

(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
2013 年 12 月 27 日(27.12.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/190992 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 29/786 (2006.01) *H01L 21/336* (2006.01)
G01T 7/00 (2006.01) *H01L 27/144* (2006.01)
G02F 1/1368 (2006.01) *H01L 27/146* (2006.01)
G09F 9/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/065489
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 4 日(04.06.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-139187 2012 年 6 月 20 日(20.06.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小野 雅司(ONO, Masashi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 高田 真宏(TAKATA, Masahiro); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 井手上 敏也(IDEUE, Toshiya); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島

5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 田中 淳(TANAKA, Atsushi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 鈴木 真之(SUZUKI, Masayuki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

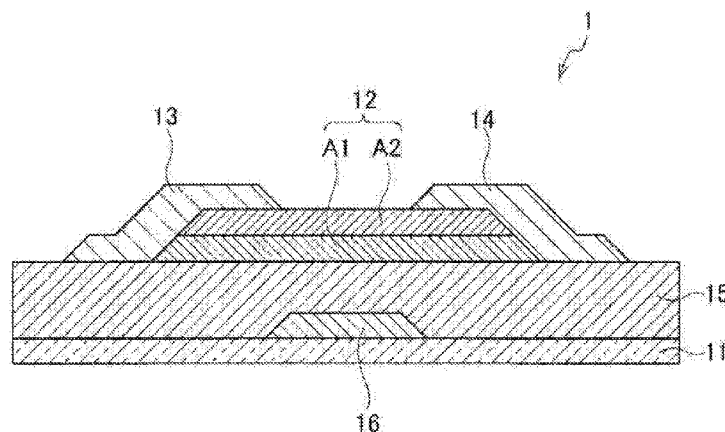
- (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 H K 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING THIN FILM TRANSISTOR

(54) 発明の名称: 薄膜トランジスタの製造方法

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a method for manufacturing a thin film transistor having high mobility by forming a transparent amorphous oxide semiconductor layer by a liquid phase method and carrying out an annealing treatment at relatively low temperature; and a thin film transistor which is manufactured by this method. A method for manufacturing a thin film transistor according to the present invention comprises: a step for forming a gate electrode; a step for forming a gate insulating film that is in contact with the gate electrode; and a step for forming an oxide semiconductor layer by a liquid phase method, said oxide semiconductor layer being arranged to face the gate electrode with the gate insulating film therebetween and having a first region that is represented by $\text{In}_{(a)}\text{Ga}_{(b)}\text{Zn}_{(c)}\text{O}_{(d)}$ (wherein $a \geq 0$, $b \geq 0$, $c \geq 0$, $a + b + c = 1$ and $d > 0$) and satisfies $b \leq 1/3$ and $b \geq -10a/7 + 1$ and a second region that is represented by $\text{In}_{(e)}\text{Ga}_{(f)}\text{Zn}_{(g)}\text{O}_{(h)}$ (wherein $e \geq 0$, $f \geq 0$, $g \geq 0$, $e + f > 0$ and $h > 0$) and positioned further from the gate electrode than the first region.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2013/190992 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (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))

本発明は、液相法により透明アモルファス酸化物半導体層を形成し、比較的低温でのアニール処理にて高い移動度を示す薄膜トランジスタの製造方法、並びにそれにより製造された薄膜トランジスタを提供することを目的とする。本発明の薄膜トランジスタの製造方法は、ゲート電極を形成する工程と、前記ゲート電極に接するゲート絶縁膜を形成する工程と、 $\text{In}_{(a)}\text{Ga}_{(b)}\text{Zn}_{(c)}\text{O}_{(d)}$ ($a \geq 0$, $b \geq 0$, $c \geq 0$, $a + b + c = 1$, $d > 0$) で表され、 $b \leq 1/3$ 、かつ、 $b \geq -10a/7 + 1$ を満たす第 1 の領域、及び、 $\text{In}_{(e)}\text{Ga}_{(f)}\text{Zn}_{(g)}\text{O}_{(h)}$ ($e \geq 0$, $f \geq 0$, $g \geq 0$, $e + f > 0$, $h > 0$) で表され、前記ゲート電極に対して前記第 1 の領域よりも遠くに位置する第 2 の領域を有し、前記ゲート絶縁膜を介して前記ゲート電極に対向配置されている酸化物半導体層を液相法によって形成する工程と、を含む。

明 細 書

発明の名称： 薄膜トランジスタの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、薄膜トランジスタの製造方法、薄膜トランジスタ、表示装置、イメージセンサー及びX線センサーに関する。

背景技術

[0002] In-Ga-Zn-O 系（以下、 InGaZnO と称す）に代表される透明アモルファス酸化物半導体材料（TAOS）は、 a-Si に比べて高い移動度を示すことから大型、高精細ディスプレイ駆動用薄膜トランジスタ（TFT）の活性層（チャネル層）を構成する材料として非常に注目を集めている。特にスパッタリング法等の真空成膜による InGaZnO-TFT （TAOS-TFT）は、量産化に向けた技術検討も進んでおり、実用化に近いレベルに達している（例えば、特開2010-21555号公報参照）。

[0003] 一方、大面積に低コストでTAOS-TFTを作製する手法として、液相法による研究開発も盛んに行われている（例えば、特開2010-21333号公報、特開2010-18479号公報参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 液相法においては高い移動度を得るために高温でのアニール処理が必要であり、また、液相法により高い移動度を実現することは困難である。

[0005] 本発明は、液相法により透明アモルファス酸化物半導体層を形成し、比較的低温でのアニール処理にて高い移動度（ $\geq 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ）を示す薄膜トランジスタの製造方法、並びにそれにより製造された薄膜トランジスタ、それを備えた表示装置、イメージセンサー及びX線センサーを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記目的を達成するため、以下の発明が提供される。

<1> ゲート電極を形成する工程と、

前記ゲート電極に接するゲート絶縁膜を形成する工程と、

$\text{In}_{(a)}\text{Ga}_{(b)}\text{Zn}_{(c)}\text{O}_{(d)}$ ($a \geq 0$, $b \geq 0$, $c \geq 0$, $a + b + c = 1$, $d > 0$) で表され、 $b \leq 1/3$ 、かつ、 $b \geq -10a/7 + 1$ を満たす第1の領域、及び、 $\text{In}_{(e)}\text{Ga}_{(f)}\text{Zn}_{(g)}\text{O}_{(h)}$ ($e \geq 0$, $f \geq 0$, $g \geq 0$, $e + f > 0$, $h > 0$) で表され、前記ゲート電極に対して前記第1の領域よりも遠くに位置する第2の領域を有し、前記ゲート絶縁膜を介して前記ゲート電極に対向配置されている酸化物半導体層を液相法によって形成する工程と、

互いに離間して配置されており、前記酸化物半導体層を介して導通可能なソース電極及びドレイン電極を形成する工程と、

を含む薄膜トランジスタの製造方法。

<2> 前記酸化物半導体層を形成する工程において、金属アルコキシド、 β ジケトン錯体、及び硝酸塩から選ばれる少なくとも一種と溶媒とを含む原料溶液を用いて前記酸化物半導体層を形成する<1>に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

<3> 前記酸化物半導体層を形成する工程において、金属アルコキシド及び β ジケトン錯体から選ばれる少なくとも一種と溶媒とを含む原料溶液を用いて前記酸化物半導体層を形成する<1>に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

<4> 前記酸化物半導体層を形成する工程において、金属アルコキシドと溶媒とを含む原料溶液を用いて前記酸化物半導体層を形成する<1>に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

<5> 前記原料溶液が、前記溶媒としてアミノエタノール類を含む<4>に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

<6> 前記酸化物半導体層を形成する工程において、 β ジケトン錯体と溶

媒とを含む原料溶液を用いて前記酸化物半導体層を形成する<1>に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

<7> 前記原料溶液が、前記溶媒として β ジケトンを含む<6>に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

<8> 前記第1の領域が、さらに $b \leq a/2 - 1/10$ 、かつ、 $b \geq -3a/2 + 11/10$ を満たす組成範囲内にある<1>~<7>のいずれかに記載の薄膜トランジスタの製造方法。

<9> 前記第1の領域が、さらに $b \geq 1/20$ 、かつ、 $c \geq 1/20$ を満たす組成範囲内にある<8>に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

<10> 前記第2の領域が、 $f/(e+f) > 0.250$ を満たす組成を有する<1>~<9>のいずれかに記載の薄膜トランジスタの製造方法。

<11> 前記酸化物半導体の前記第2の領域は、 $f/(e+f) < 0.875$ を満たす組成を有する<1>~<10>のいずれかに記載の薄膜トランジスタの製造方法。

<12> 前記第2の領域の膜厚は、10nm超、70nm未満である<1>~<11>のいずれかに記載の薄膜トランジスタの製造方法。

<13> 前記酸化物半導体層は非晶質である<1>~<12>のいずれかに記載の薄膜トランジスタの製造方法。

<14> 前記酸化物半導体層を形成する工程において、金属アルコキシド及び β ジケトン錯体から選ばれる少なくとも一種の金属有機化合物を含む酸化物前駆体膜を形成し、前記酸化物前駆体膜を前記金属有機化合物の熱分解温度以上の温度で熱処理する工程を含む<1>~<13>のいずれかに記載の薄膜トランジスタの製造方法。

<15> 前記熱処理工程は400℃以上である<14>に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

[0007] <16> <1>~<15>のいずれかに記載の製造方法を用いて製造された薄膜トランジスタ。

<17> <16>に記載の薄膜トランジスタを備えた表示装置。

<18> <16>に記載の薄膜トランジスタを備えたイメージセンサー。

<19> <16>に記載の薄膜トランジスタを備えたX線センサー。

<20> <19>に記載のX線センサーを備えたX線デジタル撮影装置。

<21> 動画撮影が可能である<20>に記載のX線デジタル撮影装置。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、液相法により透明アモルファス酸化物半導体層を形成し、比較的低温でのアニール処理にて高い移動度 ($\geq 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を示す薄膜トランジスタの製造方法、並びにそれにより製造された薄膜トランジスタ、それを備えた表示装置、イメージセンサー及びX線センサーが提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1] 本発明により製造される薄膜トランジスタの一例（ボトムゲートトップコンタクト型）の構成を示す概略図である。

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

[図3] 実施形態の液晶表示装置の一部分を示す概略断面図である。

[図4] 図3の液晶表示装置の電気配線の概略構成図である。

[図5] 実施形態の有機EL表示装置の一部分を示す概略断面図である。

[図6] 図5の有機EL表示装置の電気配線の概略構成図である。

[図7] 実施形態のX線センサーアレイの一部分を示す概略断面図である。

[図8] 図7のX線センサーアレイの電気配線の概略構成図である。

[図9] 本発明の薄膜トランジスタの酸化物半導体層における第1の領域の組成範囲及び実施例、比較例の酸化物半導体層における第1の領域の組成及び移動度を3元相図記法で示す図である。

[発明を実施するための形態]

[0010] 以下、添付の図面を参照しながら、本発明の薄膜トランジスタの製造方法、並びに本発明により製造される薄膜トランジスタを備えた表示装置、センサー及びX線センサー（デジタル撮影装置）について具体的に説明する。な

お、図中、同一又は対応する機能を有する部材（構成要素）には同じ符号を付して適宜説明を省略する。

[0011] 本発明者らは、液相法により酸化物半導体層を形成して、 $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の移動度を有する薄膜トランジスタを製造する方法について鋭意研究を重ねたところ、酸化物半導体層を積層構造とし、ゲート電極側の領域を特定の組成範囲内に制御することで、比較的低温で $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の移動度を有する薄膜トランジスタを製造することができることを見出した。

すなわち、本発明の薄膜トランジスタの製造方法は、ゲート電極を形成する工程と、ゲート電極に接するゲート絶縁膜を形成する工程と、 $\text{In}_{(a)}\text{Ga}_{(b)}\text{Zn}_{(c)}\text{O}_{(d)}$ ($a \geq 0$, $b \geq 0$, $c \geq 0$, $a + b + c = 1$, $d > 0$) で表され、 $b \leq 1/3$ 、かつ、 $b \geq -10a/7 + 1$ を満たす第1の領域、及び、 $\text{In}_{(e)}\text{Ga}_{(f)}\text{Zn}_{(g)}\text{O}_{(h)}$ ($e \geq 0$, $f \geq 0$, $g \geq 0$, $e + f > 0$, $h > 0$) で表され、ゲート電極に対して第1の領域よりも遠くに位置する第2の領域を有し、ゲート絶縁膜を介してゲート電極に対向配置されている酸化物半導体層を液相法によって形成する工程と、互いに離間して配置されており、酸化物半導体層を介して導通可能なソース電極及びドレイン電極を形成する工程と、を含んで構成されている。

[0012] <薄膜トランジスタ>

まず、本発明の薄膜トランジスタの製造方法により製造される薄膜トランジスタ（適宜「TF T」と記す）の構成について図を参照して説明する。なお、代表例として図1、図2に示すTF Tについて具体的に説明するが、本発明は他の形態（構造）のTF Tの製造にも適用することができる。

[0013] 本発明により製造するTF Tの素子構造は、ゲート電極の位置に基づいた、いわゆるボトムゲート型（逆スタガ構造とも呼ばれる）及びトップゲート型（スタガ構造とも呼ばれる）のいずれの態様であってもよい。トップゲート型とは、TF Tが形成されている基板を最下層としたときに、ゲート絶縁膜の上側にゲート電極が配置され、ゲート絶縁膜の下側に活性層が形成された形態であり、ボトムゲート型とは、ゲート絶縁膜の下側にゲート電極が配

置され、ゲート絶縁膜の上側に活性層が形成された形態である。

また、酸化物半導体層とソース電極及びドレイン電極（適宜、「ソース・ドレイン電極」という。）との接触部分に基づき、いわゆるトップコンタクト型、ボトムコンタクト型のいずれの態様であってもよい。ボトムコンタクト型とは、ソース・ドレイン電極が活性層よりも先に形成されて活性層の下面がソース・ドレイン電極に接触する形態であり、トップコンタクト型とは、活性層がソース・ドレイン電極よりも先に形成されて活性層の上面がソース・ドレイン電極に接触する形態である。

なお、本発明に係るTFETは、上記以外にも、様々な構成をとることが可能であり、適宜、活性層上に保護層や基板上に絶縁層等を備える構成であってもよい。

[0014] 図1は本発明の第1の実施形態の薄膜トランジスタ1、図2は本発明の第2の実施形態の薄膜トランジスタ2の構成をそれぞれ模式的に示す断面図である。図1、図2の各薄膜トランジスタ1、2において、共通の要素には同一の符号を付している。

図1に示す第1の実施形態の薄膜トランジスタ1は、ボトムゲートトップコンタクト型のトランジスタであり、図2に示す第2の実施形態の薄膜トランジスタ2は、トップゲートボトムコンタクト型のトランジスタである。図1、図2に示す実施形態は、酸化物半導体層12に対するゲート電極16、ソース電極13及びドレイン電極14の配置が異なるが、同一符号を付与されている各要素の機能は同一であり、同様の材料を適用することができる。

[0015] 本発明の実施形態に係る薄膜トランジスタ1、2は、ゲート電極16と、ゲート絶縁膜15と、酸化物半導体層12（活性層）と、ソース電極13と、ドレイン電極14とを有し、酸化物半導体層12は、膜厚方向にゲート電極16に近い側から第1の領域A1と第2の領域A2を備えている。酸化物半導体層12を構成する第1の領域A1と第2の領域A2は、それぞれ液相法により形成されている。

以下、本発明のTFT 1, 2が形成される基板も含め、各構成要素について詳述する。

[0016] (基板)

本発明の薄膜トランジスタ1が形成される基板11の形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。基板11の構造は単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。

基板11の材質として、例えばガラス、YSZ（イットリウム安定化ジルコニウム）等の無機基板、樹脂基板や、その複合材料等を用いることができる。

具体的には、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ア릴ジグリコールカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンズアゾール、ポリフェニレンサルファイド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリクロトリフルオロエチレン等のフッ素樹脂、液晶ポリマー、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アイオノマー樹脂、シアネート樹脂、架橋フマル酸ジエステル、環状ポリオレフィン、芳香族エーテル、マレイミドオレフィン、セルロース、エピスルフィド化合物等の合成樹脂基板、酸化珪素粒子との複合プラスチック材料、金属ナノ粒子、無機酸化物ナノ粒子、無機窒化物ナノ粒子等との複合プラスチック材料、カーボン繊維、カーボンナノチューブとの複合プラスチック材料、ガラスフレーク、ガラスファイバー、ガラスビーズとの複合プラスチック材料、粘土鉱物や雲母派生結晶構造を有する粒子との複合プラスチック材料、薄いガラスと上記単独有機材料との間に少なくとも1回の接合界面を有する積層プラスチック材料、無機層と有機層を交互に積層することで、少なくとも1回以上の接合界面を有するバリア性能を有する複合材料、ステンレス基板或いはステンレスと異種金属を積層した金属多層基板、アルミニウム基板或いは表面に酸化処理（例えば陽極酸化処理）を

施すことで表面の絶縁性を向上させた酸化皮膜付きのアルミニウム基板等を用いることができる。

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

[0017] (酸化物半導体層)

酸化物半導体層 1 2 (活性層) は、ゲート電極 1 6 に近い順から第 1 の領域 A 1 (適宜、「A 1 層」と記す。) と第 2 の領域 A 2 (適宜、「A 2 層」と記す。) とを含み、ゲート絶縁膜 1 5 を介してゲート電極 1 6 に対向配置されている。第 1 の領域 A 1 及び第 2 の領域 A 2 はいずれも液相法によって成膜されている。

第 1 の領域 A 1 は、 $\text{In}_{(a)}\text{Ga}_{(b)}\text{Zn}_{(c)}\text{O}_{(d)}$ ($a \geq 0$, $b \geq 0$, $c \geq 0$, $a + b + c = 1$, $d > 0$) で表され、 $b \leq 1/3$ 、かつ、 $b \geq -10a/7 + 1$ を満たす組成範囲にある。なお、 d の上限は、 $d \leq 3/2$ である。一方、ゲート電極 1 6 に対して第 1 の領域 A 1 よりも遠い側、すなわち、第 1 の領域 A 1 のゲート絶縁膜 1 5 に接する面とは反対側に位置する第 2 の領域 A 2 は、 $\text{In}_{(e)}\text{Ga}_{(f)}\text{Zn}_{(g)}\text{O}_{(h)}$ ($e \geq 0$, $f \geq 0$, $g \geq 0$, $e + f > 0$, $h > 0$) で表され、第 1 の領域 A 1 とは異なる組成を有する。なお、 $e + f + g = 1$ の条件を満たし、 h の上限は、 $h \leq 3/2$ である。

[0018] ー第 1 の領域ー

第 1 の領域 A 1 は $\text{In}_{(a)}\text{Ga}_{(b)}\text{Zn}_{(c)}\text{O}_{(d)}$ ($a \geq 0$, $b \geq 0$, $c \geq 0$, $a + b + c = 1$, $d > 0$) で表され、 $b \leq 1/3$ 、かつ、 $b \geq -10a/7 + 1$ を満たす組成範囲にある。第 1 の領域 A 1 は、繰り返し駆動に対する安定性から、 $b > 0$ であることが望ましい。また、第 1 の領域 A 1 は、より高い移動度を達成する観点から、 $b \leq a/2 - 1/10$ 、かつ、 $b \geq -3a/2 + 11/10$ を満たす組成範囲にあることがより望ましく、さらに、 $b \geq 1/20$ 、かつ、 $c \geq 1/20$ も満たす組成範囲にあることがより

望ましい。第1の領域A1がこの範囲内にあれば、より高い電界効果移動度 ($1.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上) を達成することができる。

[0019] 第1の領域A1の厚みは30nm未満であることが望ましい。第1の領域A1は高移動度化を実現しやすい極めてInリッチなInGaZnO膜を用いることが好ましいが、このような高移動度膜はキャリア濃度が高いために閾値が大きくマイナス側にシフトする可能性がある。第1の領域A1の厚みが30nm以上であると活性層におけるトータルのキャリア濃度が過剰な状態となっており、ピンチオフが比較的難しくなる。

一方、第1の領域A1の厚みは、酸化物半導体層12の均一性及び高い移動度を得る観点から5nm以上である事が好ましい。

[0020] ー第2の領域ー

酸化物半導体層12の第2の領域A2は、ゲート電極16に対して第1の領域A1よりも遠い側、すなわち、第1の領域A1のゲート絶縁膜15に接する面とは反対側に位置する。第2の領域A2は $\text{In}_{(e)}\text{Ga}_{(f)}\text{Zn}_{(g)}\text{O}_{(h)}$ ($e \geq 0, f \geq 0, g \geq 0, e + f > 0, h > 0$) で表され、少なくともIn及びGaのいずれか一方を含む酸化物半導体膜である。

[0021] 第2の領域A2の組成は $f / (e + f) > 0.25$ を満たすことが望ましい。第2の領域A2の組成が $f / (e + f) > 0.25$ を満たす範囲にあれば、第1の領域A1への過剰なキャリアの流れ込みや第2の領域内にチャネル形成が起こることを抑制し、閾値電圧 V_{th} がマイナス側にシフトすることを効果的に抑制することができる。

一方、第2の領域A2の組成は $f / (e + f) < 0.875$ を満たすことが望ましい。第2の領域A2の組成が $f / (e + f) < 0.875$ であると、Ga含有率の増大による第2の領域の抵抗の増大が抑制され、高い移動度を達成することができる。

[0022] 第2の領域A2の厚みは30nm以上であることが望ましい。第2の領域A2の厚みが30nm以上であると、オフ電流の低減をより確実に期待できる。一方で、第2の領域A2の厚みが10nm以下であると、オフ電流の増

大や、S値の劣化を引き起こす恐れがある。また、第2の領域A2の厚みは70nm未満であることが望ましい。第2の領域の厚みが70nm以上であると、オフ電流の低減は期待できるものの、ソース・ドレイン電極層と第1の領域A1間の抵抗が増大することになり、結果的に移動度の低下を招く恐れがある。従って、第2の領域A2の厚みは、10nmより大きく、70nmより小さいことが望ましい。

なお、各領域A1、A2の厚みは、例えば、スピコーティングの回転数などによって制御することができる。

[0023] 一酸化物半導体層全体

酸化物半導体層12全体の膜厚（総膜厚）は、膜の均一性、パターニング性の観点から、10～200nm程度であることが好ましく、35nm以上、80nm未満であることがより好ましい。

[0024] 酸化物半導体層12（第1の領域A1、第2の領域A2）は非晶質であることが望ましい。第1、第2の領域A1、A2が非晶質膜であれば、結晶粒界が存在せず、均一性の高い膜が得られる。

なお、第1、第2の領域A1、A2から成る積層膜が非晶質であるかどうかは、X線回折測定により確認することができる。すなわち、X線回折測定により、結晶構造を示す明確なピークが検出されなかった場合は、その積層膜は非晶質であると判断することができる。

[0025] （ソース・ドレイン電極）

ソース電極13及びドレイン電極14は、いずれも高い導電性を有するものであれば材料、構造に関して特に制限はない。例えばAl、Mo、Cr、Ta、Ti、Au、Ag等の金属、Al-Nd、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、酸化亜鉛インジウム（InZnO）等の金属酸化物導電膜等を、単層又は2層以上の積層構造としてソース・ドレイン電極13、14を形成することができる。

[0026] ソース電極13及びドレイン電極14を、上記金属又は金属酸化物により構成する場合、成膜性、エッチングやリフトオフ法によるパターンニング性

及び導電性等を考慮すると、その厚みは、10 nm以上、1000 nm以下とすることが好ましく、50 nm以上、100 nm以下とすることがより好ましい。

[0027] (ゲート絶縁膜)

ゲート絶縁膜15は、ゲート電極16と、酸化物半導体12、ソース・ドレイン電極13、14とを絶縁した状態に離間する層であり、高い絶縁性を有するものが好ましく、例えば SiO_2 、 SiN_x 、 SiON 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 Ta_2O_5 、 HfO_2 等の絶縁膜、又はこれらの化合物を二種以上含む絶縁膜等から構成することができる。

[0028] なお、ゲート絶縁膜15はリーク電流の低下及び電圧耐性の向上のために十分な厚みを有する必要がある一方、厚みが大きすぎると駆動電圧の上昇を招いてしまう。ゲート絶縁膜15の厚みは、材質にもよるが、10 nm～10 μm が好ましく、50 nm～1000 nmがより好ましく、100 nm～400 nmが特に好ましい。

[0029] (ゲート電極)

ゲート電極16としては、高い導電性を有するものであれば特に制限ない。例えばAl、Mo、Cr、Ta、Ti、Au、Ag等の金属、Al-Nd、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫(ITO)、酸化亜鉛インジウム(InZnO)等の金属酸化物導電膜等を、単層又は2層以上の積層構造としてゲート電極を形成することができる。

[0030] ゲート電極16を、上記金属又は金属酸化物により構成する場合、成膜性、エッチングやリフトオフ法によるパターンニング性及び導電性等を考慮すると、その厚みは、10 nm以上、1000 nm以下とすることが好ましく、50 nm以上、200 nm以下とすることがより好ましい。

[0031] <薄膜トランジスタの製造方法>

次に、本発明により、図1に示すボトムゲートトップコンタクト型の薄膜トランジスタ1を製造する方法について説明する。なお、各部の構成材料、厚みなどは前記した通りであり、重複記載を避けるため以下の説明では省

略する。

[0032] (ゲート電極の形成)

まず、基板 11 を用意し、必要に応じて基板 11 上に薄膜トランジスタ 1 以外の層を形成した後、ゲート電極 16 を形成する。

ゲート電極 16 は、例えば印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式等の中から使用する材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って成膜すればよい。例えば、電極膜を成膜後、エッチング又はリフトオフ法により所定の形状にパターンニングし、ゲート電極 16 を形成する。この際、ゲート電極 16 及びゲート配線を同時にパターンニングすることが好ましい。

[0033] (ゲート絶縁膜の形成)

ゲート電極 16 を形成した後、ゲート絶縁膜 15 を形成する。

ゲート絶縁膜 15 は、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式等の中から使用する材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って成膜すればよい。例えば、ゲート絶縁膜 15 はフォトリソグラフィ及びエッチングによって所定の形状にパターンニングしてもよい。

[0034] (酸化物半導体層の形成)

次いで、ゲート絶縁膜 15 上のゲート電極 16 と対向する位置に、酸化物半導体層 12 として、第 1 の領域 A1、第 2 の領域 A2 の順に成膜する。

なお、第 1 の領域 A1、第 2 の領域 A2 をそれぞれ形成する順序はゲート電極 16 との位置関係によって決めればよい。例えば、図 1 に示すようなボトムゲート型の薄膜トランジスタ 1 の製造時には、酸化物半導体層 12 は、第 1 の領域 A1、第 2 の領域 A2 の順に成膜し、図 2 に示すようなトップゲート型の薄膜トランジスタ 2 の製造時には、第 2 の領域 A2、第 1 の領域 A1 の順に成膜すればよい。

[0035] まず、例えば、酸化物半導体層 1 2 の各領域 A 1, A 2 を形成するための金属元素及び有機成分を含む金属有機化合物と溶媒とを含む原料溶液を準備する。そして、例えば、スピコート、バーコート、ディップコート、スプレーコート、インクジェット、ディスペンサー、スクリーン印刷、凸版印刷又は凹版印刷等の液相法を用いて、ゲート絶縁膜 1 5 が形成された基板 1 1 上に、有機成分と、少なくとも I n を含有する第 1 の酸化物前駆体膜を形成し、第 1 の酸化物前駆体膜上に同様に液相法を用いて第 2 の酸化物前駆体膜を形成する。

[0036] 液相法により第 1 の酸化物前駆体膜及び第 2 の酸化物前駆体膜を形成する際に用いる原料溶液は、それぞれ第 1 の領域 A 1、第 2 の領域 A 2 として形成されたときに目標となる組成を有すれば特に限定はないが、金属アルコキシド、 β ジケトン錯体、及び硝酸塩から選ばれる少なくとも一種と溶媒とを含む原料溶液を用いることができる。

[0037] 例えば、500℃以下の温度領域で熱分解し、酸化物を形成可能な金属有機化合物を含むものを好ましく用いることができる。より好ましくは、目標とする酸化物半導体を構成する金属元素を含む金属アルコキシド又は有機酸塩を含有する溶液である。金属アルコキシド又は有機酸塩を含む溶液であれば、硝酸塩や塩化物を用いた場合に生じ得る硝酸や塩素といった不純物成分を除去するプロセスが不要であり、且つ有害なガスの発生を抑えることができる。

[0038] ー有機酸塩ー

有機酸塩としては、 β -ジケトン錯体基、 β -ケトカルボン酸エステル錯体基、 β -ケトカルボン酸錯体基及びケトオキシ基（ケトオキシ錯体基）が挙げられる。

β -ジケトン錯体基としては、例えば 2, 4-ペンタンジオン（アセチルアセトンあるいはアセトアセトンともいう）、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサメチル-2, 4-ペンタンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 4-ペンタンジオ

ン等を挙げることができる。

酸化物前駆体膜を形成する原料としてβ-ジケトン錯体を用いる場合は、溶媒としてβ-ジケトンを用いることが好ましい。

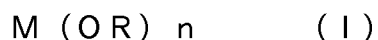
[0039] β-ケトカルボン酸エステル錯体基としては、例えばアセト酢酸メチルエステル、アセト酢酸エチルエステル、アセト酢酸プロピルエステル、トリメチルアセト酢酸エチル、トリフルオロアセト酢酸メチル等を挙げることができる。

β-ケトカルボン酸としては、例えば、アセト酢酸、トリメチルアセト酢酸等を挙げることができる。

またケトオキシ基としては、例えばアセトオキシ基（またはアセトキシ基）、プロピオニルオキシ基、ブチロキシ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等を挙げることができる。これらの基の炭素原子数は18以下が好ましい。また、直鎖または分岐のもの、また、水素原子をフッ素原子にしたものでもよい。

[0040] ー金属アルコキシドー

金属アルコキシド溶液としては、少なくとも下記一般式（I）で表される金属アルコキシド化合物を含有する溶液を用いることができる。



（式（I）中、MはIn、Ga又はZnであり、Rは有機基であり、nは1以上の整数である。）

[0041] また、本発明で用いる金属アルコキシドは単独で存在してもよく、その一部が連結して複合アルコキシドを形成していてもよい。

また、金属アルコキシド溶液は1～100 mPa・sの粘度を有するものであることが好ましい。また、上記一般式（I）中のRで表される有機基は全ての金属元素において同一でも異なってもよく、好ましくは炭素数が1～20、より好ましくは1～6のアルキル基である。

[0042] 一般式（I）に相当する具体的な金属アルコキシドの例としては、亜鉛エトキシド、亜鉛エトキシエトキシド、亜鉛ジメチルアミノエトキシド、亜鉛

メトキシエトキシド、インジウムイソプロポキシド、インジウム-*n*-ブトキシド、インジウムメトキシエトキシド、インジウムジエチルアミノエトキシド、ガリウムエトキシド、ガリウムイソプロポキシド等を挙げることができる。

[0043] 金属アルコキシド溶液は、全ての金属アルコキシド化合物の合計重量濃度として、好ましくは0.5～20質量%、より好ましくは1～10質量%で含有する。溶液中の金属アルコキシド化合物の含有量が0.5質量%未満では、均一な薄膜を形成することが困難となる場合があり、20質量%を超えると十分に薄い膜を構成することが困難となる場合がある。

[0044] 金属アルコキシド溶液は、上記金属アルコキシド化合物を溶解するための適当な溶媒を含む。この溶媒としては、水、アルコール類、アミノアルコール類、グリコール類などを挙げることができ、溶解性、濡れ性、沸点がある程度高い事、液中での加水分解を防ぐ、という観点から、アミノアルコール類が好ましく、分散液の安定性、乾燥性の観点から高沸点溶媒を少なくとも1種含むものであることが更に好ましい。

[0045] 上記高沸点溶媒の沸点は、例えば120～250℃であり、乾燥時の負荷軽減の観点から好ましくは130～200℃である。沸点が120℃未満では乾燥速度が速く十分な平滑性を得にくくなり、250℃を超えると薄膜を形成する際に残存しやすくなる。

上記高沸点溶媒として、具体的には、2-エトキシエタノール、2-(メトキシエトキシ)エタノール、2-(エトキシエトキシ)エタノール、2-イソプロポキシエタノール、1-エトキシ-2-プロパノール、2-ジエチルアミノエタノール、2-ジプロピルアミノエタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ベンジルアルコールなどを挙げることができる。

[0046] また、金属アルコキシド溶液は、帯電防止剤、可塑剤、高分子バインダー、増粘剤等の各種添加剤を目的に応じて添加し、物性調整した後に塗布用の溶液として用いてもよい。

[0047] また、液相法により形成した酸化物前駆体膜に、膜密度を向上させる処理を施すことが好ましい。具体的には光処理工程又はプラズマ処理工程が挙げられ、処理コストの観点等から光処理工程が好ましい。光処理工程では前記酸化物前駆体膜に紫外線を照射することが好ましい。紫外線であれば膜中の有機成分の結合状態を変化させ易く、膜密度の向上が期待できる。光源としては低圧水銀灯、重水素ランプ、キセノンエキシマランプ、メタルハライドランプ、エキシマレーザー等を用いることができる。

膜密度を向上させる処理は第1の酸化物前駆体膜と、第2の酸化物前駆体膜の各々の形成毎に行ってもよく、全ての酸化物前駆体膜の形成が終わった後に行ってもよい。

[0048] 酸化物前駆体膜中の残存有機分を除去するため、熱処理を施す。熱処理方法に特に限定はなく、電気炉やマッフル炉で加熱する方法や、ランプ加熱、ホットプレートによる加熱などが挙げられる。

熱処理温度は用いる金属有機化合物の熱分解温度以上であればよく、例えば金属アルコキシド又は β ジケトン錯体を用いる場合は400℃以上の熱処理を施すことが好ましい。

ただし、熱処理温度は600℃以下であることが好ましい。600℃超では第1の酸化物膜と第2の酸化物膜間で金属元素の拡散が顕著に起こり、積層構造を維持することが困難となるためである。

なお、熱分解温度は錯体構造によって変化するが、例えば熱重量測定(TG)を行う事によって評価する事が可能である。

[0049] 熱処理後、酸化物半導体層12をパターンニングする。パターンニングはフォトリソグラフィーおよびエッチングにより行うことができる。具体的には、残存させる部分にフォトリソグラフィーによりレジストパターンを形成し、塩酸、硝酸、希硫酸、または燐酸、硝酸および酢酸の混合液等の酸溶液によりエッチングすることにより酸化物半導体層12のパターンを形成する。

なお、前記熱処理工程の前に酸化物半導体層12のパターンニングを行い、

パターンニング後に前記熱処理工程を行ってもよい。

[0050] 上記工程を経て、液相法により、それぞれ酸化物半導体から形成される第1の領域A1及び第2の領域A2を有する酸化物半導体層12を形成することができる。

なお、本発明により酸化物半導体層12を形成するための原料は金属アルコキシドや有機酸塩に限定されず、例えば、硝酸塩を用いることもできる。原料として硝酸塩を用いた場合には、金属アルコキシドや有機酸塩を用いた場合と比較して、膜形成したときに不純物となるカーボン成分が混入しないという利点を有する。

また、硝酸塩は、金属アルコキシドや有機酸塩と比べて一般的に熱分解温度が低い（250℃程度）ため、より低温で高いTF特性を実現できる。

[0051] （ソース・ドレイン電極の形成）

次に、酸化物半導体層12の上にソース・ドレイン電極13，14を形成するための金属膜を形成する。

ソース電極13及びドレイン電極14はいずれも、例えば印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式等の中から使用する材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って成膜すればよい。

例えば金属膜をエッチング又はリフトオフ法により所定の形状にパターンニングし、ソース電極13及びドレイン電極14を形成する。この際、ソース・ドレイン電極13，14と、これらの電極13，14に接続する配線（不図示）を同時にパターンニングすることが好ましい。

[0052] 以上の手順により、図1に示すような構成を有する薄膜トランジスタ1を作製することができる。

本発明により製造される薄膜トランジスタは、液相法により比較的低温で製造することができ、かつ、高い移動度（ $\geq 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ）を示すため、種々のデバイスに適用することができる。本発明により製造される薄膜トラン

ジスタを用いた表示装置及びセンサーは、いずれも低い消費電力により良好な特性を示す。なお、ここで言う「特性」とは、表示装置の場合には表示特性、センサーの場合には感度特性である。

[0053] <液晶表示装置>

図3に、本発明により製造される薄膜トランジスタを備えた表示装置の一実施形態である液晶表示装置について、その一部分の概略断面図を示し、図4にその電気配線の概略構成図を示す。

[0054] 図3、図4に示すように、本実施形態の液晶表示装置5は、図2に示したトップゲートーボトムコンタクト型の薄膜トランジスタ2と、薄膜トランジスタ2のパッシベーション層54で保護されたゲート電極16上に画素下部電極55及びその対向上部電極56で挟まれた液晶層57と、各画素に対応させて異なる色を発色させるためのRGBカラーフィルタ58とを備え、TFT2の基板11側及びカラーフィルタ58上にそれぞれ偏光板59a、59bを備えた構成である。また、トップゲートーボトムコンタクト型の薄膜トランジスタ2は酸化物半導体層12を有し、酸化物半導体層12は、膜厚方向にゲート電極16に近い側から第1の領域A1と第2の領域A2を備えている。

[0055] また、図4に示すように、本実施形態の液晶表示装置5は、互いに平行な複数のゲート配線51と、該ゲート配線51と交差する、互いに平行なデータ配線52とを備えている。ここでゲート配線51とデータ配線52は電氣的に絶縁されている。ゲート配線51とデータ配線52との交差部付近に、薄膜トランジスタ2が備えられている。

[0056] 図3、図4に示すように、薄膜トランジスタ2のゲート電極16はゲート配線51に接続されており、薄膜トランジスタ2のソース電極13はデータ配線52に接続されている。また、薄膜トランジスタ2のドレイン電極14はゲート絶縁膜15に設けられたコンタクトホール19を介して（コンタクトホール19に導電体が埋め込まれて）画素下部電極55に電氣的に接続されている。この画素下部電極55は、接地された対向電極56とともにコン

デンサ 5 3 を構成している。

[0057] 図 3 に示した本実施形態の液晶装置においては、トップゲート型の薄膜トランジスタを備えるものとしたが、本発明の表示装置である液晶装置において用いられる薄膜トランジスタはトップゲート型に限定されることなく、ボトムゲート型の薄膜トランジスタであってもよい。

[0058] 本発明により製造される薄膜トランジスタは高い移動度を有するため、液晶表示装置において高精細、高速応答、高コントラスト等の高品位表示が可能となり、大画面化にも適している。また、特に活性層（酸化物半導体層）1 2 が非晶質である場合には素子特性のバラツキを抑えることができ、大画面でムラのない優れた表示品位が実現される。しかも特性シフトが少ないため、ゲート電圧を低減でき、ひいては表示装置の消費電力を低減できる。

また、本発明によると、活性層を構成する第 1 の領域 A 1 及び第 2 の領域 A 2 は、低温（例えば 2 0 0 °C 以下）での成膜が可能な非晶質膜を用いて形成することができるため、基板としては樹脂基板（プラスチック基板）を用いることができる。従って、本発明によれば、表示品質に優れ、フレキシブルな液晶表示装置を提供することもできる。

[0059] <有機 E L 表示装置>

本発明により製造される T F T を備えた表示装置の一実施形態として、アクティブマトリックス方式の有機 E L 表示装置について、図 5 にその一部分の概略断面図を示し、図 6 に電気配線の概略構成図を示す。

有機 E L 表示装置の駆動方式には、単純マトリックス方式とアクティブマトリックス方式の 2 種類がある。単純マトリックス方式は低コストで作製できるメリットがあるが、走査線を 1 本ずつ選択して画素を発光させることから、走査線数と走査線あたりの発光時間は反比例する。そのため高精細化、大画面化が困難となっている。アクティブマトリックス方式は画素ごとにトランジスタやキャパシタを形成するため製造コストが高くなるが、単純マトリックス方式のように走査線数を増やせないという問題はないため高精細化、大画面化に適している。

[0060] 本実施形態のアクティブマトリックス方式の有機EL表示装置6は、トップゲートトップコンタクト型の薄膜トランジスタが、パッシベーション層61aを備えた基板60上に、駆動用TFT2a及びスイッチング用TFT2bとしてそれぞれ備えられている。駆動用薄膜トランジスタ2a、スイッチング用薄膜トランジスタ2b上には下部電極62及び上部電極63に挟まれた有機発光層64を含む有機発光素子65を備え、上面もパッシベーション層61bにより保護された構成となっている。また、駆動用薄膜トランジスタ2a、スイッチング用薄膜トランジスタ2bはそれぞれ酸化物半導体層12を有し、それぞれの酸化物半導体層12は、膜厚方向にそれぞれのゲート電極16a、ゲート電極16bに近い側から第1の領域A1と第2の領域A2を備えている。

[0061] また、図5及び図6に示すように、本実施形態の有機EL表示装置6は、互いに平行な複数のゲート配線66と、該ゲート配線66と交差する、互いに平行なデータ配線67及び駆動配線68とを備えている。ここでゲート配線66とデータ配線67、駆動配線68とは電氣的に絶縁されている。スイッチング用薄膜トランジスタ2bのゲート電極16bは、ゲート配線66に接続されており、スイッチング用薄膜トランジスタ2bのソース電極13bはデータ配線67に接続されている。また、スイッチング用薄膜トランジスタ2bのドレイン電極14bは駆動用薄膜トランジスタ2aのゲート電極16aに接続されるとともに、コンデンサ69を用いることで駆動用薄膜トランジスタ2aをオン状態に保つ。駆動用薄膜トランジスタ2aのソース電極13aは駆動配線68に接続され、ドレイン電極14aは有機EL発光素子65に接続される。

[0062] 図5に示した本実施形態の有機EL装置においても、トップゲート型の駆動用薄膜トランジスタ2a、トップゲート型のスイッチング用薄膜トランジスタ2bを備えるものとしたが、本発明の表示装置である有機EL装置において用いられる薄膜トランジスタは、トップゲート型に限定されることなく、ボトムゲート型の薄膜トランジスタであってもよい。

[0063] 本発明により製造される薄膜トランジスタは高い移動度を有するため、低消費電力で且つ高品位な表示が可能となる。また、本発明によると、活性層を構成する第1の領域A1及び第2の領域A2は、比較的低温での成膜が可能な非晶質膜により形成することもできるため、基板として樹脂基板（プラスチック基板）を用いることができる。従って、本発明によれば、表示品質に優れフレキシブルな有機EL表示装置を提供することができる。

[0064] なお、図5に示した有機EL表示装置において、上部電極63を透明電極としてトップエミッション型としてもよいし、下部電極62及び駆動用TF T2a、スイッチング用TF T2bの各電極を透明電極とすることによりボトムエミッション型としてもよい。

[0065] < X線センサー >

図7に、本発明のセンサーの一実施形態であるX線センサーについて、その一部分の概略断面図を示し、図8にその電気配線の概略構成図を示す。

本実施形態のX線センサー7は基板11上に形成された薄膜トランジスタ2及びキャパシタ70と、キャパシタ70上に形成された電荷収集用電極71と、X線変換層72と、上部電極73とを備えて構成される。薄膜トランジスタ2上にはパッシベーション膜75が設けられている。

[0066] キャパシタ70はキャパシタ用下部電極76とキャパシタ用上部電極77とで絶縁膜78を挟んだ構造となっている。キャパシタ用上部電極77は絶縁膜78とゲート絶縁膜15との間に設けられたコンタクトホール79を介し、薄膜トランジスタ2のソース電極13及びドレイン電極14のいずれか一方（図7においてはドレイン電極14）と接続されている。また、薄膜トランジスタ2は酸化物半導体層12を有し、酸化物半導体層12は、膜厚方向にゲート電極16に近い側から第1の領域A1と第2の領域A2を備えている。

[0067] 電荷収集用電極71は、キャパシタ70におけるキャパシタ用上部電極77上に設けられており、キャパシタ用上部電極77に接している。X線変換層72はアモルファスセレンから形成される層であり、薄膜トランジスタ2

及びキャパシタ 70 を覆うように設けられている。上部電極 73 は X 線変換層 72 上に設けられており、X 線変換層 72 に接している。

[0068] 図 8 に示すように、本実施形態の X 線センサー 7 は、互いに平行な複数のゲート配線 81 と、ゲート配線 81 と交差する、互いに平行な複数のデータ配線 82 とを備えている。ここでゲート配線 81 とデータ配線 82 は電氣的に絶縁されている。ゲート配線 81 とデータ配線 82 との交差部付近に、薄膜トランジスタ 2 が備えられている。

[0069] 薄膜トランジスタ 2 のゲート電極 16 は、ゲート配線 81 に接続されており、薄膜トランジスタ 2 のソース電極 13 はデータ配線 82 に接続されている。また、薄膜トランジスタ 2 のドレイン電極 14 は電荷収集用電極 71 に接続されており、さらにこの電荷収集用電極 71 は、接地されたキャパシタ用下部電極 76 とともにキャパシタ 70 を構成している。

[0070] 本構成の X 線センサー 7 において、X 線は図 7 中、上部（上部電極 73 側）から照射され、X 線変換層 72 で電子-正孔対を生成する。この X 線変換層 72 に上部電極 73 によって高電界を印加しておくことにより、生成した電荷はキャパシタ 70 に蓄積され、薄膜トランジスタ 2 を順次走査することによって読み出される。

[0071] 本発明の X 線センサーは、オン電流が高く、信頼性に優れた薄膜トランジスタ 2 を備えるため、S/N が高く、感度特性に優れているため、X 線デジタル撮影装置に用いた場合に広ダイナミックレンジの画像が得られる。

特に本発明の X 線デジタル撮影装置は、静止画撮影のみ可能なものではなく、動画による透視と静止画の撮影が 1 台で行える X 線デジタル撮影装置に用いるのが好適である。さらに薄膜トランジスタ 2 における活性層を構成する第 1 の領域 A1 及び第 2 の領域 A2 が非晶質である場合には均一性に優れた画像が得られる。

[0072] なお、図 7 に示した本実施形態の X 線センサーにおいては、トップゲート型の薄膜トランジスタを備えるものとしたが、本発明のセンサーにおいて用いられる薄膜トランジスタはトップゲート型に限定されることなく、ボトム

ゲート型の薄膜トランジスタであってもよい。

実施例

[0073] 以下に実施例を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

[0074] <実施例 1>

(金属アルコキシドを用いた第 1 及び第 2 の酸化物前駆体膜の作製)

酢酸亜鉛二水和物 1. 32 g、ガリウムイソプロポキシド 0. 75 g、インジウムイソプロポキシ 5. 79 g を秤量し、ジエチルエタノールアミン 100 mL 中で 150℃ の温度にて攪拌し、淡黄色の第 1 の金属アルコキシド原料液を得た。この原料液は、膜にした際の金属組成比が $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 0. 7 : 0. 1 : 0. 2$ となるように調製したものである。

[0075] 同様に酢酸亜鉛二水和物 2. 20 g、ガリウムイソプロポキシド 3. 73 g、インジウムイソプロポキシ 1. 38 g を秤量し、ジエチルエタノールアミン 100 mL 中で 150℃ の温度にて攪拌し、淡黄色の第 2 の金属アルコキシド原料液を得た。この原料液は、膜にした際の金属組成比が $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 1/6 : 3/6 : 2/6$ となるように調製したものである。

[0076] 熱酸化膜付 p - t y p e シリコン基板上に、前記第 1 の金属アルコキシド原料液を 3000 rpm の回転速度でスピコートした後、5 分間自然乾燥し、膜厚 35 nm の第 1 の酸化物前駆体膜を作製した。

次に前記第 2 の金属アルコキシド原料液を 3000 rpm の回転速度でスピコートをした後、5 分間自然乾燥した。前記スピコート及び自然乾燥を 2 回実施し、膜厚 70 nm の第 2 の酸化物前駆体膜を作製した。

得られた酸化物前駆体積層膜をボックス炉にて 450℃ で 1 時間熱処理を施した。

これにより、評価用の簡易型 TFT を作製することができた。なお、酸化物半導体層を構成する第 1 の領域 A1 の厚みは 25 nm であり、第 2 の領域 A2 の厚みは 50 nm であった。

[0077] <実施例 2>

(β ジケトン錯体を用いた第 1 及び第 2 の酸化物前駆体膜の作製)

インジウムアセチルアセトン 4.32 g、ガリウムアセチルアセトン 0.551 g、亜鉛アセチルアセトン 0.791 g を秤量し、アセチルアセトン 100 mL 中で室温にて攪拌し、無色の第 1 の金属 β ジケトン原料液を得た。この原料液は、膜にした際の金属組成比が $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 0.7 : 0.1 : 0.2$ となるように調製したものである。

[0078] 同様にインジウムアセチルアセトン 1.03 g、ガリウムアセチルアセトン 2.75 g、亜鉛アセチルアセトン 1.32 g を秤量し、アセチルアセトン 100 mL 中で室温にて攪拌し、無色の第 2 の金属 β ジケトン原料液を得た。この原料液は、膜にした際の金属組成比が $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 1/6 : 3/6 : 2/6$ となるように調製したものである。

[0079] 熱酸化膜付 *port type* シリコン基板上に、前記第 1 の金属 β ジケトン原料液を 3000 rpm の回転速度でスピンコートした後、5 分間自然乾燥し、膜厚 35 nm の第 1 の酸化物前駆体膜を作製した。

次に前記第 2 の金属 β ジケトン原料液を 3000 rpm の回転速度でスピンコートをした後、5 分間自然乾燥した。前記スピンコート及び自然乾燥を 2 回実施し、膜厚 70 nm の第 2 の酸化物前駆体膜を作製した。

得られた酸化物前駆体積層膜をボックス炉にて 450°C で 1 時間熱処理を施した。

これにより、評価用の簡易型 TFT を作製することができた。なお、酸化物半導体層を構成する第 1 の領域 A1 の厚みは 25 nm であり、第 2 の領域 A2 の厚みは 50 nm であった。

[0080] (第 1 の領域における組成依存性)

上記実施例 1 と同様の手法を用い、第 1 の領域の仕込み原料比だけを変化させ、第 1 の領域の組成が TFT 特性にどのように影響するか評価した。第 2 の領域は膜にした際の金属組成比が $\text{In} : \text{Ga} : \text{Zn} = 1/6 : 3/6 : 2/6$ となるように固定した。

膜にした状態での金属組成比は蛍光 X 線分析装置 (XRF) を用いて確認

した。

[0081] 作製したTFTについて、半導体パラメータ・アナライザー4156C（アジレントテクノロジー社製）を用い、移動度 μ の測定を行った。ドレイン電圧（ V_d ）を1Vに固定した状態でゲート電圧（ V_g ）を $-30V \sim +30V$ の範囲内で掃引して得た、線形領域での $V_g - I_d$ 特性から線形移動度を算出した。

[0082] 第1の領域を組成変調した場合の移動度を以下の表1にまとめて示す。また、各TFTに関し、第1の領域A1の組成範囲及び移動度を3元相図記法により図9に示した。

[0083]

[表1]

	第1の領域のカチオン組成			電界効果移動度 (cm^2/Vs)
	a	b	c	
実施例1	7/10 0.700	1/10 0.100	2/10 0.200	1.71
実施例2	8/10 0.800	1/10 0.100	1/10 0.100	2.12
実施例3	14/20 0.700	5/20 0.250	1/20 0.050	1.52
実施例4	6/10 0.60	2/10 0.20	2/10 0.20	1.48
実施例5	18/20 0.900	1/20 0.050	1/20 0.050	2.49
実施例6	14/20 0.700	1/20 0.050	5/20 0.250	1.64
実施例7	7/10 0.700	0 0	3/10 0.300	1.21
実施例8	7/15 0.467	5/15 0.333	3/15 0.200	1.09
実施例 9	37/60 0.617	20/60 0.333	3/60 0.050	1.15
比較例1	2/3 0.667	0 0	1/3 0.333	0.80
比較例2	4/10 0.400	4/10 0.400	2/10 0.200	0.54
比較例3 (単膜のみ, 450°C)	1/3 0.333	1/3 0.333	1/3 0.333	0.003
比較例4 (単膜のみ, 600°C)	1/3 0.333	1/3 0.333	1/3 0.333	0.05
比較例5	3/10 0.300	2/10 0.200	5/10 0.500	0.001
比較例6	5/10 0.500	1/10 0.100	4/10 0.400	0.43

[0084] 表1及び図9より、 $b \leq 1/3$ 、及び、 $b \geq -10a/7 + 1$ を満たす事によって $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 超の電界効果移動度が実現できる事が分かる。

更に、 $b \leq a/2 - 1/10$ 、及び、 $b \geq -3a/2 + 11/10$ を満たす組成範囲では、より高い電界効果移動度 ($1.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上) が得られる事が分かる。これは相対的に In 含有率が增大する事によって酸化物半導体中にキャリアの供給源となる酸素欠陥が導入されやすくなるためであると考えられる。何故なら、酸化物半導体系ではパーコレーション伝導を示す事が報告されており、この場合にはキャリア濃度が高いほど移動度が向上する傾向があるためであると考えられる。同時に、キャリア伝導を担っているのは In の s 軌道であることから、膜中 In 含有率が增大すれば当然電子軌道の重なりが大きくなり、やはり移動度の向上に寄与しているものと考えられる。

一方、比較例1, 2では比較的 In 含有量が低いために、電界効果移動度が低下している事が分かる。

[0085] なお、このような積層系における酸化物半導体層を、気相成膜法を用いて形成した場合と、本発明の様な液相法を用いて形成した場合には良好な組成範囲は異なる。これは気相成膜法に比べ、液相成膜法で作製した膜は、残留有機物質の混入や膜密度の低下の影響により膜中のトラップ準位量が大きいためであると考えられる。そのため液相成膜ではキャリア伝導を担う第1の酸化物半導体膜 (第1の領域) の組成を気相成膜に比べてより In リッチ側に制御する事によって、伝導に寄与できるキャリア濃度を増大させることができ、高い移動度を実現できる。

[0086] また、 Ga 及び In がそれぞれ5%以上含有されている事が望ましいが、これは In_2O_3 や InZnO 系ではキャリアの制御が難しく、本発明で与えられる組成領域の様な In リッチ領域では縮退伝導を示しやすくなるためである。また、酸素欠陥を形成しにくく構造安定性を担っている Ga を導入する事で経時や繰り返し駆動に対する安定性を高める事が可能である。

[0087] なお、比較例3, 4は酸化物半導体層を積層とせず、単膜で構成した場合

の例である。比較例3より同じ熱処理温度条件においては積層構造の方が高い移動度が得られる事が分かる。また、比較例4より、高い温度でアニールした単膜 InGaZnO-TFT よりも、より低い温度でアニールした積層型 InGaZnO-TFT の方が高い移動度が得られる事が分かる。

[0088] (第2の領域における組成依存性)

第1の領域の組成は実施例1と同様に固定 ($a : b : c = 2.1 : 0.3 : 0.6$) し、第2の領域における組成を InGaZnO 系で変調した。

作製した TFT について、半導体パラメータ・アナライザー4156C (アジレントテクノロジー社製) を用い、前記と同様にして移動度を算出した。また、 $I-V$ 特性から閾値電圧 (V_{th}) を求めた。

第2の領域を組成変調した場合の TFT 特性を以下の表2にまとめて示す。

[0089] [表2]

	$f/(e+f)$	第2の領域のカチオン組成			閾値電圧 (V)	電界効果移動度 (cm^2/Vs)
		e	f	g		
実施例10	0.875	1/12 0.083	7/12 0.583	4/12 0.333	5.8	1.42
実施例11	0.750	1/6 0.167	3/6 0.500	2/6 0.333	5.1	1.71
実施例12	0.500	1/3 0.333	1/3 0.333	1/3 0.333	4.8	1.75
実施例13	0.375	3/12 0.250	5/12 0.417	4/12 0.333	4.5	1.82
実施例14	0.250	3/6 0.500	1/6 0.167	2/6 0.333	-5.2	1.85

[0090] Ga 含有率を高めた $f/(e+f) = 0.875$ (実施例10) の場合には、高い移動度は得られるものの、他の実施例と比べて移動度が若干減少している事が分かる。これは第2の領域の Ga 含有率を増大させる事によって第2の領域の抵抗が増大し、第1の領域とソース・ドレイン電極との間の抵抗が増大する事によるものであると考えられる。

一方、実施例14のように I_n 含有率を高めた場合 ($f/(e+f)=0.250$) には閾値が負の方向にシフトする傾向にある。この場合には第2の領域のキャリア濃度が比較的高くなっていることから、第1の領域への過剰なキャリアの流れ込みや、第2の領域内に一部チャネル形成が起こっている可能性が考えられる。このような結果から、高移動度と $V_{th}>0$ の観点から $0.250<f/(e+f)<0.875$ の組成範囲にある事が望ましい事が分かる。

[0091] (繰り返し駆動に関する安定性)

実施例1及び実施例7のTFTについてドレイン電圧 V_d を+10V、ゲート電圧 V_g を+15Vに固定したストレス条件の下で、300秒間のストレス印加した後の初期値に対する閾値の変動量 (ΔV_{th}) を測定した。結果を表3に示す。

[0092] [表3]

	第1の領域のカチオン組成			電界効果移動度 (cm^2/Vs)	ΔV_{th}
	a	b	c		
実施例1	7/10 0.700	1/10 0.100	2/10 0.200	1.71	+0.8
実施例7	7/10 0.700	0 0	3/10 0.300	1.21	+1.1

[0093] 第1の領域においてGaを含有している実施例1の場合にはGaを含有していない実施例7に対して閾値の変動量が小さくなることから、繰り返し駆動に対する安定性が高い事が分かる。

[0094] 本発明により製造される薄膜トランジスタは、樹脂基板を用いた低温プロセスで作製可能なフレキシブルディスプレイ等のデバイス、CCD (Charge Coupled Device)、CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) 等のイメージセンサー、X線センサー等の各種センサー、MEMS (Micro E

lectro Mechanical System) 等、種々の電子デバイスにおける駆動素子（駆動回路）として、好適に用いられるものである。

[0095] 本発明により製造される薄膜トランジスタを用いた本発明の表示装置およびセンサーは、いずれも低い消費電力により良好な特性を示す。なお、ここで言う「特性」とは、表示装置の場合には表示特性、センサーの場合には感度特性である。

請求の範囲

- [請求項1] ゲート電極を形成する工程と、
前記ゲート電極に接するゲート絶縁膜を形成する工程と、
 $I n_{(a)} G a_{(b)} Z n_{(c)} O_{(d)}$ ($a \geq 0$, $b \geq 0$, $c \geq 0$, $a + b + c = 1$, $d > 0$) で表され、 $b \leq 1/3$ 、かつ、 $b \geq -10a/7 + 1$ を満たす第1の領域、及び、 $I n_{(e)} G a_{(f)} Z n_{(g)} O_{(h)}$ ($e \geq 0$, $f \geq 0$, $g \geq 0$, $e + f > 0$, $h > 0$) で表され、前記ゲート電極に対して前記第1の領域よりも遠くに位置する第2の領域を有し、前記ゲート絶縁膜を介して前記ゲート電極に対向配置されている酸化物半導体層を液相法によって形成する工程と、
互いに離間して配置されており、前記酸化物半導体層を介して導通可能なソース電極及びドレイン電極を形成する工程と、
を含む薄膜トランジスタの製造方法。
- [請求項2] 前記酸化物半導体層を形成する工程において、金属アルコキシド、 β ジケトン錯体、及び硝酸塩から選ばれる少なくとも一種と溶媒とを含む原料溶液を用いて前記酸化物半導体層を形成する請求項1に記載の薄膜トランジスタの製造方法。
- [請求項3] 前記酸化物半導体層を形成する工程において、金属アルコキシド及び β ジケトン錯体から選ばれる少なくとも一種と溶媒とを含む原料溶液を用いて前記酸化物半導体層を形成する請求項1に記載の薄膜トランジスタの製造方法。
- [請求項4] 前記酸化物半導体層を形成する工程において、金属アルコキシドと溶媒とを含む原料溶液を用いて前記酸化物半導体層を形成する請求項1に記載の薄膜トランジスタの製造方法。
- [請求項5] 前記原料溶液が、前記溶媒としてアミノエタノール類を含む請求項4に記載の薄膜トランジスタの製造方法。
- [請求項6] 前記酸化物半導体層を形成する工程において、 β ジケトン錯体と溶媒とを含む原料溶液を用いて前記酸化物半導体層を形成する請求項1

に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

[請求項7] 前記原料溶液が、前記溶媒として β ジケトンを含む請求項6に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

[請求項8] 前記第1の領域が、さらに $b \leq a/2 - 1/10$ 、かつ、 $b \geq -3a/2 + 11/10$ を満たす組成範囲内にある請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

[請求項9] 前記第1の領域が、さらに $b \geq 1/20$ 、かつ、 $c \geq 1/20$ を満たす組成範囲内にある請求項8に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

[請求項10] 前記第2の領域が、 $f/(e+f) > 0.250$ を満たす組成を有する請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

[請求項11] 前記酸化物半導体の前記第2の領域は、 $f/(e+f) < 0.875$ を満たす組成を有する請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

[請求項12] 前記第2の領域の膜厚は、10nm超、70nm未満である請求項1～請求項11のいずれか1項に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

[請求項13] 前記酸化物半導体層は非晶質である請求項1～請求項12のいずれか1項に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

[請求項14] 前記酸化物半導体層を形成する工程において、金属アルコキシド及び β ジケトン錯体から選ばれる少なくとも一種の金属有機化合物を含む酸化物前駆体膜を形成し、前記酸化物前駆体膜を前記金属有機化合物の熱分解温度以上の温度で熱処理する工程を含む請求項1～請求項13のいずれか1項に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

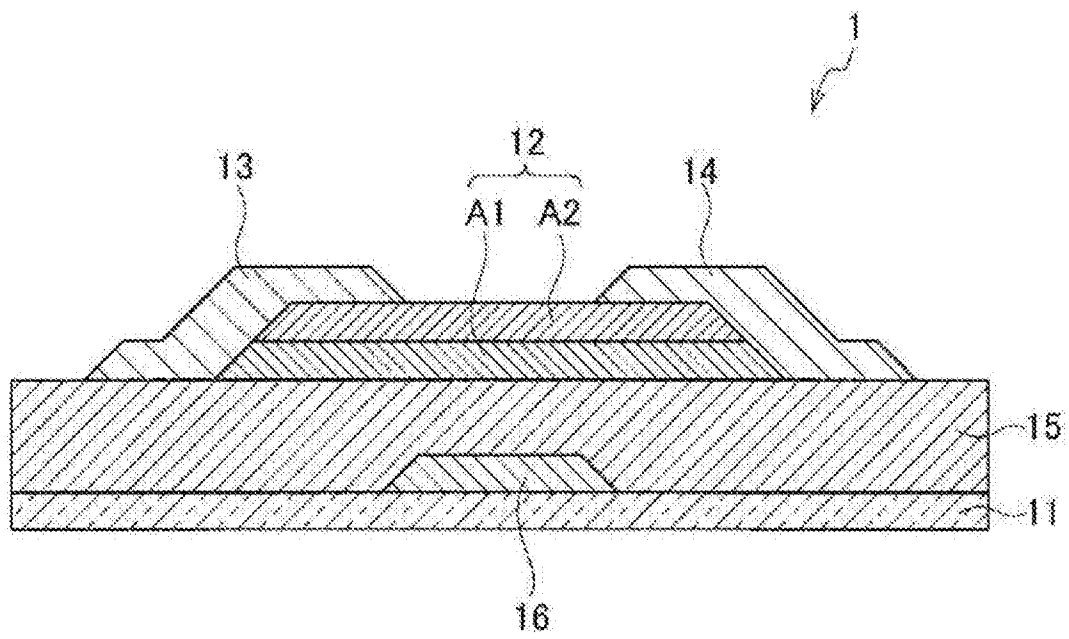
[請求項15] 前記熱処理工程は400℃以上である請求項14に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

[請求項16] 請求項1～請求項15のいずれか1項に記載の製造方法を用いて製

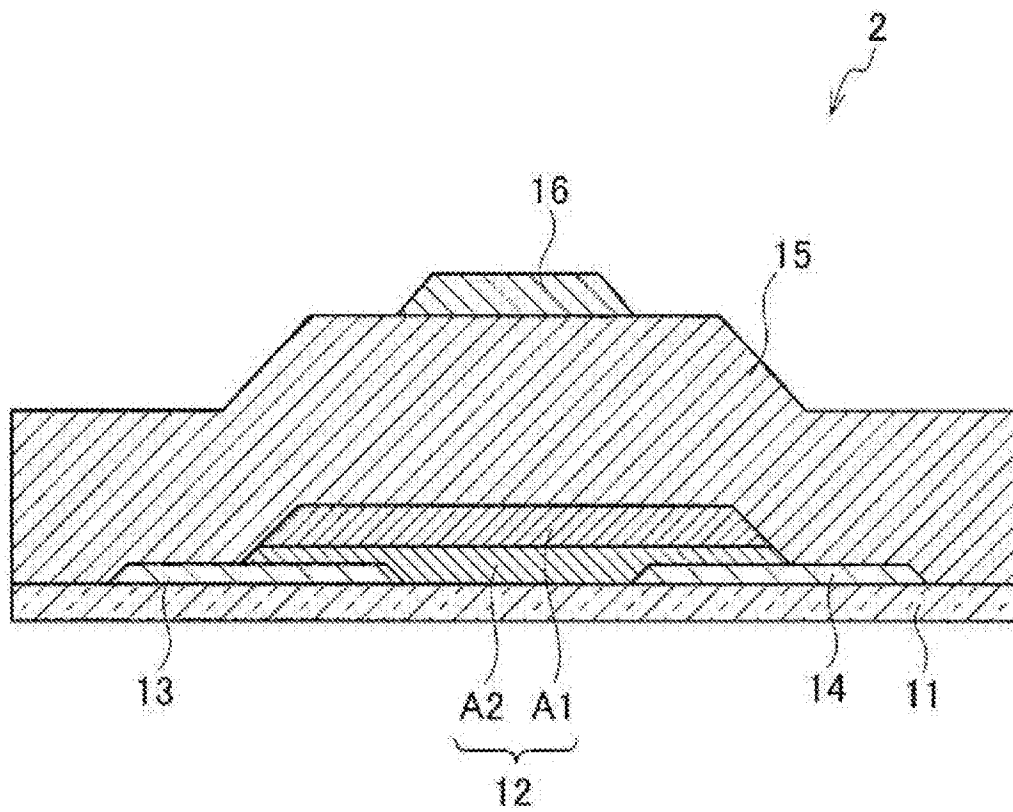
造された薄膜トランジスタ。

- [請求項17] 請求項 1 6 に記載の薄膜トランジスタを備えた表示装置。
- [請求項18] 請求項 1 6 に記載の薄膜トランジスタを備えたイメージセンサー。
- [請求項19] 請求項 1 6 に記載の薄膜トランジスタを備えたX線センサー。
- [請求項20] 請求項 1 9 に記載のX線センサーを備えたX線デジタル撮影装置。
- [請求項21] 動画撮影が可能である請求項 2 0 に記載のX線デジタル撮影装置。

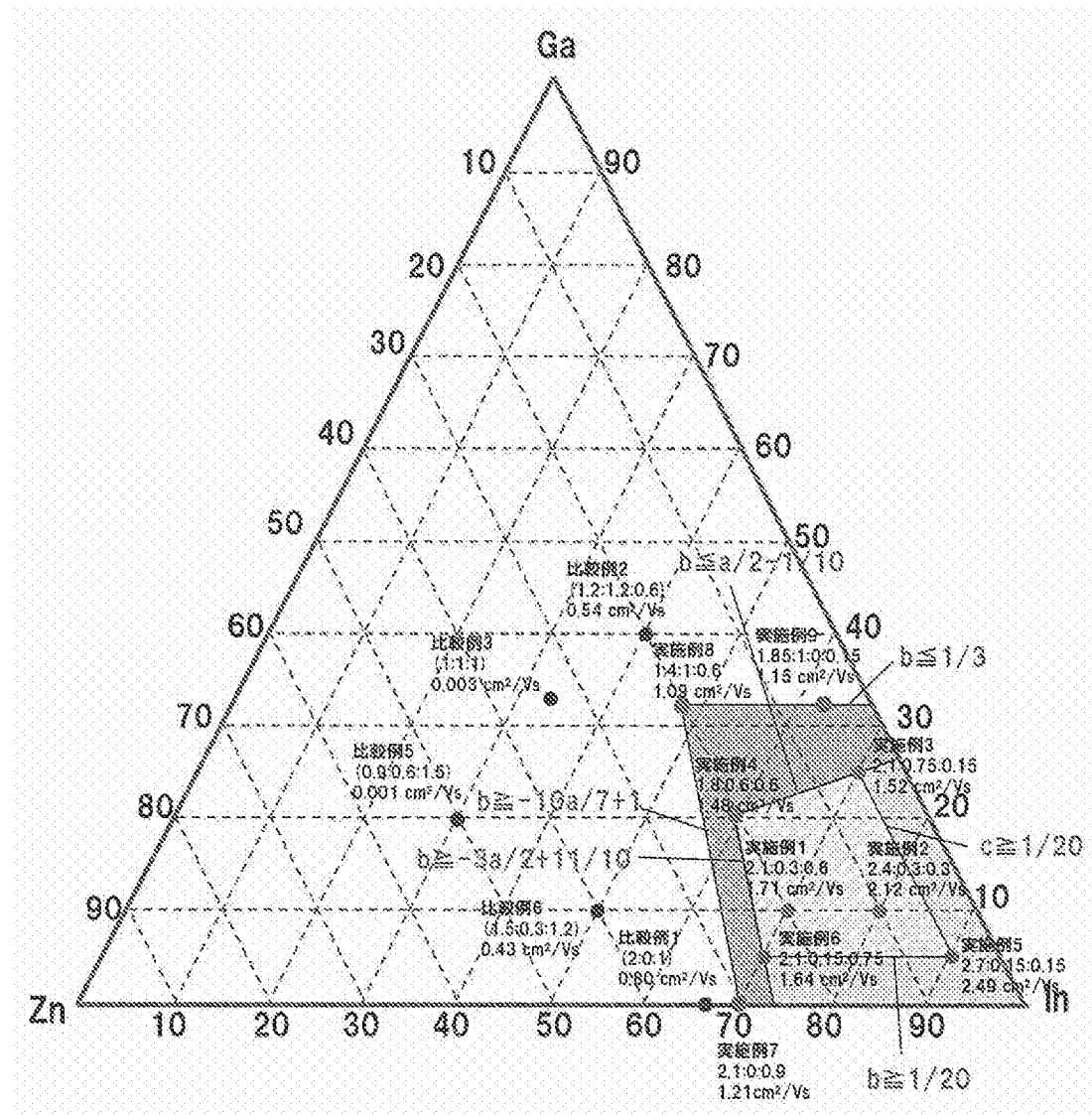
[図1]



[図2]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/065489

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L29/786(2006.01)i, G01T7/00(2006.01)i, G02F1/1368(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L27/144(2006.01)i, H01L27/146(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)

H01L29/786, G01T7/00, G02F1/1368, G09F9/30, H01L21/336, H01L27/144, H01L27/146

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

Thomson Innovation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-74061 A (Fujifilm Corp.), 02 April 2010 (02.04.2010), paragraphs [0002], [0009], [0021], [0029], [0030], [0039], [0040] (Family: none)	1-21
Y	JP 2010-263103 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 18 November 2010 (18.11.2010), paragraphs [0057], [0058], [0064], [0075], [0076] (Family: none)	1-21
Y	JP 2010-21333 A (Fujifilm Corp.), 28 January 2010 (28.01.2010), paragraphs [0024], [0047] to [0049] (Family: none)	1-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 July, 2013 (02.07.13)

Date of mailing of the international search report
09 July, 2013 (09.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/065489

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-59860 A (Fujifilm Corp.), 22 March 2012 (22.03.2012), paragraphs [0149] to [0157] & CN 102403361 A & KR 10-2012-0026005 A & TW 201222823 A	18-21
A	WO 2011/135514 A1 (BASF SE), 03 November 2011 (03.11.2011), entire text; all drawings & CN 102858690 A & EP 2563719 A & US 2012/0328509 A1 & JP 2013-525250 A	1-21
A	JP 2010-199307 A (Fujifilm Corp.), 09 September 2010 (09.09.2010), entire text; all drawings & KR 10-2010-0097002 A	1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L29/786(2006.01)i, G01T7/00(2006.01)i, G02F1/1368(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i,
H01L21/336(2006.01)i, H01L27/144(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L29/786, G01T7/00, G02F1/1368, G09F9/30, H01L21/336, H01L27/144, H01L27/146

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

Thomson Innovation

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
Y	JP 2010-74061 A (富士フイルム株式会社) 2010.04.02, 段落【0002】、【0009】、【0021】、【0029】、【0030】、【0039】、【0040】 (ファミリーなし)	1-21
Y	JP 2010-263103 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010.11.18, 段落【0057】、【0058】、【0064】、【0075】、【0076】 (ファミリーなし)	1-21

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 聡一郎

5 0

3 8 6 4

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-21333 A (富士フイルム株式会社) 2010.01.28, 段落【0024】、【0047】～【0049】 (ファミリーなし)	1-21
Y	JP 2012-59860 A (富士フイルム株式会社) 2012.03.22, 段落【0149】～【0157】 & CN 102403361 A & KR 10-2012-0026005 A & TW 201222823 A	18-21
A	WO 2011/135514 A1 (BASF SE) 2011.11.03, 全文、全図 & CN 102858690 A & EP 2563719 A & US 2012/0328509 A1 & JP 2013-525250 A	1-21
A	JP 2010-199307 A (富士フイルム株式会社) 2010.09.09, 全文、全図 & KR 10-2010-0097002 A	1-21