

(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6月11日(11.06.2015)



(10) 国際公開番号

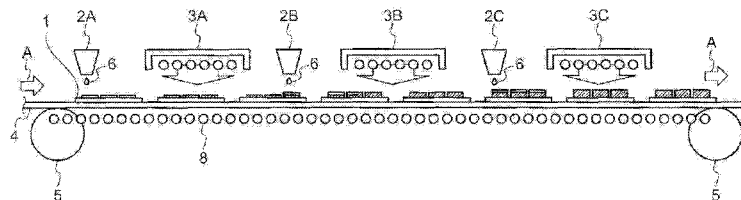
WO 2015/083500 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/368 (2006.01) H01L 27/146 (2006.01)
G01T 1/24 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
H01L 21/336 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
H01L 27/144 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/079768
- (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 2013-253190 2013年12月6日(06.12.2013) 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2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). 田中 淳(TANAKA, Atsushi); 〒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). 鈴木 真之(SUZUKI, Masayuki); 〒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 H K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), ユーロパ (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 PRODUCING METAL OXIDE FILM, METAL OXIDE FILM, THIN-FILM TRANSISTOR, DISPLAY DEVICE, IMAGE SENSOR, AND X-RAY SENSOR

(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、表示装置、イメージセンサ及びX線センサ

【図13】



(57) Abstract: The present invention provides a method for producing a metal oxide film by alternately repeating the following steps two or more times: a step for coating a substrate with a solution containing a metal nitrate, and forming a metal oxide precursor film by drying the coated film; and a step for changing the metal oxide precursor film into a metal oxide film. During the steps performed two or more times for changing the metal oxide precursor film into the metal oxide film, the metal oxide precursor film is changed into the metal oxide film with a maximum attained substrate temperature of 120-250°C. The present invention further provides a metal oxide film produced by this method, and a device provided with the same.

(57) 要約: 本発明は、金属硝酸塩を含む溶液を基板上に塗布し、塗布膜を乾燥させて金属酸化物前駆体膜を形成する工程と、前記金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化する工程とを交互に2回以上繰り返すことを含み、前記金属酸化物前駆体膜を前記金属酸化物膜に転化する少なくとも2回の工程において、前記基板の最高到達温度を120°C以上250°C以下にして前記金属酸化物前駆体膜を前記金属酸化物膜に転化する金属酸化物膜の製造方法及びそれにより製造された金属酸化物膜並びにそれを備えたデバイスを提供する。

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、表示装置、
イメージセンサ及びX線センサ

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、
表示装置、イメージセンサ及びX線センサに関する。

背景技術

[0002] 金属酸化物半導体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金属酸
化物膜を形成することを目的とした、液相プロセスによる金属酸化物膜の作
製に関して研究開発が盛んに行われている。

[0003] 例えば、硝酸塩等の金属塩を含む溶液を塗布し、金属酸化物半導体層を形
成する手法が開示されている（国際公開第2009/081862号参照）
。

[0004] また、金属アルコキシド又は金属塩を主原料として得られる金属酸化物の
前駆体ゾルを被塗布物の表面に塗布して被塗布物表面に金属酸化物ゲルの薄
膜を形成する工程と、金属酸化物ゲルの薄膜に対して波長が360nm以下
である紫外光を照射して金属酸化物ゲルを結晶化させる工程とを複数回繰り
返して行う金属酸化物膜の製造方法が開示されている（特開2000-24
7608号公報参照）。

[0005] また、有機金属化合物および／または有機金属錯体を含む膜を形成する工
程、前記膜にエネルギー線を照射し、照射部位に位置する膜に含まれる有機
成分を分解して金属および／または金属酸化物を析出させる工程、を含む方
法が開示されている（特開2005-213567号公報参照）。

[0006] また、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)。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、緻密な金属酸化物膜を比較的低温で、かつ大気圧下で製造することができる金属酸化物膜の製造方法及び金属酸化物膜、並びに、高い移動度を有する薄膜トランジスタ、表示装置、イメージセンサ及びX線センサ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

[0008] 上記目的を達成するため、以下の発明が提供される。

<1> 金属硝酸塩を含む溶液を基板上に塗布し、塗布膜を乾燥させて金属酸化物前駆体膜を形成する工程と、金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化する工程とを交互に2回以上繰り返すことを含み、

金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化する少なくとも2回の工程において、基板の最高到達温度を120℃以上250℃以下にして金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化する金属酸化物膜の製造方法。

<2> 金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化する全ての工程において、基板の最高到達温度を120℃以上にして金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化する<1>に記載の金属酸化物膜の製造方法。

<3> 金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化する全ての工程において、基板の最高到達温度を200℃以下にする<1>又は<2>に記載の金属酸化物膜の製造方法。

<4> 金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化する工程が、金属酸化物前駆体膜に紫外線を照射する工程を含む<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> 金属酸化物前駆体膜を形成する工程と、金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化する工程とを交互に4回以上繰り返す<1>~<4>のいずれ

れか1つに記載の金属酸化物膜の製造方法。

<6> 金属硝酸塩を含む溶液が、少なくとも硝酸インジウムを含む<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> 硝酸インジウムを含む溶液が、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つの金属原子を含む化合物をさらに含有する<6>に記載の金属酸化物膜の製造方法。

<8> 金属硝酸塩を含む溶液の金属モル濃度が、 0.01 mol/L 以上 0.5 mol/L 以下である<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> 金属酸化物前駆体膜を形成する工程と、金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化する工程とを各々1回行って得られる金属酸化物膜の平均膜厚が 6 nm 以下である<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> 金属酸化物前駆体膜を形成する工程と、金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化する工程とを各々1回行って得られる金属酸化物膜の平均膜厚が 2 nm 以下である<9>に記載の金属酸化物膜の製造方法。

<11> 金属硝酸塩を含む溶液が、メタノール又はメトキシエタノールを含む<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> 金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化する工程が、金属酸化物前駆体膜に対し、波長 300 nm 以下の紫外線を 10 mW/cm^2 以上の強度で照射する工程を含む<4>~<11>のいずれか1つに記載の金属酸化物膜の製造方法。

<13> 金属酸化物前駆体膜に紫外線を照射する際に用いる光源が、低圧水銀ランプである<12>に記載の金属酸化物膜の製造方法。

<14> 金属酸化物前駆体膜を形成する工程において、塗布膜を乾燥させる際の基板の温度が 35°C 以上 100°C 以下である<1>~<13>のいずれか1つに記載の金属酸化物膜の製造方法。

<15> 金属酸化物前駆体膜を形成する工程において、金属硝酸塩を含む

溶液を、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一種の塗布法により塗布する＜1＞～＜14＞のいずれか1つに記載の金属酸化物膜の製造方法。

[0009] ＜16＞ ＜1＞～＜15＞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。

＜17＞ 金属酸化物半導体膜である＜16＞に記載の金属酸化物膜。

＜18＞ ＜17＞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。

＜19＞ ＜18＞に記載の薄膜トランジスタを備えた表示装置。

＜20＞ ＜18＞に記載の薄膜トランジスタを備えたイメージセンサ。

＜21＞ ＜18＞に記載の薄膜トランジスタを備えたX線センサ。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、緻密な金属酸化物膜を比較的低温で、かつ大気圧下で製造することができる金属酸化物膜の製造方法及び金属酸化物膜、並びに、高い移動度を有する薄膜トランジスタ、表示装置、イメージセンサ及びX線センサが提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [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線センサレイの電気配線の概略構成図である。

[図11]実施例1～4及び比較例1で作製した簡易型TFTの $V_g - I_d$ 特性を示す図である。

[図12]前駆体膜形成工程及び転化工程の繰り返し回数と、TFTの移動度との関係を示す図である。

[図13]本発明によって金属酸化物膜を製造する装置の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、添付の図面を参照しながら、本発明の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及びそれを備えた薄膜トランジスタ、表示装置、X線センサ等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、本発明に係る金属酸化物膜の導電性は限定されず、本発明は、酸化物半導体膜、酸化物導電膜、又は酸化物絶縁膜の製造に適用することができるが、代表例として、TFTの活性層（半導体層）に適用することができる金属酸化物半導体膜の製造方法について主に説明する。

[0013] 本発明者らは詳細な研究を通して、金属硝酸塩を用いた溶液の塗布及び乾燥による金属酸化物前駆体膜の形成と加熱による金属酸化物膜への転化を交互に複数回実施することにより、膜密度の向上効果が得られることを見出した。

特に、本発明の方法によって金属酸化物半導体膜を作製することにより、高い輸送特性を有する薄膜トランジスタを大気圧下、比較的低温で作製でき

ることから薄膜液晶ディスプレイや有機EL等の表示装置、特にフレキシブルディスプレイを提供することが可能となる。

[0014] <金属酸化物膜の製造方法>

本発明の金属酸化物膜の製造方法は、金属硝酸塩を含む溶液を基板上に塗布し、塗布膜を乾燥させて金属酸化物前駆体膜を形成する工程と、金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化する工程とを交互に2回以上繰り返すことを含み、金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化する少なくとも2回の工程において、基板の最高到達温度を120℃以上250℃以下にして金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化する。

[0015] 本発明によって緻密な金属酸化物膜を形成することができる理由は定かでないが、以下のように推測される。

金属酸化物前駆体膜が金属酸化物膜に転化される際に、膜中から硝酸成分や金属に配位している成分が脱離する。その状態で再度溶液を塗布することで、脱離した部分に溶液が含浸し、結果として新たに金属と酸素の結合が形成されることにより緻密な金属酸化物膜が形成されるものと考えられる。

[0016] [金属酸化物前駆体膜の形成工程（工程A）]

まず、金属酸化物膜を形成するための金属硝酸塩を含む溶液と、金属酸化物膜を形成するための基板を用意し、金属硝酸塩を含む溶液を基板上に塗布し、塗布膜を乾燥させて金属酸化物前駆体膜を形成する。

[0017] （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。

[0018] 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、ガラスフェレーク、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。

[0019] 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。

[0020] (金属硝酸塩を含む溶液)

金属硝酸塩を含む溶液は、金属硝酸塩等の溶質を、溶液が所望の濃度となるように秤量し、溶媒中で攪拌して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。

[0021] 溶液に含まれる金属硝酸塩としては、形成する金属酸化物膜に応じて選択すればよく、例えば、硝酸インジウム、硝酸マグネシウム、硝酸アルミニウム、硝酸カルシウム、硝酸スカンジウム、硝酸クロム、硝酸マンガン、硝酸鉄、硝酸コバルト、硝酸ニッケル、硝酸銅、硝酸亜鉛、硝酸ガリウム、硝酸ストロンチウム、硝酸イットリウム、硝酸バリウム、硝酸ランタン、硝酸セリウム、硝酸プラセオジウム、硝酸ネオジウム、硝酸サマリウム、硝酸ユーロピウム、硝酸ガドリニウム、硝酸テルビウム、硝酸ジスプロシウム、硝酸ホルミウム、硝酸エルビウム、硝酸ツリウム、硝酸イッテルビウム、硝酸ルテチウム、硝酸ビスマスが挙げられる。金属硝酸塩は水和物であってもよい。

[0022] 溶液の金属モル濃度は、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、膜の平坦性及び生産性の観点から 0.01mol/L 以上 0.5mol/L 以下であることが好ましい。溶液中の金属モル濃度が 0.01mol/L 以上であれば膜密度を効果的に向上させることができる。また、金属酸化物膜上に溶液を塗布して金属酸化物前駆体膜を形成する場合、溶液中の金属モル濃度が 0.5mol/L 以下であれば下の金属酸化物膜を溶解することを効果的に抑制することができる点でも好ましい。

[0023] なお、金属硝酸塩を含む溶液が複数種の金属を含む場合は、本発明における金属モル濃度は、各金属のモル濃度 (mol/L) の合計量を意味する。

[0024] 金属硝酸塩を含む溶液は、金属硝酸塩以外の他の金属原子含有化合物を含んでいてもよい。金属原子含有化合物としては金属硝酸塩以外の金属塩、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。

金属硝酸塩以外の金属塩としては、硫酸塩、リン酸塩、炭酸塩、酢酸塩、蔞酸塩等が挙げられ、金属ハロゲン化物としては、塩化物、ヨウ化物、臭化物等が挙げられ、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。

[0025] 金属硝酸塩を含む溶液は、少なくとも硝酸インジウムを含むことが好ましい。酸化物半導体膜又は酸化物導体膜を形成する場合、硝酸インジウムを用いることで、容易にインジウム含有酸化物膜を形成することができ、高い電気伝導性が得られる。

また、金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化する工程が紫外線を照射する工程を含む場合、前駆体膜が紫外光を効率よく吸収することができ、インジウム含有酸化物膜を容易に形成することができる。

[0026] また、金属硝酸塩を含む溶液にインジウム以外の金属元素として、亜鉛、錫、ガリウム、及びアルミニウムから選ばれるいずれか1つ以上の金属原子を含む化合物を含有することが好ましい。インジウムとインジウム以外の前記金属元素を適量含むことにより、得られる酸化物半導体膜の閾値電圧を所望の値に制御することができ、且つ膜の電氣的安定性も向上する。

なお、インジウムとインジウム以外の前記金属元素を含む酸化物半導体及び酸化物導電体として、 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。

[0027] 金属硝酸塩を含む溶液に用いる溶媒は、用いる金属硝酸塩を含む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ず、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、塗れ性の観点からメタノール、メトキシエタノール等を用いることが好ましい。

[0028] （塗布）

金属硝酸塩を含む溶液（金属酸化物膜形成用塗布液）を基板上に塗布する方法は特に限定されず、スプレーコート法、スピコート法、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一種の塗布法を用いることが好ましい。

[0029] （乾燥）

金属酸化物膜形成用塗布液を基板上に塗布した後、塗布膜を乾燥させ、第1の金属酸化物前駆体膜を得る。乾燥によって、塗布膜の流動性を低減させ、最終的に得られる酸化物膜の平坦性を向上させることができる。

適切な乾燥温度（例えば、基板の温度が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。乾燥のための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。

乾燥は膜の平坦性を均一に保つ観点から、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。

また、乾燥における雰囲気特に制限はないが、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。

[0030] [金属酸化物膜への転化工程（工程B）]

次いで、乾燥して得た金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化する。金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化する方法は、基板の最高到達温度を 120°C 以上 250°C 以下にすることができれば特に制限はなく、ホットプレート等のヒーター、電気炉、プラズマ、紫外光、マイクロ波等を用いる手法が挙げられる。

転化工程における基板の最高到達温度が 120°C 未満であると膜密度の向上効果が不十分であり、 250°C を超えると製造コストが増大する。

より低温で金属酸化物膜への転化を行う観点から、紫外線（UV：Ultraviolet）を用いる手法が好ましい。紫外線の光源としては、UVランプやレーザーが挙げられるが、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。

[0031] UVランプとしては、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金属酸化物前駆体膜から金属酸化物膜への転化が容易に行えることから好ましい。

[0032] 転化工程において、金属酸化物前駆体膜の膜面には波長 300nm 以下の紫外光を $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上の照度で照射することが好ましい。上記波長範囲の紫外光を上記照度範囲で照射することで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。

なお、金属酸化物前駆体膜に照射する紫外線の照度は、例えば、紫外線光量計（オーク製作所社製、UV-M10、受光器UV-25）を用いて測定することができる。

[0033] 転化工程における雰囲気には制限はなく、大気圧下であっても真空中であってもよく、また、大気中であっても、任意のガス中であってもよいが、簡便に転化を行う観点から大気圧下で行うことが好ましい。

[0034] 転化工程における基板の最高到達温度は 200°C 以下であることが好ましい。 200°C 以下であれば耐熱性の低い樹脂基板への適用が容易となる。な

お、転化工程における基板の最高到達温度はサーモラベルによって測定することができる。

[0035] 基板の温度は、前述した温度範囲に制御可能な手法であれば特に限定されず、ホットプレート等のヒーター、電気炉、マイクロ波加熱で基板温度を制御してもよく、紫外線ランプ等、光源からの輻射熱を用いてもよい。光源からの輻射熱を用いる際には、ランプー基板間距離やランプ出力を調整することで基板温度を制御することができる。

紫外線照射時間は紫外線の照度にもよるが、生産性の観点から、5秒以上120分以下であることが好ましい。

[0036] [工程Aと工程Bの繰り返し]

金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化した後、金属酸化物膜上に金属硝酸塩を含む溶液を再度塗布・乾燥して金属酸化物前駆体薄膜を形成し、金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化することによって金属酸化物膜上に更に金属酸化物膜を形成する。

このようにして金属酸化物前駆体膜の形成工程（工程A）と金属酸化物膜への転化工程（工程B）を交互に2回以上繰り返して金属酸化物膜を重ねて一体的に形成することで、膜密度が高い金属酸化物膜を得ることができる。

尚、工程Aと工程Bは、工程Aと工程Bの順が $A \rightarrow B \rightarrow A \rightarrow B$ の関係になっていればよく、工程Aと工程Bは連続して行わなくてもよく、工程Aと工程Bの間に例えば電極や絶縁膜の形成など別の工程が入っていてもよい。

[0037] また、金属酸化物前駆体膜を形成する工程と、金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化する工程を交互にN回（Nは2以上の整数）繰り返す場合、金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化するN回の転化工程全てにおいて基板の最高到達温度を120℃以上250℃以下にする必要はなく、N回の転化工程のうち少なくとも2回の転化工程において、基板の最高到達温度を120℃以上250℃以下にして金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化すればよい。例えば、金属酸化物前駆体膜の形成と金属酸化物膜への転化を交互に3回繰り返す場合、1回目と2回目の転化工程では基板の最高到達温

度を120℃以上250℃以下とし、3回目の転化工程では基板の最高到達温度を120℃未満としてもよいし、1回目の転化工程では基板の最高到達温度を120℃未満とし、2回目と3回目の転化工程では基板の最高到達温度を120℃以上250℃以下としもよい。あるいは1回目の転化工程と3回目の転化工程では基板の最高到達温度を120℃以上250℃以下とし、2回目の転化工程では120℃未満で行ってもよい。

ただし、金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化する全ての工程において、基板の最高到達温度を120℃以上250℃以下にして金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化することが好ましい。

[0038] 本発明の金属酸化物膜の製造方法は、工程Aと工程Bを同一基板上で交互に4回以上（すなわち、工程Aと工程Bのセットを4セット以上）繰り返すことが好ましい。工程Aと工程Bを交互に4回以上繰り返すことで、膜密度がより高い良質な金属酸化物膜を得ることができる。

なお、工程Aと工程Bを繰り返す回数は2回以上であれば特に制限されず、目標とする金属酸化物膜の厚み等を考慮して決めればよいが、生産性の観点から10回以下とすることが好ましい。

[0039] 工程A及び工程Bを交互に2回以上繰り返して金属酸化物膜を形成する好ましい製造形態として、例えば以下のような形態が挙げられる。図13は本発明によって金属酸化物膜を製造する装置の一例を概略的に示している。この装置はロールツーロール方式にて金属酸化物膜を形成する構成を有し、インクジェット等による塗布部2（2A，2B，2C）と、紫外線照射による転化部3（3A，3B，3C）とが交互に連続して配置され、基板1を搬送する搬送ベルト4及び搬送ロール5、基板1の温度を制御する温度制御手段8などを備えている。搬送ベルト4上に所定の間隔で配置された基板1は、搬送ロール5の回転によって搬送ベルト4とともに矢印Aの方向に移動し、塗布部2Aにおいて金属硝酸塩を含む溶液6が付与されて金属酸化物前駆体膜が形成される。次いで、転化部3Aにおいて紫外線照射されるとともに温度制御手段8により基板1の最高到達温度が120℃以上250℃以下の範

囲に加熱されて金属酸化物前駆体膜が金属酸化物膜に転化される。同様にして2番目の塗布部2Bと転化部3B、さらに3番目の塗布部2Cと転化部3Cによって金属酸化物前駆体膜の形成と金属酸化物膜への転化が繰り返し行われる。このようにして工程Aと工程Bの繰り返しを短時間で効率的に行うことが可能となる。

[0040] 工程Aと工程Bを各々1回ずつ行って得られる金属酸化物膜の平均膜厚が6nm以下であることが好ましく、2nm以下であることがより好ましい。工程Aと工程Bを各々1回ずつ行って得られる金属酸化物膜の平均膜厚を6nm以下にすることによって、最終的に得られる膜密度が高い金属酸化物膜を得ることができ、2nm以下であればその効果がより高く得られる。尚、ここで述べる平均膜厚とは、工程A及び工程Bを交互に複数回繰り返して作製した金属酸化物膜の膜厚を塗布回数（工程Aの回数）で除した値を指す。例えば工程A及び工程Bを交互に2回繰り返し、最終的に得られる膜厚が10nmの場合、平均膜厚は $10 / 2 = 5$ nmとなる。最終的に得られる金属酸化物膜の膜厚は膜の透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope: TEM）による断面観察によって評価することができる。

[0041] <金属酸化物膜>

上記工程A及び工程Bを交互に複数回繰り返して製造された金属酸化物膜は、膜密度が高い膜となる。

[0042] 本発明の金属酸化物膜は金属成分として少なくともインジウムを含むことが好ましい。インジウムを含むことで金属酸化物半導体膜や金属酸化物導電体膜とした際に高い電気伝導性が得られる。

金属酸化物膜のインジウムの含有量が、金属酸化物膜に含まれる全金属元素の50atom%以上であることが好ましい。インジウム含有量が50atom%以上であれば低温で容易に高い電気伝導性が得られる。

金属酸化物膜は、インジウム以外の金属元素として、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。金属元素を適量含むことにより、電気伝導性の向上や、酸化物半導体膜を作製した際の閾値電圧制御や電氣的安定性の向上効果が得られる。インジウムと前記金属元素を含む酸化物半導体及び酸化物導電体として、 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。

[0043] 金属酸化物膜のX線反射率法 (X-ray Reflectometer : XRR) によって測定した平均膜密度が 6 g/cm^3 以上であることが好ましい。上記平均膜密度の範囲であれば金属酸化物半導体膜又は金属酸化物導電体膜とした際に高い電気伝導性が得られる。ここで言うところの平均膜密度とはXRRスペクトルから膜厚、膜密度、表面ラフネスをパラメータとしてフィッティングを行う際に、金属酸化物膜を密度の異なる複数層のモデルとし、各層の膜密度を膜厚で乗じた値を加算した後に、金属酸化物膜の全膜厚で除した値をいう。例えば、金属酸化物膜を3層とした場合にシミュレーション結果と良い一致を示す金属酸化物膜であって、1層目が膜密度 4 g/cm^3 で膜厚 1 nm 、2層目が膜密度 5 g/cm^3 で膜厚 8 nm 、3層目が膜密度 4 g/cm^3 で膜厚 1 nm とすると、この金属酸化物膜の平均膜密度は $(4 \times 1 + 5 \times 8 + 4 \times 1) / (1 + 8 + 1) = 4.8 \text{ g/cm}^3$ となる。尚、実測スペクトルとシミュレーション結果が良い一致を示すか否かは信頼性因子 (R 値) で見積もることができ、良い一致を示すものは、R 値が 0.015 以下であることを意味する。

[0044] 本発明の金属酸化物膜の製造方法を用いることで、例えば、大気圧下、 200°C 以下の低温プロセスで緻密な金属酸化物膜を得ることができ、種々のデバイスの作製に適用することができる。本発明では、大掛かりな真空装置を用いる必要がない点、耐熱性の低い安価な樹脂基板を用いることができる点、原料が安価である点等からデバイス作製コストを大幅に低減可能となる。

また、本発明は、耐熱性の低い樹脂基板に適用できることからフレキシブ

ルディスプレイ等のフレキシブル電子デバイスを安価に作製することが可能となる。本発明は、特に金属酸化物半導体膜や金属酸化物導電膜の作製に用いた際に極めて電子伝達特性が高い膜を得ることができる。

[0045] <薄膜トランジスタ>

本発明の実施形態により作製された金属酸化物半導体膜は高い半導体特性を示すことから、薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）の活性層（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実施形態について説明する。

尚、実施形態としてはトップゲート型の薄膜トランジスタについて記述するが、本発明により製造される金属酸化物半導体膜を用いた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。

[0046] 本発明に係るＴＦＴ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、ＴＦＴ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る。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る。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。

[0047] 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 T F T 1 0 では、基板 1 2 の一方の主面上に活性層 1 4 として上述の金属酸化物膜が積層されている。そして、活性層 1 4 上にソース電極 1 6 及びドレイン電極 1 8 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 2 0 と、ゲート電極 2 2 とが順に積層されている。

[0048] 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 T F T の一例を示す模式図である。図 2 に示す T F T 3 0 では、基板 1 2 の一方の主面上にソース電極 1 6 及びドレイン電極 1 8 が互いに離間して設置されている。そして、活性層 1 4 として上述の金属酸化物膜と、ゲート絶縁膜 2 0 と、ゲート電極 2 2 と、が順に積層されている。

[0049] 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 T F T の一例を示す模式図である。図 3 に示す T F T 4 0 では、基板 1 2 の一方の主面上にゲート電極 2 2 と、ゲート絶縁膜 2 0 と、活性層 1 4 として上述の金属酸化物膜と、が順に積層されている。そして、活性層 1 4 の表面上にソース電極 1 6 及びドレイン電極 1 8 が互いに離間して設置されている。

[0050] 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 T F T の一例を示す模式図である。図 4 に示す T F T 5 0 では、基板 1 2 の一方の主面上にゲート電極 2 2 と、ゲート絶縁膜 2 0 と、が順に積層されている。そして、ゲート絶縁膜 2 0 の表面上にソース電極 1 6 及びドレイン電極 1 8 が互いに離間して設置され、更にこれらの上に、活性層 1 4 として上述の金属酸化物半導体膜が積層されている。

[0051] 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 1 0 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。

[0052] (活性層)

本実施形態の薄膜トランジスタ 1 0 を製造する場合、まず、金属硝酸塩を含む溶液を準備し、金属酸化物前駆体膜の形成工程及び金属酸化物膜への転化工程を交互に 2 回以上繰り返して基板 1 2 上に金属酸化物膜を形成する。

金属酸化物膜のパター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、又は凹版印刷法によって行ってもよく、金属酸化物膜の形成後にフォトリソグラフィー及びエッチングによりパターニングを行ってもよい。

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、金属酸化物膜を形成した後、活性層 14 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た後、塩酸、硝酸、希硫酸、又はリン酸、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。

[0053] 金属酸化物膜の膜厚は膜の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。

[0054] 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 に含まれる全金属元素の 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。

[0055] (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、金属酸化物膜を形成した後、パターニングする前に形成してもよいし、金属酸化物膜のパターニング後に形成してもよい。

また、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 15 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。

[0056] (ソース・ドレイン電極)

金属酸化物半導体膜で形成される活性層 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, Au, Ag 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。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] （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 SiO_2 、 SiN_x 、 SiON 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 Ta_2O_5 、 HfO_2 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。

[0061] 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 10 nm 以上 10 μ m 以下が好ましく、50 nm 以上 1000 nm 以下がより好ましく、100 nm 以上 400 nm 以下が特に好ましい。

[0062] (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, Au, 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。

[0063] 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、10 nm 以上 1000 nm 以下とすることが好ましく、50 nm 以上 200 nm 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。

[0064] 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、例えば電気光学装置、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として好適であり、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特に好適である。

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。

[0065] <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。

[0066] 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TFT10と、TFT10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、TFT10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。

[0067] 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、TFT10が備えられている。

[0068] TFT10のゲート電極22は、ゲート配線112に接続されており、TFT10のソース電極16はデータ配線114に接続されている。また、TFT10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。

[0069] <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。

[0070] 本実施形態のアクティブマトリクス方式の有機EL表示装置200は、図1に示したトップゲート構造のTFT10が、パッシベーション層202を備えた基板12上に、駆動用TFT10aおよびスイッチング用TFT10bとして備えられ、TFT10a、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。

[0071] 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TFT10b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TFT10b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TFT10bのドレイン電極18は駆動用TFT10a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TFT10aをオン状態に保つ。駆動用TFT10a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。

[0072] 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。

[0073] <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。

[0074] 本実施形態のＸ線センサ３００は基板１２上に形成されたＴＦＴ１０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。ＴＦＴ１０上にはパッシベーション膜３０８が設けられている。

[0075] 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、ＴＦＴ１０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。

[0076] 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、ＴＦＴ１０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。

[0077] 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、ＴＦＴ１０が備えられている。

[0078] ＴＦＴ１０のゲート電極２２は、ゲート配線３２０に接続されており、ＴＦＴ１０のソース電極１６はデータ配線３２２に接続されている。また、ＴＦＴ１０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、さらに電荷収集用電極３０２は、キャパシタ３１０に接続されている。

[0079] 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、TFT10 を順次走査することによって読み出される。

[0080] 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 TFT を備えるものとしたが、TFT はこれに限定されず、図 2～図 4 に示す構造の TFT であってもよい。

実施例

[0081] 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。

<実施例 1～4、比較例 1>

以下のような評価用デバイスを作製し、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、下記表 1 に示す硝酸インジウム濃度の異なる溶液を作製した。

[0082] [表1]

	硝酸インジウム濃度 [mol/L]
溶液 A	0.1
溶液 B	0.05
溶液 C	0.025
溶液 D	0.017
溶液 E	0.01

[0083] 基板として熱酸化膜 (膜厚 100 nm) 付 p 型 Si 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 Si 1 inch 角の基板上に、作製した各溶液を 1500 rpm の回転速度で 30 秒スピンコートした後、60℃ に加熱されたホットプレート上で 1 分間乾燥を行い、金属酸化物半導体前駆体膜を得た。

[0084] 得られた金属酸化物半導体前駆体膜に対し、下記条件で紫外線照射による加熱処理を行うことで金属酸化物半導体膜への転化を行った。

紫外線照射装置としては、低圧水銀ランプを用いた UV オゾンクリーナー

(フィルジェン社製、UV253H)を用いた。試料を厚さ40mmのガラス板上にセットし、ランプー試料間距離を5mmとした。試料位置での波長254nmの紫外照度は、紫外線光量計(オーク製作所社製、UV-M10、受光器UV-25)を用いて測定した。ランプ点灯から3分間で最大値に達し、15mW/cm²であった。

紫外線照射処理室内に窒素を6L/minで10分間フローさせた後、90分間、紫外線照射を行った。紫外線照射中は常に6L/minで窒素をフローさせた。紫外線照射処理時の基板温度をサーモラベルでモニターしたところ、160℃を示した。

[0085] 溶液Aを用いたものは上記溶液の塗布・乾燥及び紫外線照射による金属酸化物半導体膜への転化を各1回行った(比較例1)。

[0086] 上記溶液の塗布・乾燥及び紫外線照射による金属酸化物半導体膜への転化を、溶液Bを用いたものは交互に各2回(実施例1)、溶液Cを用いたものは交互に各4回(実施例2)、溶液Dを用いたものは交互に各7回(実施例3)、溶液Eを用いたものは交互に各12回(実施例4)それぞれ繰り返した。

[0087] 実施例1～4及び比較例1の金属酸化物半導体膜の膜厚を断面TEM観察によって確認したところ、全て10.5nm±1.0nmの範囲に収まっており、試料間で膜厚に大きな差がないことが確認された。また、全ての試料において、膜中に明瞭な界面層は確認されなかった。

[0088] 上記得られた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・ドレイン電極サイズは各々1mm角とし、電極間距離は0.2mmとした。

[0089] 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 特性)の測定を行った。

[0090] 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 $-15\text{ V} \sim +15\text{ V}$ 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。

[0091] 図 11 に実施例 1～4 及び比較例 1 の $V_g - I_d$ 特性を示す。また、実施例 1～4 及び比較例 1 の $V_g - I_d$ 特性から見積もった線形移動度（以下、「移動度」と記す場合がある。）を表 2 に示す。

[0092] [表2]

	繰り返し回数	線形移動度 [cm^2/Vs]
比較例 1	1	0.5
実施例 1	2	2.3
実施例 2	4	3.8
実施例 3	7	6.1
実施例 4	12	8.9

[0093] 金属硝酸塩を含む溶液の塗布・乾燥による金属酸化物半導体前駆体膜形成工程と、金属酸化物半導体前駆体膜を金属酸化物半導体膜に転化する工程を交互に複数回行うことで、低温で、高いトランジスタ動作が確認された。

図 12 に繰り返し回数と移動度の関係のプロットを示す。繰り返し回数が 2 回以上で特性向上効果が得られ、特に 4 回以上の実施例 2～4 では 1 回の比較例 1 と比較して 5 倍以上の特性が得られる。

[0094] <実施例 5：溶液 A を用いてスピンコート回転数を上げて繰り返し 2 回>

溶液 A を用い、基板として熱酸化膜（膜厚 100 nm ）付 p 型 Si 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。

この熱酸化膜付 p 型 Si 1 inch 角の基板上に、溶液 A を 5000 rpm の回転速度で 30 秒スピンコートした後、 60°C に加熱されたホットプレート上で 1 分間乾燥を行い、金属酸化物半導体前駆体膜を得た。

[0095] 得られた金属酸化物半導体前駆体膜に対し、下記条件で紫外線照射処理を行うことで金属酸化物半導体膜への転化を行った。

紫外線照射装置としては、低圧水銀ランプを用いた UV オゾンクリーナー（フィルジェン社製、UV 253H）を用いた。試料を厚さ 40 mm のガラス板上にセットし、ランプー試料間距離を 5 mm とした。試料位置での波長

254 nmの紫外照度は、紫外線光量計（オーク製作所製、UV-M10、受光器UV-25）を用いて測定した。ランプ点灯から3分間で最大値に達し、 15 mW/cm^2 であった。

紫外線照射処理室内に窒素を 6 L/min で10分間フローさせた後、90分間、紫外線照射を行った。紫外線照射中は常に 6 L/min で窒素をフローさせた。紫外線照射処理時の基板温度をサーモラベルでモニターしたところ、 160°C を示した。

[0096] 上記溶液Aの塗布・乾燥及び紫外線照射による金属酸化物半導体膜への転化を交互に2回繰り返した。実施例5の金属酸化物半導体膜の膜厚を断面TEM観察によって確認したところ、 10.7 nm であり、前述した実施例1～4及び比較例1に対して膜厚に大きな差がないことが確認された。また、膜中に明瞭な界面層は確認されなかった。

上記得られた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・ドレイン電極サイズは各々 1 mm 角とし、電極間距離は 0.2 mm とした。

[0097] 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（ $V_g - I_d$ 特性）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。

[0098] 実施例5の移動度は $1.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、比較例1と同じ溶液Aを用いた場合であっても、金属硝酸塩を含む溶液の塗布・乾燥による金属酸化物半導体前駆体膜形成工程と、金属酸化物半導体前駆体膜を金属酸化物半導体膜に転化する工程を複数回行うことで、トランジスタ特性向上効果が確認された。

[0099] <比較例2：溶液Aを用いて塗布・乾燥を1回、紫外線照射処理を2回>

溶液Aを用い、基板として熱酸化膜（膜厚100nm）付p型Si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。

この熱酸化膜付p型Si 1inch角の基板上に、溶液A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分間乾燥を行い、金属酸化物半導体前駆体膜を得た。

[0100] 得られた金属酸化物半導体前駆体膜に対し、下記条件で紫外線照射処理を行うことで金属酸化物半導体膜への転化を行った。

紫外線照射装置としては、低圧水銀ランプを用いたUVオゾンクリーナー（フィルジェン社製、UV253H）を用いた。試料を厚さ40mmのガラス板上にセットし、ランプー試料間距離を5mmとした。試料位置での波長254nmの紫外照度は、紫外線光量計（オーク製作所製、UV-M10、受光器UV-25）を用いて測定した。ランプ点灯から3分間で最大値に達し、15mW/cm²であった。

紫外線照射処理室内に窒素を6L/minで10分間フローさせた後、90分間、紫外線照射を行った。紫外線照射中は常に6L/minで窒素をフローさせた。紫外線照射処理時の基板温度をサーモラベルでモニターしたところ、160℃を示した。

[0101] 紫外線照射処理後、再び同一条件で紫外線照射処理を実施した。比較例2の金属酸化物半導体膜の膜厚を断面TEM観察によって確認したところ、10.2nmであり、前述した実施例及び比較例に対して膜厚に大きな差がないことが確認された。

上記得られた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・ドレイン電極サイズは各々1mm角とし、電極間距離は0.2mmとした。

[0102] 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特性）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 V に固定し、ゲート電圧 (V_g) を -15 V ~ +15 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。

比較例 2 の移動度は $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が得られ、塗布・乾燥を 1 回、紫外線照射処理を複数回行って特性向上効果が得られないことが確認された。

[0103] <比較例 3 : 溶液 B を用いて塗布・乾燥を 1 回、紫外線照射処理を 1 回>

溶液 B を用い、基板として熱酸化膜 (膜厚 100 nm) 付 p 型 Si 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。

この熱酸化膜付 p 型 Si 1 inch 角の基板上に、溶液 B 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 分間乾燥を行い、金属酸化物半導体前駆体膜を得た。

[0104] 得られた金属酸化物半導体前駆体膜に対し、下記条件で紫外線照射処理を行うことで金属酸化物半導体膜への転化を行った。

紫外線照射装置としては、低圧水銀ランプを用いた UV オゾンクリーナー (フィルジェン社製、UV 253H) を用いた。試料を厚さ 40 mm のガラス板上にセットし、ランプー試料間距離を 5 mm とした。試料位置での波長 254 nm の紫外照度は、紫外線光量計 (オーク製作所製、UV-M10、受光器 UV-25) を用いて測定した。ランプ点灯から 3 分間で最大値に達し、 $15 \text{ mW}/\text{cm}^2$ であった。

紫外線照射処理室内に窒素を $6 \text{ L}/\text{min}$ で 10 分間フローさせた後、90 分間、紫外線照射を行った。紫外線照射中は常に $6 \text{ L}/\text{min}$ で窒素をフローさせた。紫外線照射処理時の基板温度をサーモラベルでモニターしたところ、160℃ を示した。

比較例 3 の金属酸化物半導体膜の膜厚を断面 TEM 観察によって確認したところ、5.2 nm であった。

[0105] 上記得られた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・ドレイン電極サイズは各々

1 mm角とし、電極間距離は0.2 mmとした。

[0106] 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 特性）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 Vに固定し、ゲート電圧（ V_g ）を-15 V～+15 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。

比較例3の移動度は $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が得られ、低濃度の溶液を用いても塗布・乾燥及び紫外線照射処理を交互に複数回行わなければ特性向上効果が得られないことが確認された。

[0107] 次に実施例1～5及び比較例1～3の金属酸化物半導体膜についてXRR分析を行った。測定装置はリガク社製ATX-G、走査速度 $0.2^\circ/\text{min}$ 、ステップ幅 0.001° で測定を行った。得られたXRRスペクトルの $0.3 \sim 4.0^\circ$ の範囲を解析範囲とした。

[0108] 実施例1～5及び比較例1～3の金属酸化物半導体膜は、酸化インジウム層を3～5層としたモデルのシミュレーション結果でフィッティングを行うことで、R値が全て0.01以下の良い一致を示した。下記表3に実施例1～5及び比較例1～3の平均膜密度を示す。

[0109] [表3]

	平均膜密度 [g/cm^3]
実施例1	6.05
実施例2	6.18
実施例3	6.25
実施例4	6.28
実施例5	6.06
比較例1	5.80
比較例2	5.78
比較例3	5.71

[0110] 繰り返し回数が増えるほど、平均膜密度が高くなることが確認された。

[0111] <実施例6>

溶液F（硝酸インジウム濃度： 0.035 mol/L ）を用い、基板として熱酸化膜（膜厚 100 nm ）付p型Si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。

この熱酸化膜付p型Si 1 inch 角の基板上に、溶液F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分間乾燥を行い、金属酸化物半導体前駆体膜を得た。

得られた金属酸化物半導体前駆体膜に対し、下記条件で紫外線照射処理を行うことで金属酸化物半導体膜への転化を行った。

紫外線照射装置としては、低圧水銀ランプを用いたUVオゾンクリーナー（フィルジェン社製、UV253H）を用いた。試料を厚さ 40 mm のガラス板上にセットし、ランプー試料間距離を 5 mm とした。試料位置での波長 254 nm の紫外照度は、紫外線光量計（オーク製作所製、UV-M10、受光器UV-25）を用いて測定した。ランプ点灯から3分間で最大値に達し、 15 mW/cm^2 であった。

紫外線照射処理室内に窒素を 6 L/min で10分間フローさせた後、90分間、紫外線照射を行った。紫外線照射中は常に 6 L/min で窒素をフローさせた。紫外線照射処理時の基板温度をサーモラベルでモニターしたところ、 160°C を示した。

上記溶液Fの塗布・乾燥及び紫外線照射による金属酸化物半導体膜への転化を交互に2回繰り返した後、更に溶液Fの塗布・乾燥を実施し、基板最高到達温度が 100°C となる条件で紫外線照射による金属酸化物半導体膜への転化を行った。

上記得られた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・ドレイン電極サイズは各々 1 mm 角とし、電極間距離は 0.2 mm とした。

実施例6の移動度は $2.5\text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。

[0112] <実施例7>

溶液F（硝酸インジウム濃度： 0.035 mol/L ）を用い、基板として熱酸化膜（膜厚 100 nm ）付p型Si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。

この熱酸化膜付p型Si 1 inch 角の基板の上に、溶液F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分間乾燥を行い、金属酸化物半導体前駆体膜を得た。

得られた金属酸化物半導体前駆体膜に対し、下記条件で紫外線照射処理を行うことで金属酸化物半導体膜への転化を行った。

紫外線照射装置としては、低圧水銀ランプを用いたUVオゾンクリーナー（フィルジェン社製、UV253H）を用いた。試料を厚さ 40 mm のガラス板上にセットし、ランプー試料間距離を 5 mm とした。試料位置での波長 254 nm の紫外照度は、紫外線光量計（オーク製作所製、UV-M10、受光器UV-25）を用いて測定した。ランプ点灯から3分間で最大値に達し、 15 mW/cm^2 であった。

紫外線照射処理室内に窒素を 6 L/min で10分間フローさせた後、90分間、紫外線照射を行った。紫外線照射中は常に 6 L/min で窒素をフローさせた。紫外線照射処理時の基板温度をサーモラベルでモニターしたところ、 160°C を示した。

上記溶液Fの塗布・乾燥及び紫外線照射による金属酸化物半導体膜への転化を交互に3回繰り返した。

上記得られた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・ドレイン電極サイズは各々 1 mm 角とし、電極間距離は 0.2 mm とした。

実施例7の移動度は $3.0\text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。

[0113] <比較例4>

溶液F（硝酸インジウム濃度： 0.035 mol/L ）を用い、基板として熱酸化膜（膜厚 100 nm ）付p型Si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。

この熱酸化膜付p型Si 1inch角の基板の上に、溶液F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分間乾燥を行い、金属酸化物半導体前駆体膜を得た。

得られた金属酸化物半導体前駆体膜に対し、下記条件で紫外線照射処理を行うことで金属酸化物半導体膜への転化を行った。

紫外線照射装置としては、低圧水銀ランプを用いたUVオゾンクリーナー（フィルジェン社製、UV253H）を用いた。試料を厚さ40mmのガラス板上にセットし、ランプー試料間距離を5mmとした。試料位置での波長254nmの紫外照度は、紫外線光量計（オーク製作所製、UV-M10、受光器UV-25）を用いて測定した。ランプ点灯から3分間で最大値に達し、15mW/cm²であった。

紫外線照射処理室内に窒素を6L/minで10分間フローさせた後、30分間、紫外線照射を行った。紫外線照射中は常に6L/minで窒素をフローさせた。紫外線照射処理時の基板温度をサーモラベルでモニターしたところ、100℃を示した。

上記溶液Fの塗布・乾燥及び紫外線照射による金属酸化物半導体膜への転化を交互に2回繰り返した後、更に溶液Fの塗布・乾燥を実施し、基板最高到達温度が160℃となる条件で紫外線照射による金属酸化物半導体膜への転化を行った。

上記得られた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・ドレイン電極サイズは各々1mm角とし、電極間距離は0.2mmとした。

比較例4の移動度は0.5cm²/Vsであった。

[0114] 実施例6、7及び比較例4の平均膜密度を下記表4に示す。

[0115]

[表4]

	平均膜密度 [g/cm^3]
実施例6	5.81
実施例7	6.01
比較例4	5.16

[0116] <比較例5>

基板として熱酸化膜（膜厚100nm）付p型Si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Si 1inch角の基板上に、作製した溶液A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分間乾燥を行い、金属酸化物半導体前駆体膜を得た。

得られた金属酸化物半導体前駆体膜を、大気中、250℃で90分間、ホットプレートによる加熱処理を行うことで金属酸化物半導体膜への転化を行った。

比較例5の金属酸化物半導体膜の膜厚を断面TEM観察によって確認したところ、11.4nmであった。

上記得られた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・ドレイン電極サイズは各々1mm角とし、電極間距離は0.2mmとした。

[0117] 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 特性）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5の移動度は0.5 cm^2/Vs であった。

[0118] <実施例8>

基板として熱酸化膜（膜厚100nm）付p型Si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Si 1inch角の基板上に、作製した溶液E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分間乾燥を行い、金属酸化物半導体前駆体膜を得た。

得られた金属酸化物半導体前駆体膜を、大気中、250℃で90分間、ホットプレートによる加熱処理を行うことで金属酸化物半導体膜への転化を行った。

上記溶液の塗布・乾燥及び金属酸化物半導体膜への転化を、交互に各12回繰り返した。

実施例8の金属酸化物半導体膜の膜厚を断面TEM観察によって確認したところ、10.3nmであった。

上記得られた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・ドレイン電極サイズは各々1mm角とし、電極間距離は0.2mmとした。

[0119] 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 特性）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。

実施例8の移動度は8.3cm²/Vsであった。

[0120] 実施例8及び比較例5の平均膜密度を下記表5に示す。

[0121] [表5]

	平均膜密度 [g/cm ³]
実施例8	6.15
比較例5	4.71

[0122] 日本特許出願 2 0 1 3 - 2 5 3 1 9 0 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] 金属硝酸塩を含む溶液を基板上に塗布し、塗布膜を乾燥させて金属酸化物前駆体膜を形成する工程と、前記金属酸化物前駆体膜を金属酸化物膜に転化する工程とを交互に2回以上繰り返すことを含み、
- 前記金属酸化物前駆体膜を前記金属酸化物膜に転化する少なくとも2回の工程において、前記基板の最高到達温度を120℃以上250℃以下にして前記金属酸化物前駆体膜を前記金属酸化物膜に転化する金属酸化物膜の製造方法。
- [請求項2] 前記金属酸化物前駆体膜を前記金属酸化物膜に転化する全ての工程において、前記基板の最高到達温度を120℃以上250℃以下にして前記金属酸化物前駆体膜を前記金属酸化物膜に転化する請求項1に記載の金属酸化物膜の製造方法。
- [請求項3] 前記金属酸化物前駆体膜を前記金属酸化物膜に転化する全ての工程において、前記基板の最高到達温度を200℃以下にする請求項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] 前記金属酸化物前駆体膜を前記金属酸化物膜に転化する工程が、前記金属酸化物前駆体膜に紫外線を照射する工程を含む請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の金属酸化物膜の製造方法。
- [請求項5] 前記金属酸化物前駆体膜を形成する工程と、前記金属酸化物前駆体膜を前記金属酸化物膜に転化する工程とを交互に4回以上繰り返す請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の金属酸化物膜の製造方法。
- [請求項6] 前記金属硝酸塩を含む溶液が、少なくとも硝酸インジウムを含む請求項1～請求項5のいずれか一項に記載の金属酸化物膜の製造方法。
- [請求項7] 前記硝酸インジウムを含む溶液が、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つの金属原子を含む化合物をさらに含有する請求項6に記載の金属酸化物膜の製造方法。
- [請求項8] 前記金属硝酸塩を含む溶液の金属モル濃度が、0.01mol/L以上0.5mol/L以下である請求項1～請求項7のいずれか一項

に記載の金属酸化物膜の製造方法。

- [請求項9] 前記金属酸化物前駆体膜を形成する工程と、前記金属酸化物前駆体膜を前記金属酸化物膜に転化する工程とを各々1回行って得られる金属酸化物膜の平均膜厚が6 nm以下である請求項1～請求項8のいずれか一項に記載の金属酸化物膜の製造方法。
- [請求項10] 前記金属酸化物前駆体膜を形成する工程と、前記金属酸化物前駆体膜を前記金属酸化物膜に転化する工程とを各々1回行って得られる金属酸化物膜の平均膜厚が2 nm以下である請求項9に記載の金属酸化物膜の製造方法。
- [請求項11] 前記金属硝酸塩を含む溶液が、メタノール又はメトキシエタノールを含む請求項1～請求項10のいずれか一項に記載の金属酸化物膜の製造方法。
- [請求項12] 前記金属酸化物前駆体膜を前記金属酸化物膜に転化する工程が、前記金属酸化物前駆体膜に対し、波長300 nm以下の紫外線を10 mW/cm²以上の強度で照射する工程を含む請求項4～請求項11のいずれか一項に記載の金属酸化物膜の製造方法。
- [請求項13] 前記金属酸化物前駆体膜に前記紫外線を照射する際に用いる光源が、低圧水銀ランプである請求項12に記載の金属酸化物膜の製造方法。
- [請求項14] 前記金属酸化物前駆体膜を形成する工程において、前記塗布膜を乾燥させる際の前記基板の温度が35℃以上100℃以下である請求項1～請求項13のいずれか一項に記載の金属酸化物膜の製造方法。
- [請求項15] 前記金属酸化物前駆体膜を形成する工程において、前記金属硝酸塩を含む溶液を、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一種の塗布法により塗布する請求項1～請求項14のいずれか一項に記載の金属酸化物膜の製造方法。
- [請求項16] 請求項1～請求項15のいずれか一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17] 金属酸化物半導体膜である請求項 16 に記載の金属酸化物膜。

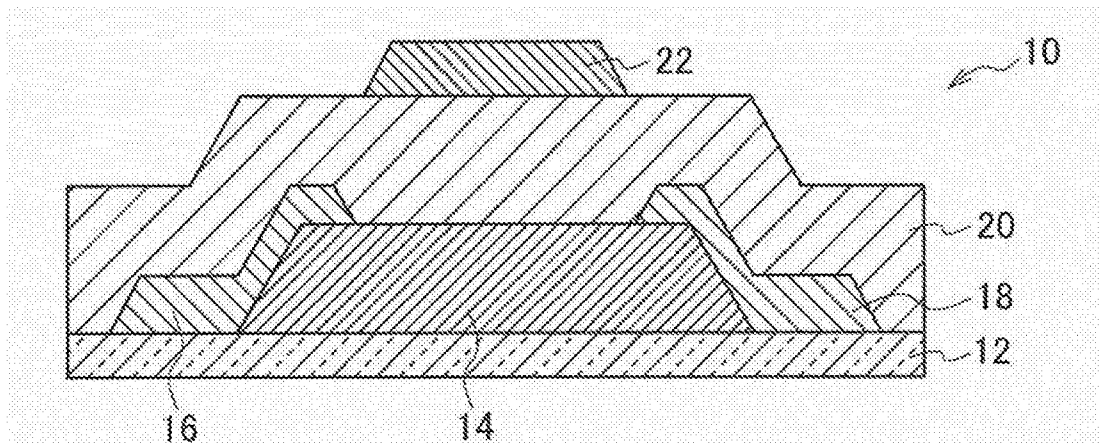
[請求項18] 請求項 17 に記載の金属酸化物膜を含む活性層と、ソース電極と、ドレイン電極と、ゲート絶縁膜と、ゲート電極とを有する薄膜トランジスタ。

[請求項19] 請求項 18 に記載の薄膜トランジスタを備えた表示装置。

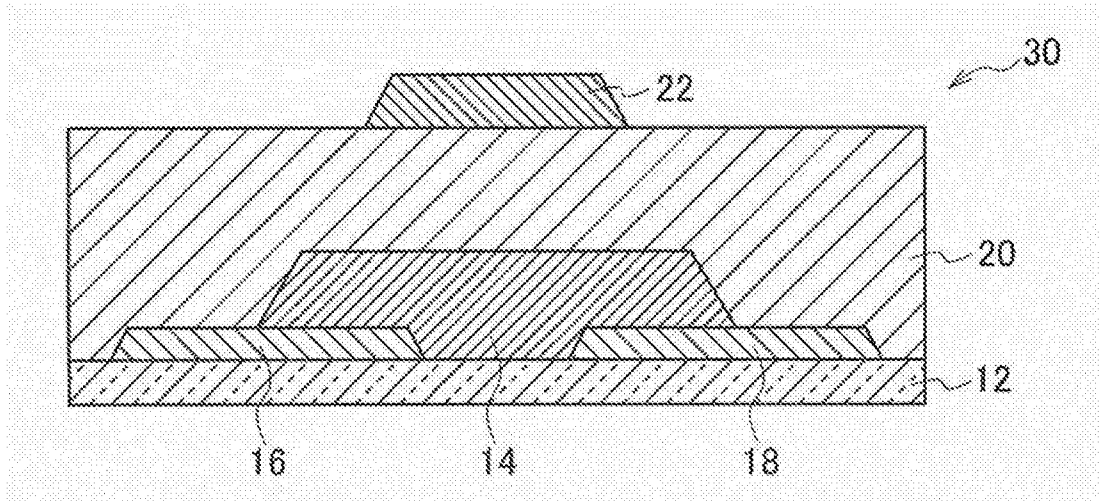
[請求項20] 請求項 18 に記載の薄膜トランジスタを備えたイメージセンサ。

[請求項21] 請求項 18 に記載の薄膜トランジスタを備えたX線センサ。

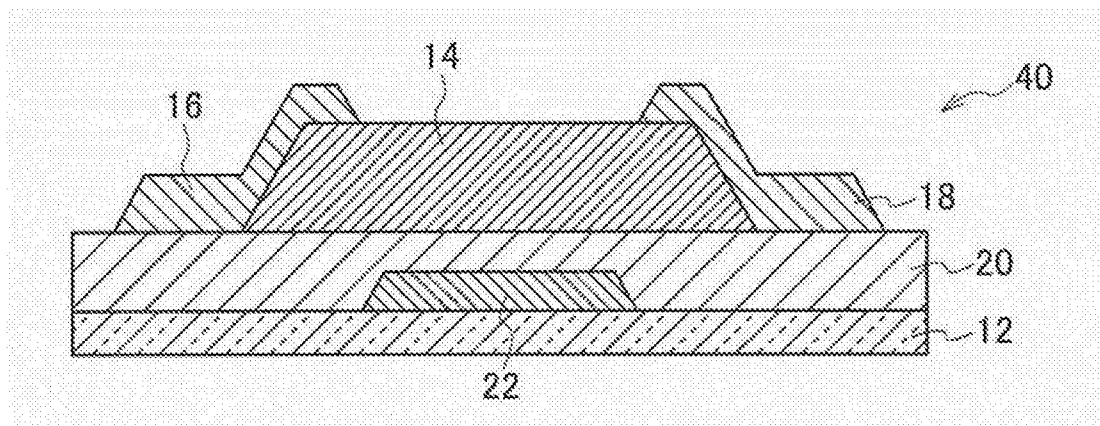
[図1]



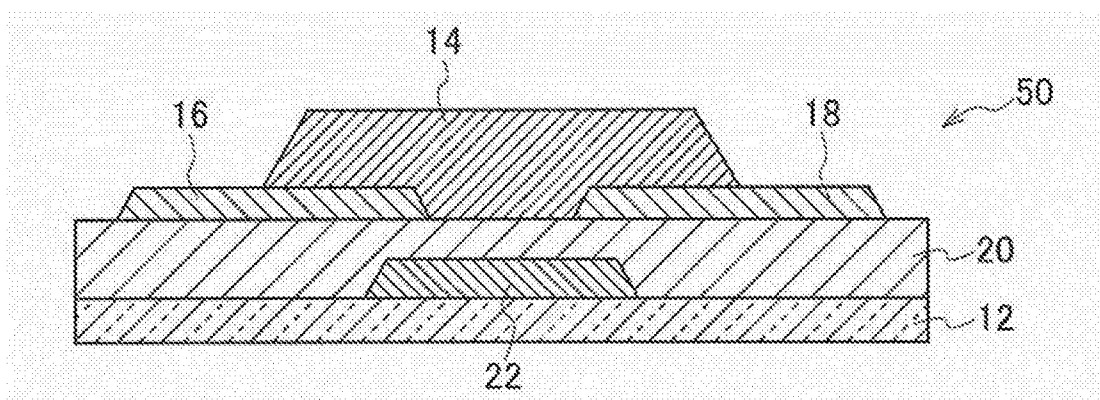
[図2]



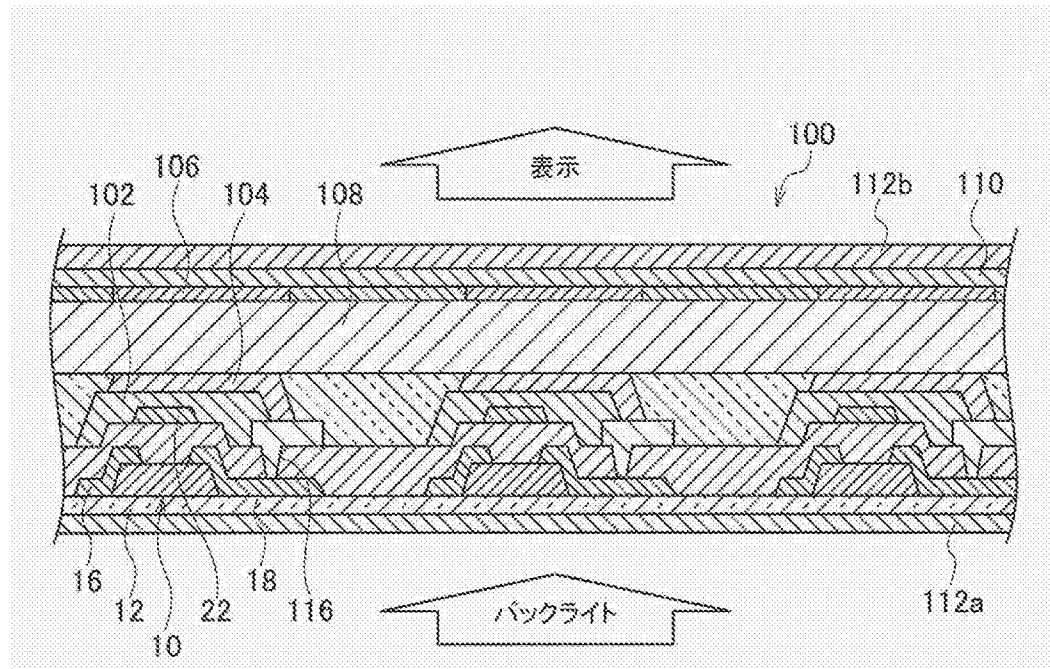
[図3]



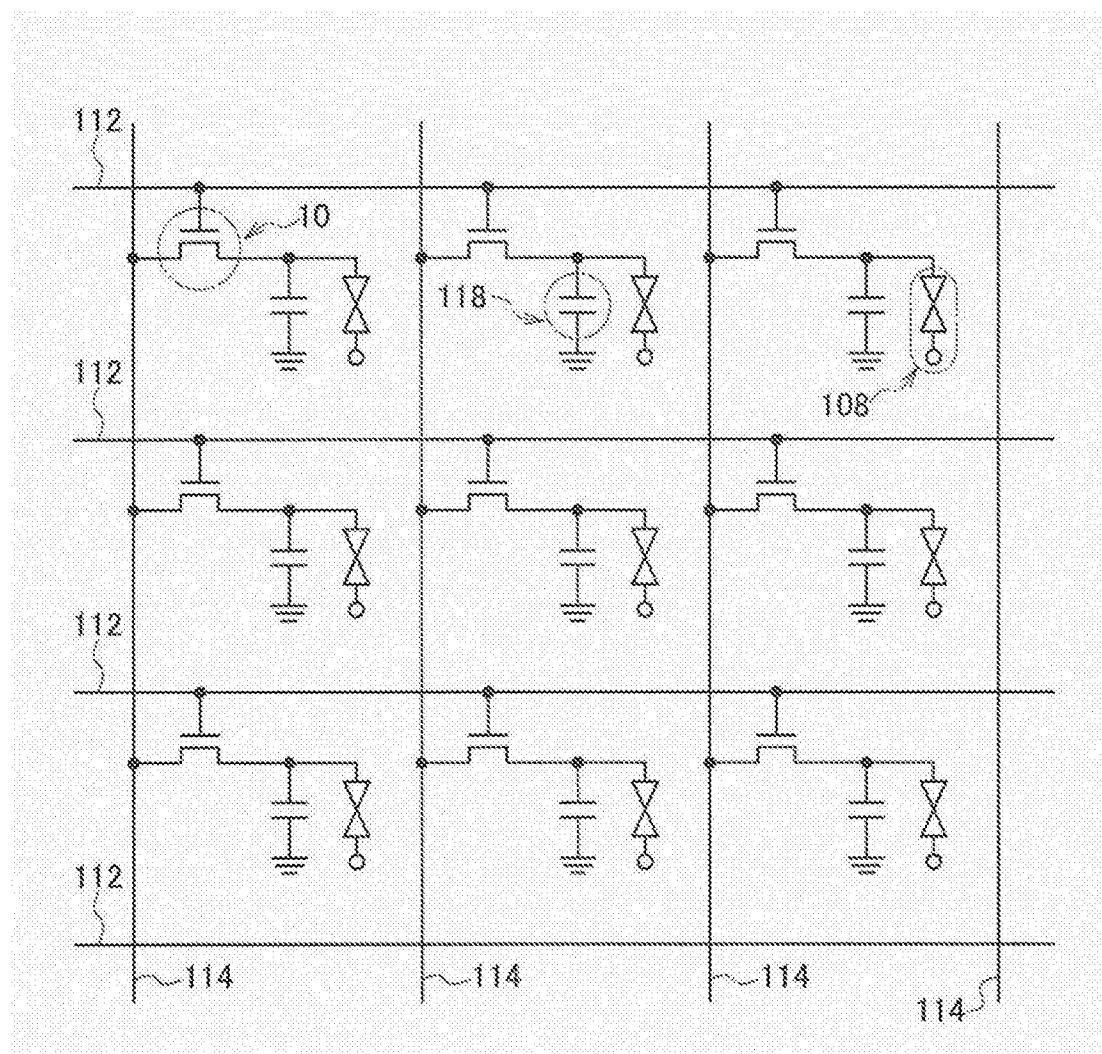
[図4]



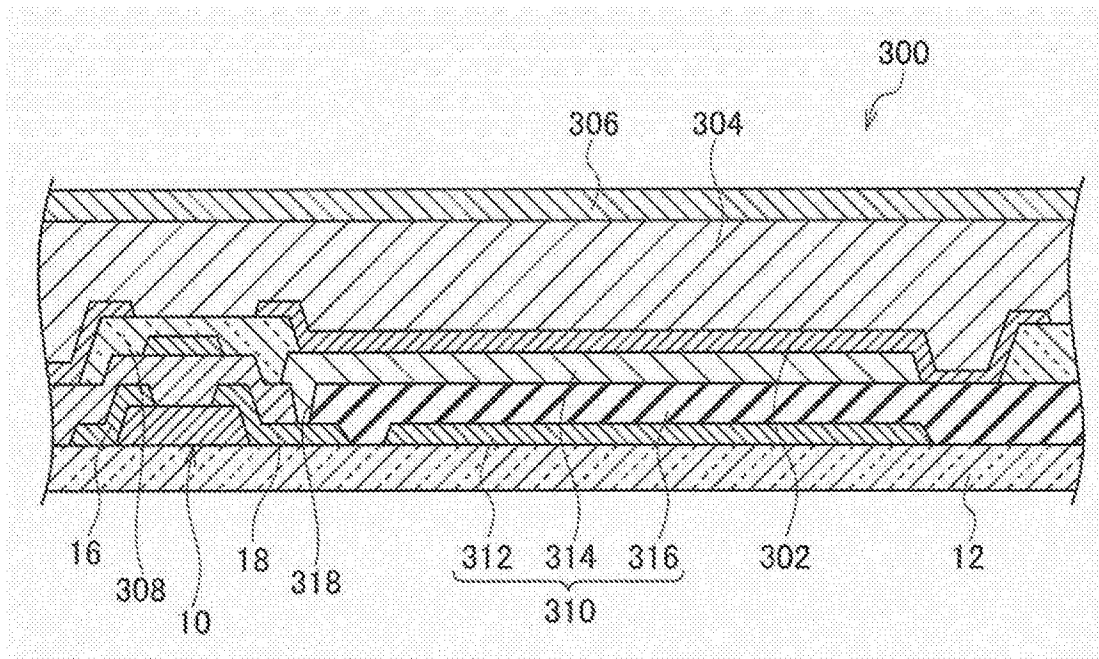
[図5]



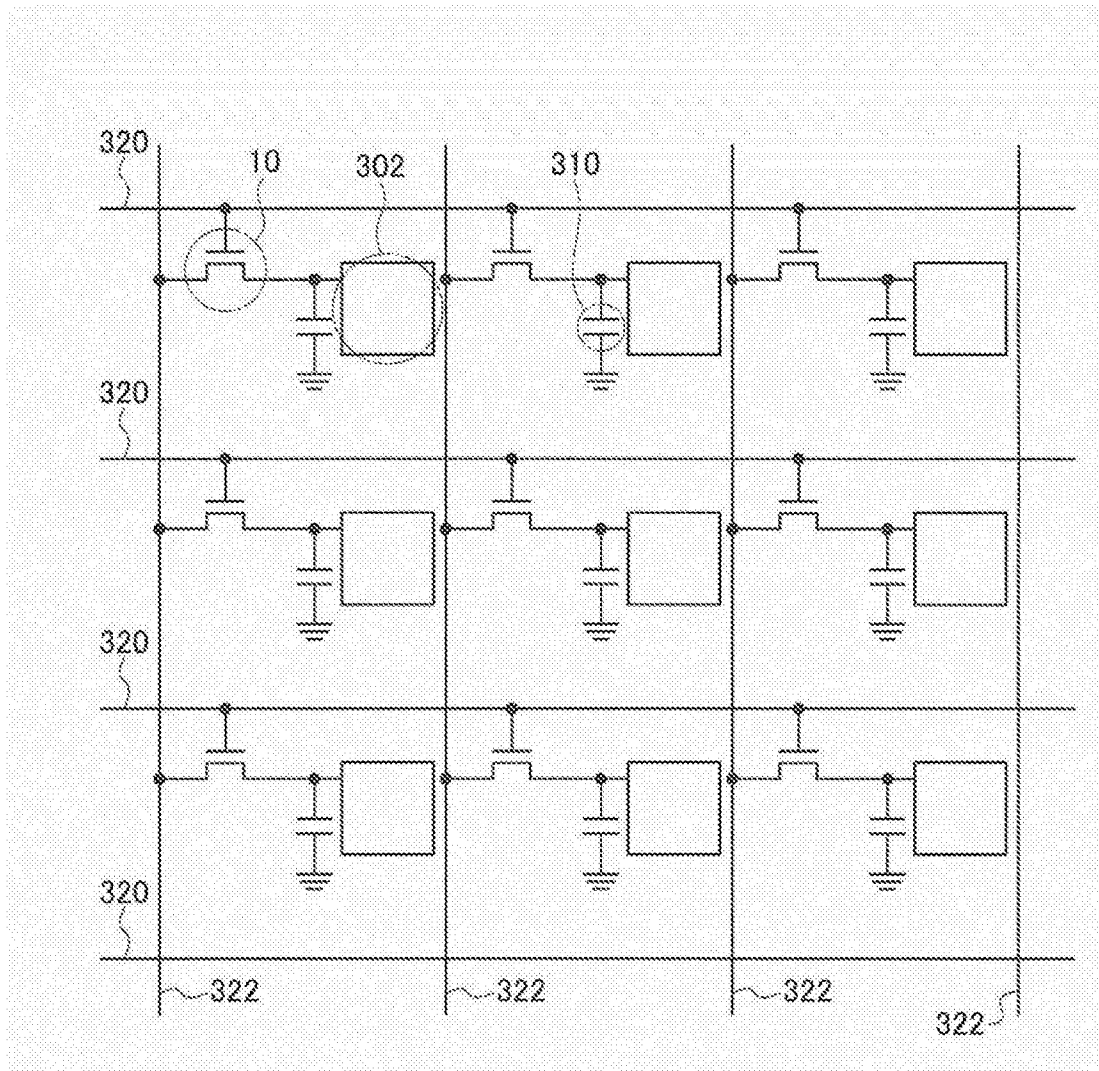
[図6]



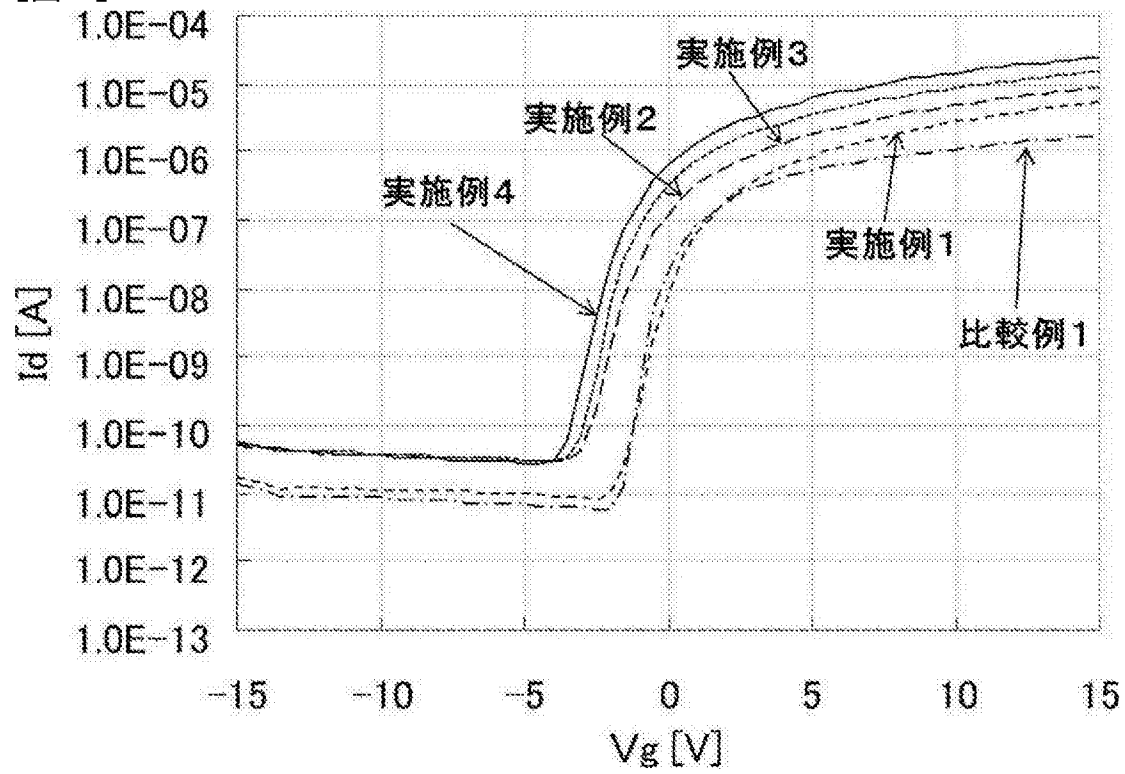
[図9]



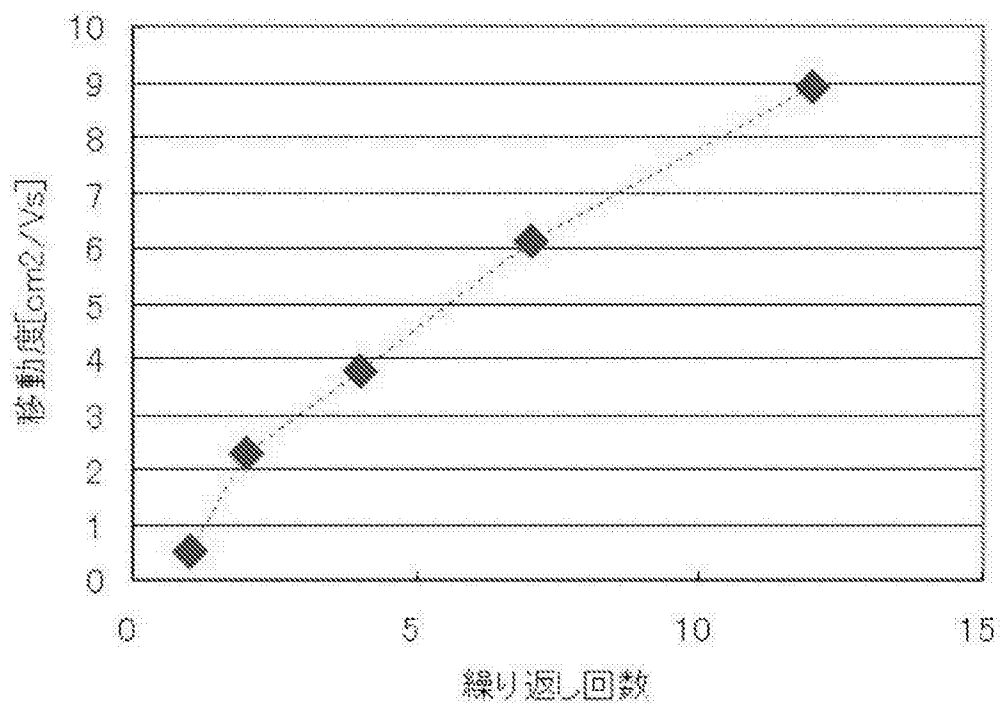
[図10]



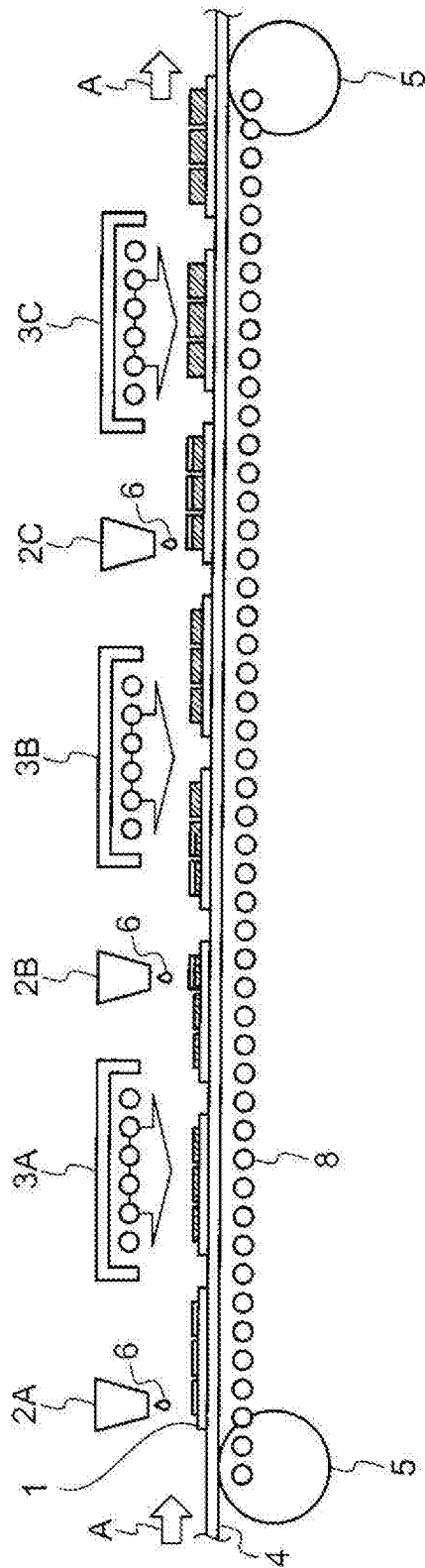
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/079768

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/368(2006.01)i, G01T1/24(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i,
H01L27/144(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i,
H01L51/50(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)

H01L21/368, H01L21/208, G01T1/24, H01L21/336, H01L27/144, H01L27/146,
H01L29/786, H01L51/50

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/014885 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 02 February 2012 (02.02.2012), entire text; all drawings; particularly, paragraphs [0023] to [0025], [0028] to [0030], [0040], [0045] to [0046], [0050], [0059] to [0061] & US 2013/0140503 A1 & EP 2600395 A1 & CN 103026474 A & KR 10-2013-0133169 A & TW 201210993 A	1-3, 5-7, 9-11, 14-21

☒ 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
08 January 2015 (08.01.15)

Date of mailing of the international search report
20 January 2015 (20.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/079768

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-228859 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 22 November 2012 (22.11.2012), entire text; all drawings; particularly, abstract; claim 2; paragraphs [0036] to [0037], [0040], [0044] to [0057], [0077], [0090] (Family: none)	1-13, 16-17
A	WO 2010/044332 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 22 April 2010 (22.04.2010), paragraphs [0077], [0097] to [0099] (Family: none)	1-21
A	JP 2010-182852 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 19 August 2010 (19.08.2010), claim 8 (Family: none)	1-21
A	JP 2010-263103 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 18 November 2010 (18.11.2010), paragraphs [0070] to [0092], [0161] to [0165] (Family: none)	1-21
A	JP 2001-156321 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 08 June 2001 (08.06.2001), paragraphs [0040] to [0047], [0102] & US 6653701 B1	1-21
P, A	WO 2014/148206 A1 (Fujifilm Corp.), 25 September 2014 (25.09.2014), claims 8 to 25 (Family: none)	1-21

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/368(2006.01)i, G01T1/24(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L27/144(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/50(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. H01L21/368, H01L21/208, G01T1/24, H01L21/336, H01L27/144, H01L27/146, H01L29/786, H01L51/50

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）

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	WO 2012/014885 A1（日産化学工業株式会社）2012.02.02, 全文、全図、特に[0023]-[0025]、[0028]-[0030]、[0040]、[0045]-[0046]、[0050]、[0059]-[0061] & US 2013/0140503 A1 & EP 2600395 A1 & CN 103026474 A & KR 10-2013-0133169 A & TW 201210993 A	1-3, 5-7, 9-11, 14-21
X	JP 2012-228859 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）2012.11.22, 全文、全図、特に【要約】、【請求項2】、【0036】-【0037】、【0040】、【0044】-【0057】、【0077】、【0090】（ファミリーなし）	1-13, 16-17

☒ 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 8 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 1 . 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）

豊田 直樹

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

5 0

3 7 2 0

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	WO 2010/044332 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010.04.22, [0077]、[0097]-[0099] (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2010-182852 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010.08.19, 【請求項8】 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2010-263103 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010.11.18, 【0070】 - 【0092】、【0161】 - 【0165】 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2001-156321 A (富士ゼロックス株式会社) 2001.06.08, 【0040】 - 【0047】、【0102】 & US 6653701 B1	1-21
P, A	WO 2014/148206 A1 (富士フイルム株式会社) 2014.09.25, [請求項8]-[請求項25] (ファミリーなし)	1-21