

(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
2018年4月26日(26.04.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/074607 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 29/786 (2006.01) H01L 21/336 (2006.01)
H01L 21/283 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/038086

(22) 国際出願日: 2017年10月20日(20.10.2017)

(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 2016-207111 2016年10月21日(21.10.2016) JP
特願 2016-207115 2016年10月21日(21.10.2016) JP
特願 2017-105733 2017年5月29日(29.05.2017) JP

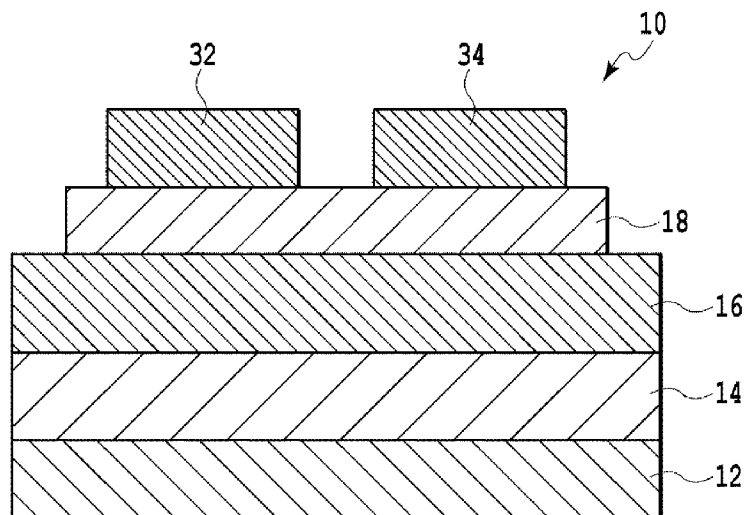
(71) 出願人: 凸版印刷株式会社 (TOPPAN
PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1100016 東京

都台東区台東一丁目5番1号 Tokyo
(JP). 国立大学法人北陸先端科学
技術大学院大学 (JAPAN ADVANCED INSTI-
TUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/
JP]; 〒9231292 石川県能美市旭台一丁
目1番地 Ishikawa (JP).

(72) 発明者: 下田 達也 (SHIMODA Tatsuya);
〒9231292 石川県能美市旭台一丁目1番地
国立大学法人北陸先端科学技術大学院
大学内 Ishikawa (JP). 李 金望 (LI Jinwang);
〒9231292 石川県能美市旭台一丁目1番地国
立大学法人北陸先端科学技術大学院大学内
Ishikawa (JP). 小山 浩晃 (KOYAMA Hiroaki);

(54) Title: THIN-FILM TRANSISTOR, PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND SOLUTION FOR FORMING GATE INSULATION FILM FOR THIN-FILM TRANSISTOR

(54) 発明の名称: 薄膜トランジスタおよびその製造方法、ならびに薄膜トランジスタ用ゲート絶縁膜形成溶液



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a thin-film transistor having excellent transistor characteristics; and a production method in which the process temperature is 200 ° C or lower. This thin-film transistor is provided with: a gate insulation layer which is either formed from an oxide including Zr, and a metal element selected from the group consisting of Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, and Y, the atomic ratio of the metal element to the zirconium being such that the number of atoms of Zr is 1.5 or higher when the number of atoms of the metal element is 1, or formed from an oxide including at least one metal element selected from the group consisting of Hf, Zr, and Al; and an oxide semiconductor layer which is formed from an oxide selected from the group consisting of oxides including In, oxides including In and Sn, oxides including In and Zn, oxides including In, Zr, and Zn, oxides including

〒1100016 東京都台東区台東一丁目5番1号
凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(TANI & ABE, P.C.); 〒1070052 東京都港区赤坂2丁目6-20 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

In and Ga, and oxides including In, Zn, and Ga.

(57) 要約: 本開示は、良好なトランジスタ特性を有する薄膜トランジスタおよびプロセス温度が200℃以下の製造方法を提供することを目的とする。本開示の薄膜トランジスタは、ゲート絶縁層が、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、およびYからなる群から選択される金属元素と、Zrを含み、金属元素と、ジルコニウムとの原子数比が、金属元素の原子数を1としたときに、Zrの原子数が1.5以上である酸化物から形成されているか、またはHf、Zr、およびAlからなる群から選択される少なくとも1種類の金属元素を含む酸化物から形成されており、酸化物半導体層は、Inを含む酸化物、InとSnとを含む酸化物、InとZnとを含む酸化物、InとZrとZnとを含む酸化物、InとGaとを含む酸化物、およびInとZnとGaを含む酸化物の群から選択される酸化物から形成されている。

明 細 書

発明の名称：

薄膜トランジスタおよびその製造方法、ならびに薄膜トランジスタ用ゲート絶縁膜形成溶液

技術分野

[0001] 本開示は、薄膜トランジスタおよびその製造方法、ならびに薄膜トランジスタ用ゲート絶縁膜形成溶液に関する。

背景技術

[0002] 近年、ディスプレイ駆動用素子等に用いることを目的とした薄膜トランジスタ（以下、TFTとも称する）の研究が盛んに行われている。そのような研究として、酸化物TFTの開発も進められている。従来、酸化物TFTの製造方法としては、スパッタ法などの真空プロセスが主流であったが、高価な製造設備が必要になる等の問題が存在していた。これに対して、真空プロセスからスピコート法などの溶液プロセスに転換して低コスト化を図る動きも高まりつつある。

[0003] 例えば、特許文献1および2には、ゲート電極とチャネルとの間にゲート絶縁層を備える薄膜トランジスタが開示されている。ゲート絶縁層の材料としては、ランタンとジルコニウムとからなる酸化物が用いられている。また、ゲート絶縁層形成時において、焼成温度を400℃程度としている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-60962号公報

特許文献2：国際公開第2013/141197号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、近年、フレキシブルディスプレイの開発が加速している。フレ

キシブルディスプレイとして、例えばプラスチック基板上にデバイスを作製するには、プロセス温度を200℃以下とする必要がある。

[0006] また、薄膜トランジスタを、例えば高精細または大面積のディスプレイに適用する場合には、その駆動のために、高い電界効果移動度が求められる。

[0007] 本開示の目的は、良好なトランジスタ特性（特に、高い電界効果移動度）を有する薄膜トランジスタを提供することである。また、プロセス温度を200℃以下とする薄膜トランジスタの製造方法を提供することである。さらに、当該製造方法においても使用可能な薄膜トランジスタ用ゲート絶縁膜形成溶液を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示の薄膜トランジスタは、ゲート電極、ゲート絶縁層、および酸化物半導体層をこの順で備え、前記ゲート絶縁層は、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、サマリウム（Sm）、ユウロピウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）、イッテルビウム（Yb）、ルテチウム（Lu）、およびイットリウム（Y）からなる群から選択される金属元素と、ジルコニウム（Zr）とを含み、前記群から選択される金属元素と、ジルコニウム（Zr）との原子数比が、前記群から選択される金属元素の原子数を1としたときに、ジルコニウム（Zr）の原子数が1.5以上である、酸化物から形成されているか、または、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム（Zr）、およびアルミニウム（Al）からなる群から選択される少なくとも1種類の金属元素を含む酸化物から形成されており、前記酸化物半導体層は、インジウム（In）を含む酸化物、インジウム（In）と錫（Sn）とを含む酸化物、インジウム（In）と亜鉛（Zn）とを含む酸化物、インジウム（In）とジルコニウム（Zr）と亜鉛（Zn）とを含む酸化物、インジウム（In）とガリウム（Ga）とを含む酸化物、およびインジウム（In）と亜鉛（Zn）とガリウム（Ga）とを含む酸化物の群から選択される酸化物から形成されていることを特徴とする

。

[0009] また、上記の本開示の薄膜トランジスタの製造方法は、ゲート電極の上にゲート絶縁膜形成溶液を塗布して、ゲート絶縁膜を形成する工程と、酸素を含む環境下、前記ゲート絶縁膜の表面に紫外線を照射しながら、180～200℃で前記ゲート絶縁膜を焼成して、ゲート絶縁層を形成する工程と、前記ゲート絶縁層の上に酸化物半導体膜形成溶液を塗布して、酸化物半導体膜を形成する工程と、前記酸化物半導体膜の表面に紫外線を照射しながら、180～200℃で前記酸化物半導体膜を焼成して、酸化物半導体層を形成する工程とを含み、前記ゲート絶縁膜形成溶液は、ランタン（La）と、ジルコニウム（Zr）と、アセチルアセトナートとを含み、ランタン（La）と、ジルコニウム（Zr）との原子数比が、ランタン（La）の原子数を1としたときに、ジルコニウム（Zr）の原子数が0.8以上である溶液（i）であるか、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、サマリウム（Sm）、ユウロピウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）、イッテルビウム（Yb）、ルテチウム（Lu）、およびイットリウム（Y）からなる群から選択される金属元素と、ジルコニウム（Zr）と、アセチルアセトナートとを含み、前記群から選択される金属元素と、ジルコニウム（Zr）との原子数比が、前記群から選択される金属元素の原子数を1としたときに、ジルコニウム（Zr）の原子数が1.5以上である溶液（ii）であるか、または、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム（Zr）、およびアルミニウム（Al）からなる群から選択される少なくとも1種類の金属元素と、アセチルアセトナートとを含む溶液（iii）であり、前記酸化物半導体膜形成溶液は、インジウム（In）、インジウム（In）と錫（Sn）、インジウム（In）と亜鉛（Zn）、インジウム（In）とジルコニウム（Zr）と亜鉛（Zn）、インジウム（In）とガリウム（Ga）、およびインジウム（In）と亜鉛（Zn）とガリウム（Ga）からなる群から選択される金属と、酸化剤とを含むことを特徴とす

る。

[0010] さらに、本開示の薄膜トランジスタ用ゲート絶縁膜形成溶液は、ランタン（L a）と、ジルコニウム（Z r）と、アセチルアセトナートとを含み、ランタン（L a）と、ジルコニウム（Z r）との原子数比が、ランタン（L a）の原子数を1としたときに、ジルコニウム（Z r）の原子数が0.8以上である溶液（i）であるか、セリウム（C e）、プラセオジウム（P r）、ネオジウム（N d）、サマリウム（S m）、ユウロピウム（E u）、ガドリニウム（G d）、テルビウム（T b）、ジスプロシウム（D y）、ホルミウム（H o）、エルビウム（E r）、ツリウム（T m）、イッテルビウム（Y b）、ルテチウム（L u）、およびイットリウム（Y）からなる群から選択される金属元素と、ジルコニウム（Z r）と、アセチルアセトナートとを含み、前記群から選択される金属元素と、ジルコニウム（Z r）との原子数比が、前記群から選択される金属元素の原子数を1としたときに、ジルコニウム（Z r）の原子数が1.5以上である溶液（i i）であるか、または、ハフニウム（H f）、ジルコニウム（Z r）、およびアルミニウム（A l）からなる群から選択される少なくとも1種類の金属元素と、アセチルアセトナートとを含む溶液（i i i）であることを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本開示の薄膜トランジスタは、良好なトランジスタ特性（特に、高い電界効果移動度）を有している。また、本開示の方法によれば、200℃以下のプロセス温度で薄膜トランジスタを製造することが可能である。このため、本開示の薄膜トランジスタおよびその製造方法は、フレキシブルディスプレイの用途など幅広い用途に適用することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本実施形態の薄膜トランジスタの一例を概略的に示す断面図である。

[図2]図1に示す薄膜トランジスタの製造方法の各工程を順次示す断面図であり、（a）は、基板の上にゲート電極を形成する工程、（b）は、ゲート電極の上にゲート絶縁膜を形成する工程、（c）は、（b）で形成したゲート

絶縁膜を、紫外線照射しながら加熱して、ゲート絶縁層を形成する工程、（d）は、ゲート絶縁層の上に酸化物半導体膜を形成する工程、（e）は、（d）で形成した酸化物半導体膜を、紫外線照射しながら加熱して、酸化物半導体層を形成する工程、（f）は、酸化物半導体層の上にソース電極およびドレイン電極を形成する工程、（g）は、酸化物半導体層の一部、ソース電極、およびドレイン電極の上にレジスト膜を形成する工程、（h）は、（g）で作製したレジスト膜を備える積層体をエッチングすることにより薄膜トランジスタを得る工程を示す。

[図3]ゲート絶縁膜形成溶液の紫外線吸光度を測定した結果を示す図である。

[図4A]実施例2の薄膜トランジスタの V_g-I_D 特性および V_g-I_g 特性を示す図である。

[図4B]比較例3の薄膜トランジスタの V_g-I_D 特性および V_g-I_g 特性を示す図である。

[図4C]比較例4の薄膜トランジスタの V_g-I_D 特性および V_g-I_g 特性を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、本発明の実施の形態について詳細に説明する。以下の説明において適宜図面を参照するが、図面に記載された態様は本発明の例示であり、本発明はこれらの図面に記載された態様に制限されない。なお、各図において、同様の、または類似した機能を発揮する構成要素には同一、または類似の参照符号を付し、重複する説明を省略することがある。また、図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。さらに、本明細書において、「～」とは、その前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

[0014] <薄膜トランジスタ>

本開示の薄膜トランジスタは、ゲート電極、ゲート絶縁層、および酸化物半導体層をこの順で備える。ここで、ゲート絶縁層は、ランタン（La）と、ジルコニウム（Zr）とを含み、ランタン（La）と、ジルコニウム（Z

r)との原子数比が、ランタン(La)の原子数を1としたときに、ジルコニウム(Zr)の原子数が0.8以上である、酸化物から形成されている。或いは、ゲート絶縁層は、セリウム(Ce)、プラセオジム(Pr)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユウロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)、およびイットリウム(Y)からなる群から選択される金属元素と、ジルコニウム(Zr)とを含み、前記群から選択される金属元素と、ジルコニウム(Zr)との原子数比が、前記群から選択される金属元素の原子数を1としたときに、ジルコニウム(Zr)の原子数が1.5以上である、酸化物から形成されている。或いは、ゲート絶縁層は、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)、およびアルミニウム(Al)からなる群から選択される少なくとも1種類の金属元素を含む酸化物から形成されている。また、酸化物半導体層は、インジウム(In)を含む酸化物、インジウム(In)と錫(Sn)とを含む酸化物、インジウム(In)と亜鉛(Zn)とを含む酸化物、インジウム(In)とジルコニウム(Zr)と亜鉛(Zn)とを含む酸化物、インジウム(In)とガリウム(Ga)とを含む酸化物、およびインジウム(In)と亜鉛(Zn)とガリウム(Ga)とを含む酸化物の群から選択される酸化物から形成されている。

[0015] 図1は、本実施形態の薄膜トランジスタの一例を概略的に示す断面図である。同図に示す薄膜トランジスタ10は、基板12上に、ゲート電極14、ゲート絶縁層16、酸化物半導体層18、ならびにソース電極32およびドレイン電極34をこの順で備える。

[0016] 図1に示す薄膜トランジスタ10は、ボトムゲート構造で示されているが、この構造に限定されない。例えば、トップゲート構造などその他の構造であってもよい。また、図面を簡略化するため、各電極からの引き出し電極のパターニングについては図示していない。

[0017] 以下、図1に示す薄膜トランジスタ10の構成要素について説明する。

[0018] (基板)

基板 1 2 としては、公知の薄膜トランジスタにおいて用いられている基板を適用できる。

[0019] 基板 1 2 の例としては、高耐熱ガラス、 SiO_2/Si 基板（シリコン基板上に酸化シリコン膜を形成した基板）、アルミナ（ Al_2O_3 ）基板、STO（ SrTiO ）基板、 Si 基板の表面に SiO_2 層及び Ti 層を介して STO（ SrTiO ）層を形成した絶縁性基板、半導体基板（例えば、 Si 基板、 SiC 基板、 Ge 基板）が含まれる。また、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）、ポリイミド（PI）などの樹脂からなるプラスチック基板、または紙を始めとするフレキシブル基板も含まれる。

[0020] (ゲート電極)

ゲート電極 1 4 は、公知の薄膜トランジスタに用いられているゲート電極を採用することができる。ゲート電極 1 4 の材料としては、例えば、白金、金、銀、銅、チタン、アルミニウム、モリブデン、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、タングステン、などの高融点金属、又はその合金等の金属材料、あるいは、インジウム錫酸化物（ITO）又は酸化ルテニウム（ RuO_2 ）を用いることができる。

[0021] (ゲート絶縁層)

ゲート絶縁層 1 6 は、特定の金属元素を含む酸化物から形成されている。

[0022] 特定の金属元素を含む酸化物は、ランタン（La）と、ジルコニウム（Zr）とを含む酸化物（以下、単に「酸化物（i）」とも称する）であるか、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、サマリウム（Sm）、ユウロピウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）、イッテルビウム（Yb）、ルテチウム（Lu）、およびイットリウム（Y）からなる群から選択される金属元素と、ジルコニウム（Zr）とを含む酸化物（以下、単に「酸化物（i i）」とも称する）であるか、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム（Zr）、およびアルミニウム（Al）

l) からなる群から選択される少なくとも 1 種類の金属元素を含む酸化物 (以下、単に「酸化物 (i i i)」とも称する) である。酸化物 (i) および酸化物 (i i) において、ジルコニウム (Z r) を用いる代わりに、タンタル (T a) を用いてもよい。

[0023] 「特定の金属元素を含む酸化物」とは、典型的には、特定の金属元素を主成分として含む酸化物を意図しているが、当該酸化物に、不純物 (例えば、原料に由来する不純物) が含まれていてもよい。良好なトランジスタ性能を得るためには、酸化物中の炭素および水素以外の不純物の含有量は、0. 2 質量%以下であることが好ましい。

[0024] 特定の金属元素を含む酸化物が、酸化物 (i) である場合、ランタン (L a) と、ジルコニウム (Z r) との原子数比が、ランタン (L a) の原子数を 1 としたときに、ジルコニウム (Z r) の原子数が 0. 8 以上であり、好ましくは 0. 8 ~ 1. 0 であり、さらに好ましくは 1. 5 ~ 4 である。特定の金属元素を含む酸化物が、酸化物 (i i) である場合、特定の群から選択される金属元素と、ジルコニウム (Z r) との原子数比は、良好なトランジスタ性能を得る観点から、金属元素の原子数を 1 としたときに、ジルコニウム (Z r) の原子数は、1. 5 以上であり、好ましくは 1. 5 ~ 9 であり、さらに好ましくは 2. 3 ~ 9 である。本開示において、原子数比は、ラザフォード後方散乱分光法 (R B S 法) を用いて、元素分析を行うことにより求めることができる。

[0025] ゲート絶縁層 1 6 における炭素 (C) の含有率は、特に制限するわけではないが、良好なトランジスタ性能を得る観点から、0. 5 a t o m % ~ 2 0 a t o m % であることが好ましい。

[0026] 炭素 (C) と水素 (H) の含有率については、N a t i o n a l E l e c t r o s t a t i c s C o r p o r a t i o n 製 P e l l e t r o n 3 S D H を用いて、ラザフォード後方散乱分光法 (R u t h e r f o r d B a c k s c a t t e r i n g S p e c t r o m e t r y : R B S 分析法)、水素前方散乱分析法 (H y d r o g e n F o r w a r d s c a

ttering Spectrometry: HFS分析法)、及び核反応解析法(Nuclear Reaction Analysis: NRA分析法)を用いて元素分析を行うことにより求めることができる。

[0027] ゲート絶縁層16の厚みは、特に制限するわけではないが、リークを抑えながら動作電圧を下げる観点から、30nm~500nmであることが好ましい。

[0028] (酸化物半導体層)

酸化物半導体層18は、インジウム(In)を含む酸化物、インジウム(In)と錫(Sn)とを含む酸化物、インジウム(In)と亜鉛(Zn)とを含む酸化物、インジウム(In)とジルコニウム(Zr)と亜鉛(Zn)とを含む酸化物、インジウム(In)とガリウム(Ga)とを含む酸化物、およびインジウム(In)と亜鉛(Zn)とガリウム(Ga)を含む酸化物の群から選択される酸化物から形成されている。

[0029] 「インジウム(In)を含む酸化物」とは、典型的には、インジウム(In)を主成分として含む酸化物を意図しているが、当該酸化物に、不純物(例えば、原料に由来する不純物)が含まれていてもよい。良好なトランジスタ性能を得るためには、酸化物中の炭素および水素以外の不純物の含有量は、0.2質量%以下であることが好ましい。酸化物半導体層18における炭素(C)の含有率は、良好なトランジスタ性能を得る観点から、0.2atom%~15.0atom%であることが好ましい。また、酸化物半導体層18中の水素(H)の含有率は、1atom%~20atom%であることが好ましい。他の5種類の酸化物についても同様のことが当てはまる。

[0030] インジウム(In)と錫(Sn)とを含む酸化物を用いる場合において、酸化物半導体層18におけるインジウム(In)と錫(Sn)との原子数比は、インジウム(In)の原子数を1としたときに、特に制限するわけではないが、良好なトランジスタ性能を得る観点から、錫(Sn)の原子数を0.005~0.03とすることが好ましい。

[0031] インジウム(In)と亜鉛(Zn)とを含む酸化物を用いる場合において

、酸化物半導体層 18 におけるインジウム (In) と亜鉛 (Zn) との原子数比は、インジウム (In) の原子数を 1 としたときに、特に制限するわけではないが、良好なトランジスタ性能を得る観点から、亜鉛 (Zn) の原子数を 0.1 ~ 1.0 とすることが好ましい。

[0032] インジウム (In) とジルコニウム (Zr) と亜鉛 (Zn) とを含む酸化物を用いる場合において、酸化物半導体層 18 におけるインジウム (In) とジルコニウム (Zr) と亜鉛 (Zn) との原子数比は、インジウム (In) の原子数を 1 としたときに、特に制限するわけではないが、良好なトランジスタ性能を得る観点から、ジルコニウム (Zr) の原子数を 0.005 ~ 0.03、亜鉛 (Zn) の原子数を 0.1 ~ 1.0 とすることが好ましい。

[0033] インジウム (In) とガリウム (Ga) とを含む酸化物を用いる場合において、酸化物半導体層 18 におけるインジウム (In) とガリウム (Ga) との原子数比は、インジウム (In) の原子数を 1 としたときに、特に制限するわけではないが、良好なトランジスタ性能を得る観点から、ガリウム (Ga) を 0.1 ~ 1.0 とすることが好ましい。

[0034] インジウム (In) と亜鉛 (Zn) とガリウム (Ga) を含む酸化物を用いる場合において、酸化物半導体層 18 におけるインジウム (In) と亜鉛 (Zn) とガリウム (Ga) との原子数比は、インジウム (In) の原子数を 1 としたときに、特に制限するわけではないが、良好なトランジスタ性能を得る観点から、亜鉛 (Zn) を 0.1 ~ 1.0、ガリウム (Ga) を 0.1 ~ 1.2 とすることが好ましい。

[0035] 酸化物半導体層 18 の厚みは、特に制限するわけではないが、十分な動作電流を確保し、かつ、薄膜化を実現させる観点から、10 nm ~ 100 nm であることが好ましい。

[0036] (ソース電極およびドレイン電極)

ソース電極 32 およびドレイン電極 34 は、公知の薄膜トランジスタに用いられているソース電極 32 およびドレイン電極 34 を採用することができる。ソース電極 32 およびドレイン電極 34 の材料としては、制限するわけ

ではないが、例えば、インジウム錫酸化物（ ITO ）、酸化ルテニウム（ RuO_2 ）、モリブデン（ Mo ）、プラチナ（ Pt ）などを用いることができる。

[0037] 以上説明したように、薄膜トランジスタ 10 は、ランタン（ La ）と、ジルコニウム（ Zr ）とを含み、ランタン（ La ）と、ジルコニウム（ Zr ）との原子数比が、ランタン（ La ）の原子数を 1 としたときに、ジルコニウム（ Zr ）の原子数が 0.8 以上である、酸化物から形成されているか、特定の希土類金属元素と、ジルコニウム（ Zr ）とを含み、当該希土類金属元素の原子数を 1 としたときに、ジルコニウム（ Zr ）の原子数が 1.5 以上である酸化物から形成されているか、または、ハフニウム（ Hf ）、ジルコニウム（ Zr ）、およびアルミニウム（ Al ）からなる群から選択される少なくとも 1 種類の金属元素を含む酸化物から形成されているゲート絶縁層 16 を含む。また、薄膜トランジスタ 10 は、インジウム（ In ）を含む特定の酸化物から形成されている酸化物半導体層 18 を含む。これにより、本開示の薄膜トランジスタ 10 は、良好な電気特性、特に、高い電界効果移動度を備える。

[0038] 次に、本開示の薄膜トランジスタ 10 の製造方法を説明する。

[0039] <薄膜トランジスタの製造方法>

本開示の薄膜トランジスタの製造方法は、ゲート電極の上にゲート絶縁膜形成溶液を塗布して、ゲート絶縁膜を形成する工程と、酸素を含む環境下、当該ゲート絶縁膜の表面に紫外線を照射しながら、 $180\sim 200^\circ\text{C}$ で当該ゲート絶縁膜を焼成して、ゲート絶縁層を形成する工程と、当該ゲート絶縁層の上に酸化物半導体膜形成溶液を塗布して、酸化物半導体膜を形成する工程と、当該酸化物半導体膜の表面に紫外線を照射しながら、 $180\sim 200^\circ\text{C}$ で当該酸化物半導体膜を焼成して、酸化物半導体層を形成する工程とを含む。

[0040] 図 2 は、図 1 に示す薄膜トランジスタ 10 の製造方法の各工程を順次示す断面図であり、（a）は、基板 12 の上にゲート電極 14 を形成する工程、

(b) は、ゲート電極 14 の上にゲート絶縁膜 16' を形成する工程、(c) は、(b) で形成したゲート絶縁膜 16' を、紫外線照射しながら加熱して、ゲート絶縁層 16 を形成する工程、(d) は、ゲート絶縁層 16 の上に酸化物半導体膜 18' を形成する工程、(e) は、(d) で形成した酸化物半導体膜 18' を、紫外線照射しながら加熱して、酸化物半導体層 18 を形成する工程、(f) は、酸化物半導体層 18 の上にソース電極 32 およびドレイン電極 34 を形成する工程、(g) は、酸化物半導体層 18 の一部、ソース電極 32、およびドレイン電極 34 の上にレジスト膜 36 を形成する工程、(h) は、薄膜トランジスタ 10 を得る工程を示す。以下に、図 2 (a) ~ (h) にそれぞれ対応している工程 (a) ~ (h) について詳述する。

[0041] (工程 (a))

本工程は、基板 12 の上にゲート電極 14 を形成する工程である (図 2 (a))。

[0042] 基板 12 は、洗浄したものを使用することが好ましく、その洗浄方法としては、酸素ガスを用いたプラズマアッシングなど既知のいかなる方法を採用することができる。

[0043] ゲート電極 14 の形成方法としては、真空蒸着法 (例えば、スパッタリング法) など既知のいかなる方法を採用することができる。

[0044] (工程 (b))

本工程は、ゲート電極 14 の上にゲート絶縁膜形成溶液を塗布して、ゲート絶縁膜 16' を形成する工程である (図 2 (b))。

[0045] ゲート絶縁膜形成溶液の塗布方法としては、制限するわけではないが、例えば、スピンコート法、ディップコート法、ダイコート法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、キャピラリーコート法、ノズルコート法、インクジェット法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、凸版印刷、反転オフセット印刷など公知の方法を用いることができる。

[0046] ゲート絶縁膜形成溶液は、ランタン (La) と、ジルコニウム (Zr) と

、アセチルアセトナートとを含み、ランタン（L a）と、ジルコニウム（Z r）との原子数比が、ランタン（L a）の原子数を1としたときに、ジルコニウム（Z r）の原子数が0.8以上である溶液（i）であるか、セリウム（C e）、プラセオジウム（P r）、ネオジウム（N d）、サマリウム（S m）、ユウロピウム（E u）、ガドリニウム（G d）、テルビウム（T b）、ジスプロシウム（D y）、ホルミウム（H o）、エルビウム（E r）、ツリウム（T m）、イッテルビウム（Y b）、ルテチウム（L u）、およびイットリウム（Y）からなる群から選択される金属元素と、ジルコニウム（Z r）と、アセチルアセトナートとを含み、前記群から選択される金属元素と、ジルコニウム（Z r）との原子数比が、前記群から選択される金属元素の原子数を1としたときに、ジルコニウム（Z r）の原子数が1.5以上である溶液（i i）であるか、または、ハフニウム（H f）、ジルコニウム（Z r）、およびアルミニウム（A l）からなる群から選択される少なくとも1種類の金属元素と、アセチルアセトナートとを含む溶液（i i i）である。溶液（i）～溶液（i i i）の各溶液中に含まれるアセチルアセトナートの割合は、各溶液中に含まれる上記に示した金属元素の総モル数に対して、20～400モル%とすることができる。

[0047] 理論に拘束されるわけではないが、ゲート絶縁膜形成溶液中の分子構造に言及すると、金属を含むコアに、陰イオンまたは溶媒が配位して、クラスターを形成していると考えている。そして、本発明者らは、このコアにアセチルアセトナートが配位すると、紫外線の吸収が著しく高くなることを見出した。この特性を生かし、本開示では、後述する工程（c）において、紫外線照射を加熱と併用することにより、従来適用されていた400℃程度の焼成温度を200℃以下としている。さらに、特定の金属元素と、アセチルアセトナートとを含むゲート絶縁膜形成溶液をゲート絶縁層16の材料として用いると、最終的に作製されるTFTのトランジスタ特性が良好となることも実験にて確認している。

[0048] このように、本開示のゲート絶縁膜形成溶液は、ゲート絶縁膜の焼成温度

の低減およびT F Tのトランジスタ特性の向上に寄与する。

[0049] ゲート絶縁膜形成溶液は、以下のように調製することができる。

[0050] ゲート絶縁膜形成溶液中に含まれる金属元素が1種類の場合には、所定の金属化合物を、溶媒に溶解させて、所定のモル濃度（例えば、 0.2 mol/kg ）の溶液を作製することができる。ゲート絶縁膜形成溶液中に含まれる金属元素が2種類以上の場合には、金属元素毎に、所定の金属化合物を溶媒に溶解させて溶液を調製した後、当該各溶液を、金属元素が所定の原子数比となるように混合して、ゲート絶縁膜形成溶液を調製することができる。或いは、金属元素が所定の原子数比となるように、2種以上の金属化合物を溶媒に加えて、溶解させて、ゲート絶縁膜形成溶液を調製してもよい。さらに、以上のように調製した溶液中に、所定量のアセチルアセトナートが含まれない場合、当該溶液にアセチルアセトナートを加えて、ゲート絶縁膜形成溶液を調製することもできる。なお、溶液を調製する際に、適宜、精製、例えば、フィルターによるろ過を行ってもよい。また、金属化合物を溶媒に溶解する際に、適宜加熱してもよい。

[0051] 溶液（i）を調製する場合には、金属化合物として、ランタン化合物およびジルコニウム化合物を用いることができる。ランタン化合物の例としては、ランタンアセチルアセトナート、ランタンアルコキシド、ランタンの有機酸塩を挙げることができる。ジルコニウム化合物の例としては、ジルコニウムアセチルアセトナート、硝酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、またはジルコニウムアルコキシド（例えば、ジルコニウムイソプロポキシド、ジルコニウムブトキシド、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウムメトキシエトキシド）を挙げることができる。

[0052] 溶液（i i）を調製する場合には、金属化合物の例として、金属のアセチルアセトナート、アセテートを挙げることができる。ここで、金属は、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、サマリウム（Sm）、ユウロピウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツ

リウム（Tm）、イッテルビウム（Yb）、ルテチウム（Lu）、およびイットリウム（Y）からなる群から選択される金属である。ジルコニウム化合物の例としては、溶液（i）を調製する際に用いるものと同様の化合物を挙げることができる。

[0053] 溶液（i i i）を調製する場合には、金属化合物として、ジルコニウム、ハフニウム、およびアルミニウム化合物を用いることができる。ジルコニウム、ハフニウム、およびアルミニウム化合物の例としては、対応する金属のアセチルアセトナート、硝酸化物、塩化物、またはアルコキシド（例えば、イソプロポキシド、ブトキシド、エトキシド、メトキシエトキシド）を挙げることができる。

[0054] ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に使用する溶媒は、アセチルアセトナートが、金属を含むコアに配位することを妨げない溶媒であることが好ましい。このような溶媒の例としては、特に制限するわけではないが、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、および2-ブトキシエタノールの群から選択されるアルコール溶媒を挙げることができる。

[0055] さらに、クラスターの形成及びその構造の均一化並びに紫外線の吸収効率の観点から、以上に説明したゲート絶縁膜形成溶液を、密閉容器内で加熱処理に供することが好ましい。

[0056] 密閉容器内での加熱処理は、例えば、ゲート絶縁膜形成溶液をオートクレーブなどの耐圧容器に移して、これを溶媒の沸点以上の温度（例えば、150～200℃）で行うことができる。

[0057] ゲート絶縁膜形成溶液として、溶液（i）または溶液（i i）を用いる場合であって、ジルコニウムの代わりにタンタルを用いる場合には、上記の説明において、ジルコニウムをタンタルに置き換えて読むことができるものとする。

[0058] （工程（c））

本工程は、工程（b）で形成した積層体20'のゲート絶縁膜16'の表

面に、紫外線を照射しながら、ゲート絶縁膜 16' を加熱して、ゲート絶縁層 16 を形成する工程である（図 2（c））。

[0059] 紫外線の照射は、ムラの少ない均一なゲート絶縁層 16 を形成するために、ゲート絶縁膜 16' の全面に均一に行うことが好ましい。この際、照射する紫外線の照度は、ゲート絶縁膜形成溶液として溶液（i）を用いる場合には、特に制限するわけではないが、 $7.0 \sim 12.0 \text{ mW/cm}^2$ とすることができる。ゲート絶縁膜形成溶液として溶液（ii）または溶液（iii）を用いる場合には、好ましくは $5.0 \sim 15.0 \text{ mW/cm}^2$ であり、より好ましくは $7.0 \sim 12.0 \text{ mW/cm}^2$ である。このように、本工程で照射する紫外線の照度を、一般的な表面洗浄用 UV 装置に用いられている照度と同レベルに低くすることができる。これは、ゲート絶縁膜 16' の紫外線吸収度が高いため、高い照度を必要としないことによる。

[0060] 積層体 20' の加熱方法は、特に制限するわけではないが、例えば、ヒーターの加熱面に、基板 12 の面が接触するように積層体 20' を設置して行うことができる。

[0061] 積層体 20' の加熱条件は、大気中など酸素を含む環境下、まず、 $80 \sim 170^\circ\text{C}$ で初期加熱し、次いで、 $180 \sim 200^\circ\text{C}$ で焼成することが好ましい。初期加熱は主に、ゲート絶縁膜 16' に含まれる溶媒を蒸発させることを目的とする。

[0062] ゲート絶縁層 16 は、複数の層から形成されていてもよい。複数の層を形成する場合には、工程（b）のゲート絶縁膜 16' を形成する工程と、上記の初期加熱および焼成の一連の操作を複数回繰り返せばよい。

[0063] （工程（d））

本工程は、ゲート絶縁層 16 の上に酸化物半導体膜形成溶液を塗布して、酸化物半導体膜 18' を形成する工程である（図 2（d））。

[0064] 酸化物半導体膜形成溶液の塗布方法としては、制限するわけではないが、スピンコート法、ディップコート法、ダイコート法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、キャピラリーコート法、

ノズルコート法、インクジェット法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、凸版印刷、反転オフセット印刷など公知の方法を用いることができる。

[0065] 酸化物半導体膜形成溶液は、インジウム (I n)、インジウム (I n) と錫 (S n)、インジウム (I n) と亜鉛 (Z n)、インジウム (I n) とジルコニウム (Z r) と亜鉛 (Z n)、インジウム (I n) とガリウム (G a)、およびインジウム (I n) と亜鉛 (Z n) とガリウム (G a) からなる群から選択される金属元素と、酸化剤とを含む。酸化物半導体膜形成溶液は、例えば、以下のように調製することができる。

[0066] インジウム (I n) を含む酸化物半導体膜 1 8' を形成する場合には、インジウム (I n) 化合物および場合により酸化剤を、溶媒に溶解させて、所定のモル濃度 (例えば、0. 2 m o l / k g) のインジウム (I n) 溶液を作製する。

[0067] インジウム (I n) と錫 (S n) とを含む酸化物半導体膜 1 8' を形成する場合には、インジウム (I n) 化合物および錫 (S n) 化合物、ならびに場合により酸化剤を、溶媒に溶解させて、所定のモル濃度 (例えば、0. 2 m o l / k g) のインジウム (I n) / 錫 (S n) 溶液を作製する。

[0068] インジウム (I n) と亜鉛 (Z n) とを含む酸化物半導体膜 1 8' を形成する場合には、インジウム (I n) 化合物および亜鉛 (Z n) 化合物、ならびに場合により酸化剤を、溶媒に溶解させて、所定のモル濃度 (例えば、0. 2 m o l / k g) のインジウム (I n) / 亜鉛 (Z n) 溶液を作製する。

[0069] インジウム (I n) とジルコニウム (Z r) と亜鉛 (Z n) とを含む酸化物半導体膜 1 8' を形成する場合には、インジウム (I n) 化合物、ジルコニウム (Z r) 化合物および亜鉛 (Z n) 化合物、ならびに場合により酸化剤を、溶媒に溶解させて、所定のモル濃度 (例えば、0. 2 m o l / k g) のインジウム (I n) / ジルコニウム (Z r) / 亜鉛 (Z n) 溶液を作製する。

[0070] インジウム (I n) とガリウム (G a) とを含む酸化物半導体膜 1 8' を

形成する場合には、インジウム（I n）化合物およびガリウム（G a）化合物、ならびに場合により酸化剤を、溶媒に溶解させて、所定のモル濃度（例えば、0.2 mol/kg）のインジウム（I n）／ガリウム（G a）溶液を作製する。

[0071] インジウム（I n）と亜鉛（Z n）とガリウム（G a）とを含む酸化物半導体膜18'を形成する場合には、インジウム（I n）化合物、亜鉛（Z n）化合物、およびガリウム（G a）化合物、ならびに場合により酸化剤を、溶媒に溶解させて、所定のモル濃度（例えば、0.2 mol/kg）のインジウム（I n）／亜鉛（Z n）／ガリウム（G a）溶液を作製する。

[0072] インジウム（I n）化合物の例としては、硝酸インジウム、インジウムアセチルアセトナート、酢酸インジウム、塩化インジウム、またはインジウムアルコキシド（例えば、インジウムイソプロポキシド、インジウムブトキシド、インジウムエトキシド、インジウムメトキシエトキシド）を挙げることができる。

[0073] 錫（S n）化合物の例としては、塩化錫、硝酸錫、酢酸錫、または錫アルコキシド（例えば、錫イソプロポキシド、錫ブトキシド、錫エトキシド、錫メトキシエトキシド）を挙げることができる。

[0074] 亜鉛（Z n）化合物の例としては、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、または亜鉛アルコキシド（例えば、亜鉛イソプロポキシド、亜鉛ブトキシド、亜鉛エトキシド、亜鉛メトキシエトキシド）を挙げることができる。

[0075] ジルコニウム化合物の例としては、硝酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、またはジルコニウムアルコキシド（例えば、ジルコニウムイソプロポキシド、ジルコニウムブトキシド、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウムメトキシエトキシド）を挙げることができる。

[0076] ガリウム（G a）化合物の例としては、硝酸ガリウム、塩化ガリウム、酢酸ガリウム、ガリウムアセチルアセトナートまたはガリウムアルコキシド（ガリウムメトキシド、ガリウムエトキシド、ガリウムプロポキシド、ガリウムブトキシド）を挙げることができる。

[0077] 酸化物半導体膜形成溶液に用いる溶媒は、特に制限するわけではないが、例えば、2-メトキシエタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノールの群から選択されるアルコール溶媒、酢酸、プロピオン酸、オクチル酸の群から選択されるカルボン酸の溶媒、または、水を採用することができる。TFTの特性向上の観点から、溶媒として水を用いることが好ましい。

[0078] 酸化物半導体膜形成溶液に用いる酸化剤の例としては、限定するわけではないが、硝酸、硝酸塩、過酸化物、または過塩素酸塩を挙げることができる。ここで、例えば、酸化物半導体膜形成溶液調製時に、インジウム(In)化合物として硝酸インジウムを用いる場合には、それ自体が硝酸塩であるため、別途、酸化剤を加える必要はない。

[0079] また、酸化物半導体膜形成溶液は、当該溶液の焼成温度および焼成の強さを調整するために助焼成剤を含んでいてもよい。助焼成剤の例としては、限定するわけではないが、アセチルアセトン、アセチルアセトネート、尿素、または酢酸アンモニウムを挙げることができる。

[0080] 酸化物半導体膜形成溶液の調製する際、溶媒に溶質を加えて、適宜加熱してもよい。

[0081] (工程(e))

本工程は、工程(d)で形成した積層体30'の酸化物半導体膜18'の表面に、紫外線を照射しながら、酸化物半導体膜18'を加熱して、酸化物半導体層18を形成する工程である(図2(e))。

[0082] 紫外線の照射は、ムラのない均一な酸化物半導体層18を形成するために、酸化物半導体膜18'の全面に均一に行うことが好ましい。この際、照射する紫外線の照度は、特に制限するわけではないが、5.0~15.0mW/cm²、好ましくは7.0~12.0mW/cm²とすることができる。このように、本工程で照射する紫外線の照度を、一般的な表面洗浄用UV装置に用いられている照度と同レベルに低くすることができる。

[0083] 積層体30'の加熱方法は、特に制限するわけではないが、例えば、ヒー

ターの加熱面に、基板 12 の面が接触するように積層体 30' を設置して行うことができる。

[0084] 積層体 30' の加熱条件は、大気中など酸素を含む環境下、まず、80～170℃で初期加熱し、次いで、180～200℃で焼成することが好ましい。初期加熱は主に、酸化物半導体膜 18' に含まれる溶媒を蒸発させることを目的とする。

[0085] (工程 (f))

本工程は、酸化物半導体層 18 の上にソース電極 32 およびドレイン電極 34 を形成する工程である (図 2 (f))。

[0086] ソース電極 32 およびドレイン電極 34 の形成としては、リフトオフ法など既知のいかなる方法を採用することができる。

[0087] リフトオフ法にて形成する場合、以下の手順で行うことができる。

[0088] 酸化物半導体層 18 上に、フォトリソグラフィー法によってパターニングされたレジスト膜を形成し、酸化物半導体層 18 およびレジスト膜の上に、スパッタリング法などにより、金属層を形成する。その後、レジスト膜を除去することにより、酸化物半導体層 18 の上にソース電極 32 およびドレイン電極 34 を形成することができる。

[0089] レジスト膜の材料としては、通常用いられているリフトオフ層の材料、例えば、ロームアンドハース社製 L O L 2 0 0 0 および東京応化工業社製 T S M R 8 9 0 0 を用いることができる。

[0090] 金属層が、例えば、インジウム錫酸化物 (ITO) により形成されている場合には、ITO 層ターゲット材として、5 質量%の酸化錫 (SnO_2) を含有する ITO を用いることができる。また、金属層が、例えば、酸化ルテニウム (RuO_2) により形成されている場合には、ターゲット材として、酸化ルテニウム (RuO_2) を用いることができる。

[0091] (工程 (g))

本工程は、酸化物半導体層 18 の一部、ソース電極 32、およびドレイン電極 34 の上にレジスト膜 36 を形成する工程 (図 2 (g)) である。

[0092] レジスト膜36は、例えば、フォトリソグラフィ法などの公知の方法により、パターニングして形成することができる。

[0093] レジスト膜36の材料としては、通常用いられているレジスト材料、例えば、東京応化工業社製OMR85などを用いることができる。

[0094] (工程(h))

本工程は、工程(g)で形成したレジスト膜36を備える積層体40をエッチングすることにより、レジスト膜36で覆われていない酸化物半導体層18を除去して、薄膜トランジスタ10を得る工程(図2(h))である。

[0095] エッチングとしては、例えば、ITO用エッチャント(関東化学株式会社製ITOシリーズ)などのエッチャントを用いるウェットエッチング法またはアルゴンプラズマによるドライエッチング法を用いることができる。

[0096] 酸化物半導体層の素子分離(工程(h))後には、ソース電極32およびドレイン電極34と酸化物半導体層18の密着性向上のため、薄膜トランジスタ10をポストアニール処理することが好ましい。ポストアニールは、特に制限するわけではないが、ヒーターなどの加熱手段を用いて、100~200℃、好ましくは180~200℃、10分以上の熱処理により実施することができる。熱処理に加えて、紫外線照射を実施してもよい。この場合、紫外線の照度は、特に制限するわけではないが、5.0~15.0 mW/cm²、好ましくは7.0~12.0 mW/cm²とすることができる。

[0097] 以上のとおり、本開示の方法によれば、200℃以下のプロセス温度で薄膜トランジスタを製造することが可能である。このため、例えば、プラスチック基板上にTFTを作製することができる。このように、本開示の方法は、フレキシブルディスプレイの製造用途など幅広い用途に適用することが可能である。したがって、低コスト化の実現も期待できる。

実施例

[0098] 以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は、下記実施例に制限されるものではない。

[0099] <ゲート絶縁膜形成溶液の検討>

[ゲート絶縁膜形成溶液の調製]

(実施例 1)

2-メトキシエタノールに、ランタンアセチルアセトナートおよびジルコニウムブトキシドを、ランタンとジルコニウムとの原子数比が 3 : 7 となるように加え、110℃、30分加熱攪拌した。次いで、得られた溶液を耐圧容器に移し、160℃まで昇温し、1時間保持した後、常温に戻すことにより、0.1 mol/kg のランタン/ジルコニウム混合溶液を調製した。その後 0.2 μm の PTFE フィルターでろ過を行い、ゲート絶縁膜形成溶液 (実施例 1) を得た。

[0100] (比較例 1)

2-メトキシエタノールに、硝酸ランタンと硝酸ジルコニウムをランタンとジルコニウムとの原子数比が 3 : 7 となるように加え、110℃、30分加熱攪拌した。次いで、得られた溶液を耐圧容器に移し、120℃まで昇温し、1時間保持した後、常温に戻すことにより、0.1 mol/kg のランタン/ジルコニウム混合溶液を調製した。その後 0.2 μm の PTFE フィルターでろ過を行い、ゲート絶縁膜形成溶液 (比較例 1) を得た。

[0101] (比較例 2)

プロピオン酸に、ランタンアセテートを溶解し、これを、110℃、回転数 1000 rpm で 30 分間、攪拌して、0.2 mol/kg のランタン溶液を調製した。次いで、プロピオン酸に、ジルコニウムブトキシドを溶解し、これを、110℃、回転数 1000 rpm で 30 分間、攪拌して、0.2 mol/kg のジルコニウム溶液を調製した。調製したランタン溶液およびジルコニウム溶液の各溶液を、ランタンとジルコニウムとの原子数比が 3 : 7 となるように混合し、その後 0.2 μm の PTFE フィルターでろ過を行い、ゲート絶縁膜形成溶液 (比較例 2) を得た。次いで、得られたゲート絶縁膜形成溶液を、オートクレーブに移し、内部温度が 180℃になるまで加熱した。この状態で、5時間保持して、容器内を、常温に戻すことにより、オートクレーブ処理したゲート絶縁膜形成溶液 (比較例 2) を得た。

[0102] [紫外線吸光度測定]

調製したゲート絶縁膜形成溶液の紫外線吸光度を、紫外可視分光光度計（JASCO International Co., Ltd. 社製のV-630紫外可視分光光度計）を用いて測定した。その結果を、図3に示す。

[0103] 図3に示すとおり、ゲート絶縁膜形成溶液（実施例1）は、ゲート絶縁膜形成溶液（比較例1）および（比較例2）と比較し、紫外線波長領域において、吸光度の数値が高かった。

[0104] したがって、ゲート絶縁膜形成溶液（実施例1）は、ゲート絶縁膜形成溶液（比較例1）および（比較例2）と比較し、より紫外線を吸収するといえる。

[0105] この結果は、理論に拘束される訳ではないが、以下のような理由によると推測される。

[0106] ランタン化合物とジルコニウム化合物を溶媒に溶解させると、ランタン（La）とジルコニウム（Zr）が酸素原子（O）を介して結合しているLa-O-Zrコアが生じ、その周りに、化合物の陰イオンまたは溶媒が配位して、クラスターを形成する。

[0107] 実施例1、比較例1、および比較例2では、化合物の陰イオンおよび／または溶媒のみが相違するため、La-O-Zrコアに配位する陰イオンおよび／または溶媒の種類が、溶液の紫外線吸収度に影響を及ぼすと考えられる。

[0108] 実施例1では、ランタン化合物としてランタンアセチルアセトナートを使用している。アセチルアセトナートは、多くの金属イオンに配位する2座配位子として広く知られており、本溶液中においても、アセチルアセトナートが優先的にコアに配位していると考えられる。他方、比較例1および2では、ゲート絶縁膜形成溶液中に、アセチルアセトナートを含んでいない。

[0109] したがって、実施例1のゲート絶縁膜形成溶液において、比較例1および比較例2よりも紫外線の吸収が大きかったのは、アセチルアセトナートを含んでいたからであるといえる。

[0110] [薄膜トランジスタの製造]

(実施例2)

実施例1で調製したゲート絶縁膜形成溶液を用いて、薄膜トランジスタを以下のように製造した。

[0111] まず、洗浄したSiウェハ基板上に、スパッタリング法により、チタン／白金(Ti/Pt)層からなるゲート電極を形成した。次いで、チタン／白金(Ti/Pt)層が成膜された基板表面に、酸素プラズマによるアッシング処理(15Wで180秒間)を施した。

[0112] その後、ゲート電極コンタクトのためにAgペーストを基板の四隅に形成した。

[0113] 次に、ゲート電極層上に、スピコート法(回転数2000rpm、回転時間25秒間)により、実施例1で調製したゲート絶縁膜形成溶液を塗布し、ゲート絶縁膜を形成した。

[0114] 次いで、ゲート絶縁膜を形成した積層体を、150℃に設定されたホットプレート上に5分間静置、加熱した後、温度を上昇させて200℃とし、同温にて加熱しながら、照度が10mW/cm²の紫外線を60分間、ゲート絶縁膜の全面に照射して、ゲート絶縁層を形成した。ここで、紫外線の照射は、UVオゾンクリーナー(サムコ社製UV-300H-E)を用いて行った。以上に実施したスピコート法によるゲート絶縁膜の形成、150℃での加熱および紫外線照射を伴う200℃での加熱の一連の操作を合計3回繰り返すことにより、ゲート絶縁層を3層積層した。ゲート絶縁層の厚みは合計で、50nmであった。

[0115] 続いて、得られた積層体から、先に形成したAgペーストを除去して、測定用ゲート電極出しを行った。

[0116] その後、ゲート絶縁層上に、スピコート法(回転数3000rpm、回転時間30秒間)により、酸化物半導体膜形成溶液を塗布した。得られた積層体を、150℃に設定されたホットプレート上に5分間静置、加熱した後、温度を上昇させて200℃とし、同温にて加熱しながら、照度が10mW

／ cm^2 の紫外線を60分間、酸化物半導体膜の全面に照射して、酸化物半導体層を形成した。ここで、紫外線の照射は、UVオゾンクリーナー（サムコ社製UV-300H-E）を用いて行った。酸化物半導体層の厚みは、20nmであった。なお、酸化物半導体膜形成溶液としては、2-メトキシエタノールに、硝酸インジウムおよび硝酸亜鉛を、インジウムと亜鉛の原子数比が8：1となるように加え、110℃、回転数1000rpmで30分間、攪拌して、0.2mol/kgに調製したインジウム／亜鉛溶液を使用した。

[0117] 続いて、得られた酸化物半導体層上に、リフトオフ法により、ソース電極およびドレイン電極を形成した。

[0118] その後、素子分離（酸化物半導体層のパターニング）のため、フォトリソグラフィによってレジスト膜を形成し、得られた積層体を、ITO-07（関東化学株式会社製のITO用エッチャント）を用いたウェットエッチングによりエッチングした。

[0119] 次に、得られた積層体を、200℃のホットプレート上で10分間加熱することにより、薄膜トランジスタを作製した。

[0120] （比較例3）

実施例1で調製したゲート絶縁膜形成溶液の代わりに、比較例1で調製したゲート絶縁膜形成溶液を用いた以外は、実施例2と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0121] （比較例4）

実施例1で調製したゲート絶縁膜形成溶液の代わりに、比較例2で調製したゲート絶縁膜形成溶液を用いた以外は、実施例2と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0122] [薄膜トランジスタの特性評価]

実施例2および比較例3および4で作製した薄膜トランジスタの特性を評価した。具体的には、Semiconductor Parameter Analyzer（Agilent社製4155C）を用いて、ゲート電圧

V_G (V) - ドレイン電流 I_D (A) 特性およびゲート電圧 V_G (V) - ゲート電流 I_G (A) 特性を測定した。その結果を、図4 Aから図4 Cに示す。図4 Aは、実施例2の薄膜トランジスタの特性を示しており、図4 Bは、比較例3の薄膜トランジスタの特性を示しており、図4 Cは、比較例4の薄膜トランジスタの特性を示している。なお、図4 Aから図4 Cに示す電圧 $V_D = 5$ Vは、薄膜トランジスタのソース電極とドレイン電極間に印加された電圧が5 Vであることを示している。

[0123] この結果によれば、実施例2の薄膜トランジスタの $V_G - I_D$ 特性および $V_G - I_G$ 特性は、比較例3および4と比較し、良好であった。

[0124] 以上により、ランタン (La) と、ジルコニウム (Zr) と、アセチルアセトナートとを含むゲート絶縁膜形成溶液をTF Tの製造に用いることで、プロセス温度を200℃として、良好な電気特性を有するTF Tを製造することができることを確認した。

[0125] 以下の実施例において、当該ゲート絶縁膜形成溶液からTF Tを製造し、より詳細な電気特性を評価した。

[0126] <薄膜トランジスタの製造およびトランジスタ特性評価>

[薄膜トランジスタの製造]

(実施例3)

まず、洗浄したSiウエハ基板上に、スパッタリング法により、チタン／白金 (Ti/Pt) 層からなるゲート電極を形成した。次いで、チタン／白金 (Ti/Pt) 層が成膜された基板表面に、酸素プラズマによるアッシング処理 (15 Wで180秒間) を施した。

[0127] その後、ゲート電極コンタクトのためにAgペーストを基板の四隅に形成した。

[0128] 次に、ゲート電極層上に、スピンコート法 (回転数2000 rpm、回転時間25秒間) により、ゲート絶縁膜形成溶液を塗布し、ゲート絶縁膜を形成した。なお、ゲート絶縁膜形成溶液は、以下のように調製した。まず、2-メトキシエタノールに、ランタンアセチルアセトナートとジルコニウムブ

トキシドをランタンとジルコニウムとの原子数比が3 : 7となるように加え、110℃、30分加熱攪拌した。次いで、この溶液を耐圧容器に移し、160℃まで昇温し、1時間保持した後、常温に戻すことにより0.1mol/kgのランタン/ジルコニウム混合溶液を調製した。その後0.2μmのPTFEフィルターでろ過を行い、ゲート絶縁膜形成溶液を得た。

[0129] 次いで、ゲート絶縁膜を形成した積層体を、150℃に設定されたホットプレート上に5分間静置、加熱した後、温度を上昇させて200℃とし、同温にて加熱しながら、照度が10mW/cm²の紫外線を60分間、ゲート絶縁膜の全面に照射して、ゲート絶縁層を形成した。以上に実施したスピコート法によるゲート絶縁膜の形成、150℃での加熱および紫外線照射を伴う200℃での加熱の一連の操作を合計3回繰り返すことにより、ゲート絶縁層を3層積層した。ゲート絶縁層の厚みは合計で、50nmであった。

[0130] 続いて、得られた積層体から、先に形成したAgペーストを除去して、測定用ゲート電極出しを行った。

[0131] その後、ゲート絶縁層上に、スピコート法（回転数3000rpm、回転時間30秒間）により、酸化物半導体膜形成溶液を塗布した。得られた積層体を、100℃に設定されたホットプレート上に5分間静置、加熱した後、温度を上昇させて200℃とし、同温にて加熱しながら、照度が10mW/cm²の紫外線を60分間、酸化物半導体膜の全面に照射して、酸化物半導体層を形成した。酸化物半導体層の厚みは、20nmであった。なお、酸化物半導体膜形成溶液としては、水に、硝酸インジウムを加え、110℃、回転数1000rpmで30分間攪拌して、0.1mol/kgに調製したインジウム溶液を使用した。

[0132] 続いて、得られた酸化物半導体層上に、リフトオフ法により、ソース電極およびドレイン電極を形成した。

[0133] その後、素子分離（酸化物半導体層のパターニング）のため、フォトリソグラフィーによってレジスト膜を形成し、得られた積層体を、ITO-07（関東化学株式会社製のITO用エッチャント）を用いたウェットエッチン

グによりエッチングした。

[0134] 次いで、得られた積層体を、200℃のホットプレート上に静置し、照度が10mW/cm²の紫外線を照射しながら、10分間加熱することにより、薄膜トランジスタを作製した。

[0135] [トランジスタの特性評価]

実施例3で製造した薄膜トランジスタに関し、on/off比、閾値電圧(V_{th})、サブスレッショルド特性(SS)、電界効果移動度(μ_{sat})、ヒステリシス(Hys)、およびゲートリーク電流(A)を測定して、そのトランジスタ特性を評価した。なお、これらのトランジスタ特性は、Semiconductor Parameter Analyzer(Agilent社製4155C)を用いて測定した。その測定結果を表1に示す。

[0136] 表1 トランジスタ特性の測定結果

	on/off	V _{th} (V)	SS (mV/dec)	μ_{sat} (cm ² /Vs)	ヒステリシス (V)	リーク電流(A) (V _G =10V)
実施例3	10 ⁵	1.2	286	2.2	0.4	8.1×10 ⁻¹⁰

[0137] 表1に示すとおり、実施例3の薄膜トランジスタは、良好なトランジスタ特性を有していた。特に、電界効果移動度(μ)が2cm²/Vs以上であり、ゲートリーク電流が8.1×10⁻¹⁰Aと良好であった。

[0138] 以上のとおり、ゲート絶縁膜形成溶液として、ランタン(La)と、ジルコニウム(Zr)と、アセチルアセトナートとを含む溶液(i)を用いた場合に、薄膜トランジスタは、良好なトランジスタ特性を有していた。次に、ゲート絶縁膜形成溶液として、その他の特定の金属元素と、アセチルアセトナートとを含む溶液(ii)および溶液(iii)を用いた場合の薄膜トランジスタの電気特性を測定した。まず、溶液(ii)を用いた場合の結果を以下に示す。

[0139] <薄膜トランジスタの製造>

(実施例4)

まず、洗浄したSiウェハ基板上に、スパッタリング法により、チタン／

白金 (Ti/Pt) 層からなるゲート電極を形成した。次いで、チタン/白金 (Ti/Pt) 層が成膜された基板表面に、酸素プラズマによるアッシング処理 (15 Wで180秒間) を施した。

[0140] その後、ゲート電極コンタクト領域を形成するためにAgペーストを基板の四隅に形成した。

[0141] 次に、ゲート電極層上に、スピコート法 (回転数2000 rpm、回転時間25秒間) により、ゲート絶縁膜形成溶液を塗布し、ゲート絶縁膜を形成した。なお、ゲート絶縁膜形成溶液を、以下のように調製した。まず、2-メトキシエタノールに、サマリウムアセチルアセトナートおよびジルコニウムアセチルアセトナートを、サマリウムとジルコニウムとの原子数比が1:9となるように加え、110℃、30分加熱攪拌し、0.1 mol/kgのサマリウム/ジルコニウム溶液を得た。次いで、得られた溶液を耐圧容器に移し、160℃まで昇温し、1時間保持した後、常温に戻すことにより、0.1 mol/kgのサマリウム/ジルコニウム溶液を調製した。その後0.2 μmのPTFEフィルターでろ過を行い、ゲート絶縁膜形成溶液を得た。

[0142] 次いで、ゲート絶縁膜を形成した積層体を、150℃に設定されたホットプレート上に5分間静置、加熱した後、温度を上昇させて200℃とし、同温にて加熱しながら、照度が10.0 mW/cm²の紫外線を60分間、ゲート絶縁膜の全面に照射して、ゲート絶縁層を形成した。ここで、紫外線の照射は、UVオゾンクリーナー (サムコ社製UV-300H-E) を用いて行った。以上に実施したスピコート法によるゲート絶縁膜の形成、150℃での加熱および紫外線照射を伴う200℃での加熱の一連の操作を合計3回繰り返すことにより、ゲート絶縁層を3層積層した。ゲート絶縁層の厚みは合計で50 nmであった。

[0143] 続いて、得られた積層体から、先に形成したAgペーストを除去して、測定用ゲート電極出しを行った。

[0144] その後、ゲート絶縁層上に、スピコート法 (回転数3000 rpm、回

転時間30秒間)により、酸化物半導体膜形成溶液を塗布し、得られた積層体を、150℃に設定されたホットプレート上に5分間静置、加熱した後、温度を上昇させて200℃とし、同温にて加熱しながら、照度が10.0 mW/cm²の紫外線を60分間、酸化物半導体膜の全面に照射して、酸化物半導体層(In₂ZnO層)を形成した。ここで、紫外線の照射は、UVオゾンクリーナー(サムコ社製UV-300H-E)を用いて行った。酸化物半導体層の厚みは、15 nmであった。なお、酸化物半導体膜形成溶液としては、2-メトキシエタノールに、硝酸インジウムおよび硝酸亜鉛を、インジウムと亜鉛との原子数比が8:1になるように加え、110℃、回転数1000 rpmで30分間、攪拌して、0.2 mol/kgに調製したものを使用した。

[0145] 続いて、酸化物半導体層上に、リフトオフ法により、ソース電極およびドレイン電極を形成した。

[0146] その後、素子分離(酸化物半導体層のパターニング)のため、フォトリソグラフィによってレジスト膜を形成し、得られた積層体を、ITO-02(関東化学株式会社製のITO用エッチャント)を用いたウェットエッチングによりエッチングした。

[0147] 次に、得られた積層体を、200℃のホットプレート上に静置し、照度が10.0 mW/cm²の紫外線を照射しながら、10分間加熱することにより、薄膜トランジスタを作製した。ここで、紫外線の照射は、UVオゾンクリーナー(サムコ社製UV-300H-E)を用いて行った。

[0148] (実施例5)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムとジルコニウムとの原子数比が2:8となるようにサマリウムアセチルアセトナートとジルコニウムアセチルアセトナートとを加えた以外は、実施例4と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0149] (実施例6)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムとジルコニウムとの原子数

比が3 : 7となるようにサマリウムアセチルアセトナートとジルコニウムアセチルアセトナートとを加えた以外は、実施例4と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0150] (実施例7)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムアセチルアセトナートの代わりに、ユウロピウムアセチルアセトナートを用い、酸化物半導体膜形成溶液の調製時に、硝酸亜鉛を用いず、また2-メトキシエタノールの代わりに水を用いた以外は、実施例4と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0151] (実施例8)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムアセチルアセトナートの代わりに、ユウロピウムアセチルアセトナートを用い、ユウロピウムとジルコニウムとの原子数比が2 : 8となるようにユウロピウムアセチルアセトナートとジルコニウムアセチルアセトナートとを加え、酸化物半導体膜形成溶液の調製時に硝酸亜鉛を用いず、2-メトキシエタノールの代わりに水を用いた以外は、実施例4と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0152] (実施例9)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムアセチルアセトナートの代わりに、ユウロピウムアセチルアセトナートを用い、ユウロピウムとジルコニウムとの原子数比が3 : 7となるようにユウロピウムアセチルアセトナートとジルコニウムアセチルアセトナートとを加え、酸化物半導体膜形成溶液の調製時に硝酸亜鉛を用いず、2-メトキシエタノールの代わりに水を用いた以外は、実施例4と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0153] (実施例10)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムアセチルアセトナートの代わりに、イットリウムアセテートを用い、イットリウムとジルコニウムとの原子数比が1 : 9となるようにイットリウムアセテートとジルコニウムアセチルアセトナートとを加え、酸化物半導体膜形成溶液の調製時に硝酸亜鉛を用いず、2-メトキシエタノールの代わりに水を用いた以外は、実施例4と

同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0154] (実施例 1 1)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムアセチルアセトナートの代わりに、セリウムアセテートを用い、セリウムとジルコニウムとの原子数比が 1 : 9 となるようにセリウムアセテートとジルコニウムアセチルアセトナートとを加え、酸化物半導体膜形成溶液の調製時に硝酸亜鉛を用いず、2-メトキシエタノールの代わりに水を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0155] (実施例 1 2)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムアセチルアセトナートの代わりに、プラセオジムアセテートを用い、プラセオジムとジルコニウムとの原子数比が 1 : 9 となるようにプラセオジムアセテートとジルコニウムアセチルアセトナートとを加え、酸化物半導体膜形成溶液の調製時に硝酸亜鉛を用いず、2-メトキシエタノールの代わりに水を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0156] (実施例 1 3)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムアセチルアセトナートの代わりに、ネオジムアセテートを用い、ネオジムとジルコニウムとの原子数比が 1 : 9 となるようにネオジムアセテートとジルコニウムアセチルアセトナートとを加え、酸化物半導体膜形成溶液の調製時に硝酸亜鉛を用いず、2-メトキシエタノールの代わりに水を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0157] (実施例 1 4)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムアセチルアセトナートの代わりに、サマリウムアセテートを用い、サマリウムとジルコニウムとの原子数比が 1 : 9 となるようにサマリウムアセテートとジルコニウムアセチルアセトナートとを加え、酸化物半導体膜形成溶液の調製時に硝酸亜鉛を用いず、2-メトキシエタノールの代わりに水を用いた以外は、実施例 4 と同様に

して、薄膜トランジスタを作製した。

[0158] (実施例 15)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムアセチルアセトナートの代わりに、ユウロピウムアセテートを用い、ユウロピウムとジルコニウムとの原子数比が 1 : 9 となるようにユウロピウムアセテートとジルコニウムアセチルアセトナートとを加え、酸化物半導体膜形成溶液の調製時に硝酸亜鉛を用いず、2-メトキシエタノールの代わりに水を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0159] (実施例 16)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムアセチルアセトナートの代わりに、ガドリニウムアセテートを用い、ガドリニウムとジルコニウムとの原子数比が 1 : 9 となるようにガドリニウムアセテートとジルコニウムアセチルアセトナートとを加え、酸化物半導体膜形成溶液の調製時に硝酸亜鉛を用いず、2-メトキシエタノールの代わりに水を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0160] (実施例 17)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムアセチルアセトナートの代わりに、テルビウムアセテートを用い、テルビウムとジルコニウムとの原子数比が 1 : 9 となるようにテルビウムアセテートとジルコニウムアセチルアセトナートとを加え、酸化物半導体膜形成溶液の調製時に硝酸亜鉛を用いず、2-メトキシエタノールの代わりに水を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0161] (実施例 18)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムアセチルアセトナートの代わりに、ジスプロシウムアセテートを用い、ジスプロシウムとジルコニウムとの原子数比が 1 : 9 となるようにジスプロシウムアセテートとジルコニウムアセチルアセトナートとを加え、酸化物半導体膜形成溶液の調製時に硝酸亜鉛を用いず、2-メトキシエタノールの代わりに水を用いた以外は、実施

例4と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0162] (実施例19)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムアセチルアセトナートの代わりに、ホルミウムアセテートを用い、ホルミウムとジルコニウムとの原子数比が1 : 9となるようにホルミウムアセテートとジルコニウムアセチルアセトナートとを加え、酸化物半導体膜形成溶液の調製時に硝酸亜鉛を用いず、2-メトキシエタノールの代わりに水を用いた以外は、実施例4と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0163] (実施例20)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムアセチルアセトナートの代わりに、エルビウムアセテートを用い、エルビウムとジルコニウムとの原子数比が1 : 9となるようにエルビウムアセテートとジルコニウムアセチルアセトナートとを加え、酸化物半導体膜形成溶液の調製時に硝酸亜鉛を用いず、2-メトキシエタノールの代わりに水を用いた以外は、実施例4と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0164] (実施例21)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムアセチルアセトナートの代わりに、ツリウムアセテートを用い、ツリウムとジルコニウムとの原子数比が1 : 9となるようにツリウムアセテートとジルコニウムアセチルアセトナートとを加え、酸化物半導体膜形成溶液の調製時に硝酸亜鉛を用いず、2-メトキシエタノールの代わりに水を用いた以外は、実施例4と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0165] (実施例22)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムアセチルアセトナートの代わりに、イッテルビウムアセテートを用い、イッテルビウムとジルコニウムとの原子数比が1 : 9となるようにイッテルビウムアセテートとジルコニウムアセチルアセトナートとを加え、酸化物半導体膜形成溶液の調製時に硝酸亜鉛を用いず、2-メトキシエタノールの代わりに水を用いた以外は、実施

例4と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0166] (実施例23)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムアセチルアセトナートの代わりに、ルテチウムアセテートを用い、ルテチウムとジルコニウムとの原子数比が1 : 9となるようにルテチウムアセテートとジルコニウムアセチルアセトナートとを加え、酸化物半導体膜形成溶液の調製時に硝酸亜鉛を用いず、2-メトキシエタノールの代わりに水を用いた以外は、実施例4と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0167] (実施例24)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムアセチルアセトナートの代わりに、ユウロピウムアセチルアセトナートを用い、ユウロピウムとジルコニウムとの原子数比が4 : 6となるようにユウロピウムアセチルアセトナートとジルコニウムアセチルアセトナートとを加えた以外は、実施例4と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0168] (実施例25)

酸化物半導体膜形成溶液の調製時に、硝酸亜鉛の代わりに、硝酸ガリウムを用い、インジウムとガリウムとの原子数比が8 : 1となるように硝酸インジウムと硝酸ガリウムとを加え、また2-メトキシエタノールの代わりに水を用いた以外は、実施例4と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0169] (実施例26)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムとジルコニウムとの原子数比が1 : 99となるようにサマリウムアセチルアセトナートとジルコニウムアセチルアセトナートとを加え、酸化物半導体膜形成溶液の調製時に、硝酸亜鉛を用いず、また2-メトキシエタノールの代わりに水を用いた以外は、実施例4と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0170] (実施例27)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムとジルコニウムとの原子数比が4 : 96となるようにサマリウムアセチルアセトナートとジルコニウム

アセチルアセトナートとを加え、酸化物半導体膜形成溶液の調製時に、硝酸亜鉛を用いず、また2-メトキシエタノールの代わりに水を用いた以外は、実施例4と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0171] (実施例28)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムとジルコニウムとの原子数比が8:92となるようにサマリウムアセチルアセトナートとジルコニウムアセチルアセトナートとを加え、酸化物半導体膜形成溶液の調製時に、硝酸亜鉛を用いず、また2-メトキシエタノールの代わりに水を用いた以外は、実施例4と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0172] (比較例5)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、サマリウムとジルコニウムとの原子数比が1:1となるようにサマリウムアセチルアセトナートとジルコニウムアセチルアセトナートとを加えた以外は、実施例4と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0173] <トランジスタの特性評価>

上記実施例および比較例で製造した薄膜トランジスタに関し、on/off比、閾値電圧(V_{th})、サブスレッショルド特性(SS)、電界効果移動度(μ_{sat})、ヒステリシス(Hys)、およびゲートリーク電流(A)を測定して、そのトランジスタ特性を評価した。なお、これらのトランジスタ特性は、Semiconductor Parameter Analyzer (Agilent社製4155C)を用いて測定した。その測定結果を表2に示す。

[0174] (表2-1)

表2 トランジスタ特性の測定結果

	on/off	V _{th} (V)	SS (mV/dec)	μ_{sat} (cm ² /Vs)	ヒステリシス (V)	リーク電流 (A) (V _G =2V)
実施例4 SmZrO(Sm:Zr=1:9)/ InZnO	10 ⁴	1.03	114	244	0.3	1.4×10 ⁻⁸
実施例5 SmZrO(Sm:Zr=2:8)/ InZnO	10 ⁴	1.15	140	79	0.2	4.8×10 ⁻⁹
実施例6 SmZrO(Sm:Zr=3:7)/ InZnO	10 ⁵	1.18	86	115	0.3	2.9×10 ⁻¹⁰
実施例7 EuZrO(Eu:Zr=1:9)/ InO	10 ⁴	1.34	114	145	0.3	5.3×10 ⁻⁹
実施例8 EuZrO(Eu:Zr=2:8)/ InO	10 ⁵	1.36	86	245	0.3	5.2×10 ⁻⁹
実施例9 EuZrO(Eu:Zr=3:7)/ InO	10 ⁶	0.97	86	162	0.3	6.0×10 ⁻¹⁰
実施例10 YZrO(Y:Zr=1:9)/ InO	10 ⁴	0.14	70	995	0.16	3.5×10 ⁻⁸
実施例11 CeZrO(Ce:Zr=1:9)/ InO	10 ⁴	0.44	188	649	0.33	3.9×10 ⁻⁸
実施例12 PrZrO(Pr:Zr=1:9)/ InO	10 ⁴	0.26	480	535	0.17	3.8×10 ⁻⁸
実施例13 NdZrO(Nd:Zr=1:9)/ InO	10 ⁴	0.23	115	749	0.23	4.9×10 ⁻⁸
実施例14 SmZrO(Sm:Zr=1:9)/ InO	10 ⁴	0.24	69	1409	0.11	4.0×10 ⁻⁸

[0175] (表2-2)

(表2の続き)

実施例15 EuZrO(Eu:Zr=1:9)/ InO	10^4	0.14	69	866	0.14	5.2×10^{-8}
実施例16 GdZrO(Gd:Zr=1:9)/ InO	10^4	0.09	75	1138	0.13	5.6×10^{-8}
実施例17 TbZrO(Tb:Zr=1:9)/ InO	10^4	0.12	83	1275	0.14	4.3×10^{-8}
実施例18 DyZrO(Dy:Zr=1:9)/ InO	10^4	0.21	88	927	0.09	5.2×10^{-8}
実施例19 HoZrO(Ho:Zr=1:9)/ InO	10^4	0.05	67	1428	0.04	3.9×10^{-8}
実施例20 ErZrO(Er:Zr=1:9)/ InO	10^4	0.23	81	1094	0.08	4.3×10^{-8}
実施例21 TmZrO(Tm:Zr=1:9)/ InO	10^4	0.16	65	1114	0.10	3.7×10^{-8}
実施例22 YbZrO(Yb:Zr=1:9)/ InO	10^4	0.43	110	274	0.01	1.3×10^{-7}
実施例23 LuZrO(Lu:Zr=1:9)/ InO	10^4	0.43	149	195	0.01	1.3×10^{-7}
実施例24 EuZrO(Eu:Zr=4:6)/ InZnO	10^6	1.25	86	50	0.2	1.2×10^{-10}
実施例25 SmZrO(Sm:Zr=1:9)/ InGaO	10^4	0.51	65	598	0.12	3.8×10^{-8}
実施例26 SmZrO(Sm:Zr=1:99)/ InO	10^4	0.43	82	192	0.37	1.3×10^{-7}
実施例27 SmZrO(Sm:Zr=4:96)/ InO	10^4	0.51	84	126	0.32	1.57×10^{-7}
実施例28 SmZrO(Sm:Zr=8:92)/ InO	10^4	0.46	83	172	0.24	1.42×10^{-7}
比較例5 SmZrO(Sm:Zr=1:1)/ InZnO	10^2	-0.89	360	0.005	1.85	5.7×10^{-12}

[0176] 表2に示すとおり、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、およびYからなる群から選択される金属元

素と Z r との原子数比が 1 : 1 . 5 ~ 1 : 9 9 である実施例 4 ~ 2 8 の薄膜トランジスタは、非常に良好な電気特性を有していた。薄膜トランジスタを、例えば高精細または大面積のディスプレイに適用する場合には、その駆動のために、概ね $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の電界効果移動度が求められるところ、実施例 4 ~ 2 8 の薄膜トランジスタは、その要求を満たすものであった。

[0177] 他方、比較例 5 の薄膜トランジスタは、実施例 4 ~ 2 8 と比較し、その電気特性は非常に劣るものであった。このように、ゲート絶縁層を構成する酸化物において、金属元素 (S m) とジルコニウム (Z r) との原子数比が 1 : 1 程度であると電気特性の悪化が顕著であった。

[0178] 以上のとおり、実施例 4 ~ 2 8 の薄膜トランジスタは、プロセス温度を 200°C として製造した場合であっても、非常に良好な電気特性を有していた。このことから、当該薄膜トランジスタおよびその製造方法を、フレキシブルディスプレイ用途など幅広い用途に適用することが可能である。

[0179] 次に、ゲート絶縁膜形成溶液として溶液 (i i i) を用いた場合の結果を以下に示す。

[0180] <薄膜トランジスタの製造>

(実施例 2 9)

まず、洗浄した S i ウェハ基板上に、スパッタリング法により、チタン／白金 (T i / P t) 層からなるゲート電極を形成した。次いで、チタン／白金 (T i / P t) 層が成膜された基板表面に、酸素プラズマによるアッシング処理 (15 W で 180 秒間) を施した。

[0181] その後、ゲート電極コンタクト領域を形成するために A g ペーストを基板の四隅に形成した。

[0182] 次に、ゲート電極層上に、スピコート法 (回転数 2000 rpm 、回転時間 25 秒間) により、ゲート絶縁膜形成溶液を塗布し、ゲート絶縁膜を形成した。なお、ゲート絶縁膜形成溶液を、以下のように調製した。まず、2-メトキシエタノールに、ジルコニウムアセチルアセトナートを加え、 110°C 、 30 分加熱攪拌し、 0.4 mol/kg のジルコニウム溶液を得た。

次いで、得られた溶液を耐圧容器に移し、 160°C まで昇温し、1時間保持した後、常温に戻すことにより、 0.4 mol/kg のジルコニウム溶液を調製した。その後 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のPTFEフィルターでろ過を行い、ゲート絶縁膜形成溶液を得た。

[0183] 次いで、ゲート絶縁膜を形成した積層体を、 150°C に設定されたホットプレート上に5分間静置、加熱した後、温度を上昇させて 200°C とし、同温にて加熱しながら、照度が 10.0 mW/cm^2 の紫外線を60分間、ゲート絶縁膜の全面に照射して、ゲート絶縁層を形成した。ここで、紫外線の照射は、UVオゾンクリーナー（サムコ社製UV-300H-E）を用いて行った。以上に実施したスピコート法によるゲート絶縁膜の形成、 150°C での加熱および紫外線照射を伴う 200°C での加熱の一連の操作を合計3回繰り返すことにより、ゲート絶縁層を3層積層した。ゲート絶縁層の厚みは合計で 50 nm であった。

[0184] 続いて、得られた積層体から、先に形成したAgペーストを除去して、測定用ゲート電極出しを行った。

[0185] その後、ゲート絶縁層上に、スピコート法（回転数 3000 rpm 、回転時間30秒間）により、酸化物半導体膜形成溶液を塗布し、得られた積層体を、 150°C に設定されたホットプレート上に5分間静置、加熱した後、温度を上昇させて 200°C とし、同温にて加熱しながら、照度が 10.0 mW/cm^2 の紫外線を60分間、酸化物半導体膜の全面に照射して、酸化物半導体層（InO層）を形成した。ここで、紫外線の照射は、UVオゾンクリーナー（サムコ社製UV-300H-E）を用いて行った。酸化物半導体層の厚みは、 15 nm であった。なお、酸化物半導体膜形成溶液としては、水に、硝酸インジウムを加え、 110°C 、回転数 1000 rpm で30分間、攪拌して、 0.2 mol/kg に調製したものを使用した。

[0186] 続いて、酸化物半導体層上に、リフトオフ法により、ソース電極およびドレイン電極を形成した。

[0187] その後、素子分離（酸化物半導体層のパターニング）のため、フォトリソ

グラフィーによってレジスト膜を形成し、得られた積層体を、ITO-02（関東化学株式会社製のITO用エッチャント）を用いたウェットエッチングによりエッチングした。

[0188] 次いで、得られた積層体を、200℃のホットプレート上に静置し、照度が10.0 mW/cm²の紫外線を照射しながら、10分間加熱することにより、薄膜トランジスタを作製した。ここで、紫外線の照射は、UVオゾンクリーナー（サムコ社製UV-300H-E）を用いて行った。

[0189] （実施例30）

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、ジルコニウムアセチルアセトナートの代わりにハフニウムアセチルアセトナートを用いた以外は、実施例29と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0190] （実施例31）

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、ジルコニウムアセチルアセトナートの代わりにアルミニウムアセチルアセトナートを用いた以外は、実施例29と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0191] （実施例32）

酸化物半導体形成溶液の調製時に、硝酸インジウムと硝酸亜鉛を、インジウムと亜鉛との原子数比が8：2となるように混合した以外は、実施例29と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0192] （実施例33）

酸化物半導体形成溶液の調製時に、硝酸インジウムと硝酸ガリウムを、インジウムとガリウムとの原子数比が8：2となるように混合した以外は、実施例29と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0193] （実施例34）

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、ジルコニウムアセチルアセトナートの代わりにハフニウムアセチルアセトナートを用い、酸化物半導体形成溶液の調製時に、硝酸インジウムと硝酸亜鉛を、インジウムと亜鉛との原子数比が8：2となるように混合した以外は、実施例29と同様にして、薄膜トラン

ジスタを作製した。

[0194] (実施例 35)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、ジルコニウムアセチルアセトナートの代わりにハフニウムアセチルアセトナートを用い、酸化物半導体形成溶液の調製時に、硝酸インジウムと硝酸ガリウムを、インジウムとガリウムとの原子数比が 8 : 2 となるように混合した以外は、実施例 29 と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0195] (実施例 36)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、アルミニウムアセチルアセトナートとジルコニウムアセチルアセトナートを、アルミニウムとジルコニウムとの原子数比が 9 : 1 になるように混合した以外は、実施例 29 と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0196] (実施例 37)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、アルミニウムアセチルアセトナートとジルコニウムアセチルアセトナートを、アルミニウムとジルコニウムとの原子数比が 7 : 3 になるように混合した以外は、実施例 29 と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0197] (実施例 38)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、アルミニウムアセチルアセトナートとジルコニウムアセチルアセトナートを、アルミニウムとジルコニウムとの原子数比が 1 : 1 になるように混合した以外は、実施例 29 と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0198] (実施例 39)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、アルミニウムアセチルアセトナートとジルコニウムアセチルアセトナートを、アルミニウムとジルコニウムとの原子数比が 3 : 7 になるように混合した以外は、実施例 29 と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0199] (実施例 40)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、アルミニウムアセチルアセトナートとジルコニウムアセチルアセトナートを、アルミニウムとジルコニウムとの原子数比が1 : 9になるように混合した以外は、実施例29と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0200] (実施例41)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、ハフニウムアセチルアセトナートとジルコニウムアセチルアセトナートを、ハフニウムとジルコニウムとの原子数比が1 : 1になるように混合した以外は、実施例29と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0201] (実施例42)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、ハフニウムアセチルアセトナートとジルコニウムアセチルアセトナートを、ハフニウムとジルコニウムとの原子数比が9 : 1になるように混合した以外は、実施例29と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0202] (実施例43)

ゲート絶縁膜形成溶液の調製時に、アルミニウムアセチルアセトナートとハフニウムアセチルアセトナートとジルコニウムアセチルアセトナートを、アルミニウムとハフニウムとジルコニウムとの原子数比が1 : 1 : 1になるように混合した以外は、実施例29と同様にして、薄膜トランジスタを作製した。

[0203] <トランジスタの特性評価>

製造した薄膜トランジスタに関し、on/off比、閾値電圧 (V_{th})、サブスレッショルド特性 (SS)、電界効果移動度 (μ_{sat})、ヒステリシス (Hys)、およびゲートリーク電流 (I_g) を測定して、そのトランジスタ特性を評価した。なお、これらのトランジスタ特性は、Semiconductor Parameter Analyzer (Agilent社製4155C) を用いて測定した。その測定結果を表3に示す。

[0204] 表3 トランジスタ特性の測定結果

	on/off 比	V _{th} (V)	SS (mV/dec)	μ_{sat} (cm ² /Vs)	ヒステリシス (V)	リーク電流 (A) (V _g =2V)
実施例29 ZrO/ InO	10 ⁵	0.24	68	1172	0.03	1.7×10 ⁻⁷
実施例30 HfO/ InO	10 ⁴	0.22	75	685	0.07	1.5×10 ⁻⁷
実施例31 AlO/ InO	10 ⁵	0.63	87	1166	0.31	6.9×10 ⁻⁹
実施例32 ZrO/ InZnO(In:Zn=8:2)	10 ⁴	0.36	70	241	0.05	8.9×10 ⁻⁸
実施例33 ZrO/ InGaO(In:Ga=8:2)	10 ⁴	0.53	75	159	0.94	5.1×10 ⁻⁸
実施例34 HfO/ InZnO(In:Zn=8:2)	10 ⁴	0.43	80	221	0.54	6.5×10 ⁻⁸
実施例35 HfO/ InGaO(In:Ga=8:2)	10 ⁴	0.49	79	159	1.17	6.8×10 ⁻⁸
実施例36 AlZrO (Al:Zr=9:1)/ InO	10 ⁵	0.48	64	1304	0.32	3.0×10 ⁻⁸
実施例37 AlZrO (Al:Zr=7:3)/ InO	10 ⁵	0.75	64	1293	0.28	8.4×10 ⁻⁹
実施例38 AlZrO (Al:Zr=1:1)/ InO	10 ⁴	0.27	77	423	0.36	2.4×10 ⁻⁸
実施例39 AlZrO (Al:Zr=3:7)/ InO	10 ⁴	0.23	99	218	0.39	4.2×10 ⁻⁸
実施例40 AlZrO (Al:Zr=1:9)/ InO	10 ⁴	0.28	103	313	0.27	9.6×10 ⁻⁸
実施例41 HfZrO (Hf:Zr=1:1)/ InO	10 ⁴	0.28	75	433	0.14	9.2×10 ⁻⁸
実施例42 HfZrO (Hf:Zr=9:1)/ InO	10 ⁴	0.30	76	322	0.09	7.1×10 ⁻⁸
実施例43 AlHfZrO (Al:Hf:Zr=1:1:1)/ InO	10 ⁵	0.30	80	1321	0.40	2.8×10 ⁻⁸

[0205] 表3に示すとおり、実施例29～43の薄膜トランジスタは、非常に良好な電気特性を有していた。薄膜トランジスタを、例えば高精細または大面積

のディスプレイに適用する場合には、その駆動のために、概ね $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の電界効果移動度が求められるところ、実施例 29～43 の薄膜トランジスタは、その要求を満たすものであった。

[0206] 以上のとおり、実施例 29～43 の薄膜トランジスタは、プロセス温度を 200°C として製造した場合であっても、非常に良好な電気特性を有していた。このことから、当該薄膜トランジスタおよびその製造方法を、フレキシブルディスプレイ用途など幅広い用途に適用することが可能である。

符号の説明

[0207]	10	薄膜トランジスタ
	12	基板
	14	ゲート電極
	16	ゲート絶縁層
	16'	ゲート絶縁膜
	18	酸化物半導体層
	18'	酸化物半導体膜
	32	ソース電極
	34	ドレイン電極

請求の範囲

[請求項1] ゲート電極、ゲート絶縁層、および酸化物半導体層をこの順で備える、薄膜トランジスタであって、

前記ゲート絶縁層は、

セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、サマリウム (Sm)、ユウロピウム (Eu)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム (Dy)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm)、イッテルビウム (Yb)、ルテチウム (Lu)、およびイットリウム (Y) からなる群から選択される金属元素と、ジルコニウム (Zr) とを含み、前記群から選択される金属元素と、ジルコニウム (Zr) との原子数比が、前記群から選択される金属元素の原子数を1としたときに、ジルコニウム (Zr) の原子数が1.5以上である、酸化物から形成されているか、または、

ハフニウム (Hf)、ジルコニウム (Zr)、およびアルミニウム (Al) からなる群から選択される少なくとも1種類の金属元素を含む酸化物から形成されており、

前記酸化物半導体層は、インジウム (In) を含む酸化物、インジウム (In) と錫 (Sn) とを含む酸化物、インジウム (In) と亜鉛 (Zn) とを含む酸化物、インジウム (In) とジルコニウム (Zr) と亜鉛 (Zn) とを含む酸化物、インジウム (In) とガリウム (Ga) とを含む酸化物、およびインジウム (In) と亜鉛 (Zn) とガリウム (Ga) とを含む酸化物の群から選択される酸化物から形成されていることを特徴とする、薄膜トランジスタ。

[請求項2] ゲート電極、ゲート絶縁層、および酸化物半導体層をこの順で備える、薄膜トランジスタの製造方法であって、

ゲート電極の上にゲート絶縁膜形成溶液を塗布して、ゲート絶縁膜を形成する工程と、

酸素を含む環境下、前記ゲート絶縁膜の表面に紫外線を照射しながら、 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ で前記ゲート絶縁膜を焼成して、ゲート絶縁層を形成する工程と、

前記ゲート絶縁層の上に酸化物半導体膜形成溶液を塗布して、酸化物半導体膜を形成する工程と、

前記酸化物半導体膜の表面に紫外線を照射しながら、 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ で前記酸化物半導体膜を焼成して、酸化物半導体層を形成する工程と、

を含み、

前記ゲート絶縁膜形成溶液は、

ランタン (L a) と、ジルコニウム (Z r) と、アセチルアセトナートとを含み、ランタン (L a) と、ジルコニウム (Z r) との原子数比が、ランタン (L a) の原子数を1としたときに、ジルコニウム (Z r) の原子数が0.8以上である溶液 (i) であるか、

セリウム (C e)、プラセオジウム (P r)、ネオジウム (N d)、サマリウム (S m)、ユウロピウム (E u)、ガドリニウム (G d)、テルビウム (T b)、ジスプロシウム (D y)、ホルミウム (H o)、エルビウム (E r)、ツリウム (T m)、イッテルビウム (Y b)、ルテチウム (L u)、およびイットリウム (Y) からなる群から選択される金属元素と、ジルコニウム (Z r) と、アセチルアセトナートとを含み、前記群から選択される金属元素と、ジルコニウム (Z r) との原子数比が、前記群から選択される金属元素の原子数を1としたときに、ジルコニウム (Z r) の原子数が1.5以上である溶液 (i i) であるか、または、

ハフニウム (H f)、ジルコニウム (Z r)、およびアルミニウム (A l) からなる群から選択される少なくとも1種類の金属元素と、アセチルアセトナートとを含む溶液 (i i i) であり、

前記酸化物半導体膜形成溶液は、インジウム (I n)、インジウム

(I n) と錫 (S n)、インジウム (I n) と亜鉛 (Z n)、インジウム (I n) とジルコニウム (Z r) と亜鉛 (Z n)、インジウム (I n) とガリウム (G a)、およびインジウム (I n) と亜鉛 (Z n) とガリウム (G a) からなる群から選択される金属元素と、酸化剤とを含むことを特徴とする、製造方法。

[請求項3] 前記ゲート絶縁層を形成する工程において、前記ゲート絶縁膜形成溶液が前記溶液 (i) である場合に、照射される紫外線の照度が $7 \sim 12 \text{ mW} / \text{cm}^2$ であることを特徴とする、請求項2に記載の製造方法。

[請求項4] 前記ゲート絶縁層を形成する工程において、前記ゲート絶縁膜形成溶液が前記溶液 (i i) または溶液 (i i i) である場合に、照射される紫外線の照度が $5 \sim 15 \text{ mW} / \text{cm}^2$ であることを特徴とする、請求項2に記載の製造方法。

[請求項5] 前記酸化物半導体層を形成する工程において、前記ゲート絶縁膜形成溶液が前記溶液 (i) である場合に、照射される紫外線の照度が $7 \sim 12 \text{ mW} / \text{cm}^2$ であることを特徴とする、請求項2に記載の製造方法。

[請求項6] 前記酸化物半導体層を形成する工程において、前記ゲート絶縁膜形成溶液が前記溶液 (i i) または溶液 (i i i) である場合に、照射される紫外線の照度が $5 \sim 15 \text{ mW} / \text{cm}^2$ であることを特徴とする、請求項2に記載の製造方法。

[請求項7] 前記ゲート絶縁膜形成溶液は、前記ゲート電極の上に塗布する前に、密閉容器内で、 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ で加熱処理されていることを特徴とする、請求項2から6のいずれかに記載の製造方法。

[請求項8] 前記ゲート絶縁膜形成溶液の溶媒が、アルコール溶媒であることを特徴とする、請求項2から7のいずれかに記載の製造方法。

[請求項9] 前記酸化剤が、硝酸、硝酸塩、過氧化物、および過塩素酸塩からなる群から選択されることを特徴とする、請求項2から8のいずれかに

記載の製造方法。

[請求項10]

薄膜トランジスタ用ゲート絶縁膜形成溶液であって、

前記ゲート絶縁膜形成溶液は、

ランタン (L a) と、ジルコニウム (Z r) と、アセチルアセトナートとを含み、ランタン (L a) と、ジルコニウム (Z r) との原子数比が、ランタン (L a) の原子数を1としたときに、ジルコニウム (Z r) の原子数が0.8以上である溶液 (i) であるか、

セリウム (C e)、プラセオジウム (P r)、ネオジウム (N d)、サマリウム (S m)、ユウロピウム (E u)、ガドリニウム (G d)、テルビウム (T b)、ジスプロシウム (D y)、ホルミウム (H o)、エルビウム (E r)、ツリウム (T m)、イッテルビウム (Y b)、ルテチウム (L u)、およびイットリウム (Y) からなる群から選択される金属元素と、ジルコニウム (Z r) と、アセチルアセトナートとを含み、前記群から選択される金属元素と、ジルコニウム (Z r) との原子数比が、前記群から選択される金属元素の原子数を1としたときに、ジルコニウム (Z r) の原子数が1.5以上である溶液 (i i) であるか、または、

ハフニウム (H f)、ジルコニウム (Z r)、およびアルミニウム (A l) からなる群から選択される少なくとも1種類の金属元素と、アセチルアセトナートとを含む溶液 (i i i) であることを特徴とする、薄膜トランジスタ用ゲート絶縁膜形成溶液。

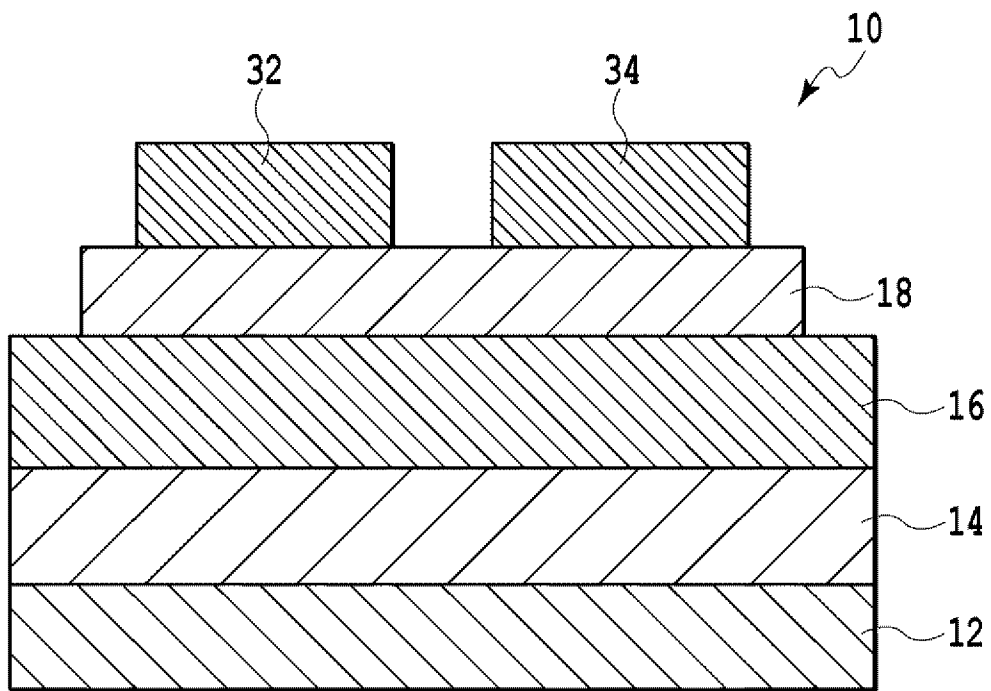
[請求項11]

密閉容器内で、150～200℃で加熱処理されていることを特徴とする、請求項10に記載の薄膜トランジスタ用ゲート絶縁膜形成溶液。

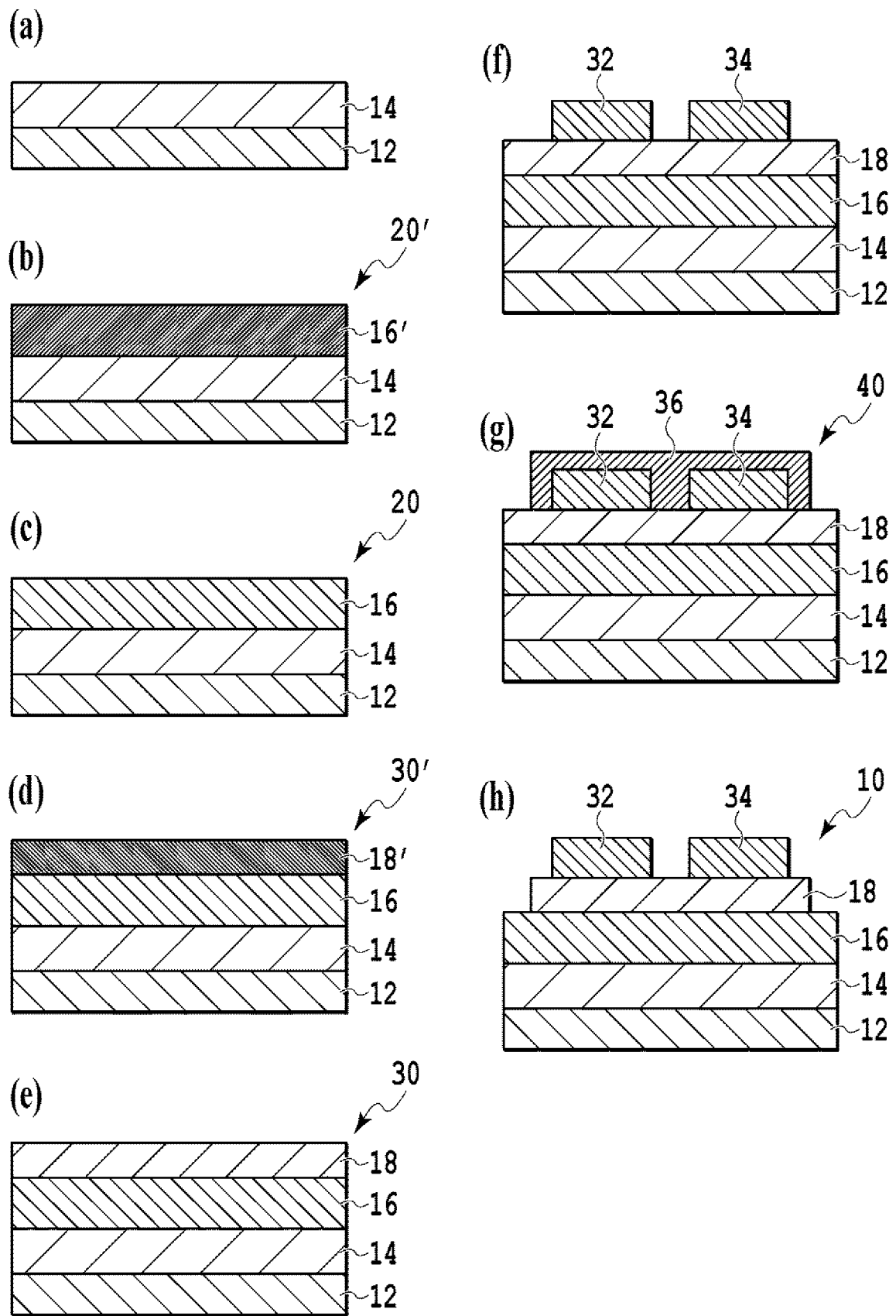
[請求項12]

前記ゲート絶縁膜形成溶液の溶媒が、アルコール溶媒であることを特徴とする、請求項10または11に記載の薄膜トランジスタ用ゲート絶縁膜形成溶液。

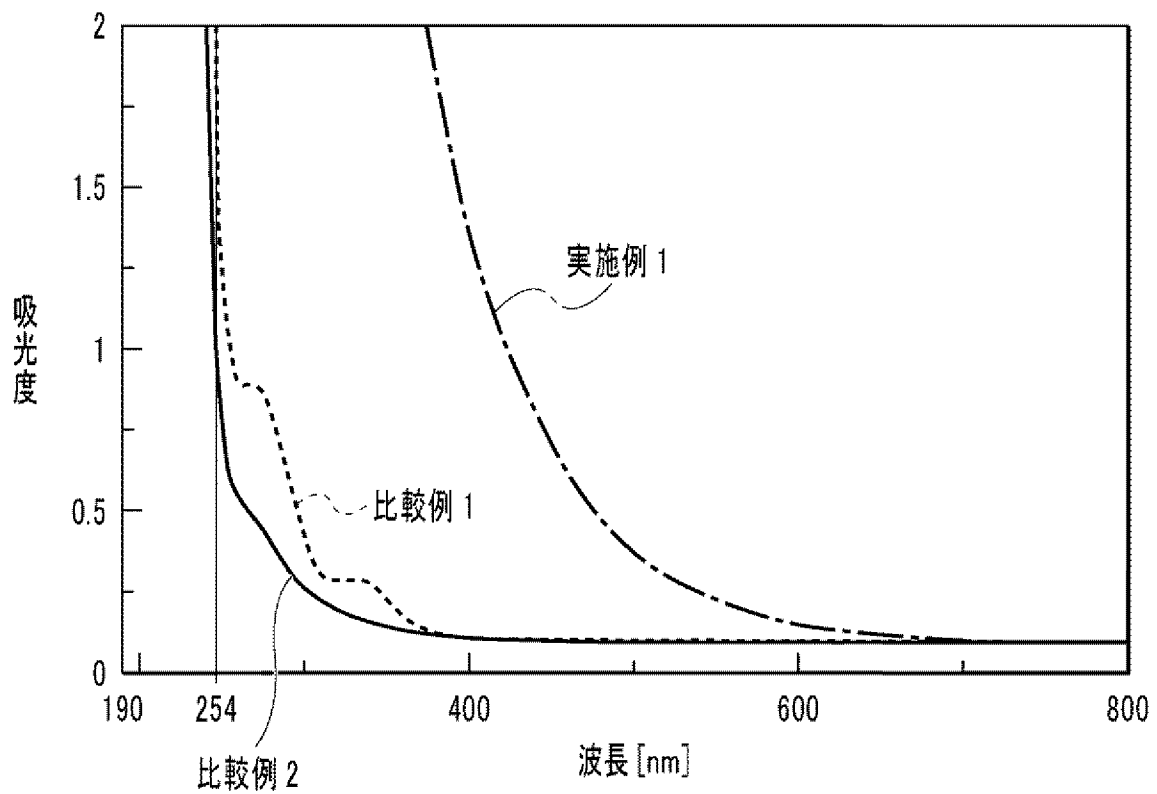
[図1]



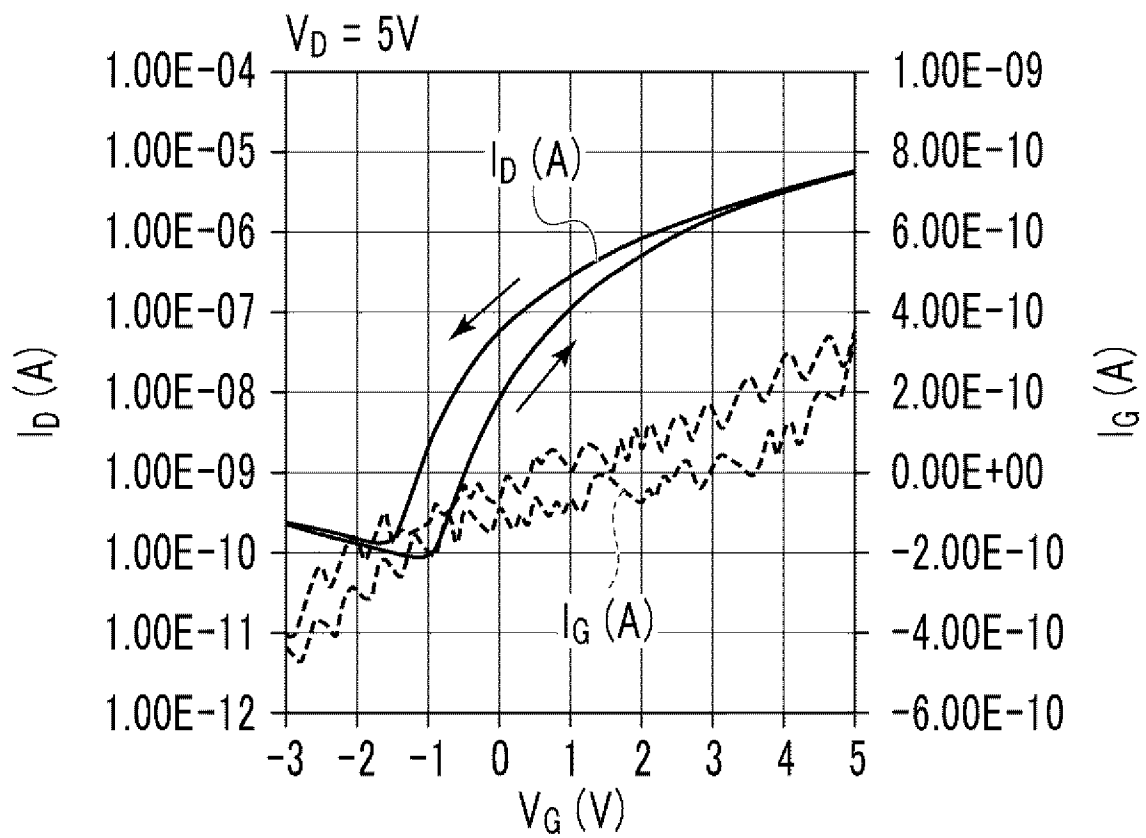
[図2]



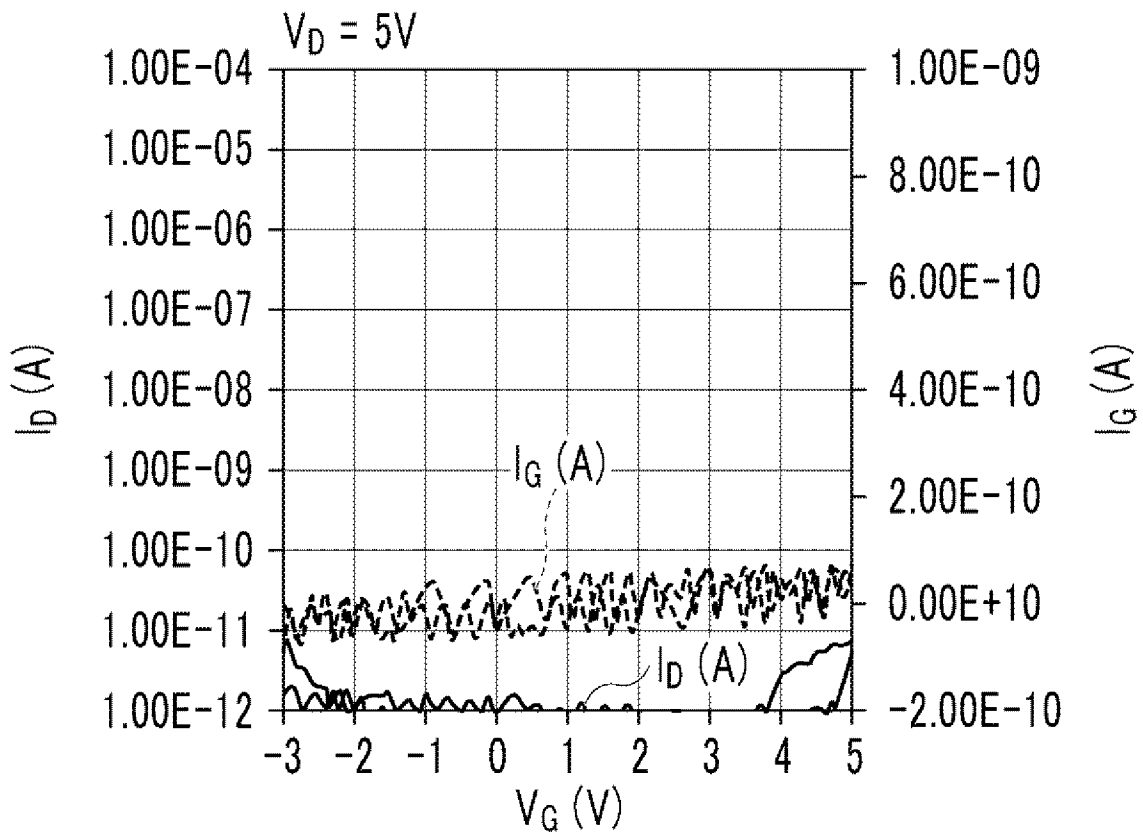
[図3]



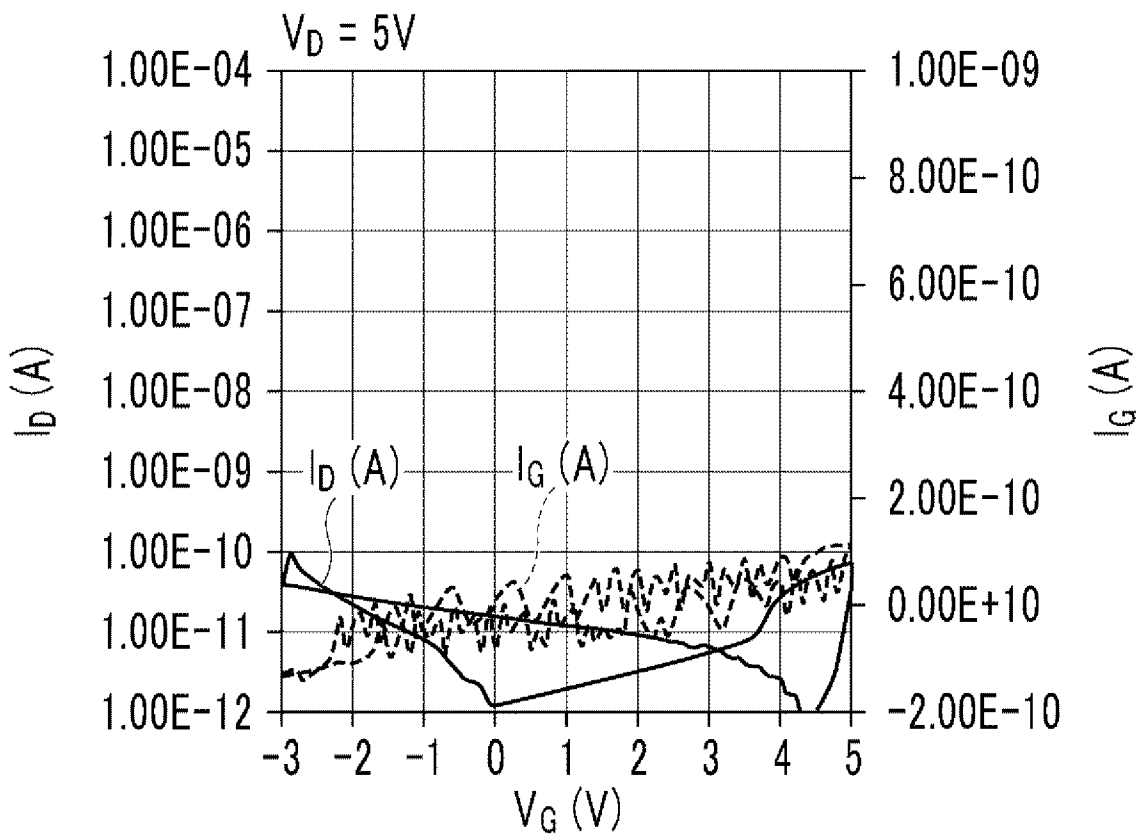
[図4A]



[図4B]



[図4C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/038086

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01L29/786(2006.01) i, H01L21/283(2006.01) i, H01L21/336(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)

Int.Cl. H01L29/786, H01L21/283, H01L21/336

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2017

Registered utility model specifications of Japan 1996-2017

Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

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	JP 2015-5672 A (IDEMITSU KOSAN CO.) 08 January 2015, paragraphs [0012]-[0050], fig. 1 (Family: none)	1
X	JP 2015-60962 A (JAPAN ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE & TECHNOLOGY HOKURIKU) 30 March 2015, paragraphs [0020]-[0104] (Family: none)	1



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

27 December 2017

Date of mailing of the international search report

16 January 2018

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/038086

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/167064 A1 (JAPAN ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE & TECHNOLOGY HOKURIKU, SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) 20 October 2016, paragraphs [0037]-[0171] & TW 201709316 A & CN 107431013 A	1
A	JP 2014-199919 A (JSR CORPORATION) 23 October 2014, paragraphs [0037]-[0179], fig. 1 & CN 104049464 A & KR 10-2014-0111964 A	1-12
A	JP 2013-131685 A (JAPAN SCIENCE AND TECH AGENCY, MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 04 July 2013, paragraphs [0022]-[0067], fig. 1-8 & US 2015/0001536 A1, paragraphs [0047]-[0091], fig. 1-8 & WO 2013/094688 A1 & TW 201327841 A1	1-12
A	LI, J. W. et al., "Hybrid cluster precursors of the LaZrO insulator for transistors: properties of high-temperature-processed films and structures of solutions, gels, and solids", Scientific Reports, vol. 6, no. 29682, 14 July 2016	1-12
A	JP 2008-91904 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 17 April 2008, paragraphs [0011]-[0069] & US 2008/0079075 A1, paragraphs [0026]-[0107] & KR 10-2008-0030454 A & CN 101154588 A	1-12
A	JP 2011-216845 A (RICOH KK) 27 October 2011, paragraphs [0045]-[0131] & US 2012/0248451 A1, paragraphs [0078]-[0350] & WO 2011/078398 A1 & KR 10-2012-0085923 A & CN 102782858 A & TW 201131772 A1	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/038086

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17 (2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
see extra sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/038086

Document 1 discloses a thin film transistor having a gate insulating film composed of HfO_2 , Al_2O_3 , or the like, and having an oxide semiconductor such as IGO. Thus, the invention in claim 1 lacks novelty in the light of document 1 and has no special technical feature. On the basis of the special technical features at the time of the issue of the invitation to pay additional fees, claims are classified into two inventions having the following special technical features.

(Invention 1) claim 1

A thin film transistor, wherein

"the gate insulating layer

is formed of oxides including zirconium (Zr) and a metal element selected from the group consisting of cerium (Ce), praseodymium (Pr), neodymium (Nd), samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), thulium (Tm), ytterbium (Yb), lutetium (Lu), and yttrium (Y), and, regarding the atomic ratio between zirconium (Zr) and the metal element selected from the above group, the number of atoms of zirconium (Zr) is 1.5 or more assuming that the number of atoms of the metal element selected from the above group is 1, or

is formed of oxides including at least one kind of metal element selected from the group consisting of hafnium (Hf), zirconium (Zr), and aluminium (Al), and

the oxide semiconductor layer is formed of an oxide selected from the group of an oxide including indium (In), an oxide including indium (In) and tin (Sn), an oxide including indium (In) and zinc (Zn), an oxide including indium (In), zirconium (Zr), and zinc (Zn), an oxide including indium (In) and gallium (Ga), and an oxide including indium (In), zinc (Zn), and gallium (Ga)".

Claim 1, which does not have any special technical feature, is identified as invention 1.

(Invention 2) claims 2-12

A gate insulating film-forming solution for a thin film transistor that is

"a solution (i) containing lanthanum (La), zirconium (Zr), and acetylacetonato, wherein, regarding the atomic ratio between lanthanum (La) and zirconium (Zr), the number of atoms of zirconium (Zr) is 0.8 or more assuming that the number of atoms of lanthanum (La) is 1;

solution (ii) containing zirconium (Zr), acetylacetonato, and a metal element selected from the group consisting of cerium (Ce), praseodymium (Pr), neodymium (Nd), samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), thulium (Tm), ytterbium (Yb), lutetium (Lu), and yttrium (Y), wherein, regarding the atomic ratio between zirconium (Zr) and the metal element selected from the above group, the number of atoms of zirconium (Zr) is 1.5 or more assuming that the number of atoms of the metal element selected from the above group is 1; or

solution (iii) containing acetylacetonato and at least one kind of metal elements selected from the group consisting of hafnium (Hf), zirconium (Zr), and aluminium (Al)".

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L29/786(2006.01)i, H01L21/283(2006.01)i, H01L21/336(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（IPC））

Int.Cl. H01L29/786, H01L21/283, H01L21/336

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	JP 2015-5672 A（出光興産株式会社） 2015.01.08, 段落[0012]-[0050], 図1 (ファミリーなし)	1
X	JP 2015-60962 A（国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学） 2015.03.30, 段落[0020]-[0104] (ファミリーなし)	1

☒ 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

27.12.2017

国際調査報告の発送日

16.01.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

竹口 泰裕

5 F

4054

電話番号 03-3581-1101 内線 3516

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
X	WO 2016/167064 A1 (国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学, 住友精化株式会社) 2016.10.20, 段落[0037]-[0171] & TW 201709316 A & CN 107431013 A	1
A	JP 2014-199919 A (J S R株式会社) 2014.10.23, 段落[0037]-[0179], 図1 & CN 104049464 A & KR 10-2014-0111964 A	1-12
A	JP 2013-131685 A (独立行政法人科学技術振興機構, 三菱マテリアル株式会社) 2013.07.04, 段落[0022]-[0067], 図1-8 & US 2015/0001536 A1, 段落[0047]-[0091], 図1-8 & WO 2013/094688 A1 & TW 201327841 A1	1-12
A	LI, Jinwang et al., “Hybrid Cluster Precursors of the LaZrO Insulator for Transistors: Properties of High-Temperature-Processed Films and Structures of Solutions, Gels, and Solids”, Scientific Reports, vol. 6, no. 29682, 2016.07.14	1-12
A	JP 2008-91904 A (三星電子株式会社) 2008.04.17, 段落[0011]-[0069] & US 2008/0079075 A1, 段落[0026]-[0107] & KR 10-2008-0030454 A & CN 101154588 A	1-12
A	JP 2011-216845 A (株式会社リコー) 2011.10.27, 段落[0045]-[0131] & US 2012/0248451 A1, 段落[0078]-[0350] & WO 2011/078398 A1 & KR 10-2012-0085923 A & CN 102782858 A & TW 201131772 A1	1-12

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

文献1には、 HfO_2 や Al_2O_3 等からなるゲート絶縁膜を有し、IGO等の酸化物半導体を有する薄膜トランジスタの発明が記載されており、請求項1に係る発明は、文献1により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。そこで、手数料の追加納付命令時点における特別な技術的特徴に基づく、各々下記の特別な技術的特徴を有する2つの発明に区分される。

(発明1) 請求項1

「ゲート絶縁層は、

セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユウロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)、およびイットリウム(Y)からなる群から選択される金属元素と、ジルコニウム(Zr)とを含み、前記群から選択される金属元素と、ジルコニウム(Zr)との原子数比が、前記群から選択される金属元素の原子数を1としたときに、ジルコニウム(Zr)の原子数が1.5以上である、酸化物から形成されているか、または、

ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)、およびアルミニウム(Al)からなる群から選択される少なくとも1種類の金属元素を含む酸化物から形成されており、

前記酸化物半導体層は、インジウム(In)を含む酸化物、インジウム(In)と錫(Sn)とを含む酸化物、インジウム(In)と亜鉛(Zn)とを含む酸化物、インジウム(In)とジルコニウム(Zr)と亜鉛(Zn)とを含む酸化物、インジウム(In)とガリウム(Ga)とを含む酸化物、およびインジウム(In)と亜鉛(Zn)とガリウム(Ga)とを含む酸化物の群から選択される酸化物から形成されている」薄膜トランジスタ。

特別な技術的特徴を有しない請求項1は、発明1に区分する。

(発明2) 請求項2-12

「ランタン(La)と、ジルコニウム(Zr)と、アセチルアセトナートとを含み、ランタン(La)と、ジルコニウム(Zr)との原子数比が、ランタン(La)の原子数を1としたときに、ジルコニウム(Zr)の原子数が0.8以上である溶液(i)であるか、

セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユウロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)、およびイットリウム(Y)からなる群から選択される金属元素と、ジルコニウム(Zr)と、アセチルアセトナートとを含み、前記群から選択される金属元素と、ジルコニウム(Zr)との原子数比が、前記群から選択される金属元素の原子数を1としたときに、ジルコニウム(Zr)の原子数が1.5以上である溶液(ii)であるか、または、

ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)、およびアルミニウム(Al)からなる群から選択される少なくとも1種類の金属元素と、アセチルアセトナートとを含む溶液(iii)」である薄膜トランジスタ用ゲート絶縁膜形成溶液。