(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2009 年 8 月 20 日(20.08.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/101862 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 29/786 (2006.01) *H01L 51/05* (2006.01)
H01L 21/336 (2006.01) *H01L 51/40* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/051562

(22) 国際出願日: 2009 年 1 月 30 日(30.01.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2008-030214 2008 年 2 月 12 日(12.02.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社(Konica Minolta Holdings, Inc.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目６番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山田 潤 (YAMADA, Jun) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町１番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 平尾 雄也(HIRAO, Yuya) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町１番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

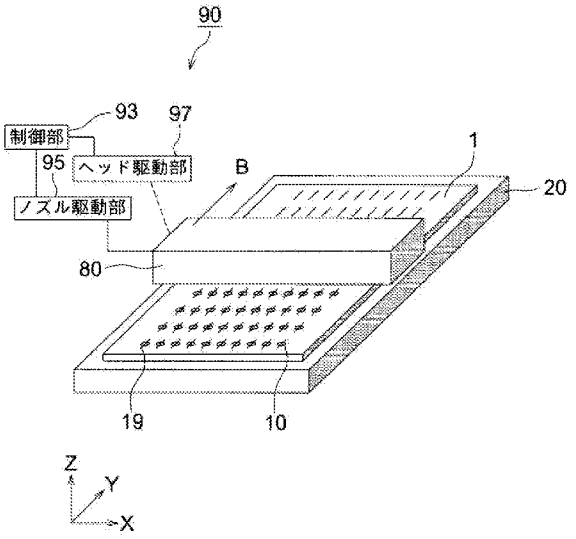
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ,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

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR FORMING FILM FOR ORGANIC SEMICONDUCTOR LAYER AND METHOD FOR MANUFACTURING ORGANIC THIN FILM TRANSISTOR

(54) 発明の名称: 有機半導体層の成膜方法、および有機薄膜トランジスタの製造方法

[図1]



93 CONTROL SECTION
97 HEAD DRIVING SECTION
95 NOZZLE DRIVING SECTION

(57) **Abstract**: Provided is a method for forming a film for an organic semiconductor layer. The method is provided with a step of preparing a substrate having a groove formed on a surface thereof; a step of adhering, on the substrate, a droplet of an organic semiconductor solution wherein an organic semiconductor material is dissolved or diffused in a solvent; and a step of forming the organic semiconductor layer by drying the droplet. The droplet is adhered at a position where a part of the outer circumference of the droplet flows into the groove.

(57) 要約: 有機半導体層の成膜方法であって、表面に溝が形成された基板を準備する工程と、基板の上に、有機半導体材料を溶媒に溶解または分散した有機半導体溶液の液滴を付着させる工程と、液滴を乾燥させて有機半導体層を形成する工程とを備え、液滴の外周の一部が溝に流れ込む位置に液滴が付着されることを特徴とする有機半導体層の成膜方法。

WO 2009/101862 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明 細 書

有機半導体層の成膜方法、および有機薄膜トランジスタの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機半導体層の成膜方法、および有機薄膜トランジスタの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、従来のシリコンを材料とした薄膜トランジスタ(以下TFTと記す)素子のデメリットを補う技術として、有機半導体材料を用いた有機TFT素子の研究開発が盛んに進められている(特許文献1、非特許文献1等参照)。

[0003] 有機TFT素子は低温プロセスで製造可能であるため、軽く、割れにくい樹脂基板を用いることができ、さらに、樹脂フィルムを支持体として用いたフレキシブルなディスプレイが実現できると言われている(非特許文献2等参照)。

[0004] また、近年、画素駆動素子として、製造コスト削減, 生産性向上を目的に、大気圧下でインクジェット法等に代表される塗布装置を用いてTFTを作製する方法が多く提案されている。例えば、表示装置に用いる液晶パネルや有機EL(Electro Luminescence)パネルのTFTを形成する工程で、塗布装置を用いて半導体材料を溶解または分散した半導体溶液の液滴を射出し、基板の上に順次半導体溶液を塗布し半導体膜を形成する技術が開示されている(特許文献2参照)。

[0005] このような表示パネルの画素を駆動するTFTは、画素の配列と同じ間隔で基板上にマトリクス状に形成する必要がある。そのため、TFTを形成する工程では、半導体溶液を射出するノズルを一列に配設したヘッドを基板の上を移動させて順次ノズルから基板の上に半導体溶液を射出させている。基板の上に塗布した半導体溶液から溶媒は徐々に気化し、半導体溶液の濃度が高まるにつれて半導体材料の結晶が成長する。このようにして、TFTの半導体膜を形成している。

特許文献1:特開平10－190001号公報

特許文献2:特開2007－243081号公報

非特許文献1:Advanced Material誌 2002年 第2号 99頁(レビュー)

非特許文献2:SID'01 Digest 57頁

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、従来の結晶の作製方法では液滴の外周部から液滴中心方向へ結晶化が進み、結晶化の起点となる部分も複数存在していた。起点となる複数の部分を制御することは難しく、複数の起点から結晶化が進む為結晶粒界も複数存在し、成膜された半導体膜は単一結晶に近い状態ではなくアモルファス状態又は微結晶の集合体の部分が多くなってしまっていた。

[0007] アモルファス状態では分子は規則正しく並んでいるわけではないので、結晶状態に比べてキャリア移動度は低くなってしまう。また、結晶が小さい場合は、結晶と結晶の間に粒界が多数存在することとなり、キャリアのトラップが増えてしまい、トランジスタとした場合にはヒステリシスが大きくなるなどの問題となる。

[0008] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、大きな結晶の半導体層を基板の上に形成する有機半導体層の成膜方法、および特性の優れた有機薄膜トランジスタを作製する有機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

[0009] 1.有機半導体層の成膜方法であって、
表面に溝が形成された基板を準備する工程と、
前記基板の上に、有機半導体材料を溶媒に溶解または分散した有機半導体溶液の液滴を付着させる工程と、
前記液滴を乾燥させて有機半導体層を形成する工程とを備え、
前記液滴の外周の一部が前記溝に流れ込む位置に前記液滴が付着されることを特徴とする有機半導体層の成膜方法。

[0010] 2.前記溝の形状は、前記基板の厚み方向に深さが5nm～50nm、前記液滴を射出する面上の幅が450nm～1200nmであることを特徴とする請求の範囲1に記載の有機半導体層の成膜方法。

[0011] 3.ゲート電極、ゲート絶縁層、ソース電極、ドレイン電極及び半導体層を有する有機薄膜トランジスタの製造方法において、

請求の範囲1または2に記載の有機半導体層の成膜方法を用いて前記半導体層を形成することを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、液滴の外周の一部が溝に流れ込む位置に液滴を付着させることによって大きな結晶の有機半導体層を基板の上に形成することができる。また、特性の優れた薄膜トランジスタを基板の上に作製する有機薄膜トランジスタの製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の実施形態に係る塗布装置90の要部の構成を模式的に示した斜視図である。

[図2]本発明の実施形態に係る塗布装置90の要部の構成を模式的に示した断面図である。

[図3]本実施形態の溝19の断面の斜視図である。

[図4]溝19に半導体溶液の液滴の外周の一部が流れ込んだ状態を説明する説明図である。

[図5]半導体溶液を射出する位置と溝19との関係を説明する説明図である。

[図6]本実施形態の有機半導体層の成膜方法を用いたボトムゲートボトムコンタクト型有機TFTの製造方法を説明する説明図である。

[図7]実施例1で形成した半導体層10の顕微鏡写真の一例である。

[図8]比較例1で形成した×の評価の半導体層10の顕微鏡写真の一例である。

符号の説明

[0014] 1 基板

2 ゲート電極

7 ゲート絶縁層

8 ドレイン電極

9 ソース電極

10 半導体層

19 溝

20 基板台

50a、50b、50c 液滴

80 ヘッド

81 ノズル

90 塗布装置

93 制御部

95 ノズル駆動部

97 ヘッド駆動部

発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下、実施形態により本発明を詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0016] 図1は、本発明の実施形態に係る塗布装置90の要部の構成を模式的に示した斜視図、図2は、本発明の実施形態に係る塗布装置90の要部の構成を模式的に示した断面図である。図1、図2を用いて本発明の実施形態に係る塗布装置90を説明する。

[0017] 塗布装置90は、基板1の所定の位置に半導体溶液を塗布し、マトリクス状に半導体層10を形成する装置である。塗布装置90は、図1のように基板1を載置する基板台20、ヘッド80、ヘッド駆動部97、ノズル駆動部95、制御部93などから構成される。図1、図2に示すように基板1の半導体溶液を塗布する面には溝19が設けられている。溝19については後に詳しく説明する。

[0018] また、図1の左下に、3次元の座標系を示すX、Y、Zの座標軸を図示している。図2は、図1に示す座標系のY軸方向の断面図である。以下、図面の説明はこの座標系に基づいて行う。

[0019] 図2に示すノズル81は、半導体溶液を貯留する図示せぬ貯留タンクに接続されており、ノズル81に半導体溶液が供給されるように構成されている。また、ノズル81は、ヘッド80の基板1と対向する面に、X軸方向に所定の間隔で複数配置されている。各ノズル81は、公知のインクジェット方式のノズルで用いられている例えば圧電素子などを備え、制御部93がノズル駆動部95を介して射出量を制御できるようになって

いる。ヘッド駆動部97は、ヘッド80を矢印B方向（Y軸正方向）に順次移動する。ノズル駆動部95は、各ノズル81の例えば圧電素子を駆動し、所定量の半導体溶液の液滴50aを溝19に半導体溶液の液滴50aの外周の一部が流れ込む位置に射出する。これにより、半導体溶液の液滴が基板上に付着される。

[0020] 図2に示すように、半導体溶液は、基板1の上に塗布した直後は液体状の液滴50bであり、半導体溶液の溶媒が気化すると半導体の結晶が成長して半導体層10になる。

[0021] 次に、溝19の形状と半導体溶液を射出する位置について図3、図4、図5を用いて説明する。

[0022] 図3は、溝19の断面の斜視図、図4は溝19に半導体溶液の液滴の外周の一部が流れ込んだ状態を説明する説明図、図5は半導体溶液の液滴を射出する位置と溝19との関係を説明する説明図である。

[0023] 図3（a）は溝19の断面が矩形の例であり、図3（b）は溝19の断面がV字形の例である。本発明においては断面の形状は特に限定されるものではなく、矩形、V字形以外の形状でも良い。

[0024] dは溝19の基板1の厚み方向（Z軸方向）の深さ、wは溝19の幅、Lは長さである。

[0025] 図4（a）は、図2で説明した基板1の上に塗布した直後の半導体溶液50bの液滴の一つをZ軸正方向から見た図である。図4（b）は、図4（a）にAで示す部分の拡大図、図4（c）は、図4（a）にAで示す部分の溝19の断面図である。

[0026] 図4（a）のように、溝19の上に半導体溶液の液滴50bが滴下されると、図4（b）、図4（c）のように溝19に半導体溶液の液滴50bの外周の一部が流れ込んでいく。図中50cは溝19の中に流れ込んだ半導体溶液を示している。溝19に流れ込んだ半導体溶液50cは溝19に沿って広がるように流れていく。

[0027] 半導体溶液50cの先端部分は図4（c）のように溝19の深さdに対して浅くなっており溶媒が気化しやすい。そのため、先端部分から結晶の析出が始まる。Aの部分から始まった結晶化は、溶媒が揮発していない半導体溶液の液滴50bの方向（矢印S方向）に成長していき、大きな結晶を成長させることができる。

[0028] このように、溝19が半導体溶液の結晶化を開始させる起点の役割を担うので安定

して大きな結晶を得ることが出来る。

[0029] 次に、半導体溶液を射出する位置と溝19との関係について説明する。図5(a)、図5(b)は半導体溶液の液滴50bの領域を溝19が貫通している例、図5(c)、図5(d)は半導体溶液の液滴50bの領域を溝19が一部交差している例である。また、図5(e)、図5(f)は半導体溶液の液滴50bの領域を溝19が全く交差していない例である。

[0030] 図5(a)、図5(b)、図5(c)、図5(d)の例は、溝19の長さLと液滴50bと溝19の相対的な位置関係がそれぞれ異なっているが、何れの場合でも溝19は半導体溶液の結晶化を開始させる起点となり、安定して大きな結晶を得ることが出来る。このような場合、溝19の液滴50bと交差していない部分の長さは、図4(c)のように溝19に流れ込んだ半導体溶液50cの先端部分が深さdに対して浅くなるようにするために液滴50bの領域の直径の10%以上であることが望ましい。

[0031] 一方、図5(e)、図5(f)は半導体溶液の液滴50bと溝19とが交差していないので、このような効果を得ることはできない。半導体溶液を射出するときは、少なくとも図4(c)のように溝19に半導体溶液が流れ込む位置に射出する必要がある。

[0032] 溝19の深さd、幅wの条件は、後に説明するように、深さdは5nm～50nm、幅wは450nm～1200nmの範囲であることが望ましい。

[0033] 図6は、本発明の実施形態に係る有機半導体層の成膜方法を用いたボトムゲートボトムコンタクト型有機TFTの製造方法を説明する説明図である。

[0034] ボトムゲートボトムコンタクト型有機TFTを製造する製造方法として、次の工程S1～S5を説明する。

S1・・・・・ゲート電極とゲート絶縁層を形成する工程

S2・・・・・溝を形成する工程

S3・・・・・ソース電極とドレイン電極を形成する工程

S4・・・・・半導体溶液を射出する工程

S5・・・・・半導体溶液を乾燥させて半導体層を形成する工程

図6を用いて、ボトムゲートボトムコンタクト型のTFTを形成する場合の製造方法について順を追って説明する。

[0035] 図6(a)～図6(e)はTFT素子のチャネル部分の断面図である。

[0036] S1・・・・・ゲート電極とゲート絶縁層を形成する工程

図6(a)及び図6(b)のように、基板1の上にゲート電極2を形成した後、その上にゲート絶縁層7を形成する。

[0037] 本実施形態において、基板1は特に材料を限定されない。例えばガラスやポリイミド、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)、ポリエーテルスルホン(PES)などを用いることができる。

[0038] ゲート電極2の形成方法としては、電極材料でできた薄膜をスパッタ法や蒸着法などで表面に形成した基板1を、フォトリソグラフィー法を用いてパターンニングする方法や、種々の印刷法や液滴塗布法を用いて所望部分のみに電極材料薄膜を形成する方法を用いることができる。

[0039] 電極材料としては、スパッタや蒸着で薄膜を形成する場合は、Au、Ag、Pb、Al、Cr、Pt、Cu、ITO等を用いることが出来る。液滴塗布法の場合は、Agナノ粒子、Auナノ粒子、AgPbナノ粒子などの金属ナノ粒子を溶媒に分散した金属ナノ粒子インク、ITOナノ粒子などの金属酸化物を溶媒に分散した金属酸化物ナノ粒子インク、PEDOT/PSSなどの有機材料を溶媒に分散した有機材料分散インクなどを用いることができる。

[0040] 次にゲート絶縁層7を形成する。その形成方法としては、スピンコート法や、CVD法、スパッタ法などがある。ゲート絶縁層7の材料としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン等の無機酸化物や、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の無機窒化物を用いることができる。あるいは、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、光ラジカル重合系、光カチオン重合系の光硬化性樹脂、アクリロニトリル成分を含有する共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ノボラック樹脂、シアノエチルプルラン等の有機化合物なども用いることができる。

[0041] S2・・・・・溝を形成する工程

図6(b)のようにゲート絶縁層7の上に溝19を形成する。

[0042] 溝19の構成としては、ゲート絶縁層7の表面上に物理的に溝を形成した構成を採用することができる。物理的な溝形成方法としては、EB描画法や型押し法、スクレーバ法などを用いればよい。また、下層を親液性膜、上層を撥液性膜の2層構成を用

い、親液性膜の一部を溝状に露出させて溝を形成してもよい。さらに、親液性膜上に撥液性の単分子膜を表面処理し光照射などで単分子膜をパターニングして撥液／親液のパターンを設け、溝状の親液パターンを形成した構成であってもよい。図6(c)ではソース電極9、ドレイン電極8の間のチャネル長手方向と平行な方向に形成された溝19を示している。このように、チャネル長手方向と平行な方向にチャネル長手方向の長さより長い溝19を設けると、半導体溶液50bの領域を溝19が確実に貫通させ、結晶化の起点にすることができる。

[0043] S3・・・・・ソース電極とドレイン電極を形成する工程

図6(c)のように基板1の上にソース電極9、ドレイン電極8を形成する。

[0044] ゲート絶縁層7を形成した基板を洗浄後、ゲート電極2の形成方法と同様にフォトリソグラフィー法や、種々の印刷法や液滴塗布法を用いてソース電極9、ドレイン電極8を形成する。ソース電極9、ドレイン電極8の電極材料はゲート電極2と同じ電極材料を用いることができる。

[0045] S4・・・・・半導体溶液を射出する工程

塗布装置90を用いて、図6(d)のように半導体材料を溶解または分散した半導体溶液の液滴50aをノズル81から射出する。半導体溶液の液滴50aは、溝19に半導体溶液の液滴50aの外周の一部が流れ込む位置に射出される。

[0046] 半導体材料は溶媒に溶解または分散させるものであれば、その材料については問わない。有機高分子材料はもちろんのこと、有機低分子材料に溶解性を上げるために可溶性の側鎖を設けたものについても同様であり、半導体材料は低分子材料でも高分子材料でもオリゴマーでも構わない。また、有機無機ハイブリッド材料でも、無機材料でも溶媒と同時に塗布し、溶媒を乾燥させることで半導体層を形成するものであれば適用することができる。また、半導体の前駆体の溶液についても同様に適用可能である。

[0047] 溶媒は特に限定されるものではなく、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、ハロゲン化炭化水素類、フェノール類などから半導体材料に適した溶媒を選択することができる。

[0048] S5・・・・・半導体溶液を乾燥させて半導体層を形成する工程

ソース電極9とドレイン電極8の間に流入した半導体溶液を乾燥させて、図6(e)のように半導体層10を形成する。射出した半導体溶液の液滴は図4(e)のように溝19に流れ込み、流れ込んだ先端部が結晶化の起点になる。したがって、半導体の結晶が大きく成長し、性能の良いTFT素子が得られる。

[0049] 実施形態のボトムゲートボトムコンタクト型有機TFTの製造方法の説明は以上である。

[0050] なお、本実施形態ではボトムゲートボトムコンタクト型有機TFTを作製する例について説明したが、ボトムゲートトップコンタクト型有機TFT、トップゲート型有機TFTなどにも本実施形態の有機半導体層の成膜方法を適用できる。

実施例

[0051] 以下、本発明の効果を確認するために行った実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0052] [実施例1]

Cr膜を表面に125nm形成した50mm×60mmのガラス基板を196枚用い、それぞれCr膜の上にアクリル薄膜(PC403)を500nm形成した。

[0053] このようにして作製した196枚の基板1の上のアクリル薄膜の表面に、深さdと幅wの条件を変えた196の組み合わせ条件でそれぞれ溝19を形成した。溝19の断面の形状は図3(a)のように矩形形状とした。溝19の深さdは、3nmから60nmまで変え、幅wは、400nmから1500nmまで変えた。また、溝19の長さLは100μmとし、次に説明するノズル81のピッチと送り間隔にあわせて図1のように半導体溶液を射出する位置にあわせてヘッドの走査方向に100個所、ヘッド送り方向に80個所溝19を形成した。

[0054] 半導体溶液は、低分子有機半導体材料の6、13－ビストリイソプロピルシリルエチニルペンタセンを沸点207.4℃のテトラリンに5質量%溶解した溶液を用いた。

[0055] 半導体溶液の塗布は、図1に示すような構成の塗布装置90を用いた。ヘッド80は、ノズル81が70.5μmピッチで512個配設されているコニカミノルタIJ社製のヘッドを用いた。

[0056] ヘッド80を352.5μmピッチで図1の矢印B方向に送り、1回のヘッドスキャンでヘ

ッドの走査方向に100個所、ヘッド送り方向に80個所、半導体溶液を射出した。その際の溶液温度は45℃、基板温度は40℃とした。半導体溶液を射出後、基板1に滴下された半導体溶液を室温で15分間乾燥させ、偏光顕微鏡を用いて半導体層10の結晶状態を観察した。

[0057] ［比較例1］

Cr膜を表面に125nm形成した50mm×60mmのガラス基板を用い、それぞれCr膜の上にアクリル薄膜（PC403）を500nm形成した。

[0058] このようにして作製した基板1の上のアクリル薄膜の表面には、溝19を形成しなかった。

[0059] そのほかの条件は実施例1と同じ条件で半導体溶液を射出した。半導体溶液を射出後、基板1に滴下された半導体溶液を室温で15分間乾燥させ、偏光顕微鏡を用いて半導体層10の結晶状態を観察した。

[0060] ［実験結果］

本実験では基板1上に形成した8000個の半導体層10それぞれについて、偏光顕微鏡を用いて半導体層10の結晶状態を観察し、以下の基準で◎、○、△、×の4段階の評価を行った。

[0061] ◎：半導体層10の広範囲において結晶性が良好である。

[0062] ○：大半の結晶性は良好であるが、結晶化されていない部分が確認できる。

[0063] △：場所により結晶のサイズにばらつきがあるものの、一部では大きな結晶部分が確認できる。

[0064] ×：大きな結晶は観察されない。

[0065] 評価結果を表1に示す。

[0066] ［表1］

深さd (nm) ＼ 幅w (nm)	400	450	500	550	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
3	△	△	○	△	○	△	△	○	△	△	△	△	△	△
4	△	△	○	○	△	○	○	△	○	○	○	△	△	△
5	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△
10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	△
15	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	△
20	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	△
25	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△
30	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	△
35	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	△
40	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	△
45	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	△
50	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	△
55	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△
60	△	△	○	△	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△

[0067] 表1からわかるように、深さdが5nm～50nm、幅wが450nm～1200nmの範囲の実施例1の評価結果はすべて◎であり、結晶性が良好で大きな結晶が得られることがわかった。図7は、実施例1で形成した半導体層10の顕微鏡写真の一例である。図中10aの部分は溝19に流れ込んだ部分であり、溝19を起点に大きな結晶が成長していることがわかる。

[0068] 一方、上記範囲以外の条件で溝19を形成した実施例1は、○または△の評価であり、結晶のサイズにばらつきが生じているものの、一応大きな結晶を得ることができた。この結果から、安定して結晶性が良好で大きな結晶が得るためには、溝の形状を、深さdが5nm～50nm、幅wが450nm～1200nmの範囲とすることが望ましいことがわかる。

[0069] 一方、基板1に溝19を形成しなかった場合の比較例1は、×の評価であり大きな結晶は得られなかった。図8は、比較例1で形成した×の評価の半導体層10の顕微鏡写真の一例である。図8の半導体層10には大きな結晶部分が見られないことがわかる。

[0070] 次に説明する実施例2と比較例2では、Cr膜を表面に125nm形成した90mm×1

20mmのガラス基板を基板1として用いた。実施例2では、基板1上に428×570の計243960個のボトムゲートボトムコンタクト型TFTを作製した。

[0071] [実施例2]

本実施例では、図1で説明した塗布装置90を用いて、図6で説明したS1～S5の工程でボトムゲートボトムコンタクト型TFTを作製した。本実施例で形成した溝19の断面の形状は図3(a)のように矩形形状であり、各部の寸法は、d＝30nm、w＝800nm、L＝100μmである。また、チャネル幅は80μm、チャネル長は10μmである。また、チャネル幅は80μm、チャネル長は10μmである。ヘッド80には512個のノズル81が配置されている。ヘッド80はヘッド駆動部97により140μmピッチで矢印B方向に駆動される。

[0072] 以降の工程は、図6と同じ工程の番号を付して順に説明し、共通する点は説明を省略する。

[0073] S1・・・・・ゲート電極とゲート絶縁層を形成する工程

導電性薄膜が形成された基板1上に感光性レジストを塗布後、ゲート電極2のパターンを有するフォトマスクを介して露光、現像して、ゲート電極2の形状のレジスト層を形成した。エッチング後レジスト層を除去し、ゲート電極2を形成した。

[0074] 次に、SiO_2をスパッタ法又はCVD法にて成膜し絶縁膜を形成する。その後感光性アクリレート材料をスピンコート法を用いて100nm塗布した後、フォトリソグラフィー法を用いてパターニングを行ってSiO_2と感光性アクリレート材料を用いた2層構成のゲート絶縁層7を形成した。

[0075] S2・・・・・溝を形成する工程

EB描画法を用いてd＝30nm、w＝800nm、L＝100μmの溝19を図6(b)のようにチャネル領域に、チャネル長手方向と平行な方向に設けた。

[0076] S3・・・・・ソース電極とドレイン電極を形成する工程

フォトリソグラフィー法を用いてAuを材料とした厚み50μmのソース電極9、ドレイン電極8を形成した。

[0077] S4・・・・・半導体溶液を射出する工程

ヘッド80を順次140μmピッチで矢印B方向に移動させて半導体溶液の液滴50a

をノズル81から射出した。半導体溶液は、テトラヒドロナフタレンに6、13－ビストリエチルシリルエチニルペンタセンを5質量％溶解した溶液を用いた。

[0078] S5・・・・・半導体溶液を乾燥させて半導体層を形成する工程

ソース電極9とドレイン電極8との間に流入した半導体溶液を乾燥させて、図6(e)のように半導体層10を形成した。

[0079] [比較例2]

本比較例は、実施例2で行った工程S2で形成した溝19の効果を確認するために行った。実施例2との違いは、工程S2の溝を形成する工程を行わずにTFTを作製した点である。それ以外は実施例2と同じ条件でボトムゲートボトムコンタクト型TFTを作製した。

[0080] 〔実験結果〕

本実験では基板1上のTFT素子243960個のうち、1000個のTFT素子をランダムに選び、それぞれについて評価した。

[0081] TFT素子に通電し移動度を測定した。実施例2で作製したTFT素子の移動度の平均値は0．3cm^2／Vs、On／Off電流比は7桁の値を示した。一方、比較例2で作製したTFT素子の移動度の平均値は0．08cm^2／Vs、On／Off電流比は6桁の値を示した。このように、実施例2で溝19を設けて作製したTFT素子は、比較例2で作製した溝19の無いTFTと比べて移動度とOn／Off電流比が高く優れた特性のTFT素子を作製できることが確認できた。

[0082] なお、本明細書ではボトムゲートボトムコンタクト型有機TFTを作製する例について説明したが、本発明の適用はボトムゲートボトムコンタクト型有機TFT素子の製造に限定されるものではなく、ボトムゲートトップコンタクト型有機TFT、トップゲート型有機TFTなどの製造にも適用できる。

[0083] 以上、このように、本発明によれば、大きな結晶の半導体層を基板の上に形成する有機半導体層の成膜方法、および特性の優れた有機薄膜トランジスタを作製する有機薄膜トランジスタの製造方法を提供できる。

請求の範囲

[1] 有機半導体層の成膜方法であって、

表面に溝が形成された基板を準備する工程と、

前記基板の上に、有機半導体材料を溶媒に溶解または分散した有機半導体溶液の液滴を付着させる工程と、

前記液滴を乾燥させて有機半導体層を形成する工程とを備え、

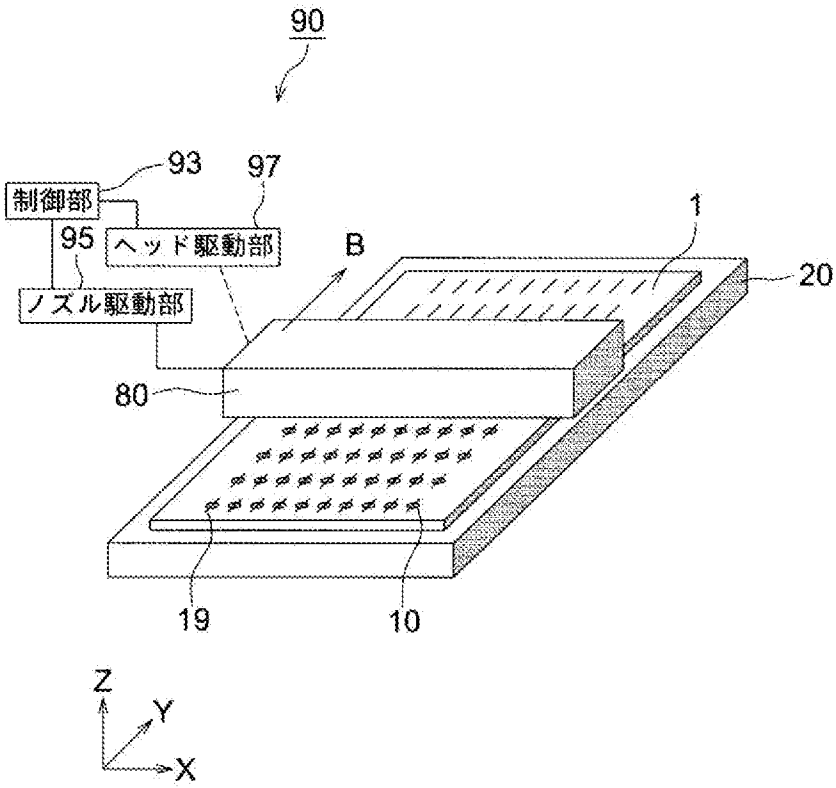
前記液滴の外周の一部が前記溝に流れ込む位置に前記液滴が付着されることを特徴とする有機半導体層の成膜方法。

[2] 前記溝の形状は、前記基板の厚み方向に深さが5nm～50nm、前記液滴を射出する面上の幅が450nm～1200nmであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機半導体層の成膜方法。

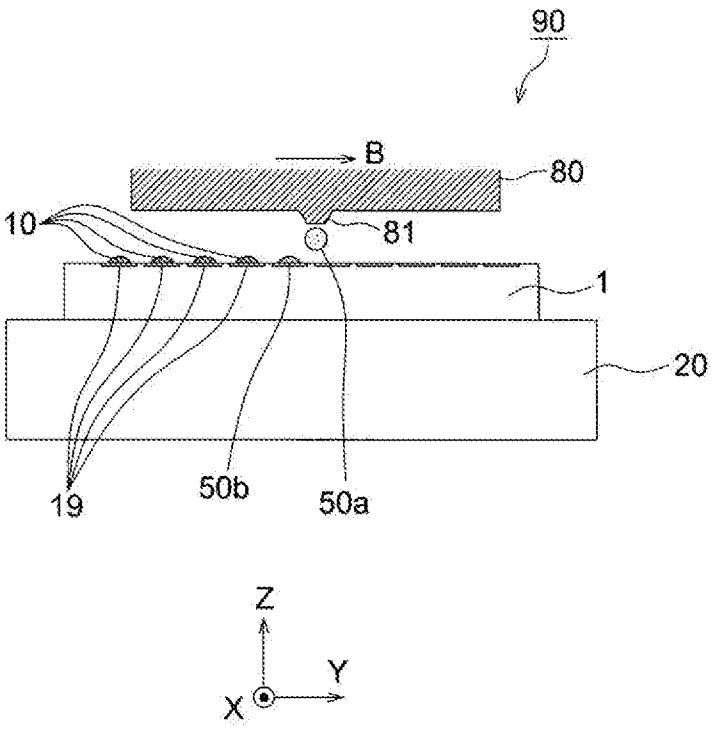
[3] ゲート電極、ゲート絶縁層、ソース電極、ドレイン電極及び半導体層を有する有機薄膜トランジスタの製造方法において、

請求の範囲第1項または第2項に記載の有機半導体層の成膜方法を用いて前記半導体層を形成することを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

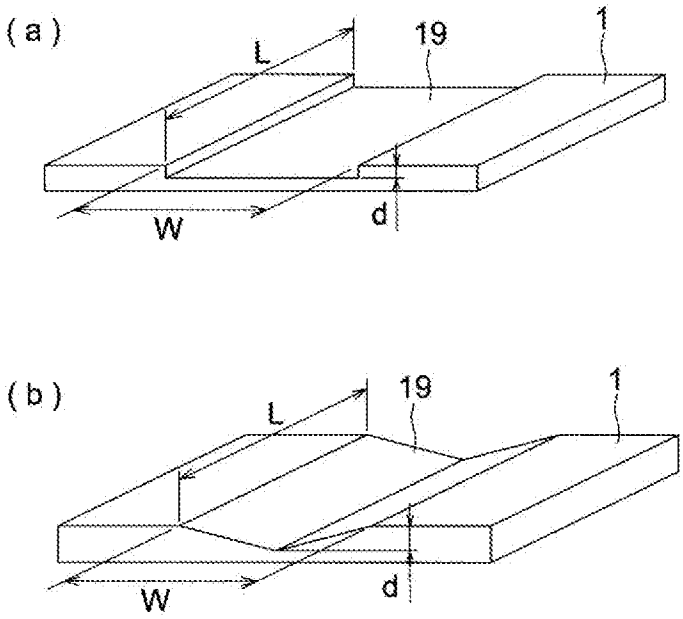
[図1]


90
93
97
制御部
95
ヘッド駆動部
ノズル駆動部
B
1
20
80
19
10
Z
Y
X

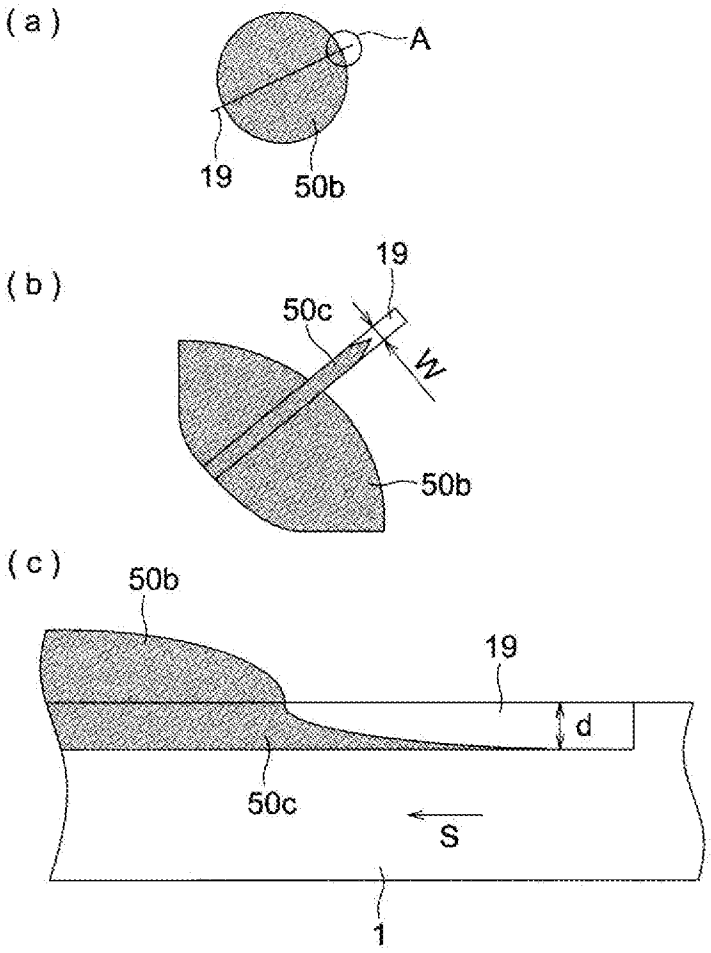
[図2]


90
B
80
10
81
1
20
19
50b
50a
Z
Y
X

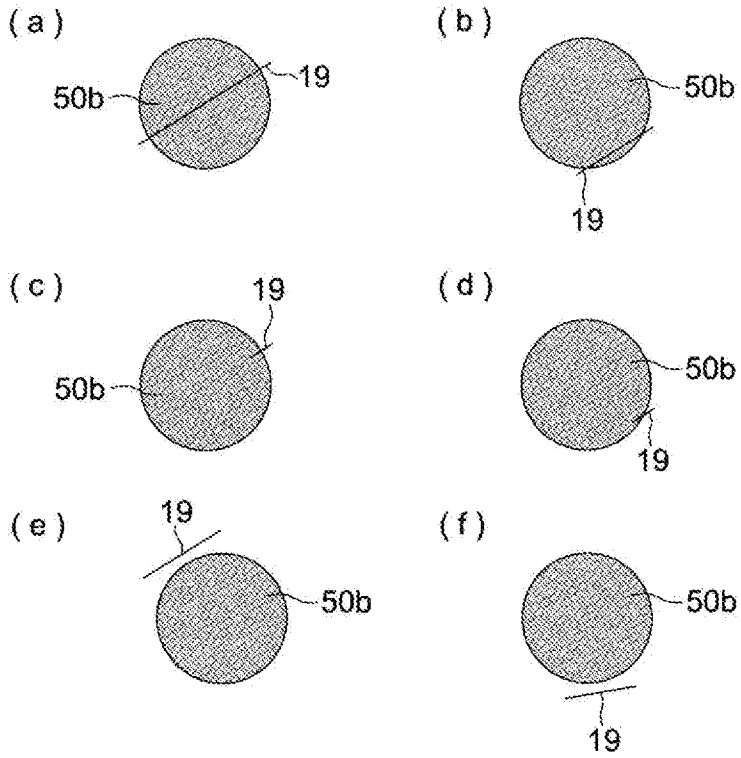
[図3]



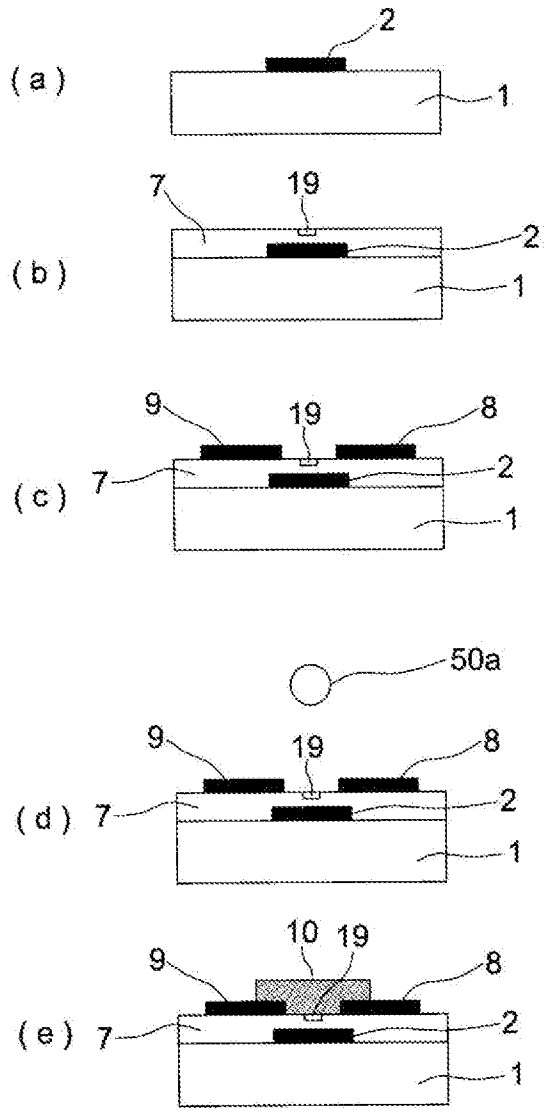
[図4]



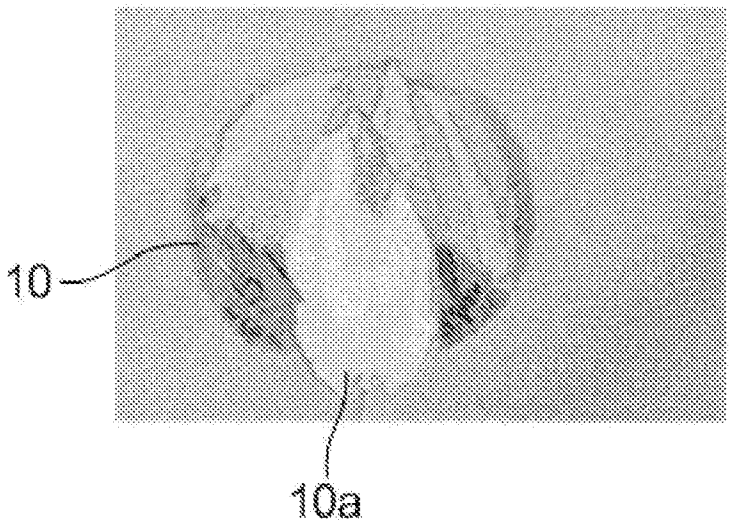
[図5]



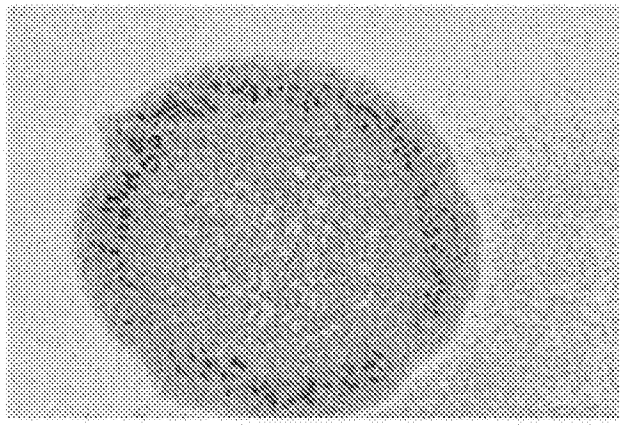
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/051562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L29/786(2006.01)i, *H01L21/336*(2006.01)i, *H01L51/05*(2006.01)i, *H01L51/40*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L29/786, H01L21/336, H01L51/05, H01L51/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-150328 A (Canon Inc.), 09 June, 2005 (09.06.05), Par. Nos. [0009] to [0020]; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1-3
A	JP 2007-515776 A (Koninklijke Philips Electronics N.V.), 14 June, 2007 (14.06.07), Par. Nos. [0040] to [0080]; Figs. 3 to 7 & US 2006/0281332 A1 & EP 1629525 A & WO 2004/105104 A1 & DE 602004006256 D & AT 361550 T & KR 10-2006-0015270 A & CN 1791965 A	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 April, 2009 (14.04.09)	28 April, 2009 (28.04.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/051562

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-517737 A (Cambridge University Technical Services Ltd. University of Cambridge, Department of Physics), 17 June, 2004 (17.06.04), Par. Nos. [0010] to [0074]; Figs. 1 to 16 & US 2005/0071969 A1 & GB 24294 D & EP 1323196 A & WO 2002/029912 A1 & AU 9208401 A & TW 582067 B & CN 1475036 A	1-3
A	JP 2007-300116 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 15 November, 2007 (15.11.07), Par. No. [0044]; Fig. 6 & US 2007/0254429 A1 & KR 10-2007-0106259 A	1-3
A	JP 2004-172479 A (Seiko Epson Corp.), 17 June, 2004 (17.06.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０５１５６２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L29/786(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L29/786, H01L21/336, H01L51/05, H01L51/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2005-150328 A（キヤノン株式会社）2005.06.09, 段落【0009】-【0020】、図1-5（ファミリーなし）	1-3
A	JP 2007-515776 A（コーニンクレッカ　フィリップス　エレクトロニクス　エヌ　ヴィ）2007.06.14, 段落【0040】-【0080】、図3-7 & US 2006/0281332 A1 & EP 1629525 A & WO 2004/105104 A1 & DE 602004006256 D & AT 361550 T & KR 10-2006-0015270 A & CN 1791965 A	1-3

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １４．０４．２００９	国際調査報告の発送日 ２８．０４．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｍ　３６４３ 小出　輝 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６２

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2004-517737 A (ケンブリッジ　ユニバーシティ　テクニカル　サービシズ　リミティド　ユニバーシティー　オブ　ケンブリッジ　デパートメント　オブ　フィジクス) 2004.06.17, 段落【0010】-【0074】、図 1-16 & US 2005/0071969 A1 & GB 24294 D & EP 1323196 A & WO 2002/029912 A1 & AU 9208401 A & TW 582067 B & CN 1475036 A	1-3
A	JP 2007-300116 A (三星電子株式会社) 2007.11.15, 段落【0044】、図 6 & US 2007/0254429 A1 & KR 10-2007-0106259 A	1-3
A	JP 2004-172479 A (セイコーエプソン株式会社) 2004.06.17, 全文、全図（ファミリーなし）	1-3