

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 9 日(09.01.2014)



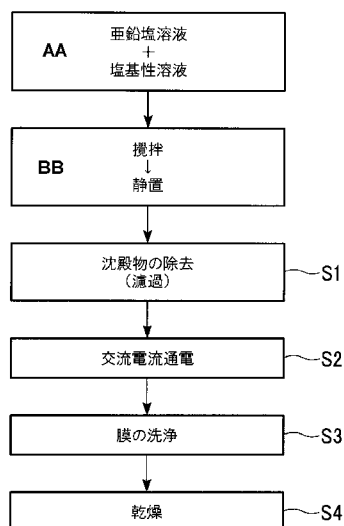
(10) 国際公開番号
WO 2014/007250 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 9/04 (2006.01) H01L 21/336 (2006.01)
C01G 9/02 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068136
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 2 日(02.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-151206 2012 年 7 月 5 日(05.07.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社ニコン(NIKON CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008331 東京都千代田区有楽町一丁目
1 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中積 誠(NAKAZUMI Makoto); 〒1008331
東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 株式
会社ニコン内 Tokyo (JP). 西 康孝(NISHI Yasu-
taka); 〒1008331 東京都千代田区有楽町一丁目 1
2 番 1 号 株式会社ニコン内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒
1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号
Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ZINC OXIDE THIN FILM, METHOD FOR MANUFACTURING THIN FILM TRANSISTOR, ZINC OXIDE THIN FILM, THIN FILM TRANSISTOR, AND TRANSPARENT OXIDE WIRING LINE

(54) 発明の名称: 酸化亜鉛薄膜の製造方法、薄膜トランジスタの製造方法、酸化亜鉛薄膜、薄膜トランジスタおよび透明酸化物配線



AA ZINC SALT SOLUTION + BASIC SOLUTION
BB STIR → LEAVE AT REST
S1 REMOVE SEDIMENT (FILTRATION)
S2 APPLY ALTERNATING CURRENT
S3 CLEAN FILM
S4 DRY

(57) Abstract: In this method for producing a zinc oxide thin film, a base, which has a conductive portion at least in a part, is immersed in a solution that contains zinc ions, hydroxide ions and zinc complex ions, and an alternating current is passed through the conductive portion, so that a zinc oxide thin film is formed in a region on the base, said region including the conductive portion.

(57) 要約: 酸化亜鉛薄膜の製造方法は、亜鉛イオン、水酸化物イオンおよび亜鉛錯イオンを含む溶液に、少なくとも一部に導電性部位を有する基材を浸漬し、前記導電性部位に交流電流を通电することにより、前記基材上の前記導電性部位を含む領域に酸化亜鉛薄膜を形成する。

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, 添付公開書類:
MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

酸化亜鉛薄膜の製造方法、薄膜トランジスタの製造方法、酸化亜鉛薄膜、
薄膜トランジスタおよび透明酸化物配線

技術分野

[0001] 本発明は、酸化亜鉛薄膜の製造方法、薄膜トランジスタの製造方法、酸化亜鉛薄膜、薄膜トランジスタおよび透明酸化物配線に関する。

本願は、2012年7月5日に出願された特願2012-151206号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 酸化亜鉛薄膜は、可視光透過性と電気伝導性を兼ね備えた材料であることから、フラットパネルディスプレイ（FPD）や薄膜太陽電池などの透明電極として用いられている。

酸化亜鉛薄膜は、一般的にスパッタリング法などの真空成膜法により成膜される。真空成膜法では、大規模な真空装置を必要とするため、製造コストが高くなる。

より簡便な酸化亜鉛薄膜の成膜方法としては、ゾルゲル法、無電解析出法、電解析出法などの湿式による成膜方法が知られている。これらの方法の中でも、電解析出法を用いた成膜方法としては、亜鉛イオンを含有する水溶液に、導電性基板を浸漬して、その導電性基板に電圧を印加することによって、カソード上に酸化亜鉛薄膜を成膜する方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平10-313127号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、ゾルゲル法では、成膜温度が高く、低温での酸化亜鉛薄膜の成膜が困難であるという問題があった。また、無電解析出法では、一様な膜厚、膜質の酸化亜鉛薄膜を成膜することが難しいという問題があった。一方、電解析出法では、結晶性の高い薄膜を再現性よく、電極上に選択的に成長させることができるものの、導電性を有しない絶縁層上には薄膜が析出しないという問題があった。

このため、薄膜トランジスタのソース・ドレイン間のような電極間の絶縁層上に、電極間を架橋するように酸化亜鉛薄膜を成膜することが難しく、得られた酸化亜鉛薄膜を薄膜トランジスタのチャネル層や配線に利用することが難しかった。

[0005] 本発明の態様は、非真空かつ低温、湿式の成膜方法である電解析出法でありながら、薄膜トランジスタのチャネル層や配線に利用可能な酸化亜鉛薄膜を製造することができる酸化亜鉛薄膜の製造方法、薄膜トランジスタの製造方法、酸化亜鉛薄膜、薄膜トランジスタおよび透明酸化物配線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

[0006] 本発明の第1の態様に従えば、亜鉛イオン、水酸化物イオンおよび亜鉛錯イオンを含む溶液に、少なくとも一部に導電性部位を有する基材を浸漬し、前記導電性部位に交流電流を通電することにより、前記基材上の前記導電性部位を含む領域に酸化亜鉛薄膜を形成する酸化亜鉛薄膜の製造方法が提供される。

[0007] 本発明の第2の態様に従えば、前記基材が、絶縁間隙を隔てて対向して配置された少なくとも一对の導電性部位を有し、前記交流電流を前記一对の導電性部位のうち一方の導電性部位に通電することにより、前記一对の導電性部位の間を架橋するように酸化亜鉛薄膜を形成する酸化亜鉛薄膜の製造方法が提供される。

[0008] 本発明の第3の態様に従えば、前記溶液のpHは8～12である酸化亜鉛

薄膜の製造方法が提供される。

[0009] 本発明の第4の態様に従えば、前記溶液の温度は150℃以下である酸化亜鉛薄膜の製造方法が提供される。

[0010] 本発明の第5の態様に従えば、前記交流電流の周波数は0.1～10Hzである酸化亜鉛薄膜の製造方法が提供される。

[0011] 本発明の第6の態様に従えば、本発明の第1～5の態様の酸化亜鉛薄膜の製造方法により、基板上に形成されたソース電極とドレイン電極の間を架橋するように酸化亜鉛薄膜を形成する薄膜トランジスタの製造方法が提供される。

[0012] 本発明の第7の態様に従えば、本発明の第1～5の態様の酸化亜鉛薄膜の製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜が提供される。

[0013] 本発明の第8の態様に従えば、本発明の第6の態様の薄膜トランジスタの製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜がチャネル層をなす薄膜トランジスタが提供される。

[0014] 本発明の第9の態様に従えば、本発明の第6の態様の薄膜トランジスタの製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜がゲート絶縁層をなす薄膜トランジスタが提供される。

[0015] 本発明の第10の態様に従えば、本発明の第1～5の態様の酸化亜鉛薄膜の製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜からなる透明酸化物配線が提供される。

発明の効果

[0016] 本発明の態様の酸化亜鉛薄膜の製造方法によれば、非真空かつ低温、湿式の成膜方法である電解析出法でありながら、薄膜トランジスタのチャネル層や配線に利用可能な酸化亜鉛薄膜を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]酸化亜鉛薄膜の製造方法を示すフローチャートである。

[図2A]酸化亜鉛薄膜の製造方法の一例を示す工程図である。

[図2B]酸化亜鉛薄膜の製造方法の一例を示す工程図である。

[図2C]酸化亜鉛薄膜の製造方法の一例を示す工程図である。

[図3]実施例1で作製した薄膜のSEM像である。

[図4]実施例1で作製した薄膜のEDXによる組成分析の測定結果を示す図である。

[図5]実施例1で作製した薄膜のTFT特性の測定結果を示すグラフである。

[図6]実施例4で作製した薄膜のSEM像である。

[図7]実施例4で作製した薄膜のEDXによる組成分析の測定結果を示す図である。

[図8]実施例4で作製した薄膜の各種特性の測定結果を示す図である。

[図9]実施例5で作製したPET基板上のTFT用配線構造である。

[図10]実施例5で作製したPET基板上TFTの電流・電圧特性の測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、図面を参照して、本実施形態に係る酸化亜鉛薄膜の製造方法、酸化亜鉛薄膜、薄膜トランジスタおよび透明酸化物配線について説明する。

なお、以下の全ての図面においては、図面を見やすくするため、各構成要素の寸法や比率などは適宜異ならせている。

また、本実施形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

[0019] 「酸化亜鉛薄膜の製造方法」

本実施形態の酸化亜鉛薄膜の製造方法は、亜鉛イオン、水酸化物イオンおよび亜鉛錯イオンを含む溶液に、少なくとも一部に導電性部位を有する基材を浸漬し、導電性部位に交流電流を通電することにより、基材上の導電性部位を含む領域に酸化亜鉛薄膜を形成する方法である。

[0020] 図1および2A～2Cは、本実施形態に係る酸化亜鉛薄膜の製造方法を示す説明図である。図1は、酸化亜鉛薄膜の製造方法を示すフローチャートである。図2A～2Cは、酸化亜鉛薄膜の製造方法の一例を示す工程図である。

[0021] まず、図1に示すように、亜鉛塩を溶解させた溶液（亜鉛塩溶液）と塩基性溶液とを混合し、室温にて攪拌した後、静置する。

[0022] 亜鉛塩溶液および塩基性溶液の溶媒としては、それぞれの溶質を溶解可能なものであれば特に限定されるものではない。亜鉛塩溶液および塩基性溶液の溶媒として、水を用いることができる。例えば、水を溶媒として調製された亜鉛塩溶液と、塩基性水溶液とを混合することができる。本実施形態においては、溶媒として水を用いる。

なお、水以外の溶媒としては、溶質を溶解可能なものであれば特に限定されず、アルコール等を用いることもできる。

[0023] 亜鉛塩溶液の溶質である亜鉛塩としては、溶媒（水）に溶解して亜鉛イオン（ Zn^{2+} ）を生じるものが用いられる。例えば、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸亜鉛、クエン酸亜鉛、硫酸亜鉛などが用いられる。

[0024] 塩基性溶液の溶質としては、溶媒（水）に溶解して水酸化物イオン（ OH^- ）を生じるものが用いられる。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アンモニアなどが用いられる。

[0025] 上記操作により、溶液中に溶解する亜鉛イオン（ Zn^{2+} ）は、水酸化物イオン（ OH^- ）と結合して水酸化亜鉛（ $Zn(OH)_2$ ）となり、コロイド状の白色沈殿を生じる。

さらに、溶液のpHを8以上とすることで、白色沈殿である水酸化亜鉛は、水酸化物イオンと結合してテトラヒドロキシ亜鉛（II）酸イオン（ $[Zn(OH)_4]^{2-}$ ）を生じ、溶液中に溶解する。

[0026] 次に、溶液に残存する水酸化亜鉛の白色沈殿を、遠心分離機を用いて分離し、上清を採取する（ステップS1）。

このようにして得られた溶液は、「テトラヒドロキシ亜鉛（II）酸イオンを含有する塩基性溶液」である。なお、「テトラヒドロキシ亜鉛（II）酸イオンを含有する塩基性溶液」は、テトラヒドロキシ亜鉛（II）酸イオン以外に、亜鉛イオンや水酸化物イオンを含む。

以下の説明において、「テトラヒドロキシ亜鉛（II）酸イオンを含有す

る塩基性溶液」を「溶液 S」と称することがある。

[0027] 溶液 S の pH は、8 ～ 12 とすることができ、好ましくは 9 ～ 10 である。

溶液 S の pH が 8 未満では、水酸化物イオンの濃度が低すぎて、溶液 S 中において、テトラヒドロキシ亜鉛（II）酸イオンが安定に形成されず、後述する溶液 S に対する交流電流の通電によって、酸化亜鉛からなる薄膜を形成することができなくなることがある。一方、溶液 S の pH が 12 を超えると、水酸化物イオンの濃度が高すぎて、生成した酸化亜鉛薄膜が溶出してしまふことがある。

[0028] 溶液 S の pH を上記の範囲内に調整するには、亜鉛塩溶液に対する塩基性溶液の添加量を調整する。もしくは、亜鉛塩溶液や硝酸や塩酸といった酸性溶液を添加して調整してもよい。

[0029] 次いで、図 2 A に示すように、容器 10 内の溶液 S に、所定の間隔を隔てて、一对の基材 20, 30 を浸漬し、交流電源 40 から、基材 20, 30 の表面にそれぞれ形成された導電性部位間に交流電流を通電することにより、基材表面の導電性部位を含む領域に酸化亜鉛薄膜を形成する（ステップ S 2）。

なお、基材 20, 30 とは、少なくとも表面の一部に導電性を有する部位が設けられた部材であって、全体が金属などの導電体から構成されていてもよい。また、ガラス基板や表面に絶縁層を形成した半導体基板等に、所定パターンの導電膜がメッキ等により形成されたものであってもよい。

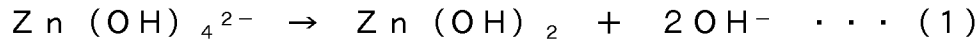
基材 20, 30 に設けられた導電性部位は、溶液中で交流電流を流すことにより、電流の流れる方向によって、アノードまたはカソードとして機能する。

図 2 A では、一对をなす同一形態の基材 20, 30 を溶液中に浸漬する場合を例示したが、基材の数はこれに限定されるものではなく、二対以上の基材を用いることもできる。また、一方の基材に代えて、金電極やプラチナ電極など、単に電解時の対極としてのみ機能する導電性部材からなる電極を用

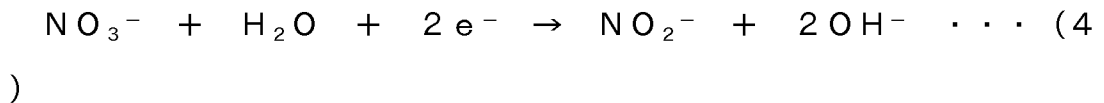
いてもよい。

また、マグネチックスターラーや攪拌翼を用いて、溶液Sを攪拌しながら、基材20、30の導電性部位間に交流電流を通電してもよい。

[0030] このとき、アノードでは、下記の化学反応式(1)～(3)で示される化学反応が生じると考えられる。



[0031] 一方、カソードでは、例えば、下記の化学反応式(4)～(6)で示される化学反応が生じると考えられる。



[0032] このように、溶液Sに浸漬した基材20、30間に交流電流を通電することにより、基材20と基材30において、表面の導電性部位でアノード反応(上記の化学反応式(1)～(3)で表される化学反応)とカソード反応(上記の化学反応式(4)～(6)で表される化学反応)がそれぞれ交互に生じて、導電性部位を含む領域に酸化亜鉛薄膜が形成される。

[0033] 本実施形態の酸化亜鉛薄膜の製造方法によれば、基材上の導電性部位が絶縁ギャップを隔てて対向して配置された一对の導電性部位である場合、その一对の導電性部位のうち片方の導電性部位にのみ交流電流を印加して交流電解すれば、他方の導電性部位との間を架橋するように酸化亜鉛薄膜が形成される。このとき、他方の導電性部位の電位を特別に制御する必要はなく、フローティング電位であっても構わない。

換言すれば、交流電流を印加した導電性部位と、これと絶縁ギャップを隔てて対向するフローティング電位の導電性部位との間を架橋するように、絶縁ギャップを埋めて酸化亜鉛薄膜が成長する。このような現象が生じるメカ

ニズムは明らかではないが、交流電流によってアノード反応とカソード反応が交互に生じることが何らかの原因になっているものと推測される。

本発明者等は、かかる現象を長期にわたる実験研究の結果見出した。この知見に基づいて、絶縁部分を含む領域にも電解析出によって酸化亜鉛薄膜を形成可能な、新たな半導体製造プロセスを提供する。

[0034] 本実施形態の交流電流を用いた酸化亜鉛薄膜の形成（以下、「交流電解」と言うことがある。）によれば、基板上に間隔を隔てて形成された一对の電極間を架橋するように、純度が高く、十分に大きな移動度を有する酸化亜鉛薄膜を形成することができる。

したがって、基板上に予めソース電極とドレイン電極を形成しておき、これらの少なくとも一方に交流電流を印加して交流電解を行えば、ソース電極とドレイン電極の間に酸化亜鉛半導体層を形成することができる。さらに、適当な手段によりゲート電極を配置することによって、薄膜トランジスタを製造することができる。

これに対して、公知の直流電解では、カソード側の電極直上にのみ酸化亜鉛薄膜が形成される。換言すれば、電極間に酸化亜鉛薄膜を成膜できないために薄膜トランジスタの構造が得られない。

[0035] 溶液Sの温度は、150℃以下とすることができ、好ましくは20～80℃である。

溶液Sの温度が150℃を超えると、テトラヒドロキシ亜鉛（II）酸イオンから粒子状の酸化亜鉛結晶が析出してしまい、溶液S内に混入することがある。また、酸化亜鉛粒子を析出する化学反応にともなって溶液SのpHが低下するため、溶液Sの管理が困難になることがある。

なお、溶液Sの温度を調節するには、例えば、溶液Sを収容した容器10をホットプレートなどのヒーター上に設置する方法や、溶液Sを収容した容器10をシリコンオイルヒーターに浸漬する方法などが用いられる。

[0036] 溶液Sに浸漬した基材20、30間に通電する電流（電解電流）の成膜面における電流密度は、0.1～3mA/cm²とすることができ、好ましくは

0.5～1.5 mA/cm²である。ここで、交流電流の電流密度はピーク値である。

酸化亜鉛を析出させようとする導電性部位（電極）の表面における電流密度が0.1 mA/cm²未満では、所望の電気化学反応が起こらず、酸化亜鉛薄膜を形成することができないことがある。

一方、電流密度が3 mA/cm²を超えると、亜鉛析出が優勢となり、酸化亜鉛薄膜の析出が起こり難くなる。これは、電流密度が大きい場合はカソードでの反応が進み過ぎてしまい、 $Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn$ という一般的な亜鉛メッキで見られる亜鉛薄膜の析出が優勢となり、酸化亜鉛薄膜の析出を抑制するためと考えられる。

なお、電流密度を上記の範囲内に調整するには、電極間に印加する電圧と、電極間の距離とを調整すればよい。

[0037] 電極間に通電する交流電流の周波数は0.1～10 Hzとすることができ、好ましくは0.3～3 Hzである。

電極間に通電する交流電流の周波数が0.1 Hz未満では、アノードとカソードの切り替えが遅すぎることから、カソードで起こる亜鉛析出が優勢となってしまう、酸化反応が追い付かなくなり、酸化亜鉛薄膜を形成することができないことがある。一方、電極間に通電する交流電流の周波数が10 Hzを超えると、アノードとカソードの切り替えが早すぎるために、反応が起こるまでの十分な時間が得られず、所望の化学反応が起こらなくなり、酸化亜鉛薄膜を形成することができないことがある。

[0038] 本実施形態では、基材20、30のいずれか一方または両方が、図2Bに示すように、基板51と、基板51の一面51aに設けられた絶縁膜52と、絶縁膜52の一面52aに設けられたソース電極60およびドレイン電極70とから構成される基材50であってもよい。ソース電極60とドレイン電極70は、所定の間隔dを隔てて設けられ、互いに電氣的に絶縁されている。

ここで、ソース電極およびドレイン電極とは、両電極間にチャネル層とな

る半導体層を形成し、さらに、ゲート電極を適切に配置することにより、薄膜トランジスタのソース電極およびドレイン電極として機能しうるように構成されている電極を指す。

また、基材50は、ドレイン電極70と基板51とを、基材50の厚さ方向から挟み込むようにして、導電性クリップ80により固定（保持）されている。導電性クリップ80は、ステンレスなどの耐腐食性に優れる金属から構成されている。

[0039] 図2Cは、図2Bに示す基材50を、ソース電極60及びドレイン電極70が形成された表面側から見た図である。本実施形態では、ソース電極60及びドレイン電極70のそれぞれは、表面側から見て凸状の平面形状を有する。換言すれば、ソース電極60は、矩形状の凸部60aを有する。ドレイン電極70は、矩形状の凸部70aを有する。ソース電極60とドレイン電極70は、ソース電極60の凸部60aとドレイン電極70の凸部70aが互いに対向するように配置される。

この電極配置の薄膜トランジスタ構造では、ソース電極幅は、ソース電極60の凸部60aの幅Wで規定される。同様に、ドレイン電極幅は、ドレイン電極70の凸部70aの幅Wで規定される。換言すれば、図2Cに示す構造の薄膜トランジスタでは、ソース電極の電極幅及びドレイン電極の電極幅はWである。

図2Cに示すように、基材50の位置は、ドレイン電極70の凸部70aの端が液面Saからの深さDに位置するように調整されている。本実施形態では、ドレイン電極70の凸部70aの一部が、溶液Sに浸漬される。

[0040] 基板51と絶縁膜52の厚さは特に限定されるものではなく、要求される仕様などに応じて適宜調整される。

基板51としては、特に限定されるものではなく、例えば、ガラス基板、樹脂フィルム、シリコン基板などを用いることができる。

絶縁膜52としては、特に限定されるものではなく、二酸化ケイ素（SiO₂）や酸化アルミニウム（Al₂O₃）からなる膜などを用いることができる。

。基板 5 1 が絶縁体からなる場合は、基板 5 1 上に絶縁膜 5 2 を設けずに、ソース電極 6 0 および／またはドレイン電極 7 0 を基板 5 1 上に直接形成してもよい。

[0041] ソース電極 6 0 は、絶縁膜 5 2 上に順に積層されたクロム (C r) からなる第一の層 6 1 と、金 (A u) からなる第二の層 6 2 とから構成されてもよい。第一の層 6 1 と第二の層 6 2 の厚さは特に限定されるものではなく、要求される仕様などに応じて適宜調整される。

ドレイン電極 7 0 は、絶縁膜 5 2 上に順に積層されたクロム (C r) からなる第一の層 7 1 と、金 (A u) からなる第二の層 7 2 とから構成されてもよい。第一の層 7 1 と第二の層 7 2 の厚さは特に限定されるものではなく、要求される仕様などに応じて適宜調整される。

[0042] ソース電極 6 0 とドレイン電極 7 0 の間隔 d は、特に限定されるものではなく、要求される仕様などに応じて適宜調整されるが、例えば、 $1\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ とされる。なお、ソース電極 6 0 とドレイン電極 7 0 の間隙 6 3 には、絶縁膜 5 2 が露出しており、間隙 6 3 は非導電部位 (絶縁ギャップ) となっている。

[0043] このような基材 2 0, 3 0 を用いる場合、溶液 S の液面 S a が、ソース電極 6 0 とドレイン電極 7 0 の間隙 6 3 よりも上に位置するようにする。

ここで、溶液 S に浸漬した基材 5 0 のドレイン電極 7 0 に交流電流を通電すると、ドレイン電極 7 0 の溶液 S に接している部分を含む領域に酸化亜鉛薄膜 (皮膜) が形成される。より詳細には、ドレイン電極 7 0 の他、ソース電極 6 0 とドレイン電極 7 0 の間隙 6 3 に開口する絶縁膜 5 2 上にも酸化亜鉛薄膜が形成され、ソース電極 6 0 およびドレイン電極 7 0 を架橋するように酸化亜鉛薄膜が成長する。また、交流電源に接続されていないソース電極 6 0 上にも酸化亜鉛薄膜が形成される。

上記の実施形態では、ソース電極 6 0 を溶液 S 中に完全に浸漬し、ドレイン電極 7 0 の一部を溶液 S に接触させて電解析出を行っているが、ソース電極 6 0 とドレイン電極 7 0 を入れ替えた配置としてもよい。また、ソース電

極 60 およびドレイン電極 70 の双方を溶液 S 中に完全に浸漬させてもよい。

[0044] 次いで、所定の温度に調整された純水により、得られた酸化亜鉛薄膜を洗浄し、酸化亜鉛薄膜に含まれる不純物を除去する（ステップ S3）。

純水の温度は、特に限定されるものではなく、例えば、70℃程度とする。

[0045] 次いで、酸化亜鉛薄膜を完全に乾燥させることにより、酸化亜鉛薄膜が得られる（ステップ S4）。

なお、本実施形態の酸化亜鉛薄膜の製造方法によれば、電解析出法によって、ソース電極 60 とドレイン電極 70 の間のみならず、ソース電極 60 上やドレイン電極 70 上にも酸化亜鉛薄膜が形成される。

なお、ソース電極 60 上とは、ソース電極 60 の絶縁膜 52 と接している面とは反対側の面やソース電極 60 の側面のことである。ドレイン電極 70 上とは、ドレイン電極 70 の絶縁膜 52 と接している面とは反対側の面やドレイン電極 70 の側面のことである。

[0046] 本実施形態の酸化亜鉛薄膜の製造方法によれば、非真空かつ低温の湿式の成膜方法により、純度が高く、十分に大きな移動度を有する酸化亜鉛薄膜を製造することができる。

また、本実施形態の酸化亜鉛薄膜の製造方法によれば、電解析出法によって、ソース電極とドレイン電極の間を架橋するように酸化亜鉛薄膜を形成することができる。すなわち、本実施形態の酸化亜鉛薄膜の製造方法によれば、簡便かつ選択的に金属電極間に、酸化亜鉛薄膜を形成することができる。

また、本実施形態の酸化亜鉛薄膜の製造方法によれば、電解析出法によって、ソース電極とドレイン電極の間のみならず、非導電性のゲート絶縁膜上にも酸化亜鉛薄膜を形成することができる。このようにして、ソース電極とドレイン電極の間を架橋するように形成された酸化亜鉛薄膜は、薄膜トランジスタ（TFET）のチャンネル層として機能する。

[0047] 「酸化亜鉛薄膜」

本実施形態の酸化亜鉛薄膜は、上述の本実施形態の酸化亜鉛薄膜の製造方法によって製造される。

本実施形態の酸化亜鉛薄膜は、純度が高く、十分に大きな移動度を有している。また、本実施形態の酸化亜鉛薄膜は、ソース電極とドレイン電極の間を架橋するように形成された場合、薄膜トランジスタ（TFT）のチャンネル層として機能することができる。

[0048] 「薄膜トランジスタ」

本実施形態の薄膜トランジスタは、石英ガラス等の各種ガラスや樹脂フィルムなどからなる基板やシリコン基板に、チャンネル層、ゲート絶縁層、保護絶縁層、電極層などが形成されたものであり、チャンネル層またはゲート絶縁層が、上述の本実施形態の酸化亜鉛薄膜の製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜からなるものである。

本実施形態の薄膜トランジスタの種類は、特に限定されるものではなく、スタガード型、インバーテッド・スタガード型、コープレーナー型、インバーテッド・コープレーナー型のいずれであってもよい。

特に、上述の本実施形態の酸化亜鉛薄膜の製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜からなるチャンネル層を有する薄膜トランジスタは、十分に大きな移動度を有するものとなる。

[0049] 「透明酸化物配線」

本実施形態の透明酸化物配線は、上述の本実施形態の酸化亜鉛薄膜の製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜からなる。

本実施形態の透明酸化物配線は、上述の本実施形態の酸化亜鉛薄膜の製造方法によって、石英ガラス等の各種ガラスや樹脂フィルムなどからなる絶縁性の基板上に形成される。ここで、絶縁性の基板としては、金属製等の導電性基板上に絶縁層を形成したものも含まれる。

なお、透明酸化物配線の形状は、特に限定されるものではなく、電極の形状や間隔を調整したり、必要に応じてマスキングを施すことにより、任意の形状に形成することができる。

上述の本実施形態の酸化亜鉛薄膜の製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜からなる透明酸化物配線は、純度が高く、不純物の含有量が少ないので、抵抗が低く、導電性に優れている。

実施例

[0050] 以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0051] 実施例および比較例における物性測定方法は次の通りである。

[0052] (表面形状)

走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、得られた酸化亜鉛薄膜の表面形状を観察した。

(膜組成)

エネルギー分散型X線分析法 (Energy Dispersive X-ray Spectrometry: EDX) を用いて求めた。

(TFET特性)

ゲート電圧を変化させ、2電極間 (ソースドレイン) において、2電極間に形成した酸化亜鉛薄膜の電流-電圧測定を行った。 $\pm 200\text{ V}$ の電圧発生機能を有するDIGITAL ELECTROMETER (ADCMT8252) を、デバイスのソース電極およびドレイン電極に接続し、ソース電極-ドレイン電極間電流 (I_{SD}) を計測した。

同時に、VOLTAGE CURRENT SOURCE (ADVANTESTR6161) をゲート電極とソース電極部分に接続することによって、ソース電極-ドレイン電極間に所望のゲート電圧を印加した。

各測定装置は、GPIB接続を介してパソコンへ接続し、LabVIEWで作成したプログラムによって各種パラメータの設定、データの取り込みを行った。

なお、以下の実施例および比較例においては、 $n\text{-Si}$ 基板自体をゲート電極として使用してTFET特性を測定した。

[0053] 「実施例1」

0.01 mol の硝酸亜鉛 6 水和物に対して、13 mol/L のアンモニア水 10 mL を加えて、硝酸亜鉛 6 水和物とアンモニアの混合水溶液を調製した。この際、温度は 20℃ で pH は 11 程度を示した。

また、薄膜成膜用の電極を用意した。

基板としては、熱処理により、一面に、厚さ 150 nm の二酸化ケイ素 (SiO_2) からなる絶縁膜が形成された n-Si ウェハを用いた。

この絶縁膜上に、スパッタリング法により、厚さ 5 nm のクロムからなる層と厚さ 100 nm の金からなる層が積層された矩形のソース電極とドレイン電極を、矩形の一辺が対向するように間隔を隔てて形成し、薄膜成膜用の基材を作製した。なお、ソース電極とドレイン電極の間隔は 50 μm とし、ソース電極とドレイン電極は完全に対称な形状とした。

次いで、20℃において、容器内に収容した混合水溶液に、所定の間隔を隔てて、上記の基材を一对浸漬した。このとき、混合水溶液の液面が、ソース電極とドレイン電極の間隙よりも上になるように、図 2 B に示すようにドレイン電極側を上にして、混合水溶液に、一对の基材を浸漬した。ドレイン電極と混合水溶液との接触面積が 1 cm^2 となるように、基材の高さを調整した。

この状態で、一对の基材のドレイン電極間に正弦波の交流電圧（ピーク値）を $\pm 5 \text{ V}$ 印加した。このとき、ドレイン電極が混合水溶液と接する面における電流密度が 1 mA/cm^2 となるように、ドレイン電極間の間隔（距離）を調整した。このとき、ドレイン電極間の間隔（距離）は約 1 cm であった。また、一对の基材のドレイン電極間に通電する交流電流の周波数を 1 Hz とした。

基材のドレイン電極間に交流電圧を印加している時間を成膜時間とすると、成膜時間が 60 分で、厚さ 50 nm の薄膜を形成することができた。この薄膜は、ソース電極とドレイン電極の間、および、ソース電極上とドレイン電極上に形成されていた。

次いで、70℃程度の純水により、得られた薄膜を洗浄し、薄膜に含まれ

る不純物を除去した。

次いで、薄膜を完全に乾燥させた。

[0054] 得られた薄膜を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。図3は、作製した薄膜の2000倍のSEM像である。図3に示すように、得られた薄膜は一様であることが分かった。

[0055] また、ソース電極とドレイン電極の間に形成された薄膜上の点について、EDXによりポイント組成解析を行ったところ、図4に示すように、基板材料であるシリコン（Si）以外の元素として、酸素（O）と亜鉛（Zn）のみが検出された。また、X線回折（XRD）によりZnOの回折ピークが検出され、酸化亜鉛薄膜が形成されていることが分かった。したがって、一対の金属電極を挟んで絶縁体（SiO₂膜）の上に、電解析出により酸化亜鉛薄膜を形成することができた。

[0056] また、図5に、ソース電極とドレイン電極の間に形成された酸化亜鉛薄膜についてのTF特性の測定結果を示す。

図5の結果から、ゲート電圧が40Vの場合、ドレイン電流が3 μ Aであるのに対して、ゲート電圧が0Vの場合、10000分の1程度のドレイン電流が得られていることが分かり、見積もられる移動度は0.13cm²/V $\cdot$ s、on/off比は10⁴であった。すなわち、酸化亜鉛薄膜は、薄膜トランジスタのチャネル層として機能していることが分かった。

また、この移動度は、室温の湿式プロセスで作製されたものとしては非常に高い値である。

なお、on/off比とは、ゲート電圧を変調した時のドレイン電流の最大値と最小値の比のことである。

[0057] 「実施例2」

ドレイン電極間に通電する交流電流の周波数を2.5Hzとした以外は実施例1と同様にして、ソース電極とドレイン電極の間に、厚さ50nmの薄膜を形成した。

得られた薄膜について、TF特性を測定した。結果を表1に示す。

表 1 の結果から、 on/off 比が 10^2 程度の動作を確認できた。

[0058] 「実施例 3」

ドレイン電極間に通電する交流電流の周波数を 0.5 Hz とした以外は実施例 1 と同様にして、ソース電極とドレイン電極の間に、厚さ 50 nm の薄膜を形成した。

得られた薄膜について、TF T 特性を測定した。結果を表 1 に示す。

表 1 の結果から、 on/off 比が 10^2 程度の動作を確認できた。

[0059] 「比較例 1」

ドレイン電極間に直流電圧を 5 V 印加した以外は実施例 1 と同様にして、電極間に薄膜の形成を試みた。

しかしながら、ソース電極とドレイン電極の間には薄膜は形成されなかった。

[0060] 「比較例 2」

ドレイン電極間に通電する交流電流の周波数を 5 Hz とした以外は実施例 1 と同様にして、ソース電極とドレイン電極の間に、厚さ 50 nm の薄膜を形成した。

得られた薄膜について、TF T 特性を測定した。結果を表 1 に示す。

表 1 の結果から、TF T としての動作を確認できなかった。

[0061] 「比較例 3」

ドレイン電極間に通電する交流電流の電流密度を 5 mA/cm^2 とし、交流電流の周波数を 1 Hz とした以外は実施例 1 と同様にして、ソース電極とドレイン電極の間に、厚さ 50 nm の薄膜を形成した。

得られた薄膜について、TF T 特性を測定した。結果を表 1 に示す。

表 1 の結果から、TF T としての動作を確認できなかった。電極上に観測すると亜鉛の析出に由来する銀色の薄膜が形成されており、亜鉛の析出に対して酸化が追い付かなかったものと思われる。

[0062]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
成膜 条件	周波数 [Hz]	1	2.5	0.5	—	5	1
	電圧 [V]	±5	±5	±5	5	±5	±5
評価	膜厚 [nm]	50	50	50	0	50	50
	on/off比	10 ⁴	10 ²	10 ²	—	—	—

[0063] 「実施例 4」

実施例 1 では、混合水溶液の pH は 11 であったが、本実施例では、混合水溶液の pH を変化させて電解析出を行った。混合水溶液の pH 以外の条件は、実施例 1 と同じとした。本実施例では、 10 mol/L の濃度のアンモニア水の滴下量を調整することで、混合水溶液の pH を、8.8、9.0、9.3、9.5 に調整した。また、本実施例ではソース電極とドレイン電極の間隔を $35\text{ }\mu\text{m}$ とした。

[0064] 図 6 は、それぞれの pH について、ソース電極とドレイン電極との間に形成された薄膜の SEM 像である。SEM 像の両端に見える三角形の領域はそれぞれソース電極とドレイン電極の一部である。図 6 (a)、6 (b) に示すように、pH 8.8 及び pH 9.0 では微粒子の析出が確認された。一方、図 6 (c)、6 (d) に示すように、pH 9.3、pH 9.5 では、薄膜の成長が確認された。つまり、pH の増加に伴い、薄膜の形成モードが微粒子析出から薄膜成長へと移行していることがわかった。

[0065] pH が 9.5 の場合に、ソース電極とドレイン電極との間に形成された薄膜上の一点について、EDX によりポイント組成解析を行った。その結果、図 7 に示すように、基板材料であるシリコン (Si) 以外の元素として、酸素 (O) と亜鉛 (Zn) のみが検出された。また、XRD により、酸化亜鉛 (ZnO) の回折ピークが検出された。EDX 及び XRD の結果から、酸化亜鉛の薄膜が形成されていることが分かった。

[0066] 図 8 に、上記 4 種類の pH に関して、得られた酸化亜鉛の状態、膜厚、及び電気特性を示す。pH が 9.5 の場合に、最も高い移動度と最も大きい on/off 比が得られた。

[0067] 「実施例 5」

上記の実施例及び比較例では、基板として Si ウェハを用いた。実施例 5 では、基板として PET (Polyethylene Terephthalate) 基板 ((株) 東洋紡製) を用い、PET 基板上への薄膜トランジスタの作製を行った。

図9は、PET基板上のTFT用配線構造であって、酸化亜鉛を析出させる前の素子構造を示す。図9の素子構造は以下の手順で作製した。

[0068] まず、PET基板150上に、膜厚50nmのNiP/Auからなるゲート電極180を無電解めっきで作製した。

次に、膜厚1 μ mのPolyvinyl Phenol (PVP) とエポキシ樹脂からなるゲート絶縁膜190を形成した。PVPとエポキシ樹脂には市販のものを用い、これらに光重合開始剤と溶媒を加えてゲート絶縁膜190を形成するための塗布液を得た。

[0069] この塗布液を用いたスピコート(1000rpm、30秒)により、スピコート膜を成膜し、105°C30分間のプリベークを行った。その後、UV(Ultraviolet)露光を30秒間行い、続いて120°C30分間のアニールを行って、PVPからなるゲート絶縁膜190を形成した。

[0070] 次に、それぞれが膜厚50nmのNiP/Auからなるソース電極160及びドレイン電極170を無電解めっきで作製した。

以上の処理を行うことで、図9に示す素子構造を得た。

[0071] 上記の素子構造に対し、TFTのチャネル層を形成するために、酸化亜鉛薄膜の電解析出を行った。混合水溶液のpHは、実施例4で最も高い性能のTFTが得られた9.5に設定した。混合水溶液のpH以外の条件は、実施例1と同じとした。

図10は、得られたPET基板上TFTの電流・電圧特性である。実施例4のn-Siウェハ上の場合と同様に、トランジスタとしての動作特性が得られた。このTFT素子の移動度は0.3cm²/V·s、on/off比は10³であった。

符号の説明

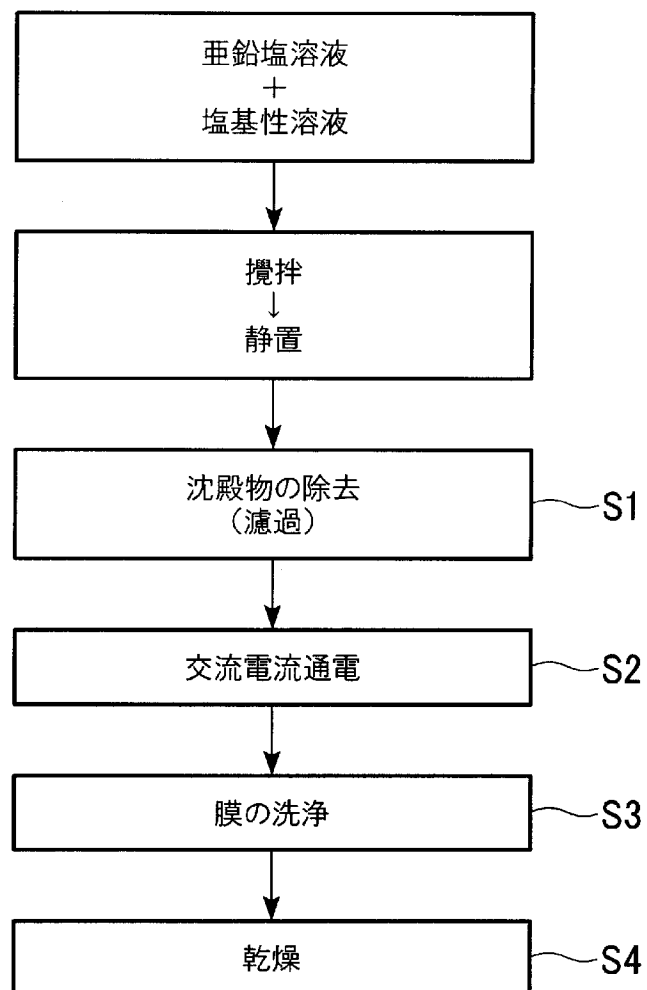
[0072] 20、30・・・基材、40・・・交流電源、50・・・基材、51・・・基板、60・・・ソース電極、70・・・ドレイン電極、80・・・導電性クリップ。

請求の範囲

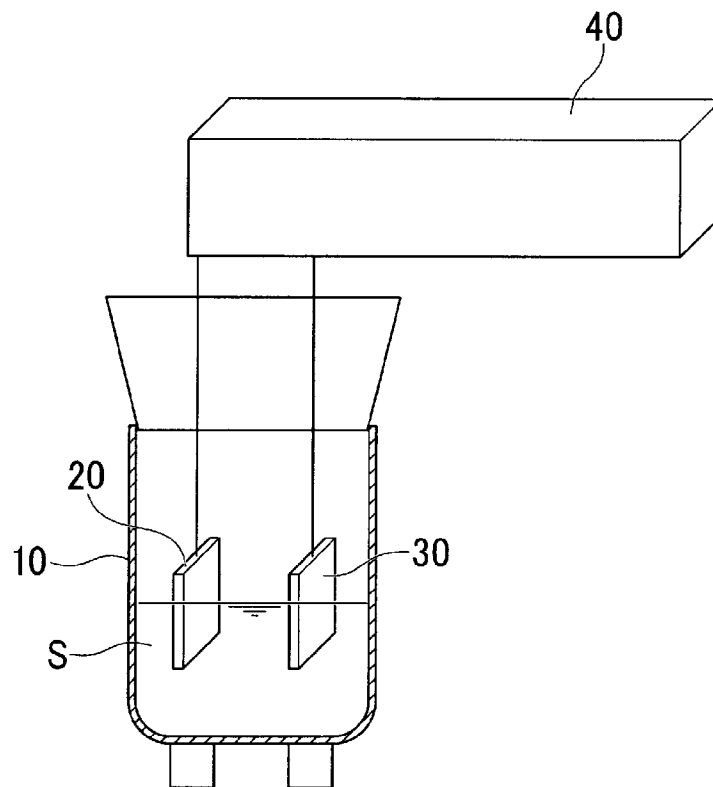
- [請求項1] 亜鉛イオン、水酸化物イオンおよび亜鉛錯イオンを含む溶液に、少なくとも一部に導電性部位を有する基材を浸漬し、前記導電性部位に交流電流を通電することにより、前記基材上の前記導電性部位を含む領域に酸化亜鉛薄膜を形成することを特徴とする酸化亜鉛薄膜の製造方法。
- [請求項2] 前記基材が、絶縁間隙を隔てて対向して配置された少なくとも一对の導電性部位を有し、前記交流電流を前記一对の導電性部位のうち一方の導電性部位に通電することにより、前記一对の導電性部位の間を架橋するように酸化亜鉛薄膜を形成することを特徴とする請求項1に記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。
- [請求項3] 前記溶液のpHは8～12である、請求項1または2に記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。
- [請求項4] 前記溶液の温度は150℃以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。
- [請求項5] 前記交流電流の周波数は0.1～10Hzである、請求項1～4のいずれか1項に記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法により、基板上に形成されたソース電極とドレイン電極の間を架橋するように酸化亜鉛薄膜を形成することを特徴とする薄膜トランジスタの製造方法。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれか1項に記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法によって製造されたことを特徴とする酸化亜鉛薄膜。
- [請求項8] 請求項6に記載の薄膜トランジスタの製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜がチャネル層をなすことを特徴する薄膜トランジスタ。
- [請求項9] 請求項6に記載の薄膜トランジスタの製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜がゲート絶縁層をなすことを特徴する薄膜トランジスタ。
- 。

[請求項10] 請求項1～5のいずれか1項に記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜からなることを特徴する透明酸化物配線。

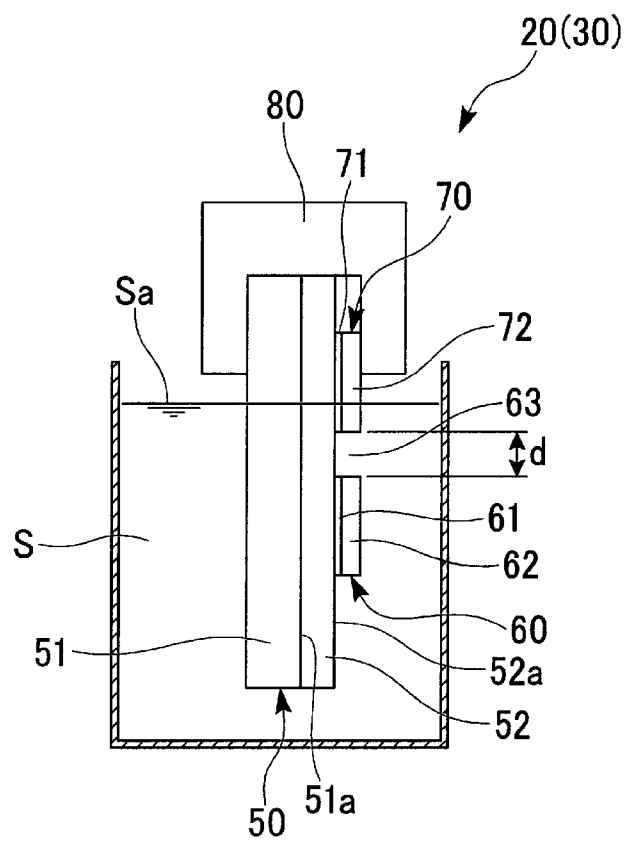
[図1]



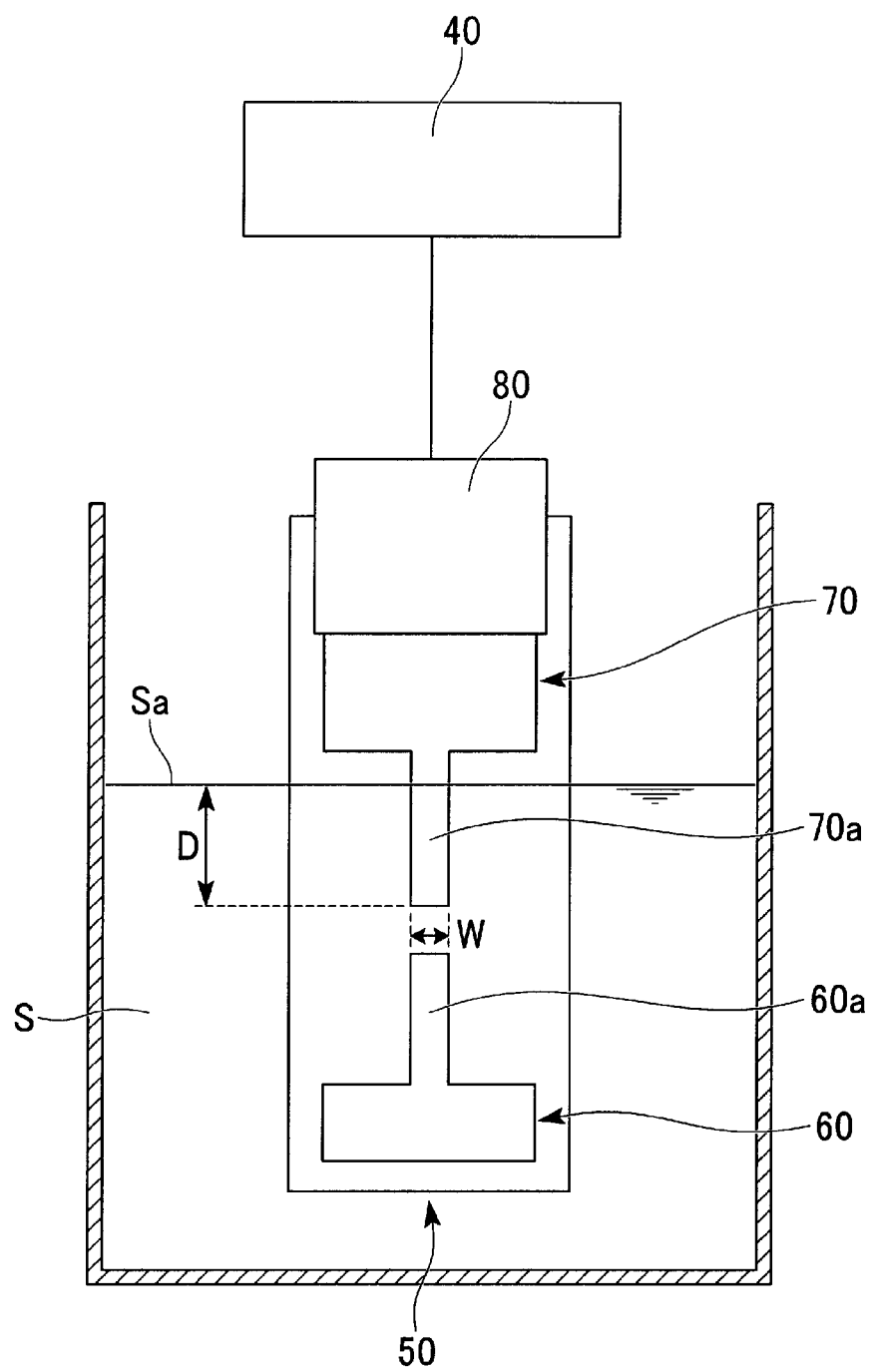
[図2A]



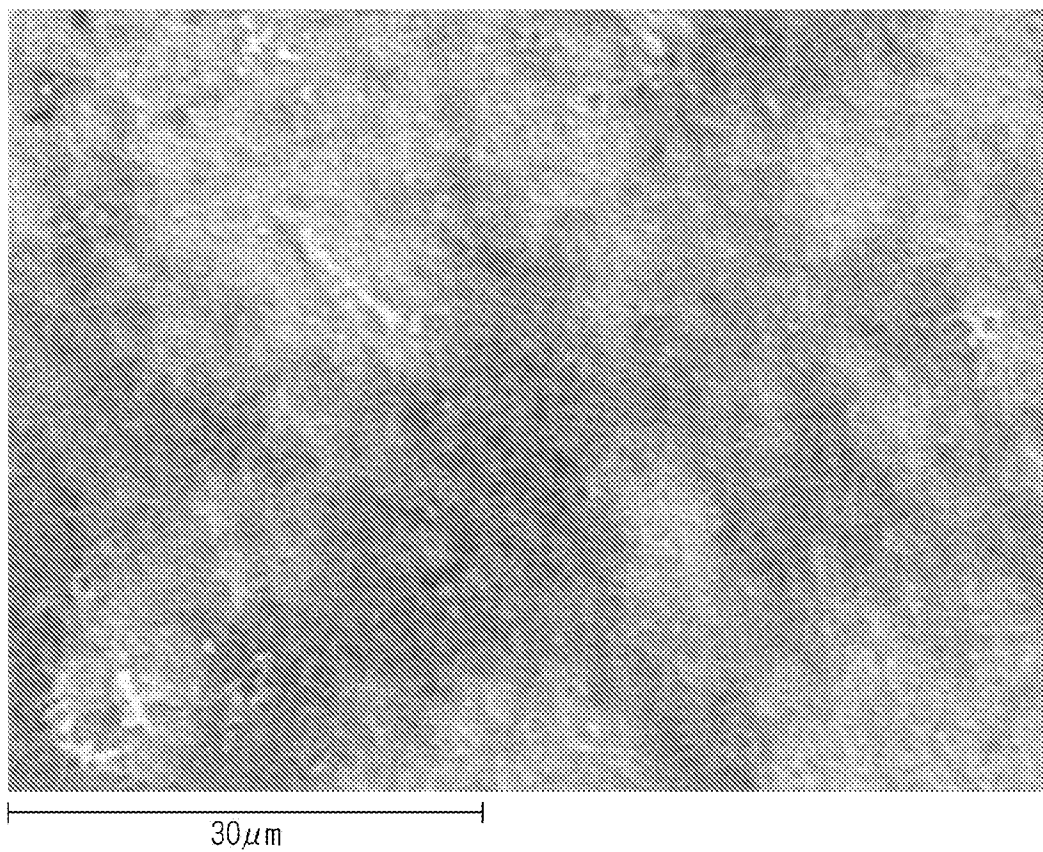
[図2B]



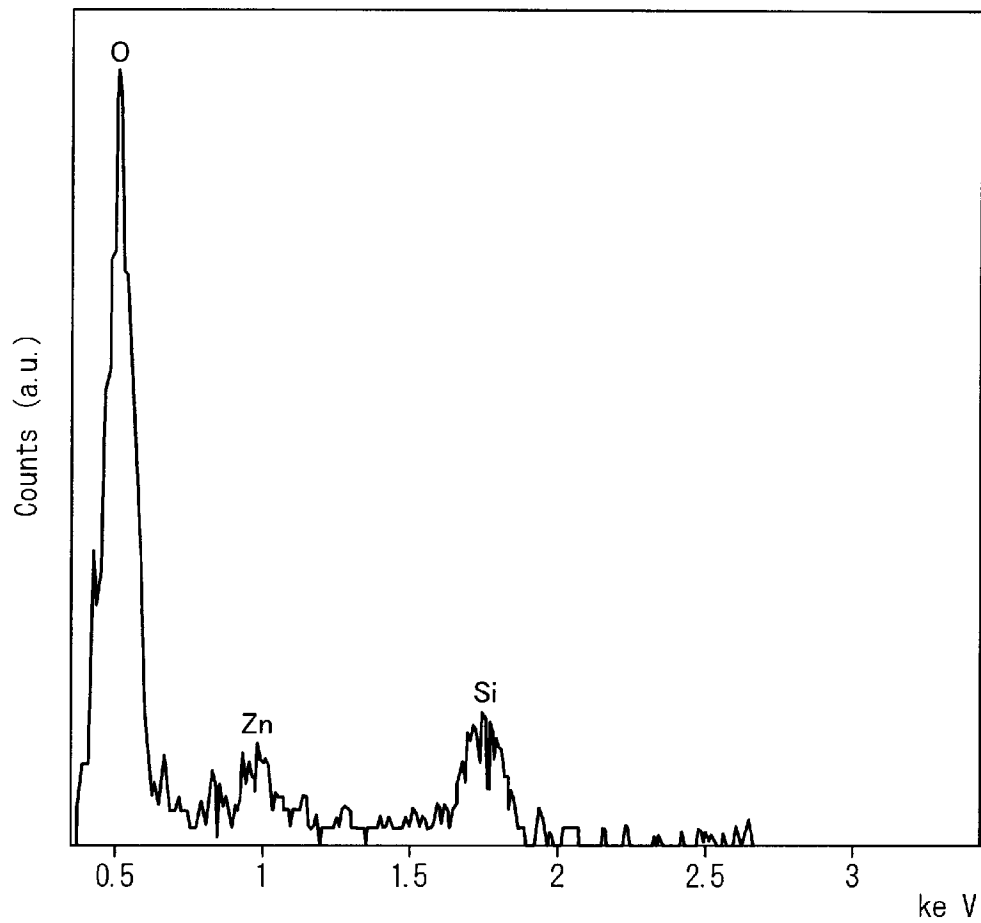
[図2C]



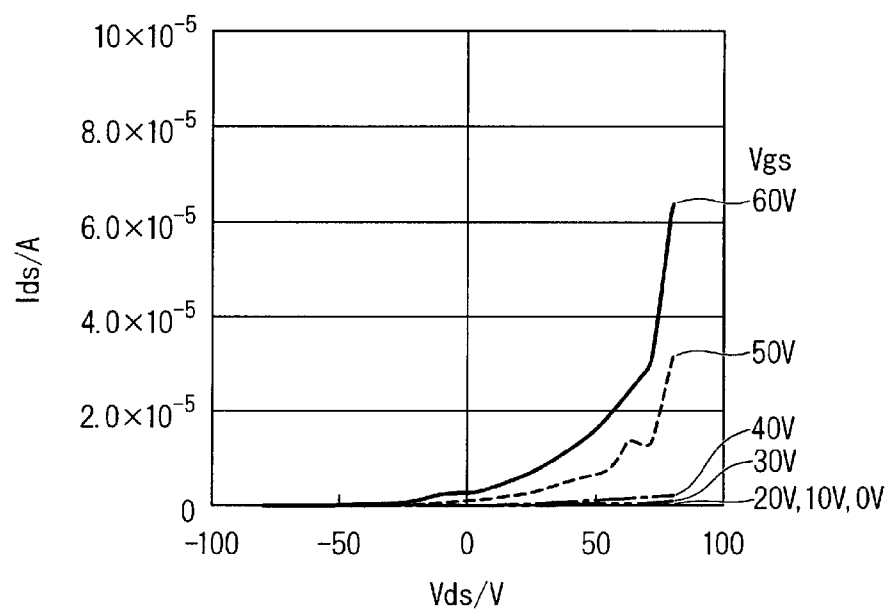
[図3]



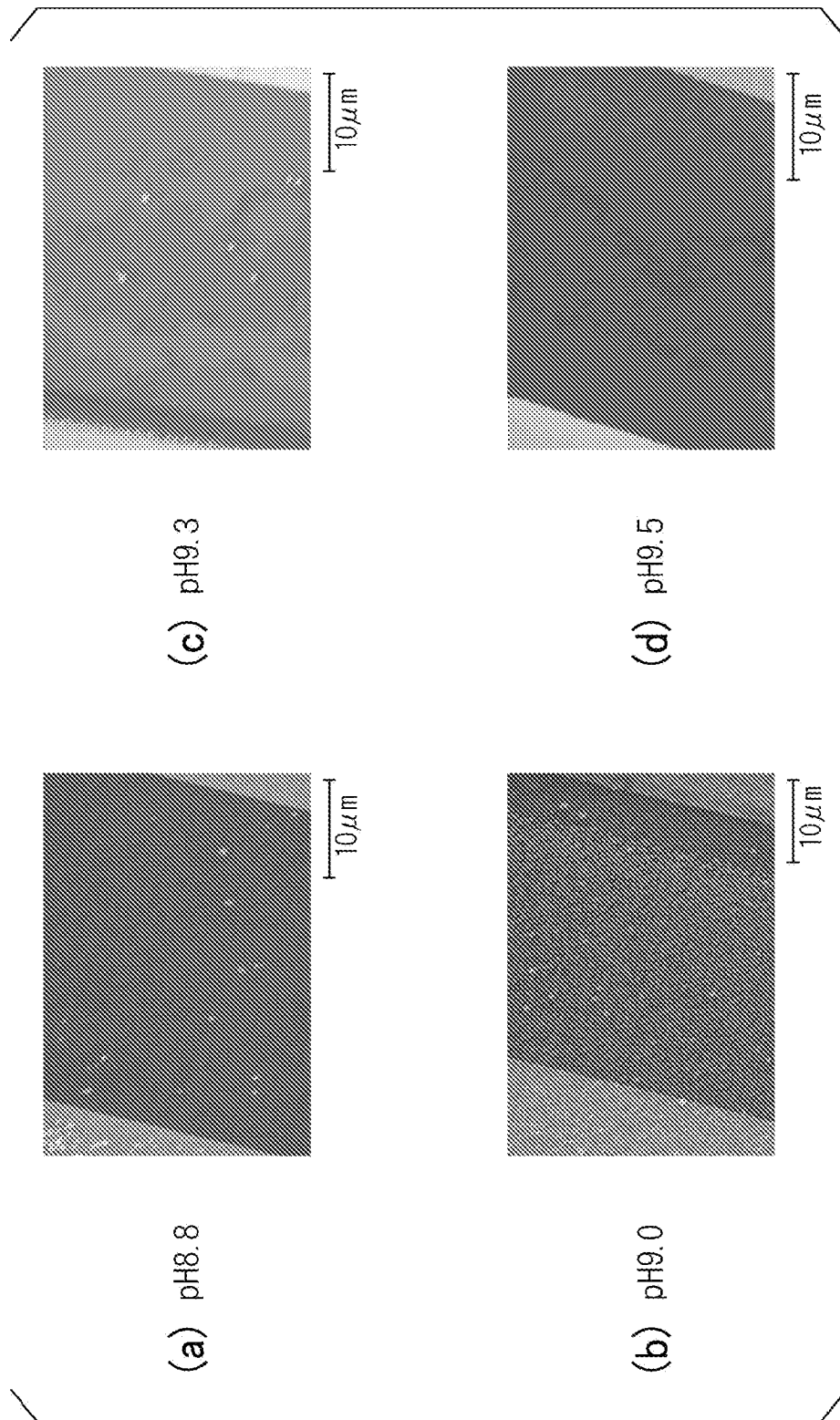
[図4]



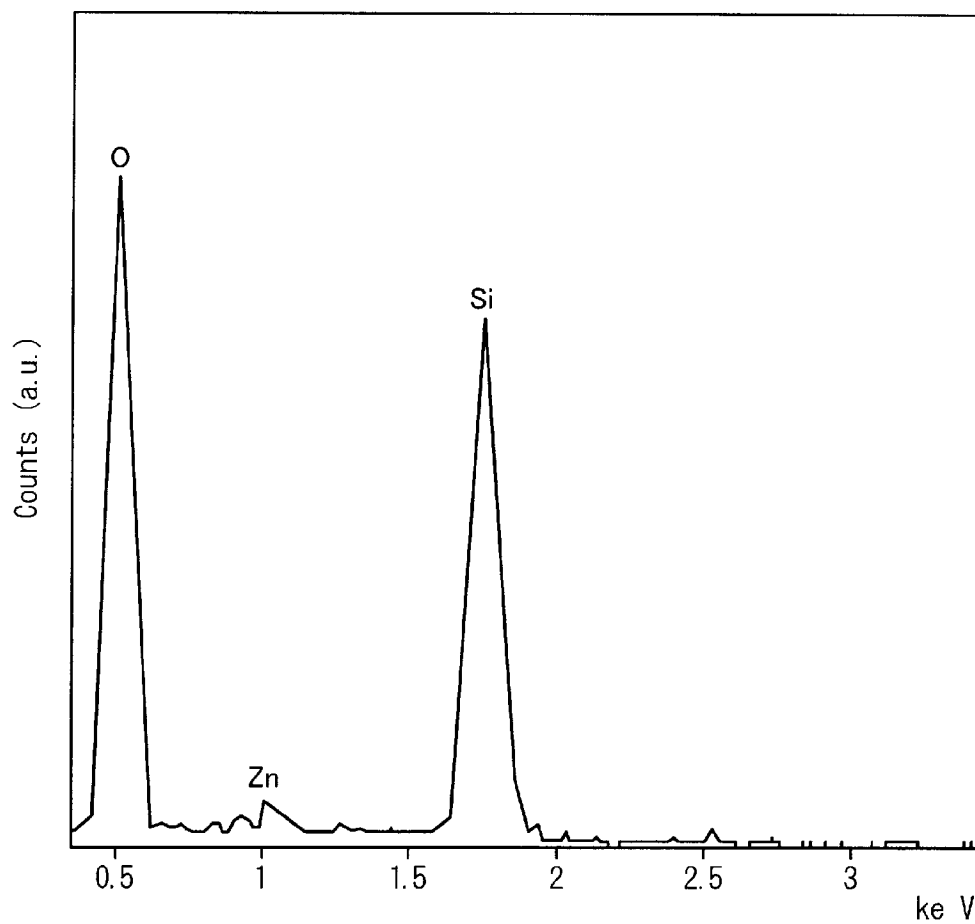
[図5]



[図6]



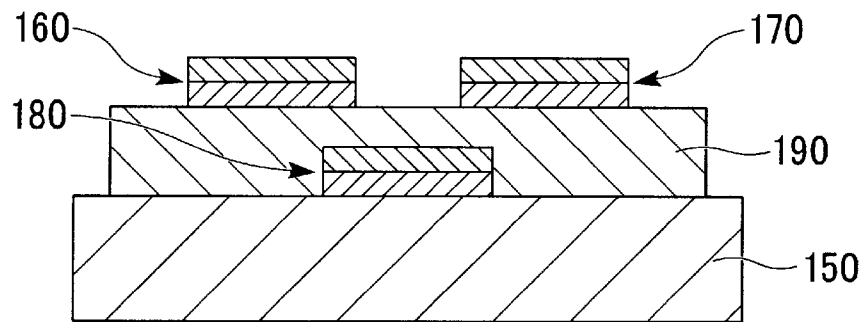
[図7]



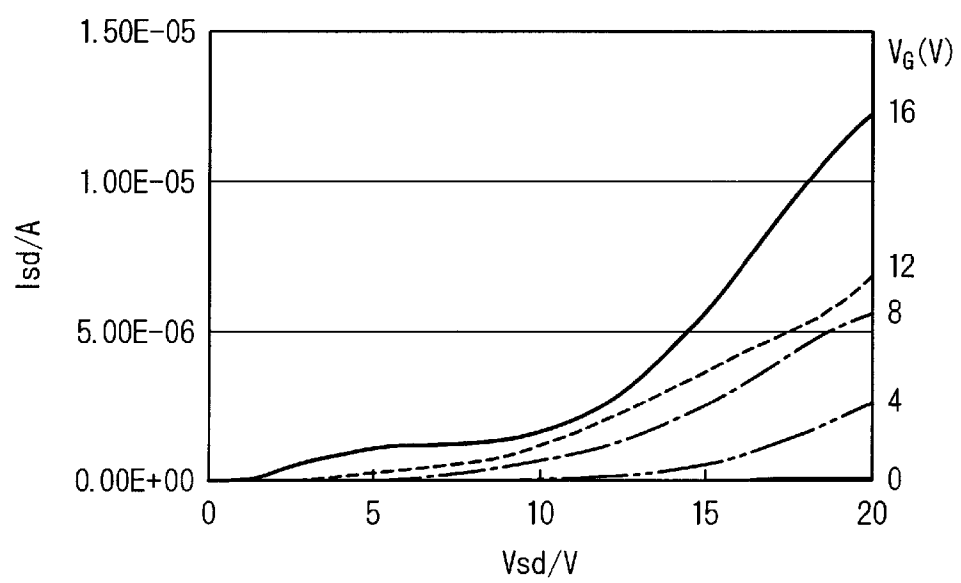
[図8]

pH	8.8	9	9.3	9.5	11 (実施例1)
酸化亜鉛の状態	微粒子	微粒子	薄膜	薄膜	薄膜
膜厚[nm]	N/A	N/A	10	20	50
移動度[cm ² /V·s]	N/A	N/A	3.4×10^{-5}	0.14	0.13
on/off比	N/A	N/A	10^3	10^4	10^4

[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068136

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D9/04(2006.01)i, C01G9/02(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25D9/04, C01G9/02, H01L21/336, H01L29/786

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	WO 2011/135514 A2 (BASF (CHINA) CO., LTD.), 03 November 2011 (03.11.2011), entire text; all drawings & JP 2013-525250 A & US 2012/0328509 A1 & EP 2563719 A & CN 102858690 A & KR 10-2013-0057439 A	1-10
A	JP 2005-171271 A (Canon Inc.), 30 June 2005 (30.06.2005), paragraphs [0035] to [0044], [0060] to [0065] & US 2005/0150773 A1	1-10
A	JP 2008-547195 A (Eastman Kodak Co.), 25 December 2008 (25.12.2008), paragraphs [0096] to [0113] & US 2006/0284171 A1 & US 2010/0120197 A1 & EP 1891666 A & WO 2006/138071 A1	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 September, 2013 (25.09.13)

Date of mailing of the international search report
08 October, 2013 (08.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068136

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/081807 A1 (Kansai Paint Co., Ltd.), 02 July 2009 (02.07.2009), paragraphs [0031], [0050] to [0057] & US 2010/0270164 A1 & CN 101903567 A	1-10
A	JP 2012-36482 A (University of Tsukuba), 23 February 2012 (23.02.2012), claim 1; paragraphs [0017] to [0021] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25D9/04(2006.01)i, C01G9/02(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25D9/04, C01G9/02, H01L21/336, H01L29/786

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の 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 請求項の番号
A	WO 2011/135514 A2 (BASF (CHINA) COMPANY LIMITED) 2011.11.03, 全文全図 & JP 2013-525250 A & US 2012/0328509 A1 & EP 2563719 A & CN 102858690 A & KR 10-2013-0057439 A	1-10
A	JP 2005-171271 A (キャノン株式会社) 2005.06.30, 【0035】 - 【0044】, 【0060】 - 【0065】 & US 2005/0150773 A1	1-10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

今井 拓也

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

9 1 6 9

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 請求項の番号
A	JP 2008-547195 A (イーストマン コダック カンパニー) 2008. 12. 25, 【0096】 - 【0113】 & US 2006/0284171 A1 & US 2010/0120197 A1 & EP 1891666 A & WO 2006/138071 A1	1-10
A	WO 2009/081807 A1 (関西ペイント株式会社) 2009. 07. 02, [0031], [0050]-[0057] & US 2010/0270164 A1 & CN 101903567 A	1-10
A	JP 2012-36482 A (国立大学法人筑波大学) 2012. 02. 23, 【請求項 1】 , 【0017】 - 【0021】 (ファミリーなし)	1-10