

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-167087

(P2009-167087A)

(43) 公開日 平成21年7月30日(2009.7.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C30B 1/04 (2006.01)	C30B 1/04	4G030
C30B 29/22 (2006.01)	C30B 29/22	4G077
C04B 35/00 (2006.01)	C04B 35/00 J	5F053
H01L 21/368 (2006.01)	H01L 21/368 Z	5F110
H01L 21/336 (2006.01)	H01L 29/78 618A	5F152

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-320678 (P2008-320678)
 (22) 出願日 平成20年12月17日 (2008.12.17)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-324394 (P2007-324394)
 (32) 優先日 平成19年12月17日 (2007.12.17)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100090468
 弁理士 佐久間 剛
 (72) 発明者 梅田 賢一
 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地
 富士フイルム株式会社内
 (72) 発明者 平井 博幸
 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地
 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

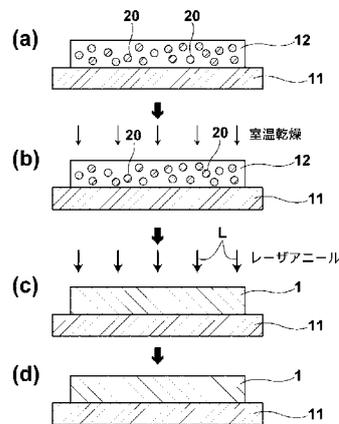
(54) 【発明の名称】 無機結晶性配向膜及びその製造方法、半導体デバイス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 配向性を有さない基板上に複合酸化物等の無機結晶性配向膜を成膜する方法を提供する。

【解決手段】 ガラス基板等の非晶質基板11上に、層状結晶構造を有する無機結晶粒子20を含む原料と有機溶媒とを含む原料液を用いて、液相法により無機結晶粒子20を含む非単結晶膜12を成膜し、この非単結晶膜12が結晶化する温度以上の条件で非単結晶膜12を加熱し、無機結晶粒子20の一部を結晶核として非単結晶膜12を結晶化させることにより、無機結晶性配向膜1を製造する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に、層状結晶構造を有する無機結晶粒子を含む原料と有機溶媒とを含む原料液を用いて、液相法により前記無機結晶粒子を含む非単結晶膜を成膜する工程（A）と、

該非単結晶膜が結晶化する温度以上の条件で、該非単結晶膜を加熱し、前記無機結晶粒子の一部を結晶核として前記非単結晶膜を結晶化させる工程（B）と順次実施することを特徴とする無機結晶性配向膜の製造方法。

【請求項 2】

前記工程（A）において、前記無機結晶粒子のうち、前記結晶核となる無機粒子が、前記非単結晶膜中で分散して存在していることを特徴とする請求項 1 に記載の無機結晶性配向膜の製造方法。

10

【請求項 3】

前記無機結晶性配向膜が、酸化物からなる（不可避不純物を含んでもよい）ものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の無機結晶性配向膜の製造方法。

【請求項 4】

前記酸化物が、一般式（P）で表される複合酸化物であることを特徴とする請求項 3 に記載の無機結晶性配向膜の製造方法。



（式中R =In, M =In,Fe,Ga,Alからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素、N=Zn及び / 又はMg、x, y, z は 0 超の実数、d は酸素欠損量であり $0 < d < (x + 3y/2 + 3z/2) / 10$ ）

20

【請求項 5】

前記無機結晶性配向膜が（00n）配向（但し、n は正の整数）の結晶配向性を有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の無機結晶性配向膜の製造方法。

【請求項 6】

前記結晶核となる無機結晶粒子の平均粒径が 2 nm 以上、かつ前記非単結晶膜の膜厚以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の無機結晶性配向膜の製造方法。

【請求項 7】

前記無機結晶粒子は、前記無機結晶性配向膜のすべての構成元素を含む有機前駆体原料と有機溶媒とを含む原料液を用いてゾルゲル法により製造されたものであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の無機結晶性配向膜の製造方法。

30

【請求項 8】

前記基板が、非晶質基板であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の無機結晶性配向膜の製造方法。

【請求項 9】

前記基板が、樹脂基板であることを特徴とする請求項 8 に記載の無機結晶性配向膜の製造方法。

【請求項 10】

前記基板が、ガラス基板であることを特徴とする請求項 8 に記載の無機結晶性配向膜の製造方法。

40

【請求項 11】

前記工程（B）において、熱線を用いて前記非単結晶膜を加熱して結晶化させることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の無機結晶性配向膜の製造方法。

【請求項 12】

前記熱線としてパルスレーザを用いることを特徴とする請求項 11 に記載の無機結晶性配向膜の製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の無機結晶性配向膜の製造方法により製造されたものであることを特徴とする無機結晶性配向膜。

50

【請求項 14】

半導体膜であることを特徴とする請求項 13 に記載の無機結晶性配向膜。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の無機結晶性配向膜を備えたことを特徴とする半導体デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は層状結晶構造を有する無機結晶性配向膜とその製造方法及びこの無機結晶性配向膜を用いた薄膜トランジスタ (TFT) 等の半導体デバイスに関するものである。

【背景技術】

10

【0002】

近年フレキシブルな各種デバイスが注目を浴びている。フレキシブルデバイスは、電子ペーパーやフレキシブルディスプレイ等への展開をはじめ、その用途は幅広い。従来、フレキシブルデバイスは、ガラス基板を用いたデバイスと同様、スパッタ法や真空蒸着法等の真空成膜及びフォトリソグラフィによるパターンングを用いて主に製造されている。これらの真空プロセスは装置コストが高く、且つプロセスが複雑であり、またいったんベタ膜を成膜した後に不要部分を除去するため材料の無駄が多い。

【0003】

そこで近年、簡易で低コスト化が可能な液相法が注目されている。液相法とは、薄膜の構成材料を含む原料液を用いて薄膜材料を成膜する方法であり、塗布法やインクジェットプリンティングやスクリーン印刷等の印刷法等が挙げられる。この方法では、真空プロセスは不要であり、またパターンングも直接描画により行うことができるため、簡易且つ低コストにてデバイスを製造することができる。

20

【0004】

例えば、フレキシブルディスプレイに搭載される TFT (薄膜トランジスタ) を、液相法を用いて製造する研究が行われている。フレキシブルデバイスの場合、ガラス基板等の無機基板に比して耐熱性が低い樹脂基板を用いており、すべてのプロセスを基板の耐熱温度以下で行う必要がある。そのため、液相法を用いて TFT を製造する場合、半導体活性層の材料としては主に有機材料が検討されている。樹脂基板の耐熱温度は、材料にもよるが、通常 150 ~ 200 である。ポリイミド等の比較的耐熱性の高い材料でも耐熱温度はせいぜい 300 程度である。

30

【0005】

しかしながら有機半導体は、無機半導体に比して性能や耐久性が劣る傾向にあるため、フレキシブル基板上に、液相法を用いて無機材料で TFT を製造することが好ましい。無機膜を液相法により成膜可能な方法として、ゾルゲル法を利用した方法がある。しかしながらゾルゲル法により得られる膜は、下地となる基板の種類や配向性が膜特性に反映されてしまう。フレキシブル基板は通常アモルファスであるため、フレキシブル基板上に直接成膜される無機膜は配向性を持たない膜となる。

【0006】

半導体特性がより良好な無機膜とするためには、無機膜は結晶配向性を有していることが望ましい。例えば、気相成膜により得られた (001) 配向の In-Ga-Zn-O 系膜の電子移動度 μ は、 $80 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{S}$ 程度であるとの報告がなされており、この値は、In-Ga-Zn-O 系アモルファス膜及び多結晶膜の約 8 倍の値である。

40

【0007】

特許文献 1 には、ゾルゲル法を用いて基礎結晶上に LiNbO_3 配向性膜を形成する方法及びそれにより得られた複合結晶体が開示されている。

【特許文献 1】特開平 5 - 897

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

50

特許文献1に記載の製造方法では、 LiNbO_3 配向性膜の下地として基礎結晶を用いる必要がある。基礎結晶としては、サファイヤ単結晶板、酸化マグネシウム単結晶板等の単結晶板が例示されており、得られる配向膜は、基礎結晶と同じ面方位を有することが記載されている（段落〔0006〕）。

【0009】

上記したようにフレキシブルデバイスに用いられるフレキシブル基板の殆どは、アモルファス基板であるため、特許文献1に記載の方法を適用することができない。またフレキシブル基板上に、特許文献1に記載されているような基礎結晶を介して無機膜を成膜すれば無機膜はその基礎結晶の配向性を有するものとなるが、構成が複雑になる上、膜厚も厚くなることからフレキシビリティが制限される可能性がある。

10

【0010】

また、フレキシブルデバイス用途に限らず、ガラス基板等の安価なアモルファス基板上に液相法により簡易に配向膜を形成できることが好ましい。

【0011】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、液相法を用いて、アモルファス基板等の配向性を有さない下地上に無機結晶性配向膜を直接成膜することが可能な無機結晶性配向膜の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0012】

本発明はまた、上記製造方法を用いることにより得られた無機結晶性配向膜及びそれを用いたTFT等の半導体デバイスを提供することを目的とするものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の無機結晶性配向膜の製造方法は、基板の上に、層状結晶構造を有する無機結晶粒子を含む原料と有機溶媒とを含む原料液を用いて、液相法により前記無機結晶粒子を含む非単結晶膜を成膜する工程（A）と、この非単結晶膜が結晶化する温度以上の条件で、非単結晶膜を加熱し、無機結晶粒子の一部を結晶核として非単結晶膜を結晶化させる工程（B）と順次実施することを特徴とするものである。

【0014】

本発明の無機結晶性配向膜の製造方法は、前記無機結晶性配向膜が酸化物からなる（不可避不純物を含んでもよい）ものである場合に好適に適用することができ、前記酸化物が、下記一般式（P）で表される複合酸化物である場合は特に好ましく適用することができる。

30



（式中R = In, M = In, Fe, Ga, Alからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、N = Zn及び/又はMg、x, y, zは0超の実数、dは酸素欠損量であり $0 < d < (x + \frac{3y}{2} + \frac{3z}{2}) / 10$ ）

【0015】

また、前記無機結晶性配向膜が（00n）配向（但し、nは正の整数）の結晶配向性を有するものである場合に好適に適用することができる。

【0016】

40

本明細書において、「結晶性配向膜」とは、Out-Of-PlaneのX線回折において、最もピーク強度の大きい結晶面のピーク強度を1として規格化した、最もピーク強度の大きい結晶面に直交している結晶面のピーク強度をIとした時、バルクにおけるI値の1/2以下のI値を有している膜と定義する。ここで、X線回折測定時の照射面積は 1cm^2 である

例えば、c軸配向（（00n）配向（但し、nは正の整数））している膜の場合は、（00n）面の最も強いピーク強度を1として規格化した、（1m0）面（但し、mは正の整数）の最も強いピーク強度をIとした時に、バルクにおけるI値の1/2以下のI値を有している膜を意味する。

【0017】

上記一般式（P）で示される主な複合酸化物における、結晶配向膜の基準面及び基準値を

50

表 1 に示す。表 1 に記載されている値は、JCPDS カードに記載されている、各材料における既知の標準データである。JCPDS カードとは、Joint Committee on Powder Diffraction Standards が発行するデータファイルのことである。表 1 には、各々の JCPDS 番号も併せて記載する。金属組成が表 1 の化学式とずれることで、表 1 に記載している 2θ の位置とずれることが生じるが、各結晶系を形成している組成範囲内であればよい。

【 0 0 1 8 】

例えば、表 1 に示される InGaZnO_4 の場合は、最も強い回折ピークは (009) 面となる。従って、(009) 面のピーク強度を 1 とした時の (110) 面のピーク強度で評価を行うことになる。表 1 に示されるように、 InGaZnO_4 バルクの (110) 面のピーク強度 I は 0.33 であるので、配向膜と定義する基準値は $I = 0.165$ となり、0.165 以下である膜が結晶配向膜となる。

【 0 0 1 9 】

【 表 1 】

R	M	N	材料	JCPDS カード番号	(00n)面	I 値	2θ
					(1m0)j 面	配向基準値/バルク体値	
In	Zn	In ₂ O ₃ (ZnO) ₁₇	43-0621	(0057)	1	33.649	
				(110)	0.145/0.29	56.039	
	Mg	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX					
		Zn	InFeZnO ₄	40-0250	(009)	1	30.807
	(110)				0.285/0.59	55.258	
	Mg	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX					
		Zn	InGaZnO ₄	38-1104	(009)	1	30.84
	(110)				0.165/0.33	56.732	
	InGaZn ₃ O ₆		40-0253	(0015)	1	32.303	
				(110)	0.03/0.06	55.842	
	InGaZn ₄ O ₇		40-0254	(0012)	1	32.642	
		(110)		0.185/0.39	55.953		
	InGaZn ₅ O ₈	40-0255	(0021)	1	32.877		
			(110)	0.31/0.62	56.027		
Mg	InGaMgO ₄	38-1106	(009)	1	10.233		
			(110)	0.11/0.22	55.585		
Al	Zn	InAlZnO ₄	40-0258	(009)	1	30.548	
				(110)	0.275/0.55	55.512	
	Mg	InAlMgO ₄	40-1394	(003)	1	10.336	
(110)				0.06/0.12	55.879		

【 0 0 2 0 】

本発明の無機結晶性配向膜の製造方法では、前記工程 (A) において前記無機結晶粒子のうち、前記結晶核となる無機粒子が、前記非単結晶膜中で分散して存在していても良好に無機結晶性配向膜を製造することができる。

【 0 0 2 1 】

前記結晶核となる無機結晶粒子の平均粒径は、2 nm 以上、かつ前記非単結晶膜の膜厚以下であることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

10

20

30

40

50

前記無機結晶粒子は、前記無機結晶性配向膜のすべての構成元素を含む有機前駆体原料と有機溶媒とを含む原料液を用いてゾルゲル法により製造されたものであることが好ましい。

【0023】

本発明の無機結晶性配向膜の製造方法は、前記基板が、樹脂基板やガラス基板等の非晶質基板である場合に好適に適用することができる。

【0024】

前記工程(B)において、熱線を用いて前記非単結晶膜を加熱して結晶化させることが好ましく、前記熱線としては、パルスレーザを用いることが好ましい。

【0025】

本発明の無機結晶性配向膜は、上記本発明の無機結晶性配向膜の製造方法により製造されたものであることを特徴とするものである。

【0026】

本発明の半導体デバイスは、半導体膜である本発明の無機結晶性配向膜を備えたことを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0027】

本発明の無機結晶性配向膜の製造方法は、基板上に、層状結晶構造を有する無機結晶粒子を含む原料と有機溶媒とを含む原料液を用いて、液相法により前記無機結晶粒子を含む非単結晶膜を成膜する工程(A)と、この非単結晶膜が結晶化する温度以上の条件で、非単結晶膜を加熱し、無機結晶粒子の一部を結晶核として非単結晶膜を結晶化させる工程(B)と順次実施することを特徴としている。かかる製造方法では、非単結晶膜を成膜する下地の結晶性や配向性を利用せずに配向を制御することができるため、下地が非晶質基板やランダム配向の基板等、配向性を有していなくても無機結晶膜を配向させて成膜することが可能である。

【0028】

従って本発明によれば、簡易で低コストな液相法を用いて、安価なアモルファス基板等の配向性を有さない下地上に無機結晶性配向膜を直接成膜することができる。

【0029】

本発明の無機結晶性配向膜の製造方法によれば、液相法により薄膜トランジスタ(TFT)の活性層等として好適な、配向性を有する半導体膜を簡易かつ低コストに製造することができる。この半導体膜は液相法により作製することができるため、直接描画によるパターンニングも可能である。従って、素子特性(キャリア移動度等)に優れたTFT等の半導体デバイスを簡易かつ低コストなプロセスにて製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

「無機結晶性配向膜」

図面を参照して、本発明に係る実施形態の無機結晶性配向膜及びその製造方法について説明する。図1は無機結晶性配向膜の製造工程図(基板の厚み方向の断面図)である。視認しやすくするため、構成要素の縮尺は実際のものとは適宜異ならせてある。

【0031】

本実施形態の無機結晶性配向膜1は、層状結晶構造を有する結晶性無機物からなり(不可避不純物を含んでいてもよい。)、液相法を用いて製造されるものである。

【0032】

液相法としては特に制限されず、スピンコート法やディップコート法等の塗布法や、インクジェットプリンティング、スクリーン印刷等の印刷法が挙げられる。

【0033】

層状結晶構造を有する結晶性無機物としては特に制限なく、例えば、下記一般式(P)で表される複合酸化物等が挙げられる。下記式(P)において酸素欠損量dが0でない場合は、導電性を有する酸化物となる。例えば、 $R = \text{In}$ 、 $M = \text{Ga}$ である略称IGZOで

10

20

30

40

50

表される複合酸化物は、高い透光性を有し透明酸化物半導体材料等に用いられる。



(式中R =In, M =In,Fe,Ga,Alからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、N=Zn及び/又はMg、x, y, zは0超の実数、dは酸素欠損量であり0 <math>d < (x + 3y/2 + 3z/2) / 10</math>)

【0034】

無機結晶性配向膜1の結晶配向性は特に制限ないが、(00n)配向(但し、nは正の整数)の結晶配向性を有するものであることが好ましい。上記一般式(P)で表される複合酸化物は、(00n)配向となりやすい性質を有している。

【0035】

無機結晶性配向膜1は、TFT(薄膜トランジスタ)の半導体活性層等として利用できる。TFTの半導体活性層としては、上記一般式(P)で表される複合酸化物からなる酸化物半導体膜が好ましく用いられる。

以下に無機結晶性配向膜1の製造方法について示す。

【0036】

<工程(A)>

はじめに、図1(a)に示すように、基板11を用意し、無機結晶性配向膜1の構成材料を含む無機結晶粒子20と有機溶媒とを含む原料液を、基板11の表面に塗布し、無機結晶粒子20を含む非単結晶膜12を成膜する(工程(A))。

【0037】

次いで図1(b)に示すように、室温乾燥等にて非単結晶膜12中の有機溶媒の多くを除去することが好ましい。この工程においては、結晶化が進行しない範囲で若干加熱(例えば50程度)を行ってもよい。

【0038】

基板11としては特に制限なく、樹脂基板、ガラス基板等の非晶質基板が挙げられる。基板11としては、これら基板上に絶縁膜等の下地膜を形成したものをを用いてもよい。

【0039】

本発明では、配向性を持たない非晶質基板等への直接成膜によっても、配向性を有する結晶性無機膜を製造することができる。本発明は、通常非晶質基板である樹脂基板を用いる場合に特に有効である。フレキシブルディスプレイ用のTFTでは、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリイミド(PI)等の樹脂基板が好ましく用いられる。

【0040】

無機結晶粒子20は、後工程(B)において結晶核となりうる大きさのものを含んでいればよい。結晶核となりうる無機結晶粒子20の好ましい平均粒径は、2nm以上、かつ前記非単結晶膜12の膜厚以下である。2nm未満だと、結晶核となることが難しく、また形成する非単結晶膜12の膜厚より大きい粒径のものも結晶核となることができない。例えば各種半導体デバイスの活性層等の用途で考えると、無機結晶粒子20の平均粒径は、50nm以下であることが好ましい。かかる範囲内において、無機結晶粒子20の平均粒径は、より大きい方が配向性が良好となりやすく好ましい。

【0041】

本実施形態において、結晶核となりうる無機結晶粒子20は非単結晶膜12中に含まれていればよく、非単結晶膜12中で分散して存在していてもよい。結晶化の際に配向させる方法として、結晶核を基板表面に並べて結晶化させる方法があるが、本実施形態では、結晶核は基板面上に配されている必要はない。

【0042】

無機結晶粒子20の製造方法は特に制限されないが、無機結晶性配向膜1を構成するすべての構成元素(以下、無機膜構成元素とする。)を含む有機前駆体原料と有機溶媒とを含む原料液を用いてゾルゲル法により製造されたものであることが好ましい。有機前駆体原料としては、金属アルコキシド化合物等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 3 】

ゾルゲル法を用いる場合、液中の有機前駆体原料を粒子化させる方法としては、特に制限されないが、例えば加熱攪拌することによって無機結晶粒子 2 0 を形成することができる。加熱攪拌により無機結晶粒子 2 0 を形成する場合は、加熱温度が高いほど得られる粒子の粒径を大きくなる傾向にある。加熱攪拌の条件は、無機結晶粒子 2 0 が所望の粒径となるように設定すればよい。

【 0 0 4 4 】

無機結晶粒子 2 0 の形成後の原料液は、完全に無機結晶粒子化した無機結晶粒子 2 0 の分散液であり、この分散液中には、無機結晶粒子 2 0 の他に、粒子化の反応が途中まで進行した状態の有機無機複合粒子や、表面に表面修飾基を備えた粒子等が含まれていてもよい。この有機無機複合粒子も、後工程 (B) において結晶核となる可能性もある。

10

【 0 0 4 5 】

従って、かかる方法で無機結晶粒子 2 0 を形成すれば、粒子化処理を施した原料液を基板 1 1 上にそのまま塗布することができる。またこの原料液は、通常のゾルゲル法の塗布液に比して、粒子化処理により液中の有機物の量が減少しているため、後工程 (B) において、良好に結晶化させることができる。液相法の場合、結晶化前の塗布膜中に残存している有機物があると、結晶化の際にアブレーション等を起こしやすく結晶性に影響を及ぼすため、含まれる有機物を分解する必要がある。従って塗布液中に含まれる有機物は少ない方が好ましい。原料液中には一部粒子化されずに残存した有機前駆体原料が含まれていてもよい。

20

【 0 0 4 6 】

原料液の塗布は、上記したような各種塗布法や印刷法を用いて行えばよい。印刷法によれば、所望のパターンを直接描画することも可能である。

【 0 0 4 7 】

< 工程 (B) >

次に、非単結晶膜 1 2 を加熱し、無機結晶粒子 2 0 の一部を結晶核として非単結晶膜を結晶化させて本実施形態の無機結晶性配向膜 1 を得る (図 1 (c) , (d)) 。結晶化は、非単結晶膜が結晶化する温度以上の条件で、非単結晶膜 1 2 を加熱することにより行う。

【 0 0 4 8 】

非単結晶膜 1 2 に有機物が残存している場合には、残存有機物によるアブレーション等防ぐために、結晶化時あるいは結晶化前に、有機物を分解する必要がある。有機物の分解温度は有機物の種類によって異なり、有機物の分解温度が基板 1 1 の耐熱温度より低い場合は、加熱により分解することができる。

30

【 0 0 4 9 】

一方、有機物の分解温度が基板 1 1 の耐熱温度より高い場合は、酸素ラジカル等を用いた酸化処理等を施して有機物を分解することが好ましい。酸素ラジカルを用いた酸化処理としては、酸素又はオゾン存在下で波長 3 0 0 n m 以下の紫外線を照射する処理、若しくは酸素プラズマを照射する処理が挙げられる。波長 3 0 0 n m 以下の紫外線としては、水銀ランプやエキシマランプ等の光源から発生した紫外線等が挙げられる。

40

【 0 0 5 0 】

結晶化の方法は制限なく、耐熱性の低い基板を用いる場合等は、熱線を用いた加熱処理により加熱して結晶化させる方法が好ましい。熱線を用いた加熱処理としては、熱線としてレーザー光線を使用し、レーザー光線を走査して非単結晶膜 1 2 をアニールし結晶化させるレーザーアニールや、熱線としてキセノンフラッシュランプ等を用いたフラッシュランプアニール等が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

レーザーアニールはエネルギーの大きい熱線を用いた走査型の加熱処理であるので、結晶化効率がよく、しかも走査速度やレーザーパワー等のレーザー照射条件を変えることにより基板に到達するエネルギーを調整することができる。従って基板の耐熱性に合わせてレーザ

50

照射条件を決定することにより、基板温度を基板耐熱温度以下の温度になるようにすることができ、樹脂基板等の耐熱性の低い基板には好適である。

【0052】

レーザアニールに用いるレーザ光源としては特に制限なく、エキシマレーザ等のパルス発振レーザが挙げられる。エキシマレーザ光等の短波長パルスレーザ光では、膜表面層で吸収されるエネルギーが大きく、基板に到達するエネルギーをコントロールしやすいため、好ましい。

【0053】

非単結晶膜12に、非単結晶膜12が結晶化する温度以上の条件で加熱処理を施すと、無機結晶粒子20のうち、一部の結晶核となりうる大きさを有する無機結晶粒子20を結晶核として非単結晶膜12の結晶化が進行する。

10

【0054】

無機結晶粒子20は、層状結晶構造を有するものであるため、結晶層が積層される積層面の面方位に配向しやすい傾向がある。非単結晶膜12中に層状結晶構造を有する無機結晶粒子20が含まれていると、それぞれが安定な層状構造をとるように並んで結晶化が進行するため、その結果結晶化された膜が配向性を有するものとなる。

【0055】

例えば、 $InGaZnO_4$ 等の上記一般式(P)で表される複合酸化物は、c軸配向(c軸配向)配向)しやすいとされている。従って、かかる物質を上記した方法により結晶化させることにより、良好にc軸配向した無機結晶性配向膜を得ることができる。

20

【0056】

以上のようにして、本実施形態の無機結晶性配向膜1は製造される。半導体膜からなる無機結晶性配向膜1では、さらに必要な領域に不純物ドーピングを行ってもよい。

【0057】

本実施形態の無機結晶性配向膜1の製造方法は、基板上に、層状結晶構造を有する無機結晶粒子20を含む原料と有機溶媒とを含む原料液を用いて、液相法により無機結晶粒子20を含む非単結晶膜12を成膜する工程(A)と、非単結晶膜12が結晶化する温度以上の条件で、非単結晶膜12を加熱し、無機結晶粒子20の一部を結晶核として非単結晶膜12を結晶化させる工程(B)と順次実施することを特徴としている。かかる製造方法では、非単結晶膜12を成膜する下地の結晶性や配向性を利用せずに配向を制御することができ、下地が非晶質基板やランダム配向の基板等、配向性を有していなくても無機結晶膜を配向させて成膜することが可能である。

30

【0058】

従って本発明によれば、簡易で低コストな液相法を用いて、安価なアモルファス基板等の配向性を有さない下地上に無機結晶性配向膜1を直接成膜することができる。

【0059】

本発明の無機結晶性配向膜1の製造方法によれば、液相法により薄膜トランジスタ(TFT)の活性層等として好適な、配向性を有する半導体膜を簡易かつ低コストに製造することができる。この半導体膜は液相法により作製することができるため、直接描画によるパターンニングも可能である。従って、素子特性(キャリア移動度等)に優れたTFT等の半導体デバイスを簡易かつ低コストなプロセスにて製造することができる。

40

【0060】

「半導体装置」

図2を参照して、上記実施形態の無機結晶性配向膜1を用いた半導体装置(半導体デバイス)及びその製造方法について説明する。本実施形態では、ボトムゲート型を例として説明する。図2は、TFTの製造工程図(基板の厚み方向の断面図)である。視認しやすくするため、構成要素の縮尺は実際のものとは適宜異ならせてある。

【0061】

本実施形態の半導体装置(TFT)2は、基板11上に、半導体膜からなる上記実施形態の無機結晶性配向膜1を用いて得られた活性層と電極とを備えたものである。

50

【0062】

まず、図2(a)に示すように、基板11を用意し、 n^+Si 等からなるゲート電極20及び SiO_2 等からなるゲート絶縁膜31を形成する。基板11は、上記実施形態の無機結晶性配向膜の製造方法で説明したのと同様の基板が使用できる。

【0063】

次いで、図2(b)に示すように、上記実施形態の無機結晶性配向膜の製造方法により、半導体膜からなる無機結晶性配向膜1を形成する。無機結晶性配向膜1は、塗布法により製造することが可能であるため、真空処理を必要としない上、無機結晶性配向膜1の工程(A)において、図1(a)に示される原料液の塗布を、例えば、インクジェットプリンティング、スクリーン印刷等の印刷法を用いて行うことにより、直接描画によるパターンニングが可能となる。従って、TFT素子形成領域のみに無機結晶性配向膜1を直接パターン形成することができる。

10

【0064】

半導体膜からなる無機結晶性配向膜1としては、上記した一般式(P)で表される金属酸化物膜が好ましい。

【0065】

次に、図2(c)に示すように、無機結晶性配向膜1のソース領域及びドレイン領域を形成してTFTの活性層32を形成する。ソース領域とドレイン領域との間の領域がチャンネル領域となる。

20

【0066】

最後に、図2(d)に示すように、活性層32上にソース電極33及びドレイン電極34を形成する。

以上の工程により、本実施形態の半導体装置(TFT)2が製造される。

【0067】

本実施形態の半導体装置(TFT)2は、基板11上に、半導体膜からなる無機結晶性配向膜1を用いて得られた活性層32と電極30, 33, 34とを備えたものである。

半導体装置2の活性層32は、上記実施形態の無機結晶性配向膜の製造方法により製造された半導体膜からなるので、良好な配向性を有しており、また直接描画によるパターンニングも可能である。従って、本実施形態によれば、素子特性(キャリア移動度等)に優れた半導体装置2を簡易かつ低コストなプロセスにて製造することができる。

30

【0068】

本実施形態では、無機結晶性配向膜1を備えた半導体装置について説明したが、半導体装置以外の半導体デバイスにも適用可能である。

【実施例】

【0069】

本発明に係る実施例及び比較例について説明する。

(実施例1)

ゾルゲル法により作製した $Zn_xGa_yIn_zO_{(x+3y/2+3z/2-d)}$ 結晶ナノ粒子(以下、IGZOとする)を用いてIGZO膜を成膜した。式中 x, y, z は0超の実数であり $0 < d < (x+3y/2+3z/2)/10$ である。

40

【0070】

まず、基板に塗布する原料液を調製した。酢酸亜鉛2水和物2.2g、ガリウムイソプロポキシド、2.47g、インジウムイソプロポキシド2.74gを秤量し、シクロヘキサノール中で150の温度にて攪拌し、淡黄色の液体(A液)を得た。

【0071】

次いでA液をオートクレーブ中にて250にて1時間加熱攪拌してナノ粒子化して分散させ、深緑色の結晶ナノ粒子分散液(B液)を得た。B液の $In:Ga:Zn$ の組成比(モル比)は、ICP測定により1.08:1:1という結果が得られた。

【0072】

またB液に対してTEM観察を行い、得られたTEM像よりB液中に分散している粒子

50

の粒径を測定した。具体的には、直径3mmで銅で出来たメッシュにカーボン蒸着を行い、10mmol/lの溶液を滴下し、乾燥させたものに対し加速電圧80kVにて、日本電子製JEM-1200EXの電子顕微鏡を用いて観察を行い、得られたTEM像より、各粒子について同一面積を持つ円形の粒子とみなして平均粒径を求めた。その結果、平均粒径は約10nmであった。

【0073】

次に、B液を石英基板上に1000rpmで2回スピンコートした後、室温で乾燥させることにより非単結晶膜を成膜した。得られた薄膜をXRDにて評価を行ったところ、室温乾燥させたのみの膜では、アモルファス構造のパターンしか得られなかった。

【0074】

室温乾燥膜を電気炉中で1000にて加熱焼成し、結晶化させた。得られた膜に対し、XRD測定を行ったところ、最も強く回折強度が得られたのは(009)面の回折角度である 30.8° であり、 55.7° の(110)面の回折強度比(I値)は、0.08であった。表1に定めた基準より、IGZO膜はI値が0.165以下である場合にC軸配向の結晶配向膜となる。従って、得られた膜は、c軸配向の良好な無機結晶性配向膜であることが確認された。

【0075】

更に、得られた膜に金電極を蒸着し、ACホール測定により電子移動度を見積もった結果、電子移動度 $\mu = 10.1 \text{ cm}^2 / \text{VS}$ が得られた。

【0076】

(比較例1)

実施例1のA液を粒子化せずにそのまま用いて、実施例1と同様にして非単結晶膜を成膜した。A液に対してTEM観察を行った結果、粒子は観測されなかった。

【0077】

得られた非単結晶膜に対して実施例1と同様、結晶化を電気炉中での1000焼成にて実施した。得られたIGZO膜に対し、XRD測定を行ったところ 55.7° の(110)面のI値は、0.20であり、C軸配向していないということがわかった。

【0078】

更に、得られた膜に金電極を蒸着し、ACホール測定により電子移動度を見積もった結果、電子移動度 $\mu = 1.2 \text{ cm}^2 / \text{VS}$ が得られた。

【0079】

(評価)

実施例1及び比較例1の結果を表2に示す。表2より、通常のゾルゲル法をそのまま利用して非単結晶膜を成膜するより、あらかじめ塗布液中に結晶核となる無機結晶粒子を作製してから非単結晶膜を成膜した方が、結晶化後に得られる膜は、良好な配向性を有するIGZO膜となり、その結果電子移動度が向上していることが確認された。

【0080】

(実施例2)

実施例1と同様のIGZO結晶ナノ粒子分散液を用い、結晶化を、KrFエキシマレーザー248nmの光を照射してレーザーアニールにより行った。レーザーアニールは、アッテネータを用いてサンプルに照射されるレーザーパワーを調整し、照射回数を200shotとした。最もよい結晶性が得られたレーザー照射パワーは、 $103 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であった。

【0081】

前記条件で結晶化したIGZO膜に対し、XRD測定を行ったところ、最も強く回折強度が得られたのは(009)面の回折角度である 30.8° であり、 55.7° の(110)面のI値は、0.08であった。そのため、前に定めた基準より、得られた膜は、c軸配向の良好な無機結晶性配向膜であることが確認された。

【0082】

更に、得られた膜に金電極を蒸着し、ACホール測定により電子移動度を見積もった結果、電子移動度 $\mu = 8.5 \text{ cm}^2 / \text{VS}$ が得られた。

10

20

30

40

50

【0083】

(実施例3)

A液の加熱条件を、230 での1時間加熱攪拌とした以外は実施例1と同様にしてIGZOの結晶ナノ粒子が分散した結晶ナノ粒子分散液(B液)を作製し、同様の評価を行った。得られたB液は、黄褐色であり、In:Ga:Znの組成比(モル比)は、1.05:1:1であった。また、B液のTEM像から観察された結晶ナノ粒子の平均粒径は約5nmであった。

【0084】

B液を用いて実施例1と同様にして非単結晶膜を成膜し、KrFエキシマレーザー248nmの光を照射してレーザーアニールによる結晶化を行った。レーザーアニール条件は、レーザー照射パワーは、82mJ/cm²、照射回数を200shotとした。

10

【0085】

前記条件で結晶化したIGZO膜に対し、XRD測定を行ったところ、最も強く回折強度が得られたのは(009)面の回折角度である30.8°であり、55.7°の(110)面のI値は、0.10であった。そのため、前に定めた基準より、得られた膜は、c軸配向の良好な無機結晶性配向膜であることが確認された。

【0086】

更に、得られた膜に金電極を蒸着し、ACホール測定により電子移動度を見積もった結果、電子移動度 $\mu = 5.3 \text{ cm}^2 / \text{VS}$ が得られた。

【0087】

(実施例4)

A液の加熱条件を、200 での1時間加熱攪拌とした以外は実施例1と同様にしてIGZOの結晶ナノ粒子が分散した結晶ナノ粒子分散液(B液)を作製し、同様の評価を行った。得られたB液は、黄褐色であり、In:Ga:Znの組成比(モル比)は、1.06:1.1:1であった。また、B液のTEM像から観察された結晶ナノ粒子の平均粒径は約2~3nmであった。

20

【0088】

B液を用いて実施例1と同様にして非単結晶膜を成膜し、KrFエキシマレーザー248nmの光を照射してレーザーアニールによる結晶化を行った。レーザーアニール条件は、レーザー照射パワーは、82mJ/cm²、照射回数を200shotとした。

30

【0089】

前記条件で結晶化したIGZO膜に対し、XRD測定を行ったところ、最も強く回折強度が得られたのは(009)面の回折角度である30.8°であり、55.7°の(110)面のI値は、0.13であった。そのため、前に定めた基準より、得られた膜は、c軸配向の良好な無機結晶性配向膜であることが確認された。

【0090】

更に、得られた膜に金電極を蒸着し、ACホール測定により電子移動度を見積もった結果、電子移動度 $\mu = 2.6 \text{ cm}^2 / \text{VS}$ が得られた。

【0091】

(実施例5)

基板としてPET基板表面に膜厚100nmのSiO₂膜が成膜されたものを用いた以外は実施例1と同様にして非単結晶膜を成膜し、KrFエキシマレーザー248nmの光を照射してレーザーアニールによる結晶化を行った。レーザーアニール条件は、レーザー照射パワーは、82mJ/cm²、照射回数を200shotとした。

40

【0092】

前記条件で結晶化したIGZO膜に対し、XRD測定を行ったところ、最も強く回折強度が得られたのは(009)面の回折角度である30.8°であり、55.7°の(110)面のI値は、0.09であった。そのため、前に定めた基準より、得られた膜は、c軸配向の良好な無機結晶性配向膜であることが確認された。

【0093】

50

更に、得られた膜に金電極を蒸着し、ACホール測定により電子移動度を見積もった結果、電子移動度 $\mu = 6.1 \text{ cm}^2 / \text{VS}$ が得られた。

【0094】

(比較例2)

比較例1と同様、実施例1のA液を粒子化せずにそのまま用いて、実施例1と同様にして非単結晶膜を成膜した。

【0095】

得られた非単結晶膜に対してKrFエキシマレーザ248nmの光を照射してレーザアニールによる結晶化を行った。レーザアニール条件は、レーザ照射パワーは、 $82 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、照射回数を200shotとした。

10

【0096】

前記条件で結晶化したIGZO膜に対し、XRD測定を行ったところ、 55.7° の(110)面のI値は、0.19であり、C軸配向していないということがわかった。

【0097】

更に、得られた膜に金電極を蒸着し、ACホール測定により電子移動度を見積もった結果、電子移動度 $\mu = 0.8 \text{ cm}^2 / \text{VS}$ が得られた。

【0098】

(比較例3)

比較例1と同様、実施例1のA液を粒子化せずにそのまま用いて、実施例5と同様にして表面に SiO_2 膜を成膜したPET基板上に非単結晶膜を成膜し、KrFエキシマレーザ248nmの光を照射してレーザアニールによる結晶化を行った。レーザアニール条件は、レーザ照射パワーは、 $82 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、照射回数を200shotとした。

20

【0099】

得られたIGZO膜に対し、XRD測定を行ったところ、 55.7° の(110)面のI値は、0.20であり、C軸配向していないということがわかった。

【0100】

更に、得られた膜に金電極を蒸着し、ACホール測定により電子移動度を見積もった結果、電子移動度 $\mu = 0.4 \text{ cm}^2 / \text{VS}$ が得られた。

【0101】

(評価)

実施例2～5及び比較例2,3の結果を表2に示す。実施例2,5及び比較例2,3の結果より、結晶化をレーザ照射により行った場合においても、通常のゾルゲル法をそのまま利用して非単結晶膜を成膜するより、あらかじめ塗布液中に結晶核となる無機結晶粒子を作製してから非単結晶膜を成膜した方が、結晶化後に得られる膜は、良好な配向性を有するIGZO膜となり、その結果電子移動度が向上していることが確認された。

30

【0102】

またかかる傾向は、基板が石英ガラスであっても表面に SiO_2 膜を備えたPET基板を用いた場合においても同様であることも確認された。

【0103】

また実施例2～4より、結晶核となる無機結晶粒子の粒径は、大きい方が良好な配向性を有するIGZO膜が得られることが確認された。

40

【0104】

【表 2】

IGZO	基板	加熱方法	液加熱温度	種結晶サイズ	(110)I値	c軸配向	移動度 cm ² /VS
実施例 1	石英	電気炉 1000°C	250°C	約 10nm	0.09	○	10.1
実施例 2	石英	レーザ	250°C	約 10nm	0.08	○	8.5
実施例 3	石英	レーザ	230°C	約 5nm	0.10	○	5.3
実施例 4	石英	レーザ	200°C	約 2~3nm	0.13	○	2.6
実施例 5	PET/SiO ₂	レーザ	250°C	約 10nm	0.09	○	6.1
比較例 1	石英	電気炉 1000°C	150°C	無	0.20	×	1.2
比較例 2	石英	レーザ	150°C	無	0.19	×	0.8
比較例 3	PET/SiO ₂	レーザ	150°C	無	0.20	×	0.4

10

【 0 1 0 5 】

(実施例 6)

ゾルゲル法により作製した $Zn_x Al_y In_z O$ ($x + 3y/2 + 3z/2 - d$) 結晶ナノ粒子 (以下、IAZOとする) を用いて IAZO 膜を成膜した。式中 x, y, z は 0 超の実数であり $0 < d < (x + 3y/2 + 3z/2) / 10$ である。

20

【 0 1 0 6 】

まず、基板に塗布する原料液を調製した。酢酸亜鉛 2 水和物 2.2 g、アルミニウムイソプロポキシド、2.04 g、インジウムイソプロポキシド 2.74 g を秤量し、シクロヘキサノール中で 150 の温度にて攪拌し、淡黄色の液体 (C 液) を得た。

【 0 1 0 7 】

次いで C 液をオートクレーブ中にて 250 にて 1 時間加熱攪拌してナノ粒子化して分散させ、深緑色の結晶ナノ粒子分散液 (D 液) を得た。D 液の $In : Al : Zn$ の組成比 (モル比) は、ICP 測定により 1.05 : 0.9 : 1 という結果が得られた。D 液に対して、実施例 1 と同様にして TEM 観察を行い、D 液中に分散している粒子の粒径を測定した結果、平均粒径は約 10 nm であった。

30

【 0 1 0 8 】

次に、D 液を石英基板上に 1000 rpm で 2 回スピンコートした後、室温で乾燥させることにより非単結晶膜を成膜した。得られた薄膜を XRD にて評価を行ったところ、室温乾燥させたのみの膜では、アモルファス構造のパターンしか得られなかった。

【 0 1 0 9 】

室温乾燥膜を電気炉中で 950 にて加熱焼成し、結晶化させた。得られた膜に対し、XRD 測定を行ったところ、最も強く回折強度が得られたのは (009) 面の回折角度である 30.548° であり、 55.512° の (110) 面の回折強度比 (I 値) は、0.18 であった。表 1 に定めた基準より、IAZO 膜は I 値が 0.275 以下である場合に c 軸配向の結晶配向膜となる。従って、得られた膜は、c 軸配向の良好な無機結晶性配向膜であることが確認された。

40

【 0 1 1 0 】

更に、得られた膜に金電極を蒸着し、AC ホール測定により電子移動度を見積もった結果、電子移動度 $\mu = 5.2 \text{ cm}^2 / \text{VS}$ が得られた。

【 0 1 1 1 】

(比較例 4)

実施例 6 の C 液を粒子化せずにそのまま用いて、実施例 6 と同様にして非単結晶膜を成膜した。C 液に対して TEM 観察を行った結果、粒子は観測されなかった。

【 0 1 1 2 】

得られた非単結晶膜に対して実施例 1 と同様、結晶化を電気炉中での 950 焼成にて

50

実施した。得られたIAZO膜に対し、XRD測定を行ったところ、55.512°の(110)面のI値は、0.30であり、C軸配向していないということがわかった。

【0113】

更に、得られた膜に金電極を蒸着し、ACホール測定により電子移動度を見積もった結果、電子移動度 $\mu = 0.8 \text{ cm}^2 / \text{VS}$ が得られた。

【0114】

(評価)

実施例6及び比較例4の結果を表3に示す。表3より、IAZO結晶膜においても、通常のゾルゲル法をそのまま利用して非単結晶膜を成膜するより、あらかじめ塗布液中に結晶核となる無機結晶粒子を作製してから非単結晶膜を成膜した方が、結晶化後に得られる膜は、良好な配向性を有するIAZO膜となり、その結果電子移動度が向上していることが確認された。

10

【0115】

【表3】

IAZO	基板	加熱方法	液加熱温度	種結晶サイズ	(110)I値	c軸配向	移動度 cm^2/VS
実施例6	石英	電気炉 950°C	250°C	約10nm	0.18	○	5.2
比較例4	石英	電気炉 950°C	150°C	無	0.30	×	0.8

20

【産業上の利用可能性】

【0116】

本発明の無機結晶性配向膜は、薄膜トランジスタ(TFT)の半導体装置や太陽電池、熱電変換デバイス等の活性層、透明電極等の透明導電膜に好ましく適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0117】

【図1】(a)~(d)は、本発明に係る一実施形態の無機結晶性配向膜の製造工程図

30

【図2】(a)~(d)は、本発明に係る一実施形態の半導体装置の製造工程図

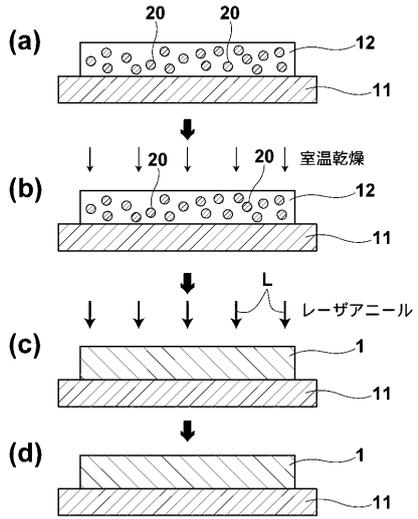
【符号の説明】

【0118】

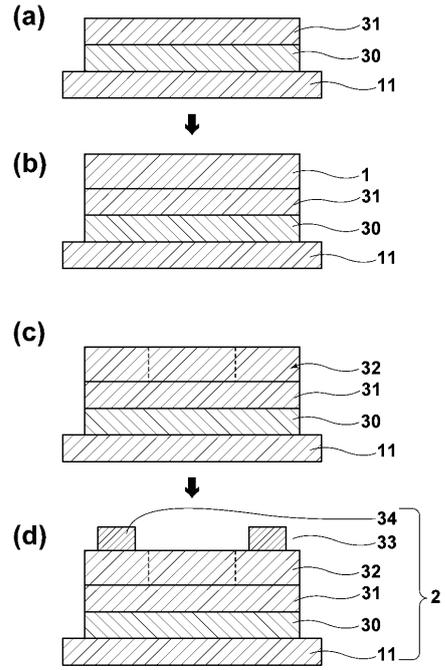
- 1 無機結晶性配向膜(半導体膜)
- 11 基板
- 12 非単結晶膜
- 20 無機結晶粒子
- 2 半導体装置(TFT)
- 31、33、34 電極
- 32 活性層
- L レーザ光線(熱線)

40

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
H 0 1 L 29/786	(2006.01)	H 0 1 L	29/78	6 2 7 G
H 0 1 L 21/20	(2006.01)	H 0 1 L	29/78	6 2 0
		H 0 1 L	29/78	6 1 8 B
		H 0 1 L	21/20	

(72)発明者 田中 淳
神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 幸田 勝博
神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 東 耕平
神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 砂川 寛
神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 4G030 AA07 AA27 AA32 AA34 AA36 BA01 CA01 CA02 CA08 GA10
GA20 GA27
4G077 AA03 AB02 BC60 CA03 EC04 ED06 EJ04 HA06 JA03 JA06
JB07
5F053 AA50 DD20 FF01 GG02 HH02 HH05 LL10 PP03 RR05 RR20
5F110 AA01 AA16 BB01 CC07 DD01 DD02 DD13 EE08 FF02 GG01
GG06 GG17 GG42 PP01 PP02 PP03 PP04 PP31
5F152 AA07 BB03 CC02 CC03 CC04 CD09 CD13 CE01 CE18 CE44
EE14 FF03 FF11 FF13 FF15 FF20 FF22 FG03 FG08 FH01