

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6328070号  
(P6328070)

(45) 発行日 平成30年5月23日(2018.5.23)

(24) 登録日 平成30年4月27日(2018.4.27)

(51) Int.Cl.	F I				
HO 1 L 21/336 (2006.01)	HO 1 L 29/78	6 1 8 A			
HO 1 L 29/786 (2006.01)	HO 1 L 29/78	6 1 8 B			
HO 1 L 51/05 (2006.01)	HO 1 L 29/78	6 1 7 M			
HO 1 L 51/40 (2006.01)	HO 1 L 29/78	6 2 7 B			
HO 1 L 21/20 (2006.01)	HO 1 L 29/28	1 0 0 A			
請求項の数 10 (全 16 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願2015-73077 (P2015-73077)  
 (22) 出願日 平成27年3月31日(2015.3.31)  
 (65) 公開番号 特開2016-192524 (P2016-192524A)  
 (43) 公開日 平成28年11月10日(2016.11.10)  
 審査請求日 平成29年2月20日(2017.2.20)

(73) 特許権者 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 100080159  
 弁理士 渡辺 望稔  
 (74) 代理人 100090217  
 弁理士 三和 晴子  
 (74) 代理人 100152984  
 弁理士 伊東 秀明  
 (74) 代理人 100148080  
 弁理士 三橋 史生  
 (72) 発明者 中村 誠吾  
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機半導体素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機半導体膜の形成面に、有機半導体を溶媒に溶解した溶液を塗布する工程、  
 前記溶媒が残っている状態で、チャンネル形成予定領域のチャンネル長方向の外側においてのみ、前記溶液に、レーザ光を、チャンネル形成予定領域のチャンネル幅方向にチャンネル幅の80%以上の長さの領域に照射する工程、および、  
 前記レーザ光の照射により、前記レーザ光の照射位置において前記有機半導体の結晶核が生成され、前記結晶核を基点として、前記チャンネル長方向の両側に前記有機半導体の結晶が成長されるまで放置する工程、を有することを特徴とする有機半導体素子の製造方法。

【請求項2】

前記レーザ光を照射した後に、前記溶媒の蒸発を促進する工程を有する請求項1に記載の有機半導体素子の製造方法。

【請求項3】

前記有機半導体膜の形成面が、ゲート電極を覆うゲート絶縁膜の表面である請求項1または2に記載の有機半導体素子の製造方法。

【請求項4】

前記レーザ光が赤外レーザである請求項1～3のいずれか1項に記載の有機半導体素子の製造方法。

【請求項5】

前記レーザー光の照射位置に、前記レーザー光を吸収する部材が設けられる請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項に記載の有機半導体素子の製造方法。

【請求項 6】

前記レーザー光を吸収する部材がクロムで形成される請求項 5 に記載の有機半導体素子の製造方法。

【請求項 7】

前記レーザー光を吸収する部材が電極を構成する請求項 5 または 6 に記載の有機半導体素子の製造方法。

【請求項 8】

前記溶液における有機半導体の濃度が、前記レーザー光の照射時に準安定領域の濃度である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の有機半導体素子の製造方法。

10

【請求項 9】

前記溶液における有機半導体の濃度が、準安定領域の濃度である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の有機半導体素子の製造方法。

【請求項 10】

前記有機半導体膜の形成面が長尺なものであり、有機半導体膜の形成面を長手方向に移動しつつ、前記溶液の塗布およびレーザー光の照射を行う請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の有機半導体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、有機薄膜トランジスタなどの有機半導体素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

軽量化、低コスト化、柔軟化が可能であることから、液晶ディスプレイや有機 EL ディスプレイに用いられる TFT (薄膜トランジスタ)、RFID (RF タグ) やメモリなどの論理回路を用いる装置等に、有機半導体 (有機半導体材料) からなる有機半導体膜 (有機半導体層) を有する有機半導体素子が利用されている。

【0003】

有機半導体素子の製造において、有機半導体素子の製造方法の 1 つとして、有機半導体を溶剤に溶解した塗料を用いる塗布法などの湿式プロセスが知られている。

30

また、移動度の高い有機半導体膜を得るためには、有機半導体膜の結晶性を向上することが重要である。そのため、湿式プロセスによる有機半導体膜の形成においても、有機半導体膜の結晶性を向上する方法が、各種、提案されている。

【0004】

例えば、特許文献 1 には、有機半導体材料の結晶を含む半導体層を有する半導体素子の製造において、基板上に枠体を形成し、この枠体の中に有機半導体を含む溶液を充填して、溶液にレーザー光を照射することで、照射部分の温度を瞬間的に高めて、その部分に核 (種結晶) を生成し、此处から結晶を成長させることにより、有機半導体を結晶化して有機半導体膜を形成することが記載されている。

40

【0005】

また、特許文献 2 には、有機半導体素子に用いられる有機半導体膜の製造方法として、有機半導体材料を含む溶液を、基材に塗布して溶液膜を形成し、溶液膜が乾燥する前に、溶液膜に、波長が 8  $\mu\text{m}$  以上で、溶液膜の表面におけるエネルギー密度が 0.1 ~ 10 J/cm<sup>2</sup> であるレーザー光を照射して溶液膜を乾燥することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】国際公開第 2007/142238 号

【特許文献 2】特開 2014-179371 号公報

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

これらの有機半導素子の製造方法によれば、結晶性の良好な有機半導体膜を形成して、良好な移動度を有する有機半導体素子を製造できる。

しかしながら、有機半導体素子の性能に対する要求は、近年、さらに厳しくなっており、より移動度が高い有機半導体素子を製造できる方法の出現が望まれている。

## 【0008】

本発明の目的は、このような従来技術の問題点を解決することにより、移動度が高い有機半導体素子を製造できる有機半導体素子の製造方法を提供することにある。

10

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

このような目的を達成するために、本発明の有機半導体素子の製造方法は、有機半導体膜の形成面に、有機半導体を溶媒に溶解した溶液を塗布する工程、

溶媒が残っている状態で、チャンネル形成予定領域のチャンネル長方向の外側においてのみ、溶液に、レーザー光を、チャンネル形成予定領域のチャンネル幅方向にチャンネル幅の80%以上の長さの領域に照射する工程、および、

レーザー光の照射により、レーザー光の照射位置において有機半導体の結晶核が生成され、結晶核を基点として、チャンネル長方向の両側に有機半導体の結晶が成長されるまで放置する工程、を有することを特徴とする有機半導体素子の製造方法を提供する。

20

## 【0010】

このような本発明の有機半導体素子の製造方法において、レーザー光を照射した後に、溶媒の蒸発を促進する工程を有するのが好ましい。

また、有機半導体膜の形成面が、ゲート電極を覆うゲート絶縁膜の表面であるのが好ましい。

また、レーザー光が赤外レーザーであるのが好ましい。

また、レーザー光の照射位置に、レーザー光を吸収する部材が設けられるのが好ましい。

また、レーザー光を吸収する部材がクロムで形成されるのが好ましい。

また、レーザー光を吸収する部材が電極を構成するのが好ましい。

また、溶液における有機半導体の濃度が、レーザー光の照射時に準安定領域の濃度であるのが好ましい。

30

また、溶液における有機半導体の濃度が、準安定領域の濃度であるのが好ましい。

さらに、有機半導体膜の形成面が長尺なものであり、有機半導体膜の形成面を長手方向に移動しつつ、溶液の塗布およびレーザー光の照射を行うのが好ましい。

## 【発明の効果】

## 【0011】

このような本発明によれば、チャンネル内での結晶核の生成を防止することで結晶粒界を少なくし、かつ、チャンネルにおける有機半導体の結晶の配向方向を適正に制御して、移動度の高い有機半導体素子を製造できる。

## 【図面の簡単な説明】

40

## 【0012】

【図1】(A)および(B)は、本発明の有機半導体素子の製造方法の一例を説明するための概念図である。

【図2】(A)および(B)は、本発明の有機半導体素子の製造方法の一例を説明するための概念図である。

【図3】(A)および(B)は、本発明の有機半導体素子の製造方法の一例を説明するための概念図である。

【図4】本発明の有機半導体素子の製造方法の一例を説明するための概念図である。

【図5】(A)および(B)は、本発明の有機半導体素子の製造方法の別の例を説明するための概念図である。

50

【図6】(A)および(B)は、本発明の有機半導体素子の製造方法の別の例を説明するための概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

図1(A)~図4に、本発明の有機半導体素子の製造方法の一例を概念的に示す。

本発明の有機半導体素子の製造方法は、有機半導体膜の形成面に、有機半導体を溶媒に溶解した溶液を塗布し、チャンネル長方向のチャンネル形成予定領域の外側において、チャンネル幅方向にレーザ光を照射して、有機半導体膜を形成するものである。

【0014】

図示例では、有機半導体素子の製造において、図1(A)に示すような、基板12の表面にゲート電極14を形成し、ゲート電極14を覆ってゲート絶縁膜16を形成した物の、ゲート絶縁膜16の表面に、有機半導体膜を形成する。

すなわち、図示例の有機半導体素子の製造方法は、ボトムゲート-トップコンタクト型の有機半導体素子を製造するものである。

なお、図1(A)等において、上方は断面図、下方は上面図である。また、構成を明確に示すために、断面図におけるハッチは省略している。

【0015】

なお、本発明において、有機半導体膜の形成面は、ゲート電極14を覆うゲート絶縁膜16の表面に限定はされない。本発明の製造方法では、有機半導体素子の製造において、ゲート絶縁膜の上にソース電極およびドレイン電極を形成した物の表面に有機半導体膜を形成してもよく、基板の表面にソース電極およびドレイン電極を形成したものの表面に有機半導体膜を形成してもよく、基板の表面に有機半導体膜を形成してもよい。

すなわち、本発明の製造方法は、ボトムゲート-トップコンタクト型、ボトムゲート-ボトムコンタクト型、トップゲート-ボトムコンタクト型、トップゲート-トップコンタクト型など、各種の有機半導体素子(有機薄膜トランジスタ)の製造に利用可能である。

中でも、本発明の製造方法は、ボトムゲート型の有機半導体素子の製造には、好適に利用される。この点に関しては、後に詳述する。

【0016】

前述のように、図示例における有機半導体膜の形成面は、基板12の上に形成されたゲート電極14を覆うゲート絶縁膜16の表面に、有機半導体膜を形成する。

図示例において、一点鎖線は、この半導体素子の製造における設計上のチャンネル形成予定領域であり、矢印L方向がチャンネル長方向で、矢印W方向がチャンネル幅方向である。

【0017】

本発明の製造方法において、基板12は、シリコンやゲルマニウム等の半導体材料、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、メタクリル酸-マレイン酸共重合体、ポリスチレン樹脂、弗素樹脂、ポリイミド、弗素化ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等の樹脂材料、ガラス、金属、セラミックなどからなる、有機半導体素子で基板として用いられている公知のものである。

ゲート電極14、ならびに、後述するソース電極32およびドレイン電極34も、アルミニウム、クロム、銅、モリブデン、タングステン、金、銀等の金属、合金、酸化インジウム錫(ITO)等の透明導電性酸化物(TCO)、ポリエチレンジオキシチオフェン-ポリスチレンスルホン酸(PEDOT-PPS)等の導電性高分子などからなる、有機半導体素子において電極として用いられている公知の電極である。また、電極は、下層にクロム等の密着層を有する構造など、積層構造であってもよい。

ゲート絶縁膜16も、酸化硅素( $SiO_x$ )、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化チタン、酸化ゲルマニウム、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル等の金属酸化物、窒化硅素( $SiN_x$ )等の金属窒化物、窒化酸化硅素( $SiO_xN_y$ )等の金属窒化酸化物(金属酸化窒化物)、ダイヤモンド状炭素(DLC)等の無機材料や各種高分子材料からなる、有機半導体素子においてゲート絶縁膜として用いられている公知のものである。

10

20

30

40

50

電極やゲート絶縁膜等は、いずれも、有機半導体素子の製造で利用されている公知の方法で形成すればよい。

【0018】

図1(A)および図1(B)に示すように、本発明の製造方法では、まず、有機半導体膜の形成面すなわちゲート絶縁膜16の表面に、溶媒に少なくとも有機半導体(有機半導体材料)を溶解してなる溶液(塗料/塗布液)を塗布して、塗膜24を形成する。

【0019】

本発明において、有機半導体は、有機半導体素子の製造において、塗布法などの、いわゆる湿式プロセス(ウェットプロセス)で形成される有機半導体膜に利用される公知の材料が、各種、利用可能である。

具体的には、6,13-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセン(TIPSペンタセン)等のペンタセン誘導体、5,11-ビス(トリエチルシリルエチニル)アントラジチオフェン(TES-ADT)等のアントラジチオフェン誘導体、ベンゾジチオフェン(BDT)誘導体、ジオクチルベンゾチエノベンゾチオフェン(C8-BTBT)等のベンゾチエノベンゾチオフェン(BTBT)誘導体、ジナフトチエノチオフェン(DNTT)誘導体、ジナフトベンゾジチオフェン(DNBDT)誘導体、6,12-ジオキサアントラントレン(ペリキサントキノキサントレン)誘導体、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド(NTCDI)誘導体、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド(PTCDI)誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリ(2,5-ビス(チオフェン-2-イル)チエノ[3,2-b]チオフェン)(PBTTT)誘導体、テトラシアノキノジメタン(TCNQ)誘導体、オリゴチオフェン類、フタロシアニン類、フラーレン類などが例示される。

【0020】

また、溶液に含有される溶媒は、用いる有機半導体を溶解できるものであれば、各種の溶媒(溶剤)が利用可能である。

例えば、有機半導体がTIPSペンタセン、TES-ADT等である場合には、トルエン、キシレン、メシチレン、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン(テトラリン)、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、アニソール等の芳香族化合物が好適に例示される。

【0021】

有機半導体を溶媒に溶解してなる溶液は、用いる有機半導体や溶媒に応じて、公知の方法で調製すればよい。

また、この溶液には、有機半導体材料および溶媒以外にも、必要に応じて、増粘剤、結晶化剤、酸化防止剤等を含むてもよい。

【0022】

ここで、この溶液の有機半導体の濃度は、溶解度と過溶解度との間(溶解度曲線と過溶解度曲線との間)の、準安定領域であるのが好ましい。より具体的には、この溶液の有機半導体の濃度は、後述するレーザー光の照射によって有機半導体の結晶核が生成する程度に過飽和濃度に近く、かつ、後述する有機半導体の結晶の成長中に、結晶核が生成しない程度に過飽和濃度から離れているのが好ましい。

準安定領域濃度の溶液は、有機半導体を溶解した後に温度を下げる、あるいは、有機半導体を溶解した後に溶媒を蒸発させる等の方法で作製可能である。この濃度の調節は、溶液をゲート絶縁膜16に塗布する前に行っても、塗布した後に行ってもよい。

溶液の濃度を、このような濃度にするにより、後述する結晶の成長中に結晶核を生成することなく、安定して適正に結晶を成長させることができるので、より移動度が高い有機半導体素子が得られる。

本発明において、準安定領域濃度とは、準安定領域を形成する濃度であり、例えば、「溶液からの結晶成長 構造と形のデザイン」(共立出版株式会社発行)に記載されている領域の濃度を示す。

【0023】

ここで、溶媒は少なからず蒸発するため、溶液の濃度は、塗布からレーザー光Bを照射するまでの時間に応じて変化する。

10

20

30

40

50

従って、溶液は、レーザ照射時における濃度が、上記の濃度となるように調製するのが好ましい。

【0024】

溶液の塗布方法すなわち塗膜24の形成方法は、スピンコート、ドクターナイフ、グラビアコート、ディップコート、液滴の滴下等、公知の液体の塗布方法が、各種、利用可能である。また、インクジェットやスクリーン印刷等の印刷法も利用可能である。

溶液の塗布に先立ち、塗れ性の向上等を目的として、塗膜24すなわち有機半導体膜の形成面に、オゾン処理等の各種の表面処理を施してもよい。

【0025】

塗膜24の厚さ(塗布厚)は、溶液の濃度等に応じて、目的とする厚さの有機半導体膜が形成できる厚さを、適宜、設定すればよい。

10

【0026】

なお、図1(B)に示す例では、有機半導体膜の形成面に対して全面的に塗膜24を形成している。

しかしながら、本発明の有機半導体素子の製造方法では、塗膜24を形成するのは、有機半導体膜の形成面の一部でもよい。例えば、ボトムゲート-ボトムコンタクト型の半導体素子の製造において、ゲート絶縁膜、ソース電極およびドレイン電極の上に有機半導体膜を形成する場合であれば、塗膜は、チャンネル形成予定領域、ソース電極およびドレイン電極に対応する領域のみに形成してもよい。

すなわち、本発明の製造方法において、有機半導体を溶解した溶液を塗布すなわち塗膜24の形成は、チャンネル形成予定領域を覆い、かつ、チャンネル形成予定領域をチャンネル長方向に超える領域まで行えば、全面的、1つまたは複数の島状、1つまたは複数の帯状、島と帯との混在など、各種の形態が利用可能である。

20

【0027】

ゲート絶縁膜16の表面に有機半導体を溶解した溶液を塗布して塗膜24を形成したら、図2(B)に示すように、塗膜24にレーザ光Bを照射する。

ここで、本発明の製造方法において、レーザ光Bの照射は、一点鎖線で示すチャンネル形成予定領域20に対応して、矢印Lで示すチャンネル長方向に、チャンネル形成予定領域20よりも外側で、かつ、矢印Wで示すチャンネル幅方向に直線状に行う。

このレーザ光Bの照射により、塗膜24すなわち有機材料を溶解した溶液がレーザ光Bに刺激されて、塗膜24のレーザ光Bの照射位置において、有機半導体材料の結晶核(種結晶)が生成される。結晶核が生成されると、結晶核を基点として、有機半導体の結晶が成長する。

30

【0028】

結晶核を基点とする結晶の成長は、通常、結晶核を中心とする放射状に進む。

これに対し、本発明の製造方法では、レーザ光Bは、矢印Wで示すチャンネル幅方向に直線状に照射される。そのため、チャンネル幅方向への結晶の成長は、チャンネル幅方向に隣接する結晶核からの成長によって、互いに阻害され、進行しない。

そのため、本発明の製造方法では、図2(A)~図2(B)~図3(A)に概念的に示すように、有機半導体の結晶28の成長は、破線で示すレーザ光Bの照射位置bを中心に、矢印Lで示すチャンネル長方向の両側のみに進む。

40

【0029】

このように、本発明の製造方法では、有機半導体の結晶28の成長は、有機半導体素子における電気が流れる方向と、結晶の成長方向が、一致している。好ましくは、塗膜24の有機半導体の濃度を準安定領域とすることにより、結晶の成長をより適正に効率よく進行させられる。

また、塗膜24へのレーザ光Bの照射位置は、チャンネル形成予定領域のチャンネル長方向の外側である。すなわち、結晶核は、チャンネル形成予定領域の外に生成され、チャンネル形成予定領域には、結晶核は生成されない。

すなわち、チャンネル形成予定領域すなわち最終的に形成されるチャンネルにおいて、有機

50

半導体膜には、電流の流れを阻害するチャンネル幅方向に横切るような結晶のドメイン（粒界）が少なくなる。

そのため、本発明の製造方法によれば、チャンネルにおいて、ソース電極とドレイン電極との間で電流を効率よく流すことが可能であり、応答性が高く、移動度の高い有機半導体素子を製造できる。

#### 【0030】

本発明の製造方法において、矢印Wで示すチャンネル幅方向のレーザ光Bの照射位置すなわちチャンネル幅方向における直線状のレーザ光Bの照射長さは、チャンネル形成予定領域20に対応して、チャンネル幅方向の中央においてチャンネル幅の80%以上の長さであればよい。

10

本発明者らの検討によれば、チャンネル幅方向のレーザ光Bの照射長さは、チャンネル形成予定領域20におけるチャンネル幅に対して、1.2倍以上の長さであるのが好ましく、2倍以上の長さであるのがより好ましい。

チャンネル幅方向のレーザ光Bの照射長さを、チャンネル幅に対して1.2倍以上とすることにより、より確実にチャンネル形成予定領域に有機半導体膜を形成できる、より確実にチャンネル幅方向の端部において有機半導体の配向を揃えることができる等の点で好ましい。

#### 【0031】

なお、チャンネル幅方向に直線状のレーザ光Bの照射は、レーザビームによる走査でもよく、あるいは、マスク等を用いてチャンネル幅方向に長尺に成形したレーザ光Bを塗膜24に入射してもよい。

20

レーザビームの走査は、ポリゴンミラーやガルバノメータミラー等の光偏向器を用いた公知の方法で行えばよい。

#### 【0032】

チャンネル長方向のレーザ光Bの照射位置は、チャンネル長方向にチャンネル形成予定領域20の外側で、かつ、チャンネル形成予定領域20の全域を覆って有機半導体の結晶28が成長できる位置であればよい。本発明者らの検討によれば、チャンネル長方向のレーザ光Bの照射位置は、チャンネル形成予定領域のチャンネル長方向の端部から10~200 $\mu\text{m}$ 外側の位置であるのが好ましい。

チャンネル長方向のレーザ光Bの照射位置を、チャンネル形成予定領域20のチャンネル長方向の端部から10 $\mu\text{m}$ 以上外側の位置とすることにより、チャンネル形成予定領域20での結晶核の生成を防止できる、配向の揃った有機半導体の結晶膜を得られる、チャンネル上における有機半導体へのダメージを抑制できる等の点で好ましい。

30

チャンネル長方向のレーザ光Bの照射位置を、チャンネル形成予定領域20のチャンネル長方向の外側に200 $\mu\text{m}$ 以内の位置とすることにより、より確実にチャンネル形成予定領域の全域を覆って有機半導体の結晶28を成長させられる、結晶の成長に必要な時間を短くして生産コストを低減できる等の点で好ましい。

#### 【0033】

レーザ光Bとしては、公知のレーザ光が、各種、利用可能であるが、赤外レーザ（炭酸ガスレーザ（CO<sub>2</sub>レーザ）、半導体レーザ、Nd:YAGレーザ等）を用いるのが好ましい。

40

レーザ光Bとして赤外レーザを用いることにより、有機半導体の分解等を防止できる等の点で好ましい。

#### 【0034】

レーザ光Bの強度は、有機半導体の結晶核を生成できる強度を、溶媒や有機半導体に応じて、適宜、設定すればよい。本発明者らの検討によれば、レーザ光Bの強度は、0.5~50 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ が好ましい。

レーザ光Bの強度を0.5 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上とすることにより、より確実に有機半導体の結晶核を生成できる等の点で好ましい。

レーザ光Bの強度を200 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下とすることにより、レーザ光Bによる有機半導体や有機半導体膜の形成面の損傷を好適に防止できる等の点で好ましい。

50

## 【0035】

レーザー光Bは、連続波（連続光）でもパルス波（パルス波）でもよいが、パルス波であるのが好ましい。レーザー光Bをパルス波とすることにより、レーザーの照射時間を短時間にして、より好適にレーザー光Bによる有機半導体の劣化や分解、ゲート絶縁膜16の損傷を好適に防止できる。

レーザー光Bをパルス波にする場合、パルス幅はレーザー光の強度等に応じて、適宜、設定すればよい。ここで、有機半導体の劣化や分解、ゲート絶縁膜16の損傷防止という点では、パルス幅は、短い方が有利である。本発明者らの検討によれば、レーザー光Bのパルス幅は240 $\mu$ sec以下が好ましく、40 $\mu$ sec以下がより好ましい。

## 【0036】

なお、図1(A)等では、ゲート電極14は1個、すなわち、製造する有機半導体素子は1個しか示していないが、本発明の製造方法は、これに限定されない。

すなわち、本発明の製造方法では、基板12に複数の有機半導体素子を同時に形成してもよい。この場合には、レーザー光Bは、有機半導体素子の形成位置に応じて、パターン化して照射することになる。レーザー光Bのパターン照射は、公知の方法で行えばよい。一例として、レーザー光Bの照射位置に応じた開口を有するマスクを用いる方法や、レーザービームを走査してレーザー光Bを照射する場合には、照射位置に応じてレーザービームを変調する方法等が例示される。

## 【0037】

塗膜24にレーザー光Bを照射したら、その後、塗膜24の温度を上げる、塗膜24に風を当てる等の方法で、溶媒の蒸発を促進するのが好ましい。

塗膜24の温度を上げる等の方法で溶媒の蒸発を促進することにより、レーザー光Bの照射によって生成した結晶核からの有機半導体の結晶28の成長を促進でき、また、より確実にチャンネル形成予定領域を覆って有機半導体の結晶28を成長させられる。

## 【0038】

塗膜24の温度は、結晶28の成長という点では、高温であるほど好ましいが、溶媒の蒸発が早すぎると、結晶核が生成してしまう。また、溶媒の蒸発速度は、加熱温度のみならず、溶媒の蒸気圧と雰囲気（溶媒の分圧）にも影響される。さらに、有機半導体膜を形成するのに必要なチャンネル長方向の結晶の長さは、チャンネル形成予定領域におけるチャンネル長の長さや、レーザー光Bの照射位置にも依存する。

以上の点を考慮すると、加熱温度や加熱開始のタイミング等の加熱条件等、溶媒の蒸発を促進する条件は、塗膜24にレーザー光を照射した後、1分以上、チャンネル形成予定領域20における溶媒が残存するような条件とするのが好ましい。また、例えば、塗膜24にレーザー光Bを照射する際に、溶媒が蒸発しない温度に塗膜24の温度を上げておき、レーザー光Bを照射した後、さらに塗膜24の温度を上げるなど、溶媒が飛ばない限りにおいて、有機半導体の結晶が成長する前後に、加熱を行ってもよい。

本発明において、溶媒が残っている状態とは、好ましくは、過飽和濃度以下の濃度となる溶媒量以上の溶媒が残っている状態を示す。特に、準安定領域濃度を形成するために、有機半導体膜30の膜厚の2倍以上の厚さで溶媒が残存するのが好ましい。

## 【0039】

溶媒の蒸発促進を開始するタイミングは、CCD等の撮像装置によって結晶28の成長を観察して、結晶28が、予め設定した所定位置まで成長した時点で、塗膜24の蒸発促進を開始するようにしてもよい。

また、雰囲気の調節を行う方法等により、溶媒の蒸発速度を調節してもよい。さらに、予め設定した位置まで結晶が成長するまでの時間を調節して、結晶28が予め設定した所定位置まで成長した時点、もしくは、適宜、設定した結晶成長時間が経過した時点で、風を当てる等の方法で、溶媒の蒸発を促進してもよい。

## 【0040】

塗膜24の温度を上げる方法すなわち加熱方法は、温風を用いる方法、ヒータを用いる方法等、公知の方法が、各種、利用可能である。

10

20

30

40

50

また、塗膜 24 の加熱は、塗膜 24 を直接的に加熱してもよく、あるいは、基板 12 を加熱する等によって、間接的に塗膜を加熱してもよい。

【0041】

有機半導体の結晶化が進んで、さらに、塗膜 24 から全ての溶媒が蒸発すると、図 3 (B) に概念的に示すように、有機半導体膜 30 が形成される。

有機半導体膜 30 を形成したら、図 4 に概念的に示すように、チャンネル形成予定領域 20 に応じて、有機半導体膜 30 の上にソース電極 32 およびドレイン電極 34 を形成して、チャンネル 36 を形成し、ボトムゲート - トップコンタクト型の有機半導体素子 40 を作製する。

【0042】

ここで、図 2 (A) ~ 図 3 (A) に示すように、レーザ光 B の照射によって生成される有機半導体の結晶 28 は、塗膜 24 の下方すなわちゲート絶縁膜 16 の上面で成長する。また、有機半導体膜 30 の上方は、溶媒の蒸発によって過飽和となつて結晶が生成した部分も多く、結晶核が生じている部分も有る。すなわち、チャンネル 36 において、結晶核や、電流の流れを阻害するドメイン等の無い、通電性の良好な領域は、有機半導体膜 30 の下面近くである。

また、周知のように、有機半導体素子において、導電チャンネルは有機半導体膜とゲート絶縁膜との界面に形成される。

この点を考慮すると、本発明の製造方法は、伝導チャンネルが有機半導体膜の下方に生成されるボトムゲート型の有機半導体素子の製造には、より好適に利用される。

【0043】

本発明の製造方法においては、図 5 (A) に概念的に示すように、レーザ光 B の入射位置に対応して、基板 12 の上にレーザ光 B を吸収する材料からなるレーザ光吸収部材 46 を設けても良い。あるいは、図 5 (B) に概念的に示すように、レーザ光 B の入射位置に対応して、ゲート絶縁膜 16 の上にレーザ光 B を吸収する材料からなるレーザ光吸収部材 48 を設けても良い。

レーザ光 B の入射位置に対応して、レーザ光吸収部材を設けることにより、レーザ光 B による塗膜 24 すなわち有機半導体を溶解した溶液の刺激を強くして、より好適に有機半導体の結晶核を生成することが可能になる。

【0044】

レーザ光 B を吸収する材料は、レーザ光 B の波長等に応じて、適宜、選択すればよい。例えば、レーザ光 B が赤外レーザである場合には、クロム、チタン、スズ、モリブデン、タングステン、亜鉛等の金属や、これらの金属酸化物等を用いてレーザ光吸収部材を形成すればよい。

【0045】

また、レーザ光 B を基板 12 等に形成された電極に入射することにより、電極をレーザ光吸収部材として作用させてもよい。すなわち、図 2 (B) に示される例においては、ゲート電極 14 にレーザ光 B を入射して、ゲート電極 14 をレーザ光吸収部材として作用させてもよい。

この際において、電極の形成材料によるレーザ光 B の吸収が弱い場合には、電極を積層構造として、下層をレーザ光 B の吸収が大きい材料で形成してもよい。例えば、レーザ光 B が赤外レーザである場合には、密着層として作用するクロム層を形成し、その上に、主に電極として作用する金や銀や銅からなる層を形成した、積層構造の電極とすればよい。

【0046】

本発明の製造方法は、いわゆるロール・トゥ・ロール (以下、R t o R とも言う) にも利用可能である。

周知のように、R t o R とは、長尺な被処理材をロール状に巻回してなるロールから、被処理材を送り出し、被処理材を長手方向に搬送しつつ成膜等の処理を行って、処理済の被処理材を、サイド、ロール状に巻回する製造方法である。R t o R を利用することにより、生産性および生産効率を向上できる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 7 】

図 6 ( A ) および図 6 ( B ) に、本発明の有機半導体素子の製造方法を R t o R に利用した一例を概念的に示す。なお、図 6 ( A ) は断面図で、図 6 ( B ) は上面図である。また、図 1 ( A ) 等と同様、断面図のハッチは省略する。

図 6 ( A ) および図 6 ( B ) に示される例は、図 1 ( A ) ~ 図 4 に示す例と同様に、ゲート電極 1 4 を覆うゲート絶縁膜 1 6 の上に、有機半導体膜を形成するものである。すなわち、長尺な基板 1 2 の上には、長手方向に配列してゲート電極 1 4 が形成されており、ゲート電極 1 4 を覆って、基板 1 2 の全面にゲート絶縁膜 1 6 が形成されている。なお、図示例においては、ゲート電極 1 4 は、幅方向に 3 個が配列されているが、本発明は、これに限定はされない。

10

## 【 0 0 4 8 】

このような基板 1 2 を長手方向 ( 図中右方向 ) に搬送しつつ、まず、塗布装置 5 0 ( 図 6 ( B ) では省略 ) によってゲート絶縁膜 1 6 の上に、有機半導体を溶媒に溶解した溶液を塗布し、塗膜 2 4 を形成する。

次いで、ゲート電極 1 4 が所定の位置まで搬送されたら、塗布装置 5 0 の下流に設けられたレーザ光源 5 2 ( 図 6 ( B ) では省略 ) から、レーザ光 B をチャンネル長方向のチャンネル形成予定領域の外側に設定された所定位置に入射する。図示例においては、ゲート電極 1 4 の下流側端部にレーザ光 B を照射している。従って、レーザ光 B の照射は、基板 1 2 の搬送方向すなわちチャンネル長方向には、断続的になる。

なお、レーザ光 B の照射タイミングの制御は、例えば、ゲート電極の検出、搬送速度とゲート電極の形成間隔を用いた制御等、公知の方法が、各種、利用可能である。

20

## 【 0 0 4 9 】

このレーザ光 B の照射によって、先と同様、レーザ光 B の照射位置で溶液が刺激されて、有機半導体の結晶核が生成して、結晶核から有機半導体の結晶がチャンネル長方向に成長する。

必要な領域に結晶が成長したら、好ましくは、レーザ光源 5 2 の下流に設けられた加熱機構 5 4 によって加熱を行い、塗膜 2 4 の温度を上げて溶媒の蒸発を促進する。

## 【 0 0 5 0 】

図 6 ( A ) および図 6 ( B ) に示す例では、ゲート電極 1 4 が基板 1 2 の幅方向すなわちチャンネル幅方向に 3 個形成されている。すなわち、図 6 ( A ) および図 6 ( B ) に示す例では、基板 1 2 の幅方向に 3 個の有機半導体素子を作製する。しかしながら、本発明は、これに限定はされず、基板 1 2 の幅方向に 1 個の有機半導体素子を形成するものであっても、4 個以上の有機半導体素子を形成するものであってもよい。

30

なお、基板 1 2 の幅方向に複数の有機半導体素子を作製する場合には、チャンネル幅方向に直線状のレーザ光 B の照射は、連続的でも良く、あるいは、有機半導体膜の形成位置に応じてパターン化したものでよい。

また、図 6 ( A ) および図 6 ( B ) に示す例では、チャンネル長方向が基板 1 2 の基板の方向と一致して、搬送方向と直交する方向に直線状にレーザ光を照射しているが、本発明は、これに限定はされない。すなわち、チャンネル幅方向を基板 1 2 の搬送方向と一致して、搬送方向に直線状にレーザ光を照射してもよい。

40

## 【 0 0 5 1 】

以上、本発明の有機半導体素子の製造方法について詳細に説明したが、本発明は、上述の例に限定はされず、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、各種の改良や変更を行ってもよいのは、もちろんである。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 5 2 】

以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明の有機半導体素子の製造方法について、より詳細に説明する。

## 【 0 0 5 3 】

## [ 実施例 1 ]

50

アンチモン (Sb) をドーブした n 型シリコンウエハ (体積抵抗率  $0.1 \cdot \text{cm}$ ) の片面 (鏡面) に、厚さ  $0.3 \mu\text{m}$  の熱酸化膜をゲート絶縁膜として形成した。

また、TIPS ペンタセンをトルエンに溶解して、TIPS ペンタセンの濃度が 2 質量 % の溶液を調製した。

【0054】

ゲート絶縁膜の表面を紫外線およびオゾンで処理した後、ディスペンサロボットを用いて、調製した溶液を塗布して、熱酸化膜の表面に塗膜を形成した。塗膜の厚さは、有機半導体の厚さが  $0.1 \mu\text{m}$  となるようにした。なお、塗膜の厚さは、 $0.2 \mu\text{m}$  以上であった。

【0055】

チャンネル形成予定領域に対応して、チャンネル長方向に対してチャンネル形成予定領域の外側  $20 \mu\text{m}$  の位置に、チャンネル長方向のサイズが幅  $20 \mu\text{m}$ 、チャンネル幅方向のサイズが  $1 \text{mm}$  ( $20 \mu\text{m} \times 1 \text{mm}$ ) のレーザ光を照射した。

レーザ光は、炭酸ガスレーザによる波長  $9.3 \mu\text{m}$  の連続波 (CW) で、エネルギー密度は  $5 \text{J}/\text{cm}^2$  とした。チャンネル形成予定領域は、チャンネル長が  $50 \mu\text{m}$ 、チャンネル幅が  $500 \mu\text{m}$  とした。

【0056】

溶媒の蒸発速度から、溶液の有機半導体濃度が準安定領域になるまでの時間を、予め見積もっておき、その時間が経過した後、レーザ光を照射した。

レーザ光を照射した後、結晶成長時間として、10 分間、放置した。

10 分の結晶成長時間が経過した後、基板を  $70^\circ\text{C}$  に加熱することによって、溶媒を除去して、有機半導体膜を形成した。

有機半導体膜を形成した後、有機半導体膜の上のチャンネル形成予定領域にソース電極およびドレイン電極を形成して、ボトムゲート - トップコンタクト型の有機半導体素子を作製した。

【0057】

[実施例 2 および実施例 3]

レーザ光のチャンネル幅方向のサイズを  $0.6 \text{mm}$  (実施例 2) とした以外、およびレーザ光のチャンネル幅方向のサイズを  $0.4 \text{mm}$  (実施例 3) とした以外は、実施例 1 と同様に有機半導体素子を作製した。

【0058】

[実施例 4 ~ 実施例 7]

チャンネル長方向のレーザ光の照射位置を、チャンネル形成予定領域の  $50 \mu\text{m}$  外側とした以外 (実施例 4)、

チャンネル長方向のレーザ光の照射位置を、チャンネル形成予定領域の  $100 \mu\text{m}$  外側とした以外 (実施例 5)、

チャンネル長方向のレーザ光の照射位置を、チャンネル形成予定領域の  $200 \mu\text{m}$  外側とした以外 (実施例 6)、および、

チャンネル長方向のレーザ光の照射位置を、チャンネル形成予定領域の  $500 \mu\text{m}$  外側とした以外 (実施例 7) は、実施例 1 と同様に有機半導体素子を作製した。

【0059】

[実施例 8 および実施例 9]

レーザ光のエネルギー密度を  $0.5 \text{J}/\text{cm}^2$  とした以外 (実施例 8)、および、レーザ光のエネルギー密度を  $50 \text{J}/\text{cm}^2$  とした以外 (実施例 9) は、実施例 1 と同様に有機半導体素子を作製した。

【0060】

[実施例 10 および実施例 11]

レーザ光を連続波 (CW) ではなく  $240 \mu\text{s}$  のパルス波にした以外 (実施例 10)、および、

レーザ光を連続波 (CW) ではなく  $40 \mu\text{s}$  のパルス波にした以外 (実施例 1

10

20

30

40

50

1) は、実施例 1 と同様に有機半導体素子を作製した。

【 0 0 6 1 】

[ 実施例 1 2 ~ 実施例 1 5 ]

溶液の T I P S ペンタセン濃度を 0 . 0 5 質量%とした以外 ( 実施例 1 2 ) 、  
溶液の T I P S ペンタセン濃度を 1 質量%とした以外 ( 実施例 1 3 ) 、  
溶液の T I P S ペンタセン濃度を 4 質量%とした以外 ( 実施例 1 4 ) 、  
溶液の T I P S ペンタセン濃度を 6 質量%とした以外 ( 実施例 1 5 ) は、実施例 1 と同様に有機半導体素子を作製した。

【 0 0 6 2 】

[ 実施例 1 6 ~ 実施例 1 9 ]

結晶の成長時間を 0 . 5 分とした以外 ( 実施例 1 6 ) 、  
結晶の成長時間を 1 分とした以外 ( 実施例 1 7 ) 、  
結晶の成長時間を 5 分とした以外 ( 実施例 1 8 ) 、  
結晶の成長時間を 2 0 分とした以外 ( 実施例 1 9 ) は、実施例 1 と同様に有機半導体素子を作製した。

10

【 0 0 6 3 】

[ 比較例 1 ]

レーザ光の照射を行わなかった以外は、実施例 1 と同様に有機半導体素子を作製した。

[ 比較例 2 ]

チャンネル長方向に対するレーザ光の照射位置を、チャンネル形成予定領域の内側 2 0  $\mu$  m の位置にした以外は、実施例 1 と同様に有機半導体素子を作製した。

20

[ 比較例 3 ]

レーザ光のチャンネル幅方向のサイズを 0 . 0 2 mm とした以外は、実施例 1 と同様に有機半導体素子を作製した。

【 0 0 6 4 】

[ 移動度の測定 ]

このようにして作製した各有機半導体素子の各電極と、Agilent Technologies社製の 4 1 5 5 C に接続されたマニュアルプローバの各端子とを接続して、電界効果トランジスタ ( F E T ) の評価を行なった。具体的には、ドレイン電流 ゲート電圧 (  $I_d - V_g$  ) 特性を測定することにより電界効果移動度 ( [  $cm^2 / V \cdot sec$  ] ) を算出した。

30

以上の結果を下記の表に示す。

【 0 0 6 5 】

【表 1】

	レーザ光				溶液濃度 [質量%]	成長時間 [分]	移動度 [cm <sup>2</sup> /V·sec]
	照射位置	形状	パルス幅	エネルギー密度			
	[μm]	[μm×mm]	[μ·sec]	[J/cm <sup>2</sup> ]			
実施例1	20	20×1	CW	5	2	10	2×10 <sup>-3</sup>
実施例2	20	20×0.6	CW	5	2	10	2×10 <sup>-3</sup>
実施例3	20	20×0.4	CW	5	2	10	4×10 <sup>-4</sup>
実施例4	50	20×1	CW	5	2	10	2×10 <sup>-3</sup>
実施例5	100	20×1	CW	5	2	10	2×10 <sup>-3</sup>
実施例6	200	20×1	CW	5	2	10	1×10 <sup>-3</sup>
実施例7	500	20×1	CW	5	2	10	6×10 <sup>-4</sup>
実施例8	20	20×1	CW	0.5	2	10	9×10 <sup>-5</sup>
実施例9	20	20×1	CW	50	2	10	7×10 <sup>-4</sup>
実施例10	20	20×1	240	5	2	10	6×10 <sup>-3</sup>
実施例11	20	20×1	40	5	2	10	7×10 <sup>-3</sup>
実施例12	20	20×1	CW	5	0.05	10	9×10 <sup>-5</sup>
実施例13	20	20×1	CW	5	1	10	3×10 <sup>-3</sup>
実施例14	20	20×1	CW	5	4	10	1×10 <sup>-3</sup>
実施例15	20	20×1	CW	5	6	10	1×10 <sup>-4</sup>
実施例16	20	20×1	CW	5	2	0.5	8×10 <sup>-5</sup>
実施例17	20	20×1	CW	5	2	1	8×10 <sup>-4</sup>
実施例18	20	20×1	CW	5	2	5	1×10 <sup>-3</sup>
実施例19	20	20×1	CW	5	2	20	3×10 <sup>-3</sup>
比較例1	—	—	—	—	2	10	<1×10 <sup>-5</sup>
比較例2	-20	20×1	CW	5	2	10	5×10 <sup>-5</sup>
比較例3	20	20×0.02	CW	5	2	10	<1×10 <sup>-5</sup>

照射位置の「—」は、チャネル形成予定領域の内側を意味する

## 【0066】

上記表に示されるように、本発明の製造方法で作製した半導体素子は、レーザ光の照射を行わなかった比較例1、レーザ光をチャネル長方向に対してチャネル形成予定領域の内側に照射した比較例2、および、チャネル幅方向のレーザ光の照射領域が小さすぎる比較例3などの従来の製造方法による有機半導体素子に比して、高い移動度を有している。

また、実施例4～7に示されるように、レーザ光の照射位置をチャネル長方向に対してチャネル形成予定領域の外側200μm以内とすることで、実施例10および実施例11に示されるように、レーザ光をパルス波とすることで、実施例12～15に示されるように、有機半導体を溶解した溶液の濃度を適正に調節することにより、さらに、実施例16～19に示されるように、結晶の成長時間を適正に調節することで、いずれも、有機半導体素子の移動度を高くできる。なお、溶液の有機半導体の濃度については、準安定領域に

以上の結果より、本発明の効果は明らかである。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0067】

TFT等の有機半導体を用いる有機半導体素子の製造に、好適に利用可能である。

## 【符号の説明】

## 【0068】

- 12 基板
- 14 ゲート電極

10

20

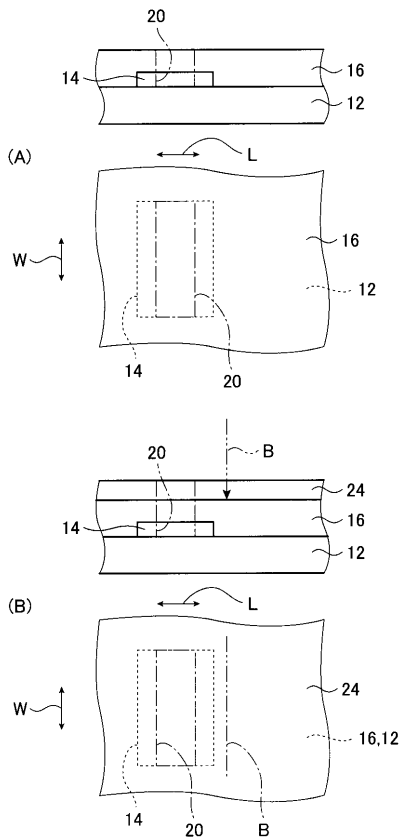
30

40

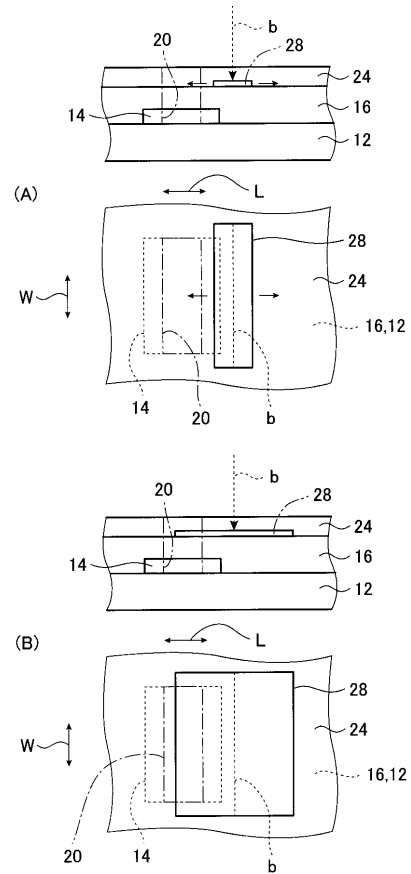
50

- 1 6 ゲート絶縁膜
- 2 0 チャンネル形成予定領域
- 2 4 塗膜
- 2 8 結晶
- 3 0 有機半導体膜
- 3 2 ソース電極
- 3 4 ドレイン電極
- 3 6 チャンネル
- 4 0 有機半導体素子
- 4 6 , 4 8 レーザ光吸収部材
- 5 0 塗布装置
- 5 2 レーザ光源
- 5 4 加熱機構

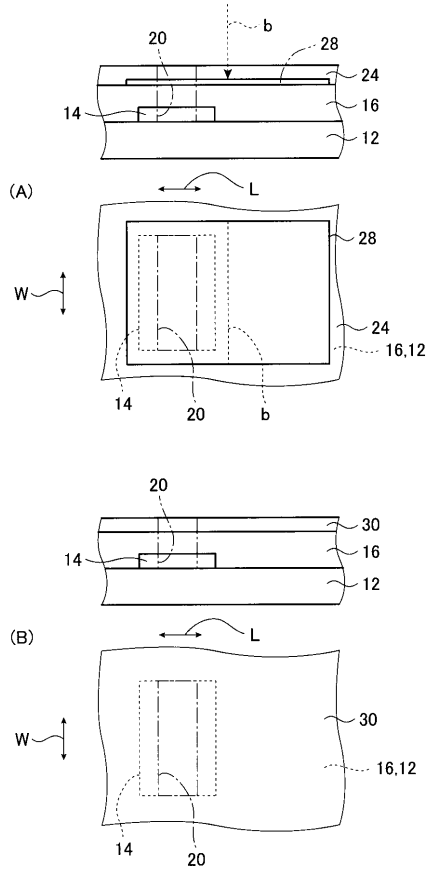
【図 1】



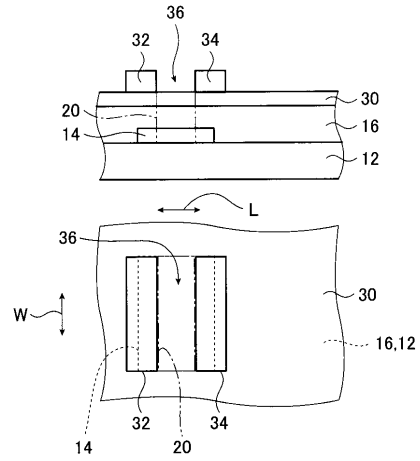
【図 2】



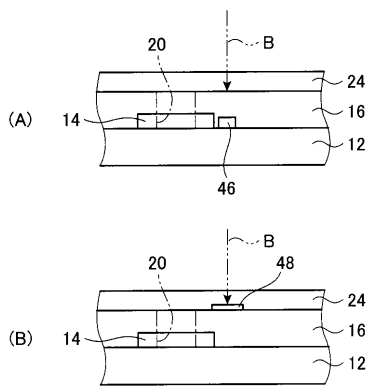
【 図 3 】



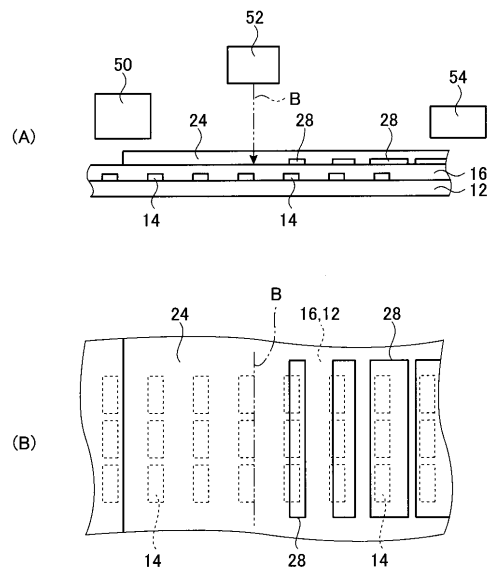
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 L 21/428 (2006.01) H 0 1 L 29/28 3 1 0 L  
H 0 1 L 21/20  
H 0 1 L 21/368 L  
H 0 1 L 21/428

(72)発明者 板井 雄一郎  
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

審査官 棚田 一也

(56)参考文献 特開2003-229548(JP,A)  
特開2014-179371(JP,A)  
特開2005-294530(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H 0 1 L 2 1 / 3 3 6  
H 0 1 L 2 1 / 2 0  
H 0 1 L 2 1 / 4 2 8  
H 0 1 L 2 9 / 7 8 6  
H 0 1 L 5 1 / 0 5  
H 0 1 L 5 1 / 4 0