

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6828293号
(P6828293)

(45) 発行日 令和3年2月10日 (2021.2.10)

(24) 登録日 令和3年1月25日 (2021.1.25)

(51) Int.Cl.	F I
H O 1 L 21/368 (2006.01)	H O 1 L 21/368 Z
H O 1 L 29/786 (2006.01)	H O 1 L 29/78 6 1 8 B
H O 1 L 21/336 (2006.01)	H O 1 L 29/78 6 1 8 A

請求項の数 14 (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2016-144854 (P2016-144854)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成28年7月22日 (2016.7.22)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2017-59819 (P2017-59819A)		東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
(43) 公開日	平成29年3月23日 (2017.3.23)	(74) 代理人	100107515
審査請求日	令和1年5月22日 (2019.5.22)		弁理士 廣田 浩一
(31) 優先権主張番号	特願2015-181732 (P2015-181732)	(72) 発明者	植田 尚之
(32) 優先日	平成27年9月15日 (2015.9.15)		東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		会社リコー内
前置審査		(72) 発明者	中村 有希
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	安部 由希子
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
			会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 n 型酸化物半導体膜形成用塗布液、n 型酸化物半導体膜の製造方法、及び電界効果型トランジスタの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

S c、Y、及び L n の少なくともいずれかである第 A 元素と、
I n、及び T l の少なくともいずれかである第 B 元素と、
第 4 族元素、第 5 族元素、第 6 族元素、第 7 族元素、第 8 族元素、第 9 族元素、第 10 族元素、第 14 族元素、第 15 族元素、及び第 16 族元素の少なくともいずれかである第 C 元素と、
を含有することを特徴とする n 型酸化物半導体膜形成用塗布液。

【請求項 2】

前記第 A 元素と、前記第 B 元素との組合せが、ピクスバイト構造の複合酸化物を形成し
うる組合せである請求項 1 に記載の n 型酸化物半導体膜形成用塗布液。

【請求項 3】

前記第 C 元素が、T i、Z r、H f、V、N b、T a、C r、M o、W、M n、R e、
F e、R u、O s、C o、R h、I r、N i、P d、P t、G e、S n、P b、S b、B i、
S e、及び T e の少なくともいずれかである請求項 1 から 2 のいずれかに記載の n 型
酸化物半導体膜形成用塗布液。

【請求項 4】

C e、S i、及び G e の少なくともいずれかである第 A 元素と、
T i、S n、及び P b の少なくともいずれかである第 B 元素と、
第 5 族元素、第 6 族元素、第 7 族元素、第 8 族元素、第 9 族元素、第 10 族元素、第 11 族元素、第 12 族元素、第 13 族元素、第 14 族元素、第 15 族元素、第 16 族元素、及び第 17 族元素の少なくともいずれかである第 C 元素と、
を含有することを特徴とする n 型酸化物半導体膜形成用塗布液。

10

20

5 族元素、及び第 16 族元素の少なくともいずれかである第 C 元素と、
を含有することを特徴とする n 型酸化物半導体膜形成用塗布液。

【請求項 5】

有機溶媒を含有する請求項 1 から 4 のいずれかに記載の n 型酸化物半導体膜形成用塗布液。

【請求項 6】

Zr、Hf、Ce、Si、及び Ge の少なくともいずれかである第 A 元素と、
Ti、Sn、及び Pb の少なくともいずれかである第 B 元素と、
第 5 族元素、第 6 族元素、第 7 族元素、第 8 族元素、第 9 族元素、第 10 族元素、第 15 族元素、及び第 16 族元素の少なくともいずれかである第 C 元素と、
有機溶媒と、を含有し、
前記有機溶媒が、有機酸、有機酸エステル、芳香族化合物、ジオール、グリコールエーテル、非プロトン性極性溶媒、環状エーテル、アルコール、及びアミノアルコールの少なくともいずれかを含有する、ことを特徴とする n 型酸化物半導体膜形成用塗布液。

10

【請求項 7】

前記有機溶媒が、有機酸、有機酸エステル、芳香族化合物、ジオール、グリコールエーテル、非プロトン性極性溶媒、環状エーテル、アルコール、及びアミノアルコールの少なくともいずれかを含有する請求項 5 に記載の n 型酸化物半導体膜形成用塗布液。

【請求項 8】

前記第 C 元素が、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Ru、Os、Ir、Pt、Sb、Bi、Se、及び Te の少なくともいずれかである請求項 4 から 7 のいずれかに記載の n 型酸化物半導体膜形成用塗布液。

20

【請求項 9】

前記第 A 元素の原子数の合計 (NA) と、前記第 B 元素の原子数の合計 (NB) とが、下記式 (1) を満たす請求項 1 から 8 のいずれかに記載の n 型酸化物半導体膜形成用塗布液。

$$0.02 \leq [NA/NB] \leq 0.2 \quad \text{式 (1)}$$

【請求項 10】

前記第 C 元素の原子数の合計 (NC) と、前記第 B 元素の原子数の合計 (NB) とが、下記式 (2) を満たす請求項 1 から 9 のいずれかに記載の n 型酸化物半導体膜形成用塗布液。

30

$$0.0001 \leq [NC/NB] \leq 0.05 \quad \text{式 (2)}$$

【請求項 11】

前記第 A 元素を含有する第 A 元素含有化合物が、無機塩、酸化物、水酸化物、有機酸塩、金属アルコキシド、有機金属、及び金属錯体類の少なくともいずれかであり、
前記第 B 元素を含有する第 B 元素含有化合物が、無機塩、酸化物、水酸化物、有機酸塩、金属アルコキシド、有機金属、及び金属錯体類の少なくともいずれかであり、
前記第 C 元素を含有する第 C 元素含有化合物が、無機塩、酸化物、水酸化物、有機酸塩、金属アルコキシド、有機金属、及び金属錯体類の少なくともいずれかである、
請求項 1 から 10 のいずれかに記載の n 型酸化物半導体膜形成用塗布液。

40

【請求項 12】

Zr、Hf、Ce、Si、及び Ge の少なくともいずれかである第 A 元素と、
Ti、Sn、及び Pb の少なくともいずれかである第 B 元素と、
第 5 族元素、第 6 族元素、第 7 族元素、第 8 族元素、第 9 族元素、第 10 族元素、第 15 族元素、及び第 16 族元素の少なくともいずれかである第 C 元素と、
有機溶媒と、を含有し、
前記第 C 元素の原子数の合計 (NC) と、前記第 B 元素の原子数の合計 (NB) とが、
下記式 (2) を満たす、
ことを特徴とする n 型酸化物半導体膜形成用塗布液。

$$0.0001 \leq [NC/NB] \leq 0.05 \quad \text{式 (2)}$$

50

【請求項 13】

Zr、Hf、Ce、Si、及びGeの少なくともいずれかである第A元素と、
Ti、Sn、及びPbの少なくともいずれかである第B元素と、
第5族元素、第6族元素、第7族元素、第8族元素、第9族元素、第10族元素、第15族元素、及び第16族元素の少なくともいずれかである第C元素と、
有機溶媒と、を含有し、
前記第A元素を含有する第A元素含有化合物が、無機塩、酸化物、水酸化物、有機酸塩、金属アルコキシド、有機金属、及び金属錯体類の少なくともいずれかであり、
前記第B元素を含有する第B元素含有化合物が、無機塩、酸化物、水酸化物、有機酸塩、金属アルコキシド、有機金属、及び金属錯体類の少なくともいずれかであり、
前記第C元素を含有する第C元素含有化合物が、無機塩、酸化物、水酸化物、有機酸塩、金属アルコキシド、有機金属、及び金属錯体類の少なくともいずれかである、
ことを特徴とするn型酸化物半導体膜形成用塗布液。

10

【請求項 14】

請求項1から13のいずれかに記載のn型酸化物半導体膜形成用塗布液の焼成物であることを特徴とするn型酸化物半導体膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、n型酸化物半導体膜形成用塗布液、n型酸化物半導体膜の製造方法、及び電界効果型トランジスタの製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、In-Ga-Zn-O (IGZO) 系のn型酸化物半導体が、アモルファスシリコンと比較して高いキャリア移動度を示す半導体であることが見出されている。そして、これらIGZO系酸化物半導体を活性層に用いた薄膜トランジスタ (TFT; Thin Film Transistor) の開発が活発化している (例えば、非特許文献1参照)。

【0003】

このような酸化物半導体薄膜の形成方法としては、スパッタリング法、レーザーアブレーション法などが一般的である。

30

しかし、これらの真空プロセスは、複雑で高価な装置を必要とし、プロセスコストが高いという問題がある。また、ターゲットの組成を均一にすることは困難で、特に微量元素を均一に添加した膜を得ることは困難であった。更には、真空プロセスを使用するため膜中の酸素欠損量を減少させることは困難であり、このことは特性の不安定さに繋がっている。

【0004】

そこで近年、簡易で低コスト化が可能な液相法が注目されている。しかし、これらのプロセスで作製されたIGZO系酸化物TFTは、未だ特性が不十分である (例えば、特許文献1参照)。

40

【0005】

したがって、所望の体積抵抗率を有するn型酸化物半導体膜を、低プロセス温度で簡便かつ大面積に作製でき、更に所望の形状のn型酸化物半導体膜を形成する精度が高い酸化物半導体膜形成用塗布液の提供が求められているのが現状である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、所望の体積抵抗率を有するn型酸化物半導体膜を、低プロセス温度で簡便かつ大面積に作製でき、更に所望の形状のn型酸化物半導体膜を形成する精度が高いn型酸化物半導体膜形成用塗布液を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、
本発明のn型酸化物半導体膜形成用塗布液は、
Sc、Y、Ln、B、Al、及びGaの少なくともいずれかである第A元素と、
In、及びTlの少なくともいずれかである第B元素と、
第4族元素、第5族元素、第6族元素、第7族元素、第8族元素、第9族元素、第10族元素、第14族元素、第15族元素、及び第16族元素の少なくともいずれかである第C元素と、
溶媒と、
を含有することを特徴とする。

10

【発明の効果】

【0008】

本発明によると、所望の体積抵抗率、キャリア濃度を有する安定なn型酸化物半導体膜を、制御性良く低プロセス温度で簡便かつ大面積に均一に作製できる。更に所望の形状のn型酸化物半導体膜を形成する精度が高いn型酸化物半導体膜形成用塗布液を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、ボトムゲート／ボトムコンタクトの電界効果型トランジスタの一例を示す概略構成図である。

20

【図2】図2は、ボトムゲート／トップコンタクトの電界効果型トランジスタの一例を示す概略構成図である。

【図3】図3は、トップゲート／ボトムコンタクトの電界効果型トランジスタの一例を示す概略構成図である。

【図4】図4は、トップゲート／トップコンタクトの電界効果型トランジスタの一例を示す概略構成図である。

【図5A】図5Aは、本発明の電界効果型トランジスタの製造方法の一例を示す図である（その1）。

【図5B】図5Bは、本発明の電界効果型トランジスタの製造方法の一例を示す図である（その2）。

30

【図5C】図5Cは、本発明の電界効果型トランジスタの製造方法の一例を示す図である（その3）。

【図5D】図5Dは、本発明の電界効果型トランジスタの製造方法の一例を示す図である（その4）。

【図6】図6は、実施例1-13で作製した微細形状パターンの顕微鏡写真である。

【図7】図7は、実施例1-28で作製した電界効果型トランジスタのゲート電圧 V_{gs} とソース・ドレイン間電流 I_{ds} の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

40

(n型酸化物半導体膜形成用塗布液)

本発明のn型酸化物半導体膜形成用塗布液は、第A元素と、第B元素と、第C元素と、溶媒とを少なくとも含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有する。

前記第B元素は本塗布液の主たる構成要素である。

前記第A元素は、前記第B元素に起因する酸素欠損の生成を抑制する。

前記第C元素は、置換ドーピングを実現する。

【0011】

<第1の態様>

本発明のn型酸化物半導体膜形成用塗布液における第1の態様は、第A元素と、第B元素と、第C元素と、溶媒とを少なくとも含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有

50

する。

前記第A元素は、Sc、Y、Ln（ランタノイド）、B、Al、及びGaの少なくともいずれかである。これらの元素は、第3族、又は第13族に属する。

前記第B元素は、In、及びTlの少なくともいずれかである。これらの元素は、第13族に属する。

前記第C元素は、第4族元素、第5族元素、第6族元素、第7族元素、第8族元素、第9族元素、第10族元素、第14族元素、第15族元素、及び第16族元素の少なくともいずれかである。

【0012】

前記第1の態様の前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液は、溶媒に、前記第A元素、前記第B元素、及び前記第C元素を、無機塩、酸化物、水酸化物、有機酸塩、金属アルコキシド、有機金属、及び金属錯体類の少なくともいずれかとして溶解させたものが好ましい。前記無機塩、前記酸化物、前記水酸化物、前記有機酸塩、前記金属アルコキシド、前記有機金属、及び前記金属錯体類は、前記溶媒中に均一に溶解すればよく、解離してイオンとなっても構わない。前記無機塩、前記酸化物、前記水酸化物、前記有機酸塩、前記金属アルコキシド、前記有機金属、及び前記金属錯体類が前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液に溶解している場合には、前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液中の濃度の偏析などが生じにくいと、前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液は、長期の使用が可能である。またこの塗布液を用いて作製した薄膜も均一な組成であるためTFEの活性層に用いた場合の特性均一性も良好である。

【0013】

酸化物半導体に対しては高い移動度が要求されるが、前記第B元素は本塗布液の主たる構成要素であり、本塗布液を用いて作製した酸化物薄膜の電子構造において、伝導帯底部を構成する。即ち、In、及びTlの非占有5s及び6s軌道は有効質量の小さな伝導帯底部を構成し、高い移動度を実現する。同時に前記第B元素の酸化物では酸素欠損が生じやすく、電子キャリアを生成する。しかしながら、この酸素欠損は不安定であり、外部雰囲気や後工程により容易に変化し、電気的な特性が安定しない要因になる。酸素に対する親和性が高い前記第A元素は、このような不安定性を除去するためのものである。本塗布液を用いて作製した酸化物薄膜中に前記第A元素が一定量存在することによって、前記第B元素が形成する電子構造を維持しながら、酸素欠損の生成を抑えることができる。

【0014】

前記第A元素と、前記第B元素との組み合わせによって酸素欠損を抑えられるので、この状態では電子キャリアは不足している。そこで、前記第C元素を添加することにより、置換ドーピングが実現し、十分な電子キャリアを生成することができる。前記第C元素は酸化物中で正4価から正8価の状態であることが好ましく、それによって有効に電子キャリアを生成する。前記第A元素は、前記第B元素と同様に酸化物中では通常3価であり、キャリアの生成や補償はない。それ故、前記第C元素の添加によって、制御性の良い安定的なキャリア生成を実現できる。

【0015】

前記第A元素としては、Sc、Y、Ln（ランタノイド）が更に好ましい。これらの元素と前記第B元素（In、及びTl）との複合酸化物は何れもピクスバイト構造をとる。ピクスバイト構造は等方的で、 MO_6 （Mは中心金属）八面体が集まった構造をしており、X線回折や電子線回折でアモルファスであったとしてもこの局所構造は維持されている。それ故、前記第C元素を添加した時に、効率よく置換ドーピングが実現する。

【0016】

前記第A元素のAl、及びGaの酸化物はコランダム及び $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 構造であり、前記第B元素の酸化物の構造とは異なる。しかしながら、何れの構造も MO_6 八面体の主たる配位多面体であるため、低濃度の場合にはピクスバイト構造中に固溶できる。その濃度は条件に依存するが、概ね40at%以下である。

【0017】

更に、第1の態様のn型酸化物半導体膜形成用塗布液は、第1族、第2族、第11族、及び第12族元素を含まないことが好ましい。これらの元素は酸化物中で正1価又は正2価であり、前記第C元素による電子ドーピングの効果を阻害するからである。

【0018】

前記第1の態様の前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液を用いることで、所望の体積抵抗率を有するn型酸化物半導体膜を得ることができる。

なお、前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液は、その条件、具体的には溶解させる溶媒の種類、組成、濃度によっても、得られるn型酸化物半導体膜の体積抵抗率を制御することが可能である。また、塗布後の熱処理条件、より具体的には、焼成温度、焼成時間、昇温速度、降温速度、焼成中の雰囲気（ガス分率及び圧力）などによっても体積抵抗率を制御することができる。

10

更に光による原料分解及び反応の促進効果を利用することができる。また、膜を形成した後のアニールによっても体積抵抗率は変化するため、アニール温度や雰囲気を最適化する方法も有効である。

【0019】

スパッタリング法やレーザーアブレーション法などでは、ターゲットの組成を均一にすることは困難で、特に概ね2%以下のドーパントや微量元素を均一に添加した膜を得ることは困難であった。また、元素毎のスパッタ効率も異なるためターゲットライフ期間内で組成を均一に保つことも困難であった。更には、真空プロセスを使用するため膜中の酸素欠損量を減少させることは困難であり、このことは特性の不安定さに繋がっていた。

20

【0020】

前記第1の態様のn型酸化物半導体膜形成用塗布液を用いることで、前記真空プロセスにおける問題点は解決し、均一で安定な組成のn型酸化物半導体膜の製造が可能になり、ひいては安定した高性能なn型酸化物半導体TFETの製造が可能になった。

【0021】

<第2の態様>

本発明のn型酸化物半導体膜形成用塗布液における第2の態様は、第A元素と、第B元素と、第C元素と、溶媒とを少なくとも含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有する。

前記第A元素は、Zr、Hf、Ce、Si、及びGeの少なくともいずれかである。これらの元素は、第3族、第4族、又は第14族に属する。Ceは第3族に属するが、正4価でも安定である特徴を有する。

30

前記第B元素は、Ti、Sn、及びPbの少なくともいずれかである。これらの元素は、第4族、又は第14族に属する。

前記第C元素は、第5族元素、第6族元素、第7族元素、第8族元素、第9族元素、第10族元素、第15族元素、及び第16族元素の少なくともいずれかである。

【0022】

前記第2の態様の前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液は、溶媒に、前記第A元素、前記第B元素、及び前記第C元素を、無機塩、酸化物、水酸化物、有機酸塩、金属アルコキシド、有機金属、及び金属錯体類の少なくともいずれかとして溶解させたものが好ましい。前記無機塩、前記酸化物、前記水酸化物、前記有機酸塩、前記金属アルコキシド、前記有機金属、及び前記金属錯体類は、前記溶媒中に均一に溶解すればよく、解離してイオンとなっても構わない。前記無機塩、前記酸化物、前記水酸化物、前記有機酸塩、前記金属アルコキシド、前記有機金属、及び前記金属錯体類が前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液に溶解している場合には、前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液中の濃度の偏析などが生じにくいいため、前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液は、長期の使用が可能である。またこの塗布液を用いて作製した薄膜も均一な組成であるためTFETの活性層に用いた場合の特性均一性も良好である。

40

【0023】

酸化物半導体に対しては高い移動度が要求されるが、前記第B元素は本塗布液の主たる

50

構成要素であり、本塗布液を用いて作製した酸化物薄膜の電子構造において、伝導帯底部を構成する。即ち、T i、S n、及びP bの非占有3 d、5 s及び6 s軌道は有効質量の小さな伝導帯底部を構成し、高い移動度を実現する。同時に前記第B元素の酸化物では酸素欠損が生じやすく、電子キャリアを生成する。しかしながら、この酸素欠損は不安定であり、外部雰囲気や後工程により容易に変化し、電気的な特性が安定しない要因になる。酸素に対する親和性が高い前記第A元素は、このような不安定性を除去するためのものである。本塗布液を用いて作製した酸化物薄膜中に前記第A元素が一定量存在することによって、前記第B元素が形成する電子構造を維持しながら、酸素欠損の生成を抑えることができる。

【0024】

10

前記第A元素と、前記第B元素との組み合わせによって酸素欠損を抑えられるので、この状態では電子キャリアは不足している。そこで、前記第C元素を添加することにより、置換ドーピングが実現し、十分な電子キャリアを生成することができる。前記第C元素は酸化物中で正5価から正8価の状態であることが好ましく、それによって有効に電子キャリアを生成する。前記第A元素は、前記第B元素と同様に酸化物中では通常4価であり、キャリアの生成や補償はない。それ故、前記第C元素の添加によって、制御性の良い安定的なキャリア生成を実現できる。

【0025】

更に、第2の態様のn型酸化物半導体膜形成用塗布液は、第1族、第2族、第3族（但し、C eを除く）、第11族、第12族、及び第13族元素を含まないことが好ましい。これらの元素は酸化物中で正1価、正2価、又は正3価であり、前記第C元素による電子ドーピングの効果を阻害するからである。

20

【0026】

前記第2の態様の前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液を用いることで、所望の体積抵抗率を有するn型酸化物半導体膜を得ることができる。

なお、前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液は、その条件、具体的には溶解させる溶媒の種類、組成、濃度によっても、得られるn型酸化物半導体膜の体積抵抗率を制御することが可能である。また、塗布後の熱処理条件、より具体的には、焼成温度、焼成時間、昇温速度、降温速度、焼成中の雰囲気（ガス分率及び圧力）などによっても体積抵抗率を制御することができる。

30

更に光による原料分解及び反応の促進効果を利用することができる。また、膜を形成した後のアニールによっても体積抵抗率は変化するため、アニール温度や雰囲気を最適化する方法も有効である。

【0027】

スパッタリング法やレーザーアブレーション法などでは、ターゲットの組成を均一にすることは困難で、特に概ね2%以下のドーパントや微量元素を均一に添加した膜を得ることは困難であった。また、元素毎のスパッタ効率も異なるためターゲットライフ期間内で組成を均一に保つことも困難であった。更には、真空プロセスを使用するため膜中の酸素欠損量を減少させることは困難であり、このことは特性の不安定さに繋がっていた。

【0028】

40

前記第2の態様のn型酸化物半導体膜形成用塗布液を用いることで、前記真空プロセスにおける問題点は解決し、均一で安定な組成のn型酸化物半導体膜の製造が可能になり、ひいては安定した高性能なn型酸化物半導体T F Tの製造が可能になった。

【0029】

以下、前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液についてより詳細に説明する。

前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液は、例えば、前記第A元素を含有する第A元素含有化合物と、前記第B元素を含有する第B元素含有化合物と、前記第C元素を含有する第C元素含有化合物とが、前記溶媒に溶解されてなる。

前記第A元素含有化合物としては、例えば、無機塩、酸化物、水酸化物、有機酸塩、金属アルコキシド、有機金属、金属錯体類などが挙げられる。

50

前記第 B 元素含有化合物としては、例えば、無機塩、酸化物、水酸化物、有機酸塩、金属アルコキシド、有機金属、金属錯体類などが挙げられる。

前記第 C 元素含有化合物としては、例えば、無機塩、酸化物、水酸化物、有機酸塩、金属アルコキシド、有機金属、金属錯体類などが挙げられる。

【0030】

以下、上記化合物について個別に説明する。

【0031】

<<インジウム含有化合物>>

インジウム (In) は、前記第 1 の態様においては、前記第 B 元素に属する。

前記インジウム含有化合物は、前記第 1 の態様においては、前記第 B 元素含有化合物に属する。

10

前記インジウム含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機インジウム化合物、無機インジウム化合物などが挙げられる。

【0032】

ー有機インジウム化合物ー

前記有機インジウム化合物としては、インジウムと、有機基とを有する化合物であれば、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。前記インジウムと前記有機基とは、例えば、イオン結合、共有結合、又は配位結合で結合している。

【0033】

前記有機基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアシルオキシ基、置換基を有していてもよいアセチルアセトナート基などが挙げられる。前記アルコキシ基としては、例えば、炭素数 1～6 のアルコキシ基などが挙げられる。前記アシルオキシ基としては、例えば、炭素数 1～10 のアシルオキシ基などが挙げられる。

20

前記置換基としては、例えば、ハロゲン、テトラヒドロフリル基などが挙げられる。

前記有機インジウム化合物としては、例えば、トリエトキシインジウム、2-エチルヘキサン酸インジウム、インジウムアセチルアセトナートなどが挙げられる。

【0034】

ー無機インジウム化合物ー

前記無機インジウム化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、オキソ酸インジウム、ハロゲン化インジウム、水酸化インジウム、シアン化インジウムなどが挙げられる。

30

前記オキソ酸インジウムとしては、例えば、硝酸インジウム、硫酸インジウム、炭酸インジウムなどが挙げられる。

前記ハロゲン化インジウムとしては、例えば、フッ化インジウム、塩化インジウム、臭化インジウム、沃化インジウムなどが挙げられる。

これらの中でも、各種溶媒に対する溶解度が高い点で、オキソ酸インジウム、ハロゲン化インジウムが好ましく、硝酸インジウム、塩化インジウムがより好ましい。

【0035】

前記硝酸インジウムとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、硝酸インジウムの水和物などが挙げられる。前記硝酸インジウムの水和物としては、例えば、硝酸インジウム三水和物、硝酸インジウム五水和物などが挙げられる。

40

【0036】

前記硫酸インジウムとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、無水硫酸インジウム、硫酸インジウムの水和物などが挙げられる。前記硫酸インジウムの水和物としては、例えば、硫酸インジウム九水和物などが挙げられる。

【0037】

前記塩化インジウムとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、塩化インジウムの水和物などが挙げられる。前記塩化インジウムの水和物としては、例えば、塩化インジウム四水和物などが挙げられる。

50

【0038】

これらのインジウム含有化合物は、合成したものを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。

【0039】

＜＜タリウム含有化合物＞＞

タリウム（T1）は、前記第1の態様においては、前記第B元素に属する。

前記タリウム含有化合物は、前記第1の態様においては、前記第B元素含有化合物に属する。

前記タリウム含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機タリウム化合物、無機タリウム化合物などが挙げられる。

10

【0040】

－有機タリウム化合物－

前記有機タリウム化合物としては、タリウムと、有機基とを有する化合物であれば、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。前記タリウムと前記有機基とは、例えば、イオン結合、共有結合、又は配位結合で結合している。

【0041】

前記有機基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記有機インジウム化合物の説明において例示した前記有機基などが挙げられる。

【0042】

前記有機タリウム化合物としては、例えば、2－エチルヘキサン酸タリウム、マロン酸タリウム、ギ酸タリウム、タリウムエトキシド、タリウムアセチルアセトナートなどが挙げられる。

20

【0043】

－無機タリウム化合物－

前記無機タリウム化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、オキソ酸タリウム、ハロゲン化タリウムなどが挙げられる。

前記オキソ酸タリウムとしては、例えば、硝酸タリウム、硫酸タリウムなどが挙げられる。

前記ハロゲン化タリウムとしては、例えば、フッ化タリウム、塩化タリウム、臭化タリウム、沃化タリウムなどが挙げられる。

30

これらの中でも、各種溶媒に対する溶解度が高い点で、オキソ酸タリウム、ハロゲン化タリウム、カルボン酸化タリウムが好ましく、硝酸タリウム、塩化タリウム、ギ酸タリウム、2－エチルヘキサン酸タリウムがより好ましい。

【0044】

前記硝酸タリウムとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、硝酸タリウムの水和物などが挙げられる。前記硝酸タリウムの水和物としては、例えば、硝酸タリウム三水和物などが挙げられる。

【0045】

前記塩化タリウムとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、塩化タリウムの水和物などが挙げられる。前記塩化タリウムの水和物としては、例えば、塩化タリウム四水和物などが挙げられる。

40

【0046】

前記ギ酸タリウムとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ギ酸タリウムの無水物などが挙げられる。

【0047】

前記2－エチルヘキサン酸タリウムとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、2－エチルヘキサン酸タリウムの無水物などが挙げられる。

【0048】

前記タリウム含有化合物には、タリウムが正1価と正3価のものが存在するが、n型化合物半導体膜形成用塗布液の原料としてはどちらでも構わない。焼成後の半導体膜中に於

50

いてタリウムが正 3 価になるように、焼成条件を適宜選択することが好ましい。

【0049】

これらのタリウム含有化合物は、合成したものを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。

【0050】

<<スカンジウム含有化合物>>

スカンジウム (Sc) は、前記第 1 の態様においては、前記第 A 元素に属する。

前記スカンジウム含有化合物は、前記第 1 の態様においては、前記第 A 元素含有化合物に属する。

前記スカンジウム含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機スカンジウム化合物、無機スカンジウム化合物などが挙げられる。

10

【0051】

ー有機スカンジウム化合物ー

前記有機スカンジウム化合物としては、スカンジウムと、有機基とを有する化合物であれば、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。前記スカンジウムと前記有機基とは、例えば、イオン結合、共有結合、又は配位結合で結合している。

【0052】

前記有機基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記有機インジウム化合物の説明において例示した前記有機基などが挙げられる。

20

【0053】

前記有機スカンジウム化合物としては、例えば、2-エチルヘキサン酸スカンジウム、スカンジウムイソプロポキシド、スカンジウムアセチルアセトナートなどが挙げられる。

【0054】

ー無機スカンジウム化合物ー

前記無機スカンジウム化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、オキソ酸スカンジウム、ハロゲン化スカンジウムなどが挙げられる。

前記オキソ酸スカンジウムとしては、例えば、硝酸スカンジウム、炭酸スカンジウムなどが挙げられる。

前記ハロゲン化スカンジウムとしては、フッ化スカンジウム、塩化スカンジウム、臭化スカンジウム、沃化スカンジウムなどが挙げられる。

30

これらの中でも、各種溶媒に対する溶解度が高い点で、オキソ酸スカンジウム、ハロゲン化スカンジウムが好ましく、硝酸スカンジウム、塩化スカンジウムがより好ましい。

【0055】

前記硝酸スカンジウムとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、硝酸スカンジウムの水和物などが挙げられる。前記硝酸スカンジウムの水和物としては、例えば、硝酸スカンジウム五水和物などが挙げられる。

【0056】

前記塩化スカンジウムとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、塩化スカンジウムの無水物あるいは水和物などが挙げられる。前記塩化スカンジウムの水和物としては、例えば、塩化スカンジウム六水和物などが挙げられる。

40

【0057】

これらのスカンジウム含有化合物は、合成したものを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。

【0058】

<<イットリウム含有化合物>>

イットリウム (Y) は、前記第 1 の態様においては、前記第 A 元素に属する。

前記イットリウム含有化合物は、前記第 1 の態様においては、前記第 A 元素含有化合物に属する。

前記イットリウム含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択するこ

50

とができ、例えば、有機イットリウム化合物、無機イットリウム化合物などが挙げられる。

【0059】

ー有機イットリウム化合物ー

前記有機イットリウム化合物としては、イットリウムと、有機基とを有する化合物であれば、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。前記イットリウムと前記有機基とは、例えば、イオン結合、共有結合、又は配位結合で結合している。

【0060】

前記有機基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択ことができ、例えば、前記有機インジウム化合物の説明において例示した前記有機基などが挙げられる。

10

【0061】

前記有機イットリウム化合物としては、例えば、2-エチルヘキサン酸イットリウム、イットリウムイソプロポキシド、イットリウムアセチルアセトナートなどが挙げられる。

【0062】

ー無機イットリウム化合物ー

前記無機イットリウム化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択ことができ、例えば、オキソ酸イットリウム、ハロゲン化イットリウムなどが挙げられる。

前記オキソ酸イットリウムとしては、例えば、硝酸イットリウム、硫酸イットリウム、炭酸イットリウム、燐酸イットリウムなどが挙げられる。

前記ハロゲン化ストロンチウムとしては、例えば、フッ化イットリウム、塩化イットリウム、臭化イットリウム、沃化イットリウムなどが挙げられる。

20

これらの中でも、各種溶媒に対する溶解度が高い点で、オキソ酸イットリウム、ハロゲン化イットリウムが好ましく、硝酸イットリウム、塩化イットリウムがより好ましい。

【0063】

前記硝酸イットリウムとしては、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、例えば、硝酸イットリウムの水和物などが挙げられる。前記硝酸イットリウムの水和物としては、例えば、硝酸イットリウム六水和物などが挙げられる。

【0064】

前記塩化イットリウムとしては、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、例えば、無水塩化イットリウム、塩化イットリウムの水和物などが挙げられる。前記塩化イットリウムの水和物としては、例えば、塩化イットリウム六水和物などが挙げられる。

30

【0065】

これらのイットリウム含有化合物は、合成したものをを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。

【0066】

<<ランタノイド含有化合物>>

ランタノイド(Ln)は、前記第1の態様においては、前記第A元素に属する。

前記ランタノイド含有化合物は、前記第1の態様においては、前記第A元素含有化合物に属する。

40

前記ランタノイド含有化合物を代表して、その一例であるランタン含有化合物、セリウム含有化合物、ルテチウム含有化合物を説明する。

【0067】

<<<ランタン含有化合物>>>

ランタン(La)は、ランタノイド(Ln)の一例である。

ランタン(La)は、前記第1の態様においては、前記第A元素に属する。

前記ランタン含有化合物は、前記第1の態様においては、前記第A元素含有化合物に属する。

前記ランタン含有化合物としては、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、例えば、有機ランタン化合物、無機ランタン化合物などが挙げられる。

50

【0068】

ー有機ランタン化合物ー

前記有機ランタン化合物としては、ランタンと、有機基とを有する化合物であれば、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。前記ランタンと前記有機基とは、例えば、イオン結合、共有結合、又は配位結合で結合している。

【0069】

前記有機基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記有機インジウム化合物の説明において例示した前記有機基などが挙げられる。

前記有機ランタン化合物としては、例えば、2-エチルヘキサン酸ランタン、ランタンイソプロポキシド、ランタンアセチルアセトナートなどが挙げられる。

10

【0070】

ー無機ランタン化合物ー

前記無機ランタン化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、オキソ酸ランタン、ハロゲン化ランタンなどが挙げられる。

前記オキソ酸ランタンとしては、例えば、硝酸ランタン、硫酸ランタン、炭酸ランタン、磷酸ランタンなどが挙げられる。

前記ハロゲン化ランタンとしては、例えば、フッ化ランタン、塩化ランタン、臭化ランタン、沃化ランタンなどが挙げられる。

これらの中でも、各種溶媒に対する溶解度が高い点で、オキソ酸ランタン、ハロゲン化ランタンが好ましく、硝酸ランタン、塩化ランタンがより好ましい。

20

【0071】

前記硝酸ランタンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、硝酸ランタンの水和物などが挙げられる。前記硝酸ランタンの水和物としては、例えば、硝酸ランタン四水和物、硝酸ランタン六水和物などが挙げられる。

【0072】

前記塩化ランタンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、無水塩化ランタン、塩化ランタンの水和物などが挙げられる。前記塩化ランタンの水和物としては、例えば、塩化ランタン七水和物などが挙げられる。

【0073】

これらのランタン含有化合物は、合成したものを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。

30

【0074】

<<<セリウム含有化合物>>>

セリウム (Ce) は、ランタノイド (Ln) の一例である。

セリウム (Ce) は、前記第1の態様においては、前記第A元素に属する。

セリウム (Ce) は、前記第2の態様においては、前記第A元素に属する。

前記セリウム含有化合物は、前記第1の態様においては、前記第A元素含有化合物に属する。

前記セリウム含有化合物は、前記第2の態様においては、前記第A元素含有化合物に属する。

40

前記セリウム含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機セリウム化合物、無機セリウム化合物などが挙げられる。

【0075】

ー有機セリウム化合物ー

前記有機セリウム化合物としては、セリウムと、有機基とを有する化合物であれば、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。前記セリウムと前記有機基とは、例えば、イオン結合、共有結合、又は配位結合で結合している。

【0076】

前記有機基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記有機インジウム化合物の説明において例示した前記有機基などが挙げられる。

50

前記有機セリウム化合物としては、例えば、2-エチルヘキサン酸セリウム、セリウムイソプロポキシド、セリウムアセチルアセトナートなどが挙げられる。

【0077】

－無機セリウム化合物－

前記無機セリウム化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、オキソ酸セリウム、ハロゲン化セリウムなどが挙げられる。

前記オキソ酸セリウムとしては、例えば、硝酸セリウム、硫酸セリウム、炭酸セリウム、シュウ酸セリウムなどが挙げられる。

前記ハロゲン化セリウムとしては、例えば、フッ化セリウム、塩化セリウム、臭化セリウム、沃化セリウムなどが挙げられる。

10

これらの中でも、各種溶媒に対する溶解度が高い点で、オキソ酸セリウム、ハロゲン化セリウムが好ましく、硝酸セリウム、塩化セリウムがより好ましい。

【0078】

前記硝酸セリウムとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、硝酸セリウムの水和物などが挙げられる。前記硝酸セリウムの水和物としては、例えば、硝酸セリウム六水和物などが挙げられる。

【0079】

前記塩化セリウムとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、無水塩化セリウム、塩化セリウムの水和物などが挙げられる。前記塩化セリウムの水和物としては、例えば、塩化セリウム七水和物などが挙げられる。

20

【0080】

これらのセリウム含有化合物は、合成したものを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。

【0081】

<<<ルテチウム含有化合物>>>

ルテチウム(Lu)は、ランタノイド(Ln)の一例である。

ルテチウム(Lu)は、前記第1の態様においては、前記第A元素に属する。

前記ルテチウム含有化合物は、前記第1の態様においては、前記第A元素含有化合物に属する。

前記ルテチウム含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機ルテチウム化合物、無機ルテチウム化合物などが挙げられる。

30

【0082】

－有機ルテチウム化合物－

前記有機ルテチウム化合物としては、ルテチウムと、有機基とを有する化合物であれば、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。前記ルテチウムと前記有機基とは、例えば、イオン結合、共有結合、又は配位結合で結合している。

【0083】

前記有機基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記有機インジウム化合物の説明において例示した前記有機基などが挙げられる。

前記有機ルテチウム化合物としては、例えば、2-エチルヘキサン酸ルテチウム、ルテチウムイソプロポキシド、ルテチウムアセチルアセトナートなどが挙げられる。

40

【0084】

－無機ルテチウム化合物－

前記無機ルテチウム化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、オキソ酸ルテチウム、ハロゲン化ルテチウムなどが挙げられる。

前記オキソ酸ルテチウムとしては、例えば、硝酸ルテチウム、硫酸ルテチウム、炭酸ルテチウム、シュウ酸ルテチウムなどが挙げられる。

前記ハロゲン化ルテチウムとしては、例えば、フッ化ルテチウム、塩化ルテチウム、臭化ルテチウム、沃化ルテチウムなどが挙げられる。

これらの中でも、各種溶媒に対する溶解度が高い点で、オキソ酸ルテチウム、ハロゲン

50

化ルテチウムが好ましく、硝酸ルテチウム、塩化ルテチウムがより好ましい。

【0085】

前記硝酸ルテチウムとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、硝酸ルテチウムの水和物などが挙げられる。前記硝酸ルテチウムの水和物としては、例えば、硝酸ルテチウム六水和物などが挙げられる。

【0086】

前記塩化ルテチウムとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、無水塩化ルテチウム、塩化ルテチウムの水和物などが挙げられる。前記塩化ルテチウムの水和物としては、例えば、塩化ルテチウム六水和物などが挙げられる。

【0087】

これらのルテチウム含有化合物は、合成したものを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。

【0088】

<<チタン含有化合物>>

チタン (Ti) は、前記第1の態様においては、前記第C元素に属する。

チタン (Ti) は、前記第2の態様においては、前記第B元素に属する。

前記チタン含有化合物は、前記第1の態様においては、前記第C元素含有化合物に属する。

前記チタン含有化合物は、前記第2の態様においては、前記第B元素含有化合物に属する。

前記チタン含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機チタン化合物、無機チタン化合物などが挙げられる。

【0089】

ー有機チタン化合物ー

前記有機チタン化合物としては、チタンと、有機基とを有する化合物であれば、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。前記チタンと前記有機基とは、例えば、イオン結合、共有結合、又は配位結合で結合している。

【0090】

前記有機基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記有機インジウム化合物の説明において例示した前記有機基などが挙げられる。

前記有機チタン化合物としては、例えば、2-エチルヘキサン酸チタン、チタンイソプロポキシド、チタンアセチルアセトナートなどが挙げられる。

【0091】

ー無機チタン化合物ー

前記無機チタン化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、オキソ酸チタン、ハロゲン化チタンなどが挙げられる。

前記オキソ酸チタンとしては、例えば、硫酸チタン、硫酸酸化チタンなどが挙げられる。

前記ハロゲン化チタンとしては、例えば、フッ化チタン、塩化チタン、臭化チタン、沃化チタンなどが挙げられる。

これらの中でも、各種溶媒に対する溶解度が高い点で、オキソ酸チタン、ハロゲン化チタンが好ましく、硫酸チタン、塩化チタンがより好ましい。

【0092】

前記硫酸チタンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、硫酸チタンの無水物などが挙げられる。

【0093】

前記塩化チタンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、無水塩化チタンなどが挙げられる。

【0094】

これらのチタン含有化合物は、合成したものを用いてもよいし、市販品を用いてもよい

10

20

30

40

50

。

【0095】

<<ジルコニウム含有化合物>>

ジルコニウム (Zr) は、前記第1の態様においては、前記第C元素に属する。

ジルコニウム (Zr) は、前記第2の態様においては、前記第A元素に属する。

前記ジルコニウム含有化合物は、前記第1の態様においては、前記第C元素含有化合物に属する。

前記ジルコニウム含有化合物は、前記第2の態様においては、前記第A元素含有化合物に属する。

前記ジルコニウム含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機ジルコニウム化合物、無機ジルコニウム化合物などが挙げられる。

10

。

【0096】

ー有機ジルコニウム化合物ー

前記有機ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムと、有機基とを有する化合物であれば、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。前記ジルコニウムと前記有機基とは、例えば、イオン結合、共有結合、又は配位結合で結合している。

【0097】

前記有機基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記有機インジウム化合物の説明において例示した前記有機基などが挙げられる。

20

前記有機ジルコニウム化合物としては、例えば、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム、ジルコニウムイソプロポキシド、ジルコニウムアセチルアセトナートなどが挙げられる。

【0098】

ー無機ジルコニウム化合物ー

前記無機ジルコニウム化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、オキソ酸ジルコニウム、ハロゲン化ジルコニウムなどが挙げられる。

前記オキソ酸ジルコニウムとしては、例えば、硝酸酸化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウムなどが挙げられる。

前記ハロゲン化ジルコニウムとしては、例えば、フッ化ジルコニウム、塩化ジルコニウム、臭化ジルコニウム、沃化ジルコニウムなどが挙げられる。

30

これらの中でも、各種溶媒に対する溶解度が高い点で、オキソ酸ジルコニウム、ハロゲン化ジルコニウムが好ましく、硝酸酸化ジルコニウム、塩化ジルコニウムがより好ましい。

。

【0099】

前記硝酸酸化ジルコニウムとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、硝酸酸化ジルコニウムの水和物などが挙げられる。前記硝酸酸化ジルコニウムの水和物としては、例えば、硝酸酸化ジルコニウム二水和物などが挙げられる。

【0100】

前記塩化ジルコニウムとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、無水塩化ジルコニウム、塩化ジルコニル水和物などが挙げられる。

40

【0101】

これらのジルコニウム含有化合物は、合成したものを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。

【0102】

<<ハフニウム含有化合物>>

ハフニウム (Hf) は、前記第1の態様においては、前記第C元素に属する。

ハフニウム (Hf) は、前記第2の態様においては、前記第A元素に属する。

前記ハフニウム含有化合物は、前記第1の態様においては、前記第C元素含有化合物に属する。

前記ハフニウム含有化合物は、前記第2の態様においては、前記第A元素含有化合物に

50

属する。

前記ハフニウム含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機ハフニウム化合物、無機ハフニウム化合物などが挙げられる。

【0103】

－有機ハフニウム化合物－

前記有機ハフニウム化合物としては、ハフニウムと、有機基とを有する化合物であれば、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。前記ハフニウムと前記有機基とは、例えば、イオン結合、共有結合、又は配位結合で結合している。

【0104】

前記有機基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記有機インジウム化合物の説明において例示した前記有機基などが挙げられる。

前記有機ハフニウム化合物としては、例えば、2-エチルヘキサン酸ハフニウム、ハフニウムブトキシド、ハフニウムアセチルアセトナートなどが挙げられる。

【0105】

－無機ハフニウム化合物－

前記無機ハフニウム化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、オキソ酸ハフニウム、ハロゲン化ハフニウムなどが挙げられる。

前記オキソ酸ハフニウムとしては、例えば、硫酸ハフニウムなどが挙げられる。

前記ハロゲン化ハフニウムとしては、例えば、フッ化ハフニウム、塩化ハフニウム、臭化ハフニウム、沃化ハフニウムなどが挙げられる。

これらの中でも、各種溶媒に対する溶解度が高い点で、オキソ酸ハフニウム、ハロゲン化ハフニウムが好ましく、硫酸ハフニウム、塩化ハフニウムがより好ましい。

【0106】

前記塩化ハフニウムとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、無水塩化ハフニウム、塩化ハフニウムテトラヒドロフラン錯体などが挙げられる。

【0107】

これらのハフニウム含有化合物は、合成したものをを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。

【0108】

以上では、インジウム (In)、タリウム (Tl)、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、ランタノイド〔ランタン (La)、セリウム (Ce)、ルテリウム (Lu)〕、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf) に関し、それを含有する化合物について詳細に説明した。同様の説明が、例えば、ホウ素 (B)、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、スズ (Sn)、鉛 (Pb)、ケイ素 (Si)、ゲルマニウム (Ge) についても、当てはまる。

【0109】

<<第C元素含有化合物>>

前記第1の態様における前記第C元素含有化合物としては、第4族元素含有化合物、第5族元素含有化合物、第6族元素含有化合物、第7族元素含有化合物、第8族元素含有化合物、第9族元素含有化合物、第10族元素含有化合物、第14族元素含有化合物、第15族元素含有化合物、第16族元素含有化合物が挙げられる。

前記第2の態様における前記第C元素含有化合物としては、第5族元素含有化合物、第6族元素含有化合物、第7族元素含有化合物、第8族元素含有化合物、第9族元素含有化合物、第10族元素含有化合物、第15族元素含有化合物、第16族元素含有化合物が挙げられる。

【0110】

前記第4族元素含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機金属化合物、無機金属化合物などが挙げられる。

前記第4族元素としては、例えば、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどが挙げられ

10

20

30

40

50

る。

【0111】

前記第5族元素含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機金属化合物、無機金属化合物などが挙げられる。

前記第5族元素としては、例えば、バナジウム、ニオブ、タンタル、などが挙げられる。

【0112】

前記第6族元素含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機金属化合物、無機金属化合物などが挙げられる。

前記第6族元素としては、例えば、クロム、モリブデン、タングステンなどが挙げられる。

10

【0113】

前記第7族元素含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機金属化合物、無機金属化合物などが挙げられる。

前記第7族元素としては、例えば、マンガン、レニウムなどが挙げられる。

【0114】

前記第8族元素含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機金属化合物、無機金属化合物などが挙げられる。

前記第8族元素としては、例えば、鉄、ルテニウム、オスmiumなどが挙げられる。

【0115】

前記第9族元素含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機金属化合物、無機金属化合物などが挙げられる。

前記第9族元素としては、例えば、コバルト、ロジウム、イリジウムなどが挙げられる。

20

【0116】

前記第10族元素含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機金属化合物、無機金属化合物などが挙げられる。

前記第10族元素としては、例えば、ニッケル、パラジウム、白金などが挙げられる。

【0117】

前記第14族元素含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機金属化合物、無機金属化合物などが挙げられる。

前記第14族元素としては、例えば、シリコン、ゲルマニウム、スズ、鉛などが挙げられる。

30

前記第14族元素含有化合物には、第14族元素が正2価と正4価のものが存在するが、n型酸化物半導体膜形成用塗布液の原料としてはどちらでも構わない。焼成後の半導体膜中に於いて第14族元素が正4価になるように、焼成条件を適宜選択することが好ましい。

【0118】

前記第15族元素含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機金属化合物、無機金属化合物などが挙げられる。

前記第15族元素としては、例えば、アンチモン、ビスマスなどが挙げられる。

前記第15族元素含有化合物には、第15族元素が正3価と正5価のものが存在するが、n型酸化物半導体膜形成用塗布液の原料としてはどちらでも構わない。焼成後の半導体膜中に於いて第15族元素が正5価になるように、焼成条件を適宜選択することが好ましい。

40

【0119】

前記第16族元素含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機金属化合物、無機金属化合物などが挙げられる。

前記第16族元素としては、例えば、セレン、テルルなどが挙げられる。

前記第16族元素含有化合物には、第16族元素が正4価と正6価のものが存在するが

50

、n型酸化物半導体膜形成用塗布液の原料としてはどちらでも構わない。焼成後の半導体膜中に於いて第16族元素が正6価になるように、焼成条件を適宜選択することが好ましい。

【0120】

－有機金属化合物－

前記第C元素含有化合物における前記有機金属化合物としては、例えば、前記金属と有機基とを有する化合物であれば、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。前記金属と前記有機基とは、例えば、イオン結合、共有結合、又は配位結合で結合している。

【0121】

前記有機基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記有機インジウム化合物の説明において例示した前記有機基などが挙げられる。

【0122】

前記有機金属化合物としては、例えば、カルボン酸塩、金属アルコキシド、アセチルアセトナート錯体、金属カルボニルなどが挙げられる。

【0123】

－無機金属化合物－

前記第C元素含有化合物における前記無機金属化合物としては、例えば、オキソ酸塩、ハロゲン化物、水酸化物、酸化物、オキシハロゲン化物、シアン化物などが挙げられる。

前記オキソ酸塩としては、例えば、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩などが挙げられる。

前記ハロゲン化物としては、例えば、フッ化物、塩化物、臭化物、沃化物などが挙げられる。

これらの中でも、各種溶媒に対する溶解度が高い点で、オキソ酸塩、ハロゲン化物が好ましく、硝酸塩、塩化物がより好ましい。

【0124】

これらの化合物は、合成したものを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。

【0125】

前記第1の態様における前記第C元素は、原料中における原子価は様々であるが、他の原料と混合、溶解及び焼成時に原子価が前記第A元素及び前記第B元素の原子価3より大きくなり、キャリア電子を生成する効果がある。

【0126】

前記第1の態様において、前記第C元素によりn型の置換ドーピングが成立するためには、被置換カチオンサイトに価数がより大きい置換カチオンが導入され、尚且つ局所構造が維持されることが重要である。前記第1の態様の前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液を使用した場合、焼成後の膜が仮にX線回折でアモルファスに見える（長距離構造に周期性がない）ような場合であっても、短距離及び中距離構造は保持されているため、適切なエネルギーレベルのドーパントを被置換カチオンサイトに導入できればキャリアが生成する。3価のインジウムイオン、及び3価のタリウムイオンの少なくともいずれかに対し、より価数の大きいドーパント、すなわち4価の金属イオン、5価の金属イオン、6価の金属イオン、7価の金属イオン、及び8価の金属イオンの少なくともいずれかで置換することによりn型ドーピングを行い、電子キャリアを生成することができる。

【0127】

前記第2の態様における前記第C元素は、原料中における原子価は様々であるが、他の原料と混合、溶解及び焼成時に原子価が前記第A元素及び前記第B元素の原子価4より大きくなり、キャリア電子を生成する効果がある。

【0128】

前記第2の態様において、前記第C元素によりn型の置換ドーピングが成立するためには、被置換カチオンサイトに価数がより大きい置換カチオンが導入され、尚且つ局所構造が維持されることが重要である。前記第2の態様の前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液を使用した場合、焼成後の膜が仮にX線回折でアモルファスに見える（長距離構造に周期

10

20

30

40

50

性がない) ような場合であっても、短距離及び中距離構造は保持されているため、適切なエネルギーレベルのドーパントを被置換カチオンサイトに導入できればキャリアが生成する。4 価のチタンイオン、4 価のスズ、及び 4 価の鉛イオンの少なくともいずれかに対し、より価数の大きいドーパント、すなわち 5 価の金属イオン、6 価の金属イオン、7 価の金属イオン、及び 8 価の金属イオンの少なくともいずれかで置換することにより n 型ドーピングを行い、電子キャリアを生成することができる。

【0129】

前記 n 型酸化物半導体膜形成用塗布液中の、前記第 A 元素の原子数の合計 (NA) と、前記第 B 元素の原子数の合計 (NB) とは、下記式 (1) を満たすことが好ましい。

$$0.02 \leq [NA/NB] \leq 0.2 \quad \text{式 (1)}$$

10

ここで、前記第 A 元素の原子、及び前記第 B 元素の原子は、イオン状態であってもよい。

【0130】

また、前記 n 型酸化物半導体膜形成用塗布液中の、前記第 C 元素の原子数の合計 (NC) と、前記第 B 元素の原子数の合計 (NB) とは、下記式 (2) を満たすことが好ましい。

$$0.0001 \leq [NC/NB] \leq 0.05 \quad \text{式 (2)}$$

ここで、前記第 B 元素の原子、及び前記第 C 元素の原子は、イオン状態であってもよい。

【0131】

20

前記 n 型酸化物半導体膜形成用塗布液は、前記式 (1) 及び前記式 (2) の少なくともいずれかを満たすこと、好ましくは前記式 (1) 及び前記式 (2) を満たすことにより、前記 n 型酸化物半導体膜形成用塗布液を塗布して形成される n 型酸化物半導体膜の体積抵抗率を、電界効果型トランジスタの活性層として有効に機能する体積抵抗率にすることができる。

【0132】

前記 $[NC/NB]$ が、前記式 (2) を満たすと、得られる n 型酸化物半導体膜の体積抵抗率が高すぎず、その n 型酸化物半導体膜を活性層に用いた電界効果型トランジスタは、on/off 比が高く、良好なトランジスタ特性を示す。

【0133】

30

前記 $[NA/NB]$ が、前記式 (1) を満たすと、得られる n 型酸化物半導体膜が酸素欠損に敏感に影響されにくいため、良好な特性が得られるプロセス範囲が広がる。また、得られる n 型酸化物半導体膜の体積抵抗が上昇せず、移動度の低下が生じにくい。

【0134】

ディスプレイの駆動回路などに用いられる電界効果型トランジスタの活性層に用いる酸化物半導体膜には、高いキャリア移動度と、いわゆるノーマリーオフ特性とを有することが要求される。高いキャリア移動度とノーマリーオフ特性とを実現する為には、酸化物半導体膜の体積抵抗率を $10^{-2} \Omega \text{cm}$ 以上 $10^9 \Omega \text{cm}$ 以下にすることが好ましい。

【0135】

前記活性層に用いる酸化物半導体膜の体積抵抗率が高い場合には、ゲート電圧制御によるオン状態で高いキャリア移動度を実現することが困難になることがある。そのため、酸化物半導体膜の体積抵抗率としては、 $10^6 \Omega \text{cm}$ 以下がより好ましい。

40

前記活性層に用いる酸化物半導体膜の体積抵抗率が低い場合には、ゲート電圧制御によるオフ状態で I_{ds} (ドレイン・ソース間電流) を小さくすることが困難になることがある。そのため、酸化物半導体膜の体積抵抗率としては、 $10^{-1} \Omega \text{cm}$ 以上がより好ましい。

【0136】

前記酸化物半導体膜の体積抵抗率を制御する具体的方法としては、一般には膜中の酸素量 (酸素欠損の濃度) を調整することによってキャリア濃度を変える方法が用いられている。しかしながらこの方法では、焼成条件によって所望のキャリア濃度を実現しなければ

50

ならず、プロセスマージンが小さい。また、後工程やバイアスストレスなどの影響により、T F T特性が変化しやすくなる。

【0137】

本発明では、カチオンを価数の異なるカチオンに置換することによってキャリア濃度を制御する事ができる。この場合、酸素欠損を充分減少させることができるので、安定なT F T特性を得ることができる。

【0138】

前記第1の態様では、前記n型酸化物半導体膜中の3価の被置換カチオンをより価数の大きい置換カチオンで置換することにより効率よくキャリアを生成することができるため、焼成プロセスで酸素欠損を増加させキャリアを生成させる必要がなくなりプロセス温度を低くすることができる。

10

前記第2の態様では、前記n型酸化物半導体膜中の4価の被置換カチオンをより価数の大きい置換カチオンで置換することにより効率よくキャリアを生成することができるため、焼成プロセスで酸素欠損を増加させキャリアを生成させる必要がなくなりプロセス温度を低くすることができる。

【0139】

前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液を塗布、焼成するプロセスは大気中で行うことができるため、真空成膜プロセスよりも酸素欠損を充分減少させることができる。

前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液から形成される酸化物半導体膜の体積抵抗率の制御方法としては、前記式(1)及び前記式(2)の範囲を満たすことが最も有効であり、これにより、T F Tの活性層として有効な酸化物半導体膜を得ることができる。

20

【0140】

<<溶媒>>

前記溶媒としては、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が、有機溶媒が好ましい。

【0141】

<<<有機溶媒>>>

前記有機溶媒としては、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が、有機酸、有機酸エステル、芳香族化合物、ジオール、グリコールエーテル、非プロトン性極性溶媒、環状エーテル、アルコール、及びアミノアルコールの少なくともいずれかが好ましい。

30

【0142】

－有機酸－

前記有機酸としては、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。例えば、酢酸、乳酸、プロピオン酸、オクチル酸、ネオデカン酸及びそれらの誘導体などが好ましい。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0143】

－有機酸エステル－

前記有機酸エステルとしては、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。例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、乳酸メチル、プロピオン酸プロピル、及びそれらの誘導体などが好ましい。

40

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0144】

－芳香族化合物－

前記芳香族化合物としては、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。例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、及びそれらの誘導体などが好ましい。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0145】

－非プロトン性極性溶媒－

50

前記非プロトン性極性溶媒は、原料化合物をよく溶解し、かつ溶解後の安定性が高いため、前記非プロトン性極性溶媒を前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液に用いることにより、均一性が高く、欠陥の少ないn型酸化物半導体膜を得ることができる。

前記非プロトン性極性溶媒としては、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。例えば、イソホロン、炭酸プロピレン、テトラヒドロフラン、ジヒドロフラン-2(3H)-オン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、及びそれらの誘導体などが好ましい。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0146】

ーグリコールエーテルー

10

前記グリコールエーテルは、前記第A元素含有化合物、前記第B元素含有化合物、及び前記第C元素含有化合物をよく溶解し、かつ溶解後の安定性が高いため、前記グリコールエーテルを前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液に用いることにより、均一性が高く、欠陥の少ないn型酸化物半導体膜を得ることができる。

【0147】

前記グリコールエーテルとしては、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が、アルキレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。前記グリコールエーテル類の炭素数としては、3～8が好ましい。

前記アルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール1-モノメチルエーテル、及びプロピレングリコール1-モノブチルエーテルの少なくともいずれかが好ましい。これらのアルキレングリコールモノアルキルエーテルは、沸点が120℃～180℃程度で、比較的低い焼成温度と短い焼成時間を可能にする。また、焼成後に炭素及び有機物などの不純物が少ない酸化物半導体膜が得られる。

20

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0148】

前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液における前記グリコールエーテル類の含有量としては、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。

【0149】

30

ージオールー

前記グリコールエーテルは、ジオールと併用して用いることが好ましい。前記グリコールエーテルは、通常、粘度が1.3cP～3.5cP程度と低粘度であることから、高粘度のジオールと混合することで、容易に前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液の粘度を調整することができる。

【0150】

前記ジオールは、各種金属塩類に配位し金属塩の熱的安定性を高める働きがあると考えられ、安定な前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液を形成する。

【0151】

前記ジオールとしては、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が、アルカンジオール、ジアルキレングリコールが好ましい。前記ジオール類の炭素数としては、2～6が好ましい。前記ジオール類としては、ジエチレングリコール、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、及び1,3-ブタンジオールの少なくともいずれかがより好ましい。

40

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0152】

前記炭素数が、6以下であると、揮発性が高く、形成されるn型酸化物半導体膜に残りにくくなり、焼成後のn型酸化物半導体膜の緻密性を低下させにくい。そして、n型酸化物半導体膜の緻密性が低下した場合には、キャリア移動度が低下し、オン電流が減少することがある。

50

炭素数 2～6 のジオールは、沸点が 180℃ から 250℃ 程度であることから、前記 n 型酸化物半導体膜形成用塗布液を塗布した後の焼成時に揮発し、n 型酸化物半導体膜中に残りにくい。また、粘度が 10 c p ～ 110 c p 程度であることから、前記 n 型酸化物半導体膜形成用塗布液を例えばインクジェット法で塗布する場合に、前記 n 型酸化物半導体膜形成用塗布液が基板などに着弾する際の広がりを抑える効果がある。また、スピコート法やダイコート法で塗布する場合には、塗布液の粘度を調整することにより膜厚の制御が容易になる。

【0153】

前記 n 型酸化物半導体膜形成用塗布液における前記有機溶媒の全溶媒に対する含有量としては、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が、50 質量%～100 質量%が好ましく、80 質量%～100 質量%がより好ましい。残部の大部分が代表的な無機溶媒である水の場合は、表面張力が 72 d y n / c m と大きく、インクジェットでの吐出性が悪く、かつ沸点が 100℃ と低いためにノズル先端でのインクの乾燥が早く、ノズルが詰まりやすいことがある。更にまた、スピコート法やダイコート法で塗布する場合には、表面張力が高いため、基材との濡れ性が悪く、均一に塗布できないことがある。前記含有量が、前記より好ましい範囲内であると、表面張力が小さくなり吐出性、及び乾燥性の点で有利である。

10

【0154】

前記 n 型酸化物半導体膜形成用塗布液における、前記有機溶媒に対する前記 n 型酸化物半導体膜の原料（例えば、前記第 A 元素含有化合物、前記第 B 元素含有化合物、前記第 C 元素含有化合物）の割合としては、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が、前記有機溶媒 1 L に対して、前記 n 型酸化物半導体膜の原料の合計が 0.05 m o l ～ 0.5 m o l が好ましい。前記含有割合が、0.05 m o l 以上であると、焼成後に形成される n 型酸化物半導体膜の厚みが薄くならず、連続膜を形成しやすい。また、必要な厚みを得るための重ね塗り回数が少なくなり、高い生産性が得られる。前記含有割合が、0.5 m o l 以下であると、インクジェット法により塗布した際にインクジェットノズル先端でのノズルの詰まりを生じる頻度が少なくなる。

20

【0155】

前記 n 型酸化物半導体膜形成用塗布液において、前記第 A 元素含有化合物、前記第 B 元素含有化合物、及び前記第 C 元素含有化合物は、前記有機溶媒に溶解していることが好ましい。

30

【0156】

< n 型酸化物半導体膜形成用塗布液の作製方法 >

前記 n 型酸化物半導体膜形成用塗布液の作製方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、金属塩ジオール溶液と金属塩グリコールエーテル溶液とをそれぞれ作製し、それらを所望の割合で混合する方法などが挙げられる。

【0157】

本発明の前記 n 型酸化物半導体膜形成用塗布液は、n 型酸化物半導体膜を作製するための塗布液に適しており、特に、前記式 (1) 及び前記式 (2) の少なくともいずれかを満たす（好ましくは前記式 (1) 及び前記式 (2) を満たす）n 型酸化物半導体膜形成用塗布液は、電界効果型トランジスタの活性層を作製するための塗布液に適している。

40

【0158】

(n 型酸化物半導体膜)

本発明の n 型酸化物半導体膜の一態様は、本発明の前記 n 型酸化物半導体膜形成用塗布液を被塗物に塗布し、乾燥させた後に焼成を行って得られる。

本発明の n 型酸化物半導体膜の一態様は、本発明の前記 n 型酸化物半導体膜形成用塗布液の焼成物である。

前記 n 型酸化物半導体膜は、例えば、以下の本発明の n 型酸化物半導体膜の製造方法によって得られる。

【0159】

50

(n型酸化物半導体膜の製造方法)

本発明のn型酸化物半導体膜の製造方法では、本発明の前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液を被塗物に塗布し、乾燥させた後に焼成を行う。

前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液として、前記式(1)及び前記式(2)の少なくともいずれかを満たす(好ましくは前記式(1)及び前記式(2)を満たす)n型酸化物半導体膜形成用塗布液を用いた場合には、電界効果型トランジスタの活性層に特に適したn型酸化物半導体膜が得られる。

【0160】

前記被塗物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ガラス基材、プラスチック基材などが挙げられる。

10

また、前記n型酸化物半導体膜を電界効果型トランジスタの活性層に用いる場合には、前記被塗物としては、例えば、基材、ゲート絶縁層などが挙げられる。前記基材の形状、構造、及び大きさとしては、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。前記基材の材質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ガラス基材、プラスチック基材などが挙げられる。

【0161】

前記塗布の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スクリーン印刷法、ロールコート法、ディップコート法、スピンコート法、ダイコート法、インクジェット法、ナノインプリント法などが挙げられる。これらの中でも、所望の形状のn型酸化物半導体膜、例えば、電界効果型トランジスタの製造において、設計上のチャンネル幅(言い換えれば所望の活性層の形状)が得られる点で、付着させる塗布液の量を制御できるインクジェット法、ナノインプリント法が好ましい。インクジェット法、及びナノインプリント法で塗布する際には、室温でも塗布可能であるが、基材(塗布対象物)を40℃～100℃程度に加熱することは、基材表面に付着直後の塗布液が濡れ広がることを抑制することができる点で好ましい。スピンコート法及びダイコート法は既存のフォトリソグラフィ技術と組み合わせることが容易である点で好ましい。

20

【0162】

前記乾燥は、前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液中の揮発成分を除去できる条件であれば、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。なお、前記乾燥において、揮発成分を完全に除去する必要はなく、焼成を阻害しない程度に揮発成分を除去できればよい。

30

【0163】

前記焼成の温度としては、前記塗布液に含有する金属元素が酸化物を形成する温度以上で、かつ基材(塗布対象物)の熱変形温度以下であれば、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が、150℃～600℃が好ましい。

前記焼成の雰囲気としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、酸素中や空気中など酸素を含む雰囲気が好ましい。これにより、金属元素の化合物や溶媒中に含まれる有機物や陰イオンを酸化、ガス化するなどして、膜中より除去することができる。また、膜中の酸素欠損を低減し膜質を向上させることによって、前記第C元素の導入によるドーピング効率を向上させることができる。また、これによって、キャリア濃度の制御性を向上させることができる。

40

前記焼成の時間としては、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。

【0164】

形成されるn型酸化物半導体膜の平均厚みとしては、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が、1nm～200nmが好ましく、2nm～100nmがより好ましく、5nm～50nmが特に好ましい。

【0165】

前記n型酸化物半導体膜の用途としては、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。例えば、前記n型酸化物半導体膜の体積抵抗率が、 $10^{-2} \Omega \text{cm}$ 以上 $10^3 \Omega \text{cm}$ 以下の場合には、電界効果型トランジスタの活性層に用いることができるが、

50

$10^{-1} \Omega \text{cm}$ 以上 $10^1 \Omega \text{cm}$ 以下が特に好ましい。また、例えば、前記n型酸化物半導体膜の体積抵抗率が、 $10^6 \Omega \text{cm}$ を超える場合には、帯電防止膜に用いることができる。

【0166】

(電界効果型トランジスタ)

本発明の電界効果型トランジスタは、ゲート電極と、ソース電極と、ドレイン電極と、活性層と、ゲート絶縁層とを少なくとも有し、更に必要に応じて、その他の部材を有する。

【0167】

本発明の電界効果型トランジスタは、例えば、本発明の電界効果型トランジスタの製造方法により製造することができる。

【0168】

<ゲート電極>

前記ゲート電極としては、ゲート電圧を印加するための電極であれば、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。

前記ゲート電極の材質としては、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。例えば、白金、パラジウム、金、銀、銅、亜鉛、アルミニウム、ニッケル、クロム、タンタル、モリブデン、チタン等の金属、これらの合金、これら金属の混合物などが挙げられる。また、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ガリウム、酸化ニオブ等の導電性酸化物、これらの複合化合物、これらの混合物などが挙げられる。

前記ゲート電極の平均厚みとしては、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が、 $40 \text{nm} \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましく、 $70 \text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0169】

<ゲート絶縁層>

前記ゲート絶縁層としては、前記ゲート電極と前記活性層との間に形成された絶縁層であれば、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。

前記ゲート絶縁層の材質としては、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。例えば、無機絶縁材料、有機絶縁材料などが挙げられる。

前記無機絶縁材料としては、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、これらの混合物などが挙げられる。

前記有機絶縁材料としては、例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ノボラック樹脂などが挙げられる。

前記ゲート絶縁層の平均厚みとしては、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が、 $30 \text{nm} \sim 3 \mu\text{m}$ が好ましく、 $100 \text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0170】

<ソース電極、及びドレイン電極>

前記ソース電極、及び前記ドレイン電極としては、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。

前記ソース電極、及び前記ドレイン電極の材質としては、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。例えば、前記ゲート電極の説明において記載した材質と同じ材質が挙げられる。

前記ソース電極、及び前記ドレイン電極の平均厚みとしては、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が、 $40 \text{nm} \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましく、 $70 \text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0171】

<活性層>

前記活性層は、一態様では、前記ソース電極と前記ドレイン電極との間に形成されたn型酸化物半導体膜からなる活性層であり、本発明の前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液を塗布して形成されるn型酸化物半導体膜からなる。

また、前記活性層は、他の一態様では、前記ソース電極と前記ドレイン電極との間に形成されたn型酸化物半導体膜からなる活性層であり、本発明の前記n型酸化物半導体膜である。

前記活性層の平均厚みとしては、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が、1 nm～200 nmが好ましく、5 nm～100 nmがより好ましい。

【0172】

前記電界効果型トランジスタの構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ボトムゲート／ボトムコンタクト型（図1）、ボトムゲート／トップコンタクト型（図2）、トップゲート／ボトムコンタクト型（図3）、トップゲート／トップコンタクト型（図4）などが挙げられる。

10

なお、図1～図4中、1は基材、2はゲート電極、3はゲート絶縁層、4はソース電極、5はドレイン電極、6は活性層をそれぞれ表す。

【0173】

本発明の電界効果型トランジスタは、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、エレクトロクロミックディスプレイ等の画素駆動回路及び論理回路用の電界効果型トランジスタに好適に用いることができる。

【0174】

（電界効果型トランジスタの製造方法）

本発明の電界効果型トランジスタの製造方法（第1の製造方法）は、
基材上にゲート電極を形成するゲート電極形成工程と、
前記ゲート電極上にゲート絶縁層を形成するゲート絶縁層形成工程と、
前記ゲート絶縁層上にソース電極及びドレイン電極を離間して形成するソース電極及びドレイン電極形成工程と、

20

前記ソース電極と前記ドレイン電極との間のチャネル領域であって前記ゲート絶縁層上に、n型酸化物半導体からなる活性層を形成する活性層形成工程とを含む。

【0175】

また、本発明の電界効果型トランジスタの製造方法（第2の製造方法）は、
基材上にソース電極及びドレイン電極を離間して形成するソース電極及びドレイン電極形成工程と、

前記ソース電極と前記ドレイン電極との間のチャネル領域であって前記基材上に、n型酸化物半導体からなる活性層を形成する活性層形成工程と、

30

前記活性層上にゲート絶縁層を形成するゲート絶縁層形成工程と、

前記ゲート絶縁層上にゲート電極を形成するゲート電極形成工程とを含む。

【0176】

<第1の製造方法>

前記第1の製造方法について説明する。

【0177】

－基材－

前記基材の形状、構造、及び大きさとしては、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。

40

前記基材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ガラス基材、プラスチック基材などが挙げられる。

前記ガラス基材の材質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、無アルカリガラス、シリカガラスなどが挙げられる。

前記プラスチック基材の材質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリカーボネート（PC）、ポリイミド（PI）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）などが挙げられる。

なお、前記基材としては、表面の清浄化及び密着性向上の点で、酸素プラズマ、UVオゾン、UV照射洗浄などの前処理が行われることが好ましい。

【0178】

50

ーゲート電極形成工程ー

前記ゲート電極形成工程としては、前記基材上にゲート電極を形成する工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、(i) スパッタ法、ディップコーティング法等による成膜後、フォトリソグラフィーによってパターンニングする工程、(ii) インクジェット、ナノインプリント、グラビア等の印刷プロセスによって、所望の形状を直接成膜する工程などが挙げられる。

【0179】

ーゲート絶縁層形成工程ー

前記ゲート絶縁層形成工程としては、前記ゲート電極上にゲート絶縁層を形成する工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、(i) スパッタ法、ディップコーティング法等による成膜後、フォトリソグラフィーによってパターンニングする工程、(ii) インクジェット、ナノインプリント、グラビア等の印刷プロセスによって、所望の形状を直接成膜する工程などが挙げられる。

10

【0180】

ーソース電極及びドレイン電極形成工程ー

前記ソース電極及びドレイン電極形成工程としては、前記ゲート絶縁層上にソース電極及びドレイン電極を離間して形成する工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、(i) スパッタ法、ディップコーティング法等による成膜後、フォトリソグラフィーによってパターンニングする工程、(ii) インクジェット、ナノインプリント、グラビア等の印刷プロセスによって、所望の形状を直接成膜する工程などが挙げられる。

20

【0181】

ー活性層形成工程ー

前記活性層形成工程としては、前記ソース電極と前記ドレイン電極との間のチャネル領域であって前記ゲート絶縁層上に、本発明の前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液を塗布してn型酸化物半導体からなる活性層を形成する工程であれば、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。

【0182】

前記活性層形成工程においては、前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液中の、前記第A元素の原子数の合計(NA)と、前記第B元素の原子数の合計(NB)と、前記第C元素の原子数の合計(NC)と、を調整することにより、前記n型酸化物半導体の体積抵抗率、キャリア移動度、及びキャリア密度の少なくともいずれかを制御することが好ましい。そうすることによって、所望の特性(例えば、閾値電圧)を有する電界効果型トランジスタを得ることができる。特に前記第C元素含有化合物は、前記活性層内で効率よくキャリアを生成するため、プロセス温度を低くすることができる。

30

【0183】

前記活性層形成工程においては、前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液が、前記グリコールエーテル及び前記ジオールを含有し、前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液中の前記グリコールエーテルと前記ジオールとの混合比を調整することにより、前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液の粘度を制御することが好ましい。また、所望の膜厚、表面形状、塗布特性を得るために、他の溶媒を追加したり、濃度を調製することができる。そうすることにより、塗布性に優れ、チャネル形成状態が良好な電界効果型トランジスタを得ることができる。

40

【0184】

前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液を塗布してn型酸化物半導体を形成する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液を前記ゲート絶縁層が形成された前記基材に塗布して、乾燥させた後、焼成する方法が挙げられる。

前記塗布の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スクリーン印刷法、ロールコート法、ディップコート法、スピンコート法、ダイコ

50

ート法、インクジェット法、ナノインプリント法などが挙げられる。これらの中でも、電界効果型トランジスタの製造において、設計上のチャネル幅（言い換えれば所望の活性層の形状）が得られる点で、付着させる塗布液の量を制御できるインクジェット法、ナノインプリント法が好ましい。スピコート法及びダイコート法は既存のフォトリソグラフィ技術と組み合わせることが容易である点で好ましい。

前記乾燥は、前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液中の揮発成分を除去できる条件であれば、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。なお、前記乾燥において、揮発成分を完全に除去する必要はなく、焼成を阻害しない程度に揮発成分を除去できればよい。

前記焼成の温度としては、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が、150℃～600℃が好ましい。

【0185】

前記第1の製造方法においては、前記ソース電極及びドレイン電極形成工程と、前記活性層形成工程との順序は問わず、前記ソース電極及びドレイン電極形成工程の後に前記活性層形成工程を行ってもよく、前記活性層形成工程の後に前記ソース電極及びドレイン電極形成工程を行ってもよい。

前記第1の製造方法において、前記ソース電極及びドレイン電極形成工程の後に前記活性層形成工程を行うと、ボトムゲート／ボトムコンタクト型の電界効果型トランジスタを製造することができる。

前記第1の製造方法において、前記活性層形成工程の後に前記ソース電極及びドレイン電極形成工程を行うと、ボトムゲート／トップコンタクト型の電界効果型トランジスタを製造することができる。

【0186】

ここで、ボトムゲート／ボトムコンタクト型の電界効果型トランジスタの製造方法について図5A～図5Dを参照して説明する。

初めに、ガラス基板等からなる基材1上に、スパッタ法等によりアルミニウム等からなる導電体膜を形成し、形成した導電体膜をフォトリソグラフィによりパターンニングすることによりゲート電極2を形成する（図5A）。

次いで、前記ゲート電極2を覆うように前記ゲート電極2及び前記基材1上にスパッタ法等によりSiO₂等からなるゲート絶縁層3を形成する（図5B）。

次いで、前記ゲート絶縁層3上にスパッタ法等によりITO等からなる導電体膜を形成し、形成した導電体膜をエッチングによりパターンニングすることによりソース電極4及びドレイン電極5を形成する（図5C）。

次いで、前記ソース電極4及び前記ドレイン電極5の間に形成されるチャネル領域を覆うように、前記ゲート絶縁層3上にインクジェット法などにより前記酸化物半導体膜形成用塗布液を塗布し、熱処理を行い酸化物半導体からなる活性層6を形成する（図5D）。

以上により、電界効果型トランジスタが製造される。

【0187】

<第2の製造方法>

前記第2の製造方法について説明する。

【0188】

ー基材ー

前記基材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記第1の製造方法において例示した基材と同じ基材が挙げられる。

【0189】

ーソース電極及びドレイン電極形成工程ー

前記ソース電極及びドレイン電極形成工程としては、前記基材上にソース電極及びドレイン電極を離間して形成する工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、前記第1の製造方法の前記ソース電極及びドレイン電極形成工程において例示した工程と同様の工程が挙げられる。

【0190】

ー活性層形成工程ー

前記活性層形成工程としては、前記ソース電極と前記ドレイン電極との間のチャネル領域であって前記基材上に、本発明の前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液を塗布してn型酸化物半導体からなる活性層を形成する工程であれば、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。

前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液を塗布してn型酸化物半導体を形成する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記第1の製造方法の前記活性層形成工程において例示した方法と同様の方法が挙げられる。

【0191】

前記活性層形成工程においては、前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液中の、前記第A元素の原子数の合計（NA）と、前記第B元素の原子数の合計（NB）と、前記第C元素の原子数の合計（NC）と、を調整することにより、前記n型酸化物半導体の体積抵抗率、キャリア移動度、及びキャリア密度の少なくともいずれかを制御することが好ましい。そうすることによって、所望の特性（例えば、閾値電圧）を有する電界効果型トランジスタを得ることができる。特に前記第C元素含有化合物は、前記活性層内で効率よくキャリアを生成するため、プロセス温度を低くすることができる。

【0192】

前記活性層形成工程においては、前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液が、前記グリコールエーテル及び前記ジオールを含有し、前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液中の前記グリコールエーテルと前記ジオールとの混合比を調整することにより、前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液の粘度を制御することが好ましい。また、所望の膜厚、表面形状、塗布特性を得るために、他の溶媒を追加したり、濃度を調製することができる。そうすることにより、塗布性に優れ、チャネル形成状態が良好な電界効果型トランジスタを得ることができる。

【0193】

ーゲート絶縁層形成工程ー

前記ゲート絶縁層形成工程としては、前記活性層上にゲート絶縁層を形成する工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記第1の製造方法の前記ゲート絶縁層形成工程において例示した工程と同様の工程が挙げられる。

【0194】

ーゲート電極形成工程ー

前記ゲート電極形成工程としては、前記ゲート絶縁層上にゲート電極を形成する工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記第1の製造方法の前記ゲート電極形成工程において例示した工程と同様の工程が挙げられる。

【0195】

前記第2の製造方法においては、前記ソース電極及びドレイン電極形成工程と、前記活性層形成工程との順序は問わず、前記ソース電極及びドレイン電極形成工程の後に前記活性層形成工程を行ってもよく、前記活性層形成工程の後に前記ソース電極及びドレイン電極形成工程を行ってもよい。

前記第2の製造方法において、前記ソース電極及びドレイン電極形成工程の後に前記活性層形成工程を行うと、トップゲート／ボトムコンタクト型の電界効果型トランジスタを製造することができる。

前記第2の製造方法において、前記活性層形成工程の後に前記ソース電極及びドレイン電極形成工程を行うと、トップゲート／トップコンタクト型の電界効果型トランジスタを製造することができる。

【0196】

(半導体素子)

本発明の半導体素子の一態様は、本発明の前記n型酸化物半導体膜を有する。

本発明の半導体素子の他の一態様は、本発明の前記n型酸化物半導体膜を活性層に有す

10

20

30

40

50

る。

【0197】

<活性層>

前記活性層としては、本発明の前記n型酸化物半導体膜を有する限り、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。

前記n型酸化物半導体膜自体が活性層であってもよい。

【0198】

前記活性層の構造、形状、大きさとしては、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。

【0199】

前記半導体素子としては、例えば、ダイオード、電界効果型トランジスタ、発光素子、光電変換素子などが挙げられる。

【0200】

<ダイオード>

前記ダイオードとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、第一の電極と、第二の電極と、前記第一の電極と前記第二の電極の間に形成された前記活性層とを有するダイオードなどが挙げられる。このようなダイオードとしては、例えば、pn接合ダイオード、PINフォトダイオードなどが挙げられる。

【0201】

—pn接合ダイオード—

前記pn接合ダイオードは、前記活性層を少なくとも有し、更に必要に応じて、アノード（陽極）、カソード（陰極）などのその他の部材を有する。

【0202】

—活性層—

前記活性層は、p型半導体層と、n型半導体層とを少なくとも有し、更に必要に応じて、その他の部材を有する。

前記p型半導体層と前記n型半導体層とは、接している。

【0203】

——p型半導体層——

前記p型半導体層の材質としては、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。

前記p型半導体層の平均厚みとしては、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が、50nm～2,000nmが好ましい。

【0204】

——n型半導体層——

前記n型半導体層は、本発明の前記n型酸化物半導体膜である。

前記n型半導体層の平均厚みとしては、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が、50nm～2,000nmが好ましい。

【0205】

—アノード（陽極）—

前記アノードは、前記p型半導体層に接している。

前記アノードの材質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、Mo、Al、Au、Ag、Cu等の金属乃至これらの合金、酸化インジウムスズ（ITO）、アンチモンドープ酸化スズ（ATO）等の透明導電性酸化物、ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）、ポリアニリン（PANI）等の有機導電体などが挙げられる。

【0206】

前記アノードの形状、大きさ、構造としては、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。

【0207】

10

20

30

40

50

前記アノードは、前記 p 型半導体層に接して設けられるが、これらの間ではオーミック接触が形成されていることが好ましい。

【0208】

前記アノードの形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、(i) スパッタ法、ディップコーティング法等による成膜後、フォトリソグラフィによってパターニングする方法、(ii) インクジェットプリント、ナノインプリント、グラビア等の印刷プロセスによって、所望の形状を直接成膜する方法などが挙げられる。

【0209】

ーカソード（陰極）ー

10

前記カソードの材質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記アノードの説明において記載した材質と同じ材質などが挙げられる。

【0210】

前記カソードの形状、大きさ、構造としては、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。

【0211】

前記カソードは、前記 n 型半導体層に接して設けられるが、これらの間ではオーミック接触が形成されていることが好ましい。

【0212】

前記カソードの形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記アノードの説明において記載した形成方法と同じ方法などが挙げられる。

20

【実施例】

【0213】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。

【0214】

（実施例 1-1）

< n 型酸化物半導体膜形成用塗布液の作製 >

2-エチルヘキサン酸イットリウムトルエン溶液（Y：8 質量％）と 2-エチルヘキサン酸インジウムトルエン溶液（In：5 質量％）とチタン n-ブトキシドとを用意し、金属元素が各々 5 mmol、99.8 mmol、0.2 mmol となるように秤量し、ビーカーにメシチレン 800 mL とを加え、室温で混合して溶解させ、n 型酸化物半導体膜形成用塗布液を作製した。

30

【0215】

（実施例 1-2 ～ 1-12）

表 1 に示す原料組成で、実施例 1-1 と同様の方法で、実施例 1-2 ～ 1-12 の n 型酸化物半導体膜形成用塗布液を作製した。

【0216】

【表 1】

実施例	塗布液 No	原料A		原料B		原料C		溶媒D		溶媒E		溶媒F	
		種類	mmol	種類	mmol	種類	mmol	種類	mL	種類	mL	種類	mL
1-1	1-1	Y(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₃	5	In(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₃	99.8	Ti(OBu) ₄	0.2	メチレン	800				
1-2	1-2	Sc(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	15	TiCl ₃ ·4H ₂ O	99.7	ZrCl ₄	0.3	PGME	450	EG	450		
1-3	1-3	Ce(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₃	18	Ti(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₃	99.6	Nb(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₄	0.4	トルエン	700	乳酸メチル	300		
1-4	1-4	CeCl ₃ ·7H ₂ O	10	Ti(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	99.9	MoO ₂ (C ₅ H ₇ O ₂) ₂	0.1	EGME	440	EG	440		
1-5	1-5	Lu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	6	InCl ₃ ·4H ₂ O	99.95	W(CO) ₆	0.05	EGME	420	PG	420		
1-6	1-6	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	5	In(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	99.95	Re ₂ O ₇	0.05	EGME	420	PG	420		
1-7	1-7	B(OH) ₃	7	HCOOTi	99.95	OsO ₄	0.05	GBL	300	EG	400	THF	100
1-8	1-8	Ga(NO ₃) ₃ ·8H ₂ O	6	Ti(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	99.9	IrCl ₄	0.1	DMAE	160	EG	250	IPA	90
1-9	1-9	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	8	InCl ₃ ·4H ₂ O	99.9	PtCl ₄	0.1	EGME	430	PG	430		
1-10	1-10	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	5	In(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	99.8	SnCl ₂	0.2	EGME	270	PG	420	MeOH	150
1-11	1-11	LaCl ₃ ·7H ₂ O	5	In(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	99.5	SbCl ₃	0.5	EGME	430	EG	430		
1-12	1-12	Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	4	In(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	99.9	TeCl ₄	0.1	DMF	400	BG	630	BuOH	230

10

20

【0217】

表 1 及び表 2 において、各種原料、溶媒における名称は以下のとおりである。

【0218】

<原料 A>

Y (C₈H₁₅O₂)₃ : 2-エチルヘキサン酸イットリウム

Sc (NO₃)₃ · 5H₂O : 硝酸スカンジウム五水和物

Ce (C₈H₁₅O₂)₃ : 2-エチルヘキサン酸セリウム

CeCl₃ · 7H₂O : 塩化セリウム七水和物

Lu (NO₃)₃ · 6H₂O : 硝酸ルテチウム六水和物

Al (NO₃)₃ · 9H₂O : 硝酸アルミニウム九水和物

B (OH)₃ : ホウ酸

Ga (NO₃)₃ · 8H₂O : 硝酸ガリウム八水和物

Y (NO₃)₃ · 6H₂O : 硝酸イットリウム六水和物

La (NO₃)₃ · 6H₂O : 硝酸ランタン六水和物

LaCl₃ · 7H₂O : 塩化ランタン七水和物

Gd (NO₃)₃ · 6H₂O : 硝酸ガドリニウム六水和物

【0219】

<原料 B>

In (C₈H₁₅O₂)₃ : 2-エチルヘキサン酸インジウム

TiCl₃ · 4H₂O : 塩化タリウム四水和物

Ti (C₈H₁₅O₂)₃ : 2-エチルヘキサン酸タリウム (I)

Ti (NO₃)₃ · 3H₂O : 硝酸タリウム三水和物

InCl₃ · 4H₂O : 塩化インジウム四水和物

In (NO₃)₃ · 3H₂O : 硝酸インジウム三水和物

HCOOTi : ギ酸タリウム

Ti (NO₃)₃ · 3H₂O : 硝酸タリウム三水和物

【0220】

<原料 C>

30

40

50

Ti(OBu)₄ : チタンテトラブトキシド

ZrCl₄ : 塩化ジルコニウム

Nb(C₈H₁₅O₂)₄ : 2-エチルヘキサン酸ニオブ

MoO₂(C₅H₇O₂)₂ : ビス(アセチルアセトナト)酸化モリブデン(VI)

W(CO)₆ : タングステンヘキサカルボニル

Re₂O₇ : 酸化レニウム

OsO₄ : 酸化オスミウム

IrCl₄ : 塩化イリジウム

PtCl₄ : 塩化白金

SnCl₂ : 塩化スズ

SbCl₃ : 塩化アンチモン

TeCl₄ : 塩化テルル

【0221】

<溶媒D>

PGME : プロピレングリコールモノメチルエーテル

EGME : エチレングリコールモノメチルエーテル

GBL : γ-ブチロラクトン

DMF : N, N-ジメチルホルムアミド

【0222】

<溶媒E>

EG : エチレングリコール

PG : 1, 2-プロピレングリコール

BG : 1, 3-ブチレングリコール

【0223】

<溶媒F>

THF : テトラヒドロフラン

IPA : イソプロパノール

MeOH : メタノール

BuOH : 1-ブタノール

【0224】

(比較例1-1~1-6)

表2に示す原料組成で、実施例1-1~1-12と同様の方法で、比較例1-1~1-6の塗布液を作製した。

【0225】

【表2】

比較例	塗布液 No	原料A		原料B		原料C		溶媒D		溶媒E		溶媒F	
		種類	mmol	種類	mmol	種類	mmol	種類	mL	種類	mL	種類	mL
1-1	1-21			TiCl ₃ ·4H ₂ O	99.7	ZrCl ₄	0.3	PGME	400	EG	400		
1-2	1-22	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	99.95			Re ₂ O ₇	0.05	EGME	400	PG	400		
1-3	1-23	LaCl ₃ ·7H ₂ O	16	In(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	99.5			EGME	440	EG	440		
1-4	1-24			In(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	99.8	SnCl ₂	0.2	EGME	260	PG	400	MeOH	140
1-5	1-25	Y(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₃	99.8			Ti(OBu) ₄	0.2	メシチレン	800				
1-6	1-26	B(OH) ₃	14	HCOOTi	99.95			GBL	320	EG	420	THF	100

【0226】

(実施例1-13)

UVオゾン洗浄済みの200nm厚熱酸化膜付きSi基板上に、インクジェット装置で表1中の塗布液1-6を吐出し、微細形状パターンを印刷した。吐出は良好であった。その基板を120℃に加熱したホットプレート上で10分間乾燥させた後、大気雰囲気中400℃で1時間焼成して、図6に示すような所望のパターンのn型酸化物半導体膜を得た。

【0227】

(実施例1-14～1-18)

実施例1-13と同様の方法で、表1中の塗布液1-2（実施例1-14）、塗布液1-4（実施例1-15）、塗布液1-5（実施例1-16）、塗布液1-9（実施例1-17）、及び塗布液1-11（実施例1-18）をそれぞれ、吐出・乾燥・焼成し、同様の所望のパターンのn型酸化物半導体膜を得た。何れも実施例1-13と同様に良好な吐出特性を示した。

【0228】

(実施例1-19)

UVオゾン洗浄済みの無アルカリガラス基板上に、スピンコーティング装置で表1中の塗布液1-10を印刷した。製膜性は良好であった。その基板を大気雰囲気中120℃、1時間オープンで乾燥させた後、大気雰囲気中400℃で1時間焼成してn型酸化物半導体膜を得た。表3に示すように、基板面内9箇所の平均膜厚は30.70±0.52nmと均一な膜が得られた。40mm×40mmの範囲を10mm×10mmの区画に格子状に16等分した際の9つの格子点を測定箇所とした。

【0229】

【表3】

測定箇所	膜厚
	nm
a	30.87
b	31.20
c	30.53
d	31.80
e	30.58
f	30.18
g	30.77
h	30.46
i	29.93
平均	30.70
標準偏差	0.52

【0230】

(実施例1-20～1-24)

実施例1-19と同様の方法で、表1中の塗布液1-1（実施例1-20）、塗布液1-3（実施例1-21）、塗布液1-7（実施例1-22）、塗布液1-8（実施例1-23）、及び塗布液1-12（実施例1-24）をそれぞれ、印刷・乾燥・焼成し、n型酸化物半導体膜を得た。何れも実施例1-19と同様に良好な製膜性を示した。

【0231】

(実施例1-25～1-30)

<電界効果型トランジスタの作製>

ーゲート電極の形成ー

無アルカリガラス基板を、中性洗剤、純水、及びイソプロピルアルコールを用いて超音波洗浄した。この基板を乾燥後、さらにUV-オゾン処理を90℃で10分間行った。前記無アルカリガラス基板にDCマグネトロンスパッタリング法でMoを100nm成膜し、フォトリソグラフィ法によりパターンニングし、ゲート電極を形成した。

【0232】

ーゲート絶縁層の形成ー

次に、前記ゲート電極及び前記無アルカリガラス基板上に、RFマグネトロンスパッタリング法でSiO₂を300nm成膜してゲート絶縁層とした。

【0233】

ーソース電極及びドレイン電極の形成ー

次に、前記ゲート絶縁層上にDCマグネトロンスパッタリング法でITOを100nm成膜し、フォトリソグラフィ法によりパターンニングし、ソース電極、及びドレイン電極を形成した。このとき、ソース及びドレイン電極長で規定されるチャンネル幅は30μm、ソースドレイン電極間隔で規定されるチャンネル長は10μmとした。

【0234】

ー活性層の形成ー

形成した前記ソース電極及び前記ドレイン電極の間のチャンネルに各々塗布液1-2（実施例1-25）、塗布液1-4（実施例1-26）、塗布液1-5（実施例1-27）、塗布液1-6（実施例1-28）、塗布液1-9（実施例1-29）、及び塗布液1-11（実施例1-30）をインクジェット装置で塗布した。

その基板を120℃に加熱したホットプレート上で10分間乾燥させた後、大気雰囲気中450℃で1時間焼成し、更に大気雰囲気中で300℃で1時間アニールし、活性層を得た。得られた活性層のチャンネル部の平均厚みは約10nmであった。

以上により、電界効果型トランジスタを作製した。

【0235】

（比較例1-7～1-9）

実施例1-25～1-30と同様の方法で電界効果型トランジスタを作製した。但し、活性層の形成において塗布液は表2中の塗布液1-21（比較例1-7）、塗布液1-22（比較例1-8）、塗布液1-23（比較例1-9）をそれぞれ、使用した。

【0236】

（実施例1-31～1-36）

<電界効果型トランジスタの作製>

実施例1-25～1-30と同様の方法で無アルカリガラス基板上にゲート電極及びゲート絶縁膜を形成した。

【0237】

ー活性層の形成ー

形成した前記ソース電極及び前記ドレイン電極の間のチャンネルに各々塗布液1-1（実施例1-31）、塗布液1-3（実施例1-32）、塗布液1-7（実施例1-33）、塗布液1-8（実施例1-34）、塗布液1-10（実施例1-35）、及び塗布液1-12（実施例1-36）をスピンコーターで塗布した。大気雰囲気中120℃、1時間オープンで乾燥させた後、大気雰囲気中400℃で1時間焼成してn型酸化物半導体膜を得た。更にフォトリソグラフィによって所定の形状の活性層を得た。

【0238】

ーソース電極及びドレイン電極の形成ー

次に、にDCマグネトロンスパッタリング法でアルミ合金を100nm成膜し、フォトリソグラフィ法によりパターンニングし、ソース電極、及びドレイン電極を形成した。このとき、ソース及びドレイン電極長で規定されるチャンネル幅は30μm、ソースドレイン電極間隔で規定されるチャンネル長は10μmとした。更に大気雰囲気中で300℃で1時間アニールした。

以上により、電界効果型トランジスタを作製した。

【0239】

（比較例1-10～1-12）

実施例1-31～1-36と同様の方法で電界効果型トランジスタを作製した。但し、活性層の形成において塗布液は表2中の塗布液1-24（比較例1-10）、塗布液1-25（比較例1-11）、塗布液1-26（比較例1-12）をそれぞれ、使用した。

10

20

30

40

50

【0240】

<評価>

－体積抵抗率－

得られた電界効果型トランジスタについて、半導体パラメータ・アナライザ装置（アジレントテクノロジー社製、半導体パラメータ・アナライザB1500A）を用いて0V～±20Vの電圧をソース・ドレイン間に印加したときの電流を2端子法で測定し、活性層の体積抵抗率を測定した。結果を表4、及び表5に示す。

【0241】

－キャリア移動度、及びon/off比－

得られた電界効果型トランジスタについて、半導体パラメータ・アナライザ装置（アジレントテクノロジー社製、半導体パラメータ・アナライザB1500A）を用いてソース・ドレイン電圧Vdsを10Vとした時のゲート電圧Vgsとソース・ドレイン間電流Idsとの関係性を求めた。実施例1～28の結果を図7のグラフに示す。図7から良好なトランジスタ特性が得られていることが確認できる。なお、図7において、「E」は「10のべき乗」を表す。例えば、「1E-04」は、「0.0001」である。表4、表5等においても同様である。

キャリア移動度は、飽和領域において算出した。また、on/off比を求めた。なお、on/off比において、on値は、Vgs=20VにおけるIds値である。結果を表4、及び表5に示す。

【0242】

【表4】

実施例	塗布液	体積抵抗率	Von	Ion	Ioff	移動度	on/off	NA/NB	NC/NB
	No								
1-25	1-2	1.1E+00	1.2	8E-5	8E-14	5.6	1.0E+09	0.150	0.0030
1-26	1-4	5.0E-01	0.8	9E-5	5E-14	6.2	1.8E+09	0.100	0.0010
1-27	1-5	1.6E-01	-0.3	2E-4	6E-14	9.5	3.3E+09	0.060	0.0005
1-28	1-6	2.5E-01	-0.2	1E-4	3E-13	8.2	3.3E+08	0.050	0.0005
1-29	1-9	3.4E-01	0.5	1E-4	3E-14	7.3	3.3E+09	0.080	0.0010
1-30	1-11	1.3E-01	-0.8	3E-4	9E-14	9.4	3.3E+09	0.050	0.0050
1-31	1-1	2.7E-01	0.4	2E-4	6E-14	8.7	3.3E+09	0.050	0.0020
1-32	1-3	2.0E+00	1.7	6E-5	8E-14	4.5	7.5E+08	0.181	0.0040
1-33	1-7	4.3E-01	0.7	1E-4	2E-13	7.2	5.0E+08	0.070	0.0005
1-34	1-8	1.6E-01	-0.5	2E-4	1E-13	8.5	2.0E+09	0.060	0.0010
1-35	1-10	2.7E-01	0.2	3E-4	5E-14	10.5	6.0E+09	0.050	0.0020
1-36	1-12	1.2E-01	-0.9	4E-4	7E-14	10.6	5.7E+09	0.040	0.0010

【0243】

実施例1～25～1～36の本発明のn型酸化物半導体膜形成用塗布液を塗布して得られるn型酸化物半導体を活性層に用いた電界効果型トランジスタは、450℃程度のプロセス温度でもキャリア移動度が高く、かつon/off比が大きく、良好なトランジスタ特性を示した。

〔NA/NB〕が前記式(1)を満たし、かつ〔NC/NB〕が前記式(2)を満たす場合、活性層の体積抵抗率が電界効果型トランジスタの活性層に求められる体積抵抗率に非常に適しており、キャリア移動度が非常に高く、かつon/off比が非常に大きく、非常に良好なトランジスタ特性を示した。

【0244】

比較例1-7～1-12の電界効果型トランジスタの特性を表5に示す。比較例1-7と1-10ではTF特性は強いデプレッション状態となりVonは明確に観測されなかった。比較例8と11ではIds<1pAでオン状態にならなかった。比較例1-9と1-12では、強いエンハンスメント状態となり十分なオン電流が流れず、移動度も低かった。

10

【0245】

【表5】

比較例	塗布液 No	体積抵抗率 Ωcm	Von V	Ion A	Ioff A	移動度 cm^2/Vs	on/off	NA/NB	NC/NB
1-7	1-21	2.1E-02	オフ しない	4E-3	2E-3	算出 不能	2.0E+00	0.00	0.003
1-8	1-22	>1E+06	オン しない	3E-13	2E-13	0	1.5E+00	∞	∞
1-9	1-23	3.3E+03	12.2	3E-8	7E-14	0.6	4.3E+05	0.16	0.000
1-10	1-24	7.8E-02	オフ しない	1E-3	6E-4	算出 不能	1.7E+00	0.00	0.002
1-11	1-25	>1E+06	オン しない	9E-14	6E-14	0	1.5E+00	∞	∞
1-12	1-26	1.1E+02	4.3	8E-7	1E-13	1.1	8.0E+06	0.14	0.000

20

【0246】

(実施例2-1)

<n型酸化物半導体膜形成用塗布液の作製>

塩化ジルコニウムと、チタンジイソプロポキシドビス(アセチルアセトナート)イソプロパノール溶液(Ti:10質量%)と、ビス(アセチルアセトナート)酸化モリブデン(VI)とを用意し、金属元素が各々3mmol、99.95mmol、0.05mmolとなるように秤量し、ビーカーにエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル440mLと1,3-ブチレングリコール440mLとを加え、室温で混合して溶解させ、n型酸化物半導体膜形成用塗布液を作製した。

30

【0247】

(実施例2-2～2-10)

表6に示す原料組成で、実施例2-1と同様の方法で、実施例2-2～2-10のn型酸化物半導体膜形成用塗布液を作製した。

【0248】

40

【表 6】

実施例	塗布液 No	原料A		原料B		原料C		溶媒D		溶媒E		溶媒F	
		種類	mmol	種類	mmol	種類	mmol	種類	mL	種類	mL	種類	mL
2-1	2-1	ZrCl ₄	3	Ti(acac) ₂ OiPr ₂	99.95	MoO ₂ (C ₅ H ₇ O ₂) ₂	0.05	EGBE	440	BG	440		
2-2	2-2	HfCl ₄	5	TiCl ₄ ・ 2THF	99.95	W(CO) ₆	0.05	PGME	420	PG	420		
2-3	2-3	Ce(NO ₃) ₃ ・ 6H ₂ O	15	SnCl ₂	99.95	Re ₂ O ₇	0.05	EGME	420	PG	420		
2-4	2-4	C ₆ H ₁₉ NSi ₂	6	Pb(NO ₃) ₂	99.9	RuO ₄	0.1	DMF	430	BG	430		
2-5	2-5	(CH ₃) ₂ GeCl ₂	10	Pb(CH ₃ COO) ₂ ・ 3H ₂ O	99.5	TeCl ₄	0.05	DMAE	440	EG	440		
2-6	2-6	ZrO(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₂	5	Ti(OBu) ₄	99.8	Nb(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₄	0.2	トルエン	800			THF	200
2-7	2-7	C ₁₈ H ₃₂ HfO ₆	3	C ₁₀ H ₁₄ O ₅ Ti	99.6	C ₂₀ H ₄₅ O ₅ Ta	0.04	トルエン	700	乳酸 メチル	300		
2-11	2-8	Ce(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₃	7	Sn(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₂	99.95	MoO ₂ (C ₅ H ₇ O ₂) ₂	0.05	2-エチル ヘキサン酸	800				
2-8	2-9	C ₆ H ₁₉ NSi ₂	12	[CH ₃ COCHCOCH ₃] ₂ Sn(C ₄ H ₉) ₂	99.9	OsO ₄	0.1	メシレン	800	酢酸 エチル	200		
2-10	2-10	C ₁₆ H ₃₆ Ge	5	Pb(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₂	99.8	Sb(C ₆ H ₅) ₃	0.2	メシレン	800			THF	200

10

【0249】

表 6 及び表 7 において、各種原料、溶媒における名称は以下のとおりである。

20

【0250】

<原料 A>

ZrCl₄ : 塩化ジルコニウム

HfCl₄ : 塩化ハフニウム

Ce(NO₃)₃・6H₂O : 硝酸セリウム六水和物

C₆H₁₉NSi₂ : ヘキサメチルジシラザン

(CH₃)₂GeCl₂ : 二塩化ジメチルゲルマニウム

ZrO(C₈H₁₅O₂)₂ : ビス(2-エチルヘキサン酸)酸化ジルコニウム(IV)・ミネラルスピリット溶液(Zr:12%)

C₁₈H₃₂HfO₆ : HAFNIUM DI-n-BUTOXIDE (BIS-2, 4-PENTANEDIONATE), 50% in toluene/n-butanol

30

Ce(C₈H₁₅O₂)₃ : 2-エチルヘキサン酸セリウム

C₁₆H₃₆Ge : テトラブチルゲルマン

【0251】

<原料 B>

Ti(acac)₂OiPr₂ : Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)

TiCl₄・2THF : 塩化チタン(IV)テトラヒドロフラン錯体

SnCl₂ : 塩化スズ

40

Pb(NO₃)₂ : 硝酸鉛

Pb(CH₃COO)₂・3H₂O : 酢酸鉛三水和物

Ti(OBu)₄ : チタンテトラブトキシド

C₁₀H₁₄O₅Ti : ビス(2, 4-ペンタンジオナト)チタン(IV)オキシド

Sn(C₈H₁₅O₂)₂ : 2-エチルヘキサン酸スズ

[CH₃COCHCOCH₃]₂Sn(C₄H₉)₂ : Dibutyltin bis(acetylacetonate)

Pb(C₈H₁₅O₂)₂ : 2-エチルヘキサン酸鉛

【0252】

50

<原料C>

$\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$: ビス(アセチルアセトナト)酸化モリブデン(VI)

$\text{W}(\text{CO})_6$: タングステンヘキサカルボニル

Re_2O_7 : 酸化レニウム

RuO_4 : 酸化ルテニウム

TeCl_4 : 塩化テルル

$\text{Nb}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_4$: 2-エチルヘキサン酸ニオブ

$\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{O}_5\text{Ta}$: Tantalum(V) n-butoxide

$\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$: ビス(アセチルアセトナト)酸化モリブデン(VI) 10

OsO_4 : 酸化オスミウム

$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$: トリフェニルアンチモン

【0253】

<溶媒D>

EGBE : エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル

PGME : プロピレングリコールモノメチルエーテル

EGME : エチレングリコールモノメチルエーテル

DMF : N, N-ジメチルホルムアミド

【0254】

<溶媒E>

EG : エチレングリコール

PG : 1, 2-プロピレングリコール

BG : 1, 3-ブチレングリコール

【0255】

<溶媒F>

THF : テトラヒドロフラン

【0256】

(比較例2-1~2-6)

表7に示す原料組成で、実施例2-1~2-10と同様の方法で、比較例2-1~2-6の塗布液を作製した。 30

【0257】

【表7】

比較例	塗布液 No	原料A		原料B		原料C		溶媒D		溶媒E		溶媒F	
		種類	mmol	種類	mmol	種類	mmol	種類	mL	種類	mL	種類	mL
2-1	2-21	HfCl ₄	5	TiCl ₄ ・2THF	99.95			PGME	420	PG	420		
2-2	2-22			SnCl ₂	99.95	Re ₂ O ₇	0.05	EGME	400	PG	400		
2-3	2-23	C ₆ H ₁₉ NSi ₂	99.9			RuO ₄	0.1	DMF	400	BG	400		
2-4	2-24	ZrO(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₂	5	Ti(OBu) ₄	99.8			トルエン	800			THF	200
2-5	2-25	Ce(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₃	99.5			MoO ₂ (C ₅ H ₇ O ₂) ₂	0.5	2-エチル ヘキサン酸	750				
2-6	2-26			Pb(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₂	99.8	Sb(C ₆ H ₅) ₃	0.2	キシレン	800			THF	200

【0258】

以上説明したように、本発明で作製された電界効果型トランジスタによれば、プロセスマージンを拡大し、TFT特性を高いレベルで安定させるのに適している。また、本発明の表示素子によれば、高速駆動が可能で素子間のばらつきを小さくし信頼性を向上するのに適している。また、本発明の画像表示装置によれば、大画面で高品質の画像を表示するのに適している。また、本発明のシステムは、画像情報を高精細に表示することができ、テレビジョン装置、コンピュータシステムなどに好適に使用できる。 50

【0259】

本発明の態様は、例えば、以下のとおりである。

<1> Sc、Y、Ln、B、Al、及びGaの少なくともいずれかである第A元素と

、
Ln、及びTlの少なくともいずれかである第B元素と、

第4族元素、第5族元素、第6族元素、第7族元素、第8族元素、第9族元素、第10族元素、第14族元素、第15族元素、及び第16族元素の少なくともいずれかである第C元素と、

溶媒と、

を含有することを特徴とするn型酸化物半導体膜形成用塗布液である。

10

<2> 前記第A元素が、Sc、Y、及びLnの少なくともいずれかである前記<1>に記載のn型酸化物半導体膜形成用塗布液である。

<3> 前記第A元素と、前記第B元素との組合せが、ピクスバイト構造の複合酸化物を形成しうる組合せである前記<1>から<2>のいずれかに記載のn型酸化物半導体膜形成用塗布液である。

<4> 前記第C元素が、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、及びTeの少なくともいずれかである前記<1>から<3>のいずれかに記載のn型酸化物半導体膜形成用塗布液である。

<5> Zr、Hf、Ce、Si、及びGeの少なくともいずれかである第A元素と、
Ti、Sn、及びPbの少なくともいずれかである第B元素と、

20

第5族元素、第6族元素、第7族元素、第8族元素、第9族元素、第10族元素、第15族元素、及び第16族元素の少なくともいずれかである第C元素と、

溶媒と、

を含有することを特徴とするn型酸化物半導体膜形成用塗布液である。

<6> 前記第C元素が、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Ru、Os、Ir、Pt、Sb、Bi、Se、及びTeの少なくともいずれかである前記<5>に記載のn型酸化物半導体膜形成用塗布液である。

<7> 前記第A元素の原子数の合計(NA)と、前記第B元素の原子数の合計(NB)とが、下記式(1)を満たす前記<1>から<6>のいずれかに記載のn型酸化物半導体膜形成用塗布液である。

30

$$0.02 \leq [NA/NB] \leq 0.2 \quad \text{式(1)}$$

<8> 前記第C元素の原子数の合計(NC)と、前記第B元素の原子数の合計(NB)とが、下記式(2)を満たす前記<1>から<7>のいずれかに記載のn型酸化物半導体膜形成用塗布液である。

$$0.0001 \leq [NC/NB] \leq 0.05 \quad \text{式(2)}$$

<9> 前記第A元素を含有する第A元素含有化合物と、前記第B元素を含有する第B元素含有化合物と、前記第C元素含有化合物とが、前記溶媒に溶解されてなり、

前記第A元素含有化合物が、無機塩、酸化物、水酸化物、有機酸塩、金属アルコキシド、有機金属、及び金属錯体類の少なくともいずれかであり、

40

前記第B元素含有化合物が、無機塩、酸化物、水酸化物、有機酸塩、金属アルコキシド、有機金属、及び金属錯体類の少なくともいずれかであり、

前記第C元素含有化合物が、無機塩、酸化物、水酸化物、有機酸塩、金属アルコキシド、有機金属、及び金属錯体類の少なくともいずれかである、
前記<1>から<8>のいずれかに記載のn型酸化物半導体膜形成用塗布液である。

<10> 前記溶媒が、有機溶媒を含有する前記<1>から<9>のいずれかに記載のn型酸化物半導体膜形成用塗布液である。

<11> 前記有機溶媒が、有機酸、有機酸エステル、芳香族化合物、ジオール、グリコールエーテル、及び非プロトン性極性溶媒の少なくともいずれかを含有する前記<10>に記載のn型酸化物半導体膜形成用塗布液である。

50

<12> 前記<1>から<11>のいずれかに記載のn型酸化物半導体膜形成用塗布液を被塗物に塗布し、乾燥させた後に焼成を行うことを特徴とするn型酸化物半導体膜の製造方法である。

<13> 基材上にゲート電極を形成するゲート電極形成工程と、

前記ゲート電極上にゲート絶縁層を形成するゲート絶縁層形成工程と、

前記ゲート絶縁層上にソース電極及びドレイン電極を離間して形成するソース電極及びドレイン電極形成工程と、

前記ソース電極と前記ドレイン電極との間のチャネル領域であって前記ゲート絶縁層上に、n型酸化物半導体からなる活性層を形成する活性層形成工程とを含み、

前記活性層形成工程が、前記ゲート絶縁層上に前記<1>から<11>のいずれかに記載のn型酸化物半導体膜形成用塗布液を塗布して前記n型酸化物半導体からなる前記活性層を形成する工程であることを特徴とする電界効果型トランジスタの製造方法である。

10

<14> 基材上にソース電極及びドレイン電極を離間して形成するソース電極及びドレイン電極形成工程と、

前記ソース電極と前記ドレイン電極との間のチャネル領域であって前記基材上に、酸化物半導体からなる活性層を形成する活性層形成工程と、

前記活性層上にゲート絶縁層を形成するゲート絶縁層形成工程と、

前記ゲート絶縁層上にゲート電極を形成するゲート電極形成工程とを含み、

前記活性層形成工程が、前記基材上に前記<1>から<11>のいずれかに記載のn型酸化物半導体膜形成用塗布液して前記酸化物半導体からなる前記活性層を形成する工程であることを特徴とする電界効果型トランジスタの製造方法である。

20

<15> 前記活性層形成工程において、前記n型酸化物半導体膜形成用塗布液中の、前記第A元素の原子数の合計(NA)と、前記第B元素の原子数の合計(NB)と、前記第C元素の原子数の合計(NC)と、を調整することにより、前記n型酸化物半導体の体積抵抗率、キャリア移動度、及びキャリア密度の少なくともいずれかを制御する前記<13>から<14>のいずれかに記載の電界効果型トランジスタの製造方法である。

<16> 前記<1>から<11>のいずれかに記載のn型酸化物半導体膜形成用塗布液を被塗物に塗布し、乾燥させた後に焼成を行って得られることを特徴とするn型酸化物半導体膜である。

<17> 前記<1>から<11>のいずれかに記載のn型酸化物半導体膜形成用塗布液の焼成物であることを特徴とするn型酸化物半導体膜である。

30

<18> 前記<16>から<17>のいずれかに記載のn型酸化物半導体膜を有することを特徴とする半導体素子である。

<19> 前記<16>から<17>のいずれかに記載のn型酸化物半導体膜を活性層に有することを特徴とする半導体素子である。

<20> ダイオードである前記<18>から<19>のいずれかに記載の半導体素子である。

<21> ゲート電圧を印加するためのゲート電極と、

ソース電極及びドレイン電極と、

前記ソース電極と前記ドレイン電極との間に形成されたn型酸化物半導体膜からなる活性層と、

40

前記ゲート電極と前記活性層との間に形成されたゲート絶縁層と、を有し、

前記n型酸化物半導体膜が、前記<16>から<17>のいずれかに記載のn型酸化物半導体膜であることを特徴とする電界効果型トランジスタである。

<22> ゲート電圧を印加するためのゲート電極と、

ソース電極及びドレイン電極と、

前記ソース電極と前記ドレイン電極との間に形成されたn型酸化物半導体膜からなる活性層と、

前記ゲート電極と前記活性層との間に形成されたゲート絶縁層と、

50

を有し、

前記n型酸化物半導体膜が、前記<1>から<11>のいずれかに記載のn型酸化物半導体膜形成用塗布液を塗布して形成されるn型酸化物半導体膜であることを特徴とする電界効果型トランジスタである。

【符号の説明】

【0260】

- 1 基材
- 2 ゲート電極
- 3 ゲート絶縁層
- 4 ソース電極
- 5 ドレイン電極
- 6 活性層

【先行技術文献】

【特許文献】

【0261】

【特許文献1】特許第4767616号公報

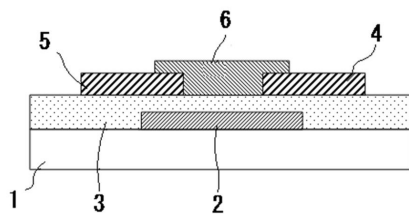
【非特許文献】

【0262】

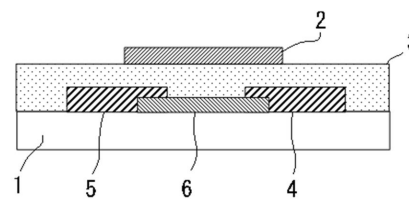
【非特許文献1】Science、Vol. 300、(2003)1269

10

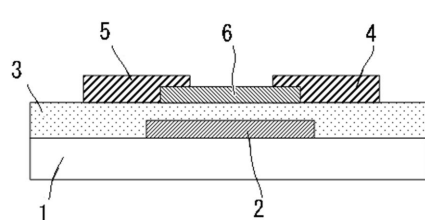
【図1】



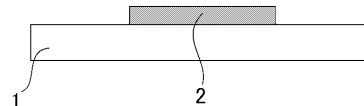
【図4】



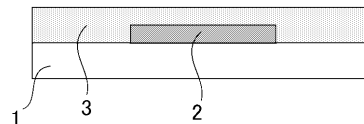
【図2】



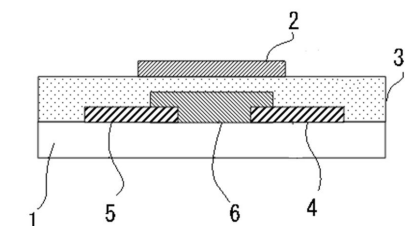
【図5A】



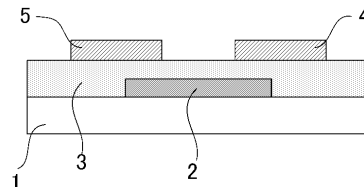
【図5B】



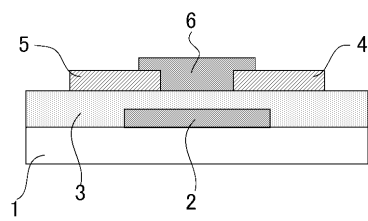
【図3】



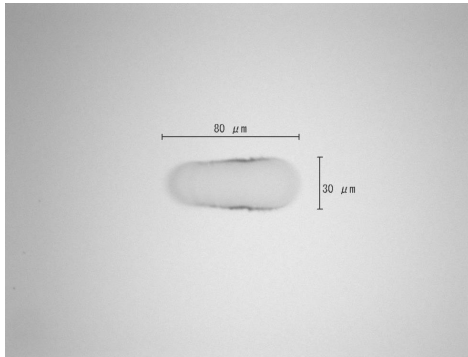
【図5C】



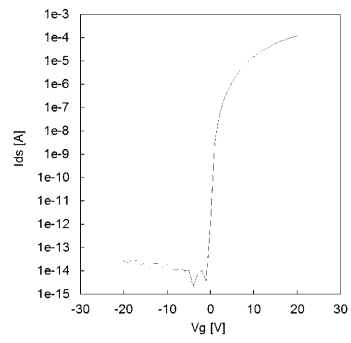
【図 5 D】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

- (72)発明者 松本 真二
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 曾根 雄司
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 早乙女 遼一
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 新江 定憲
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 草柳 嶺秀
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 小池 英敏

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2015/0221506 (US, A1)
特開2011-192971 (JP, A)
特開2015-029053 (JP, A)
特開2007-073703 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|--------|
| H01L | 21/368 |
| H01L | 21/336 |
| H01L | 29/786 |