

(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
2015年9月3日(03.09.2015)



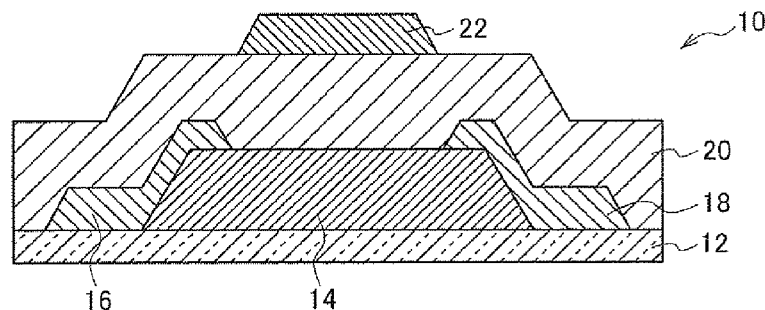
(10) 国際公開番号

WO 2015/129104 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/336 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
H01L 21/288 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
H01L 21/368 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/079770
- (22) 国際出願日: 2014年11月10日(10.11.2014)
- (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 2014-038995 2014年2月28日(28.02.2014) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高田 真宏(TAKATA, Masahiro); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING METAL-OXIDE FILM, METAL-OXIDE FILM, THIN-FILM TRANSISTOR, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 金属酸化物膜の製造方法、金属酸化物膜、薄膜トランジスタ、及び電子デバイス



(57) Abstract: This invention provides a method for manufacturing a metal-oxide film and an application therefor. Said method has a precursor-film formation step in which a solution containing a solvent and at least one metal component, namely iridium, is applied to a substrate to form a metal-oxide precursor film and a conversion step in which, with the metal-oxide precursor film heated, said metal-oxide precursor film is converted to a metal-oxide film by exposure to ultraviolet light in an atmosphere that has an oxygen concentration of no more than 80,000 ppm.

(57) 要約: 本発明は、溶媒及び金属成分として少なくともインジウムを含む溶液を基板上に塗布して金属酸化物前駆体膜を形成する前駆体膜形成工程と、前記金属酸化物前駆体膜を加熱した状態で、酸素濃度が80000ppm以下の雰囲気下で紫外線照射を行うことにより前記金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化させる転化工程と、を有する金属酸化物膜の製造方法及びその応用を提供する。

WO 2015/129104 A1

明 細 書

発明の名称：

金属酸化物膜の製造方法、金属酸化物膜、薄膜トランジスタ、及び電子デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、金属酸化物膜の製造方法、金属酸化物膜、薄膜トランジスタ、及び電子デバイスに関する。

背景技術

[0002] 酸化物半導体膜又は酸化物導体膜としての金属酸化物膜は真空成膜法による製造において実用化がなされ、現在注目を集めている。

一方で、簡便に、低温で、かつ大気圧下で高い半導体特性を有する酸化物半導体膜を形成することを目的とした、液相プロセスによる酸化物半導体膜の作製に関して研究開発が盛んに行われている。最近では、溶液を基板上に塗布し、紫外線を用いることで150℃以下の低温で高い輸送特性を有する薄膜トランジスタ(TFT: Thin Film Transistor)を製造する手法が報告されている(Nature, 489 (2012) 128. 参照)。

[0003] また、硝酸塩等を含む溶液を基材上に塗布した後、150℃程度で加熱して溶媒を揮発させることにより金属酸化物半導体の前駆体を含む薄膜を形成し、その後、酸素の存在下で紫外光(UV: Ultraviolet)を照射することにより、金属酸化物半導体を製造する方法が開示されている(特許文献1: 国際公開第2009/011224号参照)。

[0004] 一方、安価な硝酸塩や酢酸塩等の溶液を用いて酸化物半導体前駆体膜を形成し、酸化物半導体前駆体膜に対して、熱処理、マイクロ波照射、又はUVオゾン法により半導体膜に変換する手法が開示されている(特許文献2: 国際公開第2009/081862号参照)。

[0005] また、硝酸インジウム等を出発原料として1000℃火炎による熱分解に

より金属酸化物半導体粒子を作製し、金属酸化物半導体粒子を分散させた分散液を用いて酸化物半導体膜を製造する方法が提案されている（特許文献3：特開2012-94841号公報参照）。

[0006] また、硝酸インジウム等を原料として塗布形成した金属酸化物ゲル膜に対し、大気中でUV照射により金属酸化物膜に転化する方法が提案されている（特許文献4：特開2000-247608号公報参照）。

[0007] また、酸化物半導体前駆体膜に対し、50～200℃の環境下でUV照射後、プラズマ処理して酸化物半導体膜にする方法が提案されている（特許文献5：特開2013-197539号公報参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記の特許文献1～5に記載の半導体膜の製造方法においては、大気雰囲気中で半導体膜への転化処理が行なわれている。本発明の発明者は、酸化物半導体膜に転化する際の雰囲気気を鋭意検討した結果、常識的には高い方が好適と予想される酸素濃度を低く調節することで、半導体膜の電気特性を改善できることを見出した。

[0009] 本発明は、導体又は半導体特性を有する金属酸化物膜を容易に製造することができる金属酸化物膜の製造方法、並びに電気特性に優れた金属酸化物膜、薄膜トランジスタ、及び電子デバイス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

[0010] 上記目的を達成するため、以下の発明が提供される。

[0011] <1> 溶媒及び金属成分として少なくともインジウムを含む溶液を基板上に塗布して金属酸化物前駆体膜を形成する前駆体膜形成工程と、金属酸化物前駆体膜を加熱した状態で、酸素濃度が80000ppm以下の雰囲気下で紫外線照射を行うことにより金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化させる転化工程と、を有する金属酸化物膜の製造方法。

[0012] <2> 紫外線照射中の基板の温度を120℃超に保持する<1>に記載の金属酸化物膜の製造方法。

<3> 紫外線照射中の基板の温度を200℃未満に保持する<1>又は<2>に記載の金属酸化物膜の製造方法。

<4> 前記溶液に含まれるインジウムがインジウムイオンである<1>～<3>のいずれか1つに記載の金属酸化物膜の製造方法。

<5> 溶液が、硝酸イオンを含む<1>～<4>のいずれか1つに記載の金属酸化物膜の製造方法。

<6> 転化工程において、紫外線照射を行う雰囲気酸素濃度が3000ppm以下である<1>～<5>のいずれか1つに記載の金属酸化物膜の製造方法。

<7> 紫外線照射中の基板が昇温又は降温する速度を $\pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以内にすることを<1>～<6>のいずれか1つに記載の金属酸化物膜の製造方法。

[0013] <8> 溶液に含まれる金属成分の50atom%以上がインジウムである<1>～<7>のいずれか1つに記載の金属酸化物膜の製造方法。

<9> 溶液が、少なくとも硝酸インジウムを溶解させた溶液である<1>～<8>のいずれか1つに記載の金属酸化物膜の製造方法。

<10> 溶液が、亜鉛、錫、ガリウム及びアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属成分をさらに含む<1>～<9>のいずれか1つに記載の金属酸化物膜の製造方法。

<11> 溶媒が、メタノール、メトキシエタノール、又は水である<1>～<10>のいずれか1つに記載の金属酸化物膜の製造方法。

<12> 溶液中の金属成分の濃度が、 $0.01\text{mol}/\text{L}$ 以上 $1.0\text{mol}/\text{L}$ 以下である<1>～<11>のいずれか1つに記載の金属酸化物膜の製造方法。

[0014] <13> 転化工程における紫外線照射は、金属酸化物前駆体膜に対し、波長が300nm以下の紫外線を $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上の照度で照射することにより行う<1>～<12>のいずれか1つに記載の金属酸化物膜の製造方法。

< 1 4 > 紫外線照射に用いる光源が、低圧水銀ランプである< 1 >～< 1 3 >のいずれか 1 つに記載の金属酸化物膜の製造方法。

[0015] < 1 5 > 前駆体膜形成工程は、溶液を基板上に塗布し、基板を 3 5℃以上 1 0 0℃以下に加熱して乾燥させることにより金属酸化物前駆体膜を形成する< 1 >～< 1 4 >のいずれか 1 つに記載の金属酸化物膜の製造方法。

[0016] < 1 6 > 前駆体膜形成工程において、インクジェット法、ディスペンサー法、凸版印刷法、及び凹版印刷法から選択される少なくとも 1 種の塗布法により、溶液を基板上に塗布する< 1 >～< 1 5 >のいずれか 1 つに記載の金属酸化物膜の製造方法。

[0017] < 1 7 > < 1 >～< 1 6 >のいずれか 1 つに記載の金属酸化物膜の製造方法を用いて作製された金属酸化物膜。

< 1 8 > 金属酸化物膜に含まれる金属成分の 5 0 a t o m %以上がインジウムである< 1 7 >に記載の金属酸化物膜。

< 1 9 > 半導体膜である< 1 7 >又は< 1 8 >に記載の金属酸化物膜。

[0018] < 2 0 > < 1 9 >に記載の金属酸化物膜を含む活性層と、ソース電極と、ドレイン電極と、ゲート絶縁膜と、ゲート電極とを有する薄膜トランジスタ。

< 2 1 > < 2 0 >に記載の薄膜トランジスタを備えた電子デバイス。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、導体又は半導体特性を有する金属酸化物膜を容易に製造することができる金属酸化物膜の製造方法、並びに電気特性に優れた金属酸化物膜、薄膜トランジスタ、及び電子デバイスが提供される。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明により製造される薄膜トランジスタの一例（トップゲートトップコンタクト型）の構成を示す概略図である。

[図2]本発明により製造される薄膜トランジスタの一例（トップゲートボトムコンタクト型）の構成を示す概略図である。

[図3]本発明により製造される薄膜トランジスタの一例（ボトムゲートトップ

プコンタクト型)の構成を示す概略図である。

[図4]本発明により製造される薄膜トランジスタの一例(ボトムゲートーボトムコンタクト型)の構成を示す概略図である。

[図5]実施形態の液晶表示装置の一部分を示す概略断面図である。

[図6]図5に示す液晶表示装置の電気配線の概略構成図である。

[図7]実施形態の有機EL表示装置の一部分を示す概略断面図である。

[図8]図7に示す有機EL表示装置の電気配線の概略構成図である。

[図9]実施形態のX線センサアレイの一部分を示す概略断面図である。

[図10]図9に示すX線センサアレイの電気配線の概略構成図である。

[図11]実施例1～3で作製した簡易型TFETの $V_g - I_d$ 特性を示す図である。

[図12]実施例1及び比較例1で作製した金属酸化物膜についてXPSスペクトル(酸素の1s電子に帰属する、結合エネルギーが525eV～540eVの範囲)を示す図である。

[図13]実施例7、8で作製した簡易型TFETの $V_g - I_d$ 特性を示す図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、添付の図面を参照しながら、本発明に係る金属酸化物膜の製造方法、並びに本発明により製造される金属酸化物膜、薄膜トランジスタ、及び電子デバイスについて具体的に説明する。

なお、図中、同一又は対応する機能を有する部材(構成要素)には同じ符号を付して適宜説明を省略する。また、本明細書において「～」の記号により数値範囲を示す場合、下限値及び上限値として記載されている数値が含まれる。

また、本発明は、導電膜又は半導体膜としての金属酸化物膜の製造に適用することができるが、代表例として、半導体膜の製造方法について主に説明する。

[0022] 本発明者らは、金属成分としてインジウムを含む溶液を用いて金属酸化物

前駆体膜を形成した後、加熱等によって金属酸化物膜に転化させる場合、雰囲気中の酸素濃度が高い方が緻密で導電性が高い金属酸化物膜が得られるとも考えたが、実験を重ねたところ、前駆体膜を加熱処理する条件下、紫外線照射を施して金属酸化物膜に転化させる場合、雰囲気中の酸素濃度が低いほど導電性が高い金属酸化物膜が得られることを見出した。

[0023] <金属酸化物膜の製造方法>

本発明に係る金属酸化物膜の製造方法は、溶媒及び金属成分として少なくともインジウムを含む溶液を基板上に塗布して金属酸化物前駆体膜を形成する前駆体膜形成工程と、金属酸化物前駆体膜を加熱した状態で、酸素濃度が80000ppm以下（8%以下）の雰囲気下で紫外線照射を行うことにより金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化させる転化工程と、を有する。

本発明の方法により、導電性が高い金属酸化物膜が得られる理由は不明であるが以下のように推測される。

金属成分として少なくともインジウムを含む溶液を用いて前駆体膜を形成した場合、加熱条件下で紫外線照射すると光化学的反応により膜中に活性酸素が発生し、I n - Oの結合が生じて酸化インジウムが生成されと考えられる。一方、雰囲気中の酸素も紫外線照射によってオゾンが生成・分解し、酸素濃度が高いほど雰囲気中の活性酸素の濃度が高くなると考えられる。そのため、雰囲気中の酸素濃度が高いほど膜中では活性酸素の生成が抑制され、I n - O結合以外の結合が生じ易くなり、逆に、雰囲気中の酸素濃度が薄いほど膜中では活性酸素が生成し易くなり、I n - O結合が生じ易くなると考えられる。

[0024] 以下、各工程について具体的に説明する。

[0025] [前駆体膜形成工程]

まず、溶媒及び金属成分として少なくともインジウムを含む溶液（金属酸化物前駆体溶液）を用意し、基板上に塗布して金属酸化物前駆体膜を形成する。

[0026] （基板）

基板の形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。基板の構造は単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。

[0027] 基板を構成する材料としては特に限定はなく、ガラス、YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia; イットリウム安定化ジルコニウム) 等の無機材料、樹脂、樹脂複合材料等からなる基板を用いることができる。中でも軽量である点、可撓性を有する点から樹脂基板又は樹脂複合材料からなる基板（樹脂複合材料基板）が好ましい。

具体的には、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、アリルジグリコールカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンズアゾール、ポリフェニレンサルファイド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリクロロトリフルオロエチレン等のフッ素樹脂、液晶ポリマー、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アイオノマー樹脂、シアネート樹脂、架橋フマル酸ジエステル、環状ポリオレフィン、芳香族エーテル、マレイミド・オレフィン、セルロース、エピスルフィド化合物等の合成樹脂基板が挙げられる。

また、無機材料と樹脂との複合材料に含まれる無機材料としては、酸化珪素粒子、金属ナノ粒子、無機酸化物ナノ粒子、無機窒化物ナノ粒子等の無機粒子、カーボン繊維、カーボンナノチューブ等の炭素材料、ガラスフレーク、ガラスファイバー、ガラスビーズ等のガラス材料が挙げられる。

また、樹脂と粘土鉱物との複合プラスチック材料、樹脂と雲母派生結晶構造を有する粒子との複合プラスチック材料、樹脂と薄いガラスとの間に少なくとも1つの接合界面を有する積層プラスチック材料、無機層と有機層を交互に積層することで少なくとも1つの接合界面を有するバリア性能を有する複合材料等が挙げられる。

また、ステンレス基板又はステンレスと異種金属を積層した金属多層基板

、アルミニウム基板又は表面に酸化処理（例えば陽極酸化処理）を施すことで表面の絶縁性を向上させた酸化皮膜付きのアルミニウム基板、酸化膜付きシリコン基板等を用いることもできる。

また、樹脂基板又は樹脂複合材料基板は、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、加工性、低通気性、及び低吸湿性等に優れていることが好ましい。樹脂基板又は樹脂複合材料基板は、水分、酸素等の透過を防止するためのガスバリア層や、基板の平坦性や下部電極との密着性を向上するためのアンダーコート層等を備えていてもよい。

[0028] 本発明で用いる基板の厚みに特に制限はないが、 $50\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。基板の厚みが $50\mu\text{m}$ 以上であると、基板自体の平坦性がより向上する。また、基板の厚みが $500\mu\text{m}$ 以下であると、基板自体の可撓性がより向上し、フレキシブルデバイス用基板としての使用がより容易となる。

[0029] (溶液)

本発明で用いる溶液は、溶媒と、金属成分としてインジウムを含有し、必要に応じてインジウム以外の他の金属成分も含有してもよい。

溶液に含まれるインジウムは、インジウムイオンとして含まれることが好ましい。なお、本発明におけるインジウムイオンは、溶媒分子等の配位子が配位したインジウム錯イオンであってもよい。また、溶液に含まれるインジウム以外の他の金属成分もイオンとして含まれることが好ましい。

[0030] 本発明で用いる溶液は、原料となる金属塩等の溶質を、溶液が所望の濃度となるように秤量し、溶媒中で攪拌、溶解させて得られる。攪拌を行う時間は溶質が十分に溶解されれば特に制限はない。

[0031] 溶液中のインジウムの含有量は、溶液中に含まれる金属成分の $50\text{atom}\%$ 以上であることが好ましい。上記濃度範囲のインジウムを含む溶液を用いることで、膜中の金属成分の $50\text{atom}\%$ 以上がインジウムとなる金属酸化物膜が得られ、電子伝達特性の高い金属酸化物膜を容易に製造することができる。

[0032] 本発明における溶液に含まれるインジウム及び必要に応じて含まれる他の金属成分の原料として金属原子含有化合物が用いられる。金属原子含有化合物としては金属塩、金属ハロゲン化物、有機金属化合物を挙げることができる。金属塩としては、硫酸塩、燐酸塩、炭酸塩、酢酸塩、蓚酸塩等、金属ハロゲン化物としては塩化物、ヨウ化物、臭化物等、有機金属化合物としては金属アルコキシド、有機酸塩、金属 β ジケトネート等が挙げられる。

[0033] 本発明における溶液は、インジウムのほか、硝酸イオンを含むことが好ましく、少なくとも硝酸インジウムを溶解させた溶液であることがより好ましい。硝酸インジウムを溶解させた溶液を塗布して得られた金属酸化物前駆体膜は、紫外光を効率よく吸収することができ、容易にインジウム含有酸化物膜を形成することができる。尚、硝酸インジウムは水和物であってもよい。

[0034] 溶液はインジウム以外の金属成分として、亜鉛、錫、ガリウム及びアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属成分を含むことが好ましい。本発明における溶液が、インジウムとインジウム以外の上記いずれかの金属成分を適量含むことにより、得られる金属酸化物膜の電氣的安定性を向上させることができる。

[0035] また、本発明により製造される金属酸化物半導体膜においては、閾値電圧を所望の値に制御することも可能となる。

インジウムと他の金属元素を含む金属酸化物膜（導体膜又は半導体膜）として、 In-Ga-Zn-O （IGZO）、 In-Zn-O （IZO）、 In-Ga-O （IGO）、 In-Sn-O （ITO）、 In-Sn-Zn-O （ITZO）等が挙げられる。

[0036] なお、本発明における溶液は、溶液中に金属酸化物半導体粒子等の不溶物を含まない溶液を用いることが好ましい。溶液中に金属酸化物半導体粒子等の不溶物を含まない溶液を用いることで金属酸化物膜を形成した際の表面ラフネスが小さくなり、面内均一性に優れた金属酸化物膜を形成することができる。

[0037] 本発明における溶液に用いる溶媒は、溶質として用いる金属原子含有化合

物が溶解するものであれば特に制限されるところではなく、水、アルコール溶媒（メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール等）、アミド溶媒（N，N－ジメチルホルムアミド等）、ケトン溶媒（アセトン、N－メチルピロリドン、スルホラン、N，N－ジメチルイミダゾリジノン等）、エーテル溶媒（テトラヒドロフラン、メトキシエタノール等）、ニトリル溶媒（アセトニトリル等）、その他上記以外のヘテロ原子含有溶媒等が挙げられる。特に溶解性、塗れ性、コスト、環境負荷の観点からメタノール、メトキシエタノール、又は水を用いることが好ましい。

[0038] 溶液中の金属成分の濃度は、粘度や得たい膜厚に応じて任意に選択することができるが、薄膜の平坦性及び生産性の観点から、溶液中の金属成分の濃度が0.01mol/L以上1.0mol/L以下であることが好ましく、0.01mol/L以上0.5mol/L以下であることがより好ましい。

[0039] （塗布）

溶液を基板上に塗布する方法としては、スプレーコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法、ミスト法、インクジェット法、ディスペンサー法、スクリーン印刷法、凸版印刷法、及び凹版印刷法等が挙げられる。特に、微細パターンを容易に形成する観点から、インクジェット法、ディスペンサー法、凸版印刷法、及び凹版印刷法から選択される少なくとも1種の塗布法を用いることが好ましい。

[0040] （乾燥）

溶液を基板上に塗布した後、自然乾燥して金属酸化物前駆体膜としてもよいが、基板温度を35℃以上100℃以下にする加熱処理によって乾燥させて金属酸化物前駆体膜を得ることが好ましい。乾燥によって、塗布膜の流動性を低減させ、最終的に得られる金属酸化物膜の平坦性を向上させることができる。また、適切な乾燥温度（35℃以上100℃以下）を選択することにより、最終的により緻密な金属酸化物膜を得ることができる。加熱処理の方法は特に限定されず、ホットプレート加熱、電気炉加熱、赤外線加熱、マ

イクロ波加熱等から選択することができる。

[0041] 乾燥は膜の平坦性を均一に保つ観点から、基板上に溶液を塗布後、5分以内に開始することが好ましい。

乾燥を行う時間は特に制限はないが、膜の均一性、生産性の観点から15秒以上10分以下であることが好ましい。

乾燥を行う雰囲気は特に制限はないが、製造コスト等の観点から大気圧下、大気中で行うことが好ましい。

[0042] [転化工程]

次いで、金属酸化物前駆体膜を加熱した状態で、酸素濃度が80000 ppm以下の雰囲気下で紫外線照射を行うことにより金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化させる。金属酸化物前駆体膜が加熱処理されている条件下で、紫外線照射を行うことで金属酸化物膜へと転化し、このとき、雰囲気中の酸素濃度を80000 ppm以下に抑えることで電子伝達特性が高められる。

[0043] (加熱処理)

転化工程における基板温度は120℃超に保持することが好ましく、また、200℃未満に保持することが好ましい。転化工程における基板温度を120℃超に保持すれば、より短時間で高い電子伝達特性の金属酸化物膜を得ることができる。一方、転化工程における基板温度を200℃以下に保持すれば、熱エネルギーの増大を抑制して製造コストを低く抑えることができ、また、耐熱性の低い樹脂基板への適用が容易となる。

転化工程における基板に対する加熱手段は特に限定されず、ホットプレート加熱、電気炉加熱、赤外線加熱、マイクロ波加熱等から選択すればよい。

[0044] 紫外線照射前の加熱処理時間に特に制限はないが、生産性の観点から短時間であることが好ましく、具体的には5分以内であることが好ましい。

[0045] (紫外線照射)

基板上の金属酸化物前駆体膜を加熱する条件の下、酸素濃度が80000 ppm以下の雰囲気中で紫外線を照射する。

金属酸化物前駆体膜に対して加熱条件下で紫外線照射を行う雰囲気中の酸素濃度が80000 ppm以下であれば高い電子伝達特性の金属酸化物膜が得られる。電子伝達特性を高める観点から上記紫外線照射を行う雰囲気中の酸素濃度は30000 ppm以下（3%以下）であることが好ましい。

[0046] なお、紫外線照射時の雰囲気中の酸素濃度を80000 ppm以下に調整する手段としては、例えば、基板上の金属酸化物前駆体膜に対して加熱及び紫外線照射を行う処理室内に供給する窒素ガス等の不活性ガスの流速を調整する方法、処理室内に供給するガス中の酸素濃度を調整する方法、事前に処理室内を真空引きし、そこに所望の酸素濃度のガスを充填する方法等が挙げられる。

[0047] 金属酸化物前駆体膜の膜面には波長300 nm以下の紫外光を10 mW/cm²以上の照度で照射することが好ましい。金属酸化物前駆体膜に対し、波長300 nm以下の紫外光を10 mW/cm²以上の照度で照射することにより短い時間で金属酸化物前駆体膜から金属酸化物膜への転化を行うことができる。金属酸化物前駆体膜の膜面に対する紫外光の照度は、10 mW/cm²以上が好ましく、100 mW/cm²以上がより好ましい。金属酸化物前駆体膜の膜面に対する紫外光の照度が10 mW/cm²以上であれば高い電子伝達特性の金属酸化物膜が得られ、100 mW/cm²以上であればより短時間で高い電子伝達特性の金属酸化物膜が得られる。なお、照度の上限は、装置コストの観点から500 mW/cm²以下であることが好ましい。

[0048] 加熱処理中の紫外線照射の光源としては、UVランプ、UVレーザー等が挙げられるが、大面積に均一に、安価な設備で紫外線照射を行う観点からUVランプが好ましい。UVランプとしては、例えばエキシマランプ、重水素ランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ヘリウムランプ、カーボンアークランプ、カドミウムランプ、無電極放電ランプ等が挙げられ、特に低圧水銀ランプを用いると容易に金属酸化物前駆体膜から金属酸化物膜への転化が行えることから好ましい。

[0049] また、高い電子伝達特性を達成する観点から、紫外線照射中の基板が昇温

又は降温する速度を $\pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以内にすることが好ましく、紫外線照射中の基板温度は一定にすることがより好ましい。

紫外線照射中の基板温度は、基板を加熱するホットプレート等の加熱手段によって調整することができる。

[0050] 転化工程における紫外線照射は、金属酸化物前駆体膜が金属酸化物膜に転化するまで行えばよい。前駆体膜の組成、加熱温度、紫外線照度等にもよるが、生産性の観点から、紫外線照射時間は、5分以上120分以下であることが好ましく、60分以下であることがより好ましい。

[0051] <薄膜トランジスタ>

本発明の実施形態により作製される金属酸化物膜は導電性又は半導体性（好ましくは $0.2\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上、より好ましくは $0.5\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上、さらに好ましくは $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上）を示すことから、薄膜トランジスタ（TF T）の電極（ソース電極、ドレイン電極、若しくはゲート電極）又は活性層（酸化物半導体層）に好適に用いることができる。

以下、本発明の製造方法により作製された金属酸化物膜を薄膜トランジスタの活性層として用いる場合の実施形態について説明する。なお、本発明の金属酸化物膜の製造方法及びそれにより製造される金属酸化物膜はTF Tの活性層に限定されるものではない。

[0052] 本発明に係るTF Tの素子構造は特に限定されず、ゲート電極の位置に基づいた、いわゆる逆スタガ構造（ボトムゲート型とも呼ばれる）及びスタガ構造（トップゲート型とも呼ばれる）のいずれの態様であってもよい。また、活性層とソース電極及びドレイン電極（適宜、「ソース・ドレイン電極」という。）との接触部分に基づき、いわゆるトップコンタクト型、ボトムコンタクト型のいずれの態様であってもよい。

トップゲート型とは、TF Tが形成されている基板を最下層としたときに、ゲート絶縁膜の上側にゲート電極が配置され、ゲート絶縁膜の下側に活性層が形成された形態であり、ボトムゲート型とは、ゲート絶縁膜の下側にゲート電極が配置され、ゲート絶縁膜の上側に活性層が形成された形態である。

。また、ボトムコンタクト型とは、ソース・ドレイン電極が活性層よりも先に形成されて活性層の下面がソース・ドレイン電極に接触する形態であり、トップコンタクト型とは、活性層がソース・ドレイン電極よりも先に形成されて活性層の上面がソース・ドレイン電極に接触する形態である。

[0053] 図1は、トップゲート構造でトップコンタクト型の本発明に係るTFTの一例を示す模式図である。図1に示すTFT10では、基板12の一方の主面上に活性層14として上述の酸化物半導体膜が積層されている。そして、この活性層14上にソース電極16及びドレイン電極18が互いに離間して設置され、更にこれらの上にゲート絶縁膜20と、ゲート電極22とが順に積層されている。

[0054] 図2は、トップゲート構造でボトムコンタクト型の本発明に係るTFTの一例を示す模式図である。図2に示すTFT30では、基板12の一方の主面上にソース電極16及びドレイン電極18が互いに離間して設置されている。そして、活性層14として上述の酸化物半導体膜と、ゲート絶縁膜20と、ゲート電極22と、が順に積層されている。

[0055] 図3は、ボトムゲート構造でトップコンタクト型の本発明に係るTFTの一例を示す模式図である。図3に示すTFT40では、基板12の一方の主面上にゲート電極22と、ゲート絶縁膜20と、活性層14として上述の酸化物半導体膜と、が順に積層されている。そして、この活性層14の表面上にソース電極16及びドレイン電極18が互いに離間して設置されている。

[0056] 図4は、ボトムゲート構造でボトムコンタクト型の本発明に係るTFTの一例を示す模式図である。図4に示すTFT50では、基板12の一方の主面上にゲート電極22と、ゲート絶縁膜20と、が順に積層されている。そして、このゲート絶縁膜20の表面上にソース電極16及びドレイン電極18が互いに離間して設置され、更にこれらの上に、活性層14として上述の酸化物半導体膜が積層されている。

[0057] 以下の実施形態としては図1に示すトップゲート型の薄膜トランジスタ10について主に説明するが、本発明の薄膜トランジスタはトップゲート型に

限定されることなく、ボトムゲート型の薄膜トランジスタであってもよい。

[0058] (活性層)

本実施形態の薄膜トランジスタ 10 を製造する場合、まず、基板 12 上に、前述した前駆体膜形成工程及び転化工程を経て金属酸化物半導体膜を形成する。

[0059] 金属酸化物半導体膜を活性層の形状にパターンニングする。なお、パターンニングは前述したインクジェット法、ディスペンサー法、凸版印刷法、及び凹版印刷法によって予め活性層のパターンを有する金属酸化物前駆体膜を形成して金属酸化物半導体膜に転化してもよいし、金属酸化物半導体膜をフォトリソグラフィー及びエッチングにより活性層の形状にパターンニングしてもよい。フォトリソグラフィー及びエッチングによりパターン形成を行うには、例えば、金属酸化物半導体膜を活性層として残存させる部分にフォトリソグラフィーによりレジストパターンを形成し、塩酸、硝酸、希硫酸、又は燐酸、硝酸及び酢酸の混合液等の酸溶液によりエッチングすることにより活性層 14 のパターンを形成する。

[0060] 活性層 14 の厚みは、平坦性及び膜形成に要する時間の観点から 5 nm 以上 50 nm 以下であることが好ましい。

[0061] また、高い移動度を得る観点から、活性層 14 におけるインジウムの含有量は、活性層 14 に含まれる金属成分の 50 atom% 以上であることが好ましく、80 atom% 以上であることがより好ましい。

[0062] (保護層)

活性層 14 上にはソース・ドレイン電極 16, 18 のエッチング時に活性層 14 を保護するための保護層（不図示）を形成することが好ましい。保護層の成膜方法に特に限定はなく、金属酸化物半導体膜に続けて成膜してもよいし、金属酸化物半導体膜のパターンニング後に形成してもよい。

保護層としては金属酸化物層であってもよく、樹脂のような有機材料であってもよい。なお、保護層はソース電極 16 及びドレイン電極 18（適宜「ソース・ドレイン電極」と記す）の形成後に除去しても構わない。

[0063] (ソース・ドレイン電極)

活性層 14 上にソース・ドレイン電極 16, 18 を形成する。ソース・ドレイン電極 16, 18 はそれぞれ電極として機能するように高い導電性を有するものを用い、Al, Mo, Cr, Ta, Ti, Ag, Au 等の金属、Al-Nd、Ag 合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫 (ITO)、酸化亜鉛インジウム (IZO)、In-Ga-Zn-O 等の金属酸化物導電膜等を用いて形成することができる。

[0064] ソース・ドレイン電極 16, 18 を形成する場合、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式等の中から使用する材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って成膜すればよい。

[0065] ソース・ドレイン電極 16, 18 の膜厚は、成膜性、エッチング又はリフトオフ法によるパターンニング性、導電性等を考慮すると、10nm以上1000nm以下とすることが好ましく、50nm以上100nm以下とすることがより好ましい。

[0066] ソース・ドレイン電極 16, 18 は、導電膜を形成した後、例えば、エッチング又はリフトオフ法により所定の形状にパターンニングして形成してもよく、インクジェット法等により直接パターン形成してもよい。この際、ソース・ドレイン電極 16, 18 及びこれらの電極に接続する配線（不図示）を同時にパターンニングすることが好ましい。

[0067] (ゲート絶縁膜)

ソース・ドレイン電極 16, 18 及び配線（不図示）を形成した後、ゲート絶縁膜 20 を形成する。ゲート絶縁膜 20 は高い絶縁性を有するものが好ましく、例えばSiO₂、SiN_x、SiON、Al₂O₃、Y₂O₃、Ta₂O₅、HfO₂等の絶縁膜、又はこれらの化合物を2種以上含む絶縁膜としてもよい。

ゲート絶縁膜 20 の形成は、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、

真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式等の中から使用する材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って成膜すればよい。

[0068] 尚、ゲート絶縁膜20はリーク電流の低下及び電圧耐性の向上のための厚みを有する必要がある一方、ゲート絶縁膜20の厚みが大きすぎると駆動電圧の上昇を招いてしまう。ゲート絶縁膜20は材質にもよるが、ゲート絶縁膜20の厚みは10nm～10μmが好ましく、50nm～1000nmがより好ましく、100nm～400nmが特に好ましい。

[0069] (ゲート電極)

ゲート絶縁膜20を形成した後、ゲート電極22を形成する。ゲート電極22は高い導電性を有するものを用い、Al, Mo, Cr, Ta, Ti, Ag, Au等の金属、Al-Nd、Ag合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫(ITO)、酸化亜鉛インジウム(IZO)、IGZO等の金属酸化物導電膜等を用いて形成することができる。ゲート電極22としてはこれらの導電膜を単層構造又は2層以上の積層構造として用いることができる。

[0070] ゲート電極22は、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式等の中から使用する材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って成膜する。

ゲート電極22を形成するための金属膜の膜厚は、成膜性、エッチングやリフトオフ法によるパターンニング性、導電性等を考慮すると、10nm以上1000nm以下とすることが好ましく、50nm以上200nm以下とすることがより好ましい。

成膜後、エッチング又はリフトオフ法により所定の形状にパターンニングすることにより、ゲート電極22を形成してもよく、インクジェット法等により直接パターン形成してもよい。この際、ゲート電極22及びゲート配線(不図示)を同時にパターンニングすることが好ましい。

[0071] 以上で説明した本実施形態の薄膜トランジスタ 10 の用途には特に限定はないが、高い輸送特性を示すことから、各種電子デバイスに適用することができる。具体的には、液晶表示装置、有機 EL (Electro Luminescence) 表示装置、無機 EL 表示装置等の表示装置における駆動素子、耐熱性の低い樹脂基板を用いたフレキシブルディスプレイの作製に好適である。

更に本発明により製造される薄膜トランジスタは、X線センサ、イメージセンサ等の各種センサ、MEMS (Micro Electro Mechanical System) 等、種々の電子デバイスにおける駆動素子 (駆動回路) として好適に用いられる。

[0072] <液晶表示装置>

本発明の一実施形態である液晶表示装置について、図 5 にその一部分の概略断面図を示し、図 6 に電気配線の概略構成図を示す。

[0073] 図 5 に示すように、本実施形態の液晶表示装置 100 は、図 1 に示したトップゲート構造でトップコンタクト型の TFT 10 と、TFT 10 のパッシベーション層 102 で保護されたゲート電極 22 上に画素下部電極 104 およびその対向上部電極 106 で挟まれた液晶層 108 と、各画素に対応させて異なる色を発色させるための R (赤) G (緑) B (青) のカラーフィルタ 110 とを備え、TFT 10 の基板 12 側および RGB カラーフィルタ 110 上にそれぞれ偏光板 112a、112b を備えた構成である。

[0074] また、図 6 に示すように、本実施形態の液晶表示装置 100 は、互いに平行な複数のゲート配線 112 と、該ゲート配線 112 と交差する、互いに平行なデータ配線 114 とを備えている。ここでゲート配線 112 とデータ配線 114 は電氣的に絶縁されている。ゲート配線 112 とデータ配線 114 との交差部付近に、TFT 10 が備えられている。

[0075] TFT 10 のゲート電極 22 は、ゲート配線 112 に接続されており、TFT 10 のソース電極 16 はデータ配線 114 に接続されている。また、TFT 10 のドレイン電極 18 はゲート絶縁膜 20 に設けられたコンタクトホ

ール 116 を介して（コンタクトホール 116 に導電体が埋め込まれて）画素下部電極 104 に接続されている。この画素下部電極 104 は、接地された対向上部電極 106 とともにキャパシタ 118 を構成している。

[0076] ＜有機 EL 表示装置＞

本発明の一実施形態に係るアクティブマトリックス方式の有機 EL 表示装置について、図 7 に一部分の概略断面図を示し、図 8 に電気配線の概略構成図を示す。

[0077] 本実施形態のアクティブマトリックス方式の有機 EL 表示装置 200 は、図 1 に示したトップゲート構造の TFT 10 が、パッシベーション層 202 を備えた基板 12 上に、駆動用 TFT 10a およびスイッチング用 TFT 10b として備えられ、TFT 10a, 10b 上に下部電極 208 および上部電極 210 に挟まれた有機発光層 212 からなる有機 EL 発光素子 214 を備え、上面もパッシベーション層 216 により保護された構成となっている。

[0078] また、図 8 に示すように、本実施形態の有機 EL 表示装置 200 は、互いに平行な複数のゲート配線 220 と、該ゲート配線 220 と交差する、互いに平行なデータ配線 222 および駆動配線 224 とを備えている。ここで、ゲート配線 220 とデータ配線 222、駆動配線 224 とは電氣的に絶縁されている。スイッチング用 TFT 10b のゲート電極 22 は、ゲート配線 220 に接続されており、スイッチング用 TFT 10b のソース電極 16 はデータ配線 222 に接続されている。また、スイッチング用 TFT 10b のドレイン電極 18 は駆動用 TFT 10a のゲート電極 22 に接続されるとともに、キャパシタ 226 を用いることで駆動用 TFT 10a をオン状態に保つ。駆動用 TFT 10a のソース電極 16 は駆動配線 224 に接続され、ドレイン電極 18 は有機 EL 発光素子 214 に接続される。

[0079] なお、図 7 に示した有機 EL 表示装置において、上部電極 210 を透明電極としてトップエミッション型としてもよいし、下部電極 208 および TFT の各電極を透明電極とすることによりボトムエミッション型としてもよい

。

[0080] < X線センサ >

本発明の一実施形態である X 線センサについて、図 9 にその一部分の概略断面図を示し、図 10 にその電気配線の概略構成図を示す。

[0081] 本実施形態の X 線センサ 300 は基板 12 上に形成された T F T 10 およびキャパシタ 310 と、キャパシタ 310 上に形成された電荷収集用電極 302 と、X 線変換層 304 と、上部電極 306 とを備えて構成される。T F T 10 上にはパッシベーション膜 308 が設けられている。

[0082] キャパシタ 310 は、キャパシタ用下部電極 312 とキャパシタ用上部電極 314 とで絶縁膜 316 を挟んだ構造となっている。キャパシタ用上部電極 314 は絶縁膜 316 に設けられたコンタクトホール 318 を介し、T F T 10 のソース電極 16 およびドレイン電極 18 のいずれか一方（図 9 においてはドレイン電極 18）と接続されている。

[0083] 電荷収集用電極 302 は、キャパシタ 310 におけるキャパシタ用上部電極 314 上に設けられており、キャパシタ用上部電極 314 に接している。

X 線変換層 304 はアモルファスセレンからなる層であり、T F T 10 およびキャパシタ 310 を覆うように設けられている。

上部電極 306 は X 線変換層 304 上に設けられており、X 線変換層 304 に接している。

[0084] 図 10 に示すように、本実施形態の X 線センサ 300 は、互いに平行な複数のゲート配線 320 と、ゲート配線 320 と交差する、互いに平行な複数のデータ配線 322 とを備えている。ここでゲート配線 320 とデータ配線 322 は電氣的に絶縁されている。ゲート配線 320 とデータ配線 322 との交差部付近に、T F T 10 が備えられている。

[0085] T F T 10 のゲート電極 22 は、ゲート配線 320 に接続されており、T F T 10 のソース電極 16 はデータ配線 322 に接続されている。また、T F T 10 のドレイン電極 18 は電荷収集用電極 302 に接続されており、さらにこの電荷収集用電極 302 は、キャパシタ 310 に接続されている。

[0086] 本実施形態のX線センサ300において、X線は図9中、上部電極306側から入射してX線変換層304で電子-正孔対を生成する。X線変換層304に上部電極306によって高電界を印加しておくことにより、生成した電荷はキャパシタ310に蓄積され、TF T10を順次走査することによって読み出される。

[0087] なお、上記実施形態の液晶表示装置100、有機EL表示装置200、及びX線センサ300においては、トップゲート構造のTF Tを備えるものとしたが、TF Tはこれに限定されず、図2～図4に示す構造のTF Tであってもよい。

実施例

[0088] 以下に実施例を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

[0089] <実施例1>

以下のような試料を作製し、評価を行った。

硝酸インジウム ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 4N, 高純度化学研究所社製) を2-メトキシエタノール (試薬特級、和光純薬工業社製) 中に溶解させ、0.1 mol/Lの濃度の硝酸インジウム溶液を作製した。

[0090] 基板として熱酸化膜付p型シリコン基板を用い、熱酸化膜をゲート絶縁膜として用いる簡易型のTF Tを作製した。

熱酸化膜付p型シリコン 1 inch角の基板上に、作製した硝酸インジウム溶液を1500 rpmの回転速度で30秒スピコートした後、60℃に加熱されたホットプレート上で1分間乾燥を行った。

[0091] 得られた金属酸化物前駆体膜を、下記条件で金属酸化物膜への転化を行った。

紫外線照射装置としては低圧水銀ランプを備えたVUVドライプロセッサ (オーク製作所社製、VUE-3400-F) を用いた。

[0092] 基板上に金属酸化物前駆体膜を形成した試料を、装置内の表面温度160℃に加熱されたホットプレート上にセットした後、5分間待機した。この間

、装置処理室内に $50\text{ L}/\text{min}$ の窒素をフローさせることで、処理室内の酸素濃度を 50 ppm 以下に保持した。

なお、装置処理室内の酸素濃度は酸素濃度計（横河電機社製、OX100）を使用して測定した。

[0093] 5分間の待機後、装置内のシャッターを開け、90分間、 160°C の加熱処理下での紫外線照射処理を行うことで金属酸化物半導体膜を得た。加熱処理下での紫外線照射処理の間、 $50\text{ L}/\text{min}$ の窒素を常にフローさせた。また、試料位置での波長 254 nm の紫外線照度を、紫外線光量計（オーク製作所社製、UV-M10、受光器UV-25）を用いて測定したところ、 $20\text{ mW}/\text{cm}^2$ であった。

[0094] 上記得られた金属酸化物半導体膜上にソース・ドレイン電極を蒸着により成膜した。ソース・ドレイン電極の成膜はメタルマスクを用いたパターン成膜により行い、Tiを 50 nm の厚さに成膜した。ソース・ドレイン電極のサイズは各々 1 mm 角とし、電極間距離は 0.2 mm とした。

[0095] <実施例2, 3、比較例1, 2>

（紫外線照射時の酸素濃度を変更した実施例、比較例）

実施例1と同様の手法で、窒素の流量を変化させて簡易型TFEを作製した。

実施例2, 3及び比較例1, 2のいずれの条件においても、5分間の待機中に処理室内の酸素濃度は略一定となった。尚、酸素濃度によって膜面に照射されるUV光の照度が変わらないよう、UVランプと基板との間の距離を変化させ、雰囲気中の酸素濃度のみが異なる条件で各試料を作製した。

[0096] 表1に実施例1～3、比較例1, 2における紫外線照射時の窒素流量と処理室内の酸素濃度を示す。

[0097]

[表1]

	窒素流量 [L/min]	酸素濃度 [ppm]
実施例1	50	50以下
実施例2	30	30000
実施例3	10	80000
比較例1	5	110000
比較例2	0	200000

[0098] [評価]

(トランジスタ特性)

上記で得られた簡易型TFETについて、半導体パラメータ・アナライザ4156C（アジレントテクノロジー社製）を用い、トランジスタ特性 V_g-I_d の測定を行った。

V_g-I_d 特性の測定は、ドレイン電圧（ V_d ）を+1Vに固定し、ゲート電圧（ V_g ）を-15V～+15Vの範囲内で変化させ、各ゲート電圧におけるドレイン電流（ I_d ）を測定することにより行った。

図11に、実施例1～3で作製した簡易型TFETの V_g-I_d 特性を示す。また、表2に実施例、比較例における V_g-I_d 特性から求めた線形移動度（以下、「移動度」と記す場合がある。）を示す。

[0099] [表2]

	線形移動度 [cm ² /Vs]
実施例1	5.0
実施例2	4.1
実施例3	1.3
比較例1	0.01
比較例2	動作せず

[0100] 加熱処理下での紫外線照射処理において、酸素濃度が30000ppm以下であれば、移動度4cm²/Vs以上の高い特性が得られ、80000ppm以下であれば移動度1cm²/Vs以上の特性が得られた。

[0101] (X線光電子分光分析)

実施例1及び比較例1でそれぞれ作製した金属酸化物膜について、X線光

電子分光（XPS）分析を行った。測定装置はULVAC PHI製QUANTERA SXM、測定条件としては、X線源は単色化AlK α （100 μ m ϕ 、25W、15kV）、分析径100 μ m ϕ 、光電子取り出し角45 $^{\circ}$ Cとした。

[0102] 図12に実施例1及び比較例1のXPSスペクトル（酸素の1s電子に帰属する、結合エネルギーが525 eV～540 eVの範囲）を示す。実施例1に関しては低エネルギー側（530 eV付近にピークトップを持つ成分）のピークが相対的に強くなっており、In—O—In結合が主として存在する、緻密な酸化物膜であることがわかる。一方、比較例1に関しては高エネルギー側（532 eV付近にピークトップを持つ成分）のピークが相対的に強くなり、In—O—H等が主として存在する、疎な酸化物膜であることがわかる。

[0103] <実施例4>

（紫外線照射時の基板温度を120 $^{\circ}$ Cとした実施例）

以下のような試料を作製し、評価を行った。

硝酸インジウム（In（NO₃）₃） $\cdot$ x H₂O、4N、高純度化学研究所社製）を2-メトキシエタノール（試薬特級、和光純薬工業製）中に溶解させ、0.1 mol/Lの濃度の硝酸インジウム溶液を作製した。

[0104] 基板として熱酸化膜付p型シリコン基板を用い、熱酸化膜をゲート絶縁膜として用いる簡易型のTFETを作製した。熱酸化膜付p型シリコン1inch角の基板の上に、作製した硝酸インジウム溶液を1500 rpmの回転速度で30秒スピコートした後、60 $^{\circ}$ Cに加熱されたホットプレート上で1分間乾燥を行った。

得られた金属酸化物前駆体膜を、下記条件で金属酸化物膜への転化を行った。装置としては低圧水銀ランプを備えたVUVドライプロセッサ（オーク製作所社製、VUE-3400-F）を用いた。

[0105] 試料は装置内の表面温度が120 $^{\circ}$ Cに加熱されたホットプレート上にセットした後、5分間待機した。この間、装置処理室内に50 L/minの窒素

をフローさせることで、処理室内の酸素濃度を50ppm以下にした。

5分間の待機後、装置内のシャッターを開け、90分間、120℃の加熱処理下での紫外線照射処理を行うことで金属酸化物半導体膜を得た。加熱処理下での紫外線照射処理の間、50L/minの窒素を常にフローさせた。試料位置での波長254nmの紫外線照度は、紫外線光量計（オーク製作所社製、UV-M10、受光器UV-25）を用いて測定し、20mW/cm²であった。

[0106] 上記得られた金属酸化物半導体膜上にソース・ドレイン電極を蒸着により成膜した。ソース・ドレイン電極はメタルマスクを用いたパターン成膜にて作製し、Tiを50nmの厚さに成膜した。ソース・ドレイン電極のサイズは各々1mm角とし、電極間距離は0.2mmとした。

[0107] [評価]

(トランジスタ特性)

上記で得られた簡易型TFETについて、半導体パラメータ・アナライザー4156C（アジレントテクノロジー社製）を用い、トランジスタ特性 $V_g - I_d$ の測定を行った。

$V_g - I_d$ 特性の測定は、ドレイン電圧(V_d)を+1Vに固定し、ゲート電圧(V_g)を-15V~+15Vの範囲内で変化させ、各ゲート電圧におけるドレイン電流(I_d)を測定することにより行った。

表3に実施例4の $V_g - I_d$ 特性から求めた線形移動度を示す。

[0108] [表3]

	線形移動度 [cm ² /Vs]
実施例4	0.2

[0109] <実施例5、6>

(InとZn又はGaを含む実施例)

[0110] - 実施例5 -

以下のような試料を作製し、評価を行った。

硝酸インジウム ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、4 N、高純度化学研究所社製) 及び硝酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3 N、高純度化学研究所社製) を 2-メトキシエタノール (試薬特級、和光純薬工業製) 中に溶解させ、硝酸インジウム濃度 0.095 mol/L 、硝酸亜鉛濃度 0.005 mol/L の濃度の硝酸インジウム・硝酸亜鉛混合溶液を作製した。

- [0111] 基板として熱酸化膜付 p 型シリコン基板を用い、熱酸化膜をゲート絶縁膜として用いる簡易型の TFT を作製した。熱酸化膜付 p 型シリコン 1 inch 角の基板上に、作製した硝酸インジウム・硝酸亜鉛混合溶液を 1500 rpm の回転速度で 30 秒スピコートした後、60℃ に加熱されたホットプレート上で 1 分間乾燥を行った。
- [0112] 得られた金属酸化物前駆体膜を、下記条件で金属酸化物膜への転化を行った。装置としては低圧水銀ランプを備えた VUV ドライブプロセッサ (オーク製作所社製、VUE-3400-F) を用いた。
- [0113] 試料を装置内の表面温度が 160℃ に加熱されたホットプレート上にセットした後、5 分間待機した。この間、装置処理室内に 50 L/min の窒素をフローさせることで、処理室内の酸素濃度を 50 ppm 以下にした。
- [0114] 5 分間の待機後、装置内のシャッターを開け、90 分間、160℃ の加熱処理下での紫外線照射処理を行うことで金属酸化物半導体膜を得た。加熱処理下での紫外線照射処理の間、50 L/min の窒素を常にフローさせた。試料位置での波長 254 nm の紫外線照度は、紫外線光量計 (オーク製作所社製、UV-M10、受光器 UV-25) を用いて測定し、 20 mW/cm^2 であった。
- [0115] 上記得られた金属酸化物半導体膜上にソース・ドレイン電極を蒸着により成膜した。ソース・ドレイン電極はメタルマスクを用いたパターン成膜にて作製し、Ti を 50 nm の厚さに成膜した。ソース・ドレイン電極のサイズは各々 1 mm 角とし、電極間距離は 0.2 mm とした。
- [0116] - 実施例 6 -
- 以下のような試料を作製し、評価を行った。

硝酸インジウム ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、4 N, 高純度化学研究所社製) 及び硝酸ガリウム ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、3 N, 高純度化学研究所社製) を 2-メトキシエタノール (試薬特級、和光純薬工業製) 中に溶解させ、硝酸インジウム濃度 0.095 mol/L 、硝酸ガリウム濃度 0.005 mol/L の濃度の硝酸インジウム・硝酸ガリウム混合溶液を作製した。

[0117] 基板として熱酸化膜付 p 型シリコン基板を用い、熱酸化膜をゲート絶縁膜として用いる簡易型の TFT を作製した。熱酸化膜付 p 型シリコン 1 inch 角の基板上に、作製した硝酸インジウム・硝酸ガリウム混合溶液を 1500 rpm の回転速度で 30 秒スピコートした後、 60°C に加熱されたホットプレート上で 1 分間乾燥を行った。

[0118] 得られた金属酸化物前駆体膜を、下記条件で金属酸化物膜への転化を行った。装置としては低圧水銀ランプを備えた VUV ドライブプロセッサ (オーク製作所社製、VUE-3400-F) を用いた。

[0119] 試料を装置内の表面温度が 160°C に加熱されたホットプレート上にセットした後、5 分間待機した。この間、装置処理室内に 50 L/min の窒素をフローさせることで、処理室内の酸素濃度を 50 ppm 以下にした。

[0120] 5 分間の待機後、装置内のシャッターを開け、90 分間、 160°C の加熱処理下での紫外線照射処理を行うことで金属酸化物半導体膜を得た。加熱処理下での紫外線照射処理の間、 50 L/min の窒素を常にフローさせた。試料位置での波長 254 nm の紫外線照度は、紫外線光量計 (オーク製作所社製、UV-M10、受光器 UV-25) を用いて測定し、 20 mW/cm^2 であった。

[0121] 上記得られた金属酸化物半導体膜上にソース・ドレイン電極を蒸着により成膜した。ソース・ドレイン電極はメタルマスクを用いたパターン成膜にて作製し、Ti を 50 nm の厚さに成膜した。ソース・ドレイン電極のサイズは各々 1 mm 角とし、電極間距離は 0.2 mm とした。

[0122] [評価]

(トランジスタ特性)

上記で得られた簡易型TFETについて、半導体パラメータ・アナライザー4156C（アジレントテクノロジー社製）を用い、トランジスタ特性 $V_g - I_d$ の測定を行った。

$V_g - I_d$ 特性の測定は、ドレイン電圧（ V_d ）を+1Vに固定し、ゲート電圧（ V_g ）を−15V〜+15Vの範囲内で変化させ、各ゲート電圧におけるドレイン電流（ I_d ）を測定することにより行った。

表4に実施例5，6の $V_g - I_d$ 特性から求めた線形移動度を示す。

[0123] [表4]

	線形移動度 [cm^2/Vs]
実施例5	2.3
実施例6	1.5

[0124] <実施例7>

（紫外線照射中に昇温させた実施例）

以下のような試料を作製し、評価を行った。

硝酸インジウム（ $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、4N、高純度化学研究所製）を2-メトキシエタノール（試薬特級、和光純薬工業製）中に溶解させ、0.1mol/Lの濃度の硝酸インジウム溶液を作製した。

[0125] 基板として熱酸化膜付p型シリコン基板を用い、熱酸化膜をゲート絶縁膜として用いる簡易型のTFETを作製した。熱酸化膜付p型シリコン1inch角の基板の上に、作製した硝酸インジウム溶液を1500rpmの回転速度で30秒スピコートした後、60℃に加熱されたホットプレート上で1分間乾燥を行った。

得られた金属酸化物前駆体膜を、下記条件で金属酸化物膜への転化を行った。装置としては低圧水銀ランプを備えたVUVドライプロセッサ（オーク製作所社製、VUE-3400-F）を用いた。

[0126] 試料を装置内の表面温度が124℃に加熱されたホットプレート上にセットした後、5分間待機した。この間、装置処理室内に50L/minの窒素

をフローさせることで、処理室内の酸素濃度を50ppm以下にした。

[0127] 5分間の待機後、装置内のシャッターを開け、 $0.4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で90分間、紫外線照射処理を行うことで金属酸化物半導体膜を得た。（90分後に 160°C に到達した）加熱処理下での紫外線照射処理の間、 $50\text{L}/\text{min}$ の窒素を常にフローさせた。試料位置での波長 254nm の紫外線照度は、紫外線光量計（オーク製作所製、UV-M10、受光器UV-25）を用いて測定し、 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ であった。

[0128] 上記得られた金属酸化物半導体膜上にソース・ドレイン電極を蒸着により成膜した。ソース・ドレイン電極はメタルマスクを用いたパターン成膜にて作製し、Tiを 50nm の厚さに成膜した。ソース・ドレイン電極のサイズは各々 1mm 角とし、電極間距離は 0.2mm とした。

[0129] <実施例8>

（紫外線照射開始時の基板温度と紫外線照射中の昇温速度を変更した実施例）

実施例7において紫外線照射処理開始時の基板温度を 79°C 、紫外線照射中の昇温速度 $0.9^{\circ}\text{C}/\text{min}$ （紫外線照射時間：90分間、紫外線照射処理終了時温度： 160°C ）にそれぞれ変更したこと以外は実施例7と同様の手法で金属酸化物半導体膜を作製し、簡易型TFETを作製した。

[0130] [評価]

（トランジスタ特性）

上記で得られた簡易型TFETについて、半導体パラメータ・アナライザー4156C（アジレントテクノロジー社製）を用い、トランジスタ特性 V_g-I_d の測定を行った。

V_g-I_d 特性の測定は、ドレイン電圧（ V_d ）を $+1\text{V}$ に固定し、ゲート電圧（ V_g ）を $-15\text{V}\sim+15\text{V}$ の範囲内で変化させ、各ゲート電圧におけるドレイン電流（ I_d ）を測定することにより行った。

[0131] 図13に実施例7、8で作製した簡易型TFETの V_g-I_d 特性を示す。また、表5に実施例7、8の金属酸化物半導体膜（活性層）の転化工程におけ

る紫外線照射処理開始温度及び昇温速度、並びに $V_g - I_d$ 特性から求めた線形移動度を示す。

[0132] [表5]

	紫外線照射開始温度 [°C]	昇温速度 [°C/min]	線形移動度 [cm ² /Vs]
実施例 7	124	0.4	1.2
実施例 8	79	0.9	0.5

[0133] <比較例 3>

(紫外線照射を行わない比較例)

以下のような試料を作製し、評価を行った。

硝酸インジウム ($In(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, 4N, 高純度化学研究所社製) を 2-メトキシエタノール (試薬特級、和光純薬工業製) 中に溶解させ、0.1 mol/L の濃度の硝酸インジウム溶液を作製した。

[0134] 基板として熱酸化膜付 p 型シリコン基板を用い、熱酸化膜をゲート絶縁膜として用いる簡易型の TFT を作製した。熱酸化膜付 p 型シリコン 1 inch 角の基板上に、作製した硝酸インジウム溶液を 1500 rpm の回転速度で 30 秒スピコートした後、60°C に加熱されたホットプレート上で 1 分間乾燥を行った。

得られた金属酸化物前駆体膜を、下記条件で金属酸化物膜への転化を行った。装置としては低圧水銀ランプを備えた VUV ドライブプロセッサ (オーク製作所社製、VUE-3400-F) を用いた。

[0135] 試料を装置内の表面温度が 160°C に加熱されたホットプレート上にセットした後、5 分間待機した。この間、装置処理室内に 50 L/min の窒素をフローさせることで、処理室内の酸素濃度を 50 ppm 以下にした。

[0136] 5 分間の待機後、装置内のシャッターを開けずに、90 分間、160°C の加熱処理を行った。加熱処理の間、50 L/min の窒素を常にフローさせた。試料位置での波長 254 nm の紫外線照度は、紫外線光量計 (オーク製作所社製、UV-M10、受光器 UV-25) を用いて測定し、0.1 mW/cm² 以下であった。

[0137] 上記得られた金属酸化物半導体膜上にソース・ドレイン電極を蒸着により成膜した。ソース・ドレイン電極はメタルマスクを用いたパターン成膜にて作製し、Tiを50nmの厚さに成膜した。ソース・ドレイン電極のサイズは各々1mm角とし、電極間距離は0.2mmとした。

[0138] [評価]

(トランジスタ特性)

上記で得られた簡易型TFETについて、半導体パラメータ・アナライザー4156C（アジレントテクノロジー社製）を用い、トランジスタ特性 $V_g - I_d$ の測定を行った。

$V_g - I_d$ 特性の測定は、ドレイン電圧(V_d)を+1Vに固定し、ゲート電圧(V_g)を-15V~+15Vの範囲内で変化させ、各ゲート電圧におけるドレイン電流(I_d)を測定することにより行った。

比較例3に関してはトランジスタ動作が確認されなかった。

[0139] 日本特許出願2014-038995の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 溶媒及び金属成分として少なくともインジウムを含む溶液を基板上に塗布して金属酸化物前駆体膜を形成する前駆体膜形成工程と、
前記金属酸化物前駆体膜を加熱した状態で、酸素濃度が80000 ppm以下の雰囲気下で紫外線照射を行うことにより前記金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化させる転化工程と、
を有する金属酸化物膜の製造方法。
- [請求項2] 前記紫外線照射中の前記基板の温度を120℃超に保持する請求項1に記載の金属酸化物膜の製造方法。
- [請求項3] 前記紫外線照射中の前記基板の温度を200℃未満に保持する請求項1又は請求項2に記載の金属酸化物膜の製造方法。
- [請求項4] 前記溶液に含まれるインジウムがインジウムイオンである請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の金属酸化物膜の製造方法。
- [請求項5] 前記溶液が、硝酸イオンを含む請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の金属酸化物膜の製造方法。
- [請求項6] 前記転化工程において、前記紫外線照射を行う雰囲気中の酸素濃度が30000 ppm以下である請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の金属酸化物膜の製造方法。
- [請求項7] 前記紫外線照射中の前記基板が昇温又は降温する速度を±0.5℃/min以内にする請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の金属酸化物膜の製造方法。
- [請求項8] 前記溶液に含まれる金属成分の50atom%以上がインジウムである請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の金属酸化物膜の製造方法。
- [請求項9] 前記溶液が、少なくとも硝酸インジウムを溶解させた溶液である請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の金属酸化物膜の製造方法。
- [請求項10] 前記溶液が、亜鉛、錫、ガリウム及びアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属成分をさらに含む請求項1～請求項9のいずれか

1 項に記載の金属酸化物膜の製造方法。

[請求項11] 前記溶媒が、メタノール、メトキシエタノール、又は水である請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の金属酸化物膜の製造方法。

[請求項12] 前記溶液中の金属成分の濃度が、 0.01 mol/L 以上 1.0 mol/L 以下である請求項1～請求項11のいずれか1項に記載の金属酸化物膜の製造方法。

[請求項13] 前記転化工程における前記紫外線照射は、前記金属酸化物前駆体膜に対し、波長が 300 nm 以下の紫外線を 10 mW/cm^2 以上の照度で照射することにより行う請求項1～請求項12のいずれか1項に記載の金属酸化物膜の製造方法。

[請求項14] 前記紫外線照射に用いる光源が、低圧水銀ランプである請求項1～請求項13のいずれか1項に記載の金属酸化物膜の製造方法。

[請求項15] 前記前駆体膜形成工程は、前記溶液を前記基板上に塗布し、前記基板を 35°C 以上 100°C 以下に加熱して乾燥させることにより前記金属酸化物前駆体膜を形成する請求項1～請求項14のいずれか1項に記載の金属酸化物膜の製造方法。

[請求項16] 前記前駆体膜形成工程において、インクジェット法、ディスペンサー法、凸版印刷法、及び凹版印刷法から選択される少なくとも1種の塗布法により、前記溶液を前記基板上に塗布する請求項1～請求項15のいずれか1項に記載の金属酸化物膜の製造方法。

[請求項17] 請求項1～請求項16のいずれか1項に記載の金属酸化物膜の製造方法を用いて作製された金属酸化物膜。

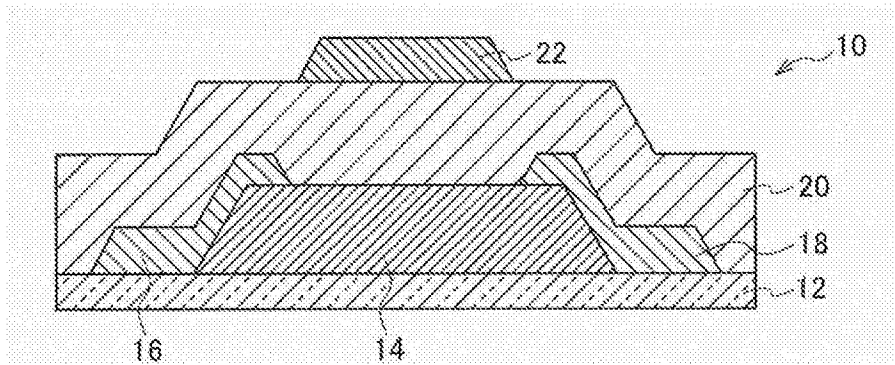
[請求項18] 前記金属酸化物膜に含まれる金属成分の $50\text{ atom}\%$ 以上がインジウムである請求項17に記載の金属酸化物膜。

[請求項19] 半導体膜である請求項17又は請求項18に記載の金属酸化物膜。

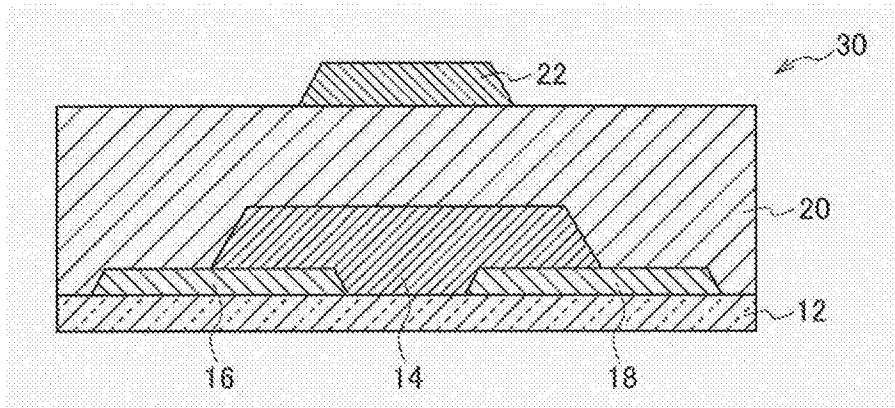
[請求項20] 請求項19に記載の金属酸化物膜を含む活性層と、ソース電極と、ドレイン電極と、ゲート絶縁膜と、ゲート電極とを有する薄膜トランジスタ。

[請求項21] 請求項20に記載の薄膜トランジスタを備えた電子デバイス。

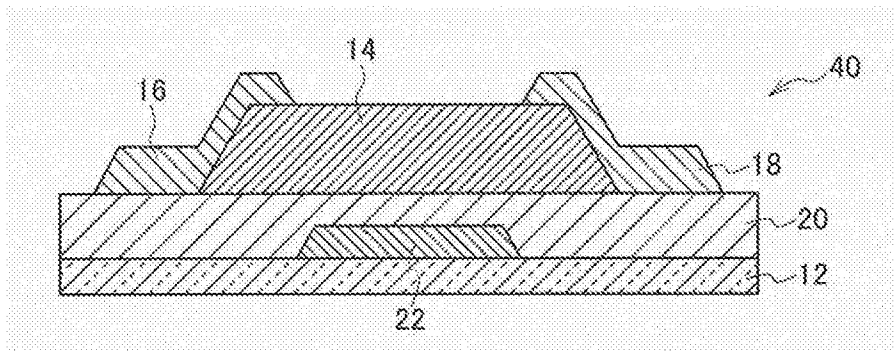
[図1]



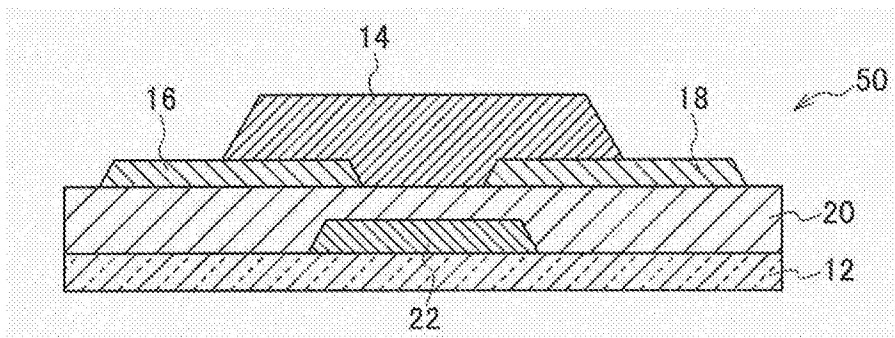
[図2]



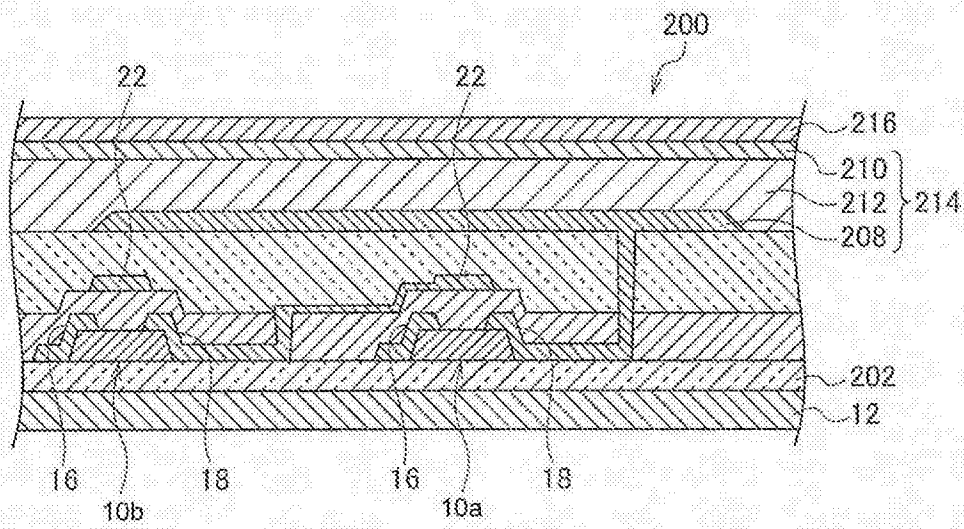
[図3]



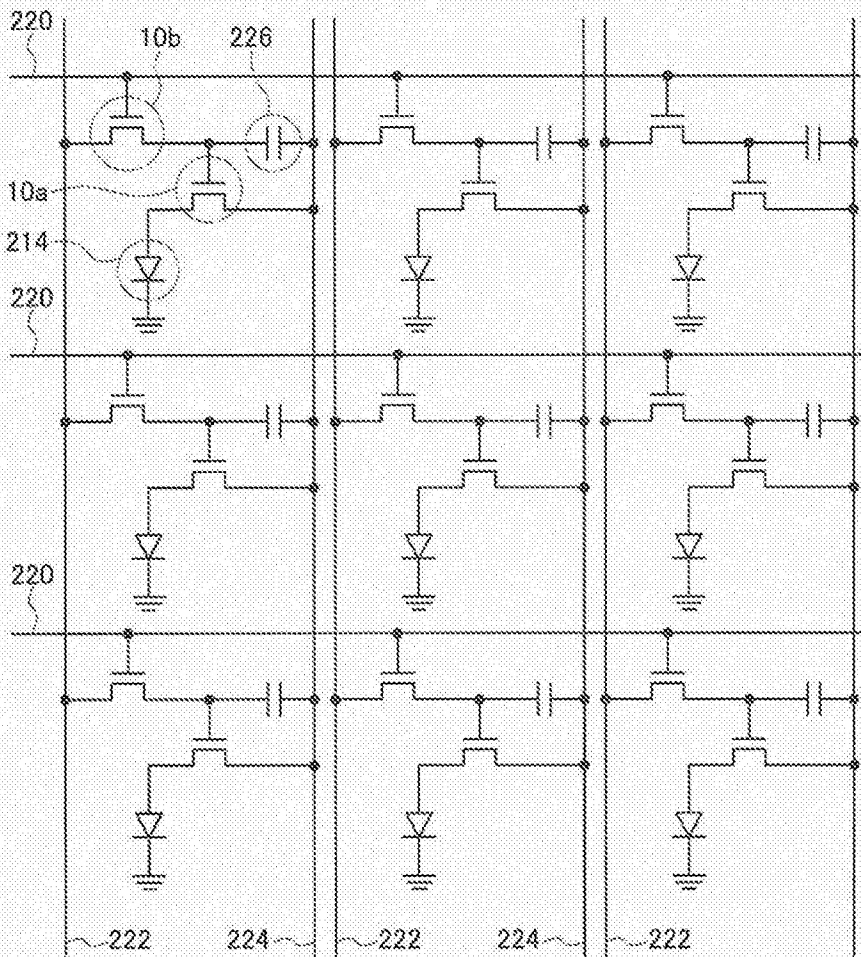
[図4]



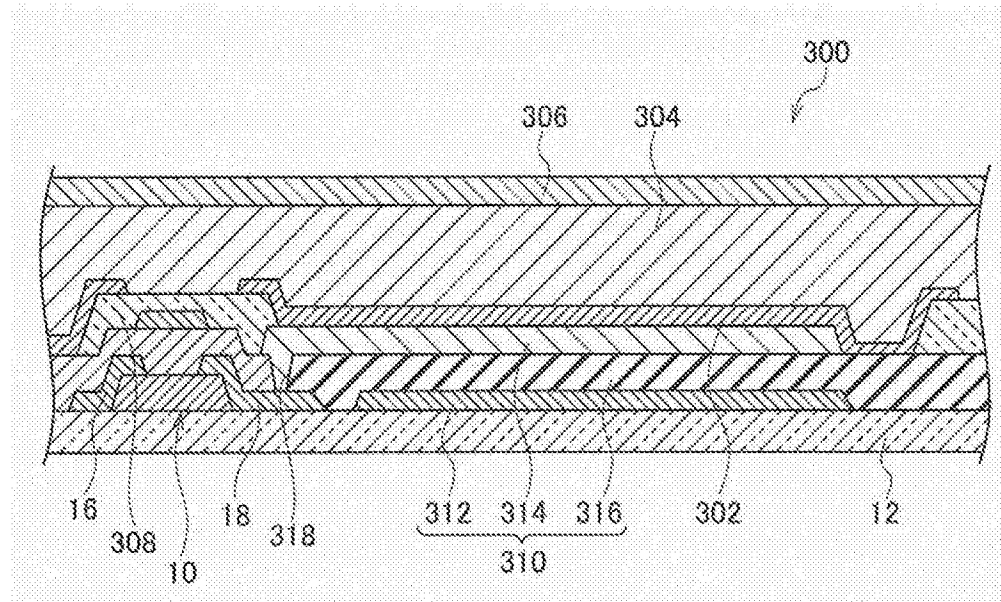
[図7]



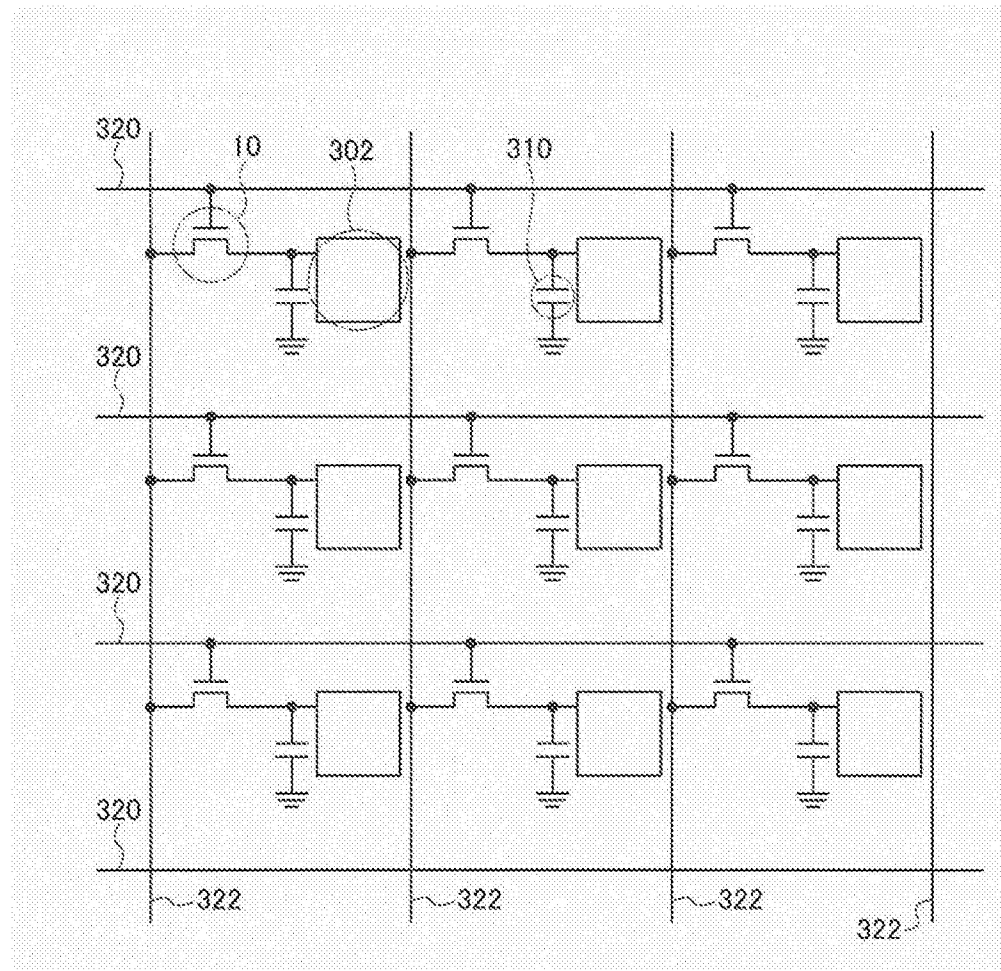
[図8]



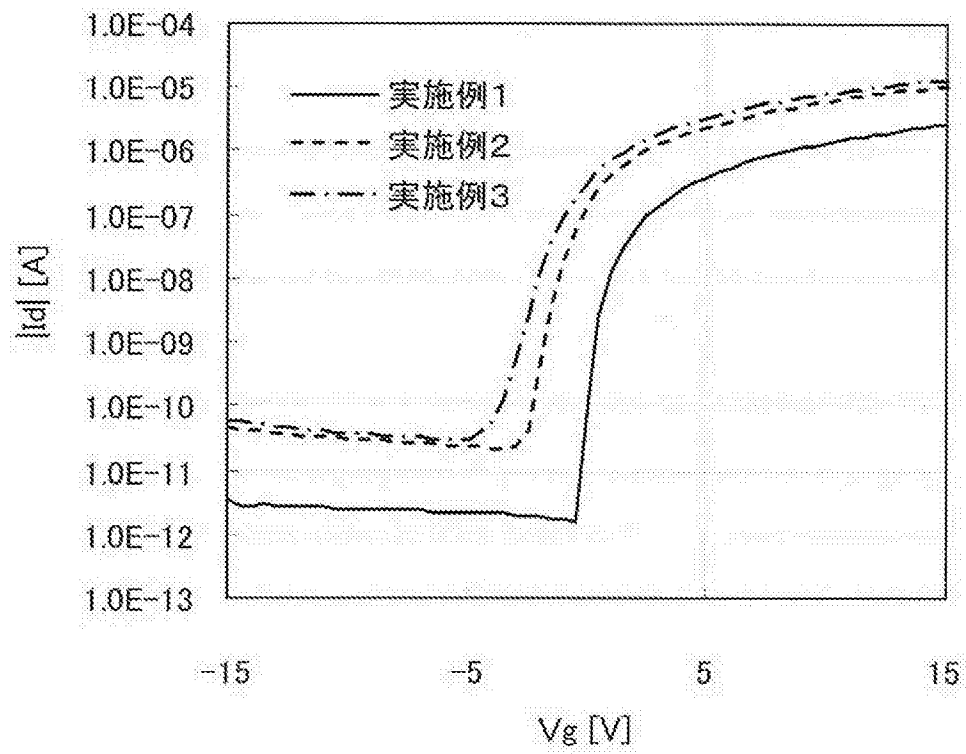
[図9]



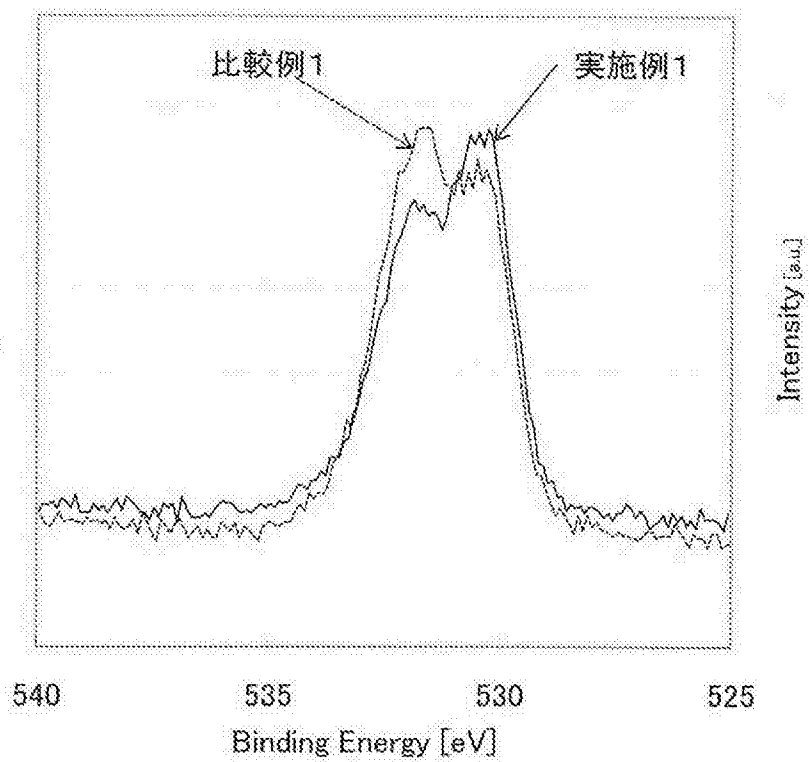
[図10]



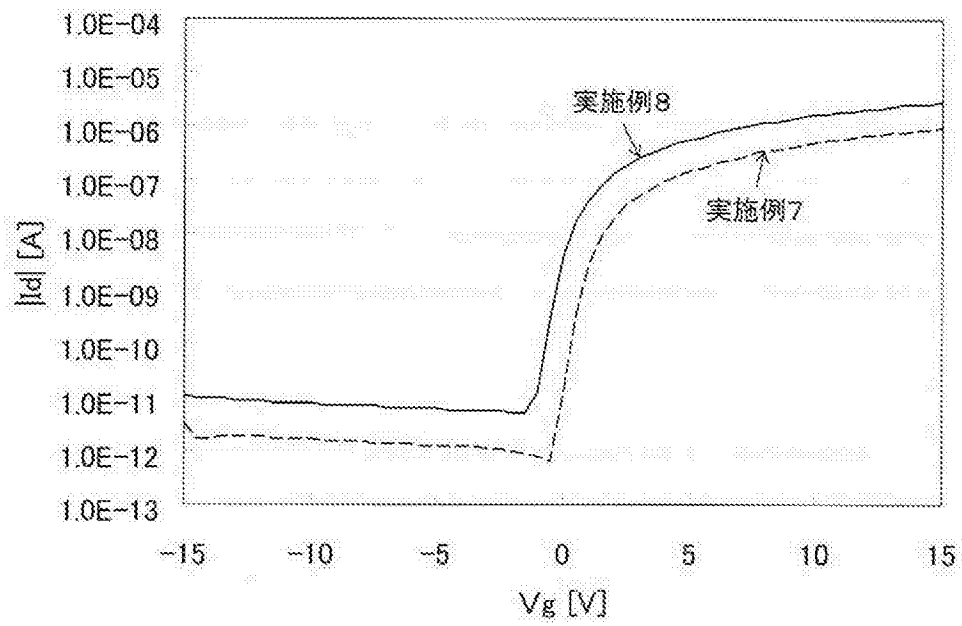
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/079770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/336(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i, H01L21/368(2006.01)i,
H01L29/786(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/14(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)

H01L21/336, H01L21/288, H01L21/368, H01L29/786, H01L51/50, H05B33/14

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
nature.com

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	KIM, Yong-Hoon, HEO, Jae-Sang, KIM, Tae-Hyeong, PARK, Sungjun, YOON, Myung-Han, KIM, Jiwan, OH, Min Suk, YI, Gi-Ra, NOH, Yong-Young, and PARK, Sung Kyu, Flexible metal-oxide devices made by room-temperature photochemical activation of sol-gel films, Nature, 06 September 2012, Vol. 489, pages 128-133 and Supplementary information pages	1-14, 17-21 15-21
Y	WO 2009/081862 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 02 July 2009 (02.07.2009), paragraphs [0047] to [0048] & US 2009/0173938 A1	15-21

☐ 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
02 February 2015 (02.02.15)

Date of mailing of the international search report
17 February 2015 (17.02.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/336(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i, H01L21/368(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/14(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. H01L21/336, H01L21/288, H01L21/368, H01L29/786, H01L51/50, H05B33/14

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

nature.com

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
X Y	KIM, Yong-Hoon, HEO, Jae-Sang, KIM, Tae-Hyeong, PARK, Sungjun, YOON, Myung-Han, KIM, Jiwan, OH, Min Suk, YI, Gi-Ra, NOH, Yong-Young, and PARK, Sung Kyu, Flexible metal-oxide devices made by room-temperature photochemical activation of sol-gel films, Nature, 06 September 2012, Vol. 489, pages 128-133 and Supplementary information pages	1-14, 17-21 15-21
Y	WO 2009/081862 A1（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2009.07.02, 段落[0047]-[0048] & US 2009/0173938 A1	15-21

☐ 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

0 2 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 2 . 2 0 1 5

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）

長谷川 直也

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 9

5 0

4 5 4 9