

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年3月12日 (12.03.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/031434 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/368 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
C30B 29/54 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
H01L 21/336 (2006.01) H01L 51/40 (2006.01)
H01L 21/363 (2006.01)

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 加藤隆志 (KATO, Takashi) [JP/JP]; 〒2500193 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 五十嵐達也 (IGARASHI, Tatsuya) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 富士フイルム株式会社内 Tokyo (JP). 島田敏宏 (SHIMADA, Toshihiro) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 石井由威 (ISHII, Yui) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2008/065165

(22) 国際出願日:

2008年8月26日 (26.08.2008)

(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2007-228390 2007年9月3日 (03.09.2007) JP

(74) 代理人: 飯田敏三 (IIDA, Toshizo); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).

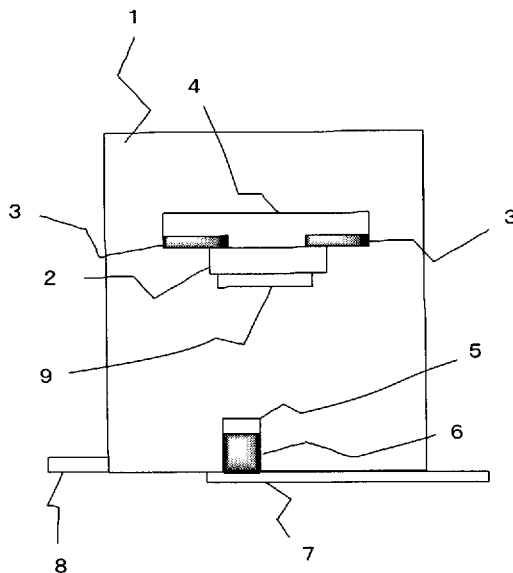
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,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

[続葉有]

(54) Title: SINGLE CRYSTAL THIN FILM OF ORGANIC SEMICONDUCTOR COMPOUND AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 有機半導体化合物の単結晶薄膜及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a single crystal thin film of an organic semiconductor compound, which comprises a step for forming a liquid film (9) on a substrate (2) by coating the substrate (2) with an organic solvent having a dielectric constant of not less than 4.5 in which solvent an organic semiconductor compound can be dissolved, a step for supplying and dissolving the organic semiconductor compound into the liquid film (9), and a step for crystallizing the organic semiconductor compound in the organic solvent.

(57) 要約: 本発明は、誘電率が4.5以上でありかつ有機半導体化合物が可溶である有機溶媒を、基板(2)上に塗布して液膜(9)を形成する工程、前記液膜(9)に前記有機半導体化合物を供給し溶解させる工程、および前記有機溶媒中で前記有機半導体化合物を結晶化させる工程を

含む、有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法に関するものである。

WO 2009/031434 A1



SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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).

(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,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

有機半導体化合物の単結晶薄膜及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法に関する。さらに詳しく言えば、有機半導体化合物の単結晶薄膜を大面積かつ均一に作製する方法、並びにその方法によって作製された有機半導体化合物の単結晶薄膜に関するものである。

背景技術

- [0002] 有機半導体化合物の薄膜は、電気光学素子、半導体素子、発光素子、レーザ媒体等の機能性材料に適用される。特に近年では、有機半導体化合物のもつ多様性を期待した新しい機能性材料の研究が検討されている。前記機能性材料に有機半導体化合物を好適に用いるには、電極などが付設された基板上に、有機半導体化合物が薄膜状態で形成されていることが好ましい。

一方、有機半導体化合物は、結晶状態もしくはアモルファス状態で用いられている。一般的に、結晶状態の有機半導体化合物は、移動度などの半導体特性が高い傾向にあるが、大面積で欠陥のない結晶を作製することが難しい。そのため、現状では、アモルファス状態の有機半導体化合物が使用される場合が多かった。

したがって、有機半導体化合物を高結晶性薄膜として作製することのニーズが高まってきた。

- [0003] 従来、薄膜を作製する手法としては、例えば、分子線エピタキシー法(MBE)やパルスレーザ蒸着法(PLD)に代表される真空蒸着法や、元素の組成比を調整した溶液を基板上に塗布してこれを加熱乾燥させるスピコート法や、かかる溶液をインクジェットにより塗布するインクジェット法が提案されている。また、融液から徐冷することによりこれを薄膜化する手法や、溶液から溶媒をゆっくり蒸発させるか或いはこれを徐冷することにより薄膜化させる手法も提案されている。

しかし、高結晶性薄膜は、溶液から結晶成長させることにより得られるため、従来の真空蒸着法をそのまま適用しても作製することが困難であった。また、従来のスピコート法やインクジェット法は、膜厚をナノメートル単位で制御することが困難であり、膜

厚が不均一で、しかも薄膜の結晶性にも劣っていた。また、従来の融液や溶液から結晶成長させる方法では、膜厚を制御することが困難であった。

[0004] 近年、真空中に設置された基板上に塗布された前駆体原料に対して溶媒蒸気を噴霧することにより、これを蒸発させて結晶化させる方法が提案されている(例えば、Journal of Applied Physics, 2001, Vol.90, No.1, p.209-212等を参照。)。この方法によれば、溶媒蒸気を真空中で噴霧するため、溶媒蒸気の濃度をその圧力を介して測定することができるメリットもある。

また、作製すべき薄膜の前駆体原料を基板上に付着させ、前駆体原料を溶解させるための溶媒を気化することにより溶媒蒸気を生成し、生成した溶媒蒸気を前駆体原料に接触させることにより、これを大気圧下で結晶化させる方法が提案されている(例えば、特開2005-281011号公報等を参照。)。このとき、生成した溶媒蒸気の濃度を調整することにより前駆体原料の結晶化を制御する。この方法によれば、結晶化プロセスを大気圧中で実行することができ、インクジェットによるナノオーダーのパターニングを行うことも可能である。

[0005] さらに、基板上に、有機半導体化合物が可溶な有機溶媒を塗布して液膜を形成した後、有機半導体化合物を蒸着やスパッタリング等により付着させ、該化合物が前記有機溶媒に溶解した状態を経由して、その後、前記有機溶媒を蒸発させることで有機半導体化合物の薄膜を作製する方法が提案されている(例えば、Crystal Growth Des. 2003, Vol. 3, p. 125ならびにPhysical Review letters, 1998, Vol.81, No.2, p.622を参照。)。

[0006] しかしながら、従来の方法ではいずれも、有機半導体化合物の単結晶薄膜を大面積かつ均一に作製することは依然として困難であった。例えば、Physical Review letters, 1998, Vol.81, No.2, p.622には、トルエン中で有機半導体材料としてテトラセンが結晶化することが報告されているが、その薄膜は結晶面積が小さく、しかも結晶が不均一に分散しており、必ずしも満足のいくレベルにはなかった。

[0007] また、前記の、基板上に、有機半導体化合物が可溶な有機溶媒を塗布して液膜を形成した後、有機半導体化合物を蒸着やスパッタリング等により付着させる方法においては、有機半導体化合物を基板上に付着させる際に、基板上に形成された有

機溶媒液膜の表面が波打つ、いわゆる振動現象が引き起こされる場合があり、この振動現象が発生すると有機半導体の結晶が形成する際に欠陥が生じやすい、また、結晶成長方向がランダムな方向となりやすいため、大面積の均一な単結晶薄膜を安定して製造することができなかった(例えば、Langmuir, 2007, vol.23, p.6864等を参照。)。Langmuir, 2007, vol.23, p.6864によれば、このような振動現象は、基板表面と有機溶媒との接触角が関与すると考えられており、この接触角が30°以下である場合に振動現象を抑制することができることが報告されている。

発明の開示

[0008] 本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、基板上に、有機半導体化合物が可溶な有機溶媒を塗布して液膜を形成した後に有機半導体化合物を蒸着やスパッタリング等により付着させ、該有機溶媒液膜中で有機半導体化合物を成長させて有機半導体化合物の単結晶薄膜を作製する方法において、前記有機溶媒の誘電率が有機半導体化合物の単結晶薄膜の形成に非常に大きな影響を及ぼし、誘電率が4.5以上である有機溶媒を用いた場合に振動現象を抑制することができ、大面積かつ均一な単結晶薄膜が得られるという予期せぬ効果を見出した。本発明はこのような知見に基づきなされるに至ったものである。

[0009] 本発明によれば、以下の手段が提供される：

[1]誘電率が4.5以上でありかつ有機半導体化合物が可溶である有機溶媒を、基板上に塗布して液膜を形成する工程、

前記有機溶媒液膜に前記有機半導体化合物を供給し溶解させる工程、および
前記有機溶媒中で前記有機半導体化合物を結晶化させる工程
を含むことを特徴とする有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。

[2]前記有機半導体化合物の単結晶が少なくともアスペクト比2以上の平板状結晶である、前記[1]項に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。

[3]前記有機溶媒の誘電率が6.5以上40以下である、前記[1]又は[2]項に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。

[4]前記有機溶媒が、フタル酸エステル系化合物もしくはリン酸エステル系化合物である、前記[1]～[3]のいずれか1項に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作

製方法。

[5]前記有機溶媒液膜の膜厚が100nm～100 μ mである、前記[1]～[4]のいずれか1項に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。

[6]前記有機半導体化合物が、芳香族炭化水素、チオフェン誘導体、もしくは半導体特性を持つ有機金属錯体である、前記[1]～[5]のいずれか1項に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。

[7]前記有機溶媒液膜への前記有機半導体化合物の供給が、蒸着、スパッタリング、又は溶液状態でエレクトロスプレー法により噴霧することのいずれかにより行われる、前記[1]～[6]のいずれか1項に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。

[8]前記の結晶化させる工程における温度が0℃以下である、前記[1]～[7]のいずれか1項に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。

[9]前記有機溶媒の前記基板に対する接触角が30° 以下である、前記[1]～[8]のいずれか1項に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。

[10]前記基板が配向制御するための機能を有している、前記[1]～[9]のいずれか1項に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。

[11]前記基板上に予めポリイミド膜が付設されている、前記[1]～[10]のいずれか1項に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。

[12]前記ポリイミド膜がラビング処理されている、前記[11]項に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。

[13]前記基板上に予めポリビニルアルコール又は(メタ)アクリル系樹脂が付設されている、前記[1]～[9]のいずれか1項に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。

[14]前記[1]～[13]のいずれか1項に記載の方法によって作製された有機半導体化合物の単結晶薄膜。

[15]誘電率が4.5以上でありかつ有機半導体化合物が可溶である有機溶媒を、ソース電極およびドレイン電極が付設された基板上に塗布して液膜を形成する工程、前記有機溶媒液膜に前記有機半導体化合物を供給し溶解させる工程、および

前記有機溶媒中で前記有機半導体化合物を結晶化させる工程を含む方法により、前記基板上に前記有機半導体化合物の単結晶薄膜を作製した後に、

(a)前記の有機半導体化合物の単結晶薄膜上、又は(b)前記基板における、前記の有機半導体化合物の単結晶薄膜が形成された面の反対側の面上に、ゲート電極を付設することを特徴とするトランジスタの作製方法。

[0010] 本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、本発明の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法の好ましい一実施態様を適用した単結晶薄膜の作製装置の1例の構成を示す模式図である。

[図2]図2(a)及び(b)は、それぞれ、本発明の有機半導体化合物の単結晶薄膜を利用した薄膜トランジスタの好ましい一実施態様を示す模式図である。

[図3]図3は、実施例10で得られたルブレ単結晶の顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法は、(1)誘電率が4.5以上でありかつ有機半導体化合物が可溶である有機溶媒を、基板上に塗布して液膜を形成する工程、(2)前記有機溶媒液膜に前記有機半導体化合物を供給し溶解させる工程、および(3)前記有機溶媒中で前記有機半導体化合物を結晶化させる工程を含むことを特徴とする。

[0013] (1)有機溶媒液膜形成工程

本発明では、まず、特定の有機溶媒を基板上に塗布して、有機溶媒液膜(以下、オイル薄膜ともいう。)を形成する。

[0014] 有機溶媒は、有機半導体化合物が可溶であるものが用いられる。これは、有機半導体化合物を有機溶媒に溶解させて結晶成長させるためである。ここで、「可溶である」とは、室温、大気圧力下における溶解度が、0.0001質量%以上であることをいう。有機溶媒に対する有機半導体化合物の溶解度は、0.001~10質量%が好ましく

、0.01～5質量%がより好ましい。また、サイズの大きな単結晶が得られるという観点から、過飽和度が高いことが好ましい。

[0015] また、有機溶媒の沸点は、20～500℃が好ましく、25～400℃がより好ましい。沸点が低すぎる場合、該有機溶媒に有機半導体化合物を蒸着などにより供給するプロセスを想定した場合、蒸着段階で該有機溶媒が蒸発してしまい、有機半導体化合物を有機溶媒に溶解させて結晶成長させることが困難となるため好ましくない。

[0016] 有機溶媒は、誘電率が4.5以上であるものが用いられる。誘電率が4.5以上の有機溶媒は、有機半導体化合物の溶解度が適度な範囲であり、このような有機溶媒を用いることで、有機半導体化合物を基板上に付着させる際に基板上に形成された有機溶媒液膜の表面が波打つ、いわゆる振動現象を抑制して有機半導体化合物の結晶を均一に成長させることができ、大面積かつ均一な単結晶薄膜を効率的に作製することが可能となる。この理由については、未だ明確にはわかっていないが、誘電率が高い有機溶媒は、基板ならびに有機半導体化合物の両方に対して適度な相互作用をもつために、基板界面上での単結晶薄膜作製プロセスが容易となり、また、単結晶化の速度と有機半導体化合物の溶解速度とのバランスをとることができると考えられている。

[0017] 前記有機溶媒の誘電率は、5.0以上40以下が好ましく、6.5以上40以下がより好ましく、6.5以上30以下がさらに好ましい。誘電率が4.5未満の場合には、有機半導体化合物の溶解度が低く、また、オイル薄膜の振動現象が生じるため、結晶形成に欠陥が生じやすく、良好な単結晶薄膜を得ることが難しい。例えば、誘電率が2.4であるトルエンを用いた場合には、加熱時における有機半導体化合物の溶解度が低い、基板への濡れ性が低い、また、薄膜の振動現象が生じるために微結晶となってしまう、単結晶を得ることが困難となる傾向にある。また、誘電率が3.9であるジフェニルエーテルを用いた場合には、基板への濡れ性が低い傾向であり、また、高温時と低温時における溶解度の差が小さく単結晶を得ることが困難となる傾向にある。誘電率が4.3であるジブロモプロパンを用いた場合には、誘電率2.4であるトルエンと比較すると改善させるものの、やはり薄膜の振動現象が生じるために微結晶となってしまう、欠陥のない単結晶を得ることが困難となる傾向にある。以上のように、4.5未満

の場合には、有機半導体化合物の溶解度が単結晶作製に適した範囲であること、基板への濡れ性がよいこと、薄膜の振動現象が起きないことという均一な単結晶薄膜を作製するうえで必要な条件を全て満たす材料はない。一方、誘電率が大きすぎる場合、有機半導体化合物の溶解度がかえって低下し、単結晶薄膜の作製が難しい傾向にある。特に、誘電率が50以上の場合には、有機半導体化合物との相性が悪くなり溶解度が低下する場合がある。

[0018] 本発明に用いられる有機溶媒としては、ハロゲン系炭化水素、エステル系化合物、エーテル系化合物、シアノ系化合物、ケトン系化合物、アミノ系化合物、アルコール系化合物、カルボン酸系化合物、アミド系化合物、複素環系化合物、リン酸エステル系化合物が好適に用いられる。好ましくは、炭素数1～100のエステル系化合物もしくは炭素数1～100のリン酸エステル系化合物である。より好ましくは、炭素数1～50のアルキル基を有する、炭素数1～100のエステル系化合物もしくは炭素数1～50のアルキル基を有する、炭素数1～100のリン酸エステル系化合物である。好ましくは、アジピン酸エステル系化合物、フタル酸エステル系化合物もしくはリン酸エステル系化合物であり、さらに好ましくは、フタル酸エステル系化合物もしくはリン酸エステル系化合物である。

[0019] 本発明に用いられる有機溶媒の具体例としては、例えば、クロロヘプタン(誘電率: 5. 5)、クロロオクタン(誘電率: 5. 1)、クロロトルエン(誘電率: 4. 7)、ブromoヘプタン(誘電率: 5. 3)、ジメトキシベンゼン(誘電率: 4. 5)、アセトニトリル(誘電率: 37. 5)、アセトフェノン(誘電率: 17. 3)、アミルアルコール(誘電率: 15. 8)、ジメチルアミン(誘電率: 6. 3)、フタル酸メチルエステル(誘電率: 8. 5)、フタル酸エチルエステル、フタル酸プロピルエステル、フタル酸ブチルエステル(誘電率: 6. 4)、フタル酸ペンチルエステル、フタル酸ヘキシルエステル(誘電率: 6. 6)、フタル酸ヘプチルエステル、フタル酸オクチルエステル(誘電率: 5. 1)、フタル酸ノニルエステル、フタル酸(2-エチルヘキシル)エステル(誘電率: 6. 6)、リン酸トリメチルエステル(誘電率: 21)、リン酸トリエチルエステル(誘電率: 11)、リン酸トリプロピルエステル、リン酸トリブチルエステル(誘電率: 8. 3)、リン酸トリペンチルエステル、リン酸トリヘキシルエステル、リン酸トリヘプチルエステル、リン酸トリオクチルエステル、リン酸トリデシルエステル

、リン酸トリ(2-エチルヘキシル)エステル(誘電率:7.0)などが挙げられる。

[0020] 本発明に用いられる基板は、特に限定されないが、例えば、ガラス基板、金属基板、セラミックもしくはポリマーフィルム等を用いることができる。ポリマーフィルムの具体例としては、例えば、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)、ポリカーボネート(PC)などが挙げられる。なお、基板がインジウムスズオキシド(ITO)などの誘電性材料によって構成されている場合は、有機溶媒は、誘電率が高い方が基板となじみやすくなり好ましい。

また、基板の厚さは特に限定されないが、通常0.01~100mmであり、0.1~10mmが好ましい。

[0021] また、有機溶媒の基板に対する接触角(ぬれ性)に関しては、これまでの研究では、基板表面と有機溶媒との接触角が振動現象に関与すると考えられており、接触角が小さいほど振動現象を抑制できる。有機溶媒の基板に対する接触角は30°以下であることが好ましく、0°以上30°以下であることがより好ましく、0°以上25°以下であることがさらに好ましい。なお、接触角は、同じ有機溶媒でも基板の表面状態が異なれば変動する。

[0022] 基板の表面には、オイル薄膜との濡れ性を向上させる目的で、表面処理を施しても良い。例えば、ガラス基板の場合には、シランカップリング剤を用いて表面処理を施すことができ、ポリマーフィルムの場合には、オゾン処理により表面処理を施すことができる。

また、基板上には、オイル薄膜との濡れ性を向上させる目的で、予め別の薄膜を形成しておいてもよい。そのような薄膜としては、無機薄膜、有機薄膜もしくは無機-有機ハイブリッド薄膜のいずれであってもよい。有機薄膜としては、ポリビニルアルコールやポリイミドが好適に用いられる。ポリビニルアルコールに代えて、アクリルもしくはメタクリル系樹脂を用いてもよい。また、導電性薄膜を設置してもよい。導電性薄膜としては、金、銀、銅、アルミニウム、また、透明電極材料であるインジウムスズオキシド(ITO)、酸化亜鉛、インジウム酸化亜鉛(IZO)、カーボンナノチューブ、導電性高分子(例えば、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(スチレンスルホネート)(PEDOT/PSS))などが挙げられる。これらの薄膜の膜厚は、特に限定されないが、

1nm～1000 μ mが好ましく、5nm～100 μ mがより好ましい。

また、有機半導体化合物の単結晶における分子配列(配向)を制御する目的で、基板上に配列を制御させる機能を付与することも可能である。そのような手段としては、例えば、ポリイミド薄膜を形成した後にラビング処理を行う方法などが好適に用いられる。

[0023] 有機溶媒液膜(オイル薄膜)は、基板上に有機溶媒を塗布することで形成される。塗布方法は特に限定されず、例えばスピコート法やインクジェット法、スクリーン印刷法、エレクトロスプレー法などにより行うことができる。

有機溶媒液膜の厚みは、通常1nm～1mmの範囲であり、好ましくは、100nm～100 μ mの範囲である。オイル薄膜としては、有機半導体化合物が溶解し、かつ、有機半導体化合物の単結晶形成が進行することが必要である。また、有機半導体化合物の単結晶形成過程において、オイル薄膜は劣化しないことが好ましい。

[0024] (2)有機半導体化合物供給工程

次に、基板上に形成された有機溶媒液膜に有機半導体化合物を供給し、有機溶媒中に有機半導体化合物を溶解させる。

[0025] 本発明で用いられる有機半導体化合物としては、半導体特性を示す有機化合物であればいかなるものであってもよいが、好ましくは、芳香族炭化水素化合物、複素環化合物、もしくは半導体特性を持つ有機金属錯体である。芳香族炭化水素、チオフェン誘導体、もしくは半導体特性を持つ有機金属錯体がより好ましい。

本発明で用いられる有機半導体化合物としては、p型であってもn型であってもよい。p型有機半導体化合物の具体例としては、例えば、置換又は無置換の、ペンタセン類、ルブレノ類、オリゴチオフェン類、フタロシアニン類などが挙げられる。また、ケミカル レビュー誌、第107巻、第953～1010頁、2007年に記載されている有機半導体材料も好適に用いられる。高い移動度を得る目的としては、ペンタセン、ルブレノ、オリゴチオフェンが特に好ましい。

n型有機半導体化合物の具体例としては、例えば、フラーレン誘導体類、フッ素原子などの電子吸引性基で置換されたフタロシアニン類、ペリレン類などが挙げられる。

また、p型有機半導体化合物結晶とn型有機半導体化合物結晶とを積層させてpn接合型素子として利用してもよい。

- [0026] 有機溶媒液膜中に有機半導体化合物を導入する方法としては特に限定されず、例えば、基板上に形成された有機溶媒液膜に対して、有機半導体化合物を蒸着やスパッタリング、レーザ蒸発させたり、有機半導体化合物を予め溶液状態としてからエレクトロスプレー法により噴霧したりしてもよい。なお、あらかじめ有機半導体化合物と有機溶媒とを混合した溶液を基板上に塗布してもよい。

なお、真空蒸着法により有機溶媒液膜中に有機半導体化合物を導入する場合、酸素が結晶薄膜中にドーピングされるのを抑制することができる。

- [0027] (3) 結晶化工程

次に、有機溶媒中で有機半導体化合物を結晶化させて、有機半導体化合物の単結晶薄膜を作製する。

- [0028] 有機溶媒中で有機半導体化合物の結晶成長させる、本発明の単結晶薄膜作製プロセスを行う温度は、25℃以下の低温が好ましく(より好ましくは-100℃以上25℃以下であり)、より好ましくは0℃以下(さらに好ましくは-78℃以上0℃以下)である。低温で行うことにより、良好な単結晶薄膜をより効率的に形成することができる。この理由については、未だ明確なことはわかっていないが、次のように考えられている。すなわち、高温では、有機半導体材料の拡散する力が相対的に大きくなるため、多くの場所で単結晶の種が形成され、ランダムな方向に結晶が成長し、結晶軸の異なる界面が多く形成され、界面に対してアスペクト比の小さな、また、欠陥の多い結晶薄膜が形成されることが考えられる。これに対し、低温になるほど、有機半導体単結晶の結晶生成過程と拡散過程のバランスがとれ、その結果、一定の方向(基板に対して水平な方向)に結晶が成長することが有利となり、欠陥のない大面積かつ均一な単結晶薄膜がより効率的に得られるようになると考えられる。

- [0029] なお、本発明の単結晶薄膜作製プロセスにおいて、単結晶の配列を制御するために、外部から電場、磁場、光、もしくは偏光を作用させてもよい。

- [0030] 有機半導体化合物の単結晶薄膜が形成された後、有機溶媒液膜を除去することが好ましい。除去の方法としては、真空下で蒸留してもよいし、物理的な方法により除

去してもよい。

場合によっては、有機溶媒液膜をそのまま残してもよい。また、極微量のオイル薄膜(9)成分が残った状態であってもよい。通常の方法では、完全にオイル薄膜(9)成分を除去することは難しいため、本発明の方法で有機半導体化合物の単結晶薄膜を作製したかどうかは、有機半導体化合物の単結晶薄膜中のオイル成分の微量分析を行うことで可能となる。

[0031] 本発明で作製される有機半導体化合物の単結晶薄膜の厚みは、通常1nm～1mmの範囲であり、好ましくは、100nm～100 μ mの範囲である。

また、本発明で作製される有機半導体化合物の単結晶は平板状結晶であることが好ましく、そのアスペクト比(基板真上から単結晶を投影したときの最も長い距離／厚み)は、2以上であることが好ましく(より好ましくは2以上1000以下であり)、5以上であることがより好ましい(さらに好ましくは5以上100以下である)。アスペクト比が2以上である場合には、基板に対して単結晶の長軸が水平に配列しやすくなり、結果として有機半導体化合物の配列が制御された機能性素子、すなわち、高い性能を示す有機半導体化合物を用いた機能性素子が作製できることとなるため好ましい。

[0032] 以下、本発明の好ましい一実施態様について、添付の図面に基づいて詳細に説明する。

図1は、薄膜作製装置の一例の模式図である。図1に示した薄膜作製装置1は、基板2を固定する支持台4、有機半導体化合物(有機半導体材料)6を入れた昇華ルツボ5を加熱するためのヒーター7、及び薄膜作製装置1内部の気圧を真空状態とするための排気口8を有している。支持台4には、図示されるように、基板2の温度を制御する目的で、ペルチェ素子3が装着されていることが好ましい。

[0033] まず、特定の有機溶媒を基板2上に塗布して有機溶媒液膜(オイル薄膜)9を形成させた基板2を薄膜作製装置1内の支持台4に配置する。一方、有機半導体化合物6を昇華ルツボ5に入れて、昇華ルツボ5を所定の位置に配置する。

次いで、吸引ポンプ等を用いて排気口8から排気して薄膜作製装置1内を真空状態とし、昇華ルツボ5をヒーター7により加熱して有機半導体化合物6を昇華させ、有機半導体化合物6を有機溶媒液膜9に蒸着させる。

蒸着された有機半導体化合物6は、有機溶媒液膜9内に溶解され、有機溶媒液膜9中で結晶成長が行われる。

このようにして、有機半導体化合物6の単結晶薄膜を作製することができる。

[0034] 本発明では、従来の真空蒸着法等では結晶性の高い薄膜の作製が困難であった有機半導体材料に関して、単結晶薄膜化させることができる。

本発明の方法により作製された有機半導体化合物の単結晶薄膜材料は、半導体材料が利用される用途に適用でき、例えば、トランジスタ、ダイオード、光導波路、有機LED、半導体レーザ、太陽電池、フォトダイオード、フォトトランジスタ等に適用することができる。

[0035] 本発明の有機半導体化合物の単結晶薄膜をトランジスタとして利用する場合、基板ソース電極、ドレイン電極、ならびにゲート電極が設置されることが好ましい。具体的には、ソース電極およびドレイン電極が付設された基板を用いて有機半導体化合物の単結晶薄膜を作製した後に、(a)有機半導体化合物の単結晶薄膜上、又は(b)基板における、有機半導体化合物の単結晶薄膜が形成された面の反対側の面上に、ゲート電極を付設してトランジスタを作製することができる。

[0036] 本発明の方法により得られるトランジスタの好ましい実施態様について、図2(a)及び(b)に示す。

図2(a)は、基板12と有機半導体化合物の単結晶薄膜13との間にソース電極14及びドレイン電極15を有し、有機半導体化合物の単結晶薄膜13上にゲート電極16を備えたタイプのトランジスタ11を示す模式図である。また、図2(b)は、基板12と有機半導体化合物の単結晶薄膜13との間にソース電極14及びドレイン電極15を有し、基板12における、有機半導体化合物の単結晶薄膜13が形成された面の反対側の面上に、ゲート電極16を備えたタイプのトランジスタ11を示す模式図である。なお、各図の説明において同一の要素には同一の符号を付す。なお、ゲート電極16上に絶縁膜を付設してもよい。ゲート絶縁膜としては、誘電率が高く、導電率が低いものが好ましい。例としては、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化タンタル、ポリエチレン、ポリイミド等が挙げられる。

[0037] 本発明の方法によれば、有機半導体化合物の単結晶薄膜を大面積かつ均一に作

製することができ、一定の厚みを有する大面積の単結晶薄膜を安価かつ効率的な方法により作製することが可能となる。

また、本発明の方法により得られた有機半導体化合物の単結晶薄膜は、大面積で欠陥のない均一な単結晶の薄膜であり、移動度などの半導体特性に優れる。

実施例

[0038] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、物質と割合、操作等は本発明の主旨から逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下の具体例に制限されるものではない。

[0039] 実施例1

透明電極であるITO付きガラス基板(10mm角、イーエッチシー社製)上に、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)エステル(誘電率=6.6、ITO基板に対する接触角=21°)をスピコート法(3000rpm)にて塗布し、厚み10 μ mの有機溶媒液膜を作製した。この有機溶媒液膜が形成されたガラス基板を、真空蒸着装置のチャンバー内に設置した。

次に、ルブレ(アルドリッチ社製)を昇華ルツボ中に設置し、真空蒸着を2時間かけて行った。このときの条件は、真空度 1×10^{-3} Pa、ヒーター加熱温度180°C、蒸着速度5nm/分であった。このときガラス基板の温度は25°Cであった。

有機溶媒液膜付きガラス基板をチャンバーから取り出して、顕微鏡観察を行ったところ、ガラス基板には、ルブレ単結晶薄膜が形成されていた。得られた単結晶は、ほぼ円形であり、平均直径は15 μ m、厚み5 μ m、アスペクト比3であった。

[0040] 実施例2

ITO付きガラス基板の温度を-10°Cに変更したこと以外は実施例1と同様にして、ルブレ単結晶薄膜を作製した。

得られた単結晶薄膜の顕微鏡観察を行ったところ、得られた単結晶は、ほぼ円形であり、平均直径は50 μ m、厚み5 μ m、アスペクト比10であった。このことから、低温で単結晶薄膜を作製することにより、アスペクト比のより大きな単結晶薄膜を形成できることがわかった。

[0041] 実施例3

基板をガラス基板に変更したこと以外は実施例1と同様にして、ルブレ単結晶薄膜を作製した。

その結果、実施例1で得られた単結晶薄膜と同様の単結晶薄膜が得られた。得られた単結晶は、ほぼ円形であり、平均直径は $15\mu\text{m}$ 、厚み $5\mu\text{m}$ 、アスペクト比3であった。

[0042] 実施例4

基板をガラス基板に変更したこと以外は実施例2と同様にして、ルブレ単結晶薄膜を作製した。

その結果、ほぼ同様の単結晶薄膜が得られた。得られた単結晶は、ほぼ円形であり、平均直径は $40\mu\text{m}$ 、厚み $5\mu\text{m}$ 、アスペクト比8であった。

[0043] 実施例5

有機溶媒をリン酸トリ(2-エチルヘキシル)エステル(誘電率7.0、ITO基板に対する接触角 $=20^\circ$)に変更したこと以外は実施例1と同様にして、ルブレ単結晶薄膜を作製した。

得られた単結晶は、ほぼ円形であり、平均直径は $25\mu\text{m}$ 、厚み $5\mu\text{m}$ 、アスペクト比5であった。

[0044] 比較例1

有機溶媒をトルエン(誘電率2.38、ITO基板に対する接触角 $=5^\circ$)に変更したこと以外は実施例1と同様にして、ルブレ単結晶薄膜の作製を試みた。しかし、単結晶は得られずアモルファス薄膜となった。

[0045] 比較例2

有機溶媒を流動パラフィン(誘電率2.3、ITO基板に対する接触角 $=45^\circ$)に変更したこと以外は実施例1と同様にして、ルブレ単結晶薄膜の作製を試みた。しかし、単結晶は得られずアモルファス薄膜となった。

[0046] 比較例3

有機溶媒をジブロモプロパン(誘電率4.3)に変更したこと以外は実施例1と同様にして、ルブレ単結晶薄膜の作製を試みた。しかし、単結晶は得られず微結晶薄膜と

なった。

[0047] 実施例6

有機半導体材料をペンタセンに変更したこと以外は実施例1と同様にして、単結晶薄膜を作製した。

得られた単結晶は、平行四辺形であり、平均直径は $20\mu\text{m}$ 、厚み $4\mu\text{m}$ 、アスペクト比5であった。

[0048] 実施例7

基板を、ITO付きガラス基板上にポリイミド水平配向膜(日産化学社製SE-130、商品名)を塗布・焼成(200°C 、1時間、最終膜厚 100nm)して形成させた基板に変更したこと以外は実施例2と同様にして、単結晶薄膜を作製した。

その結果、実施例2と同様にアスペクト比の高い大面積単結晶薄膜を得ることができた。

[0049] 実施例8

基板を、ITO付きガラス基板上にポリメチルメタクリレート膜(和光純薬社製:分子量 $10,000$)を塗布(最終膜厚 100nm)した基板に変更したこと以外は実施例2と同様にして、単結晶薄膜を作製した。

その結果、実施例2と同様にアスペクト比の高い大面積単結晶薄膜を得ることができた。

[0050] 実施例9

基板を、ITO付きガラス基板上にポリビニルアルコール膜(和光純薬社製:分子量 $10,000$ 、けん化度 100%)を塗布(最終膜厚 100nm)した基板に変更したこと以外は実施例2と同様にして、単結晶薄膜を作製した。

その結果、実施例2と同様にアスペクト比の高い大面積単結晶薄膜を得ることができた。

[0051] 実施例10

基板を、ガラス基板上に金を蒸着して作製された基板(基板表面:金(111)面)に変更したこと以外は実施例1と同様にして、単結晶薄膜を作製した。

有機溶媒液膜付き基板をチャンバーから取り出して、顕微鏡観察を行ったところ、

基板上には、ルブレ単結晶薄膜が形成されていた。顕微鏡写真を図3に示す。図3は、有機溶媒液膜中に形成された単結晶を示す顕微鏡写真である。なお、図3中、右下部分は有機溶媒液膜が存在していない領域を示す。図3から明らかなように、得られた単結晶は方形であり、辺の長さは $25\ \mu\text{m}$ であった。また、写真中の単結晶のエッジの影から、得られた単結晶は厚みが $5\ \mu\text{m}$ であり、アスペクト比が5であることがわかった。

[0052] 以上の実施例および比較例に結果から明らかなように、誘電率が4.5未満の有機溶媒を用いて薄膜形成を行った比較例1及び2では単結晶薄膜が得られずアモルファス薄膜であったのに対し、誘電率が4.5以上の有機溶媒を用いて薄膜形成を行った実施例1～10では効率的にアスペクト比の高い大面積単結晶薄膜を得ることができた。

[0053] 得られた単結晶薄膜は、有機溶媒液膜中から取り出され、素子の作製に用いることができる。汎用のトランジスタの大きさは $1\sim 5\ \mu\text{m}$ であることが知られている。したがって、本発明で得られた有機半導体単結晶薄膜は、そのようなトランジスタを覆うのに十分なほど大面積の薄膜であることがわかる。

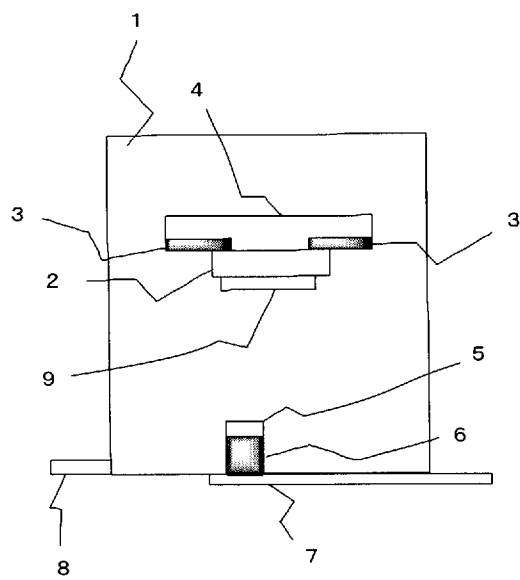
[0054] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであるとする。

請求の範囲

- [1] 誘電率が4.5以上でありかつ有機半導体化合物が可溶である有機溶媒を、基板上に塗布して液膜を形成する工程、
前記有機溶媒液膜に前記有機半導体化合物を供給し溶解させる工程、および
前記有機溶媒中で前記有機半導体化合物を結晶化させる工程
を含むことを特徴とする有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。
- [2] 前記有機半導体化合物の単結晶が少なくともアスペクト比2以上の平板状結晶である、請求項1記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。
- [3] 前記有機溶媒の誘電率が6.5以上40以下である、請求項1又は2に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。
- [4] 前記有機溶媒が、フタル酸エステル系化合物もしくはリン酸エステル系化合物である、請求項1～3のいずれか1項に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。
- [5] 前記有機溶媒液膜の膜厚が100nm～100 μ mである、請求項1～4のいずれか1項に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。
- [6] 前記有機半導体化合物が、芳香族炭化水素、チオフェン誘導体、もしくは半導体特性を持つ有機金属錯体である、請求項1～5のいずれか1項に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。
- [7] 前記有機溶媒液膜への前記有機半導体化合物の供給が、蒸着、スパッタリング、又は溶液状態でエレクトロスプレー法により噴霧することのいずれかにより行われる、請求項1～6のいずれか1項に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。
- [8] 前記の結晶化させる工程における温度が0℃以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。
- [9] 前記有機溶媒の前記基板に対する接触角が30°以下である、請求項1～8のいずれか1項に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。
- [10] 前記基板が配向制御するための機能を有している、請求項1～9のいずれか1項に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。

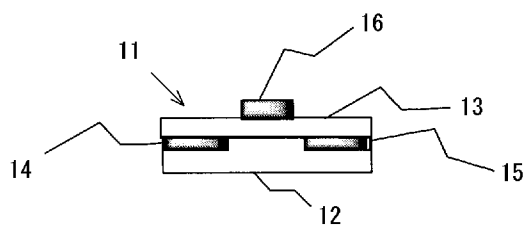
- [11] 前記基板上に予めポリイミド膜が付設されている、請求項1～10のいずれか1項に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。
- [12] 前記ポリイミド膜がラビング処理されている、請求項11に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。
- [13] 前記基板上に予めポリビニルアルコール又は(メタ)アクリル系樹脂が付設されている、請求項1～9のいずれか1項に記載の有機半導体化合物の単結晶薄膜の作製方法。
- [14] 請求項1～13のいずれか1項に記載の方法によって作製された有機半導体化合物の単結晶薄膜。
- [15] 誘電率が4.5以上でありかつ有機半導体化合物が可溶である有機溶媒を、ソース電極およびドレイン電極が付設された基板上に塗布して液膜を形成する工程、
前記有機溶媒液膜に前記有機半導体化合物を供給し溶解させる工程、および
前記有機溶媒中で前記有機半導体化合物を結晶化させる工程
を含む方法により、前記基板上に前記有機半導体化合物の単結晶薄膜を作製した後に、
(a)前記の有機半導体化合物の単結晶薄膜上、又は(b)前記基板における、前記の有機半導体化合物の単結晶薄膜が形成された面の反対側の面上に、ゲート電極を付設することを特徴とするトランジスタの作製方法。

[図1]

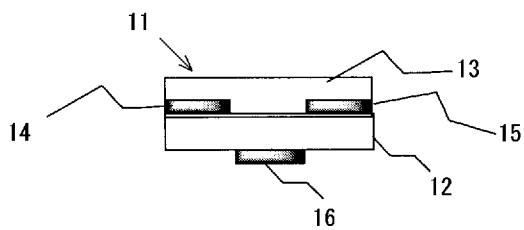


[図2]

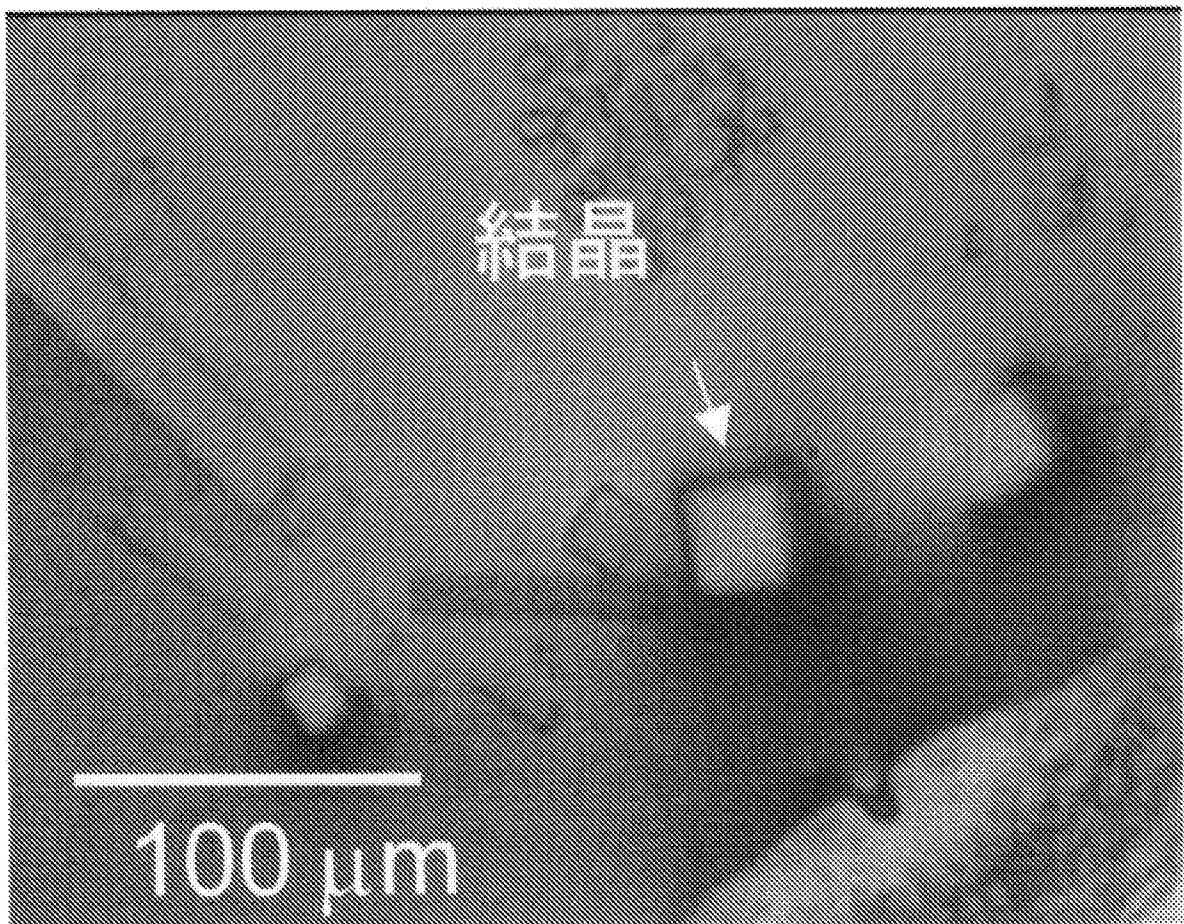
(a)



(b)



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/065165

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/368(2006.01)i, C30B29/54(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i,
H01L21/363(2006.01)i, H01L29/786(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)

H01L21/368, C30B29/54, H01L21/336, H01L21/363, H01L29/786, 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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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	Yui Ishii et al., 'Wetting-Dewetting Oscillations of Liquid Films during Solution-Mediated Vacuum Deposition of Rubrene' In: Langmuir, 2007.06.05, Vol.23, No.12, p.6864-6868	1-15
A	Yui ISHII et al., "Ekitaimaku eno Jochaku ni yoru Yuki Handotai no Kessho Seicho", 67th Extended abstracts; the Japan Society of Applied Physics, 29 August, 2006 (29.08.06), page 1116	1-15
A	M.Voigt et al., 'Nucleation and Growth of Molecular Organic Crystals in a Liquid Film under Vapor Deposition' In: PHYSICAL REVIEW LETTERS, 2003.07.11, Vol.91, No.2, 026103	1-15

☒ 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
12 November, 2008 (12.11.08)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2008 (25.11.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/065165

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 2005-328030 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 24 November, 2005 (24.11.05), Par. Nos. [0019] to [0022] (Family: none)	4-14
A	JP 2007-123580 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 17 May, 2007 (17.05.07), Par. Nos. [0011] to [0022] (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/368(2006.01)i, C30B29/54(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L21/363(2006.01)i,
H01L29/786(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 (I P C))

Int.Cl. H01L21/368, C30B29/54, H01L21/336, H01L21/363, H01L29/786, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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 請求の範囲の番号
A	Yui Ishii et al., 'Wetting-Dewetting Oscillations of Liquid Films during Solution-Mediated Vacuum Deposition of Rubrene' In: Langmuir, 2007.06.05, Vol.23, No.12, p.6864-6868	1-15
A	石井由威他, 液体膜への蒸着による有機半導体の結晶成長, 第 67 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, 2006.08.29, p.1116	1-15

☒ 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

1 2 . 1 1 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

2 5 . 1 1 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

酒井 英夫

4 R

9 6 3 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 1

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 請求の範囲の番号
A	M.Voigt et al., 'Nucleation and Growth of Molecular Organic Crystals in a Liquid Film under Vapor Deposition' In: PHYSICAL REVIEW LETTERS, 2003.07.11, Vol.91, No.2, 026103	1-15
A	JP 2005-328030 A (三菱化学株式会社) 2005.11.24, [0019]-[0022] (ファミリーなし)	4-14
A	JP 2007-123580 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007.05.17, [0011]-[0022] (ファミリーなし)	1-15