

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4536443号
(P4536443)

(45) 発行日 平成22年9月1日(2010.9.1)

(24) 登録日 平成22年6月25日(2010.6.25)

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

請求項の数 22 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2004-203564 (P2004-203564)	(73) 特許権者	390009531 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION アメリカ合衆国10504 ニューヨーク州 アーモンク ニュー オーチャードロード
(22) 出願日	平成16年7月9日(2004.7.9)	(74) 代理人	100091568 弁理士 市位 嘉宏
(65) 公開番号	特開2005-51224 (P2005-51224A)	(74) 代理人	100108501 弁理士 上野 剛史
(43) 公開日	平成17年2月24日(2005.2.24)		
審査請求日	平成16年7月9日(2004.7.9)		
審判番号	不服2008-10725 (P2008-10725/J1)		
審判請求日	平成20年4月28日(2008.4.28)		
(31) 優先権主張番号	10/617118		
(32) 優先日	平成15年7月10日(2003.7.10)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルコゲニド (chalcogenide) 皮膜の溶液堆積

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属カルコゲニドの単離ヒドラジニウムを主体とする前駆体と、その中に可溶性添加剤を有する溶媒を接触させて、それらの複合体の溶液を形成する工程と、

前記複合体の前記溶液を基板に塗布して、前記基板の上に前記溶液のコーティングを生成する工程と、

前記コーティングから前記溶媒を除去して、前記基板の上に前記複合体の皮膜を生成する工程と、その後、

前記複合体の前記皮膜をアニーリングして、前記基板の上に金属カルコゲニドの皮膜を生成する工程とを備える、

金属カルコゲニドの皮膜を堆積させる方法。

【請求項 2】

前記溶媒が、水、低級アルコール、エーテル、エステル、炭素原子2個ないし6個のアルキレングリコール、炭素原子4個ないし6個のジアルキレングリコール、炭素原子6個のトリアルキレングリコール、グリム、ジグリム、トリグリム、プロピレングリコールモノアセテート、DMSO、DMF、DMA、HMPA、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記可溶性添加剤が、炭素原子1個ないし10個の脂肪族アミン、炭素原子4個ないし10個の芳香族アミン、炭素原子2個ないし6個のアミノアルコール、およびこれらの混

合物からなる群から選択される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記可溶性添加剤が、n - プロピルアミン、イソ - プロピルアミン、n - ブチルアミン、sec - ブチルアミン、イソ - ブチルアミン、ペンチルアミン、n - ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、フェネチルアミン、ピリジン、アニリン、アミノトルエン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記金属カルコゲニドの前記単離ヒドラジニウムを主体とする前駆体を、

少なくとも 1 種類の金属カルコゲニド、下記の式によって表されるヒドラジン化合物、



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、それぞれ独立に、水素、アリール、メチル、エチル、および炭素原子 3 個ないし 6 個の直鎖、分枝または環式アルキルからなる群から選択される)、任意的に S、Se、Te およびこれらの組合せからなる群から選択した元素カルコゲンを接触させ、前記金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体を前記ヒドラジン化合物に溶かした溶液を生成する工程、および

前記金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体を、実質的に純粋な生成物として単離する工程、

を備える方法によって調製する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

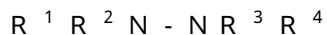
前記金属カルコゲニドの前記ヒドラジニウムを主体とする前駆体を、

少なくとも 1 種類の金属カルコゲニドと、下記の式によって表されるアミン化合物と $H_2 S$ 、 $H_2 Se$ 、または $H_2 Te$ との塩を接触させ、



(式中、 R^5 、 R^6 、および R^7 は、それぞれ独立に、水素、アリール、メチル、エチル、および炭素原子 3 個ないし 6 個の直鎖、分枝または環式アルキルからなる群から選択される)、前記金属カルコゲニドのアンモニウムを主体とする前駆体を生成する工程と、

前記金属カルコゲニドの前記アンモニウムを主体とする前駆体、下記の式によって表されるヒドラジン化合物、



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、それぞれ独立に、水素、アリール、メチル、エチル、および炭素原子 3 個ないし 6 個の直鎖、分枝または環式アルキルからなる群から選択される)、任意的に S、Se、Te、およびこれらの組合せからなる群から選択した元素カルコゲンを接触させ、前記金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体を前記ヒドラジン化合物に溶かした溶液を生成する工程、および

前記金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体を、実質的に純粋な生成物として単離する工程、

を備える方法によって調製する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

ソース領域およびドレイン領域、ソース領域とドレイン領域の間に延び、半導体材料を含むチャンネル層、チャンネル層と間隔を置いて隣接するゲート領域、ゲート領域とソース領域、ドレイン領域、およびチャンネル層の間に電気絶縁層を有する型の電界効果トランジスタを形成する方法であって、

金属カルコゲニドの単離ヒドラジニウムを主体とする前駆体と、その中に可溶性添加剤を有する溶媒を接触させて、それらの複合体の溶液を形成する工程と、前記複合体の前記溶液を基板に塗布して、前記基板上に前記溶液のコーティングを生成する工程と、前記コーティングから前記溶媒を除去して、前記基板上に前記複合体の皮膜を生成する工程と、その後、前記複合体の前記皮膜をアニーリングして、前記基板上に金属カルコゲニドの皮膜を生成する工程とを備える方法によって、金属カルコゲニド半導体材料の皮膜を備え

10

20

30

40

50

るチャンネル層を作製することを備える方法。

【請求項 8】

前記金属カルコゲニド皮膜が、約 5 ないし約 2000 の厚さを有する薄膜の形態である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記金属カルコゲニド皮膜が、多結晶金属カルコゲニド、または前記金属カルコゲニドの単結晶で構成される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記金属カルコゲニド皮膜が、半導体装置の接点間の寸法以上の粒度を有する多結晶である、請求項 9 に記載の方法。

10

【請求項 11】

前記金属カルコゲニドが、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Ga、In、Tl、およびこれらの組合せからなる群から選択された金属と、S、Se、Te、およびこれらの組合せからなる群から選択されたカルコゲンを含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】

前記アニリング工程を、前記金属カルコゲニド皮膜を形成するのに十分な温度、および十分な時間行う、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 13】

前記温度が、約 25 ないし約 500 である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

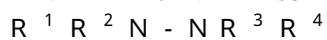
請求項 7 に記載の方法で製造された電界効果トランジスタ

20

【請求項 15】

金属カルコゲニドの単離ヒドラジニウムを主体とする前駆体を、

少なくとも 1 種類の金属カルコゲニド、下記の式によって表されるヒドラジン化合物、



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、それぞれ独立に、水素、アリール、メチル、エチル、および炭素原子 3 個ないし 6 個の直鎖、分枝または環式アルキルからなる群から選択される)、任意的に S、Se、Te およびこれらの組合せからなる群から選択した元素カルコゲンを接触させ、前記金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体を前記ヒドラジン化合物に溶かした溶液を生成する工程、および

30

金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体を、実質的に純粋な生成物として単離する工程、

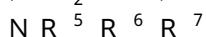
を備える方法によって調製する方法。

【請求項 16】

金属カルコゲニドの単離ヒドラジニウムを主体とする前駆体を、

少なくとも 1 種類の金属カルコゲニドと、下記の式によって表されるアミン化合物と

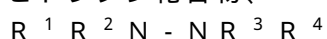
$H_2 S$ 、 $H_2 Se$ 、または $H_2 Te$ との塩を接触させ、



(式中、 R^5 、 R^6 、および R^7 は、それぞれ独立に、水素、アリール、メチル、エチル、および炭素原子 3 個ないし 6 個の直鎖、分枝または環式アルキルからなる群から選択される)、前記金属カルコゲニドのアンモニウムを主体とする前駆体を生成する工程と、

40

前記金属カルコゲニドの前記アンモニウムを主体とする前駆体、下記の式によって表されるヒドラジン化合物、



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、それぞれ独立に、水素、アリール、メチル、エチル、および炭素原子 3 個ないし 6 個の直鎖、分枝または環式アルキルからなる群から選択される)、任意的に S、Se、Te、およびこれらの組合せからなる群から選択した元素カルコゲンを接触させ、前記金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体を前記ヒドラジン化合物に溶かした溶液を生成する工程、および

金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体を、実質的に純粋な生成物とし

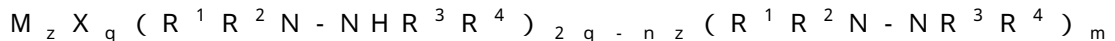
50

て単離する工程、

を備える方法によって調製する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

下記の式によって表されるヒドラジニウム金属カルコゲニドであって、



(式中、Mは価電子nを有する主要族の金属であり、nは1ないし6の整数であり、

Xはカルコゲンであり、

zは1ないし10の整数であり、

qは1ないし30の整数であり、

mは1ないし30.5であり、かつ

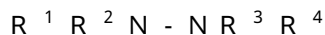
R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、それぞれ独立に、水素、アリール、メチル、エチル、および炭素原子3個ないし6個の直鎖、分枝または環式アルキルからなる群から選択される)、ヒドラジニウム金属カルコゲニド。

【請求項 18】

前記金属がGe、Sn、Pb、Sb、Bi、Ga、InおよびTlからなる群から選択され、前記カルコゲンがS、Se、およびTeからなる群から選択される、請求項 17 に記載のヒドラジニウム金属カルコゲニド。

【請求項 19】

少なくとも1種類の金属カルコゲニドと、下記の一般式で表されるヒドラジン化合物と



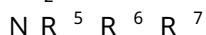
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に、水素、アリール基、メチル基、エチル基、および炭素原子3個ないし6個の直鎖、分枝または環式アルキル基、からなる群から選択される)、任意的にS、Se、Te、およびこれらの組合せからなる群から選択した元素カルコゲンとを接触させ、前記金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体の溶液を生成する工程と、

前記金属カルコゲニドの前記ヒドラジニウムを主体とする前駆体の前記溶液を基板に塗布して、前記前駆体の皮膜を生成する工程と、その後、

前記前駆体の前記皮膜をアニーリングして、過剰のヒドラジンとヒドラジニウムカルコゲニドの塩を除去し、前記基板上に金属カルコゲニドの皮膜を生成する工程とを備える、金属カルコゲニドの皮膜を堆積させる第1の方法。

【請求項 20】

少なくとも1種類の金属カルコゲニドと、下記の一般式で表されるアミン化合物と H_2S 、 H_2Se 、または H_2Te との塩を接触させ、



(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、それぞれ独立に、水素、アリール基、メチル基、エチル基、および炭素原子3個ないし6個の直鎖、分枝または環式アルキル基からなる群から選択される)前記金属カルコゲニドのアンモニウムを主体とする前駆体を生成する工程と、

前記金属カルコゲニドの前記アンモニウムを主体とする前駆体と、下記の一般式で表されるヒドラジン化合物と、



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に、水素、アリール基、メチル基、エチル基、および炭素原子3個ないし6個の直鎖、分枝または環式アルキル基、からなる群から選択される)、任意的にS、Se、Te、およびこれらの組合せからなる群から選択した元素カルコゲンとを接触させ、前記ヒドラジン化合物中の前記金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体の溶液を生成する工程と、

前記金属カルコゲニドの前記ヒドラジニウムを主体とする前駆体の前記溶液を基板に塗布して、前記前駆体の皮膜を生成する工程と、その後、

前記前駆体の前記皮膜をアニーリングして、過剰のヒドラジンとヒドラジニウムカルコゲニドの塩を除去し、前記基板上に金属カルコゲニドの皮膜を生成する工程とを備える、

10

20

30

40

50

金属カルコゲニドの皮膜を堆積させる第2の方法。

【請求項21】

少なくとも1種類の金属カルコゲニドと、(i)ヒドラジン化合物または(ii)最初にアンモニウム塩化合物、その後ヒドラジン化合物とを接触させ、前記金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体の溶液を生成する工程と、

前記金属カルコゲニドの前記ヒドラジニウムを主体とする前駆体の前記溶液を基板に塗布して、前記前駆体の皮膜を生成する工程と、

前記前駆体の前記皮膜を、前記金属カルコゲニドの皮膜を形成するのに十分な条件下でアニーリングする工程とを含む方法で形成した、金属カルコゲニド皮膜を有するチャンネル層を具備する電界効果トランジスタ。

10

【請求項22】

少なくとも1種類の金属カルコゲニドと、(i)ヒドラジン化合物または(ii)最初にアンモニウム塩化合物、その後ヒドラジン化合物とを接触させ、前記金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体の溶液を生成する工程と、

前記金属カルコゲニドの前記ヒドラジニウムを主体とする前駆体の前記溶液を基板に塗布して、前記前駆体の皮膜を生成する工程と、

前記前駆体の前記皮膜を、前記金属カルコゲニドの皮膜を形成するのに十分な条件下でアニーリングする工程とを含む、

電界効果トランジスタ中に金属カルコゲニドの皮膜を形成する方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶液から金属カルコゲニド(metal chalcogenide)の皮膜を堆積させる方法、およびその皮膜を含む電界効果トランジスタ(field-effect transistor)を製造する方法に関するものである。さらに具体的には、本発明は、溶液から堆積させた金属カルコゲニドの皮膜をチャンネル層として含む、電界効果トランジスタを製造する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

高品質の半導体、金属、および絶縁体の薄膜を堆積させる能力は、今日のソリッドステート・エレクトロニクスの重要な根幹の1つである。太陽電池には、例えばp型基板上に薄い(0.25 μm以下)n型半導体層を含み、光電流を集めるために各層に電気接点を取り付けたものがある。発光ダイオード(LED)は通常、p-n二重層(bilayer)で構成されており、順方向バイアス条件下で発光する。

30

【0003】

薄膜電界効果トランジスタ(本明細書ではTFETと表示する)は、薄いp型またはn型の半導体チャンネル層を含み、その導電性は、薄い絶縁バリアによってチャンネルから分離された導電性ゲート層にバイアス電圧を印加することにより変調される。近代的な半導体装置を含む電子材料は通常、シリコンを主体としたものであるが、他の種類の材料も同様に考えられ、場合によっては、シリコンを主体とする技術より優れた利点を有する可能性も考えられる。

40

【0004】

薄膜電界効果トランジスタ(TFET)は、電子適用分野、特にプロセッサおよびディスプレイ適用分野での論理およびドライバ回路に広く使用されている。現在、アクティブ・マトリクス液晶ディスプレイに使用されるものを含む、多くの下位適用分野に使用されるTFETは、半導体として非晶質(amorphous)シリコンを使用して製造されている。非晶質シリコンは、広い分野でトランジスタのコストを引き下げるために必要な条件である、結晶性シリコンと比較して安価な代替物として使用される。しかし、移動度(mobility)($10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{ V} \cdot \text{ sec}$ 以下)が結晶性シリコンの約 $1/15$, 000であるため、非晶質シリコンが適用できるのは、低速の装置に限られている。

50

【 0 0 0 5 】

さらに、非晶質シリコンは結晶性シリコンより安価に堆積させることができるが、それでも非晶質シリコンを堆積させるには、プラズマ助長化学蒸着などの高価な処理を必要とする。したがって、T F Tその他の電子装置に使用するための代替の半導体（すなわちシリコン以外の）を見出すことは、活発に行われている。

【 0 0 0 6 】

移動度が非晶質シリコンより高く、同時に中・低温で、低コストで処理できる半導体材料（semiconducting material）が発見されれば、このような材料には、全プラスチック製の、軽量・柔軟で大面積のディスプレイまたは電子機器など、多くの新しい適用分野が見込まれる。

10

【 0 0 0 7 】

最近、有機半導体が、T F Tの無機半導体にとって代わる可能性のあるもの（例えばガーニア他（Garnier et al.）に与えられた米国特許第5347144号明細書、「絶縁体および半導体が有機材料で製造されたM I S構造を有する薄膜電界効果トランジスタ」）、およびL E Dの無機半導体にとって代わる可能性のあるもの[S. E. シャヒーン他（S.E. Shaheen et al.）、「ホール伝達層としてトリフェニルジアミン基を側鎖とする、効率が20ルーメン/Wの有機発光ダイオード（Organic Light-Emitting Diode with 20 lm/W Efficiency Using a Triphenylamine Side-Group Polymer as the Hole Transport Layer）」Appl. Phys. Lett. 74、（1999）、3212頁]として、注目を集めている。

20

【 0 0 0 8 】

有機材料は、スピン・コーティング、インクジェット印刷、熱蒸着、スタンピングなどの安価な技術を用いて、簡単な低温薄膜処理ができる利点を有する。過去数年、O T F T（有機T F T）中の有機チャネル層のキャリア移動度は、 $10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$ 未満から約 $1 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$ （非晶質シリコンと比較して）劇的に増大している[例えばC. D. ディミトラコポウロス（C. D. Dimitrakopoulos）およびD. J. マスカーロ（D. J. Mascaro）、「有機薄膜トランジスタ：最近の進歩の外観（Organic thin-film transistors: A review of recent advances）」、アイビーエム研究開発ジャーナル（IBM J. Res. & Dev.）、45、11～27頁（2001）参照]。

【 0 0 0 9 】

一般に有機化合物は処理、コスト、および重量の点に関しては非常に有望であるが、熱および機械的安定性が低いなど、多くの欠点を有する。さらに、有機材料中の電氣的伝達は過去15年間に大幅に改善されているが、（広範な有機システムに見られる強い共有結合力およびイオン結合力に反して）有機分子間の弱いファン・デル・ワールス相互作用のため根本的に制限される。

30

【 0 0 1 0 】

固有の電氣的伝達の上限によって、スイッチング速度が限定され、したがって安価な有機装置を利用する適用分野が限定される。したがって、有機半導体は、主として下端の適用分野が考えられている。

【 0 0 1 1 】

移動度/耐久性を改善する1つの方法は、有機材料の加工可能性と、ハイブリッド・システム内の有機半導体に望ましい電氣的伝達と熱/機械特性とを組み合わせることである[D. B. ミッツィ他（D. B. Mitzi et al.）、「有機・無機エレクトロニクス（Organic-inorganic Electronics）」、アイビーエム研究開発ジャーナル（IBM J. Res. & Dev.）、45、29～45頁（2001）]。有機・無機ハイブリッド皮膜は、最近T F Tを含む電子装置（例えば、コンドロウディス他（Chondroudis et al.）、「半導体チャネルとして有機・無機ハイブリッド材料を有する薄膜トランジスタ（Thin-Film Transistors with Organic-Inorganic Hybrid Materials）」参照）、およびL E Dを含む電子装置（例えば、コンドロウディス他（Chondroudis et al.）に与えられた米国特許第6420056号明細書、「エミッタ層として染料を含有する有機・無機ハイブリッド材料を有するエレ

40

50

クトロルミネセント素子 (Electroluminescent Device With Dye-Containing Organic-Inorganic Hybrid Materials as an Emitting Layer) (参照) を含む、半導体素子として使用されている。

【0012】

多源熱蒸着、単一源熱溶発、熔融処理など、結晶有機・無機ハイブリッド皮膜を堆積させるためのいくつかの簡単な技術が記載されている。

【0013】

溶液堆積技術 (例えばスピン・コーティング、スタンピング、印刷など) も最近注目されており、これらはハイブリッドを多様化した基板のアレイ上に高速で、しかも安価に堆積させることができるために特に魅力的である。スピン・コーティングしたヨウ化スズ (II) を主体とする半導体ハイブリッドを用いた TFT によって、 $1 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$ (気相体積および非晶質シリコンを使用して作製した最良の有機物を主体とした装置と同様) という高い移動度が得られている。

【0014】

ハイブリッド・システムの熔融処理により、半導体皮膜の結晶粒構造が改善され、これにより移動度が $2 \sim 3 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$ にまで高められている [D. B. Mitzzi et al.], 「低温熔融処理したチャネル層 (Low-Temperature Melt-Processed Channel Layer)」、Adv. Mater., 14, 1772 ~ 1776 頁、(2002)]。

【0015】

現在のハイブリッド半導体の例は非常に有望視されているが、これらは広範な金属ハロゲン化物 (例えば金属塩化物、金属臭化物、金属ヨウ化物、最も一般的にはヨウ化スズ (II)) を主体としている。金属ハロゲン化物は元来比較的イオン性であり、それにより高移動度の可能性のある半導体システムの選択肢が限定される。さらに、ヨウ化スズ (II) を主体とするシステムは特に空気に敏感で、処理はすべて不活性雰囲気の下で行わなければならない。さらに、ヨウ化スズ (II) を主体とするシステムは p 型半導体であるが、相補型論理により容易となる適用分野を可能にするためには n 型システムの例も見出すことが望ましい。これまでのところ、確認されたものはない。

【0016】

シリコン主体の、有機、および金属ハロゲン化物主体のハイブリッド半導体に代わる他の代替物には、TFT その他の電子装置内で使用する半導体素子としての、金属カルコゲニド (例えば金属硫化物、金属セレン化物、金属テルル化物) の使用が含まれる。初期の太陽電池 [D. C. レイノルズ他 (D. C. Reynolds et al.) 「硫化カドミウムの光電効果 (Photovoltaic Effect in Cadmium Sulfide)」、フィジカル・レビュー (Phys. Rev.), 96, 533 頁、(1954)]、および FET [P. K. ワイマー (P. K. Weimer), 「TFT - 新しい薄膜トランジスタ (The TFT - A New Thin-Film Transistor)」、Proc. IRE, 50, 1462 ~ 1469 頁、(1964)] は、実際に金属カルコゲニドの活性層を主体とするものである。半導体材料として有用性がある可能性を有する金属カルコゲニドの例は非常に多い。硫化スズ (IV)、 SnS_2 は、n 型導電性を有し、光学バンドギャップが約 2.1 eV 、報告された移動度が $18 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$ であり、[G. ドミンゴ他 (G. Domingo et al.), 「 SnS_2 および SnSe_2 の基本的な光吸収 (Fundamental Optical Absorption in SnS_2 and SnSe_2)」、フィジカル・レビュー (Phys. Rev.), 143, 536 ~ 541 頁、(1966)]、太陽電池の半導体材料として多大の興味を引いている候補の 1 つである。

【0017】

これらのシステムは、カルコゲニドが共有結合の本質を有するため、有機およびハロゲン化金属を主体とするハイブリッドより高い移動性が得られ、さらに n 型の半導体を確認する機会があると期待されている。

【0018】

報告された金属カルコゲニドの移動度には、例えば SnSe_2 ($27 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$ / n 型)、[G. ドミンゴ他 (G. Domingo et al.), 「 SnS_2 および SnSe_2 の基本

10

20

30

40

50

的吸収 (Fundamental Optical Absorption in SnS_2 and SnSe_2)」、フィジカル・レビュー (Phys.Rev.)、143、536~541頁、(1966)]、 SnS_2 (18 $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒} / \text{n型}$)、[柴田他 (Shibata et al.)、「低温化学蒸気移送法により合成した 2H-SnS_2 単結晶の電気的特性 (Electrical Characterization of 2H-SnS_2 Single Crystal Synthesized by the Low Temperature Chemical Vapor Transport Method)」、J. Phys. Chem. Solids、52、551~553頁、(1991)]、 CdS (340 $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒} / \text{n型}$)、 CdSe (800 $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒} / \text{n型}$)、[S.M. チェー (S.M. Sze)、「半導体装置の物理学 (Physics of Semiconductor Devices)」、John Wiley & Sons, New York 刊、(1981)、849頁]、 ZnSe (600 $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒} / \text{n型}$) および ZnTe (100 $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒} / \text{p型}$) [B.G. ストリートマン (B.G. Streetman)、「ソリッドステート電子装置 (Solid State Electronic Devices)」、Prentice-Hall, Inc., New Jersey、(1980)、443頁]がある。

【0019】

多くのカルコゲニド・システムは、移動度が高くなる可能性があるが、共有結合が増大するために可溶性が減少し、融点が増大するため、これらのシステムの簡単で低コストの堆積技術が課題となる。

【0020】

カルコゲニドを主体とする皮膜の堆積には、多数の技術が提案され、使用されている。これらには、熱蒸着 [A. バン・カルスター他 (A. Van Calster et al.)、「薄膜トランジスタ用多結晶セレン化カドミウム皮膜 (Polycrystalline cadmium selenide films for thin film transistors)」、J. Crystal Growth、86、924~928頁 (1988)]、化学蒸着 (CVD)、[L.S. プライス他 (L.S. Price et al.)、「ガラス上への SnS および SnS_2 の常圧 CVD (Atmospheric Pressure CVD of SnS and SnS_2 on Glass)」、Adv. Mater.、10、222~225頁、(1998)]、ガルバニック堆積 [B.E. マキャンドレス他 (B.E. McCandless et al.)、「硫化カドミウム薄膜のガルバニック堆積 (Galvanic Deposition of Cadmium Sulfide Thin Films)」、太陽エネルギー材料および太陽電池 (Solar Energy Materials and Solar Cells)、36、369~379頁、(1995)]、化学浴堆積 [F.Y. ガン他 (F.Y. Gan et al.)、「化学浴で堆積させた CdSe および CdS 薄膜を有する薄膜トランジスタの製造 (Preparation of Thin-Film Transistors With Chemical Bath Deposited CdSe and CdS Thin Films)」、電子装置に関する IEEE 報告書 (IEEE Transactions on Electron Devices)、49、15~18頁、(2002)]、ならびに連続イオン層吸着および反応 (SILAR)、[B.R. サンカパル他 (B.R. Sankapal et al.)、「大面積 (約 10cm^2) 二硫化スズ (SnS_2) 薄膜の堆積のための連続イオン層吸着および反応 (SILAR) 法 (Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for the deposition of large area (10cm^2) tin disulfide (SnS_2) thin films)」、Mater. Res. Bull.、35、2072~2035頁、(2001)]が含まれる。

【0021】

しかし、これらの技術は一般に、スピン・コーティング、印刷、およびスタンピングなどの低コスト、高スループット (高速) の溶液を主体とする堆積技術に適合しない。この高スループット技術の適用に必要とするものは、カルコゲニドに真に可溶性の前駆物質と、適当な溶剤である。金属カルコゲニド・システムと n チャネルおよび p チャネル装置の両方の可能性を考慮すると、これらの堆積のために便利で高速の溶液を主体とする技術が確認された場合、現在主として有機電子工学の背景内で追求されている低コストの溶液を主体とする分野は、論理回路、大面積ディスプレイなどのハイエンドの適用分野に拡大するであろう。

【0022】

噴霧熱分解は、可溶性前駆物質の高速分解を使用する技術の1つである [M. クルンクス他 (M. Krunk et al.)、「噴霧熱分解により生成した CuInS_2 薄膜の組成 (Composition of CuInS_2 thin films prepared by spray pyrolysis)」、固体薄膜 (Thin Solid

10

20

30

40

50

Films)、403~404、71~75頁、(2002)]。この技術では、金属の塩化物とカルコゲン源(例えば $SC(NH_2)_2$)を含有する溶液を、加熱した基板(通常250~450の範囲)上に噴射する。

【0023】

金属カルコゲニド皮膜はこの技術を用いて形成されるが、皮膜は一般にハロゲン、炭素、窒素などの不純物を含んでいる。 H_2 または H_2S の還元性雰囲気、450までの温度でアニーリングを行うことによって、皮膜中の不純物濃度を減少させることができるが、これらは比較的強引な処理であって、広範囲の基板材料に適合しないか、または特殊な装置を必要とするか、あるいはその両方である。

【0024】

リドリー他(Ridley et al.)は、有機誘導体化したCdSeナノクリスタルを使用して形成した可溶性金属カルコゲニドを使用して印刷したCdSe半導体皮膜について記載している[リドリー他(Ridley et al.)、「印刷により製造した全無機電界効果トランジスタ(All-Inorganic Field Effect Transistors Fabricated by Printing)」、サイエンス(Science)、286、746~749頁、(1999)]。しかし、この技術は堆積後の熱処理中に効果的な焼結を可能にするため、粒径の厳密な制御を行ってナノクリスタルを形成する必要がある。粒径の制御には、ナノクリスタルの適切に均一な収集物を分離するため、溶解と濃縮を反復する必要がある。

【0025】

さらに、この技術を使用して製造した、報告されたTFET装置は、おそらく半導体皮膜内、または半導体と絶縁体の界面の何れかでのトラップ、または界面状態の結果として、かなりの装置のヒステリシスおよび飽和状態での負抵抗を含む、異常な特徴を示す。

【0026】

ディングラ他(Dhingra et al.)も、対応する金属カルコゲニドの皮膜を、前駆体を分解する熱処理後にスピン・コートするのに使用することができる金属カルコゲニドの可溶性前駆体を示している[ディングラ他(Dhingra et al.)、「二元および三元固体セレン化物の前駆体としての可溶性金属ポリセレン化物複合体の使用(The use of soluble metal-polyselenide complexes as precursors to binary and ternary solid metal selenides)」、Mat. Res. Soc. Symp. Proc.、180、825~830頁、(1990)]。

【0027】

しかし、この工程で、カルコゲニドの骨組を可溶化する種(すなわちポリセレン化第4アンモニウムまたはホスホニウム)は、最終的には熱処理中にサンプルから分解するが、かさが非常に大きく、皮膜のほとんどはアニーリング中に(例えば70~87%)消失する。このため、得られた皮膜は連結性および品質が劣る。

【0028】

熱処理中にサンプルの大部分が消失するということは、比較的厚い皮膜だけを、この技術を使用して堆積することができることを意味する。これは、薄い皮膜(上記の研究では皮膜の厚みは約25~35 μm であると考えられる)は不連続になるためである。さらに、ポリセレン化物の熱分解には比較的高温(約530)が必要で、この工程は、最も熱的に頑強なプラスチック基板にさえも(例えばカプトンのシートは400の高温に耐える)適合しない。

【0029】

結晶 MoS_2 の皮膜を $(NH_4)_2MoS_4$ の有機ジアミン溶液からスピン・コーティングすることができる結論付けている研究もある[J. ピュッツ(J. Putz)およびM. A. エガーター(M. A. Aegerter)、「 MoS_2 薄膜のスピン・コーティング(Spin-Coating of MoS_2 Thin Films)」、ガラスに関する国際会議議事録(Proc. of International Congress on Glass)、vol. 18、カリフォルニア州サンフランシスコ、1998年7月5~10日、1675~1680頁]。しかし、結晶皮膜を得るには堆積後の高温アニーリング(600~800)を必要とし、この方法は有機物を主体とする可撓性の基板材料には適合しない。

10

20

30

40

50

【0030】

同様な手順で、非晶質の As_2S_3 および As_2Se_3 皮膜を形成することができる [G . C . チャーン (G . C . Chern) および I . ロークス (I . Lauks) 、 「 スピン・コーティングした非晶質カルコゲニド皮膜 (Spin-Coated Amorphous Chalcogenide Films) 」 、 応用物理学ジャーナル (J . Applied Phys .) 、 53 、 6979 ~ 6982 頁、 (1982)] 。 しかし、 Sb_2S_3 、 GeS_x など、他の主族金属カルコゲニドを堆積させる試みには、ジアミン溶剤への前駆物質の溶解度が低いため、成功していない [J . ピュッツ (J . Putz) および M . A . エガーター (M . A . Aegerter) 、 「 MoS_2 薄膜のスピン・コーティング (Spin-Coating of MoS_2 Thin films) 」 、 ガラスに関する国際会議議事録 (Proc . of International Congress on Glass) 、 vol . 18 、 カリフォルニア州サンフランシスコ、1998年7月5 ~ 10日、1675 ~ 1680頁] 。

10

【特許文献1】米国特許第5347144号

【特許文献2】米国特許第6420056号

【特許文献3】米国特許第6379585号

【特許文献4】米国特許第6180956号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0031】

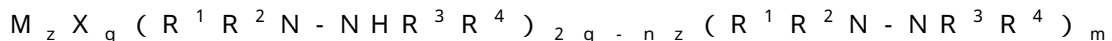
したがって、実用的な適用分野のために、特にトランジスタに妥当なバンド・ギャップを有する半導体に高い移動度を与える可能性のある、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Ga、In、Tiから誘導されたものなど、主要な群の、属カルコゲニドの結晶皮膜の製造のために、上記の溶液を主体とする工程の改善が必要である。

20

【課題を解決するための手段】

【0032】

本発明は、下記の式によって表されるヒドラジニウム金属カルコゲニドであって、



(式中、Mは価電子nを有する主要族の金属であり、nは1ないし6の整数であり、Xはカルコゲンであり、zは1ないし10の整数であり、qは1ないし30の整数であり、mは1ないし30.5であり、かつ R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、それぞれ独立に、水素、アシル、メチル、エチル、および炭素原子3個ないし6個の直鎖、分枝または環式アルキルから選択される)、ヒドラジニウム金属カルコゲニドを提供する。

30

【0033】

本発明は、金属カルコゲニドの皮膜を堆積させる方法も提供する。この方法は、金属カルコゲニドの単離ヒドラジニウムを主体とする前駆体と、その中に可溶性添加剤を有する溶媒を接触させて、それらの複合体の溶液を形成する工程と、複合体の溶液を基板に塗布して、基板上に溶液のコーティングを生成する工程と、コーティングから溶媒を除去して、基板上に複合体の皮膜を生成する工程と、その後、複合体の皮膜をアニーリングして複合体を分解し、基板上に金属カルコゲニドの皮膜を生成する工程を含む。

【0034】

本発明はさらに、ソース領域およびドレイン領域、ソース領域とドレイン領域の間に延び、半導体材料を含むチャンネル層、チャンネル層と間隔を置いて隣接するゲート領域、ゲート領域とソース領域、ドレイン領域、およびチャンネル層の間に電気絶縁層を有する型の電界効果トランジスタを形成する方法であって、

40

金属カルコゲニドの単離ヒドラジニウムを主体とする前駆体と、その中に可溶性添加剤を有する溶媒を接触させて、それらの複合体の溶液を形成する工程と、複合体の溶液を基板に塗布して、基板上に溶液のコーティングを生成する工程と、コーティングから溶媒を除去して、基板上に複合体の皮膜を生成する工程と、その後、複合体の皮膜をアニーリングして複合体を分解し、基板上に金属カルコゲニドの皮膜を生成する工程を含む方法によって、金属カルコゲニド半導体材料の皮膜を含むチャンネル層を作製することを含む方法を提供する。

50

【 0 0 3 5 】

本発明はさらに、金属カルコゲニドの単離ヒドラジニウムを主体とする前駆体を調製するための、第1の方法を提供する。この第1の方法は、

少なくとも1種類の金属カルコゲニド、下記の式によって表されるヒドラジン化合物、

$$R^1 R^2 N - N R^3 R^4$$

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、それぞれ独立に、水素、アリール、メチル、エチル、および炭素原子3個ないし6個の直鎖、分枝または環式アルキルから選択される)、任意的にS、Se、Teおよびこれらの組合せから選択した元素カルコゲンを接触させ、金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体をヒドラジン化合物に溶かした溶液を生成する工程、および金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体を、実質的に純粋な生成物として単離する工程を含む。

10

【 0 0 3 6 】

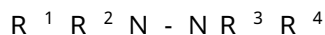
本発明はさらに、金属カルコゲニドの単離ヒドラジニウムを主体とする前駆体を調製するための、第2の方法を提供する。この第2の方法は、

少なくとも1種類の金属カルコゲニドと、下記の式によって表されるアミン化合物と H_2S 、 H_2Se 、または H_2Te との塩を接触させて、

$$N R^5 R^6 R^7$$

(式中、 R^5 、 R^6 、および R^7 は、それぞれ独立に、水素、アリール、メチル、エチル、および炭素原子3個ないし6個の直鎖、分枝または環式アルキルから選択される)、金属カルコゲニドのアンモニウムを主体とする前駆体を生成する工程と、金属カルコゲニドのアンモニウムを主体とする前駆体、下記の式によって表されるヒドラジン化合物、

20



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、それぞれ独立に、水素、アリール、メチル、エチル、および炭素原子3個ないし6個の直鎖、分枝または環式アルキルから選択される)、任意的にS、Se、Te、およびこれらの組合せから選択した元素カルコゲンを接触させ、金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体をヒドラジン化合物に溶かした溶液を生成する工程、および金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体を、実質的に純粋な生成物として単離する工程を含む。

【 0 0 3 7 】

本発明のヒドラジニウム金属カルコゲニドは、前に記載した第1の方法または第2の方法のいずれかによって、実質的に純粋な形の単離品として調製することができる。

30

【 0 0 3 8 】

本発明に従って作製した皮膜には、コストが低いという利点がある。チャンネル層として金属カルコゲニド半導体材料を使用する装置によって、n型スピン・コーティング装置に関して現在報告されている最高の移動度が生み出される。

【 0 0 3 9 】

さらに、本装置の特性は、リドリー他(Ridley et al.)が報告した、有機誘導体化したCdSeナノ結晶を使用して生成した可溶性金属カルコゲニドを用いて、CdSe半導体皮膜を印刷したもの[「印刷により作製した全無機質電界効果トランジスタ(All-Inorganic Field Effect Transistors Fabricated by Printing)」、サイエンス(Science) 286、746~749(1999年)]よりも良好である。

40

【 0 0 4 0 】

本発明のこの方法の重要な利点は、可溶性ヒドラジニウムを主体とする前駆体を生成する工程を、化学会社がヒドラジニウム前駆体を製造し、装置メーカーが皮膜をスピン・コーティングできるように、薄膜の溶液処理から分離することによって得られる。これにより、有毒で反応性の強いヒドラジンおよびヒドラジン誘導体の工場内での取り扱いが容易になるため、化学会社はより効率的にヒドラジニウム前駆体を製造することができるようになる。また装置メーカーは同前駆体を購入し、自社の製造工場で、毒性のより少ない溶剤を使用して、所要の皮膜をスピン・コーティングすることができるようになる。

【 0 0 4 1 】

50

本発明はさらに、少なくとも1種類の金属カルコゲニドと1種類のヒドラジン化合物を使用して、金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体の溶液を生成する、カルコゲニド皮膜を溶液堆積させるための2種類の代替方法(方法1および方法2)を提供する。これらの代替方法では、ヒドラジニウムを主体とする前駆体は単離されず、代わりに、溶媒として作用するヒドラジン化合物と共にイン・サイチュで形成される。

【0042】

本発明のいくつかの方法により製造した低コスト金属カルコゲニド半導体材料は、フラットパネル・ディスプレイ、非線形光学/光導電装置、化学物質センサ、発光ダイオードの発光および電荷移動層、薄膜トランジスタ、電界効果トランジスタのチャネル層、光学データ記憶装置用相変化媒体などの光学データ記憶装置用媒体などを含む、各種の適用分野に使用することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0043】

単離ヒドラジニウムを主体とする前駆体からの皮膜の形成

本発明の1つの方法、方法3は、金属カルコゲニドの単離ヒドラジニウムを主体とする前駆体を使用する、金属カルコゲニドの薄膜の堆積に関する。

【0044】

この方法は、

金属カルコゲニド、または金属カルコゲニドの混合物の単離ヒドラジニウムを主体とする前駆体と、その中に可溶性添加剤を有する溶媒を接触させて、それらの複合体の溶液を形成する工程と、

20

複合体の溶液を基板に塗布して、基板上に溶液のコーティングを生成する工程と、

コーティングから溶媒を除去して、基板上に複合体の皮膜を生成する工程と、その後

、
複合体の皮膜をアニーリングして複合体を分解し、基板上に金属カルコゲニドの皮膜を生成する工程を含む。

【0045】

金属カルコゲニドの単離ヒドラジニウムを主体とする前駆体と、その中に可溶性添加剤を有する溶媒を接触させる工程によって、ヒドラジンが実質的に可溶性添加剤に置換されて複合体が形成されている、金属カルコゲニドの複合体が生成する。

30

【0046】

適切な溶媒には、水、低級アルコール、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソ・プロパノール、n・ブタノール、イソ・ブチルアルコール、sec・ブチルアルコール、シクロヘキサノールなど、エーテル、例えば、ジエチルエーテル、ジブチルエーテルなど、エステル、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなど、他の溶媒、例えば、炭素原子2個ないし6個のアルキレングリコール、炭素原子4個ないし6個のジアルキレングリコール、炭素原子6個のトリアルキレングリコール、グリム、ジグリム、トリグリム、プロピレングリコールモノアセテート、DMSO、DMF、DMA、HMPA、およびこれらの混合物などがある。

【0047】

可溶性添加剤は、炭素原子1個ないし10個の脂肪族アミン、炭素原子4個ないし10個の芳香族アミン、炭素原子2個ないし6個のアミノアルコール、またはこれらの混合物であってよい。

40

【0048】

脂肪族アミンは、n・プロピルアミン、イソ・プロピルアミン、n・ブチルアミン、sec・ブチルアミン、イソ・ブチルアミン、ペンチルアミン、n・ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミンおよびフェネチルアミンから選択されることが好ましく、芳香族アミンはピリジン、アニリンまたはアミノトルエンであることが好ましい。アミノアルコールは、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、トリエタノールアミンおよびトリプロパノールアミンから選択されることが好ましい。

50

他の適切なアミンも使用することができる。ただしそれらは、選択した溶媒中での、金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体の溶解を促進するものとする。

【0049】

ヒドラジニウムを主体とする前駆体の皮膜の堆積は、単離ヒドラジニウムを主体とする前駆体を溶媒に溶かした溶液を使用して、標準的な溶液を主体とする技法によって行われる。適切な溶液を主体とする技法には、前述の溶液を使用する、スピン・コーティング、スタンピング、印刷、または浸漬コーティングがある。溶媒を除去した後に、短時間の低温アニーリング（典型的には、約350 未満の温度）を行って、サンプルからヒドラジニウムのカルコゲニド塩を分解し、得られる金属カルコゲニド皮膜の結晶性を改善する。

【0050】

本発明は、半導体材料、および適温/低温において高い担体移動度と低コスト処理を同時にもたらす処理技法を提供し、これらの技術には、プラスチックで全体が構築された、軽く、柔軟な非常に広域のディスプレイまたは電子機器を含めた多くの新しい適用例がある。

【0051】

本発明によって、 $10 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ もの電界効果移動度で、高品質の超薄型スピン・コーティング皮膜を堆積させることができ、この移動度は以前のスピン・コーティング半導体の例より約1桁大きい。

【0052】

本発明の方法3は、以下の4段階を含む：

1. 金属カルコゲニド化合物のヒドラジニウム前駆体を単離する（合成する）；
2. 適切に選択された非ヒドラジンを主体とする溶媒混合物に、ヒドラジニウム前駆体を溶かした溶液を形成する；
3. スピン・コーティング、スタンピングまたは印刷などの技法を使用する、段階2に記載した溶液混合物からのカルコゲニド前駆体の薄膜の溶液処理；および
4. 例えばホット・プレート上、またはオープン中に膜を置くことによる、あるいはレーザー主体のアニーリングを使用することによって生じた熱を用いる、生成した前駆体膜の所望の金属カルコゲニド膜への分解。

【0053】

段階3の溶液処理は、スピン・コーティングによって行うことが好ましい。

【0054】

段階4の膜の加熱は、膜を含む基板を50 と450 の間に設定した温度のホット・プレート上に、0.5分と120分の間の時間、置くことによって行うことが好ましい。

【0055】

段階1に記載した金属カルコゲニド化合物は、主要族の金属およびカルコゲンを含むことが好ましい（例えば、 SnS_2 、 SnSe_2 、 $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$ 、 In_2Se_3 、 GeSe_2 、 Sb_2S_3 、 Sb_2Se_3 、 Sb_2Te_3 ）。

【0056】

段階2の非ヒドラジンを主体とする溶媒は、有機アミン（例えば、プロピルアミン、ブチルアミン、フェニルアミン、エチレンジアミン）を含むことが好ましい。

【0057】

段階2の非ヒドラジンを主体とする溶媒混合物は、生成する金属カルコゲニドの化学量論性を調節し、皮膜形成を改善するために、有機アミンと混合された過剰なカルコゲン（S、Se、Te）を含むことが好ましい。

【0058】

金属カルコゲニド皮膜は薄膜の形態を有することが好ましく、薄膜は約5 ~ 約2000 の厚みを有することが好ましく、約5 ~ 約1000 の厚みを有することがさらに好ましい。

【0059】

金属カルコゲニド皮膜は、粒径が半導体装置中の接点間の寸法以上である多結晶金属カ

10

20

30

40

50

ルコゲニドを含むものでよい。しかし、金属カルコゲニド皮膜は、金属カルコゲニドの単結晶を含むものであってもよい。

【0060】

アニーリングは、金属カルコゲニド皮膜を形成するのに十分な温度および時間で行う。好ましくは、温度は約250から約500、さらに好ましくは、約250から約350である。

【0061】

本技術を使用して、 $(\text{SnS}_2 - x\text{Se}_x)$ などの3次システムも薄膜として容易に形成することができ、堆積した材料のバンド・ギャップ全体にわたってさらに正確に制御することができる。このように、本発明は、主族金属（例えばGe、Sn、Pb、Sb、Bi、Ga、In、Ti）カルコゲニドの薄膜を形成するために、最も有利に使用することができる。

10

【0062】

本発明の第1の実証として、 SnS_2 の皮膜を堆積させ、特徴付ける。この場合、金属カルコゲニドの皮膜は、スピン・コーティングを用いて堆積させることができるが、他の溶液を主体とする技術を使用しても同様に堆積させることができる。

【0063】

皮膜の堆積後、通常約350未満で皮膜の低温熱処理を行うことにより、所期の金属カルコゲニドの結晶皮膜が得られるとともに、ヒドラジン、ヒドラジニウムカルコゲニド、およびこれらの化合物の分解生成物が消失する。

20

【0064】

本発明の諸方法のいずれかで形成した皮膜も、基板から取り外して、分離した皮膜を生成することができる。

【0065】

基板は、熱安定性が良好である、すなわち少なくとも約300までの温度に安定である、金属カルコゲニドに対して化学的に不活性である、剛性を有する、または柔軟性があるという特性から選択された、少なくとも1つの特性を有することが好ましい。適当な例には、カプトン、ポリカーボネート、シリコン、非晶質水素化シリコン、炭化シリコン(SiC)、二酸化シリコン(SiO_2)、石英、サファイア、ガラス、金属、ダイヤモンド状炭素、水素化ダイヤモンド状炭素、窒化ガリウム、ヒ化ガリウム、ゲルマニウム、シリコン・ゲルマニウム、酸化インジウムスズ、炭化ホウ素、窒化ホウ素、窒化シリコン(Si_3N_4)、アルミナ(Al_2O_3)、酸化セリウム(IV)(CeO_2)、酸化スズ(SnO_2)、チタン酸亜鉛(ZnTiO_2)、プラスチック材料、またはこれらの組合せとすることができる。金属基板は、アルミニウム箔、スズ箔、ステンレス・スチール箔、金箔などの金属箔が好ましく、プラスチック基板は、ポリカーボネート、マイラー(Mylar)、またはケブラー(Kevlar)が好ましい。

30

【0066】

本明細書に記載の方法は、例えば薄膜トランジスタ(TFT)、発光ダイオード(LED)、およびデータ記憶媒体などの適用分野のための、半導体皮膜の形成に有用である。

【0067】

半導体材料として有用である可能性がある金属カルコゲニド・システムの例が多数ある。硫化スズ(IV)、 SnS_2 は、n型導電性を有し、光学バンド・ギャップが約2.1 eV、報告された移動度が $18 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$ で、太陽電池の半導体材料としてかなり興味を持たれ始めた候補の1つである[G. ドミンゴ他(G. Domingo et al.)、「 SnS_2 および SnSe_2 の基本的光吸収(Fundamental Optical Absorption in SnS_2 and SnSe_2)」、フィジカル・レビュー(Phys.Rev.)、143、536~541頁、(1966年)]。

40

【0068】

単離ヒドラジニウムを主体とする前駆体の調製

本発明は、単離品として金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体を調製

50

するための、第1の方法および第2の方法をさらに提供する。

【0069】

ヒドラジニウムを主体とする前駆体を調製するための第1の方法は、
少なくとも1種類の金属カルコゲニド、下記の式によって表されるヒドラジン化合物、
 $R^1 R^2 N - NR^3 R^4$

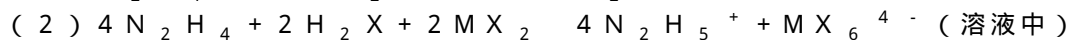
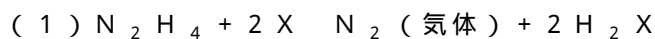
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、それぞれ独立に、水素、アリール、メチル、エチル、および炭素原子3個ないし6個の直鎖、分枝または環式アルキルから選択される)、任意的にS、Se、Teおよびこれらの組合せから選択した元素カルコゲンを接触させ、金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体をヒドラジン化合物に溶かした溶液を生成する工程、および

金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体を、実質的に純粋な生成物として単離する工程を含む。

10

【0070】

上記のシステム中で作用する可能性がある機構は次のとおりである。



式中、Mは金属、かつXはSまたはSeである。

【0071】

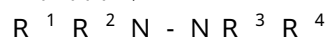
ヒドラジニウムを主体とする前駆体を調製するための第2の方法は、

少なくとも1種類の金属カルコゲニドと、下記の式によって表されるアミン化合物と
 $H_2 S$ 、 $H_2 S e$ 、または $H_2 T e$ との塩を接触させて、



(式中、 R^5 、 R^6 、および R^7 は、それぞれ独立に、水素、アリール、メチル、エチル、および炭素原子3個ないし6個の直鎖、分枝または環式アルキルから選択される)、金属カルコゲニドのアンモニウムを主体とする前駆体を生成する工程と、

金属カルコゲニドのアンモニウムを主体とする前駆体、下記の式によって表されるヒドラジン化合物、



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、それぞれ独立に、水素、アリール、メチル、エチル、および炭素原子3個ないし6個の直鎖、分枝または環式アルキル基から選択される)、任意的にS、Se、Te、およびこれらの組合せから選択した元素カルコゲンを接触させ、金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体をヒドラジン化合物に溶かした溶液を生成する工程、および

金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体を、実質的に純粋な生成物として単離する工程を含む。

20

30

【0072】

好ましくは、 R^5 、 R^6 、および R^7 は、それぞれ独立に、水素、アリール、メチルおよびエチルであってよい。 R^5 、 R^6 、および R^7 は、すべて水素であることがより好ましい。

【0073】

この方法中では、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、それぞれ独立に、水素、アリール、メチルまたはエチルであることが好ましい。ヒドラジン化合物はヒドラジン、すなわち R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 がすべて水素であるヒドラジン、メチルヒドラジンまたは1,1-ジメチルヒドラジンであることがより好ましい。

40

【0074】

好ましくは、アミン化合物は NH_3 、 $CH_3 NH_2$ 、 $CH_3 CH_2 NH_2$ 、 $CH_3 CH_2 CH_2 NH_2$ 、 $(CH_3)_2 CH NH_2$ 、 $CH_3 CH_2 CH_2 CH_2 NH_2$ 、フェネチルアミン、2-フルオロフェネチルアミン、2-クロロフェネチルアミン、2-プロモフェネチルアミン、3-フルオロフェネチルアミン、3-クロロフェネチルアミン、3-プロモフェネチルアミン、4-フルオロフェネチルアミン、4-クロロフェネチルアミン、

50

4 - ブロモフェネチルアミン、2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェネチルアミン、またはこれらの混合物である。

【0075】

アンモニウム金属カルコゲニド前駆物質は、考慮中の金属カルコゲニドによって、各種の技術により生成することができる。このような技術には、金属カルコゲニドをアンモニウムカルコゲニドの水溶液に単純に溶解した後、通常室温で溶液を蒸発させる方法、ソルボサーマル技術、および高温でのソリッドステート経路によるものなどがある。ほとんどの金属カルコゲニドが通常の溶剤に溶解しにくいのに反して、アンモニウム塩はヒドラジンに激しくアンモニアを発生しながら容易に溶解し、金属カルコゲニドのヒドラジニウム塩を生成する [L. F. オードリース他 (L. F. Audrieth et al.)、*「ヒドラジンの化学 (The Chemistry of Hydrazine)」*、John Wiley & Sons, New York 刊、200頁 (1951年)]。例えば、アンモニウムを主体とする $S_n S_2$ 前駆物質のヒドラジンに対する溶解度は、200 g / l を超える。

10

【0076】

本発明の第1または第2の工程により得られる、金属カルコゲニドのヒドラジウムを主体とする前駆体を、ほぼ純粋な製品として単離するには、当業者に周知の、どのような適切な方法または手順によっても達成することができる。このような適切な方法には、以下のようなものがあるが、これらに限定されるものではない。

1. 溶剤を蒸発させて、金属カルコゲニドのヒドラジウムを主体とする前駆体を、ほぼ純粋な固体として生成する方法

20

2. 金属カルコゲニドのヒドラジウムを主体とする前駆体の溶解度が低い、または実質的に不溶の溶剤を添加し、金属カルコゲニドのヒドラジウムを主体とする前駆体を沈殿させた後、沈殿物を濾過する方法

3. 反応混合物を冷却して金属カルコゲニドのヒドラジウムを主体とする前駆体を反応混合物から沈殿させた後、沈殿物を濾過する方法

【0077】

金属カルコゲニド構造を可溶化するヒドラジンは金属カルコゲニドの骨組と弱く相互作用するだけなので、低温で容易に前駆物質から除去することができる。さらに、出発原料はすべてカルコゲニドであるため (ハロゲン化物または酸化物ではなく)、これらの元素の不純物は最終的な皮膜には存在しない。

30

【0078】

本発明は、ある種の金属硫化物およびセレン化物 (例えば硫化亜鉛、セレン化銅、銀をドーピングした硫化亜鉛、銅をドーピングした硫化カドミウム亜鉛) の沈殿のための溶剤としてヒドラジン水加物を使用する、以前の開示 [ベクト他 (Vecht et al.) に与えられた米国特許第6379585号、*「硫化物およびセレン化物の生成 (Preparation of Sulfides and Selenides)」*] とは異なる。この以前に行われた研究の場合、溶剤 (常にヒドラジンとともに水を伴う) は一般に、以後の溶剤を主体とする処理のための金属カルコゲニドの溶解より、遷移金属カルコゲニドの沈殿が可能になる。

【0079】

本技術は、ヒドラジンの使用に限定されるものではない。1, 1 - ジメチルヒドラジン、メチルヒドラジンなど他のヒドラジン類似の溶剤、またはヒドラジン類似の溶剤と他の溶剤の混合物とともに使用することができる、他の溶剤には、水、メタノール、エタノール、アセトニトリル、N, N - ジメチルホルムアミドなどがある。

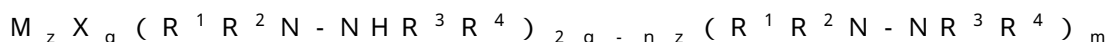
40

【0080】

カルコゲニドは、元素カルコゲン、例えば S、Se、Te またはこれらの組合せなどをさらに含むことができる。

【0081】

ヒドラジンを主体とする前駆体、すなわちヒドラジニウム金属カルコゲニドは以下の式によって表される。



50

(式中、Mは価電子nを有する主要族の金属であり、nは1ないし6の整数であり、Xはカルコゲンであり、zは1ないし10の整数であり、qは1ないし30の整数であり、mは1ないし30.5であり、かつR¹、R²、R³、およびR⁴は、それぞれ独立に、水素、アリール、メチル、エチル、および炭素原子3個ないし6個の直鎖、分枝または環式アルキルから選択される。

【0082】

金属カルコゲニドは、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Ga、In、Ti、およびこれらの組合せなどの金属と、S、Se、Te、およびこれらの組合せなどの元素カルコゲンを含む。

10

【0083】

一実施形態では、金属カルコゲニドは、一般式MXまたはMX₂で表され、式中Mは、Ge、Sn、Pb、およびこれらの組合せなどの金属であり、Xは、S、Se、Te、およびこれらの組合せなどのカルコゲンである。

【0084】

他の実施形態では、金属カルコゲニドは、一般式M₂X₃で表され、式中Mは、Sb、Bi、Ga、In、およびこれらの組合せなどの金属であり、Xは、S、Se、Te、およびこれらの組合せなどのカルコゲンである。

【0085】

さらに他の実施形態では、金属カルコゲニドは、一般式M₂Xで表され、式中MはTiであり、Xは、S、Se、Te、およびこれらの組合せなどのカルコゲンである。

20

【0086】

好ましくは、金属はSnまたはSbであり、カルコゲンはSまたはSeである。

【0087】

このようなカルコゲニド・システムは、下記の一般式で表され留化合物を含む。



式中xは0ないし2であり、SnS₂およびSnSe₂を含む。

【0088】

薄膜電界効果トランジスタ装置

30

本発明はさらに、前に記載した4段階の手法を使用して堆積させた半導体チャネル層を有する、改良された薄膜電界効果トランジスタ(TFT)装置を提供する。

【0089】

本発明により製造したこのような装置によれば、現在報告されているn型の溶液処理された装置の中で、最高の移動度が得られる。さらに、装置の特性は、リドリー他(Ridley et al.)が報告した、有機誘導体化したCdSeナノクリスタルを使用して生成した可溶性金属カルコゲニド前駆物質を印刷した、CdSe半導体皮膜より良好である[リドリー他(Ridley et al.)、「印刷により製造した全無機電界効果トランジスタ(All-Inorganic Field Effect Transistors Fabricated by Printing)」、サイエンス(Science)、286、746~749頁、(1999年)]。

40

【0090】

したがって本発明は、溶液処理したカルコゲニド・チャネル層を主体とする、本発明の単離ヒドラジニウムを主体とする前駆体を使用する方法を使用して改良した、電界効果トランジスタを含む。この電界効果トランジスタは、活性半導体層として金属カルコゲニド半導体材料の皮膜を有する、薄膜電界効果トランジスタ(FET)装置である。

【0091】

本発明はさらに、ソース領域およびドレイン領域、ソース領域とドレイン領域の間に延び、半導体材料を含むチャネル層、チャネル層と間隔を置いて隣接するゲート領域、ゲート領域とソース領域、ドレイン領域、およびチャネル層の間に電気絶縁層を有する型の電界効果トランジスタを製造する方法であって、

50

金属カルコゲニドの単離ヒドラジニウムを主体とする前駆体と、その中に可溶性添加剤を有する溶媒を接触させて、それらの複合体の溶液を形成する工程と、複合体の溶液を基板に塗布して、基板上に溶液のコーティングを生成する工程と、コーティングから溶媒を除去して、基板上に複合体の皮膜を生成する工程と、その後、複合体の皮膜をアニーリングして複合体を分解し、基板上に金属カルコゲニドの皮膜を生成する工程を含む方法によって、金属カルコゲニド半導体材料の皮膜を含むチャンネル層を作製することを含む方法を提供する。

【 0 0 9 2 】

実施形態の1つでは、例えば、参照により内容が本明細書に組み込まれている米国特許第6180956号の図4に示されているように、ソース領域、チャンネル層、およびドレイン領域が基板の表面上に配置され、電気絶縁層が前記チャンネル層の上に配置されてソース領域からドレイン領域に延び、ゲート領域が電気絶縁層の上に配置されることが好ましい。

10

【 0 0 9 3 】

他の実施形態では、例えば、参照により内容が本明細書に組み込まれている米国特許第6180956号の図3に示されているように、ゲート領域が、基板の表面上にゲート層として配置され、電気絶縁層がゲート層の上に配置され、ソース領域、チャンネル層、およびドレイン領域が電気絶縁層の上に配置される。

【 0 0 9 4 】

好ましくは、金属カルコゲニド半導体材料は薄膜の形態を有し、金属カルコゲニド半導体材料は、結晶粒径が半導体装置の接点間の距離以上を有する多結晶材料である。したがって、本発明は上述の方法により製造された、改良型電界効果トランジスタを提供することができる。

20

【 0 0 9 5 】

ヒドラジニウムを主体とする前駆体を単離しない皮膜の形成

本発明は、ヒドラジン（または他のヒドラジン様溶媒）/カルコゲニドの混合物を、金属カルコゲニドまたは金属カルコゲニド混合物の溶媒として使用することを含む、金属カルコゲニドの薄膜を堆積させる代替的な方法（方法1）をさらに提供する。この方法では、ヒドラジニウムを主体とする前駆体は単離しない。ヒドラジニウムを主体とする前駆体の皮膜の堆積は、前述の溶液を使用して、スピン・コーティング、スタンピング、印刷、または浸漬コーティングを含む標準的な溶液を主体とする技法により行われる。その後、短時間の低温アニーリング（典型的には、約350 未満の温度）を行って、過剰のヒドラジンおよびヒドラジニウムのカルコゲニド塩をサンプルから除去し、得られる金属カルコゲニド皮膜の結晶性を改善する。

30

【 0 0 9 6 】

ヒドラジニウムを主体とする前駆体を単離しない方法1は、

少なくとも1種類の金属カルコゲニド、下記の式で表されるヒドラジン化合物、



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、それぞれ独立に、水素、アリール、メチル、エチル、または炭素原子3個ないし6個の直鎖、分枝または環式アルキルである）、任意的にS、Se、Te、またはこれらの組合せなどの元素カルコゲンを接触させて、金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体の溶液を生成する工程と、

40

金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体の溶液を基板に塗布して、前駆体の皮膜を生成する工程と、その後、

前駆体の皮膜をアニーリングして、過剰のヒドラジンとヒドラジニウムカルコゲニドの塩を除去して、基板上に金属カルコゲニドの皮膜を生成する工程を含む。

【 0 0 9 7 】

本発明はまた、下記の工程を含む、金属カルコゲニドの薄膜を堆積させる他の方法（方法2）を提供する。（1）可溶性のアンモニウムを主体とする前駆体の合成、（2）前駆体の溶媒としてヒドラジンの使用、（3）標準的な溶液を主体とする技法（前述）を使用

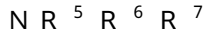
50

する皮膜の堆積、および(4)低温アニーリング工程。アニーリング工程は、室温付近ないし約500の温度で行うことができるが、典型的には約250ないし約350の温度で行う。

【0098】

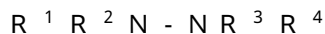
ヒドラジニウムを主体とする前駆体を単離しない方法2は、方法1と類似している。ただし、カルコゲニドとアミンを最初に接触させて、金属カルコゲニドのアンモニウムを主体とする前駆体を生成させ、次いでこれをヒドラジン化合物、および任意的に元素カルコゲンと接触させる。方法2は、

少なくとも1種類の金属カルコゲニドと、下記の式によって表されるアミン化合物と H_2S 、 H_2Se 、または H_2Te との塩を接触させて、



(式中、 R^5 、 R^6 、および R^7 は、それぞれ独立に、水素、アリール、メチル、エチル、または炭素原子3個ないし6個の直鎖、分枝または環式アルキルである)、金属カルコゲニドのアンモニウムを主体とする前駆体を生成する工程と、

金属カルコゲニドのアンモニウムを主体とする前駆体と、下記の式で表されるヒドラジン化合物、



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、それぞれ独立に、水素、アリール、メチル、エチル、または炭素原子3個ないし6個の直鎖、分枝または環式アルキルである)、任意的に S 、 Se 、 Te 、またはこれらの組合せなどの元素カルコゲンとを接触させて、ヒドラジン化合物中の金属カルコゲニドのヒドラジニウムを主体とする前駆体の溶液を生成する工程と、

金属カルコゲニドの単離ヒドラジニウムを主体とする前駆体の溶液を基板に塗布して、前駆体の皮膜を生成する工程と、その後、

前駆体の皮膜をアニーリングして、過剰のヒドラジンとヒドラジニウムカルコゲニドの塩を除去して、基板上に金属カルコゲニドの皮膜を生成する工程を含む。

【0099】

図を参照すると、

図1は、 SnS_2 、 S 、およびヒドラジンから、窒素流中で800まで2/分で昇温して合成した、硫化ヒドラジニウムスズ(IV)前駆体の熱重量分析(TGA)走査を示す。

図2は、第1の方法により、スピン・コーティングを使用して堆積させ、300で10分間アニーリングした硫化スズ(IV)皮膜のX線回折図形を示す。計算したc軸パラメータは5.98で、公表された SnS_2 のバルク・サンプルの値、5.90 [B. Palosz et al., J. Appl. Crystallogr. 22, 622 (1989)]と一致する。

図3は、ヒドラジニウム陽イオンおよび中性ヒドラジン分子と交互に配列する $Sn_2Se_6^{4-}$ 二量体を含む、 $(N_2H_4)_3(N_2H_5)_4Sn_2Se_6$ のX線結晶構造を示す

図4は、第1の方法により、スピン・コーティングを使用して堆積させ、(a)225、(b)250、(c)275、および(d)300でアニーリングしたセレン化スズ(IV)前駆体皮膜のX線回折図形を示す。皮膜は、アニーリング温度の上昇につれて結晶性が增大するとともに、実質的に好ましいc軸の配向が見られる。300の皮膜を使用した計算c軸パラメータは6.13で、公表された $SnSe_2$ のバルク・サンプルの値と一致する。

図5は、窒素流中で800まで2/分で昇温した、硫化アンモニウムスズ(IV)前駆体、 $(NH_4)_xSnS_y$ の熱重量分析(TGA)走査を示す。

図6は、第2の方法により、スピン・コーティングを使用して堆積させ、(a)アニーリングなし、および(b)140、(c)200、(d)250、(e)325、および(f)400でアニーリングした、硫化スズ(IV)前駆体皮膜のX線回折図形を示す。皮膜は、アニーリング温度の上昇につれて結晶性が增大するとともに、実質的

10

20

30

40

50

に好ましい c 軸の配向が見られる。400 の皮膜を使用して計算した c 軸パラメータは 5.95 で、公表された SnS_2 のバルク・サンプルの値、5.90 [B. Palosz et al.)、J. Appl. Crystallogr. 22, 622 (1989)] と一致する。

図7は、第2の方法により、スピン・コーティングを使用して堆積させ、(a) 250、(b) 325 でアニーリングした硫化アンチモン (III) 前駆体皮膜の X 線回折図形を示す。公表された Sb_2S_3 の構造報告書に基づく反射率を図に示す [D. ノッドランド他 (D. Nodland et al.)、ノースダコタ州立大学 (North Dakota State University)、米国ノースダコタ州ファーゴ (Fargo, ND, USA)、ICDD無償援助 (Grant-in-Aid) (1990)]。

図8は、チャンネル材料として、スピン・コーティングした金属カルコゲニド半導体を使用する TFT 装置の概略図である。

図9は、第1の方法により製造した、スピン・コーティングした長さ $L = 25 \mu\text{m}$ 、幅 $W = 1500 \mu\text{m}$ の SnS_2 チャンネルを有する TFT について、電流変調 I_{on} / I_{off} および飽和支配電界移動度 μ を計算するために使用する、一定の $V_D = 100 \text{V}$ における I_D および $I_D^{1/2}$ に対する V_G をプロットしたグラフである。ゲート誘電体は 3000 の SiO_2 である。

図10は、第1の方法により製造した、スピン・コーティングした長さ $L = 25 \mu\text{m}$ 、幅 $W = 1500 \mu\text{m}$ の SnS_2 チャンネルを有する TFT について、ドレイン電流 I_D に対するソース・ドレイン電圧 V_D を、ゲート電圧 V_G の関数としてプロットしたグラフである。ゲート誘電体は 3000 の SiO_2 である。

図11は、第2の方法により製造した、スピン・コーティングした長さ $L = 25 \mu\text{m}$ 、幅 $W = 1500 \mu\text{m}$ の SnS_2 チャンネルを有する TFT について、電流変調 I_{on} / I_{off} および飽和支配電界移動度 μ を計算するために使用する、一定の $V_D = 100 \text{V}$ における I_D および $I_D^{1/2}$ に対する V_G をプロットしたグラフである。ゲート誘電体は 3000 の SiO_2 である。

図12は、第2の方法により製造した、スピン・コーティングした長さ $L = 25 \mu\text{m}$ 、幅 $W = 1500 \mu\text{m}$ の SnS_2 チャンネルを有する TFT について、ドレイン電流 I_D に対するソース・ドレイン電圧 V_D を、ゲート電圧 V_G の関数としてプロットしたグラフである。ゲート誘電体は 3000 の SiO_2 である。

図13は、第2の方法により製造した、スピン・コーティングした長さ $L = 25 \mu\text{m}$ 、幅 $W = 1500 \mu\text{m}$ の $\text{SnS}_2 - x\text{S}_x$ チャンネルを有する TFT について、電流変調 I_{on} / I_{off} および飽和支配電界移動度 μ を計算するために使用する、一定の $V_D = 100 \text{V}$ における I_D および $I_D^{1/2}$ に対する V_G をプロットしたグラフである。ゲート誘電体は 3000 の SiO_2 である。

図14は、第2の方法により製造した、スピン・コーティングした長さ $L = 25 \mu\text{m}$ 、幅 $W = 1500 \mu\text{m}$ の $\text{SnS}_2 - x\text{S}_x$ チャンネルを有する TFT について、ドレイン電流 I_D に対するソース・ドレイン電圧 V_D を、ゲート電圧 V_G の関数としてプロットしたグラフである。ゲート誘電体は 3000 の SiO_2 である。

【0100】

図15は、単結晶 X 線回折を使用して決定したヒドラジニウム前駆体、 $(\text{N}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ の結晶構造を示す図である。明確にするために、水素原子を除外してある。単位格子 (破線により輪郭を示す) : 斜方晶系 ($P2_12_12_1$)、 $a = 8.5220 (5) \text{A}$ 、 $b = 13.6991 (8) \text{A}$ 、 $c = 14.4102 (9) \text{A}$ 、 $V = 1682.301 \text{A}^3$ 、 $Z = 4$

【0101】

図16は、方法3を使用して製作した、チャンネル長 $L = 95 \mu\text{m}$ 、チャンネル幅 $W = 1500 \mu\text{m}$ の、スピン・コーティングした SnS_2 チャンネルのデバイス特性を示す。ゲート誘電体は厚みが 2500 の SiO_2 である。ゲート電圧 V_G の関数として、ドレイン電流 I_D をソース・ドレイン電圧 V_D に対してプロットしたグラフである。

【0102】

10

20

30

40

50

図17は、方法3を使用して製作した、チャンネル長 $L = 95 \mu\text{m}$ 、チャンネル幅 $W = 1500 \mu\text{m}$ の、スピン・コーティングした SnS_2 チャンネルのデバイス特性を示す。ゲート誘電体は厚みが 2500 \AA の SiO_2 である。 $V_D = 85 \text{ V}$ を一定にした場合の I_D および $I_D^{1/2}$ を V_G に対してプロットしたグラフで、硫化スズのチャンネルに対する電流変調 I_{ON}/I_{OFF} および飽和領域移動度 μ_{sat} を計算するのに使用する。

【0103】

図18は、方法3を使用して製作した、チャンネル長 $L = 95 \mu\text{m}$ 、チャンネル幅 $W = 1000 \mu\text{m}$ の、スピン・コーティングした SnS_2-xSex チャンネルのデバイス特性を示す。ゲート誘電体は厚みが 2500 \AA の SiO_2 である。ゲート電圧 V_G の関数として、ドレイン電流 I_D をソース・ドレイン電圧 V_D に対してプロットしたグラフである。

10

【0104】

図19は、方法3を使用して製作した、チャンネル長 $L = 95 \mu\text{m}$ 、チャンネル幅 $W = 1000 \mu\text{m}$ の、スピン・コーティングした SnS_2-xSex チャンネルのデバイス特性を示す。ゲート誘電体は厚みが 2500 \AA の SiO_2 である。 $V_D = 85 \text{ V}$ を一定にした場合の I_D および $I_D^{1/2}$ を V_G に対してプロットしたグラフで、 SnS_2-xSex チャンネルに対する電流変調 I_{ON}/I_{OFF} および飽和領域移動度 μ_{sat} を計算するのに使用する。

【0105】

図20は、X線光電子放出分光分析(XPS)の結果を示す。金属/カルコゲニド比によりSnの原子価に変化を生じる。S/Sn比が1.55から2.02に変化するにつれて、Sn3d核レベルの結合エネルギーは、Sn(II)の原子価の減少およびSn(IV)の原子価の増大に対応して、 486.3 eV から 487.2 eV へ移行する。Sの含有率が不十分な場合に成長させた皮膜は、半導体としての性質より金属としての性質が強い。

20

【0106】

前駆体溶液中で、正しい金属/カルコゲニド比を得ることが重要である。カルコゲニドの量が不十分であると、皮膜が過度に導電性となる。例えば、Sの含有率が不十分な場合に成長させた皮膜は、半導体としての性質より金属としての性質が強い。

【0107】

このことは、Snの原子価の指標となるX線光電子放出により測定したSnの核レベルの結合エネルギーに見られる。従来のヒドラジウム前駆体により処理した、すなわちヒドラジンを溶剤として処理した皮膜のSn3dスペクトルを観察すると、 486.6 eV の結合エネルギーを中心とする広いピークが見られる(図20)。

30

【0108】

余分なSを使用せずに本発明により成長させた皮膜は、核レベルの結合エネルギーが 486.3 eV であり、追加のSを使用すると 487.2 eV に移行する。この結合エネルギーの移行は、結合エネルギーが高くなってイオン化が進行したイオン種による、Sn(II)原子価からSn(IV)原子価への傾向を示す。本発明者らは、Sを追加することにより、皮膜中のSnS量が減少し、 SnS_2 の含有率が増大したと結論している。

【0109】

これらの皮膜のS/Sn比をMEISで測定すると、XPSの結果と相関性がある改善された化学量論への傾向も示される。「N2H4なし」と表示された皮膜は、本発明の方法を用いて製作されたものである。

40

【0110】

【表 1】

皮膜	S/Sn比
N ₂ H ₄ なし (sn10)	1.55
N ₂ H ₂ (sn08)	1.8
N ₂ H ₂ なしS追加 (sn11)	2.02

【0111】

10

本発明は、電子装置に適用される高品質の薄膜形態の、カルコゲニド主体の電子材料を溶液堆積する代替方法を提供する。溶液から堆積させる能力は、スピン・コーティング、印刷、スタンピング、浸漬などの、多くの低コスト、低温の比較的高速の方法を利用できる機会を開くため、特に注目されている。下記に記載する説明は、主としてこれらの皮膜をTF Tに適用することについて述べているが、この説明は例示するためのものであって、このようにして堆積させた電子皮膜は、他の電子装置にも同様に使用することができるであろう。

【0112】

金属カルコゲニド半導体材料の皮膜、およびそのTF T装置の形成について説明するための例を以下に示す。

20

【0113】

方法 1

例 1

SnS_2 0.274 g (1.5 mmol) をヒドラジン 1.0 ml とイオウ 0.048 g (1.5 mmol) に溶解して、 SnS_2 の溶液を生成した。反応初期の窒素発生の結果と考えられるかなりの発泡が観察された。室温では溶解は比較的遅く、透明な黄色の溶液を生成するのに、約 4 ~ 6 時間の攪拌を必要とした。この溶液を濾過し、炉液を窒素ガス流中で蒸発させて、最終的に 0.337 g の黄色い粉末を得た。この粉末を熱分析したところ、得られた固体は本質的に 200 以下の比較的低温で分解して SnS_2 を生成し、工程中に 38% の重量減少が見られた (図 1)。

30

【0114】

上記の前駆物質は、 SnS_2 0.055 g (0.3 mmol) をヒドラジン 0.5 ml とイオウ 0.010 g (0.3 mmol) に溶解することにより、洗浄した石英基板上に容易に堆積させることができる。各基板は、王水、トルエン、メタノール、最後に濃水酸化アンモニウム溶液で順次前洗浄した。上記の SnS_2 溶液 3 ~ 4 滴を基板上に滴下し、濡れを良好にするために 20 分間放置し、基板を空气中で、2000 rpm で 2 分間回転させて、 SnS_2 の薄膜を形成した。得られた黄色の皮膜を、不活性雰囲気中で、300 で 10 分間アニーリングした。得られた X 線パターンを図 2 に示すが、 SnS_2 の結晶皮膜が示されている。

【0115】

40

例 2

上記の方法により、 SnSe_2 の皮膜を堆積させた。

【0116】

SnSe_2 0.277 g (1 mmol) は、 Se 0.079 g (1 mmol) を添加したヒドラジン 1 ml に容易に溶解し (数分間の攪拌により)、最終的に淡黄色の溶液を得た。淡黄色の着色は、工程中にポリカルコゲニドの生成がなかったことを示唆するが、これより大量の Se を添加すれば、これより濃い溶液の着色が見られる。反応初期の窒素発生の結果と考えられるかなりの発泡が観察された。溶液を窒素ガス流中で数時間蒸発させて、約 0.450 g の黄色い結晶粉末を得た。この粉末は、室温でバランス上に置いている間に容易に重量が減少したが、これは構造中に取り込まれた溶剤 (すなわちヒドラジン

50

)が徐々にサンプルから分離することを示唆する。

【0117】

生成物から回収した結晶を精製した単結晶構造(図3)は $(\text{N}_2\text{H}_4)_3(\text{N}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$ の組成と、ヒドラジニウム陽イオンと中性のヒドラジン分子が交互に配列した $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$ 二量体を含む構造を有する。本生成物の構造は、式(1)および(2)に示された機構をサポートすることに注目されたい。

【0118】

上記の SnSe_2 の溶液3滴を基板(例えば石英)上に滴下し、濡れを良好にするまで20分間放置し、基板を2000rpmで2分間回転させて SnSe_2 の皮膜を形成した。得られた黄色の皮膜を不活性雰囲気中で、225、250、275、および300で10分間アニーリングした。得られたX線パターンを図4に示すが、アニーリング温度を上昇させるほど結晶性が增大することが示されている。しかし、低温(すなわち300未満)でも、結晶皮膜は形成される。X線回折パターン(X-ray diffraction pattern)は SnSe_2 のパターンと一致し、さらに実質的に好ましい配向を示している。

10

【0119】

$\text{SnSe}_{2-x}\text{S}_x$ ($x < 1$)の皮膜も同様に、 SnS_2 、 SnSe_2 、 S 、 Se 、およびヒドラジンをそれぞれ原料として形成した。

【0120】

方法2

本発明の金属カルコゲニド溶液を精製する第2の方法により、考慮中の金属カルコゲニドに応じて、金属カルコゲニドをアンモニウムカルコゲニドの水溶液に単純に溶解した後、通常室温で溶液を蒸発させる方法、ソルボサーマル技術、および高温でのソリッドステート経路によるものなどを含む適当な技術を用いて、アンモニウム金属カルコゲニドの前駆物質を精製することができる。

20

【0121】

例3

本例では、 SnS_2 548.5g(3mmol)を50重量%の硫化アンモニウム(NH_4)₂S水溶液85mlに4日の期間をかけて溶解して、アンモニウムを主体とする硫化スズ(IV)前駆物質を合成した。この溶液を0.45μmのガラス製マイクロファイバ・フィルタで濾過し、得られた濾液を窒素ガス流中で数日間徐々に蒸発させて、黄色の生成物(約1.05g)を得た。

30

【0122】

生成物は、得られた濾液が無色になるまでメタノールで洗浄、濾過を繰り返し、最終製品について熱分析スキャンを行ったところ、約150での重量減少(SnS_2 を得るための)は、約30%であった(図5)。このことは、概略組成、 $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ を示す。生成物は名目上非晶質で、すなわち粉末の回折計でX線パターンは観察されない。重量減少は、アンモニアおよび硫化水素の消失に対応するが、大気温度のような低温で開始し、このことは、材料が容易に SnS_2 に分解できることを示している。 SnS_2 前駆物質は固定した化学量論的比率を有する必要はないため、この前駆物質はここでは $(\text{NH}_4)_x\text{SnS}_y$ と表示する。

40

【0123】

前駆物質 $(\text{NH}_4)_x\text{SnS}_y$ は、ヒドラジンに対して高度に可溶性であることが判明した。例えば、80mgの $(\text{NH}_4)_x\text{SnS}_y$ は、0.5mlの無水ヒドラジンに容易に溶解してアンモニアを激しく発生する。したがって、不活性雰囲気ドライ・ボックス中または大気中で、約3~4滴の前駆物質溶液をそれぞれ0.75インチ(19mm)の石英ディスク基板上に滴下して、例えば2000rpmで2分間回転させることにより、上述のヒドラジン溶液から皮膜を好都合に石英ディスク上にスピン・コーティングすることができる。

【0124】

各基板は、王水、トルエン、メタノール、最後に濃水酸化アンモニウム溶液で順次前洗

50

浄した。得られた皮膜は淡黄色（透明）で、外観は非常に平滑であった。

【0125】

140、200、250、325、400の5種類のアニーリング温度が考えられた。各温度を使用してコーティングした基板を20分間不活性（窒素）雰囲気、温度制御したホット・プレートを使用してアニーリングした。皮膜のX線検査によれば、アニーリング温度が上昇するにつれて、結晶性が改善することが判明したが（図6）、200の低温でも、ある程度の結晶性が見られた。

【0126】

例4

アンモニウム前駆物質の第2の例として、 Sb_2S_3 の皮膜を形成した。

10

【0127】

Sb_2S_3 0.250g (0.74mmol)を50重量%の硫化アンモニウム(NH_4)₂S水溶液10mlに数時間かけて溶解して、アンモニウムを主体とする硫化アンチモン(III)前駆物質を合成した。この溶液を0.45μmのガラス製マイクロファイバ・フィルタで濾過し、得られた濾液を窒素ガス流中で3時間かけて徐々に蒸発させて、暗色の生成物(約0.385g)を得た。前駆物質(NH_4)_x SbS_y は、ヒドラジンに対して高度に可溶性であることが判明した。例えば、80mgの(NH_4)_x SbS_y は、0.5mlの無水ヒドラジンに容易に溶解してアンモニアを激しく発生する。したがって、不活性雰囲気のドライ・ボックス中または大気中で、約3~4滴の前駆物質溶液をそれぞれ0.75インチ(19mm)の石英ディスク基板上に滴下して、例えば2000rpmで2分間回転させることにより、上述のヒドラジン溶液から皮膜を好都合に石英ディスク上にスピン・コーティングすることができる。

20

【0128】

各基板は、王水、トルエン、メタノール、最後に濃水酸化アンモニウム溶液で順次前洗浄した。得られた皮膜は淡色（透明）で、外観は非常に平滑であった。

【0129】

250、325の2種類のアニーリング温度が考えられた。各温度を使用してコーティングした基板を20分間不活性（窒素）雰囲気、温度制御したホット・プレートを使用してアニーリングした。基板をホット・プレートに置いた時、皮膜の色が直ちに暗色化し、 Sb_2S_3 の生成を示した。皮膜のX線検査によれば、アニーリング温度が上昇するにつれて、結晶性が改善することが判明した（図7）。

30

【0130】

例5

TFT装置

上述の半導体金属カルコゲニドを半導体チャネルとして使用して、TFTを製造した。試験の目的で、検査した装置は濃厚にn型ドーピングを行ったシリコン基板（ゲートとしても機能する）、3000に熱成長させた SiO_2 絶縁バリア層、スピン・コーティングした硫化スズ(IV)またはセレン化スズ(IV)、およびパターニングした800の金のソース・ドレイン電極を含む（図8）。

【0131】

SnS_2 半導体チャネルに関しては、方法1、すなわち SnS_2 20mg (0.11mmol)をヒドラジン1.6mlおよび S_3 5mgに溶解する方法、または方法2、すなわちアンモニウム前駆物質(NH_4)_x SnS_y 25mgをヒドラジン1.6mlに溶解する方法のいずれかによりスピン・コーティング溶液を生成した。いずれの場合にも、3~4滴の硫化スズ(IV)溶液を洗浄した2cm×2cmのシリコン基板（最終洗浄工程は基板を水酸化アンモニウム中に少なくとも30分間浸漬することを含む）上に滴下した。方法1のアニーリング工程は、皮膜を徐々に120℃まで昇温し、120℃で20分間保温し、最後に300℃で約5分間アニーリングする。金のソース・ドレイン電極を堆積させた後、皮膜に300℃で2回目のアニーリングを行い、これにより装置特性を大幅に改善させた。

40

50

【0132】

方法2のアニーリング工程は、皮膜を徐々に120℃まで昇温し、120℃で20分間保温し、最後に300℃で約15分間アニーリングする。方法1または方法2を使用して形成したSnS₂チャネルのドレインおよびゲートのスリープ特性を図9～12に示す。

【0133】

方法1を使用して製造した装置の装置特性は、 $\mu_{sat} = 0.20 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$ 、 $\mu_{lin} = 0.10 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$ 、 $I_{on} / I_{off} = 7 \times 10^3$ であり、一方方法2での値は、 $\mu_{sat} = 0.07 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$ 、 $\mu_{lin} = 0.05 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$ 、 $I_{on} / I_{off} = 6 \times 10^3$ である。

【0134】

例6

方法2を使用して混合SnSe_{2-x}S_x型の皮膜を形成した。

【0135】

SnSe_{2.0} 360g (1.3mmol)を50重量%の硫化アンモニウム(NH₄)₂S水溶液56mlに数日の期間をかけて溶解して、アンモニウム前駆物質を合成した。この溶液を0.45μmのガラス製マイクロファイバ・フィルタで濾過し、得られた濾液を窒素ガス流中で数日間徐々に蒸発させた。暗色の生成物をメタノールで十分にすすぎ、暗色の生成物0.477gを得た。この前駆物質をヒドラジン1.6mlに溶解し、3～4滴を基板上に滴下して3500rpmで1分間回転させて、セレン化/硫化スズ(IV)前駆物質を生成した。

【0136】

酸化物をコーティングしたシリコン基板を十分に洗浄し、金属カルコゲニド溶液をスピン/コーティングする前に、少なくとも1時間水酸化アンモニウム溶液に浸漬した。アニーリング工程は、皮膜を徐々に120℃まで昇温し、120℃で20分間保温し、最後に300℃で約15分間アニーリングする。

【0137】

装置特性を図13および図14に示す。 $\mu_{sat} = 1.3 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$ 、 $\mu_{lin} = 1.0 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$ 、 $I_{on} / I_{off} = 10^3$ で、スピン・コーティングしたn型半導体の移動度としては、報告された値のうち最高の部類に入るものである。

【0138】

方法3

以下の実施例では、ヒドラジニウム前駆体を、反応混合物から単離した。ヒドラジンを含む反応混合物を「そのままの状態」を使用して皮膜をキャストした実施例1ないし6と異なり、実施例7ないし9では、単離した前駆体を使用して皮膜をキャストした。

【0139】

例7

SnS₂皮膜および装置：

1.薄黄色の(N₂H₅)₄Sn₂S₆の結晶および粉末を、(窒素雰囲気中で、数時間、攪拌しながら)0.183gのSnS₂(1mmol)を、2mlのヒドラジンおよび0.064gのS(2mmol)に溶かすことによって形成させ、最終的に黄色い溶液を生成させる。

【0140】

ヒドラジンは非常に毒性であり、適切な保護機器を使用して取り扱い、蒸気または液体との接触を防がなければならないことに留意されたい。窒素ガス流下で数時間、および真空下で数時間、溶液を乾燥するまで蒸発させることによって、約0.274g(0.49mmol)のヒドラジニウム前駆体[(N₂H₅)₄Sn₂S₆]を形成させる。生成物を化学的に分析することによって、予想値-観察値：N(19.8%)、H(3.5%)；計算値N(19.9%)、H(3.6%)と一致した結果が得られる。図15に示す結晶構造によって、所与の化学式が確認され、この前駆体は構造上、ヒドラジン陽イオンが交互に配列した陵共有型SnS₄テトラヘドラ(Sn₂e₆⁴⁻)の、陰イオン二量体を

10

20

30

40

50

有することが示される。

【0141】

2. ヒドラジニウムを主体とする前駆体、 $(\text{N}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ の溶液を、14 mgの $(\text{N}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ および3 mgのSを3.3 mlのブチルアミン中において、窒素雰囲気中で約12時間攪拌することによって形成した。生成した溶液は外見が明るい黄色であり、溶液処理に適していた。フェネチルアミンおよびエチレンジアミンを溶媒として使用する溶液も、証明されていることに留意されたい。

【0142】

3. 薄膜の溶液処理は、スピン・コーティングによって行った。2 cm × 2 cm平方のシリコン基板に濃厚にn型ドーピングを行い、基板抵抗率 < 0.005 オーム・cmが生じ、これを約2500の熱的に成長した SiO_2 (測定したキャパシタンス $= 1.30 \times 10^{-8} \mu\text{F}/\text{cm}^2$)でコーティングした。基板は、綿棒を用いた石鹼での洗浄、エタノールおよびジクロロメタン中での超音波処理という標準的な方法、およびピラニア法 (piranha process) (過酸化水素: 硫酸、1:4の体積比) を使用して清掃した。約12滴の前に記載したブチルアミンを主体とする溶液 (段階2) を、0.2 mmのフィルタに通過させ、清掃したシリコン基板上に置いた。スピン・サイクルを開始する前に約10秒間、溶液を基板上に放置した。スピン・サイクルは、立ち上げ回転数 ~ 4000 rpm、4000 rpmで45秒間、および立ち上げ回転数 ~ 0 rpmを含んでおり、これによって金属カルコゲニド前駆体の皮膜が形成された。この皮膜を、基板 (上部に皮膜を有する) を予備加熱したホット・プレート上に120で5分間置くことによって、空気中でさらに乾燥させ、次いで最終分解行程用に窒素を充填したドライ・ボックスに移した。

【0143】

4. 基板 (上部に前駆体の皮膜を有する) を予備加熱したホット・プレート上に270で20分間置くことによって、分解行程を行った。酸素および水レベルを1 ppm未満に保ちながら、窒素雰囲気中で加熱を行った。この熱処理の後、皮膜をホット・プレートから除去し、周囲温度に冷却し、硫化スズ (IV) の半導体皮膜を生成させた。中エネルギーイオン散乱法 (MEIS) を使用して決定した皮膜の化学量論性は $\text{SnS}_{2.0}$ (1) であり、予想された SnS_2 組成と完全に一致した。過剰なSを加えなかった溶液 (すなわち、ヒドラジニウム前駆体およびブチルアミンのみ) から堆積させた皮膜は一般に、イオウを欠いた、すなわち SnS_{2-x} であって、前式でxが約0.5である皮膜となったことに留意されたい。これによって、伝導性が高すぎて、それ故TF Tチャネル層中で使用するのが不適切であった (すなわち、それらをシャット・ダウンすることができなかった) 皮膜が生じた。

【0144】

TF T装置:

薄膜トランジスタを、段階4に記載した半導体皮膜の上部に、金のソースおよびドレイン電極を堆積させることによって実証した。装置の形状は図8に示す。前に記載した段階1ないし4を使用して形成した硫化スズ・チャネルを有するTF Tに関する、ドレイン電流 I_D とドレイン電圧 V_D の例示的なプロットを、印加されたゲート電圧 V_G の関数として図16に示す。装置はn-チャネル・トランジスタとして動作し、正のゲート・バイアス電圧を印加すると蓄積モードで動作する。負のゲート・バイアス電圧を印加すると、チャネルの電子が消耗し、装置がシャット・ダウンする。低い V_D では、 I_D が V_D と共に直線的に増大すると、TF Tは典型的なトランジスタの挙動を示す。小さな抵抗部品に関しては、電流飽和が、蓄積層がドレイン電極の近くから除去されると高い V_D で観察される。電流の調節 (I_{ON}/I_{OFF})、および飽和型電界効果移動度 (μ_{sat}) は、 I_D および $I_D^{1/2}$ と V_G のプロット (図17) から計算し、 -60 ないし 85 Vのゲートのスイープ電圧および $V_D = 85$ Vに関して、それぞれ $I_{ON}/I_{OFF} = 10^4$ および $\mu_{sat} = 0.4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ である。(現在使用されている2500の SiO_2 層に対して) 薄いまたは強度の誘電性定常ゲート絶縁体を使用することによって、装置の動作電圧を著しく低下させることができると予想されることに留意されたい。図16のプ

ロット、 $\mu_{lin} = 0.38 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ から誘導される直線型の移動度は、飽和型の値と非常に類似している。このことは、一般に直線型の移動度値が飽和型の値より大幅に小さい、有機およびハイブリッド・ベースの薄膜装置と対照的であることに留意されたい。これらの値の間の不一致は捕獲状態から生じるとされることが多いので、電流が流れる皮膜中に不一致がないことによって、皮膜の高品質が証明される可能性がある。

【0145】

例 8

$\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$ 皮膜および装置：

1. 明るい茶色の $(\text{N}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}_2\text{S}_6-x\text{Se}_x$ の結晶および粉末を、(窒素雰囲気中で、数時間、攪拌しながら) 0.292 g の SnS_2 (1.6 mmol) および 0.147 g の SnSe_2 (0.53 mmol) を、2 ml の新鮮な蒸留ヒドラジンおよび 0.128 g の S (4 mmol) に溶かすことによって形成させ、最終的に黄茶色の溶液を生成させる。

10

【0146】

ヒドラジンは非常に毒性であり、適切な保護機器を使用して取り扱い、蒸気または液体との接触を防がなければならないことに留意されたい。

【0147】

窒素ガス流下で数時間、および真空下で数時間、溶液を乾燥するまで蒸発させることによって、予想された近似組成 $(\text{N}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}_2\text{S}_5\text{Se}$ を有する、約 0.628 g (0.49 mmol) の生成物の形成をもたらす。

20

【0148】

2. 近似組成 $(\text{N}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}_2\text{S}_5\text{Se}$ を有する、ヒドラジニウムを主体とする前駆体の溶液を、14 mg の前駆体および 3 mg の S を 3.3 ml のブチルアミン中において、窒素雰囲気中で約 2 時間攪拌することによって形成した。生成した溶液は外見が明るい茶色であり、溶液処理に適していた。フェネチルアミンおよびエチレンジアミンを溶媒として使用する溶液も、証明されていることに留意されたい。

【0149】

3. 薄膜の溶液処理は、スピン・コーティングによって行った。2 cm × 2 cm 平方のシリコン基板に濃厚に n 型ドーピングを行い、基板抵抗率 < 0.005 オーム・cm が生じ、これを約 2500 の熱的に成長した SiO_2 でコーティングした。基板は、綿棒を用いた石鹼での洗浄、エタノールおよびジクロロメタン中での超音波処理という標準的な方法、およびピラニア法 (過酸化水素：硫酸、1：4 の体積比) を使用して清掃した。約 12 滴の前に記載したブチルアミンを主体とする溶液 (段階 2) を、0.2 mm のフィルタに通過させ、清掃したシリコン基板上に置いた。スピン・サイクルを開始する前に約 10 秒間、溶液を基板上に放置した。スピン・サイクルは、立ち上げ回転数 ~ 4000 rpm、4000 rpm で 45 秒間、および立ち上げ回転数 ~ 0 rpm を含んでおり、これによって金属カルコゲニド前駆体の皮膜が形成された。この皮膜を、基板 (上部に皮膜を有する) を予備加熱したホット・プレート上に 120 °C で 5 分間置くことによって、空気中でさらに乾燥させ、次いで最終分解行程用に窒素を充填したドライ・ボックスに移した。

30

【0150】

4. 基板 (上部に前駆体の皮膜を有する) を予備加熱したホット・プレート上に 250 °C で 20 分間置くことによって、分解行程を行った。酸素および水レベルを 1 ppm 未満に保ちながら、窒素雰囲気中で加熱を行った。この熱処理の後、皮膜をホット・プレートから除去し、周囲温度に冷却し、およそ $\text{SnS}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$ という予想された組成を有した $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$ の半導体皮膜を生成させた。

40

【0151】

TFT 装置：

薄膜トランジスタを、段階 4 に記載したように作製した半導体皮膜の上部に、金のソースおよびドレイン電極を堆積させることによって実証した。前に記載した段階 1 ないし 4 を使用して形成した $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$ チャンネルを有する TFT に関する、ドレイン電流

50

I_D とドレイン電圧 V_D の例示的なプロットを、印加されたゲート電圧 V_G の関数として図 18 に示す。装置は n -チャネル・トランジスタとして動作し、正のゲート・バイアス電圧を印加すると蓄積モードで動作する。負のゲート・バイアス電圧を印加すると、チャネルの電子が消耗し、装置がシャット・ダウンする。低い V_D では、 I_D が V_D と共に直線的に増大すると、TFT は典型的なトランジスタの挙動を示す。小さな抵抗部品に関しては、電流飽和が、蓄積層がドレイン電極の近くから除去されると高い V_D で観察される。電流の調節 (I_{ON} / I_{OFF})、および飽和型電界効果移動度 (μ_{sat}) は、 I_D および $I_D^{1/2}$ と V_G のプロット (図 19) から計算し、 -60 ないし 85 V のゲートのスイープ電圧および $V_D = 85$ V に関して、それぞれ $I_{ON} / I_{OFF} = 10^4$ および $\mu_{sat} = 1.1 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ である。(現在使用されている 2500 の SiO_2 層に対して) 薄いまたは強度の誘電性定常ゲート絶縁体を使用することによって、装置の動作電圧を著しく低下させることができると予想されることに留意されたい。図 18 のプロット、 $\mu_{lin} = 1.1 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ から誘導される直線型の移動度は、飽和型の値とほぼ同じである。

【0152】

例 9

以下の主要族の金属カルコゲニドのヒドラジニウム前駆体も、単離されている。前の実施例中と同様にこれらを使用して、装置の用途に適した薄膜を形成することができる： SnSe_2 、 GeSe_2 、 In_2Se_3 、 Sb_2S_3 、および Sb_2Se_3 。

【0153】

記載した溶液処理技法は、超薄型で比較的均一な性質である生成するスピン・コーティング皮膜 (すなわち、 ~ 50 、あるいは 10 単位セルの厚さ未満) のために、有益である可能性がある。したがって、これによって、スピン・コーティング法を使用して多層構造を製造する可能性が開かれる。例えば、 SnS_2 の層と SnSe_2 の層を置き換えることができる。

【0154】

大きなバンド・ギャップの半導体 (または絶縁体) と小さなバンド・ギャップの半導体を置き換えて、異なるバンド・オフセットの量子井戸構造または半導体を作製すること、1 型または 2 型の量子井戸構造を作製することが有利である可能性がある。溶液の溶質の濃度またはスピン速度を変えることによって、構造の層の相対的な厚さを調節することができる。生成する多層構造は、太陽電池、熱電装置またはトランジスタ装置における装置用途に有用である可能性がある。

【0155】

この方法の潜在的利点は、多層構造を作製するために現在使用されている伝統的な MBE または真空蒸着手法より、コストがはるかに低いと思われることである。

【0156】

本発明を、好ましい実施形態を詳細に参照しながら記載してきた。本発明の精神および範囲を逸脱することなく、当業者によって、本発明の変形態態および修正形態を考案することができることは理解されるであろう。したがって本発明は、添付の特許請求の範囲内であるような全ての代替形態、修正形態および変形態態を包含する。

【図面の簡単な説明】

【0157】

【図 1】硫化ヒドラジニウムスズ (IV) 前駆体の熱重量分析 (TGA) 走査を示す図である。

【図 2】第 1 の方法により、スピン・コーティングを使用して堆積させた硫化スズ (IV) 皮膜の X 線回折図形を示す図である。

【図 3】ヒドラジニウム陽イオンおよび中性ヒドラジン分子と交互に配列する Sn_2Se_6 二量体を含む、 $(\text{N}_2\text{H}_4)_3(\text{N}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$ の X 線結晶構造を示す図である。

【図 4】第 1 の方法により、スピン・コーティングを使用して堆積させたセレン化スズ (

10

20

30

40

50

IV) 前駆体皮膜のX線回折図形を示す図である。

【図5】硫化アンモニウムスズ(IV)前駆体、 $(\text{NH}_4)_x\text{SnS}_y$ の熱重量分析(TGA)走査を示す図である。

【図6】第2の方法により、スピン・コーティングを使用して堆積させた硫化スズ(IV)前駆体皮膜のX線回折図形を示す図である。

【図7】第2の方法により、スピン・コーティングを使用して堆積させた硫化アンチモン(III)前駆体皮膜のX線回折図形を示す図である。

【図8】チャンネル材料として、スピン・コーティングした金属カルコゲニド半導体を使用するTFET装置の構造の概略図である。

【図9】第1の方法により製造した、スピン・コーティングした SnS_2 チャンネルを有するTFETについて、一定の $V_D = 100\text{V}$ における I_D および $I_D^{1/2}$ に対する V_G をプロットしたグラフである。

10

【図10】第1の方法により製造した、スピン・コーティングした SnS_2 チャンネルを有するTFETについて、ドレイン電流 I_D に対するソース・ドレイン電圧 V_D を、ゲート電圧 V_G の関数としてプロットしたグラフである。

【図11】第2の方法により製造した、スピン・コーティングした SnS_2 チャンネルを有するTFETについて、一定の $V_D = 100\text{V}$ における I_D および $I_D^{1/2}$ に対する V_G をプロットしたグラフである。

【図12】第2の方法により製造した、スピン・コーティングした SnS_2 チャンネルを有するTFETについて、ドレイン電流 I_D に対するソース・ドレイン電圧 V_D を、ゲート電圧 V_G の関数としてプロットしたグラフである。

20

【図13】第2の方法により製造した、スピン・コーティングした $\text{SnS}_{2-x}\text{S}_x$ チャンネルを有するTFETについて、一定の $V_D = 100\text{V}$ における I_D および $I_D^{1/2}$ に対する V_G をプロットしたグラフである。

【図14】第2の方法により製造した、スピン・コーティングした $\text{SnS}_{2-x}\text{S}_x$ チャンネルを有するTFETについて、ドレイン電流 I_D に対するソース・ドレイン電圧 V_D を、ゲート電圧 V_G の関数としてプロットしたグラフである。

【図15】単結晶X線回折を使用して決定したヒドラジニウム前駆体、 $(\text{N}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ の結晶構造を示す図である。

【図16】方法3を使用して製作した、チャンネル長 $L = 95\mu\text{m}$ 、チャンネル幅 $W = 1500\mu\text{m}$ の、スピン・コーティングした SnS_2 チャンネルのデバイス特性を示すグラフで、ゲート電圧 V_G の関数として、ドレイン電流 I_D をソース・ドレイン電圧 V_D に対してプロットしたグラフである。

30

【図17】方法3を使用して製作した、チャンネル長 $L = 95\mu\text{m}$ 、チャンネル幅 $W = 1500\mu\text{m}$ の、スピン・コーティングした SnS_2 チャンネルのデバイス特性を示すグラフで、硫化スズのチャンネルに対する電流変調 I_{ON}/I_{OFF} および飽和領域移動度 μ_{sat} を計算するのに使用する、一定の $V_D = 85\text{V}$ における I_D および $I_D^{1/2}$ を V_G に対してプロットしたグラフである。

【図18】方法3を使用して製作した、チャンネル長 $L = 95\mu\text{m}$ 、チャンネル幅 $W = 1000\mu\text{m}$ の、スピン・コーティングした $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$ チャンネルのデバイス特性を示すグラフで、ゲート電圧 V_G の関数として、ドレイン電流 I_D をソース・ドレイン電圧 V_D に対してプロットしたグラフである。

40

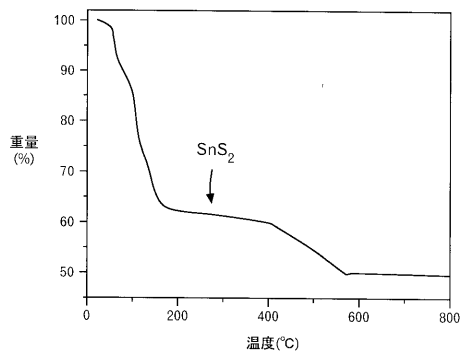
【図19】方法3を使用して製作した、チャンネル長 $L = 95\mu\text{m}$ 、チャンネル幅 $W = 1000\mu\text{m}$ の、スピン・コーティングした $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$ チャンネルのデバイス特性を示すグラフである。

【図20】X線光電子放出分光分析(XPS)の結果を示すグラフである。金属/カルコゲニド比によりSnの原子価に変化を生じる。S/Sn比が1.55から2.02に変化するにつれて、Sn3d核レベルの結合エネルギーは、Sn(III)の原子価の減少およびSn(IV)の原子価の増大に対応して、486.3eVから487.2eVへ移行する。Sの含有率が不十分な場合に成長させた皮膜は、半導体としての性質より金属として

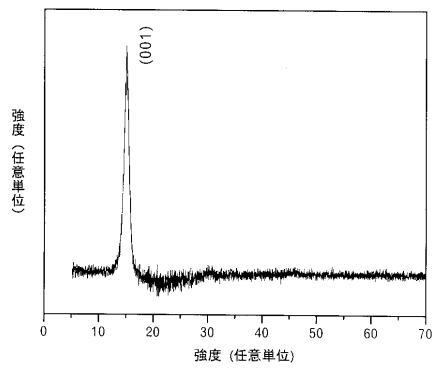
50

の性質が強い。

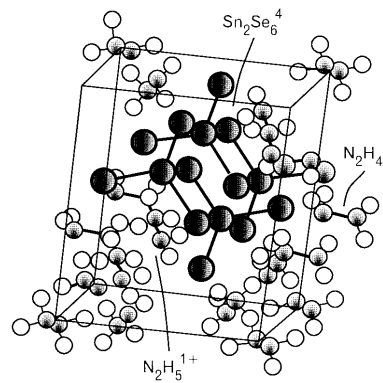
【図1】



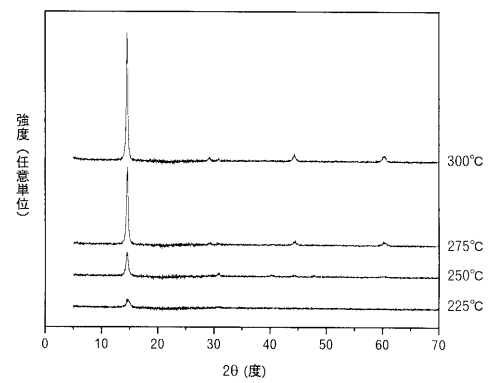
【図2】



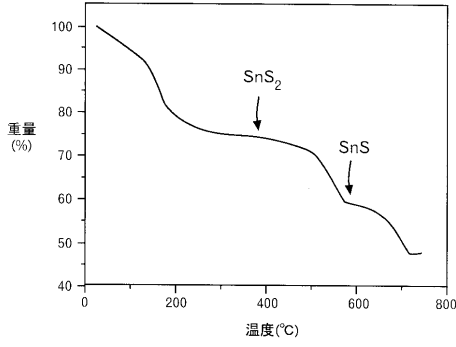
【図3】



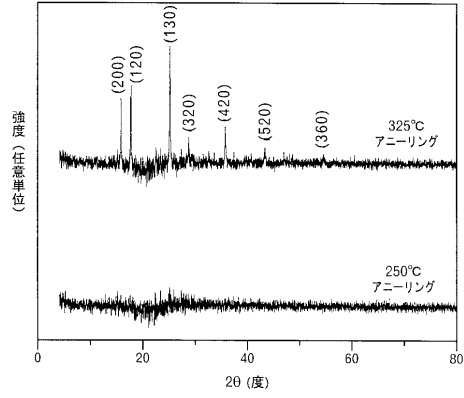
【図4】



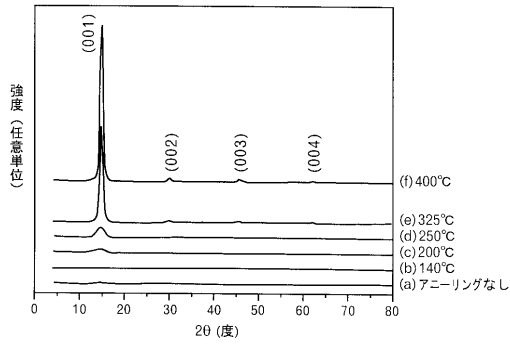
【図5】



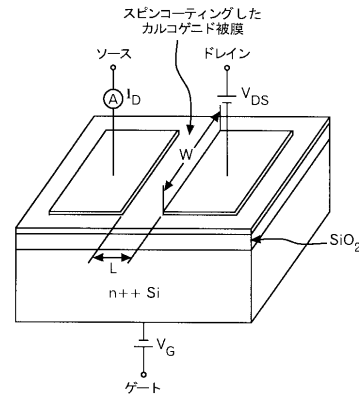
【図7】



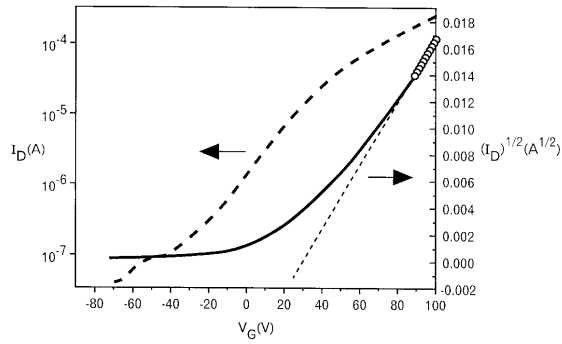
【図6】



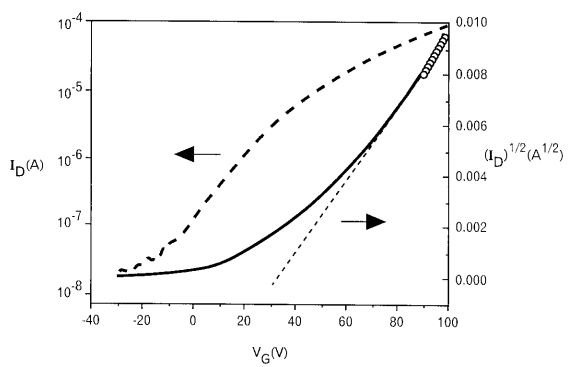
【図8】



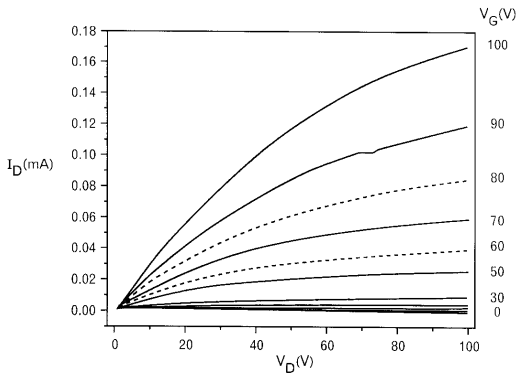
【図9】



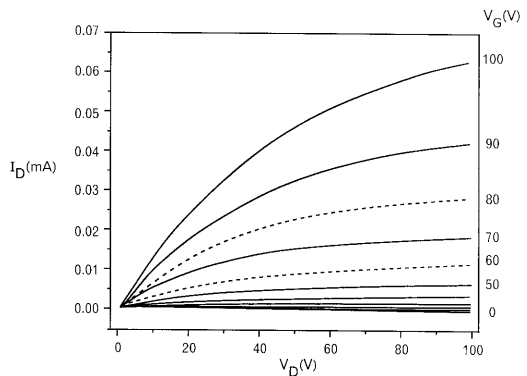
【図11】



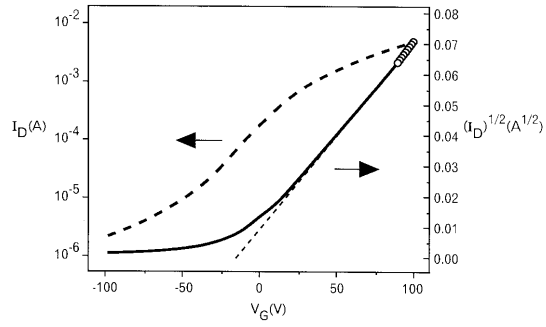
【図10】



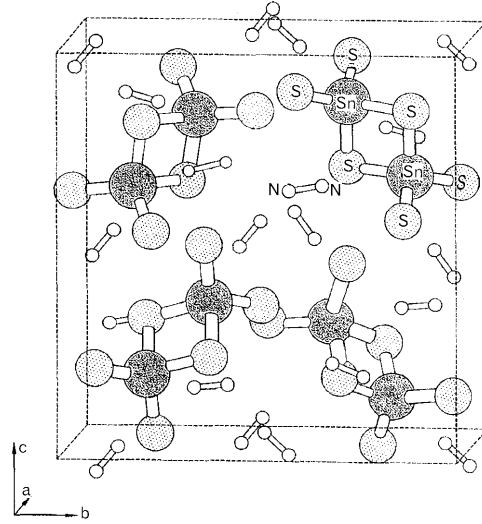
【図12】



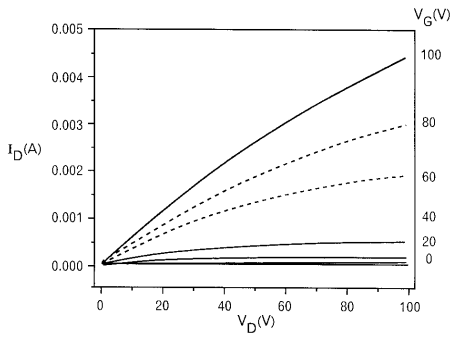
【 図 1 3 】



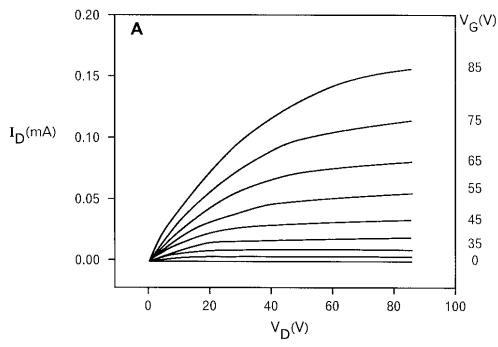
【 図 1 5 】



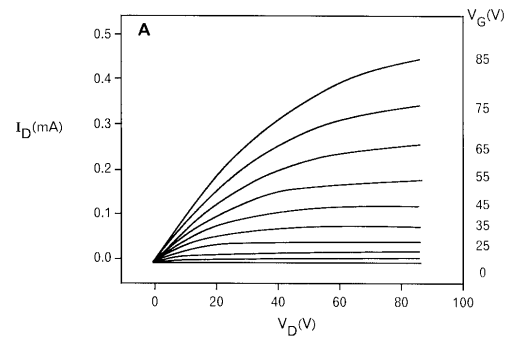
【 図 1 4 】



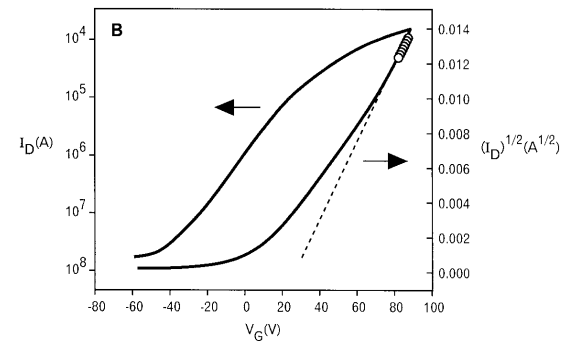
【 図 1 6 】



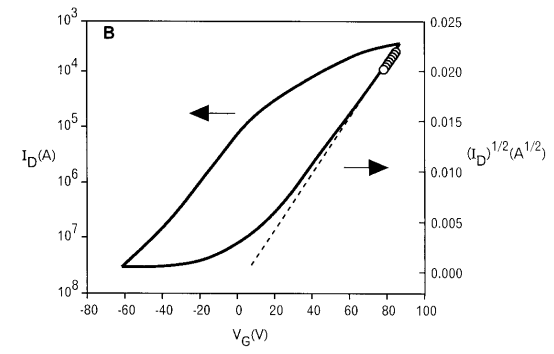
【 図 1 8 】



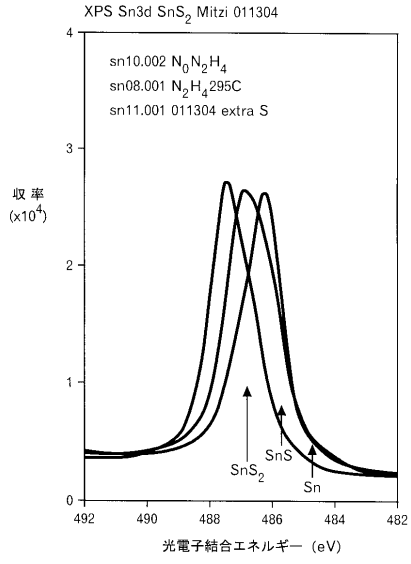
【 図 1 7 】



【 図 1 9 】



【 図 20 】



フロントページの続き

(72)発明者 デヴィッド・ビー・ミツィー
アメリカ合衆国10541 ニューヨーク州マホパック フレンドリー・ロード 33

合議体

審判長 藤原 敬士

審判官 川端 修

審判官 鈴木 正紀

(56)参考文献 特開2000-277537(JP,A)
国際公開第03/049515(WO,A1)
特開2001-48886(JP,A)

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