

(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2017-204535
(P2017-204535A)

(43) 公開日 平成29年11月16日(2017.11.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/228 (2006.01)	HO 1 L 21/228	5 F 0 5 3
HO 1 L 21/388 (2006.01)	HO 1 L 21/388	5 F 1 1 0
HO 1 L 21/22 (2006.01)	HO 1 L 21/22 Y	
HO 1 L 29/786 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 8 G	
HO 1 L 21/336 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 8 A	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-94691 (P2016-94691)
(22) 出願日 平成28年5月10日 (2016.5.10)

特許法第30条第2項適用申請有り 平成28年4月26日 <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.06GJ06> <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.55.06GJ06> <http://iopscience.iop.org/article/10.7567/JJAP.55.06GJ06/meta>にて公開

(71) 出願人 501241645
学校法人 工学院大学
東京都新宿区西新宿1丁目24番2号
(74) 代理人 110001519
特許業務法人太陽国際特許事務所
(72) 発明者 相川 慎也
東京都新宿区西新宿一丁目24番2号 学校法人工学院大学内
(72) 発明者 橋本 英樹
東京都新宿区西新宿一丁目24番2号 学校法人工学院大学内
(72) 発明者 阿相 英孝
東京都新宿区西新宿一丁目24番2号 学校法人工学院大学内

最終頁に続く

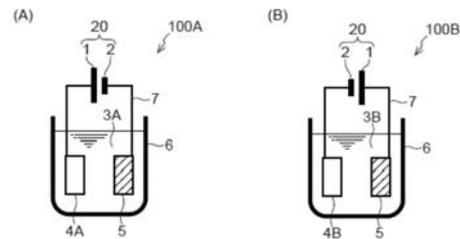
(54) 【発明の名称】ドーピング方法、導電性構造体の製造方法、繊維状構造の製造方法、及び薄膜トランジスタの製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、ドーピング対象物（例えば、各種化合物半導体、単元素半導体、金属酸化物）に対し、容易に陽イオンをドーピングすることができるドーピング方法を提供する。

【解決手段】金属を含むドーピング対象物を陰極として電解液中に浸漬し、前記陰極と陽極との間に電界を印加することにより、前記ドーピング対象物に対して電気化学的に陽イオンをドーピングするドーピング工程を有する、ドーピング方法。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

金属を含むドーピング対象物を陰極として電解液中に浸漬し、前記陰極と陽極との間に電界を印加することにより、前記ドーピング対象物に対して電気化学的に陽イオンをドーピングするドーピング工程を有する、ドーピング方法。

【請求項 2】

前記ドーピング対象物は、III - V 族化合物半導体、II - VI 族化合物半導体、IV - IV 族化合物半導体、単元素半導体、及び金属酸化物からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1 に記載のドーピング方法。

【請求項 3】

前記陽イオンは、単原子の陽イオン及び多原子の陽イオンからなる群から選択される少なくとも 1 つの陽イオンである、請求項 1 又は請求項 2 に記載のドーピング方法。

【請求項 4】

前記単原子の陽イオンは水素イオンである、請求項 3 に記載のドーピング方法。

【請求項 5】

前記ドーピング対象物を、電解液中でアノードエッチングするエッチング工程を有し、前記ドーピング工程は、前記エッチング工程によりアノードエッチングされた前記ドーピング対象物に対して陽イオンをドーピングする、請求項 1 ~ 請求項 4 の何れか 1 項に記載のドーピング方法。

【請求項 6】

前記エッチング工程に用いる電解液は、前記ドーピング工程に用いる電解液と同一の電解液である、請求項 5 に記載のドーピング方法。

【請求項 7】

前記エッチング工程に用いる電解液は、前記ドーピング工程に用いる電解液と異なる電解液である、請求項 5 に記載のドーピング方法。

【請求項 8】

前記ドーピング対象物は複数の繊維状構造を有する、請求項 1 ~ 請求項 7 の何れか 1 項に記載のドーピング方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 請求項 8 の何れか 1 項に記載のドーピング方法により、前記ドーピング対象物に対して陽イオンをドーピングして導電性構造体を作製する工程を有する、導電性構造体の製造方法。

【請求項 10】

請求項 8 に記載のドーピング方法により、複数の繊維状構造を有するドーピング対象物の少なくとも前記複数の繊維状構造に対して陽イオンをドーピングして導電性構造体を作製する工程と、

作製された前記導電性構造体から前記複数の繊維状構造を分離する工程と、を有する、繊維状構造の製造方法。

【請求項 11】

前記繊維状構造はナノワイヤである、請求項 10 に記載の繊維状構造の製造方法。

【請求項 12】

繊維状構造を含むチャネル領域を有する薄膜トランジスタの製造方法であって、請求項 8 に記載のドーピング方法により、複数の繊維状構造を有するドーピング対象物の少なくとも前記複数の繊維状構造に対して陽イオンをドーピングして導電性構造体を作製する工程と、

作製された前記導電性構造体から前記複数の繊維状構造を分離する工程と、

分離された前記複数の繊維状構造を溶媒中に分散させて塗布液を調製する工程と、

調製された前記塗布液を基板上に塗布する工程と、

前記基板上に塗布された前記塗布液を乾燥して前記複数の繊維状構造を含むチャネル領域を形成する工程と、

10

20

30

40

50

を有する、薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 13】

前記繊維状構造はナノワイヤである、請求項 12 に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ドーピング方法、導電性構造体の製造方法、繊維状構造の製造方法、及び薄膜トランジスタの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

各種化合物半導体、単元素半導体、又は金属酸化物を用いた数多くの半導体デバイスが開発されている。

例えば、III-V 族化合物半導体とは、III 族の元素 (Al、Ga、In 等) と、V 族の元素 (N、P、As、Sb 等) とで構成される半導体である。III-V 族化合物半導体は、IV 族半導体 (単元素半導体) である Si や Ge に対して、電子移動度が大きいため電子をキャリアとする高速・高周波デバイスが作製可能であり、また、価電子帯と伝導帯との間の電子遷移がフォノンを介さない直接型であるために高効率・高感度な発光・受光デバイスの応用に適している。これらの特徴により、III-V 族化合物半導体は、電子移動度の高い電界効果トランジスタ (Field-Effect Transistor (FET)) や、フォトダイオード、発光ダイオード等として数多く利用されている。

【0003】

非特許文献 1 には、GaAs マイクロワイヤが形成された n 型 GaAs 基板を用いて、屈曲性を有する金属半導体電界効果トランジスタ (MESFETs) を形成する技術が開示されている。

上記 MESFETs 素子では、GaAs マイクロワイヤをチャンネルとして用いることにより、有機半導体やカーボンナノチューブをチャンネルとした MESFETs 素子に比べて、高いチャンネル移動度を示す傾向がある。このため、上記 MESFETs 素子は、高精細かつ大画面のフレキシブルディスプレイのスイッチング素子として好適に用いられることが多い。

【0004】

しかしながら、GaAs のような III-V 族化合物半導体の特性は、表面状態に敏感であることが知られている。例えば、非特許文献 2 では、GaAs 系化合物半導体の表面に酸素分子が付着することで、表面準位 (界面準位) が形成され、フェルミレベルピンニングが生ずることが報告されている。

また、非特許文献 3 では、III-V 族化合物半導体において、分解により表面に析出した V 族元素 (GaAs の場合は As) が表面 (界面) 準位となることが報告されている。

表面 (界面) 準位は電荷を捕捉するため、表面 (界面) 準位密度の高い化合物半導体 (例えば、上記 III-V 族化合物半導体) は基板の電子濃度によらず絶縁的に振る舞う。その結果、III-V 族化合物半導体の優れた材料特性を活用しにくいという課題がある。

ここで、化合物半導体が「絶縁的に振る舞う」とは、化合物半導体本来の導電性が失われ、半絶縁化する現象を意味する。

このため、上述した MESFETs 素子においては、GaAs マイクロワイヤの上記特性 (半絶縁化する現象) を改善できれば、更なる性能の向上が期待できる。

【0005】

一方、III-V 族化合物半導体の上記特性 (半絶縁化する現象) を改善し、その優れた材料特性を活用するための方法として種々のドーピング方法が知られている。

例えば特許文献 1 では、GaAs 基板への硫黄のドーピング方法が開示されている。この方法は、硫黄を含む溶液に GaAs 基板を浸漬して硫黄パッシベーション膜を形成することで、この後にエピタキシャル成長させる GaAs 膜に電荷をドープするというもので

10

20

30

40

50

ある。しかしながら、硫黄は蒸気圧が高く、また、水溶性・潮解性を有しているため、パッシベーション膜が不均一になってしまう問題を含んでいる。結果として、ドーピングの均一性に問題を残している。

【0006】

非特許文献4及び非特許文献5には、二重量子井戸構造 (AlGaAs/GaAs、InGaAs/InP) の表面を、イオン銃により発生させた水素イオンに暴露することで、GaAs構造等の表面(界面)準位を低減できる技術が開示されている。この技術によれば、上記GaAs構造等に直接水素イオンをドーピングすることができるため、GaAs構造の特性を改善する効果が期待される。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平10-106954号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Applied Physics Letters 87、083501 (2005)

【非特許文献2】Journal of Vacuum Science & Technology 17、1019 (1980)

【非特許文献3】表面科学 第10巻 第10号 p222 - 233 (1989)

20

【非特許文献4】Applied Physics Letters 62、2697 (1993)

【非特許文献5】Applied Physics Letters 64、2658 (1994)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上記技術は、水素イオン発生装置としてイオン銃を用いてドーピングを行う技術であるため、ドーピングが真空環境に制限されるという問題を含んでいる。また、高価な真空装置内でのプロセスのため、製造コスト高及びスループットの低下を含む問題がある。すなわち、上記イオン銃によるドーピング方法は、簡易な方法とは言えない。

30

【0010】

このように、III-V族化合物半導体へのドーピング方法は知られている。しかし、例えばパッシベーション膜を介さずに直接的に、かつ簡易な方法でドーピングを行い、上記特性(半絶縁化する現象)を改善できれば有効である。

なお、上述したようなIII-V族化合物半導体が半絶縁化する現象は、III-V族化合物半導体だけでなく、II-VI族化合物半導体、IV-IV族化合物半導体、単元素半導体、及び金属酸化物にも生じ得る現象である。

【0011】

本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、ドーピング対象物(例えば、各種化合物半導体、単元素半導体、金属酸化物)に対し、容易に陽イオンをドーピングすることができるドーピング方法を提供することを目的とする。

40

また、本発明は、簡易な方法で導電性が向上された導電性構造体の製造方法、繊維状構造の製造方法、及び薄膜トランジスタの製造方法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】

【0012】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した。その結果、簡易な方法により、ドーピング対象物(例えば、各種化合物半導体、単元素半導体、金属酸化物)の導電性を向上することができるドーピング方法を見出した。

特に、表面準位(界面準位)や酸素欠陥準位によって、ドーピング対象物(例えば、各

50

種化合物半導体、単元素半導体、金属酸化物)が半絶縁化された場合(例えばドーピング対象物にアノードエッチングを行った場合)に、溶液中での電気化学ドーピングにより任意の形状のドーピング対象物の導電性を回復することができることを見出した。

【0013】

上記課題は、以下の手段により解決される。即ち、

< 1 > 金属を含むドーピング対象物を陰極として電解液中に浸漬し、前記陰極と陽極との間に電界を印加することにより、前記ドーピング対象物に対して電気化学的に陽イオンをドーピングするドーピング工程を有する、ドーピング方法。

< 1 >に係る発明によれば、簡易な陽イオンのドーピング方法が実現される。また、ドーピング対象物(例えば、各種化合物半導体、単元素半導体、金属酸化物)に陽イオンをドーピングすることができるため、ドーピング対象物の導電性を向上することができる。

10

【0014】

< 2 > 前記ドーピング対象物は、III-V族化合物半導体、II-VI族化合物半導体、IV-V族化合物半導体、単元素半導体、及び金属酸化物からなる群から選択される少なくとも1種を含む、< 1 >に記載のドーピング方法。

< 2 >に係る発明によれば、III-V族化合物半導体、II-VI族化合物半導体、IV-V族化合物半導体、単元素半導体、及び金属酸化物からなる群から選択される少なくとも1種を含むドーピング対象物の導電性を簡易な方法で向上することができる。

【0015】

< 3 > 前記陽イオンは、単原子の陽イオン及び多原子の陽イオンからなる群から選択される少なくとも1つの陽イオンである、< 1 >又は< 2 >に記載のドーピング方法。

20

< 3 >に係る発明によれば、ドーピング対象物の導電性がより向上しやすくなる。

【0016】

< 4 > 前記単原子の陽イオンは水素イオンである、< 3 >に記載のドーピング方法。

< 4 >に係る発明によれば、ドーピング対象物の導電性が更に向上しやすくなる。

【0017】

< 5 > 前記ドーピング対象物を、電解液中でアノードエッチングするエッチング工程を有し、

前記ドーピング工程は、前記エッチング工程によりアノードエッチングされた前記ドーピング対象物に対して陽イオンをドーピングする、< 1 >~< 4 >の何れか1項に記載のドーピング方法。

30

< 5 >に係る発明によれば、ドーピング対象物に対してアノードエッチングを行った場合、ドーピング対象物は表面準位が形成されやすく、半絶縁化した状態に変わりやすいところ、ドーピング工程が施されて陽イオンがドーピングされることにより、ドーピング対象物の導電性を回復することができる。

また、< 5 >に係る発明によれば、エッチング工程により、ドーピング対象物を予め所望の形状を有する構造体に加工することができるため、ドーピング後の構造体(つまり導電性構造体)を各種デバイスに利用しやすくなる。

【0018】

< 6 > 前記エッチング工程に用いる電解液は、前記ドーピング工程に用いる電解液と同一の電解液である、< 5 >に記載のドーピング方法。

40

< 6 >に係る発明によれば、エッチング工程で用いた電解液を交換する必要がなく、そのままドーピング工程の電解液として用いることができるため、ドーピング対象物に対して、より簡易に陽イオンをドーピングすることができ、半絶縁化されたドーピング対象物(例えば、各種化合物半導体、単元素半導体、金属酸化物)の導電性を回復することができる。

【0019】

< 7 > 前記エッチング工程に用いる電解液は、前記ドーピング工程に用いる電解液と異なる電解液である、< 5 >に記載のドーピング方法。

< 7 >に係る発明によれば、例えば、エッチング工程では、所望の形状を有する構造体

50

に加工しやすい電解液を選択し、ドーピング工程では、ドーピング効果の高い電解液を選択することができる。これにより、半絶縁化されたドーピング対象物（例えば、各種化合物半導体、単元素半導体、金属酸化物）の導電性を効果的に回復することができる。

【0020】

< 8 > 前記ドーピング対象物は複数の繊維状構造を有する、< 1 > ~ < 7 > の何れか 1 項に記載のドーピング方法。

< 8 > に係る発明によれば、ドーピング対象物は電解液中に浸漬された状態でドーピングが行われるので、密集した繊維状構造の各々に対して陽イオンのドーピングが可能であり、複数の繊維状構造全体に効果的に導電性を付与できる。

【0021】

< 9 > < 1 > ~ < 8 > の何れか 1 項に記載のドーピング方法により、前記ドーピング対象物に対して陽イオンをドーピングして導電性構造体を作製する工程を有する、導電性構造体の製造方法。

< 9 > に係る発明によれば、ドーピング対象物（例えば、各種化合物半導体、単元素半導体、金属酸化物）に陽イオンがドーピングされるため、導電性が向上した導電性構造体を得られる。

特に、ドーピング対象物（例えば、各種化合物半導体、単元素半導体、金属酸化物）が半絶縁化された場合（例えばドーピング対象物にアノードエッチングを行った場合）に、溶液中での電気化学ドーピングにより任意の形状のドーピング対象物の導電性が回復された導電性構造体を得られる。

【0022】

< 10 > < 8 > に記載のドーピング方法により、複数の繊維状構造を有するドーピング対象物の少なくとも前記複数の繊維状構造に対して陽イオンをドーピングして導電性構造体を作製する工程と、

作製された前記導電性構造体から前記複数の繊維状構造を分離する工程と、
を有する、繊維状構造の製造方法。

< 10 > に係る発明によれば、少なくとも複数の繊維状構造に対して陽イオンがドーピングされるため、導電性が付与された繊維状構造を得られる。

特に、繊維状構造が半絶縁化された場合には、導電性が回復された繊維状構造を得られる。

【0023】

< 11 > 前記繊維状構造はナノワイヤである、< 10 > に記載の繊維状構造の製造方法。

< 11 > に係る発明によれば、前記繊維状構造（ナノワイヤ）を、例えばナノワイヤネットワーク膜、垂直又は水平に配向したナノワイヤアレイ、量子細線として各種デバイスに適用しやすくなる。

また、陽イオンがドーピングされることで導電性が向上したナノワイヤを各種デバイスに適用することにより、デバイスの特性が向上する。特に、導電性が回復されたナノワイヤを各種デバイスに適用することにより、デバイスの特性がより向上する。

【0024】

< 12 > 繊維状構造を含むチャンネル領域を有する薄膜トランジスタの製造方法であって、

< 8 > に記載のドーピング方法により、複数の繊維状構造を有するドーピング対象物の少なくとも前記複数の繊維状構造に対して陽イオンをドーピングして導電性構造体を作製する工程と、

作製された前記導電性構造体から前記複数の繊維状構造を分離する工程と、

分離された前記複数の繊維状構造を溶媒中に分散させて塗布液を調製する工程と、

調製された前記塗布液を基板上に塗布する工程と、

前記基板上に塗布された前記塗布液を乾燥して前記複数の繊維状構造を含むチャンネル領域を形成する工程と、

10

20

30

40

50

を有する、薄膜トランジスタの製造方法。

< 1 2 >に係る発明によれば、陽イオンがドーピングされることで導電性が向上した繊維状構造を用いてチャネル領域を形成するため、電気特性に優れた薄膜トランジスタが得られる。

特に、繊維状構造が半絶縁化された場合には、導電性が回復された繊維状構造を用いてチャネル領域を形成するため、電気特性に更に優れた薄膜トランジスタが得られる。

【 0 0 2 5 】

< 1 3 > 前記繊維状構造はナノワイヤである、< 1 2 >に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

< 1 3 >に係る発明によれば、ナノワイヤが塗布液中に分散されやすくなる。これにより、ナノワイヤを含むチャネル領域（例えばナノワイヤネットワーク膜からなるチャネル領域）を形成しやすくなる。

また、導電性が向上したナノワイヤを含むチャネル領域を備えることにより、薄膜トランジスタの電気特性が向上する。特に、導電性が回復されたナノワイヤを含むチャネル領域を備えることにより、薄膜トランジスタの電気特性がより向上する。

【発明の効果】

【 0 0 2 6 】

本発明によれば、ドーピング対象物（例えば、各種化合物半導体、単元素半導体、金属酸化物）に対し、容易に陽イオンをドーピングすることができるドーピング方法が提供される。

また、本発明によれば、簡易な方法で導電性が向上された導電性構造体の製造方法、繊維状構造の製造方法、及び薄膜トランジスタの製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 7 】

【図 1】（ A ）は、アノードエッチングを行うための装置の概略図であり、（ B ）は、ドーピング対象物への陽イオンのドーピングを行うための装置の概略図である。

【図 2】本発明の第 2 実施形態に係るドーピング方法の具体的態様 B のフロー図である。

【図 3】陽イオンがドーピングされた化合物半導体ナノワイヤをチャネル領域として備える薄膜トランジスタの断面概略図である。

【図 4】実施例 1 及び比較例 1 の薄膜トランジスタのドレイン電流 - ゲート電圧特性である。

【図 5】実施例 1 及び比較例 1 で用いた GaAs ナノワイヤのラマンスペクトルである。

【図 6】（ A ）は、水素イオンドーピング前の化合物半導体基板 - 化合物半導体ナノワイヤ界面における模式的バンド図であり、（ B ）は水素イオンドーピング後の化合物半導体基板 - 化合物半導体ナノワイヤ界面における模式的バンド図である。

【図 7】GaAs 基板上に複数の GaAs ナノワイヤが形成された構造体（本発明の導電性構造体の一例）の SEM 写真である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 8 】

以下、本発明の第 1 実施形態に係るドーピング方法について詳細に説明する。

本明細書において、ドーピング工程とは、通常、室温での工程を意味する。室温とは、特段の加熱をしないという意味であり、室温付近（例えば 25 ）に制御していることを意味するものではない。

【 0 0 2 9 】

< 第 1 実施形態 >

本発明の第 1 実施形態に係るドーピング方法は、金属を含むドーピング対象物を陰極として電解液中に浸漬し、前記陰極と陽極との間に電界を印加することにより、前記ドーピング対象物に対して電気化学的に陽イオンをドーピングするドーピング工程を有する。

【 0 0 3 0 】

（金属を含むドーピング対象物）

10

20

30

40

50

金属を含むドーピング対象物（以下、単に「ドーピング対象物」と称することがある。）としては、III - V 族化合物半導体、II - VI 族化合物半導体、IV - IV 族化合物半導体、単元素半導体、及び金属酸化物からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。中でも、ドーピング対象物へのドーピングのし易さの観点から、III - V 族化合物半導体であることが好ましい。

【0031】

- 化合物半導体 -

化合物半導体としては、例えば、III - V 族化合物半導体、II - VI 族化合物半導体、IV - IV 族化合物半導体が挙げられる。これらの化合物半導体は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0032】

III - V 族化合物半導体としては、III 族の元素（B、Al、Ga、In、Tl）と、V 族の元素（N、P、As、Sb、Bi）とを1つずつ組み合わせた2元系混晶であれば特に限定されない。また、2元系混晶に、III 族の元素又はV 族の元素を1つ組み入れた3元系混晶、さらに3元系混晶に、III 族の元素又はV 族の元素を1つ組み入れた4元系混晶を対象材料として用いることができる。

上記2元系混晶としては、例えば、GaAs、GaSb、InAs、InP、InSb、AlSb、GaN、GaP、AlN、AlP、AlAs、InNが挙げられる。上記3元系混晶としては、例えば、AlGaAs、InGaP、InAlP、InGaAs、GaInSb、AlInSb、AlGaSbが挙げられる。上記4元系混晶としては、例えば、InGaAsP、AlGaInAs、InGaAlP、InGaAsSb、GaInNP、GaInNAsが挙げられる。なお、III - V 族化合物半導体は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0033】

II - VI 族化合物半導体としては、II 族の元素（Be、Mg、Zn、Cd、Hg）と、VI 族の元素（O、S、Se、Te、Po）とを1つずつ組み合わせた2元系混晶であれば特に限定されない。また、2元系混晶に、II 族の元素又はVI 族の元素を1つ組み入れた3元系混晶、さらに3元系混晶に、III 族の元素又はV 族の元素を1つ組み入れた4元系混晶を対象材料として用いることができる。

上記2元系混晶としては、例えば、ZnO、CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、HgS、HgSe、HgTe、PbSe、PbS、CdO、BeS、BeSe、BeTe、MgS、MgSeが挙げられる。上記3元系混晶としては、例えば、ZnCdOが挙げられる。なお、II - VI 族化合物半導体は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0034】

IV - IV 族化合物半導体としては、IV 族の元素（C、Si、Ge等）を2つ組み合わせた2元系混晶であれば特に限定されない。

上記2元系混晶としては、例えば、SiC、SiGeが挙げられる。なお、IV - IV 族化合物半導体は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0035】

- 単元素半導体 -

単元素半導体としては、例えば、Si、Geが挙げられる。

【0036】

- 金属酸化物 -

金属酸化物としては、その構成に酸素結合を含む金属酸化物であり、バンドギャップが0.3 eV以上の固体物質であれば特に限定されず、周期表のすべての金属元素を適用範囲とすることができる。また、金属酸化物とは、金属元素と酸素を1つずつ組み合わせた2元系複合酸化物、2元系複合酸化物に金属元素を1つ組み入れた3元系複合酸化物、3元系複合酸化物に金属元素を1つ組み入れた4元系複合酸化物である。

上記金属酸化物としては、例えば、Cu₂O、TiO₂、Ga₂O₃、In₂O₃、Z

50

$n\text{O}$ 、 Ta_2O_5 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SnO_2 、 LaAlO_3 、 SrTiO_3 が挙げられる。これらの金属酸化物は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0037】

ドーピング対象物の形状及び厚さは特に限定されない。ドーピング対象物の形状としては、基板が好適である。基板の厚さは適宜設定することができる。

【0038】

ドーピング対象物としては、複数の繊維状構造を有することが好ましい。

ここで、繊維状構造とは、細長い形状を有するものであればよく、例えば糸状構造又は針状構造を意味する。

繊維状構造としては、長軸方向に直交する断面の直径がマイクロオーダー又はナノオーダーの繊維状材料等が挙げられる。

複数の繊維状構造とは、複数集合した、例えば糸状構造又は針状構造が方向性を持って集まった集合構造を意味する。

ドーピング対象物が複数の繊維状構造を有する場合、繊維状構造各々に対して陽イオンがドーピングされるため、複数の繊維状構造全体にわたって、均一性よく陽イオンをドーピングすることができる。

なお、例えばイオン銃による乾式ドーピング方法で、上記複数の繊維状構造に陽イオンをドーピングしようとした場合、繊維状構造同士が互いに隣接又は接触し、からまる等の理由により繊維状構造間に陽イオンを入り込ませてドーピングすることは難しい。このため、ドーピング対象物が複数の繊維状構造を有する場合、電解液中で電気化学的に陽イオンをドーピングできる本発明のドーピング方法が有効である。

【0039】

複数の繊維状構造を有するドーピング対象物を得るためには、例えばドーピング対象物となる基板（各種半導体化合物、単元素半導体、金属酸化物等）に対し、公知のエッチング方法によりエッチングを施せばよい。

公知のエッチング方法としては、例えばドライエッチング、ウェットエッチングが挙げられるが、簡易な方法で実施する観点から、ウェットエッチングが好ましい。

ウェットエッチングとしては、例えば化学的エッチング、電気化学エッチングが挙げられる。中でも、繊維状構造の径及び長さを制御する観点から、電気化学エッチングが好ましく、アノードエッチングがより好ましい。

上記基板に電気化学エッチングを施す場合、繊維状構造の径及び長さを制御する方法としては、エッチング条件（例えば電流密度、時間）を調整する方法；エッチングマスクの開口率を調整する方法；が挙げられる。

【0040】

（陽イオン）

ドーピング対象物にドーピングされる陽イオンとしては、単原子の陽イオン及び多原子の陽イオンからなる群から選択される少なくとも1つの陽イオンであることが好ましい。

単原子の陽イオンとしては、後述する電解液由来の単原子の陽イオンであれば特に制限されないが、例えば、水素イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、各種金属（例えば、 Cu 、 Ag 、 Zn 、 Co 、 Fe 、 Al 、 Ti 、 Cr 、 Sn 、 Mn 、 Cd 、 Pb ）のイオンが挙げられる。

単原子の陽イオンの中でも、ドーピング対象物へのドーピングのし易さの観点から、水素イオンであることが好ましい。

多原子の陽イオンとしては、後述する電解液由来の多原子の陽イオンであれば特に制限されないが、例えば、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラエチルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン）、ホスホニウムイオン、スルホニウムイオンが挙げられる。なお、多原子の陽イオンは錯イオンであってもよい。

【0041】

10

20

30

40

50

(電解液)

ドーピング工程で用いる電解液としては、特に限定されず、酸性電解液であってもアルカリ性電解液であってもよい。これらの電解液は市販の薬品を用いて調製してもよい。

酸性電解液としては、例えば、リン酸、塩酸、硫酸、硝酸、ホウ酸、炭酸等の無機酸を含む溶液；酢酸、酪酸、シュウ酸、アクリル酸、マレイン酸等の有機酸を含む溶液；硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム等の塩を含む溶液；又はこれらの混合物が挙げられる。酸性電解液の中でも、ドーピング対象物へのドーピングのし易さの観点から、塩酸、リン酸、又はこれらの混合物であることが好ましい。

アルカリ性電解液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等の水酸化物を含む溶液；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸アンモニウム等の炭酸塩を含む溶液；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素アンモニウム等の炭酸水素塩を含む溶液；アンモニア溶液；水酸化テトラアルキルアンモニウム溶液；ヒドラジン溶液；又はこれらの混合物が挙げられる。

なお、上記電解液には、目的に応じて、酸化剤や還元剤を添加してもよい。例えばエッチング工程で用いる電解液に酸化剤を添加することでエッチングの促進効果が期待される。また、ドーピング工程で用いる電解液に還元剤を添加することでドーピング効果が高められると期待される。

酸化剤としては、例えば過マンガン酸カリウム、酸化マンガン、過酸化物が挙げられる。還元剤としては、例えばシュウ酸、過酸化水素、ギ酸が挙げられる（但し、上記電解液と重複する場合がある）。

【0042】

また、上記で例示した電解液以外に、有機溶媒に電解質を溶解した有機電解液を用いてもよい。

上記電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 NaClO_4 、 $(\text{Et})_4\text{NClO}_4$ （但し、Etはエチル基を表す）、 LiAlO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 等の塩が挙げられる。なお、これらの塩は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0043】

有機溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ジオキソラン(DOL)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、テトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン(BL)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルスルホキシド、メタノール、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートが挙げられる。

【0044】

以下、図1(B)を参照して、本発明の第1実施形態に係るドーピング方法の具体的態様Aについて説明する。但し、本発明のドーピング方法は、以下の態様に制限されるものではない。

【0045】

(具体的態様A)

具体的態様Aのドーピング方法では、図1(B)に示す装置を用いてドーピング工程を実施する。

具体的態様Aでは、ドーピング対象物としてIII-V族化合物半導体基板4Bを適用し、電解液3Bとしてリン酸水溶液を適用し、ドーピング対象物にドーピングされる陽イオンとして水素イオンを適用する場合について説明する。

まず、図1(B)に示す装置100Bの構成について説明する。

図1(B)に示す装置100Bは、電解液3Bであるリン酸水溶液が収容された容器6と、電解液3Bに浸漬されたIII-V族化合物半導体基板4Bと、対向電極5と、陽極1及び陰極2を備える電源20と、を備えている。また、III-V族化合物半導体基板4B

10

20

30

40

50

はリード線 7 を介して陰極 2 の側に接続され、対向電極 5 はリード線 7 を介して陽極 1 の側に接続されている。

【0046】

次に、具体的態様 A のドーピング方法について説明する。

まず、電解液 3 B であるリン酸水溶液を調製する。次いで、ドーピング対象物としての III - V 族化合物半導体基板 4 B と、対向電極 5 とを準備して、これらをリン酸水溶液（電解液 3 B）に浸漬する。

次いで、図 1（B）に示すように、III - V 族化合物半導体基板 4 B を陰極 2 の側に接続し、対向電極 5 を陽極 1 の側に接続し、陽極 1 及び陰極 2 間に電界を印加する。これにより、電解液 3 B 中の水素イオンが III - V 族化合物半導体基板 4 B に引き寄せられ、当該水素イオンが III - V 族化合物半導体基板 4 B にドーピングされる。

このように具体的態様 A のドーピング方法によれば、ドーピング対象物としての III - V 族化合物半導体基板 4 B に簡易な方法で電気化学的に水素イオンをドーピングすることができる。また、III - V 族化合物半導体基板 4 B に水素イオンがドーピングされるため、III - V 族化合物半導体基板 4 B の導電性を向上することができる。更に、III - V 族化合物半導体基板 4 B は、表面準位や酸素欠陥準位によって電荷が捕捉されることで半絶縁化され易いと考えられるが、III - V 族化合物半導体基板 4 B が半絶縁化された場合には、上記のように、溶液中で電気化学ドーピング方法を行うことで、III - V 族化合物半導体基板 4 B の導電性を回復することができる。

【0047】

なお、対向電極の材料としては、例えばプラチナ電極が挙げられるが、電解液との反応性が低ければ金属に限らず、導電性のある材料であればその材質を問わない。

また、電解液を収容する容器は、溶出しない材質であれば特に問わず、ガラス、石英などの汎用のものを用いることができる。電界を印加するための電源は、市販のものを使用することができる。

【0048】

次に、本発明の第 2 実施形態に係るドーピング方法について詳細に説明する。

【0049】

< 第 2 実施形態 >

本発明の第 2 実施形態に係るドーピング方法は、前記ドーピング対象物を、電解液中でアノードエッチングするエッチング工程を有し、ドーピング工程は、前記エッチング工程によりアノードエッチングされた前記ドーピング対象物に対して陽イオンをドーピングする。

第 2 実施形態のドーピング方法では、ドーピング対象物としてアノードエッチングを行ったものを用いる。

第 2 実施形態のドーピング方法によれば、ドーピング対象物に対してアノードエッチングを行った場合、ドーピング対象物は表面準位が形成されやすく、半絶縁化した状態に変わりやすいところ、ドーピング工程が施されて陽イオンがドーピングされることにより、ドーピング対象物（例えば、各種化合物半導体、単元素半導体、金属酸化物）の導電性を回復することができる。

また、エッチング工程により、ドーピング対象物を予め所望の形状を有する構造体に加工することができるため、ドーピング後の構造体（つまり導電性構造体）を各種デバイスに利用しやすくなる。

【0050】

第 2 実施形態における「ドーピング対象物」としては、第 1 実施形態で例示した「ドーピング対象物」と同様のものが挙げられ、好ましい態様も同様である。

第 2 実施形態における陽イオンとしては、第 1 実施形態で例示した陽イオンと同様のものが挙げられ、好ましい態様も同様である。

第 2 実施形態において、ドーピング工程に用いられる電解液としては、第 1 実施形態で例示した電解液と同様のものが挙げられ、好ましい態様も同様である。また、第 2 実施形

10

20

30

40

50

態において、エッチング工程に用いられる電解液としては、第1実施形態で例示した電解液と同様のものが挙げられる。

【0051】

第2実施形態のドーピング方法において、前記エッチング工程に用いる電解液は、前記ドーピング工程に用いる電解液と同一の電解液であることが好ましい。

これにより、エッチング工程で用いた電解液を交換する必要がなく、そのままドーピング工程の電解液として用いることができるため、ドーピング対象物に対して、より簡易に陽イオンをドーピングすることができ、半絶縁化されたドーピング対象物（例えば、各種化合物半導体、単元素半導体、金属酸化物）の導電性を回復することができる。

【0052】

第2実施形態のドーピング方法において、前記エッチング工程に用いる電解液は、前記ドーピング工程に用いる電解液と異なる電解液であってもよい。

この場合、例えば、エッチング工程では、所望の形状を有する構造体に加工しやすい電解液を選択し、ドーピング工程では、ドーピング効果の高い電解液を選択することができる。これにより、半絶縁化されたドーピング対象物（例えば、各種化合物半導体、単元素半導体、金属酸化物）の導電性を効果的に回復することができる。

【0053】

第2実施形態のドーピング方法において、ドーピング対象物は、複数の繊維状構造を有することが好ましい。

なお、繊維状構造の例示、ドーピング対象物が複数の繊維状構造を有することの効果、並びに、上記ドーピング対象物を得るための方法の例示は、第1実施形態のドーピング方法で記載した内容と同様である。

【0054】

次に、図1(A)、(B)を参照して、本発明の第2実施形態に係るドーピング方法の具体的態様Bについて説明する。但し、本発明のドーピング方法は、以下の態様に制限されるものではない。なお、以下の説明では、具体的態様Aと同一のものには同一符号を付し、重複する説明は省略する。

【0055】

(具体的態様B)

具体的態様Bのドーピング方法では、まず、図1(A)に示す装置を用いてエッチング工程を実施する。次いで、図1(B)に示す装置を用いてドーピング工程を実施する。

具体的態様Bのエッチング工程では、アノードエッチングされるエッチング対象物としてIII-V族化合物半導体基板4Aを適用し、電解液3Aとしてリン酸水溶液を適用する場合について説明する。

続くドーピング工程では、上記エッチング工程でアノードエッチングを行ったIII-V族化合物半導体基板4Aを、そのままドーピング対象物(III-V族化合物半導体基板4B)として適用することができる。また、電解液についても、上記エッチング工程で用いた電解液3Aを、そのままドーピング工程の電解液3Bとして適用することができる。

すなわち、具体的態様Bでは、エッチング対象物とドーピング対象物とは同一のIII-V族化合物半導体基板4A, 4Bを用いることができる。また、エッチング工程及びドーピング工程に用いる電解液も同一の電解液3A, 3Bを用いることができる。

【0056】

まず、図1(A)に示す装置100Aの構成について説明する。

図1(A)に示す装置100Aは、電解液3Aであるリン酸水溶液が収容された容器6と、電解液3Aに浸漬されたIII-V族化合物半導体基板4Aと、対向電極5と、陽極1及び陰極2を備える電源20と、を備えている。また、III-V族化合物半導体基板4Aはリード線7を介して陽極1の側に接続され、対向電極5はリード線7を介して陰極2の側に接続されている。具体的態様Bの図1(A)では、III-V族化合物半導体基板4Aがエッチング対象物(アノードエッチング対象物)となる。

なお、図1(B)に示す装置100Bは、具体的態様Aで用いた装置100Bと同様の

10

20

30

40

50

構成である。

【0057】

次に、具体的態様Bのドーピング方法について、図1(A)、(B)と、更に図2に示すドーピング方法のフロー図とを参照しながら説明する。

【0058】

- エッチング工程 -

図1(A)に示す装置100Aを用いて、エッチング工程を実施する。

まず、電解液3Aであるリン酸水溶液を調製する(図2中、エッチング工程(1))。次いで、エッチング対象物としてのIII-V族化合物半導体基板4Aと、対向電極5とを準備して電解液3Aに浸漬する(図2中、エッチング工程(2))。

次いで、図1(A)に示すように、III-V族化合物半導体基板4Aを陽極1の側に接続し、対向電極5を陰極2の側に接続し、陽極1及び陰極2間に電界を印加する(図2中、エッチング工程(3))。

これにより、陽極1の側に接続されたIII-V族化合物半導体基板4Aはアノードエッチングされ、アノードエッチングされたIII-V族化合物半導体基板4Aが得られる(図2中、エッチング工程(4))。

【0059】

- ドーピング工程 -

次に、図1(B)に示す装置100Bを用いて、ドーピング工程を実施する。

上記エッチング工程にて、アノードエッチングされたIII-V族化合物半導体基板4Aをドーピング対象物とする(図2中、ドーピング工程(1))。

次いで、アノードエッチングされたIII-V族化合物半導体基板4Aをリン酸水溶液(電解液3A)中に浸漬したまま、当該III-V族化合物半導体基板4Aを陰極2の側に接続し、対向電極5を陽極1の側に接続し、上記エッチング工程(3)と反対方向の電界を印加する(図2中、ドーピング工程(2))。

すなわち、図1(B)に示す装置100Bは、図1(A)に示す装置100AのIII-V族化合物半導体基板4Aに接続される陽極1と、対向電極5に接続される陰極2とを反対の向きに接続した装置に相当する。このため、図1(B)中、ドーピング対象物としてのIII-V族化合物半導体基板4BはアノードエッチングされたIII-V族化合物半導体基板4Aに相当し、電解液3Bは、エッチング工程で用いられた電解液3Aに相当する。

このような装置100Bでは、上記ドーピング工程(2)により、電解液3B中の水素イオンがIII-V族化合物半導体基板4Bに引き寄せられ、当該水素イオンがIII-V族化合物半導体基板4Bにドーピングされる。

具体的態様Bのドーピング方法によれば、ドーピング対象物(エッチング対象物:III-V族化合物半導体基板4A)に対してアノードエッチングを行った場合、ドーピング対象物は表面準位が形成されやすく、半絶縁化した状態に変わりやすいところ、ドーピング工程が施されて陽イオンがドーピングされることにより、半絶縁化されたIII-V族化合物半導体基板4Bの導電性を回復することができる。

また、エッチング工程により、ドーピング対象物を予め所望の形状を有する構造体に加工することができるため、ドーピング後のIII-V族化合物半導体基板4Bを各種デバイスに利用しやすくなる。

更に、具体的態様Bでは、エッチング工程で用いた電解液3Aを交換する必要がなく、そのままドーピング工程の電解液3Bとして用いることができるため、III-V族化合物半導体基板4Bに対して、より簡易に水素イオンをドーピングすることができる。

【0060】

なお、エッチング工程(3)とは反対方向の電界を印加するドーピング工程(2)(図2参照)においては、印加電流、印加電圧、反応時間、直流・交流等の条件は適宜変更が可能である。

【0061】

次に、図1(A)、(B)を参照して、本発明の第2実施形態に係るドーピング方法の

具体的態様Cについて説明する。但し、本発明のドーピング方法は、以下の態様に制限されるものではない。なお、以下の説明では、具体的態様A及び具体的態様Bと同一のものには同一符号を付し、重複する説明は省略する。

【0062】

(具体的態様C)

具体的態様Cのドーピング方法では、具体的態様Bと同様に、まず、図1(A)に示す装置100Aを用いてエッチング工程を実施する。次いで、図1(B)に示す装置100Bを用いてドーピング工程を実施する。

具体的態様Cのエッチング工程では、電解液3Aとして硫酸及び過マンガン酸カリウムの混合液を適用し、続くドーピング工程では、電解液3Bとしてシュウ酸を適用する場合について説明する。つまり、具体的態様Cのドーピング方法は、エッチング工程に用いる電解液3Aと、ドーピング工程に用いる電解液3Bとが異なる点が具体的態様Bのドーピング方法と異なる。

具体的態様Cでは、装置100Aを用いてエッチング工程を実施した後、エッチング工程で用いた電解液3A(硫酸と過マンガン酸カリウムの混合液)を電解液3B(シュウ酸)に交換してドーピング工程を実施する。

なお、電解液の交換方法は特に限定されず、装置100Aの容器6中の電解液3Aを電解液3Bに交換してもよいし、別途電解液3Bを備えた装置100Bを用意してもよい。

具体的態様Cのドーピング方法によれば、エッチング工程では、酸化作用を有する過マンガン酸カリウムを含む電解液を用いてエッチングを行うため、エッチングの促進効果が期待される。これにより、ドーピング対象物(エッチング対象物:III-V族化合物半導体基板4A)を所望の形状の構造体により加工しやすくなる。

また、続くドーピング工程では、還元作用を有するシュウ酸を電解液3Bとして用いてドーピングを行うため、ドーピング効果が高められると期待される。これにより、半絶縁化されたドーピング対象物(III-V族化合物半導体基板4B)の導電性を効果的に回復することができると考えられる。

【0063】

<導電性構造体の製造方法>

本発明の導電性構造体の製造方法は、本発明のドーピング方法により、前記ドーピング対象物に対して陽イオンをドーピングして導電性構造体を作製する工程を有する。

なお、本発明のドーピング方法とは、第1実施形態に係るドーピング方法又は第2実施形態に係るドーピング方法のことである。以下同様である。

本発明の導電性構造体の製造方法によれば、ドーピング対象物(例えば、各種化合物半導体、単元素半導体、金属酸化物)に陽イオンがドーピングされるため、導電性が向上した導電性構造体を得られる。

特に、ドーピング対象物(例えば、各種化合物半導体、単元素半導体、金属酸化物)が半絶縁化された場合(例えばドーピング対象物にアノードエッチングを行った場合)に、溶液中での電気化学ドーピングにより任意の形状のドーピング対象物の導電性が回復された導電性構造体を得られる。

また、本発明の導電性構造体の製造方法により得られた導電性構造体(本発明の導電性構造体の一例を図7に示す。)は、陽イオンがドーピングされているため、導電性が向上したものとなる。これにより、導電性構造体を、例えば、導電性ワイヤ及び導電性ナノワイヤ(繊維構造の一例)や、薄膜トランジスタ等の各種デバイスを製造する際の材料として用いることができる。

【0064】

<繊維状構造の製造方法>

本発明の繊維状構造の製造方法は、複数の繊維状構造を有するドーピング対象物の少なくとも前記複数の繊維状構造に対して陽イオンをドーピングして導電性構造体を作製する工程と、作製された前記導電性構造体から前記複数の繊維状構造を分離する工程と、を有する。

10

20

30

40

50

ここで、繊維状構造としては、前述の通り、長軸方向に直交する断面の直径がマイクロオーダー又はナノオーダーの繊維状材料等が挙げられる。繊維状構造は、直線状であってもよく、曲線状であってもよい。

前記導電性構造体を作製する工程は、前述の本発明の導電性構造体の製造方法における導電性構造体を作製する工程と同様である。

前記複数の繊維状構造を分離する工程とは、導電性構造体から複数の繊維状構造の部分を分離する工程である。

導電性構造体から複数の繊維状構造の部分を分離する方法としては、特に限定されず、例えば、導電性構造体を超音波分散機にかけて前記繊維状構造の部分を分離する方法；導電性構造体を遠心分離機にかけて前記繊維状構造の部分を分離する方法；導電性構造体をエッチング液に浸漬して前記繊維状構造の部分を分離する方法；が挙げられる。

10

【0065】

本発明の繊維状構造の製造方法によれば、少なくとも複数の繊維状構造に対して陽イオンがドーピングされるため、導電性が付与された繊維状構造が得られる。特に、繊維状構造が半絶縁化された場合には、導電性が回復された繊維状構造が得られる。

また、本発明の繊維状構造の製造方法により得られた繊維状構造は、陽イオンがドーピングされているため、導電性が向上したものとなる。これにより、繊維状構造を、例えば薄膜トランジスタ等の各種デバイスを製造する際の材料として用いることができる。また、製造された繊維状構造を、例えば溶媒中に分散させて、各種デバイスの製造に塗布して用いることもできる。

20

【0066】

本発明の繊維状構造の製造方法において、前記繊維状構造はナノワイヤであることが好ましい。

ここで、ナノワイヤとは、長軸方向に直交する断面の直径がナノメートルサイズ（ナノオーダー）の繊維状材料をいう。ナノワイヤは、直線状であってもよく、曲線状であってもよい。

前記繊維状構造がナノワイヤであることにより、前記繊維状構造を、例えばナノワイヤネットワーク膜、垂直又は水平に配向したナノワイヤアレイ、量子細線として各種デバイスに適用しやすくなる。

また、陽イオンがドーピングされることで導電性が向上したナノワイヤを各種デバイスに適用することにより、デバイスの特性が向上する。特に、導電性が回復されたナノワイヤを各種デバイスに適用することにより、デバイスの特性がより向上する。

30

【0067】

< 薄膜トランジスタの製造方法 >

本発明の薄膜トランジスタの製造方法は、繊維状構造を含むチャンネル領域を有する薄膜トランジスタの製造方法であって、

本発明のドーピング方法により、複数の繊維状構造を有するドーピング対象物の少なくとも前記複数の繊維状構造に対して陽イオンをドーピングして導電性構造体を作製する工程と、

作製された前記導電性構造体から前記複数の繊維状構造を分離する工程と、

40

分離された前記複数の繊維状構造を溶媒中に分散させて塗布液を調製する工程と、

調製された前記塗布液を基板上に塗布する工程と、

前記基板上に塗布された前記塗布液を乾燥して前記複数の繊維状構造を含むチャンネル領域を形成する工程と、

を有する。

【0068】

前記導電性構造体を作製する工程は、前述の本発明の導電性構造体の製造方法における導電性構造体を作製する工程と同様である。

前記複数の繊維状構造を分離する工程は、前述の本発明の繊維状構造の製造方法における複数の繊維状構造を分離する工程と同様である。

50

【0069】

前記塗布液を調製する工程とは、分離された複数の繊維状構造を溶媒中に分散させて、複数の繊維状構造を含む塗布液を調製する工程である。

溶媒としては、特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；テトラヒドロフラン；ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類；等が挙げられる。

なお、塗布液中には、必要に応じてその他の成分（例えば分散剤）を含んでもよい。

【0070】

前記塗布液を基板上に塗布する工程とは、チャンネル領域となる基板上に塗布液を塗布する工程である。

塗布液の塗布方法としては、特に限定されず、ロールコート法、スピンコート法、ディップコート法、バーコート法、グラビアコート法などの塗布法；グラビア印刷、スクリーン印刷等を用いて特定のパターンを作製しながら行う塗布法；等が挙げられる。

前記チャンネル領域を形成する工程とは、前記塗布液を乾燥することにより、複数の繊維状構造を含むチャンネル領域を形成する工程である。

塗布液の乾燥方法としては、特に限定されず、公知の加熱方法（例えばホットプレート加熱、オープン加熱、赤外線加熱等）が挙げられる。

【0071】

本発明の薄膜トランジスタの製造方法によれば、陽イオンがドーピングされることで導電性が向上した繊維状構造を用いてチャンネル領域を形成するため、電気特性に優れた薄膜トランジスタが得られる。

特に、繊維状構造が半絶縁化された場合には、導電性が回復された繊維状構造を用いてチャンネル領域を形成するため、電気特性に更に優れた薄膜トランジスタが得られる。

【0072】

本発明の薄膜トランジスタの製造方法において、前記繊維状構造はナノワイヤであることが好ましい。

本発明の薄膜トランジスタの製造方法によれば、ナノワイヤが塗布液中に分散されやすくなる。これにより、ナノワイヤを含むチャンネル領域（例えばナノワイヤネットワーク膜からなるチャンネル領域（ナノワイヤネットワーク膜の一例としては図3中、符号10参照））を形成しやすくなる。

また、導電性が向上したナノワイヤを含むチャンネル領域を備えることにより、薄膜トランジスタの電気特性が向上する。特に、導電性が回復されたナノワイヤを含むチャンネル領域を備えることにより、薄膜トランジスタの電気特性がより向上する。

【実施例】

【0073】

以下に本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、特に断りのない限り「%」はすべて質量基準である。

【0074】

<実施例1>

（GaAs基板のアノードエッチング用電解液の調製）

溶媒である水に、リン酸（和光純薬工業（株）製）と塩酸（和光純薬工業（株）製）を加え、均一となるように攪拌して電解液を調製した。

なお、電解液中のリン酸の濃度が1.7 m l / L、塩酸の濃度が0.17 m l / Lとなるよう調製した。

【0075】

（GaAs基板のアノードエッチング）

Siをドーブしたn型GaAs（111）B基板をアセトン（和光純薬工業（株）製）中で超音波洗浄後、46 wt %フッ酸（和光純薬工業（株）製）に15分浸漬し、フォトレジストにて表面積が0.25 cm²となるよう面積を固定した。なお、使用したn型G

10

20

30

40

50

a A s (1 1 1) B 基板のキャリア密度は、 $(1 . 4 5 - 2 . 6 3) \times 1 0 ^ { 1 8 } \text{ cm}^3$ 、抵抗率 $(1 . 4 0 - 2 . 2 4) \times 1 0 ^ 3 \cdot \text{ cm}$ であった。

【 0 0 7 6 】

前記 G a A s 基板を陽極として電源装置のプラス側に接続するとともに、P t メッシュを陰極として電源装置のマイナス側に接続した。アノードエッチング用電解液に浸漬させた状態で、直流の定電流電解法により、 $1 0 0 \text{ mA} \cdot \text{ cm}^{-2}$ の電流を30分間印加した。

【 0 0 7 7 】

これにより、G a A s 基板上に複数のG a A s ナノワイヤが形成された構造体（以下、G a A s ナノワイヤ構造体と称することがある。）を得た。G a A s ナノワイヤ構造体は、本発明の導電性構造体の一例である。図7に、G a A s ナノワイヤ構造体のSEM写真を示す。図7に示すように、G a A s ナノワイヤ構造体300は、G a A s 基板30と、当該G a A s 基板30上に形成された複数のG a A s ナノワイヤ31とを有する。図7より、上記製造条件では、G a A s 基板30上に、長さ約 $1 0 0 \mu\text{m}$ 、直径約 $2 0 0 \text{ nm}$ のG a A s ナノワイヤ31が形成されることが確認された。

【 0 0 7 8 】

（G a A s ナノワイヤへの水素イオンのドーピング）

アノードエッチングを施した前記G a A s 基板を陰極に接続し、P t メッシュを陽極に接続して、前記G a A s ナノワイヤ構造体の形成時に使用した電解液を引き続き用いて電解液中に浸漬させた状態で直流の定電流電解法により、 $1 0 0 \text{ mA} \cdot \text{ cm}^{-2}$ の電流を10秒間供給して、複数のG a A s ナノワイヤに対して水素イオンのドーピングを行った。このとき、G a A s 基板上から水素気泡の発生が確認された。

次いで、G a A s 基板を電解液から取り出し、G a A s 基板をイソプロパノール（和光純薬工業（株）製）中で超音波分散機にかけ、G a A s 基板上に形成された複数のG a A s ナノワイヤをG a A s 基板から分離し、イソプロパノール中に分散させた。その後、複数のG a A s ナノワイヤを純水により洗浄した。

【 0 0 7 9 】

このように作製したG a A s ナノワイヤを用いて、以下の方法により、図3に示す薄膜トランジスタ200と同様の構成を有する薄膜トランジスタを作製した。なお、図3に示す薄膜トランジスタ200は、バックゲート構造の薄膜トランジスタであり、ゲート電極12、ゲート絶縁膜11、ドレイン電極8及びソース電極9を備えており、ドレイン電極8及びソース電極9間にチャンネル領域として、陽イオンがドーピングされた化合物半導体ナノワイヤネットワーク膜10を備えている。

【 0 0 8 0 】

（薄膜トランジスタの作製）

まず、上記の方法で作製されたG a A s ナノワイヤをイソプロパノール（和光純薬工業（株）製）（溶媒）中に分散させて塗布液（以下、G a A s ナノワイヤ含有塗布液と称する。）を調製した。

$2 0 0 \text{ nm}$ の熱酸化二酸化シリコン膜付きp型シリコン基板を準備した。バックゲート構造の薄膜トランジスタでは、p型シリコン基板がゲート電極として機能し、熱酸化二酸化シリコンがゲート絶縁膜として機能する。

次に、このp型シリコン基板をホットプレートで $1 5 0$ に温めながら、p型シリコン基板上にG a A s ナノワイヤ含有塗布液を滴下し、前記塗布液を乾燥することで、G a A s ナノワイヤネットワーク膜（チャンネル領域）を形成した。

このように形成したG a A s ナノワイヤネットワーク膜上に、マスクを介してソース電極とドレイン電極をパターン蒸着した。

ソース電極とドレイン電極の材質としては、金を用い、RFスパッタリング法により、成膜温度 $2 5$ 、アルゴン $4 4 \text{ sccm}$ 、真空度が $0 . 5 \text{ Pa}$ 、スパッタリングパワーを $1 0 0 \text{ W}$ で、 $1 6 0 0 \text{ nm}$ 堆積させた。

なお、G a A s ナノワイヤネットワーク膜の厚さは、接触式表面形状測定装置（ブルカ

10

20

30

40

50

一社、Dektak XT-E)にて計測したところ最も厚いところで500nm程度であった。また、ソース電極とドレイン電極との離間距離(ゲート長)は150 μ mであり、対向している部分の長さが1000 μ mであった。

以上のようにして、図3に示す薄膜トランジスタ200と同様の構成を有する実施例1の薄膜トランジスタを作製した。

なお、実施例1の薄膜トランジスタにおいて、p型シリコン基板は、図3中のゲート電極12に相当する。熱酸化二酸化シリコンは、図3中のゲート絶縁膜11に相当する。GaAsナノワイヤネットワーク膜は、図3中の化合物半導体ナノワイヤネットワーク膜10(チャンネル領域)に相当する。金からなるドレイン電極及びソース電極は、図3中のドレイン電極8及びソース電極9に相当する。

10

【0081】

<比較例1>

前記GaAs基板に対して水素イオンドーピングを行わなかった以外は、実施例1と同様の方法によりGaAsナノワイヤを作製した。そして、このGaAsナノワイヤを用いて、実施例1と同様の方法により、比較例1の薄膜トランジスタを作製した。

【0082】

<評価>

実施例1及び比較例1の薄膜トランジスタを用い、以下の評価を行った。

【0083】

(薄膜トランジスタのドレイン電流-ゲート電圧特性)

20

実施例1、比較例1の薄膜トランジスタのドレイン電流-ゲート電圧特性を測定した。測定環境は、温度25 $^{\circ}$ C、暗所、大気中とした。結果を図4に示す。図4は、ドレイン電圧を100Vで一定にしたときのゲート電圧とドレイン電流との関係を示すグラフである。

図4に示すように、実施例1(水素イオンドープあり)の薄膜トランジスタのドレイン電流-ゲート電圧カーブは、比較例1(水素イオンドープなし)の前記ドレイン電流-ゲート電圧カーブに比べて、ドレイン電流値が大幅に上昇しているとともに、ゲート電圧によるドレイン電流の変調が見られることがわかった。

これは、水素イオンドーピングの効果により、半絶縁化されたGaAsナノワイヤに水素イオンがドーピングされ、GaAsナノワイヤの導電性が回復されたためである。

30

一方で、比較例1(水素イオンドープなし)の薄膜トランジスタのドレイン電流-ゲート電圧カーブは、電流値が 10^{-11} A台であって絶縁体的な挙動を示すことがわかった。

【0084】

(GaAsナノワイヤのラマン分光分析)

実施例1、比較例1で用いたGaAsナノワイヤを用いて、以下の方法によりラマン分光分析を行った。結果を図5に示す。

実施例1、比較例1のラマン分光分析用サンプルは、実施例1、比較例1でそれぞれ形成したGaAsナノワイヤ構造体を用いた。ラマン分光装置(堀場製作所ラマン顕微鏡XploRA PLUS)を用いて、波長532nmのレーザーでサンプルを励起した。分光スペクトルは、GaAsナノワイヤの{111}面に対して垂直に取得した。すなわち、励起レーザーは基板の平面部に対して入射した。

40

【0085】

GaAs{111}面においては、ラマン選択則から縦光学(LO)フォノンと横光学(TO)フォノンの双方が許容となるため、GaAsの基板からは 270cm^{-1} 付近のTOフォノンと 290cm^{-1} 付近のLOフォノンに対応する2つのピークが観測される。ここで、図5に示した2つのスペクトルは、実施例1(水素イオンドープあり)、比較例1(水素イオンドープなし)のサンプルから取得したものであるが、サンプルのキャリア濃度に依存するLOフォノンを比較するために、TOフォノン強度で規格化している。

【0086】

50

図5に示すように、実施例1(水素イオンドーピングあり)のGaAsナノワイヤのLOフォノンは、比較例1(水素イオンドーピングなし)の前記LOフォノンに比べて、強度が減少するとともに、ピーク位置のブロードニングとアップシフトが見られた。GaAsのLOフォノンにおいては、GaAs基板の電子密度が高くなるに従い、強度が下がるとともに、ピーク位置がブロードニングおよびアップシフトすることが知られている。このことから、実施例1のGaAsナノワイヤへの水素イオンのドーピングにより、GaAsナノワイヤに水素イオンがドーピングされたことが伺える。

【0087】

ここで、上記水素イオンのドーピングによるドーピングの様子を表す模式図を図6(A)、(B)に示す。

図6(A)は、水素イオンドーピング前の化合物半導体基板-化合物半導体ナノワイヤ界面のバンド図を示しており、アノードエッチングにより、化合物半導体基板表面上に構造物(ナノワイヤ)を形成することで、化合物半導体基板と化合物半導体ナノワイヤ界面に表面(界面)準位が形成されることを表す。この面(界面)準位のため、アノードエッチングした後に電界印加を停止しても、化合物半導体基板からの電荷の拡散が生じず、ナノワイヤ領域はキャリアが空乏化した半絶縁的性質のままである。

一方で、化合物半導体基板(実施例1ではGaAs基板)をアノードエッチングした後に、化合物半導体基板(実施例1ではGaAs基板)を陰極として、前記陰極と陽極との間に電界を印加することにより、化合物半導体基板に水素イオンがドーピングされるため、図6(B)に示すように、電荷の移動が生ずるようになる。

上記実施例では、実施例1のGaAs基板-GaAsナノワイヤ界面を表すバンド図が図6(B)のバンド図に相当し、比較例1のGaAs基板-GaAsナノワイヤ界面を表すバンド図が図6(A)のバンド図に相当する。

したがって、図6(B)及び図6(B)のバンド図の状態が、実施例1、比較例1の「薄膜トランジスタのドレイン電流-ゲート電圧特性」及び「GaAsナノワイヤのラマン分光分析」の結果に反映されていると考えられる。

なお、図6(A)、(B)に示す模式図は、水素イオンドーピング前後の化合物半導体基板-化合物半導体ナノワイヤ界面のバンド図の説明であるが、水素イオン以外の陽イオンドーピング前後の化合物半導体基板-化合物半導体ナノワイヤ界面のバンド図、陽イオンドーピング前後の単元素半導体基板-単元素半導体ナノワイヤ界面のバンド図、及び陽イオンドーピング前後の金属酸化物基板-金属酸化物ナノワイヤ界面のバンド図についても、同様の傾向がみられると考えられる。

【0088】

以上の結果から、III-V族化合物半導体材料への水素イオン(陽イオンの一例)のドーピングが確認され、本発明のドーピング方法の有用性が確かめられた。

【産業上の利用可能性】

【0089】

以上に説明したように、本発明のドーピング方法によれば、ドーピング対象物(例えば、各種化合物半導体、単元素半導体、金属酸化物)に対し、電気化学的に陽イオンのドーピングを施すことで、ドーピング対象物の電気伝導性(導電性)を向上することができる。

特に、ドーピング対象物(例えば、各種化合物半導体、単元素半導体、金属酸化物)が半絶縁化された場合(例えばドーピング対象物にアノードエッチングを行った場合)に、溶液中での電気化学ドーピングにより任意の形状のドーピング対象物の電気伝導性(導電性)を回復し、大幅に特性向上することができるので、各種電子デバイスの性能向上に大いに貢献することが可能である。

各種電子デバイスとしては、例えば、各種ディスプレイに用いられる薄膜トランジスタ(TFT)用材料、各種撮像素子に用いられる薄膜トランジスタ(TFT)用材料、量子細線レーザー用材料、各種受光発光素子用材料として好適に用いることができる。

【符号の説明】

10

20

30

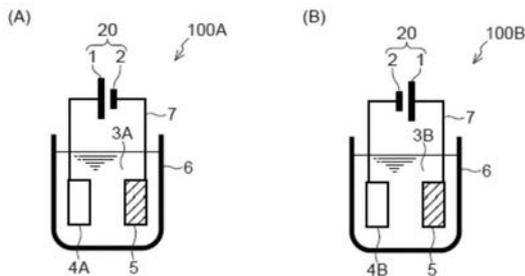
40

50

【 0 0 9 0 】

1 陽極、2 陰極、3 A , 3 B 電解液、4 A エッチング対象物、4 B ドーピング対象物、5 対向電極、6 容器、7 リード線、8 ドレイン電極、9 ソース電極、10 化合物半導体ナノネットワーク膜（チャンネル領域）、11 ゲート絶縁膜、12 ゲート電極、20 電源、30 GaAs基板、31 GaAsナノワイヤ、100 A , 100 B 装置、200 薄膜トランジスタ、300 GaAsナノワイヤ構造体

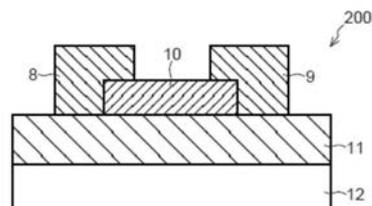
【 図 1 】



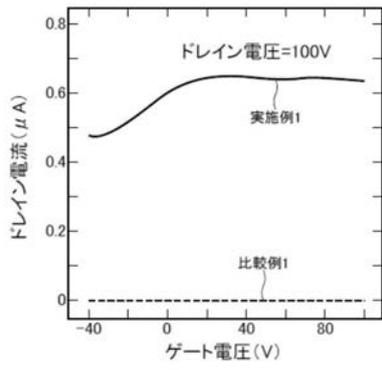
【 図 2 】

エッチング工程 (1) : 電解液を調整する
エッチング工程 (2) : III-V族化合物半導体基板及び対向電極を準備して電解液に浸漬する
エッチング工程 (3) : III-V族化合物半導体基板を陽極の側に、対向電極を陰極の側に接続し、電界を印加する
エッチング工程 (4) : アノードエッチングされたIII-V族化合物半導体基板を得る
ドーピング工程 (1) : アノードエッチングされたIII-V族化合物半導体基板をドーピング対象物とする
ドーピング工程 (2) : アノードエッチングされたIII-V族化合物半導体基板(ドーピング対象物)を上記電解液に浸漬したまま陰極の側に、対向電極を陽極の側に接続し、上記エッチング工程(3)とは反対方向の電界を印加する
ドーピング工程 (3) : 半絶縁化されたIII-V族化合物半導体基板に電気化学的に陽イオンをドーピングする

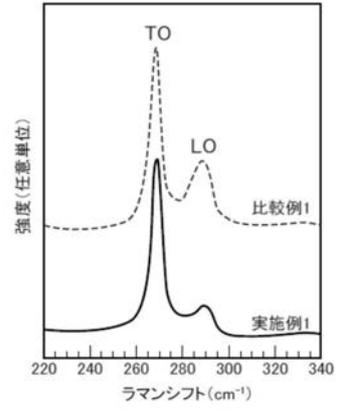
【 図 3 】



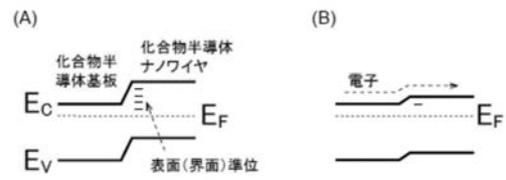
【 図 4 】



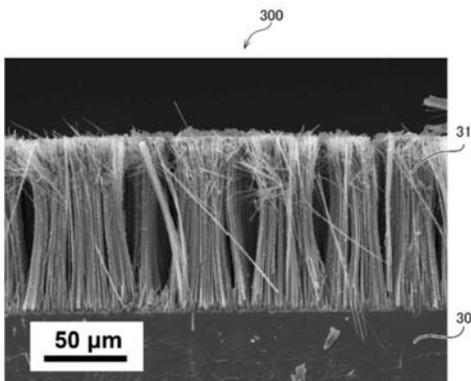
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



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 21/322 (2006.01)	H 0 1 L 29/78	6 1 8 B
H 0 1 L 29/06 (2006.01)	H 0 1 L 21/322	Z
H 0 1 L 29/167 (2006.01)	H 0 1 L 29/06	6 0 1 N
H 0 1 L 29/161 (2006.01)	H 0 1 L 29/167	
H 0 1 L 29/20 (2006.01)	H 0 1 L 29/161	
H 0 1 L 29/22 (2006.01)	H 0 1 L 29/20	
H 0 1 L 29/227 (2006.01)	H 0 1 L 29/22	
H 0 1 L 29/207 (2006.01)	H 0 1 L 29/227	
H 0 1 L 29/24 (2006.01)	H 0 1 L 29/207	
H 0 1 L 29/16 (2006.01)	H 0 1 L 29/24	
H 0 1 L 21/208 (2006.01)	H 0 1 L 29/16	
	H 0 1 L 21/22	C
	H 0 1 L 21/208	

(72)発明者 小野 幸子

東京都三鷹市牟礼2丁目8番22号

Fターム(参考) 5F053 AA50 DD03 DD04 DD07 DD08 DD09 GG10
 5F110 AA01 CC07 DD05 DD13 EE08 FF02 FF23 GG01 GG02 GG03
 GG04 GG06 GG12 GG24 GG28 GG29 GG33 GG42 GG53 GG60
 HK02 HK33