の種類のその他の無機材料と共に含み得る。半導体成分は、結晶体又はアモルファスであり得る。さらに広義では、かかる半導体成分は、他の利用可能な１２族金属、１３族金属、１４族金属、及び／又は１５族金属、特にセレン化物及びそれらの酸化物を含むことができる。ある特定のかかる実施形態では、かかる酸化物は二つ以上の金属、例えば三つ以上の金属を含み得る。ある特定の他の複数の実施形態では、かかる半導体成分は二つ以上の異なる種類の金属酸化物及び／又はセレン化物を含み得る。構造的－作用的観点から、かかる半導体成分は、有利な電界効果移動度をもたらす金属酸化物又は金属セレン化物を含み得、かかる移動度は、本明細書に記載した種類の改良した成分の結晶化度及び界面および関連した形態学的考察を通して達し得る。代わりに、本発明のより広義な観点に関して、無機半導体成分は、一つ以上の半導電性金属又はメタロイド（非金属）カルコゲニド（例えば、硫化物、セレン化物、酸化テルルなど）プニクチド（例えば、ガリウム、インジウム、タリウムなど）、炭化物などを含み得る。かかる構成部分は、デバイスを具現化するときの積極的な半導体機能と、本明細書で説明する種類の流体媒体を用いた利用可能性によってのみ限定される（例えば限定するものではないが、溶液処理型又は溶液堆積型無機半導体）。そのような材料と製造方法は本明細書で説明され、しかも本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者に理解されるものであろう。にもかかわらず、このような半導体は、薄膜、ワイヤ、ナノワイヤ、ナノチューブ又はナノ粒子形態を含むことができ、すわなち、特殊なデバイス構造に関して機能し得る。そのような形態は、当業者に理解されるであろう。

【００３２】
本発明に従って製造した半導体成分は、頂部ゲート頂部コンタクト構造、頂部ゲート底部コンタクト構造、底部ゲート頂部コンタクト構造、及び底部ゲート底部コンタクト構造を含む種々の形式の電界効果トランジスタに用いることができる。半導体成分は、基板成分及び／又は誘電体成分上に堆積され得る。基板成分は、ドープされたシリコン、酸化インジウムスズ（ＩＴＯ）、ＩＴＯ被膜ガラス、ＩＴＯ被膜ポリイミドまたはその他のプラスチック、アルミニウム又はその他の金属のみ又はポリマー又はその他の基板上に被膜したアルミニウム又はその他の金属、ドープされたポリチオフェン、種々の可撓性プラスチックなどから選択できる。

【００３３】
本発明の誘電体成分は、有効なキャパシタンス及び／又は絶縁特性をもつ種々の材料から選択できる。誘電体成分は、種々の酸化物（例えばSiO_2、Al_2O_3、HfO_2）、窒化物（例えばSi_3N_4）のような有機誘電体材料、種々の高分子材料（例えば、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスチレン、ポリハロエチレン、ポリアクリレート）、及び自己集合した超格子／自己集合した誘電体（ＳＡＳ／ＳＡＮＤ）材料のような無機誘電体材料（例えば、米国特許出願第１１／１８１，１３２号、Ｙｏｏｎ等、ＰＮＡＳ，１０２（１３）：４６７８－４６８２（２００５）に記載されており、これら各々の全ての記載内容は本明細書に参照文献として組み込まれる）、並びにハイブリッド有機／無機誘電体材料（例えば、米国特許出願第１１／６４２，５０４号に記載されており、これの全ての記載内容は本明細書に参照文献として組み込まれる）を用いて製造できる。幾つかの実施形態では、誘電体成分は、米国特許出願第１１／３１５，０７６号、米国特許出願第６０／８１６，９５２号及び米国特許出願第６０／８６１，３０８号に記載された架橋ポリマーブレンドを含むことができ、これ米国許出願の各々の全ての記載内容は本明細書に参照文献として組み込まれる。

【００３４】
種々の実施形態において、誘電体成分は、基板成分（底部ゲートデバイスの場合）上か又は半導体成分（頂部ゲートデバイスの場合）上に種々の溶液相法によって誘電体材料又

はそれの前駆体を含む流体媒体を堆積することによって製造できる。例えば、堆積段階は、インクジェット印刷法及び種々の接触印刷法（例えばスクリーン印刷法、グラビア印刷法、オフセット印刷法、パッド印刷法、リソグラフ印刷法、フレキソ印刷法、及びマイクロコンタクト印刷法）を含む印刷法によって実施できる。別の複数の実施形態では、堆積段階は、スピンコート法、ドロップ成形法、ゾーン成形法、浸漬コーティング法、ナイフコーティング法、噴霧法、ロッドコーティング法、或いはスタンピング法で実施できる。幾つかの実施形態では、誘電体成分は加熱及び／又は放射によって硬化され得る。

【００３５】

ある特定の非限定的な実施形態では、かかる誘電体成分は、異なる材料が周期的に変わる層を備えたＳＡＮＤ多層有機又は金属－有機アセンブリ／組成物を含むことができる。これらの交互の層は、π分極可能な部分を含む一つ以上の層（“発色団層”）、又は金属酸化物又は幾つかの別の無機材料を含む一つ以上の層、並びにシリル又はシロキサン部分を含む一つ以上の層（“有機層”）を包み得る。交互の層の少なくとも幾つかは、シロキサンマトリクスを含むカップリング又はキャッピング層によって結合され得る。（例えば、限定しないが、図１参照）。

【００３６】

π分極可能な部分は、共役π電子を含むことができる。幾つかの実施形態では、π分極可能な部分は、双極子モーメント、電子解放部分、電子取込み部分、かかる部分の組合わせ、双生イオン及び正味電荷の少なくとも一つを含むことができる。限定することなしに、このような成分は非線形光学（ＮＬＯ）発色団を含むことができる。幾つかの実施形態では、発色団はπ共役系を含むことができ、このπ共役系は、交互に配列した単一及び多（例えば二重）結合（例えば、Ｃ＝Ｃ－Ｃ＝Ｃ－Ｃ及びＣ＝Ｃ－Ｎ＝Ｎ－Ｃ）と共有結合した原子系を含むことができる。π共役系は、限定するものではないが、窒素（Ｎ）、酸素（Ｏ）、及び硫黄（Ｓ）のようなヘテロ原子を含むことができる。幾つかの実施形態では、π共役系は、共役炭化水素鎖で結合した一つ以上の芳香族環（アリール又はヘテロアリール）を含むことができる。ある特定の複数の実施形態では、芳香族環は、ヘテロ原子（例えばアゾ基［－Ｎ＝Ｎ－］）を含む共役鎖で結合できる。例えば、π分極可能な部分はスチルバゾリウム部分を含む発色団であることができる。かかる化合物の固有性は、単に、本明細書に記載したそれぞれの実施形態に例示するように、特定の使用又は応用に関連してそれらの電子的／構造的特徴及びその結果として生じる分極性によってのみ制限される。

【００３７】

有機層は、ビス（シリレイト）アルキル部分（例えば約$Ｃ_{1}$～約$Ｃ_{20}$の範囲）を含むことができる。特定の実施形態では、有機層は、発色団層に直接或いはシロキサンマトリクスを含むカップリング又はキャッピング層を介して結合することができる。結合は、公知のシリルの化学的性質を用いて縮合反応又は化学吸着を介して行なうことができる。例えば、シリル部分及びシロキサン部分の前駆体は、限定するものではないが、ハロ基、アミノ基（例えば、ジアルキルアミノ基）、及びアルコキシ基のような加水分解基を含むことができる。このような前駆体の例としては、$Ｃｌ_{3}Ｓｉ（ＣＨ_{2}）_{n}ＳｉＣｌ_{3}$、$（ＣＨ_{3}Ｏ）_{3}Ｓｉ（ＣＨ_{2}）_{n}Ｓｉ（ＯＣＨ_{3}）_{3}$、及び$（Ｍｅ_{2}Ｎ）_{3}Ｓｉ（ＣＨ_{2}）_{n}Ｓｉ（ＮＭｅ_{2}）_{3}$が挙ることができるがこれらに限定されない。ここでｎは、１～１０の範囲の整数であり得る（すなわちｎ＝１、２、３、４、５、６、７、８、９又は１０であり得る）。さらに十分に説明するように、このような基は、使用した処理又は製造条件の下でシロキサン結合形成を介して基板吸着又は縮合又は分子間架橋のために十分な程度に加水分解できる。同様に、π分極可能な部分は、同様なシリル加水分解基を含み、シロキサンキャッピング層及び／又は有機層と結合形成できるように誘導され得る。特定の複数の実施形態では、有機層及び発色団層は、それぞれシリル又はシロキサン部分、或いはπ分極可能な部分を含む自己集合単分子層であり得る。

【００３８】

幾つかの実施形態では、誘電体成分は、少なくとも一つの有機双極子層を含むことがで

き、この双極子層は、シロキサン結合配列に共有結合又は架橋したπ分極可能な部分からなる化合物を含んでいる。ある特定の複数の実施形態では、このような誘電体成分は、かかる双極子層に対してシリコン－酸素結合で結合した炭化水素層を含むことができる。ある特定の別の複数の実施形態では、かかる誘電体成分は、さらに、シリコン－酸素結合で、かかる双極子層に対して結合した少なくとも一つのシロキサンキャッピング層を含むことができる。かかる実施形態に関して、シロキサンキャッピング層は、双極子層と炭化水素層との間に位置し、双極子層と炭化水素層とはシリコン－酸素結合で、各々に結合している。このような成分は、２００５年７月１４日に出願された継続中の米国特許出願第１１／１８１，１３２号に十分に記載されており、その記載内容は本明細書に参照資料として結合される。

【００３９】

このようなシリコン－酸素結合配列は、加水分解可能なシリコン部分（限定することではないが、例えばハロゲン化、アルコキシル化及び／又はカルボキシ化したシリル部分）及びヒドロキシル官能価の縮合物であることができる。当該技術分野において理解され、かつ本明細書に組み込まれた参照資料の一つ以上において十分に説明されているように、このような結合配列は、それぞれの誘電体層に対して開始材料化合物を使用することによって誘導でき、かかる化合物は、一つ以上の加水分解可能なシリコン部分と置換し、このような部分は自己集合状態の下で加水分解し、その後の層の開始材料又は前駆体化合物と縮合する。

【００４０】

かかる層と結合され得る前駆体化合物には、例えば、ビス－トリクロロシリルオクタン、オクタクロロトリシロキサン及び４－［［［４－（Ｎ，Ｎ－ビス（ヒドロキシ）エチル）アミノ］フェニル］アゾ］－１－（４－トリクロロシリル）ベンジル－ピリジニウムヨウ化物があり、かかる化合物は、本発明に従って、互いに縮合し、対応する層がアセンブリされて誘電体成分を提供する。

【００４１】

上記の誘電体成分化合物、層及び部分のいくつかについては本明細書に組み込まれた参考資料に例示されているが、種々の他の成分化合物及び組合せ部分は、当業者に理解されるように、本発明の範囲内で考慮される。例えば、限定することなしに、種々の他のπ分極可能な成分化合物及び組合せ成分は、米国特許第６，８５５，２７４号、特にその図１～２、１１、１３、１５のＮＬＯ構造、米国特許第６，５４９，６８５号、特にその図２～３、及び米国特許第５，１５６，９１８号、特にその図４～５の構造に記載されており、各々、代わりの実施例の合成及び特徴に関しては対応する明細書を参照し、これら米国特許の各々はその全体を参照文献として本明細書に組み込まれる。さらに、当業者には理解されるように、種々の他の非線形光学発色団組成物は、“Ｓｕｐｒａｍｏｌｅｃｕｌａｒ Ａｐｐｒｏａｃｈｅｓ ｔｏ Ｓｅｃｏｎｄ－Ｏｒｄｅｒ Ｎｏｎｌｉｎｅａｒ Ｏｐｔｉｃａｌ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ． Ｓｅｌｆ－Ａｓｓｅｍｂｌｙ ａｎｄ Ｍｉｃｒｏｓｔｒｕｃｔｕｒａｌ Ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｚａｔｉｏｎ ｏｆ Ｉｎｔｒｉｎｓｉｃａｌｌｙ Ａｃｅｎｔｒｉｃ［（Ａｍｉｎｏｐｈｅｎｙｌ）ａｚｏ］ｐｙｒｉｄｉｎｉｕｍ Ｓｕｐｅｒｌａｔｔｉｃｅｓ”，Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ １９９６年１１８，８０３４－８０４２に記載されており、この文献はその全体を本明細書に参考文献として組み込まれる。かかる層成分化合物は、本明細書に記載したように、種々の二官能価炭化水素層及び／又はシロキサンキャッピング層成分化合物と共に用いることができ、かかる化合物は、官能価の炭化水素の長さ又は程度に関して限定することなしに、本発明による適切な基板及び／又は種々の他の誘電体層又は成分と縮合できる。

【００４２】

ある特定の複数の実施形態においては、多層誘電体成分も、無機成分（“無機層”）を含む一つ以上の層を含むことができる。無機層は、有機層及び発色団層の間で周期的に交互にでき、また一つ以上の主族／遷移金属化合物、例えば、３族金属、４族金属、５族金

属、及び１３族金属から選択した主族又は遷移金属を含むことができる。ある特定の複数の実施形態においては、主族金属は、限定するものではないがイットリウム（Ｙ）のような３族金属、限定するものではないがチタン（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、及びハフニウム（Ｈｆ）のような４族金属、限定するものではないがタンタル（Ｔａ）のような５族金属、並びに限定するものではないがガリウム（Ｇａ）、インジウム（Ｉｎ）、及びタリウム（Ｔｌ）などのような１３族金属から選択できる。

【００４３】

ある特定の他の複数の実施形態においては、誘電体成分は、誘電体高分子成分及び任意ではあるが加水分解可能な部分をもつ二つ以上のシリル基を結合する成分（例えばアルキル基又はハロアルキル基のような成分）を含むシリル化された成分を含むことができる。種々の他の結合成分は、当該技術分野において認識され、分子間シロキサン結合及びマトリクス形成を妨げる構造又は官能価によってのみ制限される。加水分解できるシリル基の範囲は、本発明の分野の当業者には知られており、トリアルコキシシリル、トリハロシリル、ジアルコキシハロシリル、ジアルキルハロシリル、ジハロアルキルシリル及びジハロアルコキシシリルを含むが、これらに限定されない。かかる高分子組成物は、２００５年１２月２２日に出願された同時係続中の米国特許出願第１１／３１５，０７６号に詳しく記載さており、この文献の全部は本明細書に参照文献として組み込まれる。

【００４４】

このような非限定的な実施形態では、ビス（シリレート）成分は、約C_1～約C_{20}の範囲にあり、二つのトリハロシリル基、二つのトリアルコキシシリル基又はそれらの組合わせを結合するアルキル成分を含むことができる。本明細書で十分に説明したように、かかる基は、使用した処理法又は製造条件の下でシロキサン結合形成を介して基板吸着又は縮合或いは分子間架橋するのに十分な程度に加水分解できる。それにもかからず、かかる組成物の高分子成分は、当該技術分野において、ＴＦＴ製造における分離ゲート絶縁体材料又は層として用いられるような誘電体ポリマーの範囲から選択できる。単に例示を目的として、誘電体ポリマーには、ポリ（ビニルフェノール）、ポリスチレン及びそれらの共重合体が含まれ得る。幾つかの実施形態では、かかる高分子組成物は架橋を形成できる。本発明のこのような組成物は、適当なシリレート成分及び高分子誘電体成分の利用可能性（有効性）、デバイス製造のための相互の混合又は混和性、並びに結果としてのポリマーに組み込まれたシロキサン結合マトリクス／回路網及び対応する誘電体／絶縁体作用によってのみ制限される。

【００４５】

複合材料はまた、一つ以上の電気接点を含むことができる。ソース、ドレーンおよびゲート電極に適した材料としては、金属（例えばＡｕ、Ａｇ、Ａｌ、Ｎｉ、Ｃｕ）、透明な導電性酸化物（例えばＩＴＯ、ＩＺＯ、ＺＩＴＯ、ＧＺＯ、ＧＩＯ、ＧＩＴＯ）、及び導電性ポリマー（例えばポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン））ポリ（スチレンスルホネート）（ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ）、ポリアニリン（ＰＡＮＩ）、ポリピロール（ＰＰｙ）がある。

【００４６】

限定されることなく、本発明の一つの概念は、基板（ドープ－シリコンウエハ、ガラス上の錫ドープ酸化インジウム、マイラー膜上の錫ドープ酸化インジウム、及びポリエチレンテレフタレート上のアルミニウムのような基板－ゲート材料を含むがこれらに限定されない）、基板／基板－ゲートに堆積させた上述のような誘電体材料、誘電体材料上に堆積させた半導体材料、及びソース－ドレーン接点を含むＴＦＴデバイスに向けられ得る。幾つかの実施形態では、ＴＦＴは、以下の一つ以上を含む透明なＴＦＴであり得る：透明な又は実質的に透明な基板、透明な又は実質的に透明なゲート導体、透明な又は実質的に透明な無機半導体成分、透明な又は実質的に透明な誘電体成分、並びに透明な又は実質的に透明なソース及びドレーン接点。ここで使用した用語“透明な”は、スペクトルの可視領域において少なくとも９０％の透過率を有することを意味し、また“実質的に透明な”は、スペクトルの可視領域において少なくとも８０％の透過率を有することを意味する。

【００４７】
ある特定の複数の実施形態では、本発明の開示内容は、薄い有機誘電体の範囲及びチャネル材料として例えば溶液処理型多結晶金属酸化物半導電性薄膜（例えばIn_2O_3）を用いて製作した高性能な無機－有機ハイブリッドＴＦＴに関する。別の複数の実施形態では、本発明の開示内容は、限定されるものではないがSiO_2のような無機誘電体を組み込んだＴＦＴに関する。以下に示すように、十分に微細な結晶度をもつ無機結晶半導体成分は、ｎ型の電界効果動作を示すことができ、また十分な絶縁特性をもつ薄い有機（又は無機）誘電体成分は、極低電圧ＴＦＴ動作ができる。このようなハイブリッドＴＦＴは、低動作電圧（１～２Ｖ）で＞４０cm^2／Ｖの非常に大きな電界効果移動度を示すことができる。
【００４８】
本発明にとって有用である種々の他の基板、有機誘電体、無機半導体及びトランジスタデバイス形態は、２００６年１２月２０日に出願された同時係続中の米国出願第１１／６４２，２１７号に記載されており、この文献は全体を参照文献として本明細書に組み込まれる。
【００４９】
薄膜トランジスタのようなトランジスタデバイスに加えて、ここで説明した溶液処理型半導体成分は、誘電体成分に結合されるか否かにより、センサ、キャパシタ、単極回路、相補回路（例えばインバータ回路）、リングオシレータなどのような種々の有機電子、光学及び光電子デバイスの範囲内で実施できる。
【図面の簡単な説明】
【００５０】
図面は、同スケールである必要はなく、本開示の原理の例示に一般的に重点がおかれると理解されるべきである。また図面は本発明の範囲をいかようにも限定しようとするものではない。
【００５１】
【図１】本発明による溶液処理型無機半導体成分を組み込むことのできる薄膜トランジスタを例示し（右側）、また代表的な有機ナノ寸法の誘電体（自己集合ナノ誘電体（ＳＡＮＤ））の分子構造及び溶液処理で同じ薄膜トランジスタ又は同様なデバイス構造に組み込むことのできる成分構成を示す（左側）。
【図２】構造：p^+－Ｓｉ／SiO_2／ＣｄＳｅ／Ａｕ（Ａ及びＣ）及びn^+－Ｓｉ／ＳＡＮＤ／ＣｄＳｅ／Ａｕ（Ｂ及びＤ）をもつＴＦＴの代表的な転移及び出力Ｉ－Ｖプロットを示す。
【図３Ａ】アニール温度に対するキャパシタンス及び平均μ_{FET}のプロットを示す。
【図３Ｂ】１５分間指示した温度でアニール処理する前（◇）及び後［■（３００℃）、△（４００℃）］における構造：Ａｕ／ＳＡＮＤ（１６．５ｎｍ）／n^+－ＳｉのＭＩＳキャパシタに対する電流密度－電界プロットを示す。
【図３Ｃ】大気圧の下で１５分間指示した温度でアニール処理する前（◇）及び後［■（３００℃）、△（４００℃）］における構造：Ａｕ／ＳＡＮＤ（１６．５ｎｍ）／n^+－ＳｉのＭＩＳキャパシタに対する電流密度－印加電位プロットを示す。
【図４】指示した基板上に成長しそして４００℃でアニール処理したＣＢＤ　ＣｄＳｅ膜のＸＲＤθ－２θ（Ａ及びＢ）及びω＝０．３３°でのＧＩＸＤ（かすめ入射Ｘ線回折）（Ｃ及びＤ）スキャンを示し、p^+－Ｓｉ／SiO_2（Ａ及びＣ）及びn^+－Ｓｉ／ＳＡＮＤ（Ｂ及びＤ）である。立方（Ｅ；ＰＤＦ＃６５－２８９１）及び六方（Ｆ；ＰＤＦ＃６５－３４３６）ＣｄＳｅについて粉末回折ファイル（ＰＤＦ）からの表にされた粉末回折パターンがＸＲＤ及びＧＩＸＤスキャンの下にプロットされている。
【図５Ａ】膜をアニール処理する前のp^+－Ｓｉ／SiO_2上に成長したＣＢＤ　ＣｄＳｅ膜のＸＲＤθ－２θを示す。
【図５Ｂ】膜をアニール処理する前のn^+－Ｓｉ／ＳＡＮＤ上に成長したＣＢＤ　ＣｄＳｅ膜のＸＲＤθ－２θを示す。

【図６】指示した基板上に成長し、そして４００℃でアニール処理したＣＢＤ　ＣｄＳｅ膜のＡＦＭ像を示し、Ａはp^+－Ｓｉ／SiO_2基板であり、Ｂはn^+－Ｓｉ／ＳＡＮＤ基板である。

【図７】構造：p^+－Ｓｉ／SiO_2／ＺＩＯ／Ａｕ（Ａ及びＣ）及びn^+－Ｓｉ／ＳＡＮＤ／ＺＩＯ／Ａｕ（Ｂ及びＤ）をもつＴＦＴの電流－電圧出力（Ａ及びＢ）及び転移（Ｃ及びＤ）プロットを示す。

【図８Ａ】p^+－Ｓｉ／SiO_2基板上に成長したIn_2O_3膜（［エタノールアミン］：［In^{+3}］比１０をもつ配合で製造した）のＸ線回折（ＸＲＤ）θ－２θスキャンを示す。

【図８Ｂ】n^+－Ｓｉ／ＳＡＮＤ基板（上部の二つの線）及びp^+－Ｓｉ／SiO_2基板（三番目の線及びそれ以下の線）上に成長したIn_2O_3膜（［エタノールアミン］：［In^{3+}］＝１０）のＸＲＤθ－２θスキャンを示す。

【図８Ｃ】及び

【図８Ｄ】p^+－Ｓｉ／SiO_2基板（Ｃ）及びn^+－Ｓｉ／ＳＡＮＤ基板（Ｄ）上に成長したIn_2O_3膜（［エタノールアミン］：［In^{3+}］＝１０）のＡＦＭ像を示す。

【図９Ａ】及び

【図９Ｂ】ガラス基板上にスピンコートしそして４００℃で１０分間アニール処理したIn_2O_3膜（［エタノールアミン］：［In^{3+}］＝１０）の光学透過率スペクトル（Ａ）及びバンドギャップ（Ｂ）の誘導を示す。

【図１０】下記の構造：Ａ及びＢ－Ｓｉ／SiO_2（３００ｎｍ）／In_2O_3（３０ｎｍ）／Ａｕ（５０ｎｍ）、Ｌ＝１００μｍ、Ｗ＝１０００μｍ；Ｃ及びＤ－Ｓｉ／ＳＡＮＤ（１６．５ｎｍ）／In_2O_3（３０ｎｍ）／Ａｕ（５０ｎｍ）、Ｌ＝１００μｍ、Ｗ＝５００μｍをもつ代表的なIn_2O_3に基づくＴＦＴについての典型的な転移プロット（Ａ、Ｃ）及び出力プロット（Ｂ、Ｄ）を示し、In_2O_3前駆体溶液は［エタノールアミン］：［In^{3+}］比＝１０である。

【図１１】Ｓｉ／ＳＡＮＤ／In_2O_3／Ａｕデバイス（［エタノールアミン］：［In^{3+}］モル比＝１０）のチャネル長さ（２５、５０、１００ｍｍ）の関数として移動度を比較して示す。

【図１２】Ｓｉ／SiO_2（３００ｎｍ）／In_2O_3（３０ｎｍ）／Ａｕ（５０ｎｍ）、Ｌ＝１００μｍ、Ｗ＝１０００μｍの構造をもち、In_2O_3膜を下記のIn_2O_3前駆体溶液、すなわちＡ，Ｂ－［ジエタノールアミン］：［In^{3+}］の比＝１０、Ｃ，Ｄ－［プロパノールアミン］：［In^{3+}］の比＝１０で作った代表的にはIn_2O_3に基づくＴＦＴについての典型的な転移プロット（Ａ、Ｃ）及び出力プロット（Ｂ、Ｄ）を示す。

【図１３】Ｓｉ／SiO_2（３００ｎｍ）／In_2O_3（３０ｎｍ）／Ａｕ（５０ｎｍ）、Ｌ＝１００μｍ、Ｗ＝１０００μｍの構造をもち、金属酸化物膜を次の前駆体溶液、すなわちＡ，Ｂ－［エタノールアミン］：［In^{3+}＋Zn^{2+}］の比＝１０、Ｃ，Ｄ－［エタノールアミン］：［In^{3+}＋Sn^{4+}］の比＝１０で作った代表的には$InZnO_2$及び$InSnO_2$に基づくＴＦＴについての典型的な転移プロット（Ａ、Ｃ）及び出力プロット（Ｂ、Ｄ）を示す。

【図１４】［エタノールアミン］：［Sn^{4+}］の比＝１０をもつ前駆体溶液でSnO_2膜を作った代表的なSnO_2に基づくＴＦＴについての典型的な転移プロットを示す。

【図１５】n^+－Ｓｉ／ＳＡＮＤ上にスピンコートしそして約２００℃～約２５０℃でアニール処理した酸化インジウムスズ（ＩＴＯ）膜のＸ線回折（ＸＲＤ）θ－２θスキャンを示す。

【図１６】ガラス基板上にスピンコートしそして２５０℃でアニール処理したＩＴＯ膜の最適透過率スペクトル（Ａ）及びバンドギャップ（Ｂ）の誘導を示す。

【図１７】Ｓｉ／SiO_2／ＩＴＯ／Ａｕ、Ｌ＝１００μｍ、Ｗ＝１０００μｍの構造をもち、ＩＴＯ膜を、［In^{3+}］対［In^{3+}＋Sn^{4+}］の比～７をもつ前駆体溶液で作りそして２００℃（Ａ、Ｂ）及び２５０℃（Ｃ、Ｄ）でアニール処理した代表的なＩＴ

Ｏに基づくＴＦＴについての典型的な転移プロット（Ａ、Ｃ）及び出力プロット（Ｂ、Ｄ）を示す。
【図１７Ｆ】アニール温度に対する電流のオン／オフ比及び移動度をプロットして示す。
【図１７Ｅ】［In^{3+}］対［$In^{3+}+Sn^{4+}$］の種々の比に対する電流のオン／オフ比及び移動度をプロットして示す。
【図１８】Ｓｉ／ＳＡＮＤ／ＩＴＯ／Ａｕ、Ｌ＝１００μｍ、Ｗ＝５００μｍの構造をもち、ＩＴＯ膜を、［In^{3+}］対［$In^{3+}+Sn^{4+}$］の比～７をもつ前駆体溶液で作りそして２５０℃でアニール処理した代表的なＩＴＯに基づくＴＦＴについての典型的な転移プロット（左側）及び出力プロット（右側）を示す。
【発明を実施するための形態】
【００５２】
本発明のある特定の非限定の代表的な実施形態は、ＳＡＮＤ誘電体材料の優れた耐熱性及びそれらのユニークな表面化学特性を強調して例示している。例えば、これら及びその他のかかる考察によれば、本発明の種々の特徴は、５７cm^2／Ｖｓ程度の高いμ_{FET}値及び＜５Ｖでの動作電圧をもつ溶液処理型ＳＡＮＤ／ＣｄＳｅハイブリッドＴＦＴによって例示できる。これに関連して、化学槽堆積（ＣＢＤ）法は水溶性前駆体を用いて無機薄膜を製造する普通のスケーラブル技術である。ＣｄＳｅのホール及び電界効果移動度（８００cm^2／Ｖｓまで）は両方ともＳｉの移動度を実質的に越えるので、この材料は、無機ＴＦＴ用の有望な半導体として認められている。ＣｄＳｅ薄膜を成長する最も普通のＣＢＤ法は、水性Cd^{2+}及びセレノ硫酸塩ナトリウム（$SeSO^{2-}$）溶液を使用している。ヒドロキシル化された表面におけるＣｄＳｅ膜堆積パラメータが研究されてきて、この情報を、n^+－Ｓｉ／ＳＡＮＤ基板におけるＣｄＳｅの成長に使用できるという利点がある。
【００５３】
さらに特に、底部ゲート／頂部接点のＣｄＳｅに基づくＴＦＴは、商業的に利用可能なp^+－Ｓｉ／（３００ｎｍ）SiO_2（コントロール）基板とn^+－Ｓｉ／（１６．５ｎｍ）ＳＡＮＤ基板との両方において、ＣｄＳｅ膜成長用の同一のＣＢＤ法に従って製造されてきた。Ｓｉ／SiO_2基板にＳＡＮＤ膜を形成する一般的な方法は、既に報告された文献に発表され、上記の本明細書に組み込まれた参照文献の一つ以上に記載されている。簡単に言えば、基板は、有機層（例えば$Cl_3Si(CH_2)_8SiCl_3$）を作る前駆体を含む溶液中に浸漬され得る。過剰な試薬液を除去した後、有機層を被覆した基板は、シロキサンマトリクスを形成するために、キャッピング剤（例えば$Si_3O_2Cl_8$）を含む溶液中に浸漬され得る。再び、過剰な試薬液を除去した後、有機層及びキャッピング剤を被覆した基板は、π分極成分（例えばＳｔｂｚ発色団前駆体）を含む溶液中に浸漬され得る。これらの段階は繰り返されて、ＳＡＮＤ多層誘電体を所望の厚さに成長させることができる。
【００５４】
ＣｄＳｅ膜を種々の温度でアニール処理した後、ＴＦＴの製作は、シャドーマスクを介してＡｕソース及びドレーン接点（５０ｎｍ）を熱蒸着することによって完了する。デバイスパラメータはＩ－Ｖプロット分析によって取り出され、そして電界効果移動度は式（１）を用いて計算された。

$$I_{ds}=(W/2L)\mu C_i(V_g-V_{th})^2 \qquad (1)$$

ここで、Ｌはチャネルの長さ、Ｗはチャネルの幅、C_iは誘電体膜の単位面積当りのキャパシタンス、μは半導体の電界効果移動度、V_{th}は閾値電圧、V_gはゲート電圧である。図２には代表的な転移及び出力Ｉ－Ｖプロットを示す。SiO_2におけるデバイスを制御するために、ＣｄＳｅ膜は真空中及び雰囲気中で３００℃で５分間アニール処理し、平均μ_{FET}値～１．３（±１．１）cm^2／Ｖｓ、最大μ_{FET}値～３．０cm^2／Ｖｓを示すＴＦＴを作成した。同じ条件の下で４００℃でアニール処理したＣｄＳｅ膜は、

平均μ_{FET}値～４．０（±２．０）ｃｍ^2／Ｖｓ、最大μ_{FET}値～６．７ｃｍ^2／Ｖｓを示すデバイスを提供する（図２Ａ及び図２Ｃ）。４００℃でアニール処理したデバイスの平均値V_{th}、サブ閾値勾配（Ｓ）、及びSiO_2に基づくI_{on}/I_{off}はそれぞれ＋２５Ｖ、３．４Ｖ／ｄｅｃ及び10^6であった。これらのμ_{FET}値は、Ａｌソース及びドレーン電極を備えたＣＢＤ ＣｄＳｅ／SiO_2について前に述べた値より低い大きさの程度である。これらはｎチャネルＴＦＴであるので、Ａｌ対Ａｕの低い仕事関数は、金属－半導体接触抵抗を低減でき、電子注入を高め、従って実測移動度を高める。それにもかかわらず、これらの移動度値は、１ｃｍ^2／Ｖｓの最大移動度を示したインクジェットで形成したＣｄＳｅ膜を用いて製作したＴＦＴの移動度より大きい。半導体成長領域は、次に、I_{on}/I_{off}比及びデバイスの歩留まりを高めるために、ポリスチレン又はポリメチルメタクリル酸塩マスキングでパターン形成した。この方法は、適度な移動度をもってSiO_2／ＣｄＳｅ ＴＦＴ I_{on}/I_{off}比を10^7に高め、そしてデバイスの歩留まりを＞７０％に高める。異なるチャネルの長さ／幅を利用する場合には、実測ドレーン電流はデバイスの寸法と線形に対応し、卓越した膜の一様性及び低い寄生漏れ電流を示す。

【００５５】

ＳＡＮＤに基づくＴＦＴの製作より以前に、ＣｄＳｅアニール処理条件下でのＳＡＮＤ誘電体の熱的安定性は、金属（Ａｕ）－絶縁体（ＳＡＮＤ）－半導体（Ｓｉ）キャパシタ構造において研究された。n^+－Ｓｉ／ＳＡＮＤ基板は空気中において種々の温度で１５分間、熱アニール処理され、Ａｕドット接点はシャドーマスク（２００μｍ×２００μｍ）を介して熱蒸着された。次に、コントロール（初期の）及び熱アニール処理した試料の漏れ電流密度（J_{leak}）対電圧及びキャパシタンス対電圧（又は周波数）は、同じバイアスウインド（－４～＋４Ｖ、図３）において測定された。コントロール試料（４Ｖで～０．３μＡ／ｃｍ$^{-2}$）と比較して、ＳＡＮＤ J_{leak}は、３００℃でのアニール処理後変化せず、そして空気中における４００℃でのアニール処理で単に４ｘである（４Ｖで～１．１μＡ／ｃｍ$^{-2}$、図３Ｃ）。ＳＡＮＤ膜のキャパシタンスは、同様に、アニール処理温度が上昇するにつれて、１６０（コントロール）から２２５（３００℃）へそして２７４ｎＦ／ｃｍ$^{-2}$（４００℃図３Ａ）へと相当に増加する。このキャパシタンスの増加についてここでは詳しく説明しないが、予備Ｘ線反射率（ＸＲＲ）測定では、恐らくH_2Oの除去で更なるシラノール縮合のために熱アニール処理時に膜は圧縮しそして薄くなることを示している。これらのアニール処理条件の下では、Ｓｉはいかなる付加的なSiO_2被膜も形成されないことが認められる。従って、キャパシタンス分散は、ＳＡＮＤ膜の厚さの増加と合理的に結びついている。その結果、同じバイアスウインドに対して４００℃でのJ_{leak}の増加は、単に膜の厚さの低減を示し得る。図３Ｂには、電界に対する漏れ電流密度をプロットしており、ＳＡＮＤ J_{leak}はアニール処理した膜の場合減少することを示している。これらの結果から、ＳＡＮＤ膜は雰囲気中で顕著な熱的及び誘電体安定性を示し、それら膜を高温無機膜成長／アニール処理に対して安定にさせることが明らかに立証できる。

【００５６】

卓越したＳＡＮＤ熱的安定性のために、ＳＡＮＤ／ＣｄＳｅＴＦＴの製造を実施した。図３Ａには、平均ＣｄＳｅ膜μ_{FET}値とアニール処理温度との関係を示している。４００℃でアニール処理した典型的なパターン形成したＳＡＮＤ／ＣｄＳｅデバイスは、平均μ_{FET}値＝４１（±１５）ｃｍ^2／Ｖｓ、最大実測μ_{FET}値～５．７ｃｍ^2／Ｖｓを示している。I_{on}/I_{off}比は典型的には～10^4であり、最大～10^5であり、また典型的なサブ閾値勾配は０．２６Ｖ／ｄｅｃである。３００℃でアニール処理したＴＦＴは、ほぼ同じ最大μ_{FET}値でしかも１５（±１１）ｃｍ^2／Ｖｓの低い平均移動度を特徴とする大きな飽和移動度分布を示している。これらのデバイスのV_{th}は≦＋３．０Ｖである。ゲート漏れ電流はI_{ds}より低い１～２台(orders)の大きさである。全体として、ＳＡＮＤデバイスから得られた移動度は、p^+－Ｓｉ／SiO_2／ＣｄＳｅデバイスのものよりかなり大きく、またデバイスは実質的に低い動作電圧で作動する。（SiO_2

からＳＡＮＤに基づくＴＦＴへの電界効果移動度の上昇はＧａＡｓ及びIn_2O_3膜のような無機半導体及び酸化物ナノワイヤの場合に以前から観測されてきた。）表１には種々の誘電体及びアニール処理温度でのＣＢＤ　ＣｄＳｅに基づくＴＦＴのＴＦＴデータを纏めて示している。アニール処理していないp^+－Ｓｉ／SiO_2／ＣｄＳｅ基板は電流変調を示さなかった。

【００５７】

【表１】

雰囲気内で測定したＣＢＤ　ＣｄＳｅに基づくＴＦＴ性能の概要

デバイス構造	アニール処理温度(℃)	μ_{FET}値(cm^2/Vs)〔a〕	I_{on}/I_{off}〔a〕	Vth(V)	S (V/dec)
n^+-Si/SAND/CdSe	25 (アニールなし)	0.34	10^3	3.8	0.65
p^+-Si/2/CdSe	300	1.3±1.1(3.0)	$10^5(10^6)$	+30	5.0
n^+-Si/SAND/CdSe	300	15±11(29)	$10^4(10^5)$	+3.0	0.30
p^+-Si/SiO_2/CdSe	400	4.0±2.0(6.7)	$10^6(10^7)$	+25	3.4
n^+-Si/SAND/CdSe	400	41±15(57)	$10^5(10^6)$	+2.5	0.26

〔ａ〕括弧内の値は記録した最大値である。

【００５８】

高められたＳＡＮＤ／ＣｄＳｅのSiO_2／ＣｄＳｅに対するＴＦＴ性能が微細構造の原点を有しているかどうかを理解するために、p^+－Ｓｉ／SiO_2基板とn^+－Ｓｉ／ＳＡＮＤ基板との両方にＣＢＤによって堆積しそして４００℃でアニール処理したＣｄＳｅ膜においてＸ線回折（ＸＲＤ）実験を行った（図４）。θ－２θＸＲＤ分析によれば、p^+－Ｓｉ／SiO_2基板とn^+－Ｓｉ／ＳＡＮＤ基板との両方に成長した初期の（図４～図５）及びアニール処理したＣＢＤ　ＣｄＳｅ膜について、２θ　２５．４°において唯一つの特徴が観察される。これらの堆積条件の下では、ＣｄＳｅは六方相と立方相の混合体として堆積され、そして２θ　２５．４°における特徴は閃亜鉛鉱立方体（閃亜鉛鉱構造）からの（１１１）反射面及び／又は六方（ウルツ鉱－構造）相の（００２）反射面に起因し得ると考えられる。おもしろいことには、表面近くのＣｄＳｅ膜の視射入射Ｘ線回折（ＧＩＸＤ）分析により、回折パターンが立方相と殆ど一致することが明らかとなる。３００～４００℃で５分間のアニール処理によって、膜結晶度は相当に改善するが、六方相への完全な変換にはつながらない。比較的長いアニール処理時間は六方相への完全な変換にはつながるが、短いアニール処理期間での粒界の減少は許容μ_{FET}値をつくるのに十分であり、μ_{FET}値は１時間までのアニール処理時間では相当には増大しない。真空堆積立方又は六方相ＣｄＳｅ膜移動度間の報告された違いは無視できるので、六方相は、ある特定の条件の下で、低い電気抵抗率及びバンドギャップ値と関連される。しかし、立方ＣｄＳｅは準安定であるので、性能におけるこの改善は、また、粒界密度を減少するアニール処理効果により得る。2_θ　２５．４°反射の半値全幅分析及びデバイ・シェラーの式を用いると、SiO_2基板上に成長したＣＢＤ　ＣｄＳｅ膜に対する平均微結晶サイズは～５ｎｍであり、一方、n^+－Ｓｉ／ＳＡＮＤ基板における平均微結晶サイズは～７ｎｍである。タッピングモードＡＦＭ像（図６）は、両基板について～２０～７０ｎｍの二乗平均平方根の粗さを示すＣｄＳｅ膜の多結晶特性を示している。これらの像は、また、ＣｄＳｅについてＸ線測定の場合より大きな粒サイズを示す。この相違は、ＡＦＭが分解能及び表面限定方法であることにより生じ得る。膜の厚さは両基板について～２００ｎｍであった。

【００５９】

上述のように、本発明は、溶液処理型有機ゲート誘電体と結合した溶液処理型無機半導

体を用いたＴＦＴの最初の製造を提供する。ここで例示した電界効果移動度は、大きなＩ$_{on}$／Ｉ$_{off}$比（１０^{5}）で５７ｃｍ^{2}／Ｖｓ程度に高く、またサブ閾値勾配は０．２６Ｖ／ｄｅｃ程度に低い。これらの性能パラメータは広範囲の応用に対してこれらのデバイスを注目させる。かかるＴＦＴは、特に半導体及び誘電体膜堆積方法の単純さを考慮して大面積電子素子の製造において重要なステップを与える。

【００６０】

本発明のある特定の非限定の代表的な実施形態は、本発明による溶液処理型無機半導体成分に起因する非常に優れた特性をもたらすことができる。例えば、これら及びその他の考察に従って、本発明の種々の特徴は、本発明により前駆体溶液によって製作した種々のインジウム酸化物によって例示することができる。

【００６１】

インジウム酸化物（Ｉｎ$_{2}$Ｏ$_{3}$）は、格子パラメータα＝１０．１１Åをもつ完全に立方の鉄マンガン鉱結晶構造を有するバンドギャップの広い（３．６ｅＶ）ｎ型酸化物半導体である。可視領域における高い光学透過率、高いキャリヤ移動度及び同調性導電率の共存により、Ｉｎ$_{2}$Ｏ$_{3}$を、ＴＦＴ、太陽電池、及びその他の光学－電子デバイスに応用できるようになる。Ｉｎ$_{2}$Ｏ$_{3}$の薄膜は、～１０^{19}～１０^{20}ｃｍ$^{-3}$のキャリヤ密度で１０～７５ｃｍ^{2}／Ｖｓもの高い移動度のためにＺｎＯ、ＣｄＯ、ＳｎＯ$_{2}$のような他の透明な酸化物対応品より優れている。しかし、高品質のＩｎ$_{2}$Ｏ$_{3}$薄膜は、近年、イオンアシスト堆積法のような真空に基づく物理的蒸着法によって成長され、かかる方法は大面積及び高いスループット用には高価である。発明者の認識では、満足な性能を有する溶液処理型Ｉｎ$_{2}$Ｏ$_{3}$薄膜トランジスタは報告されていない。従って、本発明の種々の他の実施形態に従って、亜鉛インジウム酸化物（ＺＩＯ）の膜をＳＡＮＤ誘電体にスピンキャスト（回転成形）して、他の溶液処理型無機半導体にＳＡＮＤを広範囲に応用できることを示した。３００ｎｍのＳｉＯ$_{2}$基板にスピンキャストしたＺＩＯ膜では、μ$_{FET}$値は～０．６０ｃｍ^{2}／Ｖｓであり、Ｉ$_{on}$／Ｉ$_{off}$比は１０^{5}であり、Ｖ$_{th}$は３０Ｖに等しく、またＳは８．０Ｖ／ｄｅｃに等しかった。ＳＡＮＤ基板にスピンキャストしたＺＩＯ膜では、μ$_{FET}$値は～７．２ｃｍ^{2}／Ｖｓであり、Ｉ$_{on}$／Ｉ$_{off}$比は１０^{4}であり、Ｖ$_{th}$は３．３Ｖに等しく、またＳは１．０Ｖ／ｄｅｃに等しかった。これらの結果はまた、デバイスのゲート誘電体をＳｉＯ$_{2}$からＳＡＮＤに切り替えると、溶液処理型無機半導体の性能を改善できることを示している（図７）。

【発明の実施例】

【００６２】

以下の非限定実施例及びデータは、本明細書で説明した製造技術を通して利用できるので、薄膜トランジスタデバイスの組立を含む本発明の方法及び装置に関する種々の概念及び特徴を例示している。先行技術に比較して、本発明の方法及び装置は、予期しない驚くべき結果及びデータをもたらす。本発明の有用性は幾つかのデバイス構造及びそれと共に用いた無機半導体成分の使用を通して例示されているが、同様の結果が、本発明の範囲内において、種々の他のデバイス構造及び関連した方法及び半導体成分で得る事ができることは当業者に理解されよう。

［実施例１ａ］

【００６３】

ＣｄＳｅ膜堆積

試薬ＣｄＣｌ$_{2}$、Ｓｅ、及びＮａ$_{2}$ＳＯ$_{3}$は、Ａｌｄｒｉｃｈ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ社から購入し、さらに精製することなく使用した。水性アンモニア（２８～３０％）溶液はＭａｌｌｉｎｃｋｒｏｄｔ Ｂａｋｅｒ社から購入した。全ての堆積段階で使用した水はＭｉｌｌｉｐｏｒｅナノ純水システムを用いて精製した。Ｎａ$_{2}$ＳｅＳＯ$_{3}$溶液は、０．２Ｍ（７．９ミリモル）のＮａ$_{2}$ＳＯ$_{3}$溶液４０ｍＬ中の０．３７ｇ（４．７ミリモル）のＳｅを用い、水槽で１．５時間６０℃に加熱してＮａ$_{2}$ＳｅＳＯ$_{3}$を作った。その後、溶解してないＳｅはろ紙でろ過して除去し、結果として、ＣＢＤ溶液において用いられるのろ液を得た。ＣＢＤ溶液は２０ｍＬの～０．１Ｍ水性ＣｄＣｌ$_{2}$、６．０ｍＬの濃縮ＮＨ

$_4$ＯＨ、及び２０ｍＬの～０．１Ｍ水性Ｎａ$_2$ＳｅＳＯ$_3$溶液から作った。その後この溶液は水槽を用いて８０℃に加熱した。溶液がオレンジ色になった後、基板（７×２．５ｃｍ）をガラスホルダーに装着し、そしてＣＢＤ溶液に浸漬した。基板は最初に１分間溶液に入れ、そして脱イオン水で洗浄し、この段階を二回繰り返した。これらの初期表面状態調節段階の後、基板を再び～１５分間溶液に浸漬した。膜の堆積後、基板を新鮮な脱イオン水で５分間にわたって三回超音波処理し、その後空気乾燥してからアニール処理した。代表的なＣｄＳｅ膜の厚さは１６０～２００ｎｍであった。

［実施例１ｂ］

【００６４】

半導体膜成長のパターン形成のために、ポリスチレン（Ｍｗ＝２５０Ｋ）及びポリメチルメタクリレート（３５０Ｋ）の溶液を基板上にはけ塗りしてＳｉ基板上に堆積領域を画定した。ポリマー溶液の濃度は、それぞれポリスチレン及びポリメチルメタクリレートについてＴＦＴ及びトルエン中１００ｍｇ／ｍＬであった。２０分の空気乾燥の後、パターン形成した基板を真空の下で１時間加熱（６５℃）した。その後ＣｄＳｅのＣＢＤを行った。ナノ純水による洗浄に続いて、ＣｄＳｅ被覆した基板を５０ｍＬのＴＨＦで５分間にわたって三回超音波処理し、引き続いて、その後、ナノ純水で５分間で二回洗浄した。この処理の結果、～１２ｍｍ^{2}のパターン形成したＣｄＳｅ膜が得られた。

［実施例２］

【００６５】

亜鉛インジウム酸化物膜堆積

２－メトキシ－エタノール中、酢酸亜鉛（Ｚｎ（ＯＡＣ）$_2$）の０．１Ｍ溶液を作った。Ｚｎ（ＯＡＣ）$_2$と１：１の比率で溶液に化合物２－アミノ－エタノールを添加し、Ｚｎ（ＯＡＣ）$_2$の溶解度を高めて溶液濃度を０．１Ｍにした。また２－メトキシ－エタノール中、ＩｎＣｌ$_3$の０．１Ｍ溶液を作った。０．５ｍｌのＩｎＣｌ$_3$溶液と０．５ｍｌのＺｎ（ＯＡＣ）$_2$溶液とを混ぜてスピンキャスティング溶液を作った。そして前駆体膜を１５００ｒｐｍでスピンキャストした。その後、前駆体膜を１８０℃で１０分間予備アニール処理し、そしてＺＩＯの第２の被覆をスピンキャストし、予備アニール処理し、その後ＺＩＯ膜を４００℃で３０分間アニール処理した。

［実施例３］

【００６６】

膜特性決定及びＴＦＴ製造及び測定

原子間力顕微鏡画像を、シリコン片持ばりを備えたＩＥＯＬ－５２００走査型プローブ顕微鏡を用いてタッピングモードで記録した。ＷｉｎＳＰＭソフトウエアを用いて像を処理した。Ｉｅｎｃｏｒ ｍｏｄｅｌ Ｐ１０表面プロフィルメータを用いて膜の厚さを測定した。Ｎｉフィルタ付きＣｕＫα放射線を用いたＲｉｇａｋｕ ＤＭＡＸ－Ａ回折計で、ＣｄＳｅ膜の広角θ－２θＸ線回折（ＷＡＸＲＤ）を行った。電気的測定は、ローカル的に書き込んだＬＡＢＶＩＥＷプログラム及び汎用インターフェースバス通信を用いたＫｅｉｔｈｌｅｙ６４３０Ｓｕｂ－Ｆｅｍｔｏａｍｐ Ｒｅｍｏｔｅソースメータ及びＫｅｉｔｈｌｅｙ ２４００ソースメータで行った。インピーダンス分光分析測定はＨｅｗｌｅｔｔ－Ｐａｃｋａｒｄ ４１９２Ａインピーダンス分光計で行った。ＴＦＴ特性決定は雰囲気条件の下で秘密に行った。飽和移動度は本文中の式（１）を用いて評価した。飽和移動度の計算は、デバイス転移プロットから誘導した$I_{ds}^{1/2}$のV_Gに対する勾配で行った。底部ゲート／頂部接点ＴＦＴアーキテクチュアを利用した。Ａｕ（５０ｎｍ）ソース／ドレーン接点は、所望のチャネル寸法にするためにシャドーマスクを介して熱的蒸発によって堆積した。ＳＡＮＤ膜は、上記の組み込まれた参照文献に記載されたような従来知られた方法に従って堆積した。

［実施例４ａ］

【００６７】

インジウム塩化物（９９．９％、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）、２－メトキシ－エタノール（９９％、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）、及び２－エタノールアミン（９９％、

Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）をさらに精製することなしに入手した状態で使用した。七つのバイアル（２５ｍＬ）を作り、そして各バイアルに、$InCl_3$（０．１ミリモル）の２－メトキシエタノール溶液の１０ｍＬアリコートを添加した。そして$InCl_3$の２－メトキシエタノール溶液に、種々の量のエタノールアミン（それぞれ、０．０、０．１０、０．５０、０．７５、１．０、１．２５、１．５ミリモル）を添加して、エタノールアミンとIn^{3+}とのモル比をそれぞれ０．０から１５に変化させた。これらの透明な溶液を常温で３０分間攪拌してからスピンコート処理した。

［実施例４ｂ］

【００６８】

インジウム塩化物（９９．９％、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）、２－メトキシ－エタノール（９９％、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）、及びジエタノールアミン（９９％、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）をさらに精製することなしに入手した状態で使用した。七つのバイアル（２５ｍＬ）を作り、そして各バイアルに、$InCl_3$（０．１ミリモル）の２－メトキシエタノール溶液の１０ｍＬアリコートを添加した。そして$InCl_3$の２－メトキシエタノール溶液に、種々の量のジエタノールアミン（それぞれ、０．０、０．０５、０．１０、０．２５、０．５０、０．７５ミリモル）を添加して、エタノールアミンとIn^{3+}とのモル比をそれぞれ０．０から７．５に変化させた。これらの透明な溶液を常温で３０分間攪拌してからスピンコート処理した。

［実施例４ｃ］

【００６９】

インジウム塩化物（９９．９％、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）、２－メトキシ－エタノール（９９％、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）、及びプロパノールアミン（９９％、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）をさらに精製することなしに入手した状態で使用した。七つのバイアル（２５ｍＬ）を作り、そして各バイアルに、$InCl_3$（０．１ミリモル）の２－メトキシエタノール溶液の１０ｍＬアリコートを添加した。そして$InCl_3$の２－メトキシエタノール溶液に、種々の量の３－プロパノールアミン（それぞれ、０．０、０．１０、０．５０、０．７５、１．０、１．２５ミリモル）を添加して、エタノールアミンとIn^{3+}とのモル比をそれぞれ０．０から１２．５に変化させた。これらの透明な溶液を常温で３０分間攪拌してからスピンコート処理した。

［実施例４ｄ］

【００７０】

インジウム塩化物（９９．９％、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）、酢酸亜鉛（９９．９％、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）、２－メトキシ－エタノール（９９％、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）、及びエタノールアミン（９９％、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）をさらに精製することなしに入手した状態で使用した。七つのバイアル（２５ｍＬ）を作り、そして各バイアルに、$Zn(Ac)_2$（０．０５ミリモル）と$InCl_3$（０．０５ミリモル）の２－メトキシエタノール溶液の１０ｍＬアリコートを添加した。そして$Zn(Ac)_2$と$InCl_3$の２－メトキシエタノール溶液に、種々の量のエタノールアミン（それぞれ、０．０、０．１０、０．２０、０．３０、０．４０、０．５０ミリモル）を添加して、エタノールアミンと（Zn^{2+}＋In^{3+}）とのモル比をそれぞれ０．０から５．０に変化させた。これらの透明な溶液を常温で３０分間攪拌してからスピンコート処理した。

［実施例４ｅ］

【００７１】

インジウム塩化物（９９．９％、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）、塩化スズ（９９．９％、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）、２－メトキシ－エタノール（９９％、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）、及びエタノールアミン（９９％、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）をさらに精製することなしに入手した状態で使用した。七つのバイアル（２５ｍＬ）を作り、そして各バイアルに、$SnCl_4$（０．０５ミリモル）と$InCl_3$（０．０５ミリモル）の２－メトキシエタノール溶液の１０ｍＬアリコートを添加した。そして$SnCl_4$と

$InCl_3$の２－メトキシエタノール溶液に、種々の量のエタノールアミン（それぞれ、０．０、０．１０、０．２０、０．３０、０．４０ミリモル）を添加して、エタノールアミンと（$Sn^{4+}+In^{3+}$）とのモル比をそれぞれ０．０から４．０に変化させた。これらの透明な溶液を常温で３０分間攪拌してからスピンコート処理した。

［実施例５］

【００７２】

ガラス、シリコンウエハ、及びシリコン基板を含み、無機誘電体材料（例えばSiO_2）又は有機誘電体材料（例えば米国特許出願第１１／１８１，１３２号に記載された自己集合したナノ誘電体（“ＳＡＮＤ”））で被覆した種々の基板に実施例４で得た金属酸化物前駆体配合物をスピンコートした。代表的なナノスケールＳＡＮＤ誘電体及びそれの成分の分子構造は図１に示されている。シリコンウエハ（１ｃｍ×２ｃｍ）を無水エタノールで超音波処理し、窒素気流で乾燥した後、５分間酸素プラズマ処理した。同様に、誘電体被覆したシリコン基板を絶対エタノールで洗浄し、窒素気流で乾燥した。これらの基板上に、４３５ｒｐｍ／ｓｅｃの加速度で１５００ｒｐｍの速度で適切な金属酸化物前駆体配合物をスピンコートした。その後、スピンコートした膜は管状炉でアニール処理した（例えば１０分間４００℃に加熱した）。常温に冷却した後、処理を繰り返して必要な膜厚を達成した。ＳＡＮＤ材料は、確立した溶液相に基づく成長技術によって製作した。得られた膜は平滑であり、強い付着性、良好な熱安定性、ピンホールなしの形態、及び顕著な電気絶縁特性を示した。例えば、ＳＡＮＤ材料は、キャパシタンス測定から決められたように、１８０ｎＦ／ｃｍ^{2}の大きなキャパシタンス、４．７の有効な誘電率、10^{-13}ＡＡ程度の低い漏れ電流、及び８ＭＶ／ｃｍ程度の高い絶縁破壊電界を示した。結果として、ＳＡＮＤ材料のような薄い有機誘電体は、非常に低いゲート及びドレーン－ソース電圧でＴＦＴ動作を保証する。このような薄い有機誘電体は機械的及び化学的に丈夫である。ＩＡＤ成長プロセスを注意深く制御することにより、かかる誘電体材料が金属酸化物の堆積中イオン／プラズマ暴露に耐え得ることができた。ＳＡＮＤ誘電体成長及びデバイス製造に関する更なる詳細については、例えば、Ｙｏｏｎ等のＰｒｏｃ．Ｎａｔｌ．Ａｃａｄ．Ｓｃｉ．Ｕ．Ｓ．Ａ．，ｖｏｌ．１０２，４６７８（２００５）及びＹｏｏｎ等のＪ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，ｖｏｌ．１２７，１０３８８（２００５）に見ることができる。一般に、無機及び有機界面間の弱い付着性は、ハイブリッド電界効果トランジスタ性能及び安定性を低下させる重要なファクターである。本デバイスの場合、従来の‘スコッチテープ’付着試験では、試験の前後における多層厚さ、光学顕微鏡的像又は光学透明度の変化は検出できず、有機誘電体上のIn_2O_3膜が強い界面付着性を示すことを表示していることが分かる。

［実施例６］

【００７３】

金属酸化物前駆体配合物（実施例４による）を用いて底部ゲート頂部接点トランジスタ（ＢＧＴＣ　ＴＦＴ）を製作した。さらに特に、スピンコート法により無機誘電体層（例えば３００ｎｍのSiO_2層）か又は有機誘電体層（例えば溶液処理型ＳＡＮＤ層）上に、実施例５に記載したように、かかる配合物を薄膜として堆積した。得られた膜を種々の温度及び２５０℃程度の低い温度でアニール処理した。シャドーマスクを通して熱的蒸発（圧力～10^{-6}トール）によりＡｕソース及びドレーン電極（５０ｎｍ）を堆積して５０／１００μｍ（Ｌ）×５ｍｍ（Ｗ）のチャネル寸法を得た。図１には代表的なＢＧＴＣＴＦＴのデバイス構造を例示している。

［実施例７］

【００７４】

半導電性金属酸化物薄膜、薄いナノスケール有機誘電体材料、ＴＦＴデバイス構造、及びそれらのそれぞれの電気的特性は以下に記載するように特徴付けられた。In_2O_3膜の厚さは、膜の成長に続くエッチングによってＴｅｎｃｏｒＰ－１０ステッププロフィルメータを用いて確かめた。In_2O_3のＸＲＤθ－２θスキャンは、Ｎｉフィルタ付きＣｕＫα放射線を用いたＲｉｇａｋｕＤＭＡＸ－Ａ回折計で行った。光学透明度スペクトル

は、Ｃａｒｙ５００紫外線－可視－近－赤外線分光光度計を用いて得て、被覆していないＣｏｒｎｉｎｇ １７３７Ｆガラスのスペクトルと照合した。膜表面形態は、Ｄｉｇｉｔａｌ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ Ｎａｎｏｓｃｏｐｅ ＩＩＩ 原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）で撮像した。定量的二次イオン質量分光器（ＳＩＭＳ）分析は、１５ｋｅＶ Ga^+イオン源を用いたＭＡＴＳ四重極ＳＩＭＳ機器で実施した。半導電性In_2O_3薄膜の導電率は、Ｋｅｉｔｈｌｅｙ ２１８２Ａナノ電圧計及び６２２１電流源を用いて測定した。高電導性ＩＴＯ及びIn_2O_3膜の電気的特性は、Ｂｉｏ－Ｒａｄ ＨＬ５５００ファン・デル・パウルホール効果測定システムにおいて特徴決めした。ＴＦＴデバイスの特徴決定は、ローカル的に書き込んだＬａｂｖｉｅｗプログラム及びＧＰＩＢ通信で作動するＫｅｉｔｈｌｅｙ ６４３０サブフェムトメートル及びＫｅｉｔｈｌｅｙ ２４００ソースメータを用いて空気中で特注のプローブ（探針）ステーションにおいて実施した。

［実施例７ａ］

【００７５】

図８Ａには、p^+－Ｓｉ／SiO_2基板上に成長したIn_2O_3膜のＸ線回折（ＸＲＤ）θ－２θスキャンを示す。In_2O_3膜は、エタノールアミンとIn^{3+}とのモル比を１０にして実施例４ａに従って作成した。この特殊な配合では、In_2O_3膜の大きな組織化を可能にする最低アニール処理温度は約４００℃である。図８Ｂには、n^+－Ｓｉ／ＳＡＮＤ基板（頂部の二つの線）及びp^+－Ｓｉ／SiO_2基板（三番目の線以下）上に成長したIn_2O_3膜のＸ線回折ＸＲＤθ－２θスキャンを示す。In_2O_3膜は、エタノールアミンとIn^{3+}とのモル比を指示したとおりにして実施例４ａに従って作成した。全ての膜は４００℃でアニール処理した。半導体前駆体配合物に含まれた塩基の濃度の臨界効果は、これらのＸＲＤθ－２θスキャンにおいて明らかである。下側のゲート誘電体に関係なく、塩基のない配合物から堆積したアニール処理した膜は、結晶が不十分であり、低キャリヤ移動度２２２In_2O_3反射の存在で特徴付けされる。塩基：In^{3+}とモル比が０から１５へ大きくなるにつれて、２２２In_2O_3反射は消え、高キャリヤ移動度００４In_2O_3配向が優勢となる。興味深いことに、塩基の濃度がさらに高く（例えば塩基：In^{3+}のモル比が１２．５～１５．０に）なると、相応した膜は両方の配向の存在を示す。任意の特殊な理論で境界を決める必要なしに、いずれかの配向又は混合した配向の存在のような微細構造特徴はＴＦＴの電界効果移動度及びその他のデバイス特徴に強く影響を及ぼすと信じられる。

［実施例７ｂ］

【００７６】

スピンコートしたIn_2O_3薄膜の表面形態及び粒サイズは、接触モードＡＦＭで検査し、図８Ｃ及び図８Ｄにそれらの像を示す。In_2O_3薄膜の成長する誘電体基板に関係なく、膜は、きめ細かく、一様でしかも平滑であることがわかった。In_2O_3薄膜は、低いＲＭＳ粗さ、例えばＳｉ／SiO_2基板ではＲＭＳ～３ｎｍ、またＳｉ／有機（ＳＡＮＤ）誘電体では～６ｎｍを示した。任意の特殊な理論によるまでもなく、低い粗さは、（１）ＡＦＭでさらにサポートされる平滑な下側誘電体（有機か無機か）及び（２）平滑な膜を堆積するスピンコート技術の本来の有効性によるものであると考えられる。

［実施例７ｃ］

【００７７】

本溶液処理型In_2O_3膜の全ては、見た目には無色であり、分光学的に透明であり、ガラス基板に堆積した膜は、可視領域において～９５％の平均透明度を示している（図９Ａ）。光学バンドギャップは$(\alpha h\nu)^2$の$h\nu$に対するプロットの線形部分を$\alpha=0$と推定することによって光学透過スペクトルにより検討し評価した。バンドギャップデータは、スピンコートした誘導In_2O_3膜に対して３．６５ｅＶの値を示した（図９Ｂ）。これらの透過度及びバンドギャップ結果によれば、In_2O_3薄膜は、透明なＴＦＴ製作用の理想的なｎ－チャネル材料であることを示している。

［実施例７ｄ］

【００７８】

実施例４ａに記載した配合物（In_2O_3）を用いてp^+－Ｓｉ／SiO_2基板及びn^+－Ｓｉ／ＳＡＮＤ基板の両方にＴＦＴを製作した。これらのデバイスは、ガラス／ＩＴＯゲート並びにＡｕ又はIn_2O_3ソース及びドレーン電極を備えている。製作後、デバイスは雰囲気中で評価した。代表的なデバイスＩ－Ｖプロットは図１０に示され、以下の表２には、塩基：In^{3+}塩のモル比及び誘電体の種類の関数として性能パラメータをまとめて示す。

【００７９】

【表２】

塩基／In^{3+}	誘電体／基板	μ値(cm^2/Vs)[a]	Ion/Ioff	Vth(V)	S(V/decade)
0.0(図 7A-B)	SiO_2/p^+-Si	0.04	10^4	42.6	23.8
1.0	SiO_2/p^+-Si	0.01	10^4	44.3	16.0
5.0	SiO_2/p^+-Si	0.05	10^4	54.2	15.3
7.5	SiO_2/p^+-Si	0.12	10^4	38.0	11.4
10.0(図 7C-D)	SiO_2/p^+-Si	0.70	10^6	29.8	5.7
12.5	SiO_2/p^+-Si	0.35	10^5	44.6	11.2
15.0	SiO_2/p^+-Si	0.22	10^3	36.5	26.0
0.0	SAND/n^+-Si	5.50	10^4	2.6	0.4
10.0(図 7E-F)	SAND/n^+-Si	43.70	10^5	2.2	0.3

[a]式$\mu = (2I_{SD}L) / [WC_{ox}(V_{SG}-V_{th})^2]$から得た飽和状態における計算値。

【００８０】

表２から分かるように、塩基：In^{3+}のモル比が大きくなるにつれて、電界効果移動度は、ＸＲＤによって観察された微細構造変化をたどる。全ての場合、最大移動度は、塩基：In^{3+}のモル比が約１０の時に観察された。これらの配合物の場合、SiO_2ゲート誘電体を用いたIn_2O_3デバイスは、０．０～１００Ｖ範囲の動作電圧（V_{TH}～２９．９Ｖ）で妥当な電界効果応答性（μ_{FE}＝０．７cm^2／Ｖｓ；I_{on}/I_{off}＝10^6）示している。また表２及び図１０を参照すると、ＳＡＮＤ誘電体を用いて製作したIn_2O_3有機ハイブリッドＴＦＴは、古典／波状ピンチオフ線形曲線をもち、非常に低い動作電圧（０．０～４．０Ｖ）で飽和する卓越したＩ－Ｖ特性を示す。n^+－Ｓｉ／ＳＡＮＤ／In_2O_3／Ａｕ　ＴＦＴの電気的応答性の分析によって、約４３．７cm^2／Ｖｓまでの大きな飽和－レジーム電界効果移動度（［塩基］：［In^{3+}］の比＝１０を使用）が明らかとなる。～10^5のI_{on}/I_{off}比及び＜５Ｖの動作電圧（V_{TH}～２．２Ｖ）と関連したこの結果により、本In_2O_3ＴＦＴは高速応用例に特に適している。付加的なＳｉ／SiO_2／In_2O_3／Ａｕ　頂部接点ＴＦＴは、種々の厚さのIn_2O_3膜と共に、$InCl_3$塩の種々の濃度をもつ配合物を用いて製作した。表３には、前駆体溶液における$InCl_3$塩濃度の関数として性能パラメータをまとめて以下に示す（［エタノールアミン］：［In^{3+}］のモル比＝１０）。表４には、In_2O_3膜厚の関数として性能パラメータをまとめて以下に示す（［エタノールアミン］：［In^{3+}］のモル比＝１０）。得られた結果から明らかなように、得られる基板において、最適化膜厚は～３０ｎｍであり、またIn^{+3}濃度は～０．１Ｍである。図１１には、Ｓｉ／ＳＡＮＤ／In_2O_3／Ａｕデバイス（［エタノールアミン］：［In^{3+}］のモル比＝１０）のチャネル長さ（２５、５０、１００ｍｍ）の関数として移動度を比較する。図１１に示すように、移動度は明らかにチャネル長さに依存していない。このことは低接触抵抗を意味し、従ってＡｕは、これらのｎ－チャネル半導体膜に対して卓越した接点材料であることを示している。これは、ｎ－チャネル半導体がｐ－チャネル半導体と組み合わされることになる相補回路に応用するのに適切である。以下の材料は、通常、適切なｐ－チャネルＴＦＴを製作するためにＡｕのような高仕事関数の接点を必要としている。

【００８１】
【表３】

$InCl_3$ [b]	誘電体／基板	μ値(cm^2/Vs)	Ion/Ioff	Vth(V)	S(V/decade)
0.05	SiO_2/n^+-Si	0.008	10^5	46.5	13.1
0.1	SiO_2/n^+-Si	0.70	10^6	29.8	5.7
0.2	SiO_2/n^+-Si	1.02	10^2	28.2	41.6

[b]Mにおける$InCl_3$の濃度。

【００８２】
【表４】

×[c]	誘電体／基板	厚さ(nm)	μ値(cm^2/Vs)	Ion/Ioff	Vth(V)	S(V/decade)
1	SiO_2/n^+-Si	15	0.0002	10^2	42.6	71.4
2	SiO_2/n^+-Si	30	0.70	10^6	29.8	5.7
3	SiO_2/n^+-Si	45	1.02	10^3	54.2	20.1
4	SiO_2/n^+-Si	50	1.15	10^2	38.0	69.5

[c]スピンコートの回数。

【００８３】
本発明の内容をさらに例示するために、実施例４Ｂ（ジエタノールアミン）及び実施例４Ｃ（プロパノールアミン）の配合物を用いてＳｉ／SiO_2／In_2O_3／Ａｕ頂部接点ＴＦＴを製作した。代表的なデバイスＩ－Ｖプロットを図１２に示す。表５及び表６には、塩基：In^{3+}塩のモル比の関数として性能パラメータをまとめて示す。
【００８４】
【表５】

ジエタノールアミン/In^{3+}	μ値(cm^2/Vs)	Ion/Ioff	Vth(V)	S(V/decade)
0.0	0.04	10^4	42.6	23.8
0.5	0.05	10^4	42.4	18.2
1.0	0.23	10^5	41.5	13.7
2.5	0.34	10^4	38.0	7.8
5.0	0.77	10^4	13.2	5.1
7.5	0.70	10^4	24.1	9.4

【００８５】

【表６】

プロパノールアミン/In^{3+}	μ値(cm^2/Vs)	Ion/Ioff	Vth(V)	S(V/decade)
0.0	0.04	10^4	42.6	23.8
1.0	0.06	10^6	44.3	20.1
5.0	0.19	10^5	32.5	12.8
7.5	0.48	10^4	36.9	8.6
10.0	0.61	10^4	31.2	7.0
12.5	0.37	10^5	42.6	9.1

【００８６】

本発明が種々の金属酸化物に応用できることを例示するために、Ｓｉ／SiO_2／$InZnO_2$／Ａｕ、Ｓｉ／SiO_2／$InSnO_2$／Ａｕ、及びＳｉ／SiO_2／SnO_2／Ａｕ頂部接点ＴＦＴを、In_2O_3に基づくＴＦＴに関して記載した方法に従って、製作した。代表的なデバイスＩ－Ｖプロットを図１３及び図１４に示す。表７及び表８には、それぞれ$InZnO_2$及び$InSnO_2$についてエタノールアミンと結合した塩との比の関数として性能パラメータをまとめて示す。SnO_2デバイスは、０．０～０．４Ｖの範囲内の動作電圧（V_{TH}～２．１６Ｖ）で妥当な電界効果応答性（μ_{FE}＝０．５cm^2／Ｖｓ；I_{on}/I_{off}＝10^6）示している。

【００８７】

【表７】

エタノールアミン/In^{3+}＋Zn^{2+}	μ値(cm^2/Vs)	Ion/Ioff	Vth(V)	S(V/decade)
0.0	-	-	-	-
1.0	0.01	10^4	44.3	25.3
2.0	0.12	10^4	54.2	13.3
3.0	0.27	10^4	38.0	9.1
4.0	0.70	10^6	29.8	5.8
5.0	0.37	10^5	44.6	7.2

【００８８】

【表８】

エタノールアミン/In^{3+}＋Sn^{4+}	μ値(cm^2/Vs)	Ion/Ioff	Vth(V)	S(V/decade)
0.0	-	-	-	-
1.0	0.58	10^4	53.3	13.7
2.0	0.92	10^5	35.5	10.8
3.0	0.18	10^5	53.2	13.2
4.0	0.02	10^3	29.8	15.8

［実施例８］

【００８９】

本発明の内容をさらに例示するために、実施例４ｅの配合物で製作しＳＡＮＤ被覆基板

にスピンコートした半導体成分で、Ｓｉ／ＳＡＮＤ／ＩＴＯ／Ａｕ頂部接点ＴＦＴを製作した。得られた膜は種々の温度及び２００℃程度の低い温度でアニール処理した。アモルファス金属酸化物の形成は、図１５に示すようなＸＲＤ法により確認した。一回スピンコートしたＩＴＯ膜の厚さはＸ線反射率計により約１６．４ｎｍであると測定された。

【００９０】

スピンコートしたＩＴＯ薄膜の表面形態及び粒サイズは、接触モードＡＦＭで検査した。アニール処理の温度に関係なく、ＩＴＯ薄膜は、ＡＦＭ像によって、きめ細かく、一様でしかも平滑であることがわかった。例えば、ＩＴＯ薄膜は、低いＲＭＳ粗さを示した。任意の特殊な理論によるまでもなく、低い粗さは、（１）平滑な下側誘電体及び（２）平滑な膜を堆積するスピンコート技術の本来の有効性にあり得ると考えられる。

【００９１】

成長させたＩＴＯ膜は、無色であり、光学的に非常に透明であり、また平坦なガラスに堆積した同様な膜は、可視領域において約９０％の平均透明度を示している（図１６Ａ）。光学バンドギャップは、光学透過スペクトルから約３．６５ｅＶの値であると評価された（図１６Ｂ）。

［実施例９］

【００９２】

ＩＴＯ　ＴＦＴデバイスの性能は、アニール処理温度及び［In^{3+}］：［$Sn^{4+}+In^{3+}$］の比の関数として試験した。試験したデバイスは、Ｓｉ／SiO_2（３００ｎｍ）／ＩＴＯ／Ａｕ、Ｌ＝１００μｍ、Ｗ＝１０００μｍの構造を有する。アニール温度が２００℃から２５０℃に上昇するにつれて移動度が増加することが観察された（図１７Ａ～図１７Ｄ及び図１７Ｆ）。さらに、特に、移動度は、２００℃での０．０４cm^2／Ｖｓから２５０℃での２．１１cm^2／Ｖｓに徐々に増加する。値は下記表９にまとめて示す。

【００９３】

【表９】

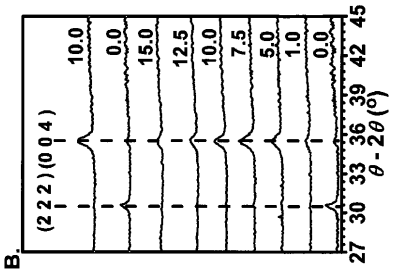
温度（℃）	μ値(cm^2/Vs)	Ion/Ioff	Vth(V)
200	0.04	103	34.2
210	0.12	105	25.9
220	0.21	105	17.2
230	0.24	105	21.4
240	0.92	106	20.6
250	2.11	105	13.0

［実施例１０］

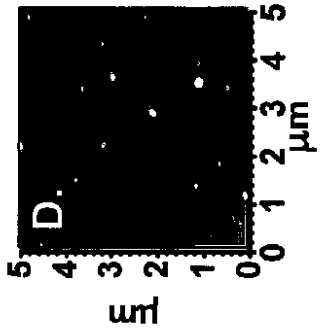
【００９４】

２５０℃でアニール処理したｎ－チャネル半導体層としてのＩＴＯをまたそれぞれ１００μｍ及び５００μｍのチャネル長さ及び幅をもつ誘電体層としてのＳＡＮＤを有するＴＦＴの$I_{DS}-V_{DS}$転移及び出力特性は図１８に示す。結果として、低い動作電圧（１．５４Ｖ）での高い移動度及び高いI_{on}/I_{off}比が示されている。それらの電気的応答性の分析によって、良好なI_{on}/I_{off}比～10^4で約２０．１cm^2／Ｖｓまでの大きな飽和レジーム電界効果移動度（［In^{3+}］：［$Sn^{4+}+In^{3+}$］は～７を使用）が明らかとなる。

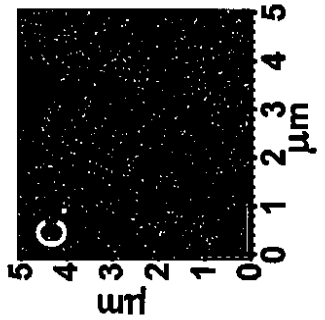
【図８Ｂ】



【図８Ｄ】



【図８Ｃ】



【図１０】

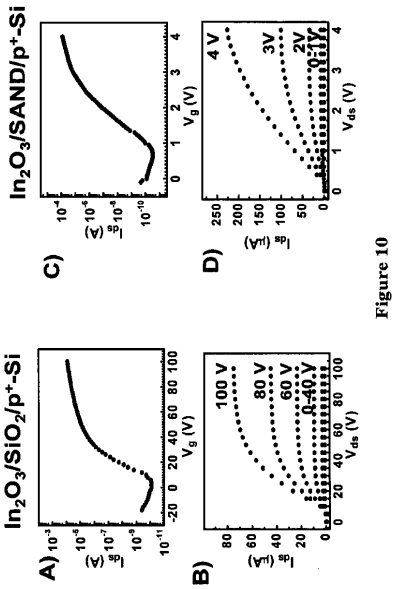


Figure 10

【図１３】

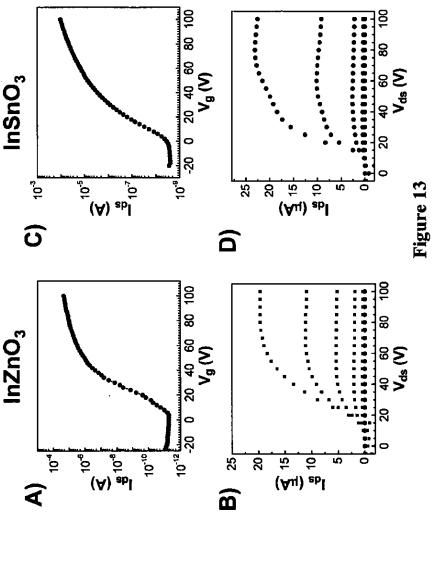


Figure 13

【図１４】

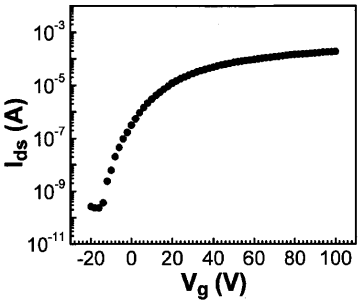
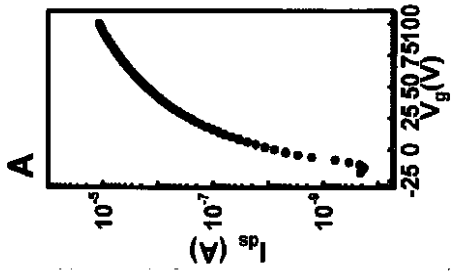
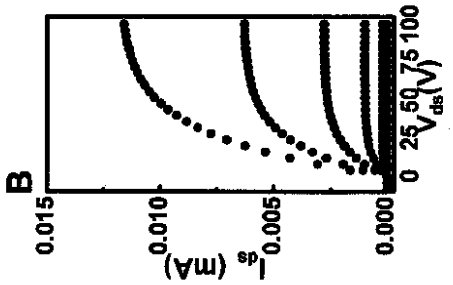


Figure 14

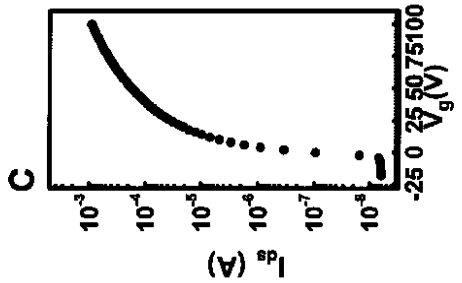
【図１７Ａ】



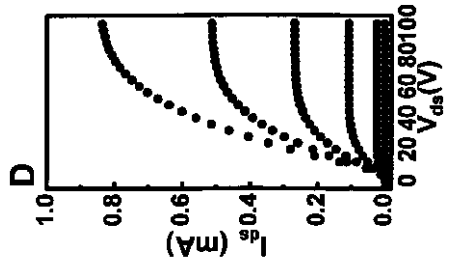
【図１７Ｂ】



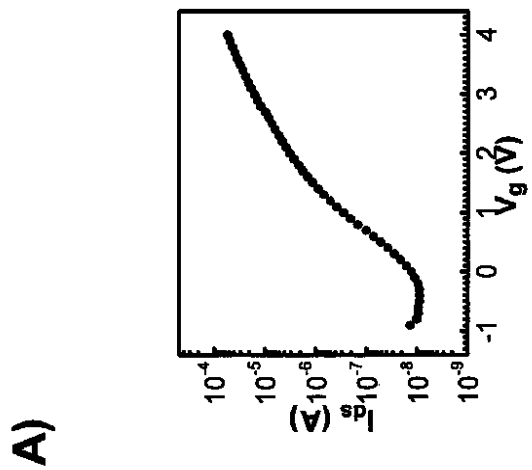
【図１７Ｃ】



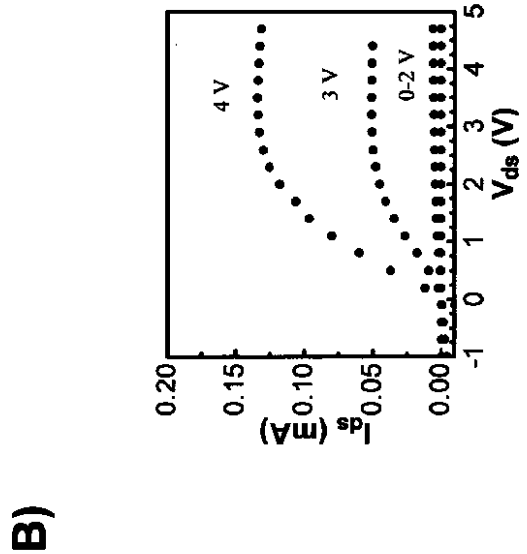
【図１７Ｄ】



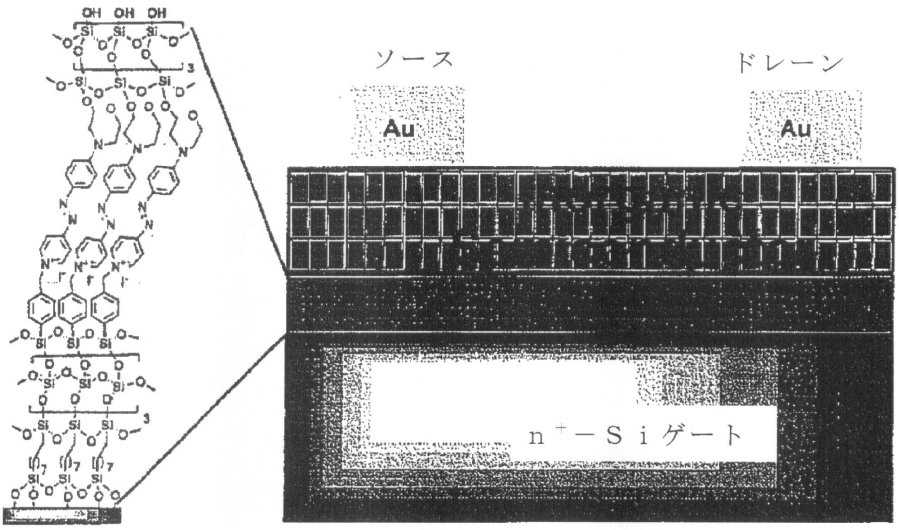
【図１８Ａ）】



【図１８Ｂ）】



【図１】

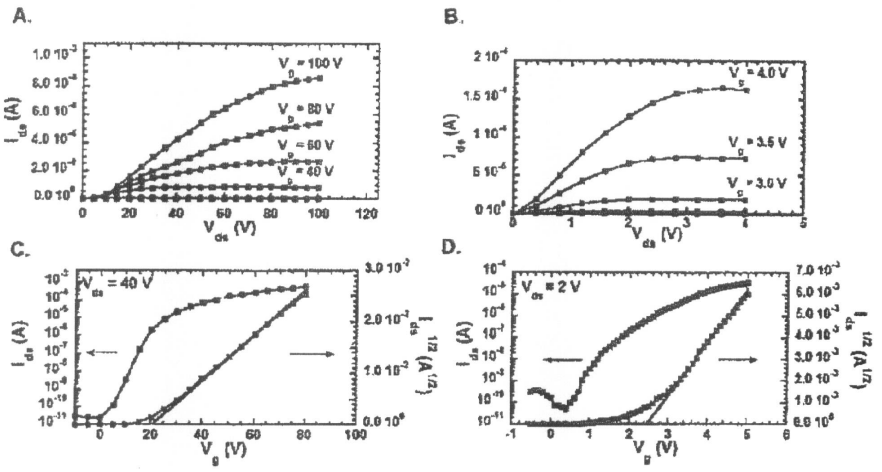


自己集合したナノ誘電体（ＳＡＮＤ）

左側：下から、アルキル、シロキサン、及びスチルバゾリウム層から成る厚さ～５．５ｎｍの自己集合したナノ誘電体（ＳＡＮＤ）ゲート絶縁体の構造。

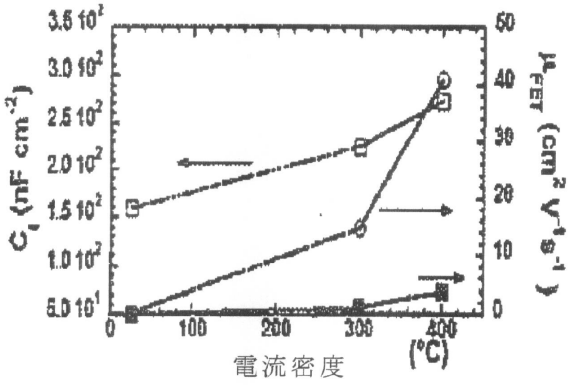
右側：n^+－Ｓｉゲート／基板上に作られ、ゲート誘電体として３×５．５ｎｍのＳＡＮＤ多層、半導体として５０～３００ｎｍの無機半導体膜、及びＡｕソース／ドレーン電極を備えた、この研究で採用された頂部接点、底部ゲートＴＦＴ構造。

【図２】



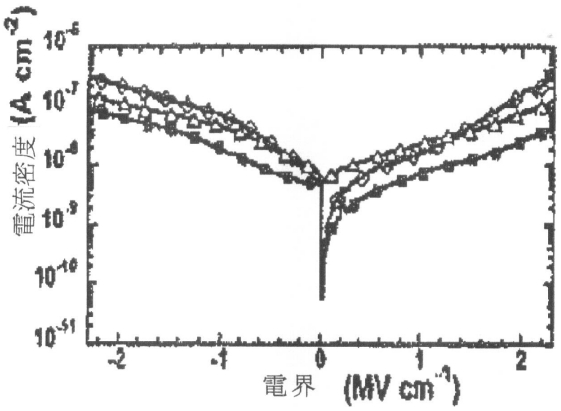
構造p^+－Ｓｉ／SiO_2／ＣｄＳｅ／Ａｕ（Ａ及びＣ）及びn^+－Ｓｉ／ＳＡＮＤ／ＣｄＳｅ／Ａｕ（Ｂ及びＤ）をもつＴＦＴの電流－電圧出力（Ａ及びＢ）及び転移（Ｃ及びＤ）プロット。全てのＣｄＳｅ膜はＡｕの堆積前に４００℃で５分間アニール処理。ＴＦＴチャネル長さ及び幅はそれぞれ１００μｍ及び５００μｍ。

【図３Ａ】



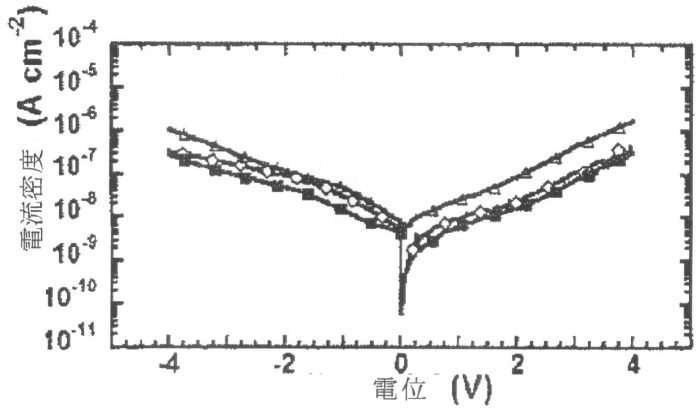
Ａ．アニール温度に対するキャパシタンス及び平均μ_{FET}のプロット。.....で示された線はＭＩＳデバイスのキャパシタンス値（10^4Ｈｚにおいて）また○で示された線は構造n^+－Ｓｉ／ＳＡＮＤ／ＣｄＳｅのＴＦＴの相応したアニール処理温度後の平均μ_{FET}。■で示された線は構造p^+－Ｓｉ／SiO_2／ＣｄＳｅのＴＦＴの相応したアニール処理温度後の平均μ_{FET}。

【図３Ｂ】



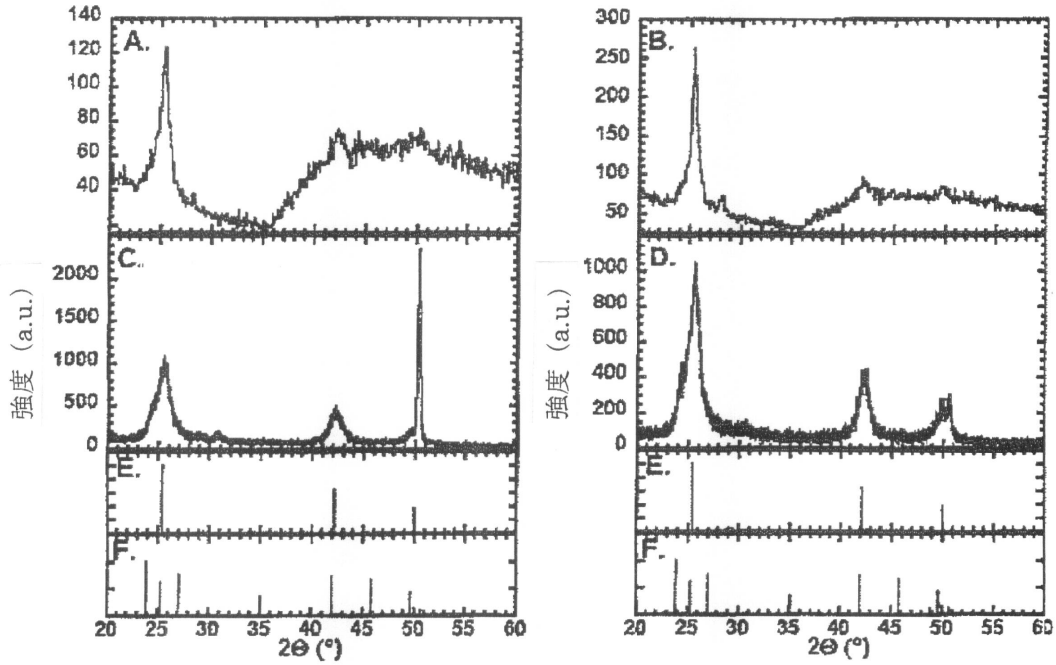
Ｂ．１５分間指示した温度でアニール処理する前（◊）及び後［■（３００℃）、△（４００℃）］における構造：Ａｕ／ＳＡＮＤ（１６．５ｎｍ）／ｎ$^{+}$－ＳｉのＭＩＳキャパシタに対する電流密度－電界プロット。

【図３Ｃ】



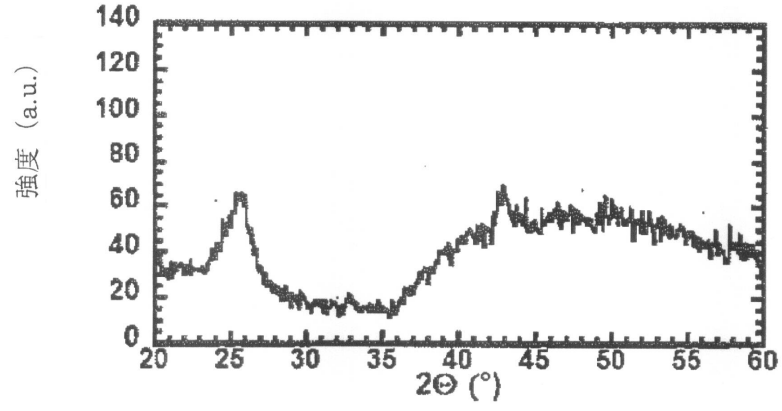
大気圧の下で１５分間指示した温度でアニール処理する前（◊）及び後［■（３００℃）、△（４００℃）］における構造：Ａｕ／ＳＡＮＤ（１６．５ｎｍ）／ｎ$^{+}$－ＳｉのＭＩＳキャパシタに対する電流密度－印加電位プロット。

【図４】



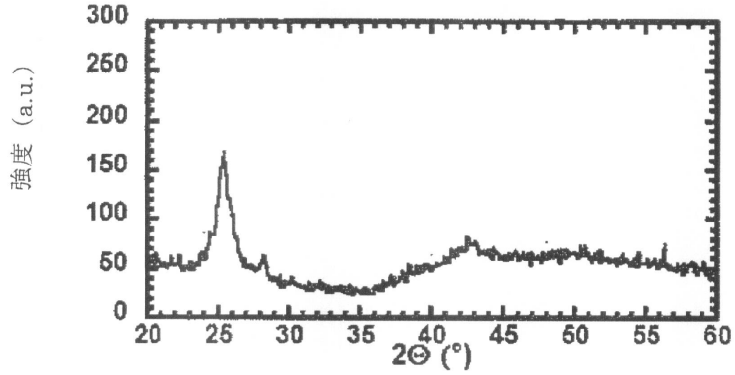
指示した基板上に成長しそして４００℃でアニール処理したＣＢＤ　ＣｄＳｅ膜のＸＲＤθ－２θ（Ａ及びＢ）及びω＝０．３３°でのＧＩＸＤ（かすめ入射Ｘ線回折）（Ｃ及びＤ）。p^+－Ｓｉ／SiO_2（Ａ及びＣ）及びn^+－Ｓｉ／ＳＡＮＤ（Ｂ及びＤ）。立方（Ｅ；ＰＤＦ＃６５－２８９１）及び六方（Ｆ；ＰＤＦ＃６５－３４３６）ＣｄＳｅについて粉末回折ファイル（ＰＤＦ）からの表粉末回折パターンがＸＲＤ及びＧＩＸＤスキャンの下にプロットされている。

【図５Ａ】



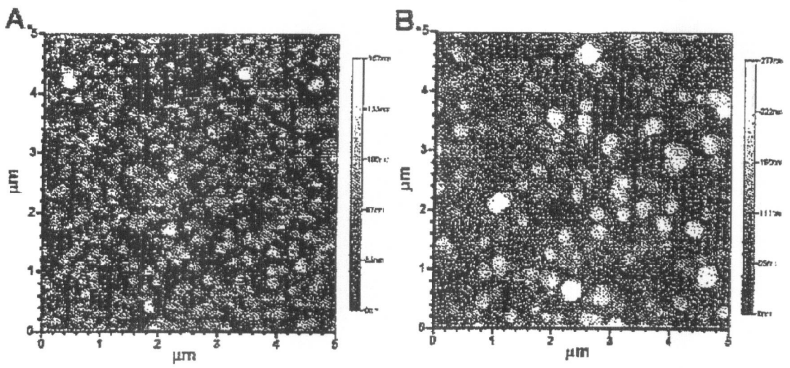
膜をアニール処理する前のp^+－Ｓｉ／SiO_2上に成長したＣＢＤ　ＣｄＳｅ膜のＸＲＤθ－２θ。SiO_2上に成長したアニール処理していないＣＢＤ　ＣｄＳｅ膜についてデバイ・シェラーの式を用いて計算した平均微結晶サイズは～２ｎｍ。

【図５Ｂ】



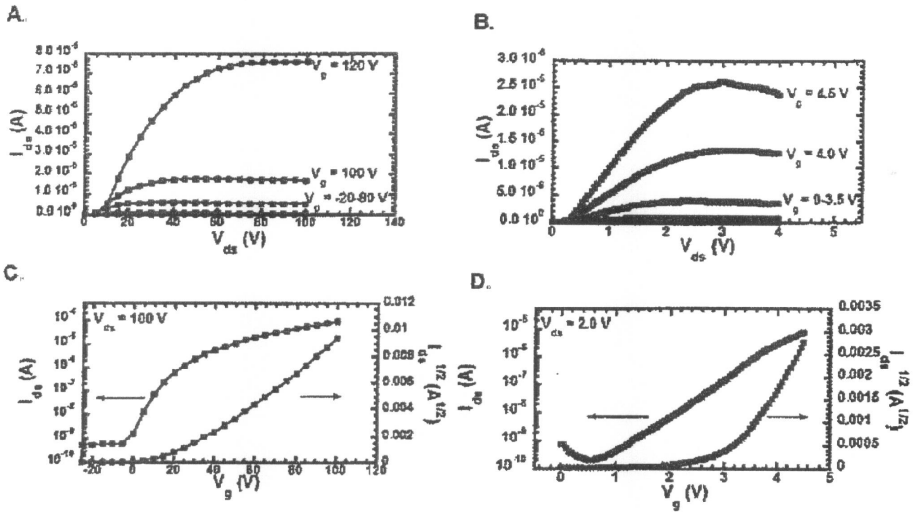
膜をアニール処理する前のｎ$^{+}$－Ｓｉ／ＳＡＮＤ上に成長したＣＢＤ　ＣｄＳｅ膜のＸＲＤθ－２θ。ＳＡＮＤ上に成長したアニール処理していないＣＢＤ　ＣｄＳｅ膜についてデバイ・シェラーの式を用いて計算した平均微結晶サイズは～４ｎｍ。

【図６】



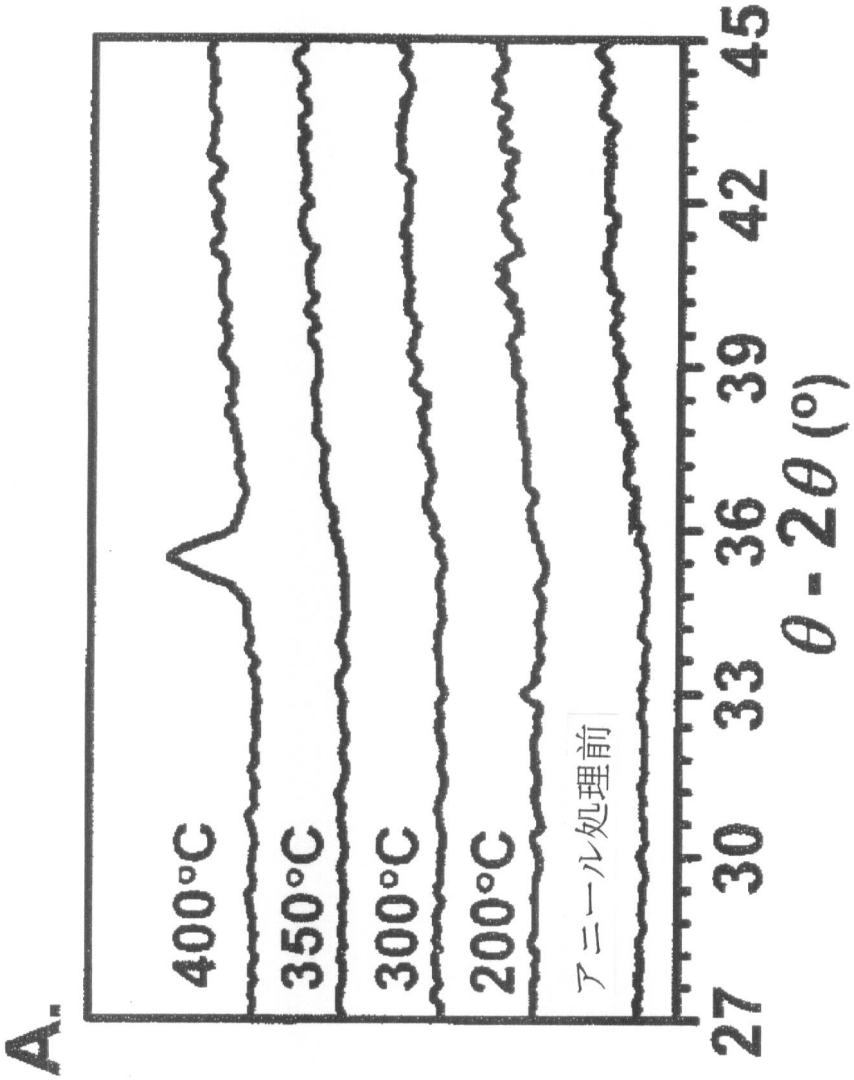
指示した基板上に成長し、そして４００℃でアニール処理したＣＢＤ　ＣｄＳｅ膜のＡＦＭ像。Ａ．ｐ$^{+}$－Ｓｉ／ＳｉO_2基板、Ｂ．ｎ$^{+}$－Ｓｉ／ＳＡＮＤ基板。

【図７】

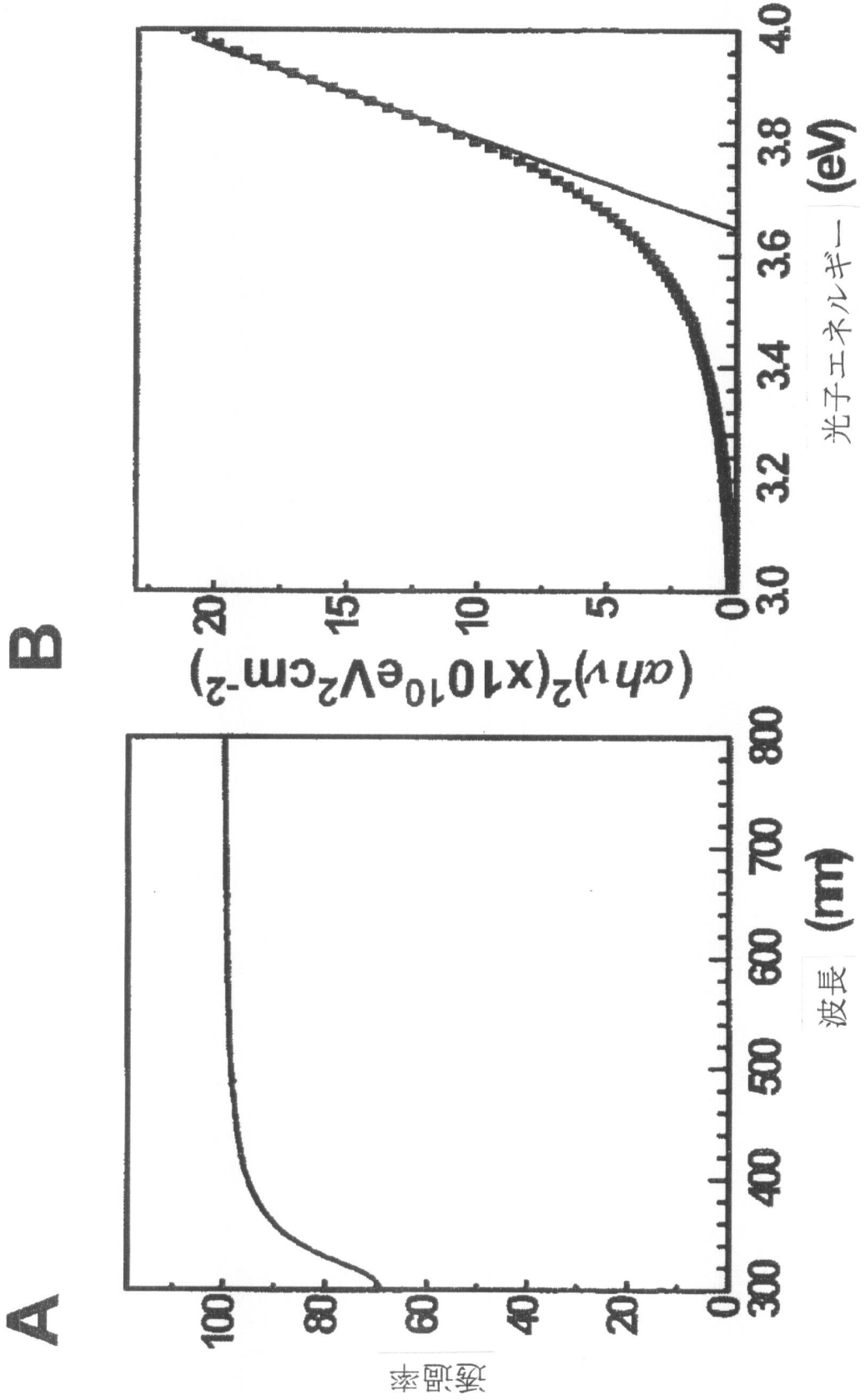


構造：p^+－Ｓｉ／SiO_2／ＺＩＯ／Ａｕ（Ａ及びＣ）及びn^+－Ｓｉ／ＳＡＮＤ／ＺＩＯ／Ａｕ（Ｂ及びＤ）をもつＴＦＴの電流－電圧出力（Ａ及びＢ）及び転移（Ｃ及びＤ）プロット。全てのＺＩＯ膜はＡｕの堆積前に４００℃で３０分間アニール処理。ＴＦＴチャネル長さ及び幅はそれぞれ１００μｍ及び５００μｍ。

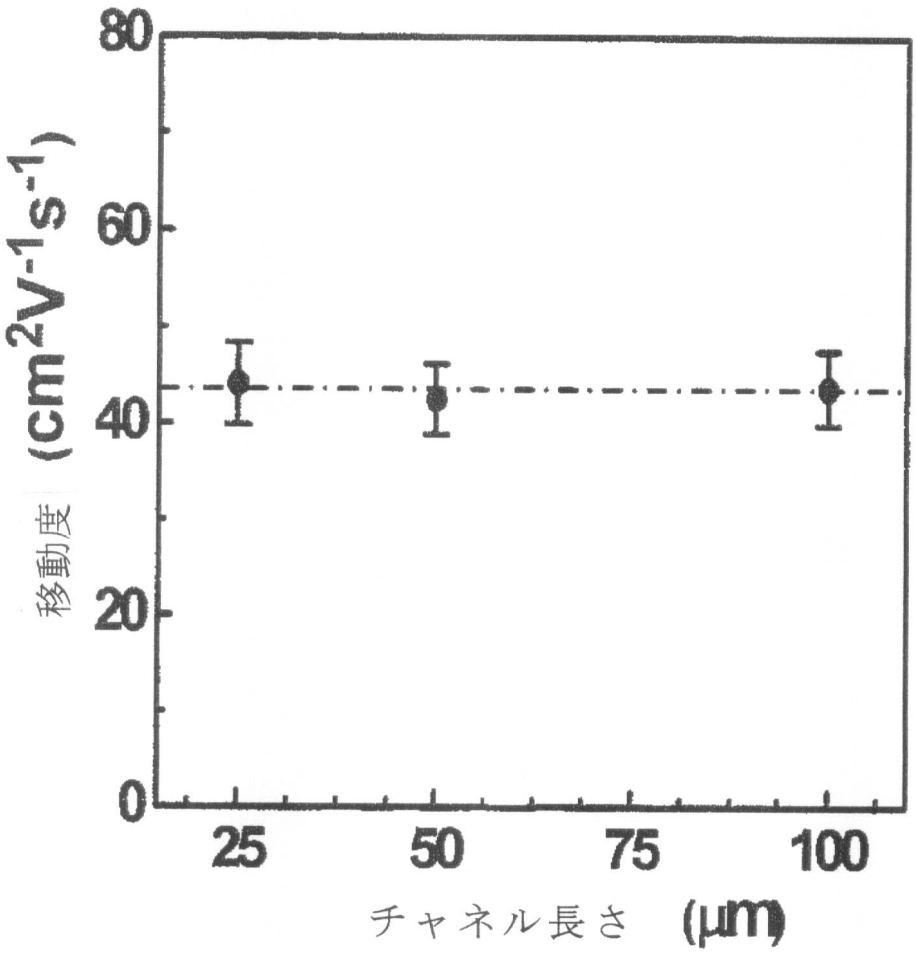
【図８Ａ】



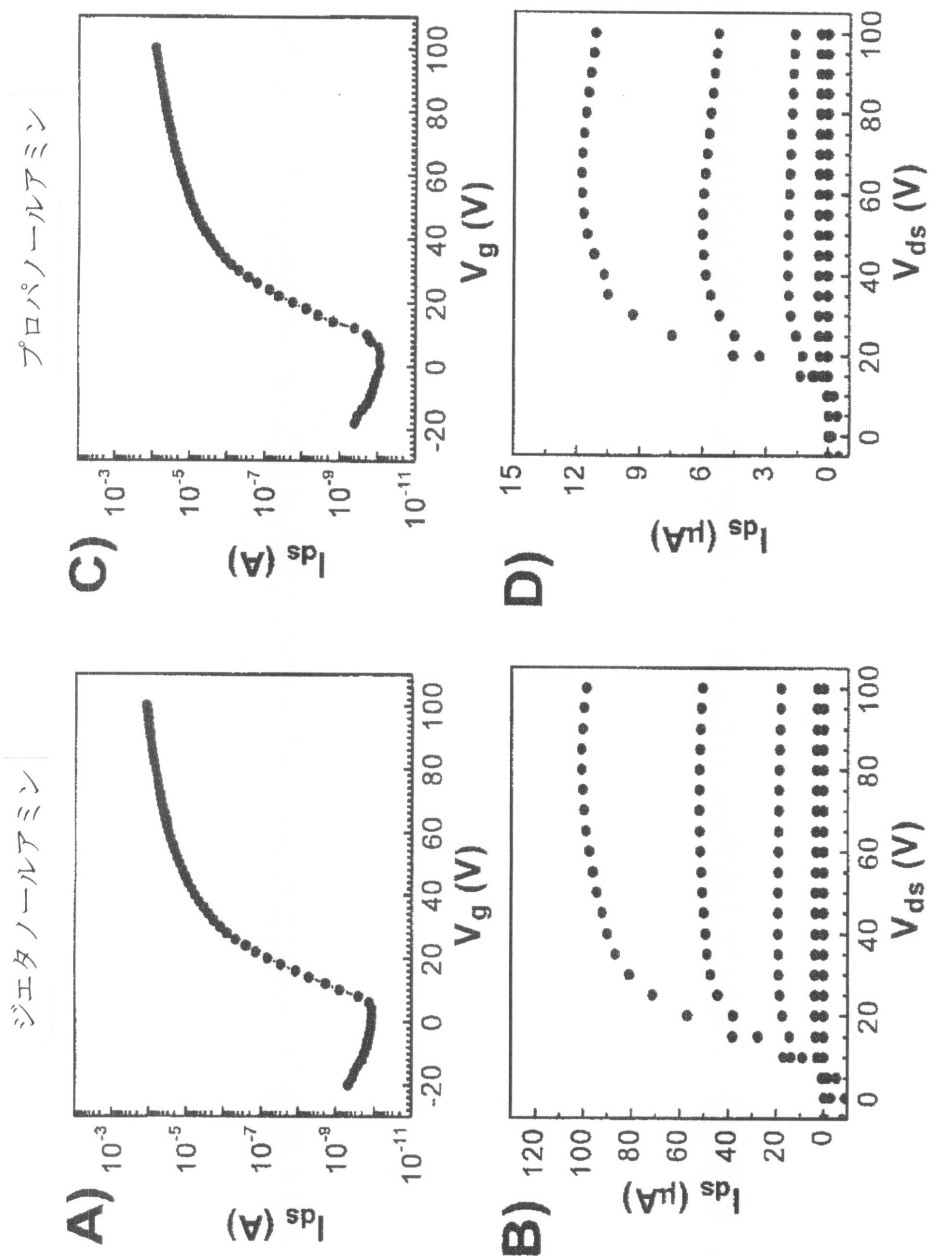
【図９】


A
透過率
100
80
60
40
20
0
300
400
500
600
700
800
波長 (nm)
B
$(\alpha h\nu)^2(\times 10^{10} eV^2 cm^{-2})$
20
15
10
5
0
3.0
3.2
3.4
3.6
3.8
4.0
光子エネルギー (eV)

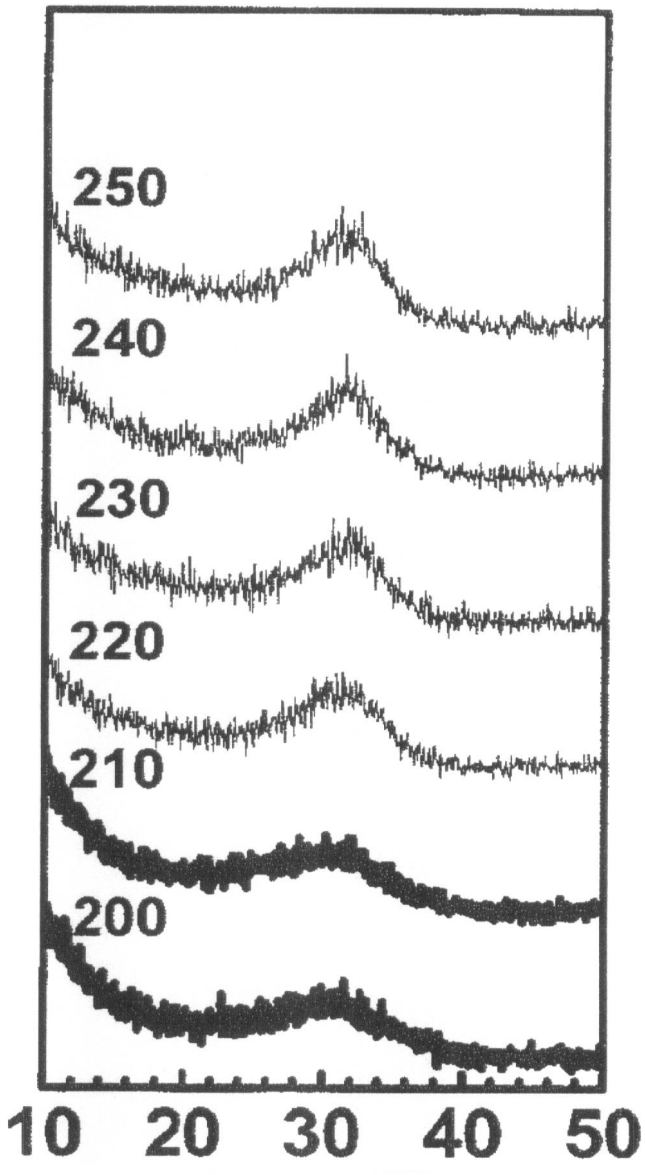
【図１１】



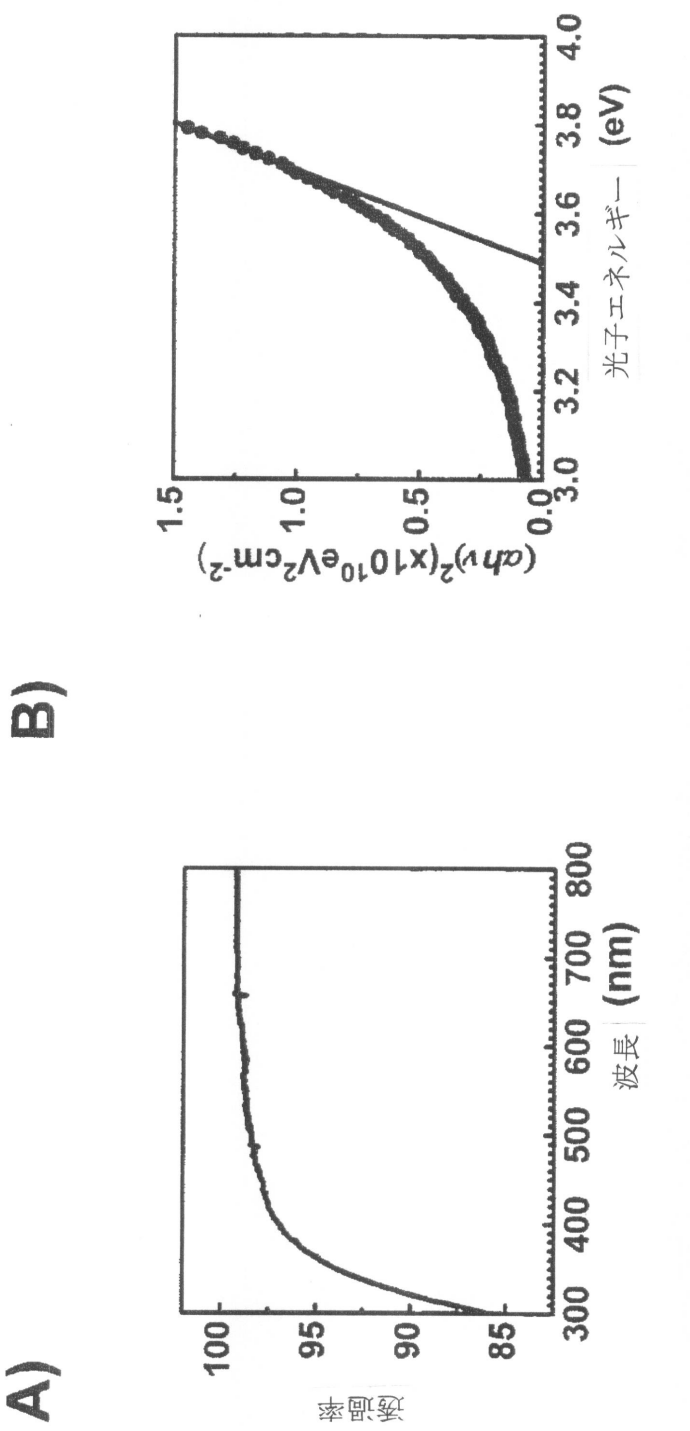
【図１２】



【図１５】



【図１６】


B)
$(\alpha h\nu)^2(x10^{10}eV^2cm^{-2})$
1.5
1.0
0.5
0.0
3.0
3.2
3.4
3.6
3.8
4.0
光子エネルギー (eV)
A)
透過率
100
95
90
85
300
400
500
600
700
800
波長 (nm)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
H01L 21/316 P
H01L 29/78 617T
H01L 29/78 617V

(72)発明者 バーン, ポール, ディ.
アメリカ合衆国 60201 イリノイ州, エバンストン, シェリダン ロード, 1125
(72)発明者 キム, サン, ヒュン
アメリカ合衆国 60201 イリノイ州, エバンストン, シカゴ アベニュー ナンバー902
エヌ, 1736

審査官 岩本 勉

(56)参考文献 特表2007-529119（JP, A）
国際公開第2006/138071（WO, A1）
特開2005-093974（JP, A）
米国特許出願公開第2008/0017854（US, A1）
国際公開第2009/031381（WO, A1）
特開平07-331450（JP, A）
特開2007-134496（JP, A）
特表2008-520086（JP, A）
国際公開第2006/051457（WO, A1）
特開2007-042689（JP, A）
特開2001-220292（JP, A）
特開2007-145984（JP, A）
特表2007-507087（JP, A）
特開平05-294623（JP, A）

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21/336
H01L 29/786