

(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
2010 年 1 月 28 日(28.01.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/010792 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/288 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
H01L 21/28 (2006.01) H01L 51/40 (2006.01)
H01L 21/336 (2006.01) H05K 3/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/061840
- (22) 国際出願日: 2009 年 6 月 29 日(29.06.2009)
- (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 2008-190798 2008 年 7 月 24 日(24.07.2008) 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): 波木井 健 (HAKII Takeshi) [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).

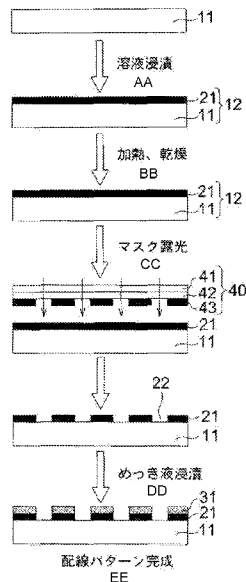
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING CONDUCTIVE PATTERN AND ORGANIC THIN FILM TRANSISTOR

(54) 発明の名称: 導電性パターン形成方法及び有機薄膜トランジスタ

[図1]



AA... IMMERSION IN SOLUTION
BB... HEATING, DRYING
CC... MASK EXPOSURE
DD... IMMERSION IN PLATING LIQUID
EE... COMPLETION OF WIRING PATTERN

(57) Abstract: Disclosed is a method for forming a conductive pattern by a simple process, wherein adhesion between a substrate and a conductive pattern is excellent and thin line reproducibility is high. An organic thin film transistor having good device characteristics is also disclosed. The method for forming a conductive pattern is characterized by comprising a step of processing the substrate surface with a compound represented by general formula (1), a step of decomposing the compound represented by general formula (1) by photocatalytic action, and a plating step. $(R)_n-Si(A)_{3-n}(B)$ (1) (In the formula, R represents an alkyl group having 8 or less carbon atoms; A represents an alkoxy group or a halogen atom; B represents a substituent containing an SH group; and n represents an integer of 0-2.)

(57) 要約: 本発明は、簡便なプロセスで基板と導電性パターンとの密着性に優れ、細線再現性が高い導電性パターン形成方法及び素子特性が良好な有機薄膜トランジスタを提供する。この導電性パターン形成方法は、基板表面を下記一般式(1)で表される化合物で処理する工程と、光触媒作用により前記一般式(1)で表される化合物を分解する工程と、めっき工程を含むことを特徴とする。一般式(1)
 $(R)_n-Si(A)_{3-n}(B)$ (式中、Rは炭素原子数8以下のアルキル基を、Aはアルコキシ基またはハロゲン原子を、BはSH基を含む置換基を表し、nは0~2の整数を表す。)

WO 2010/010792 A1



CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, 添付公開書類:
TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：導電性パターン形成方法及び有機薄膜トランジスタ 技術分野

[0001] 本発明は、新規な導電性パターン形成方法及び有機薄膜トランジスタに関するものである。

背景技術

[0002] 従来、微細な導電性パターンを有する電子回路等を作製するには、導電層が形成された基材にレジスト層を積層し、所望のパターンを有するフォトリソマスクを介して光照射し、次いで現像した後、不要なレジスト層を除去するフォトリソグラフィによる方法が行われていた。しかしながら、このフォトリソグラフィによる方法は、多数の工程が必要であるため煩雑である上にコスト的にも問題があり、さらには、除去したレジスト層の廃棄は環境に負荷を与えるという問題もあった。

[0003] このような問題を解決するために、特許文献１では基材に長鎖アルキル系シランカップリング剤から成る単分子膜を形成した後に、Xeエキシマランプでパターン状に露光し、前記単分子膜の一部を分解し、単分子膜が残っている領域と単分子膜が分解された領域の金属に対する密着性の差を利用することによって、導電性パターンを形成する方法が検討されていた。

[0004] 本発明者は、上記技術を鋭意検討した結果、特許文献１に提案されている方法は、真空プロセスを用いない点ではメリットがあるが、単分子膜の分解に300nm未満の波長を持つランプを用いる必要があるため装置の制約が多く、また材料への悪影響も多く、密着性の低下や望ましくない特性変動が起こるという欠点を有していることが分かった。

[0005] また、特許文献２、３では、二酸化チタンの光触媒作用を利用して有機分子を分解する方法が検討されている。特許文献２、３に記載されている方法は、パターン形成時に余分にシランカップリング剤を分解してしまうため、解像度を上げていくと導電性パターンの密着性が低下するという欠点を有し

ていた。

- [0006] 近年、次世代の高品質・低価格のフラットパネルディスプレイデバイスあるいは電子ペーパーの画素駆動のためのスイッチング素子として、有機薄膜トランジスタ（有機TFT：Organic Thin Film Transistor；OTFT）が注目されている。
- [0007] 本発明の導電性パターン形成方法の応用例との一つとして有機薄膜トランジスタが挙げられる。有機薄膜トランジスタは、シリコン薄膜トランジスタと構造的には、ほぼ同じ形態を有するが、半導体活性層領域に、シリコンの代りに有機物を使用するという相違点がある。有機薄膜トランジスタは、製作工程の面において、真空装置を使用せず、インクジェット法、印刷法等により作製できるため、シリコンTFTに比べて、簡単かつ低コストであり、衝撃により割れず、曲げたり折り畳むことが可能である電子回路基板に適しているという長所がある。特に、広い面積上に素子を製作する必要がある時、低い工程温度を必要とする場合、曲げる製品に対して有効であることから大型ディスプレイ用のマトリクス駆動素子、有機ELや電子ペーパーの駆動素子として期待され、各社で開発が進められている。
- [0008] 有機薄膜トランジスタの動作原理は、電圧で抵抗を制御することであり、ゲート電圧を制御し、絶縁層の作用により、有機半導体と絶縁層の接触表面のキャリアに累積層（accumulation layer）を発生させることで二つのオームコンタクト間の導通電流を制御する。
- [0009] 有機トランジスタのソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、コンタクト電極及び画素電極は、従来、スパッタ法等の真空プロセス形成していたため、プロセスに掛かるコストが高かった。真空プロセスを用いない電極構成方法としては、インクジェット法（特許文献4参照）やスクリーン印刷法（特許文献5参照）が検討されていた。
- [0010] しかしながら、上記特許文献4、5に開示されている技術を詳細に検討した結果、インクと基板の親和性を制御することによりソース電極及びドレイン電極をインクジェット法で形成する特許文献4に記載の方法では、インク

中に含まれる添加剤が電極中に残留するために、トランジスタ性能に望ましくない影響を与えていることが分かった。

- [0011] また、スクリーン印刷法で銀ペーストを用いて、ソース電極及びドレイン電極を形成する特許文献5に記載の方法では、ソース電極及びドレイン電極の解像度を高くすることができず、トランジスタの高速化と消費電力化には適さないことが分かった。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開2005-216907号公報
特許文献2：特開2004-13042号公報
特許文献3：特開2001-11644号公報
特許文献4：特開2003-318190号公報
特許文献5：特開2005-72188号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、簡便なプロセスで基板と導電性パターンとの密着性に優れ、細線再現性が高い導電性パターン形成方法及び素子特性が良好な有機薄膜トランジスタを提供することである。

課題を解決するための手段

- [0014] 本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。
- [0015] 1. 基板表面を下記一般式(1)で表される化合物で処理する工程と、光触媒作用により前記一般式(1)で表される化合物を分解する工程と、めっき工程を含むことを特徴とする導電性パターン形成方法。
- [0016] 一般式(1) $(R)_n-Si(A)_{3-n}-B$
(式中、Rは炭素原子数8以下のアルキル基を、Aはアルコキシ基またはハロゲン原子を、BはSH基を含む置換基を表し、nは0～2の整数を表す。

)

2. 前記一般式(1)で表される化合物が、トリアジン環を有することを特徴とする前記1に記載の導電性パターン形成方法。

[0017] 3. 前記光触媒作用が二酸化チタンの光触媒作用であることを特徴とする前記1または2に記載の導電性パターン形成方法。

[0018] 4. 前記一般式(1)で表される化合物を分解する工程が、二酸化チタン膜を有するフォトリソマスクを用いた露光工程であることを特徴とする前記3に記載の導電性パターン形成方法。

[0019] 5. 前記露光工程の光源の主波長が300nm以上、400nm以下であることを特徴とする前記4に記載の導電性パターン形成方法。

[0020] 6. 前記光源に高圧水銀ランプを用いることを特徴とする前記5に記載の導電性パターン形成方法。

[0021] 7. 前期めっき処理工程が触媒担持工程と無電解めっき処理工程を有することを特徴とする前記1～6のいずれか1項に記載の導電性パターン形成方法。

[0022] 8. 前記1～7のいずれか1項に記載の導電性パターン形成方法を用いて導電性パターンが形成されていることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

[0023] 9. 前記導電性パターンがソース電極またはドレイン電極であることを特徴とする前記8に記載の有機薄膜トランジスタ。

発明の効果

[0024] 本発明により、簡便なプロセスで基板と導電性パターンとの密着性に優れ、細線再現性が高い導電性パターン形成方法及び素子特性が良好な有機薄膜トランジスタを提供することができた。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明の導電性パターン形成方法を示す工程図である。

[図2]本発明の有機薄膜トランジスタの構成の一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0026] 本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、基材表面を前記一般

式（１）で表される化合物で処理する工程と、光触媒作用により前記一般式（１）で表される化合物を分解する工程と、めっき工程を含む導電性パターン形成方法により、簡便なプロセスで基板と導電性パターンとの密着性に優れ、細線再現性が高い導電性パターン形成方法が得られることを見出した。

[0027] また、この導電性パターン形成方法を用いて作製した有機薄膜トランジスタは、素子特性が良好な有機薄膜トランジスタであることが分かった。

[0028] 本発明の導電性パターン形成方法により、基板と導電性パターンとの密着性に優れ、細線再現性が高い理由として、１．光触媒作用を有する化合物を利用することで露光波長の長波長化がなされ、２．隣接するＳＨ基が近傍に存在し、３．単位面積当たりのシランカップリング剤密度が高いことが挙げられる。

[0029] 以下、本発明の詳細について説明する。

[0030] 〔一般式（１）で表される化合物〕

前記一般式（１）において、Ｒは炭素原子数８以下のアルキル基を表し、好ましくは炭素原子数１～４の低級アルキル基である。

[0031] Ａはアルコキシ基またはハロゲン原子を表し、アルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等の低級アルコキシ基（炭素原子数１～４）であり、特に好ましいのはメトキシ、エトキシ基である。アルコキシ基は置換基を有してもよい。ハロゲン原子中、好ましいのは塩素原子である。

[0032] ＢはＳＨ基を含む置換基を表し、メルカプト基をその構造中のいずれかに少なくとも一つ、好ましくは２つ以上含有する、脂肪族あるいは（ヘテロ）芳香族基であればよい。

[0033] n は０～２の整数を表す。

[0034] 一般式（１）で表される化合物がトリアジン環を有すると、隣接するＳＨ基が近傍に存在し、効率的に電子の授受が起こり高感度となり、さらに、単位面積当たりのシランカップリング剤密度が高いことから密着性が向上するので好ましい。

[0035] 一般式（１）で表される化合物例としては、以下のものが挙げられる。

[0036] A-1：トリエトキシシリルプロピルアミノートリアジンージチオール

A-2： γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン

A-3：3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン

A-4：メルカプトプロピルトリエトキシシラン

A-5： γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン

A-6： γ -メルカプトプロピルトリクロルシラン

上記一般式（１）で表される化合物のうち、トリアジン環を有する化合物が特に好ましく、例えば、A-1は、 γ -プロピルトリエトキシシランと対応するメルカプトアミン類、この場合1-アミノ-3, 5-ジメルカプトトリアジン（特開2001-316872号等に記載）を縮合反応させることで容易に得られる。

[0037] 《導電性パターン形成方法》

本発明の導電性パターン形成方法は、前記一般式（１）で表される化合物で処理する工程と、光触媒作用により前記一般式（１）で表される化合物を分解する工程と、めっき工程を含むことを特徴とする。

[0038] 図1は、本発明の導電性パターン形成方法を示す工程図である。

[0039] 基板11にコロナ放電処理を行った後、一般式（１）で表される化合物の溶液に室温で浸漬し、加熱、乾燥して、一般式（１）で表される化合物を含む層21を有する基材12を得る。

[0040] 別途、光触媒作用を有する化合物、例えば二酸化チタンを有する分散物を石英ガラス41面上に塗布し、焼成して二酸化チタン層42を形成し、次に二酸化チタン層42上にスパッタ法でCr層を形成し、フォトリソグラフ法でCr層のみをエッチングしてCr層43からなるパターンを形成し、フォトマスク40を得る。

[0041] 次に、基材12の一般式（１）で表される化合物の水溶液で処理した面とフォトマスク40の二酸化チタン層42の間隔を例えば50nmに設定し、例えば高圧水銀ランプを用いて露光する。この露光で、光が照射された領域

は光触媒作用で発生する活性酸素により、一般式（１）で表される化合物が分解された領域２２と、光が照射されず一般式（１）で表される化合物がそのまま残った領域２１が形成される。

[0042] 最後に、例えばPd触媒溶液に浸漬後、乾燥し、さらに例えば無電解銅メッキ液に浸漬後、乾燥させて、銅３１からなる導電性パターンが形成される。

[0043] 〔一般式（１）で表される化合物で処理する工程〕

本発明の導電性パターンの形成方法は、被形成部材に前記一般式（１）で表される化合物を含有する液を接触させて、一般式（１）で表される化合物をシロキサン結合を介して、前記被形成部材に結合させることを特徴とする。一般式（１）で表される化合物を含有する溶液の溶媒としては、水、水系溶媒、有機溶媒等、一般式（１）で表される化合物が溶解する溶媒であれば、いかなる溶媒種であってもよいが、ハンドリング性、乾燥性からアルコール系溶媒の使用が好ましく、さらに好ましくは、エタノール、イソプロパノールである。

[0044] また、一般式（１）で表される化合物を含有する溶液を接触させる電極の前処理としては、アルコール洗浄、酸またはアルカリ液洗浄、界面活性剤液洗浄、大気圧プラズマ処理、UVオゾン処理等、公知の処理法を用いることができる。これらの内、アルカリ液洗浄後に、UVオゾン処理を行うことが好ましい。

[0045] 〔一般式（１）で表される化合物を分解する工程〕

次に、光触媒作用を有する化合物から成る層を有するフォトリソマスクを介して、主波長が300nm以上、400nm以下である光源で露光することで、光が照射された領域は光触媒作用で発生する活性酸素により、一般式（１）で表される化合物が分解され、光が照射されない領域は一般式（１）で表される化合物がそのまま残る。

[0046] 本発明に係る光触媒作用を有する化合物としては、二酸化チタン、硫化鉛、硫化亜鉛、酸化タングステン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、カドミウムセ

レナイド、チタン酸ストロンチウム等が挙げられる。これらは単体で用いても構わないし、2種以上を組み合わせても構わない。また、上記以外の従来公知の光触媒との併用も可能である。上記の光触媒の中でも、特に高い光触媒機能を有し、化学的に安定であり、安全性が高く、低コストである二酸化チタンが好ましい。

[0047] 二酸化チタンとしてはアモルファスであっても特定の結晶構造を有していてもよく、ルチル型、アナターゼ型、ブルッカイト型等が挙げられるが、特にアナターゼ型が好ましく用いられる。二酸化チタン微粒子は粒径が小さいほど光触媒活性が高いため、ゾルーゲル法により生成した二酸化チタン微粒子を使用するのが好ましい。しかし、二酸化チタンの一次粒子が小さくなるにつれて二次粒子（一次粒子の凝集体）が大きくなる傾向があるので、二酸化チタンゾルを使用してもよい。二酸化チタン微粒子の平均粒径は5～50 nmが好ましい。平均粒径が5 nm未満の粒子は製造が困難であり、また50 nmを超えると光触媒活性が劣る。より好ましい平均粒径は5～20 nmである。

[0048] 本発明に係わるフォトマスクは、光触媒作用を有する化合物から成る層を有することを特徴とし、例えば、石英ガラス上に一次粒径が5～20 nmの範囲にある二酸化チタン分散物をスピコート法によって塗布、乾燥することで、光触媒作用を有する二酸化チタン層を形成し、さらにスパッタ法とフォトリソグラフ法で二酸化チタン層上に所望のパターンを有するCr層を形成して、フォトマスクを得ることができる。本発明に係わるフォトマスクは、露光時に一般式（1）で表される化合物で処理された面と二酸化チタン層との間に石英ガラスがない状態であれば、石英ガラスと二酸化チタン層とCr層の順番に特に規定はない。

[0049] 二酸化チタン層の厚さは光触媒作用の効果の観点から、10～1000 nmの範囲にあることが好ましい。

[0050] フォトマスクと、基板表面が一般式（1）で表される化合物で処理された基材との間隔は、光触媒作用により効果的に活性酸素を生成させる観点と配

線パターンの形成精度の観点から、50～1000nmの範囲にあることが好ましい。本発明の露光工程でパターン状の光を照射することによって、光照射された領域の一般式（１）で表される化合物のみが選択的に分解され、露光領域と非露光領域とで金属化合物との結合力の差ができることで、金属配線パターンが形成されるため、高精細かつ高密着性の導電性パターンを作製することができる。本発明の露光工程は、照射光の主波長が300nm未満である光源を用いると基板の劣化による導電性パターンの低下や他の機能性材料の望ましくない特性変動が起こるため、主波長が300nm以上、600nm以下である光源で露光することが好ましい。主波長が300nm以上、600nm以下である光源としては、高圧水銀ランプが挙げられる。

[0051] 〔めっき工程〕

一般式（１）で表される化合物は、金属との密着性が高いため、前記露光工程によって、金属が密着し易い領域と金属が密着し難い領域を作り出すことができる。前記露光工程の後にめっき処理を施して、光非照射領域に選択的にめっき膜を形成させることができる。導電性パターン形成に必要なフォトリソグラフ等の煩雑な処理を省略し、簡便かつ短時間で、導電性パターンを得ることができる。また、アンカー部は－O－Si基で結合されているので、良好な膜付き強度を有するめっき膜を得ることができる。

[0052] 本発明においては、従来公知のメッキ法を適用できるが、その中でも、低抵抗の導電性パターンを、煩雑な工程なしに簡便、低コストでメッキ処理することができる観点から、無電解メッキ法を適用することが好ましい。

[0053] 無電解メッキ法によるメッキ処理は、メッキ触媒として作用する金属微粒子を含有する導電性パターンに、メッキ剤を接触させる方法である。メッキ触媒である金属微粒子とメッキ剤とが接触し、導電性パターン部に無電解メッキが施されて、より優れた導電性を得ることができる。

[0054] 本発明に係るメッキ処理で使用するメッキ剤としては、例えば、メッキ材料として析出させる金属イオンが均一溶解された溶液が用いられ、金属塩とともに還元剤が含有される。ここで、通常は溶液が用いられるが、無電解

メッキを生じさせるものであればこれに限らず、ガス状や粉体のメッキ剤を適用することも可能である。

[0055] 具体的に、この金属塩としては、A u、A g、C u、N i、C o、F eから選択される少なくとも1種の金属のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、燐酸塩、ホウ酸塩、酢酸塩、酒石酸塩、クエン酸塩等が適用可能である。還元剤としては、ヒドラジン、ヒドラジン塩、ボロハライド塩、次亜燐酸塩、次亜硫酸塩、アルコール、アルデヒド、カルボン酸、カルボン酸塩等が適用可能である。これらの還元剤に含有されるボロン、燐、窒素等の元素が、析出する電極に含有されていてもよい。あるいはこれらの金属塩の混合物を用いて合金が形成されていてもよい。

[0056] メッキ剤は、上記金属塩と還元剤とが混合されたものを適用するようにしてもよいし、あるいは金属塩と還元剤とを別個に適用するようにしてもよい。ここで、導電性パターンをより鮮明に形成するためには、金属塩と還元剤とが混合されたものを適用することが好ましい。また、金属塩と還元剤とを別個に適用する場合には、導電性パターン部にまず金属塩を配した後、還元剤を配することで、より安定した電極パターンを形成することができる。

[0057] メッキ剤には、必要があれば、pH調整のための緩衝剤、界面活性剤等の添加物を含有させることができる。また、溶液に用いる溶媒としては、水以外にアルコール、ケトン、エステル等の有機溶剤を添加するようにしてもよい。

[0058] メッキ剤の組成は、析出させる金属の金属塩、還元剤、及び必要に応じて添加物、有機溶媒を添加した組成で構成されるが、析出速度に応じて濃度や組成を調整することができる。また、メッキ剤の温度を調節して析出速度を調整することもできる。この温度調整の方法としては、メッキ剤の温度を調整する方法、また例えばメッキ剤中に浸漬する場合、浸漬前に基板を加熱、冷却して温度調節する方法等が挙げられる。さらに、メッキ剤に浸漬する時間で析出する金属薄膜の膜厚を調整することもできる。

[0059] 〔基板〕

本発明で用いることのできる基板としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン類、ポリカーボネート類、セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンジナフタレンジカルボキシラート、ポリエチレンナフタレート類、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリビニルアセタール類、ポリスチレン等の合成プラスチックフィルムも好ましく使用できる。また、シンジオタクチック構造ポリスチレン類も好ましい。これらは、例えば、特開昭62-117708号、特開平1-46912号、同1-178505号の各公報に記載されている方法により得ることができる。さらに、ステンレス等の金属製基盤や、バライタ紙、及びレジコート紙等の紙支持体ならびに上記プラスチックフィルムに反射層を設けた支持体、特開昭62-253195号（29～31頁）に支持体として記載されたものが挙げられる。RDN o. 17643の28頁、同N o. 18716の647頁右欄から648頁左欄及び同N o. 307105の879頁に記載されたものも好ましく使用できる。これらの支持体には、米国特許第4, 141, 735号のようにT_g以下の熱処理を施すことで、巻き癖をつにくくしたものをを用いることができる。また、これらの支持体表面を支持体と他の構成層との接着の向上を目的に表面処理を行ってもよい。本発明では、グロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理を表面処理として用いることができる。さらに公知技術第5号（1991年3月22日アズテック有限会社発行）の44～149頁に記載の支持体を用いることもできる。さらにRDN o. 308119の1009頁やプロダクト・ライセンシング・インデックス、第92巻P108の「Supports」の項に記載されているものが挙げられる。その他に、ガラス基板や、ガラスを練りこんだエポキシ樹脂を用いることができる。

[0060] [有機薄膜トランジスタ]

本発明の導電性パターン形成方法は、有機薄膜トランジスタの作製に応用することができる。有機薄膜トランジスタの導電性パターンの例としては、画素電極、ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、コンタクト電極が挙げ

られる。本発明の導電性パターンの形成方法で形成される電極として好ましいのはソース電極、ドレイン電極である。

[0061] (有機薄膜トランジスタの構成)

以下、本発明の有機薄膜トランジスタの各構成要素について、詳細な説明をする。

[0062] 図2は、本発明の有機薄膜トランジスタの構成の一例を示す概略断面図である。

[0063] 図2において、有機薄膜トランジスタTFTは、基板51、ゲート電極52、コンタクト電極53、ソース電極55、ドレイン電極56、有機半導体層57から構成されている。基板51上にはゲート電極52が設けられ、ゲート電極52を覆うようにゲート絶縁膜を含む絶縁膜54が設けられている。絶縁膜54の上に、有機半導体層57によるチャネル形成部となる空間を設けてソース電極55及びドレイン電極56を設けてある。このソース電極55とドレイン電極56との間の空間に有機半導体層57を設けることで、これらを連結している。58、59はパッシベーション層、60は感光性絶縁膜、61は画素電極である。

[0064] 次いで、有機薄膜トランジスタの各部材の構成、材質、プロセスについて説明する。

[0065] 基板は、特に限定されることはなく、例えば、ガラスやフレキシブルなプラスチックフィルム等の樹脂製シートを用いることができる。プラスチックフィルムとしては、具体的には、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）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）等からなるフィルム等が挙げられる。このようなプラスチックフィルムを用いることで、ガラス基板に用いる場合に比べて軽量化を図ることができ、可搬性を高めるとともに、衝撃に対する耐性を向上させることが

できる。

[0066] 次に、ゲート電極及びコンタクト電極は、導電性材料であれば特に限定されず、導電性が十分確保できる金属材料が好ましい。例えば、Al、Cr、Ag、Moやこれらにドーピングを加えた材料等を挙げることができる。

[0067] ゲート電極及びコンタクト電極を形成するためには、まず基板の上に導電性薄膜を設ける必要がある。この導電性薄膜の形成方法としては、本発明の導電性パターン形成方法が好ましく用いられる。

[0068] また、上述の材料を原料として公知の蒸着やスパッタリング等の方法を用いることもでき、この後、公知のフォトグラフ処理（レジストの塗布、露光、現像）及びエッチング処理を用いてゲート電極を形成することができる。

[0069] また、ゲート電極及びコンタクト電極の形成方法として、流動性電極材料を用い、凸版、凹版、平板、スクリーン印刷等の印刷法、インクジェット法等によって形成することもできる。

[0070] 導電性微粒子の分散液としては、例えば、金属等からなる導電性微粒子を、好ましくは有機材料からなる分散安定剤を用いて、水や有機溶媒またはその混合物である分散媒中に分散させたペーストあるいはインク等の導電性微粒子分散液が挙げられる。導電性薄膜は、有機半導体上に形成させることから、特に、水を主体とする分散媒として用いた上述の分散液とするのが好ましい。

[0071] 導電性微粒子の金属材料（金属微粒子）としては、白金、金、銀、コバルト、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン、鉛、タンタル、インジウム、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、亜鉛等を用いることができるが、特に、仕事関数が4.5 eV以上の白金、金、銀、銅、コバルト、クロム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、モリブデン、タングステンが好ましい。

[0072] また、導電性ポリマーとしては、ドーピング等で導電率を向上させた公知の導電性ポリマー、例えば、導電性ポリアニリン、導電性ピロール、導電性

ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の錯体（PEDOT/PSS）等が好適に用いられる。中でも半導体層との接触面において電気抵抗の少ないものが好ましい。

[0073] ソース電極、ドレイン電極及び画素電極は、上記で説明したゲート電極と同じとして設けることができる。

[0074] 有機半導体層を構成する材料としては、特に限定されることはなく、種々の縮合多環芳香族化合物や共役系化合物が適用できる。

[0075] 縮合多環芳香族化合物としては、例えば、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、フタロシアニン、ポルフィリン等の化合物及びこれらの誘導体が挙げられる。

[0076] 共役化合物としては、例えば、ポリチオフェン及びそのオリゴマー、ポリピロール及びそのオリゴマー、ポリアニリン、ポリフェニレン及びそのオリゴマー、ポリフェニレンビニレン（PPV）及びそのオリゴマー、ポリエチレンビニレン及びそのオリゴマー、ポリアセチレン、ポリジアセチレン、テトラチアフルバレン化合物、キノン化合物、テトラシアノキノジメタン等のシアノ化合物、フラーレン及びこれらの誘導体あるいは混合物を挙げることができる。

[0077] 本発明の有機薄層トランジスタにおいては、特に、有機半導体層を構成する有機半導体材料として、平均分子量5000以下の分子量を有するオリゴマーが好ましい化合物であり、本発明において好ましく用いることのできるオリゴマーとしてはチオフェンオリゴマーが挙げられる。

[0078] 本発明において好ましく用いられるチオフェンオリゴマーとしては、置換基を有するチオフェン環繰り返し単位と、無置換のチオフェン環繰り返し単位が、各々少なくとも2つ以上連続している部分構造を有するチオフェンオリゴマーを含み、かつ該チオフェンオリゴマーに含まれるチオフェン環の環数が8～40であるものである。前記チオフェン環の環数としては、8～20の範囲が好ましい。

[0079] また、有機半導体層には、例えば、アクリル酸、アセトアミド、ジメチル

アミノ基、シアノ基、カルボキシル基、ニトロ基等の官能基を有する材料や、ベンゾキノン誘導体、テトラシアノエチレン及びテトラシアノキノジメタンやそれらの誘導体等のように電子を受容するアクセプターとなる材料や、例えばアミノ基、トリフェニル基、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、フェニル基等の官能基を有する材料、フェニレンジアミン等の置換アミン類、アントラセン、ベンゾアントラセン、置換ベンゾアントラセン類、ピレン、置換ピレン、カルバゾール及びその誘導体、テトラチアフルバレンとその誘導体等のように電子の供与体であるドナーとなるような材料を含有させ、いわゆるドーピング処理をしてもよい。

[0080] ドーピングとは、電子授与性分子（アクセプター）または電子供与性分子（ドナー）をドーパントとして上述の有機半導体の薄膜に導入することを意味する。従って、ドーピングされた薄膜は、上述の縮合多環芳香族化合物とドーパントを含有する薄膜である。ここで用いられるドーパントとしては公知のものを採用することができる。

[0081] 有機半導体を形成する方法は、公知の方法で形成することができ、例えば、真空蒸着、CVD（Chemical Vapor Deposition）、レーザー蒸着、電子ビーム蒸着、スピコート、ディップコート、バーコート法、ダイコート法、及びスプレーコート法等、またスクリーン印刷、インクジェット印刷、ブレード塗布等の方法を挙げることができる。

[0082] また、有機半導体のパターニングは、蒸着の場合はマスク蒸着、全面成膜後のフォトリソグラフィ法によるパターニング、インクジェット印刷等のダイレクトパターニングを挙げることができる。

[0083] 有機半導体の膜厚としては、特に制限はないが、得られたトランジスタの特性は、有機半導体膜の膜厚に大きく左右される場合が多く、その膜厚は、用いる有機半導体材料により異なるが、一般に1 μ m以下、特に10～300 nmが好ましい。

[0084] パッシベーション層58、59は有機層のみから構成されていても、無機層のみから構成されていてもよいが、好ましい構成は有機層と無機層の積層

構成である。有機層は、有機半導体7に悪影響を与えない材料を用いることが好ましい。好ましい材料としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、HEMA、アクリル酸、アクリルアミド等の成分からなるホモポリマー、コポリマーが挙げられる。上述の材料を含んだ水溶液をスプレーコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法等の塗布による方法、印刷やインクジェット等のパターニングによる方法で形成することができる。

[0085] 無機層は、二酸化珪素、窒化珪素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、二酸化チタン等の無機酸化物や無機窒化物等を大気圧プラズマ法、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法、スパッタリング法、スプレーコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法等の塗布による方法、印刷やインクジェット等のパターニングによる方法で形成することができる。

実施例

[0086] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

[0087] 実施例 1

〔基材の作製〕

（基材 1-1 の作製）

PET 基板にコロナ放電処理を行った後、2 質量%の ODS（オクタデシルトリエトキシシラン）水溶液に室温で 10 分間浸漬し、120℃で 30 分間乾燥させて基材 1-1 を得た。

[0088] （基材 1-2 の作製）

PET 基板にコロナ放電処理を行った後、2 質量%の化合物 A-1 水溶液に室温で 10 分間浸漬し、120℃で 30 分間乾燥させて基材 1-2 を得た。

。

[0089] (基材 1-3 の作製)

PET 基板にコロナ放電処理を行った後、2 質量%の化合物 A-2 水溶液に室温で 10 分間浸漬し、120℃で 30 分間乾燥させて基材 1-3 を得た。

[0090] (基材 1-4 の作製)

PET 基板にコロナ放電処理を行った後、2 質量%の化合物 A-3 水溶液に室温で 10 分間浸漬し、120℃で 30 分間乾燥させて基材 1-4 を得た。

[0091] [フォトマスクの作製]

(フォトマスク 1-1 の作製)

石英ガラスにスパッタ法で 50 nm の Cr 層を形成し、フォトリソグラフィで $L/S = 10 \mu m / 10 \mu m$ のパターンを形成して、フォトマスク 1-1 を得た。

[0092] (フォトマスク 1-2 の作製)

石英ガラスにスパッタ法で 50 nm の Cr 層を形成し、フォトリソグラフィで $L/S = 10 \mu m / 10 \mu m$ のパターンを形成し、次に一次粒径 10 nm の二酸化チタンを有する分散物を Cr 上に乾燥膜厚が 50 nm になるようにスピコート法で塗布し、450℃で焼成して、二酸化チタン層を有するフォトマスク 1-2 を得た。

[0093] (フォトマスク 1-3 の作製)

石英ガラスにスパッタ法で 50 nm の Cr 層を形成し、フォトリソグラフィで $L/S = 10 \mu m / 10 \mu m$ のパターンを形成し、次に一次粒径 10 nm の二酸化チタンを有する分散物を石英ガラス面上に乾燥膜厚が 50 nm になるようにスピコート法で塗布し、450℃で焼成して、二酸化チタン層を有するフォトマスク 1-3 を得た。

[0094] (フォトマスク 1-4 の作製)

石英ガラスに一次粒径 10 nm の二酸化チタンを有する分散物を石英ガラス面上に乾燥膜厚が 50 nm になるようにスピコート法で塗布し、450

℃で焼成して二酸化チタン層を形成し、次に二酸化チタン層上にスパッタ法で50nmのCr層を形成し、フォトリソグラフ法でCr層のみをエッチングして、 $L/S = 10\mu m / 10\mu m$ のパターンを形成し、二酸化チタン層を有するフォトマスク1-4を得た。

[0095] 《試料の作製》

〔試料1-1の作製〕

(導電性パターンの形成)

基材1-1のODSで処理した面とフォトマスク1-1のCr層を密着させ、主波長が365nmである高圧水銀ランプを用いて10分間露光した。得られた基材をPd触媒溶液に浸漬後、乾燥し、さらに無電解銅メッキ液に浸漬後、乾燥させて、試料1-1を得た。

[0096] 〔試料1-2の作製〕

(導電性パターンの形成)

基材1-1のODSで処理した面とフォトマスク1-1のCr層を密着させ、主波長が254nmである低圧水銀ランプを用いて10分間露光した。得られた基材をPd触媒溶液に浸漬後、乾燥し、さらに無電解銅メッキ液に浸漬後、乾燥させて、試料1-2を得た。

[0097] 〔試料1-3の作製〕

(導電性パターンの形成)

基材1-1のオクタデシルトリエトキシシランで処理した面とフォトマスク1-2の二酸化チタン層の間隔を50nmに設定し、主波長が365nmである高圧水銀ランプを用いて10分間露光した。得られた基材をPd触媒溶液に浸漬後、乾燥し、さらに無電解銅メッキ液に浸漬後、乾燥させて、試料1-3を得た。

[0098] 〔試料1-4の作製〕

(導電性パターンの形成)

基材1-2の化合物A-1で処理した面とフォトマスク1-1のCr層を密着させ、主波長が365nmである高圧水銀ランプを用いて10分間露光

した。得られた基材をPd触媒溶液に浸漬後、乾燥し、さらに無電解銅メッキ液に浸漬後、乾燥させて、試料1-4を得た。

[0099] 〔試料1-5の作製〕

（導電性パターンの形成）

基材1-2の化合物A-1で処理した面とフォトリソマスク1-2の二酸化チタン層の間隔を50nmに設定し、主波長が365nmである高圧水銀ランプを用いて10分間露光した。得られた基材をPd触媒溶液に浸漬後、乾燥し、さらに無電解銅メッキ液に浸漬後、乾燥させて、試料1-5を得た。

[0100] 〔試料1-6の作製〕

（導電性パターンの形成）

基材1-3の化合物A-2で処理した面とフォトリソマスク1-2の二酸化チタン層の間隔を50nmに設定し、主波長が365nmである高圧水銀ランプを用いて10分間露光した。得られた基材をPd触媒溶液に浸漬後、乾燥し、さらに無電解銅メッキ液に浸漬後、乾燥させて、試料1-6を得た。

[0101] 〔試料1-7の作製〕

（導電性パターンの形成）

基材1-4の化合物A-3で処理した面とフォトリソマスク1-2の二酸化チタン層の間隔を50nmに設定し、主波長が365nmである高圧水銀ランプを用いて10分間露光した。得られた基材をPd触媒溶液に浸漬後、乾燥し、さらに無電解銅メッキ液に浸漬後、乾燥させて、試料1-7を得た。

[0102] 〔試料1-8の作製〕

（導電性パターンの形成）

基材1-2の化合物A-1で処理した面とフォトリソマスク1-3の二酸化チタン層の間隔を50nmに設定し、主波長が365nmである高圧水銀ランプを用いて10分間露光した。得られた基材をPd触媒溶液に浸漬後、乾燥し、さらに無電解銅メッキ液に浸漬後、乾燥させて、試料1-8を得た。

[0103] 〔試料1-9の作製〕

（導電性パターンの形成）

基材 1-2 の化合物 A-1 で処理した面とフォトリソマスク 1-4 の Cr 層の間隔を 50 nm に設定し、主波長が 365 nm である高圧水銀ランプを用いて 10 分間露光した。得られた基材を Pd 触媒溶液に浸漬後、乾燥し、さらに無電解銅メッキ液に浸漬後、乾燥させて、試料 1-9 を得た。

[0104] 以上により得られた各試料の構成を表 1 に示す。

[0105] 《試料の評価》

(密着性の評価)

指の腹で試料表面にセロハンテープ（「CT24」ニチバン（株）製）を密着させた後にセロハンテープを一気に剥離して、剥離された導電性のパターンの面積比率を求め、下記の基準に従って、密着性を評価した。

[0106] ◎：導電性パターンの剥離が全くない（試験結果分類 0 相当）

○：導電性パターンの剥離面積が 0% より大きく、1.0% 以下

△：導電性パターンの剥離面積が 1.0% より大きく、5.0% 以下

×：導電性パターンの剥離面積が 5.0% より大きい

(細線再現性の評価)

キーエンス社製マイクロスコープ VHX-600 で試料表面を観察して、下記の基準に従って、細線再現性を評価した

◎：線幅及び線の間隔が ±10% 以内の精度で再現されている

○：線幅及び線の間隔が ±20% 以内の精度で再現されている

△：線幅及び線の間隔が ±50% 以内の精度で再現されている

×：線幅及び線の間隔の再現精度が ±50% を超える

評価の結果を表 1 に示す。

[0107]

[表1]

試料 No.	基材		導電性パターン形成方法					評価結果		備考
	No.	シラン カップリング剤	フォトマスク		露光		めっき処理	細線 再現性	密着性	
			No.	光触媒 有無	光源	主波長				
1-1	1-1	ODS	1-1	なし	高圧水銀ランプ	365nm	無電解銅めっき	×	△	比較例
1-2	1-1	ODS	1-1	なし	低圧水銀ランプ	254nm	無電解銅めっき	○	×	比較例
1-3	1-1	ODS	1-2	あり	高圧水銀ランプ	365nm	無電解銅めっき	△	△	比較例
1-4	1-2	A-1	1-1	なし	高圧水銀ランプ	365nm	無電解銅めっき	×	○	比較例
1-5	1-2	A-1	1-2	あり	高圧水銀ランプ	365nm	無電解銅めっき	◎	◎	本発明
1-6	1-3	A-2	1-2	あり	高圧水銀ランプ	365nm	無電解銅めっき	○	◎	本発明
1-7	1-4	A-3	1-2	あり	高圧水銀ランプ	365nm	無電解銅めっき	○	◎	本発明
1-8	1-2	A-1	1-3	あり	高圧水銀ランプ	365nm	無電解銅めっき	◎	◎	本発明
1-9	1-2	A-1	1-4	あり	高圧水銀ランプ	365nm	無電解銅めっき	◎	◎	本発明

ODS：オクタデシルトリエトキシシラン

A-1：トリエトキシシリルプロピルアミノトリアジニョール

A-2：γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン

A-3：3-メルカプトプロピルメチルメトキシシラン

[0108] 表1より、基板表面を本発明に係る一般式(1)で表される化合物で処理した基材に、光触媒作用を有する二酸化チタン層を有するフォトマスクを用いて露光し、めっき処理して作製した本発明の試料は、比較試料に比べ、基板と導電性パターンとの密着性に優れ、細線再現性が高ことが分かった。

[0109] 実施例 2

〔フォトマスクの作製〕

（フォトマスク 1-1 の作製）

（フォトマスク 2-1 の作製）

パターン形状がソース電極とドレイン電極の形状である以外は、実施例 1 のフォトマスク 1-1 と同様にしてフォトマスク 2-1 を得た。

[0110] （フォトマスク 2-2 の作製）

パターン形状がソース電極とドレイン電極の形状である以外は、実施例 1 のフォトマスク 1-2 と同様にしてフォトマスク 2-2 を得た。

[0111] （フォトマスク 2-3 の作製）

パターン形状がソース電極とドレイン電極の形状である以外は、実施例 1 のフォトマスク 1-3 と同様にして、フォトマスク 2-3 を得た。

[0112] （フォトマスク 2-4 の作製）

パターン形状がソース電極とドレイン電極の形状である以外は、実施例 1 のフォトマスク 1-4 と同様にしてフォトマスク 2-4 を得た。

[0113] 《試料の作製》

〔試料 2-1 の作製〕

ガラス基板に、アルミニウム系合金であるアルミニウム-ネオジム（AlNd）膜を厚み 150 nm としてスパッタ法を用いて成膜した。この AlNd 膜に対し、フォトリソグラフィ処理及びエッチング処理を行い、ゲート電極とコンタクト電極を形成した。次に、SiO₂ 膜を厚み 300 nm としてプラズマ CVD 法を用いて成膜して、ゲート絶縁膜を得た。

[0114] 次に、ゲート絶縁膜の表面を UV オゾン処理した後に、基板全体を 2 質量 % の ODS 水溶液に室温で 10 分間浸漬し、120℃で 30 分間乾燥させた。

[0115] 次に、ODS で処理した面とフォトマスク 2-1 の Cr 層を密着させ、主波長が 365 nm である高圧水銀ランプを用いて 10 分間露光した。得られた基材を Pd 触媒溶液に浸漬後、乾燥し、さらに無電解銅メッキ液に浸漬後

、乾燥させて、ソース電極とドレイン電極が形成された試料 2-1 を得た。

[0116] 〔試料 2-2 の作製〕

ガラス基板に、アルミニウム系合金であるアルミニウム-ネオジム (AlNd) 膜を厚み 150 nm としてスパッタ法を用いて成膜した。この AlNd 膜に対し、フォトリソグラフィ処理及びエッチング処理を行い、ゲート電極とコンタクト電極を形成した。次に、SiO₂ 膜を厚み 300 nm としてプラズマ CVD 法を用いて成膜して、ゲート絶縁膜を得た。

[0117] 次に、ゲート絶縁膜の表面を UV オゾン処理した後に、基板全体を 2 質量 % の ODS 水溶液に室温で 10 分間浸漬し、120 °C で 30 分間乾燥させた。

[0118] 次に、ODS で処理した面とフォトマスク 2-1 の Cr 層を密着させ、主波長が 254 nm である低圧水銀ランプを用いて 10 分間露光した。得られた基材を Pd 触媒溶液に浸漬後、乾燥し、さらに無電解銅メッキ液に浸漬後、乾燥させて、ソース電極とドレイン電極が形成された試料 2-2 を得た。

[0119] 〔試料 2-3 の作製〕

ガラス基板にアルミニウム系合金であるアルミニウム-ネオジム (AlNd) 膜を厚み 150 nm としてスパッタ法を用いて成膜した。この AlNd 膜に対し、フォトリソグラフィ処理及びエッチング処理を行い、ゲート電極とコンタクト電極を形成した。次に、SiO₂ 膜を厚み 300 nm としてプラズマ CVD 法を用いて成膜して、ゲート絶縁膜を得た。

[0120] 次に、ゲート絶縁膜 4 の表面を UV オゾン処理した後に、基板全体を 2 質量 % の ODS 水溶液に室温で 10 分間浸漬し、120 °C で 30 分間乾燥させた。

[0121] 次に、ODS で処理した面とフォトマスク 2-2 の二酸化チタン層の間隔を 50 nm に設定し、主波長が 365 nm である高圧水銀ランプを用いて 10 分間露光した。得られた基材を Pd 触媒溶液に浸漬後、乾燥し、さらに無電解銅メッキ液に浸漬後、乾燥させて、ソース電極とドレイン電極が形成された試料 2-3 を得た。

[0122] 〔試料 2－4 の作製〕

ガラス基板にアルミニウム系合金であるアルミニウム－ネオジム（A l N d）膜を厚み 1 5 0 n m としてスパッタ法を用いて成膜した。この A l N d 膜に対し、フォトリソグラフィ処理及びエッチング処理を行い、ゲート電極とコンタクト電極を形成した。次に、S i O₂膜を厚み 3 0 0 n m としてプラズマ C V D 法を用いて成膜して、ゲート絶縁膜を得た。

[0123] 次に、ゲート絶縁膜の表面を UV オゾン処理した後に、基板全体を 2 質量 % の化合物 A－1 水溶液に室温で 1 0 分間浸漬し、1 2 0 °C で 3 0 分間乾燥させた。

[0124] 次に、化合物 A－1 で処理した面とフォトマスク 2－1 の C r 層を密着させ、主波長が 3 6 5 n m である高圧水銀ランプを用いて 1 0 分間露光した。得られた基材を P d 触媒溶液に浸漬後、乾燥し、さらに無電解銅メッキ液に浸漬後、乾燥させて、ソース電極とドレイン電極が形成された試料 2－4 を得た。

[0125] 〔試料 2－5 の作製〕

ガラス基板 1 にアルミニウム系合金であるアルミニウム－ネオジム（A l N d）膜を厚み 1 5 0 n m としてスパッタ法を用いて成膜した。この A l N d 膜に対し、フォトリソグラフィ処理及びエッチング処理を行い、ゲート電極とコンタクト電極を形成した。次に、S i O₂膜を厚み 3 0 0 n m としてプラズマ C V D 法を用いて成膜して、ゲート絶縁膜 4 を得た。

[0126] 次に、ゲート絶縁膜の表面を UV オゾン処理した後に、基板全体を 2 質量 % の化合物 A－1 水溶液に室温で 1 0 分間浸漬し、1 2 0 °C で 3 0 分間乾燥させた。

[0127] 次に、化合物 A－1 で処理した面とフォトマスク 2－2 の二酸化チタン層の間隔を 5 0 n m に設定し、主波長が 3 6 5 n m である高圧水銀ランプを用いて 1 0 分間露光した。得られた基材を P d 触媒溶液に浸漬後、乾燥し、さらに無電解銅メッキ液に浸漬後、乾燥させて、ソース電極とドレイン電極が形成された試料 2－5 を得た。

[0128] 〔試料 2－6 の作製〕

ガラス基板にアルミニウム系合金であるアルミニウム－ネオジム（A l N d）膜を厚み 1 5 0 n m としてスパッタ法を用いて成膜した。この A l N d 膜に対し、フォトリソグラフィ処理及びエッチング処理を行い、ゲート電極とコンタクト電極を形成した。次に、S i O₂膜を厚み 3 0 0 n m としてプラズマ C V D 法を用いて成膜して、ゲート絶縁膜を得た。

[0129] 次に、ゲート絶縁膜 4 の表面を UV オゾン処理した後に、基板全体を 2 質量 % の化合物 A－2 水溶液に室温で 1 0 分間浸漬し、1 2 0 °C で 3 0 分間乾燥させた。

[0130] 次に、化合物 A－2 で処理した面とフォトマスク 2－2 の二酸化チタン層の間隔を 5 0 n m に設定し、主波長が 3 6 5 n m である高圧水銀ランプを用いて 1 0 分間露光した。得られた基材を P d 触媒溶液に浸漬後、乾燥し、さらに無電解銅メッキ液に浸漬後、乾燥させて、ソース電極とドレイン電極が形成された試料 2－6 を得た。

[0131] 〔試料 2－7 の作製〕

ガラス基板にアルミニウム系合金であるアルミニウム－ネオジム（A l N d）膜を厚み 1 5 0 n m としてスパッタ法を用いて成膜した。この A l N d 膜に対し、フォトリソグラフィ処理及びエッチング処理を行い、ゲート電極とコンタクト電極を形成した。次に、S i O₂膜を厚み 3 0 0 n m としてプラズマ C V D 法を用いて成膜して、ゲート絶縁膜を得た。

[0132] 次に、ゲート絶縁膜の表面を UV オゾン処理した後に、基板全体を 2 質量 % の化合物 A－3 水溶液に室温で 1 0 分間浸漬し、1 2 0 °C で 3 0 分間乾燥させた。

[0133] 次に、化合物 A－3 で処理した面とフォトマスク 2－2 の二酸化チタン層の間隔を 5 0 n m に設定し、主波長が 3 6 5 n m である高圧水銀ランプを用いて 1 0 分間露光した。得られた基材を P d 触媒溶液に浸漬後、乾燥し、さらに無電解銅メッキ液に浸漬後、乾燥させて、ソース電極とドレイン電極が形成された試料 2－7 を得た。

[0134] 〔試料 2－8 の作製〕

ガラス基板にアルミニウム系合金であるアルミニウム－ネオジム（A l N d）膜を厚み 1 5 0 n m としてスパッタ法を用いて成膜した。この A l N d 膜に対し、フォトリソグラフィー処理及びエッチング処理を行い、ゲート電極とコンタクト電極を形成した。次に、S i O₂膜を厚み 3 0 0 n m としてプラズマ C V D 法を用いて成膜して、ゲート絶縁膜を得た。

[0135] 次に、ゲート絶縁膜の表面を UV オゾン処理した後に、基板全体を 2 質量 % の化合物 A－1 水溶液に室温で 1 0 分間浸漬し、1 2 0 °C で 3 0 分間乾燥させた。

[0136] 次に、化合物 A－1 で処理した面とフォトマスク 2－3 の二酸化チタン層の間隔を 5 0 n m に設定し、主波長が 3 6 5 n m である高圧水銀ランプを用いて 1 0 分間露光した。得られた基材を P d 触媒溶液に浸漬後、乾燥し、さらに無電解銅メッキ液に浸漬後、乾燥させて、ソース電極とドレイン電極が形成された試料 2－7 を得た。

[0137] 〔試料 2－9 の作製〕

ガラス基板にアルミニウム系合金であるアルミニウム－ネオジム（A l N d）膜を厚み 1 5 0 n m としてスパッタ法を用いて成膜した。この A l N d 膜に対し、フォトリソグラフィー処理及びエッチング処理を行い、ゲート電極とコンタクト電極を形成した。次に、S i O₂膜を厚み 3 0 0 n m としてプラズマ C V D 法を用いて成膜して、ゲート絶縁膜を得た。

[0138] 次に、ゲート絶縁膜の表面を UV オゾン処理した後に、基板全体を 2 質量 % の化合物 A－1 水溶液に室温で 1 0 分間浸漬し、1 2 0 °C で 3 0 分間乾燥させた。

[0139] 次に、化合物 A－1 で処理した面とフォトマスク 2－4 の C r 層の間隔を 5 0 n m に設定し、主波長が 3 6 5 n m である高圧水銀ランプを用いて 1 0 分間露光した。得られた基材を P d 触媒溶液に浸漬後、乾燥し、さらに無電解銅メッキ液に浸漬後、乾燥させて、ソース電極とドレイン電極が形成された試料 2－9 を得た。

[0140] 以上により得られた各試料の構成を表 2 に示す。

[0141] 《試料の評価》

(密着性及び細線再現性の評価)

実施例 1 と同様にして密着性及び細線再現性を評価した。

[0142] (素子特性の評価)

上記で作製した試料を用いて下記に記載の方法で有機薄膜トランジスタを作製した。

[0143] 有機半導体材料溶液として 6、13-ビストリイソプロピルシリルエチニルペンタセン（以下、ペンタセンと称する）溶液を、インクジェット法を用いて、試料の各々のソース電極とドレイン電極のほぼ中央に有機半導体材料溶液を滴下して、ドレイン電極及びソース電極を覆うように有機半導体層を形成した。この時、滴下したペンタセン溶液の量は、溶媒が揮発して有機半導体層を形成した時に厚みが約 50 nm となるように予め実験により求めておいた滴下量とした。

[0144] 次にパッシベーション層として、PVA124C（商品名、株式会社クラレ：非感光性ポリビニルアルコール樹脂）をスピンコート法を用いて厚み約 2 μm 形成し、フォトリソグラフィ処理及びエッチング処理を行い不要部を除去し、パッシベーション層を得た。

[0145] 次に、大気圧プラズマ法を用いて厚み 50 nm の SiO₂ から成るパッシベーション層を形成した。

[0146] 次に、パッシベーション層に重ねて感光性絶縁膜として PC403（商品名、JSR 株式会社）を厚み 1 μm 塗布した。この後、PC403 をレジストとしてフォトリソグラフィ処理（露光、現像）を行うことで、ドレイン電極と後述の画素電極とを接続するためのコンタクトホールを形成した。具体的には、マスク露光及び現像処理にてコンタクトホール部の感光性絶縁膜である PC403 を除き、その後水洗することで、露出した個所のパッシベーション膜である PVA124C を除去することでドレイン電極の一部を露出させた。

[0147] 次に、画素電極を形成するために、ITO (Indium Tin Oxide) を厚み150nmとしてスパッタ法を用いて、成膜した後、フォトリソグラフィ処理及びエッチング処理を行うことでコンタクト電極及び画素電極を形成することで、有機薄膜トランジスタを完成した。

[0148] 作製した有機薄膜トランジスタの素子特性の指標として、スイッチング特性を下記の基準に従って、評価した。

[0149] ◎ : ON/OFF比が 10^5 以上
○ : ON/OFF比が 10^3 以上、 10^5 未満
△ : ON/OFF比が 10^3 未満
× : 動作せず

密着性、細線再現性及び素子特性の評価の結果を表2に示す。

[0150]

[表2]

試料 No.	基材		導電性パターン形成方法						評価結果			備考
			フォトマスク		露光		めっき処理	細線 再現性	密着性	素子 特性		
					光源	主波長						
2-1	2-1	シラン カップリング剤	No.	有無	なし	高圧水銀ランプ	365nm	無電解銅めっき 及び金めっき	×	△	×	比較例
2-2	2-1	シラン カップリング剤	2-1	なし	なし	低圧水銀ランプ	254nm	無電解銅めっき 及び金めっき	○	×	×	比較例
2-3	2-1	シラン カップリング剤	2-2	あり	あり	高圧水銀ランプ	365nm	無電解銅めっき 及び金めっき	△	△	×	比較例
2-4	2-2	シラン カップリング剤	2-1	なし	なし	高圧水銀ランプ	365nm	無電解銅めっき 及び金めっき	×	○	×	比較例
2-5	2-2	シラン カップリング剤	2-2	あり	あり	高圧水銀ランプ	365nm	無電解銅めっき 及び金めっき	◎	◎	◎	本発明
2-6	2-3	シラン カップリング剤	2-2	あり	あり	高圧水銀ランプ	365nm	無電解銅めっき 及び金めっき	○	◎	○	本発明
2-7	2-4	シラン カップリング剤	2-2	あり	あり	高圧水銀ランプ	365nm	無電解銅めっき 及び金めっき	○	◎	○	本発明
2-8	2-2	シラン カップリング剤	2-3	あり	あり	高圧水銀ランプ	365nm	無電解銅めっき 及び金めっき	◎	◎	◎	本発明
2-9	2-2	シラン カップリング剤	2-4	あり	あり	高圧水銀ランプ	365nm	無電解銅めっき 及び金めっき	◎	◎	◎	本発明

ODS：オクタデシルトリエトキシシラン

A-1：トリエトキシシリルプロピルアミノトリシアジチオール

A-2：γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン

A-3：3-メルカプトプロピルメチルメチルトリメトキシシラン

[0151] 表2より、本発明の試料は、比較試料に比べ、基板と導電性パターンとの密着性に優れ、細線再現性が高ことが分かった。また、有機薄膜トランジスタを動作させたところ、スイッチング特性が良好であることが分かった。

符号の説明

[0152] TFT 有機薄膜トランジスタ

11、51 基板

12 基材

21 一般式(1)で表される化合物を含む層

22 一般式(1)で表される化合物が分解された領域

31 銅

40 フォトマスク

41 石英ガラス

42 二酸化チタン層

43 Cr層

52 ゲート電極

53 コンタクト電極

54 絶縁膜

55 ソース電極

56 ドレイン電極

57 有機半導体層

58、59 パッシベーション層

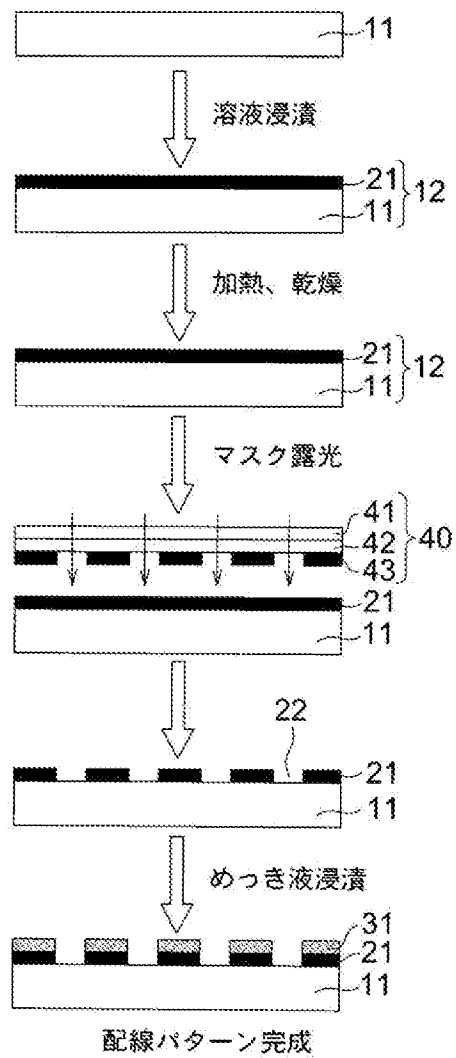
60 感光性絶縁膜

61 画素電極

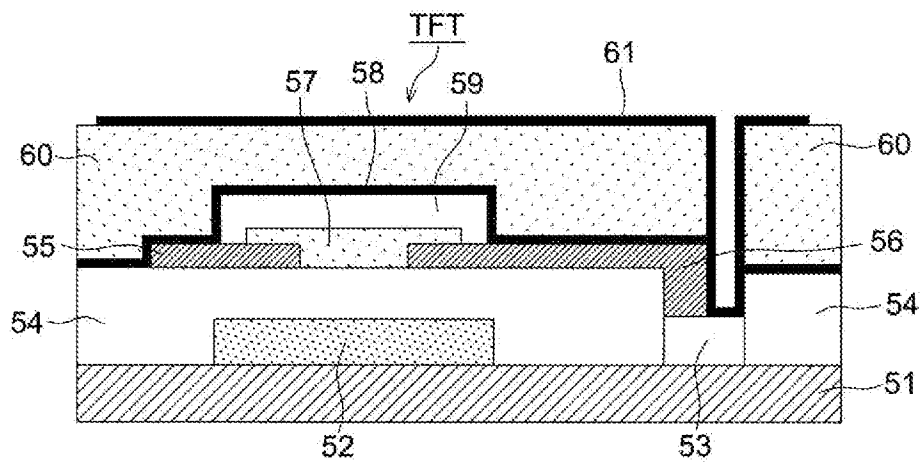
請求の範囲

- [請求項1] 基板表面を下記一般式（１）で表される化合物で処理する工程と、光触媒作用により前記一般式（１）で表される化合物を分解する工程と、めっき工程を含むことを特徴とする導電性パターン形成方法。
- 一般式（１） $(R)_n-Si(A)_{3-n}-B$
- （式中、Rは炭素原子数８以下のアルキル基を、Aはアルコキシ基またはハロゲン原子を、BはSH基を含む置換基を表し、nは０～２の整数を表す。）
- [請求項2] 前記一般式（１）で表される化合物が、トリアジン環を有することを特徴とする請求項１に記載の導電性パターン形成方法。
- [請求項3] 前記光触媒作用が二酸化チタンの光触媒作用であることを特徴とする請求項１または２に記載の導電性パターン形成方法。
- [請求項4] 前記一般式（１）で表される化合物を分解する工程が、二酸化チタン膜を有するフォトマスクを用いた露光工程であることを特徴とする請求項３に記載の導電性パターン形成方法。
- [請求項5] 前記露光工程の光源の主波長が３００nm以上、４００nm以下であることを特徴とする請求項４に記載の導電性パターン形成方法。
- [請求項6] 前記光源に高圧水銀ランプを用いることを特徴とする請求項５に記載の導電性パターン形成方法。
- [請求項7] 前期めっき処理工程が触媒担持工程と無電解めっき処理工程を有することを特徴とする請求項１～６のいずれか１項に記載の導電性パターン形成方法。
- [請求項8] 請求項１～７のいずれか１項に記載の導電性パターン形成方法を用いて導電性パターンが形成されていることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。
- [請求項9] 前記導電性パターンがソース電極またはドレイン電極であることを特徴とする請求項８に記載の有機薄膜トランジスタ。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/061840

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/288(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i,
H01L21/336(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i,
H01L51/40(2006.01)i, H05K3/38(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)

H01L21/288, H01B13/00, H01L21/28, H01L21/336, H01L29/786, H01L51/05,
H01L51/40, H05K3/38

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 2008-47874 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 28 February, 2008 (28.02.08), Full text; Figs. 1 to 4 & KR 10-2008-0016025 A & US 2008/0044559 A1	1-9
A	JP 2008-4586 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 10 January, 2008 (10.01.08), Full text (Family: none)	1-9
A	JP 2007-27312 A (Fujifilm Holdings Corp.), 01 February, 2007 (01.02.07), Full text; Figs. 1 to 5 & US 2007/0014975 A1	1-9



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
21 July, 2009 (21.07.09)

Date of mailing of the international search report
04 August, 2009 (04.08.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/061840

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 2005-72188 A (The University of Tokyo), 17 March, 2005 (17.03.05), Figs. 1 to 9 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/288(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i,
H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i, H05K3/38(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. H01L21/288, H01B13/00, H01L21/28, H01L21/336, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/40, H05K3/38

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 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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 2008-47874 A (三星電子株式会社) 2008.02.28, 全文, 第 1-4 図 & KR 10-2008-0016025 A & US 2008/0044559 A1	1-9
A	JP 2008-4586 A (三菱樹脂株式会社) 2008.01.10, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2007-27312 A (富士フイルムホールディングス株式会社) 2007.02.01, 全文, 第 1-5 図 & US 2007/0014975 A1	1-9

☒ 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

2 1 . 0 7 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 8 . 2 0 0 9

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)

長谷山 健

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 8

4 L

9 1 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 請求項の番号
A	JP 2005-72188 A (国立大学法人 東京大学) 2005.03.17, 全文, 第 1-9 図 (ファミリーなし)	1-9