

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年12月28日 (28.12.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/137233 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/368 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
H01L 21/336 (2006.01) H01L 51/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/310177
- (22) 国際出願日: 2006年5月23日 (23.05.2006)
- (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2005-180568 2005年6月21日 (21.06.2005) 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): 杉崎 礼子 (SUGISAKI, Reiko) [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). 竹村 千代子 (TAKEMURA, Chiyoko) [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). 平井 桂 (HIRAI, Katsura) [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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR ORGANIC SEMICONDUCTOR MATERIAL THIN FILM FORMATION AND PROCESS FOR PRODUCING ORGANIC THIN FILM TRANSISTOR

(54) 発明の名称: 有機半導体材料薄膜の形成方法および有機薄膜トランジスタの製造方法

(57) Abstract: This invention provides a method for the formation of an organic semiconductor material film having improved mobility on a substrate, and a process for producing an organic thin film transistor which can develop high performance by utilizing the method. The production process of an organic thin film transistor utilizes the method for organic semiconductor material film formation, comprising coating an organic semiconductor material-containing liquid onto a surface of a substrate to form a semiconductor material thin film. The method for organic semiconductor material thin film formation is characterized in that, when the surface free energy of the surface of the substrate is $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^h$ wherein γ_s^d , γ_s^p and γ_s^h respectively represent the nonpolar component, polar component, and hydrogen bond component of the surface free energy of the solid surface based on the Young-Fowkes equation, the surface free energy of a solvent in the liquid is $\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p + \gamma_L^h$ wherein γ_L^d , γ_L^p and γ_L^h respectively represent the nonpolar component, polar component, and hydrogen bond component of the surface free energy of the liquid based on the Young-Fowkes equation, the value of $\gamma_s^h - \gamma_L^h$ is not less than -5 mN/m and not more than 20 mN/m, and that the hydrogen bond component γ_s^h of the surface free energy on the substrate surface is $0 < \gamma_s^h < 20$ (mN/m).

(57) 要約: 本発明は、移動度が向上した有機半導体材料膜を基板上に形成する方法、またこれにより高性能を発現する有機薄膜トランジスタの製造方法を提供する。この有機薄膜トランジスタの製造方法は、基板表面に、有機半導体材料を含む液体を塗布して半導体材料薄膜を形成する有機半導体材料膜の形成方法であって、前記基板表面の表面自由エネルギーを $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^h$ 、また前記液体中の溶媒の表面自由エネルギーを、 $\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p + \gamma_L^h$ (ここにおいて、 γ_s^d , γ_s^p , γ_s^h 及び γ_L^d , γ_L^p , γ_L^h は、それぞれ Young-Fowkes 式に基づく固体表面及び液体の表面自由エネルギーの非極性成分、極性成分、水素結合成分を表す) で表したとき、 $\gamma_s^h - \gamma_L^h$ の値が -5 mN/m 以上 20 mN/m 以下の範囲であり、かつ前記基板表面の表面自由エネルギーの水素結合成分 γ_s^h が、 $0 < \gamma_s^h < 20$ (mN/m) であることを特徴とする。

WO 2006/137233 A1

明 細 書

有機半導体材料薄膜の形成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、有機半導体材料薄膜を基板上に形成する方法および該有機半導体材料薄膜の形成方法を用いた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、有機半導体を半導体チャネルとして使用する有機薄膜トランジスタが種々検討されている。有機半導体は無機半導体に比べて加工が容易であり、プラスチック支持体との親和性が高いので薄層デバイスとしての魅力がある。

[0003] 有機半導体薄膜の形成方法としては、蒸着による方法が代表的であるが、材料の特性により種々の方法が用いられる。その中でも有機半導体材料は、塗布或いはインクジェット等、溶液、液体を基板に適用する常圧プロセス(ウェットプロセス)により、蒸着等よりも容易に薄膜が得られるということが特徴である。

[0004] こういったなか、シリコンに匹敵するようなキャリア移動度が大きい有機半導体薄膜を得ようとする試みが多くなされている。

[0005] 例えば、特許文献1においては、溶液積層により有機半導体薄膜を得る試みの中で、配向膜による有機半導体ポリマー配列の強化が試みられている。

[0006] また、特許文献2においては、有機半導体材料溶媒として液晶性の材料を用い、配向処理された面に有機半導体材料を塗布することにより、所定の分子配向を有する有機半導体層を形成する方法が開示されている。

[0007] また、非特許文献1においては、移動度の大きいチオフェンポリマー溶液を用い塗布、溶媒を乾燥させることで、キャリア移動度の大きい有機半導体薄膜又有機半導体層を形成している。

[0008] また、溶液を適用される基板の表面エネルギーと、形成された有機半導体材料層の移動度との関係に注目したものもあり、非特許文献2には、例えば、ペンタセンの蒸着膜において、基板側の表面エネルギーが低いほど、得られるペンタセン薄膜の

移動度が高いことが述べられている。

- [0009] 有機半導体層におけるキャリア移動度は、形成される有機半導体材料膜中における結晶或いは有機半導体材料構造体の、例えば π -スタック等の分子配列などにより決まってくるため、塗布或いは乾燥工程における配向は重要であるが、例えば、前記のような半導体溶液が適用される基板の表面エネルギーの調整のみでは、多くの有機半導体材料について、形成される半導体材料膜のキャリア移動度の増大等、性能向上は難しい状況となっている。

特許文献1:国際公開第01/47043号パンフレット

特許文献2:特開2004-31458号公報

非特許文献1:JACS 2004, 126, 3378

非特許文献2:Synthetic Metals 148(2005)75-79

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] 従って、本発明は、基板側の表面エネルギーと共に有機半導体材料溶液の表面エネルギーを調整することで、移動度が向上し、またパターニング精度の向上した有機半導体材料薄膜を基板上に形成する方法であり、これらの方法により半導体材料薄膜を形成し、高性能を発現する有機薄膜トランジスタの製造方法を得ることにある。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明の上記課題は、以下の手段により達成される。

- [0012] (1) 基板表面に、有機半導体材料を含む液体を塗布して半導体材料薄膜を形成する有機半導体材料薄膜の形成方法において、

前記基板表面の表面自由エネルギーを、

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^h \text{で表したとき}$$

(ここにおいて、 γ_s^d , γ_s^p , γ_s^h は、それぞれYoung-Fowkes式に基づく固体表面の表面自由エネルギーの非極性成分、極性成分、水素結合成分を表す。)、

また、前記液体中の溶媒の表面自由エネルギーを、

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p + \gamma_L^h \text{で表したとき(ここにおいて、}\gamma_L^d, \gamma_L^p, \gamma_L^h\text{は、それぞれYoung-Fowkes式に基づく液体の表面自由エネルギーの非極性成分、極性成分、ま}$$

た水素結合成分を表す。)、 $\gamma_s^h - \gamma_L^h$ の値が -5mN/m 以上 20mN/m 以下の範囲であり、かつ前記基板表面の表面自由エネルギーの水素結合成分 γ_s^h が、 $0 < \gamma_s^h < 20 (\text{mN/m})$ であることを特徴とする有機半導体材料薄膜の形成方法。

- [0013] (2) 前記基板表面は表面処理を施されていることを特徴とする前記(1)に記載の有機半導体材料薄膜の形成方法。
- [0014] (3) 前記基板表面の表面自由エネルギーの水素結合成分 γ_s^h は、 $0 < \gamma_s^h < 15 (\text{mN/m})$ であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の有機半導体材料薄膜の形成方法。
- [0015] (4) 前記表面処理がシランカップリング剤による処理であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれか1項に記載の有機半導体材料薄膜の形成方法。
- [0016] (5) 有機半導体材料を含む前記液体中の溶媒は非ハロゲン系溶媒であることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれか1項に記載の有機半導体材料薄膜の形成方法。
- [0017] (6) 前記有機半導体材料の重量平均分子量が、5000以下であることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれか1項に記載の有機半導体材料薄膜の形成方法。
- [0018] (7) 有機半導体材料が、チオフェン環を有する化合物である前記(1)～(6)のいずれか1項に記載の有機半導体材料薄膜の形成方法を用いることを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。
- [0019] (8) 前記有機半導体材料が、アルキルチオフェン環を有する化合物であることを特徴とする前記(7)に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

発明の効果

- [0020] 本発明により、キャリア移動度が向上した有機半導体材料薄膜が得られ、効率の高い有機薄膜トランジスタが得られる。

図面の簡単な説明

- [0021] [図1]本発明に係る有機薄膜トランジスタの構成例を示す図である。
[図2]本発明に係る有機TFTシートの概略等価回路図の1例である。

符号の説明

- [0022] 1 有機半導体層
2 ソース電極

- 3 ドレイン電極
- 4 ゲート電極
- 5 絶縁層
- 6 支持体
- 7 ゲートバスライン
- 8 ソースバスライン
- 10 有機TFTシート
- 11 有機TFT
- 12 出力素子
- 13 蓄積コンデンサ
- 14 垂直駆動回路
- 15 水平駆動回路

発明を実施するための最良の形態

- [0023] 以下本発明を実施するための最良の形態について詳しく説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。
- [0024] 本発明の有機半導体材料薄膜の形成方法により良好に駆動する有機薄膜トランジスタを提供することができる。
- [0025] 有機薄膜トランジスタは、支持体上に有機半導体層で連結されたソース電極とドレイン電極を有し、その上にゲート絶縁層を介してゲート電極を有するトップゲート型と、支持体上に先ずゲート電極を有し、ゲート絶縁層を介して有機半導体チャネルで連結されたソース電極とドレイン電極を有するボトムゲート型に大別される。本発明に係わる有機半導体膜の形成方法により得られる有機薄膜トランジスタはこれらトップゲート型またボトムゲート型のいずれでもよく、またその形態を問わない。
- [0026] また、本発明のプロセスで用いられる薄膜トランジスタにおける有機半導体チャネル(活性層)を構成する有機半導体膜は、半導体として機能するものであれば、どのような有機化合物を選択してもよいが、低分子化合物の場合には分子量が重量平均分子量で5000以下のものであることが好ましい。
- [0027] 低分子量化合物としては、代表的には、ペンタセン等の化合物があり、特に例えば

、WO03/16599号、WO03/28125号、USP6, 690, 029号、特開2004-107216号等に記載の置換基をもったペンタセン類、US2003-136964号等に記載のペンタセンプレカーサ類がある。

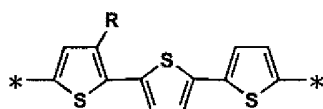
[0028] また、前記分子量以下である低分子の有機半導体材料としては、分子構造中にヘテロ環を2つ以上含む化合物が好ましく、特に前記ヘテロ環がチオフエン環である、チオフエン環を有する化合物が好ましい化合物として挙げられる。該チオフエン環はアルキル基などの置換基を有していても、また無置換のものでもよいが、分子内に置換基、特にアルキル基を有するチオフエン環が含まれる化合物であることが好ましく、置換基を有するチオフエン環と無置換のチオフエン環の両者が含まれることがより好ましい。更に、前記チオフエン環が2つ以上に連結していることが好ましく、連結するチオフエン環の数は2～10が好ましい。

[0029] 本発明に係わる有機半導体材料として、また、重量平均分子量5000以下の分子量を有するオリゴマーは好ましい化合物である。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エンオリゴマーが挙げられる。

[0030] 本発明において好ましく用いられるチオフエンオリゴマーとしては、置換基を有するチオフエン環繰り返し単位と、無置換のチオフエ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エンオリゴマーを含み、且つ、該チオフエンオリゴマーに含まれるチオフエン環の環数が8～40であるものである。前記チオフエン環の環数としては、8～20の範囲が好ましい。更に好ましくは、チオフエンオリゴマーが下記一般式(1)で表される部分構造を有することである。

[0031] [化1]

一般式(1)



[0032] 式中、Rは置換基を表す。

[0033] 《一般式(1)で表されるチオフエンオリゴマー》

前記一般式(1)で表されるチオフエンオリゴマーについて説明する。

[0034] 一般式(1)において、Rで表される置換基としては、例えば、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニリル基等)、芳香族複素環基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、キナゾリル基、フタラジル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシル基(例えば、メキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシル基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシ

ルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、シリル基(例えば、トリ

メチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)等が挙げられる。

[0035] これらの置換基は上記の置換基によって更に置換されていても、複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

[0036] 中でも好ましい置換基は、アルキル基であり、更に好ましくは、炭素原子数が2～20のアルキル基であり、特に好ましくは、炭素原子数6～12のアルキル基である。

[0037] 《チオフェンオリゴマーの末端基》

本発明に用いられるチオフェンオリゴマーの末端基について説明する。

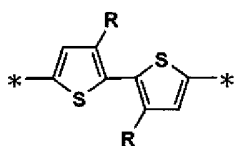
[0038] 本発明に用いられるチオフェンオリゴマーの末端基は、チエニル基をもたないことが好ましく、また、前記末端基として好ましい基としては、アリール基(例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニル基等)、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)等が挙げられる。

[0039] 《チオフェンオリゴマーの繰り返し単位の立体構造的特性》

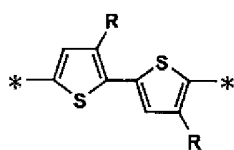
本発明に用いられるチオフェンオリゴマーは、構造中に、Head-to-Head構造を持たないことが好ましく、それに加えて、更に好ましくは、前記構造中に、Head-to-Tail構造、または、Tail-to-Tail構造を有することが好ましい。

[0040] 本発明に係るHead-to-Head構造、Head-to-Tail構造、Tail-to-Tail構造については、例えば、『 π 電子系有機固体』(1998年、学会出版センター発行、日本化学界編)27～32頁、Adv. Mater. 1998, 10, No. 2, 93～116頁等により参照出来るが、ここで、具体的に各々の構造的特徴を下記に示す。

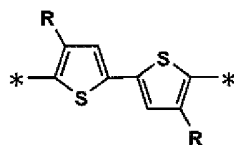
[0041] [化2]

Head-to-Head構造

[0042] [化3]

Head-to-Tail構造

[0043] [化4]

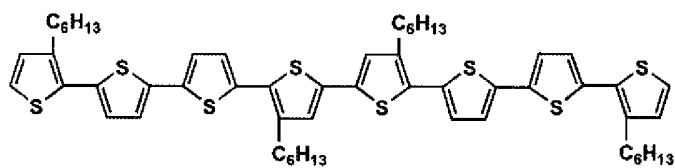
Tail-to-Tail構造

[0044] ここにおいてRは前記一般式(1)におけるRと同義である。

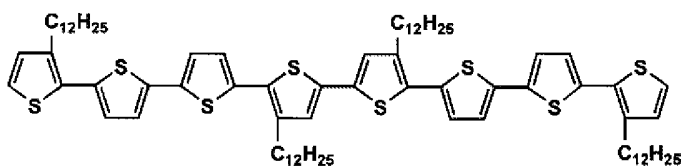
[0045] 以下、本発明に用いられるこれらチオフエンオリゴマーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0046] [化5]

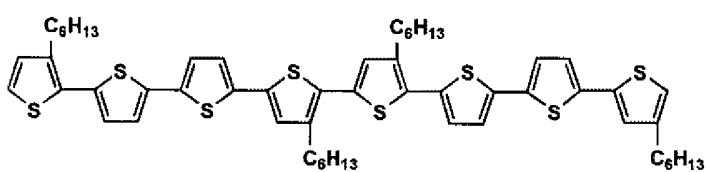
<1>



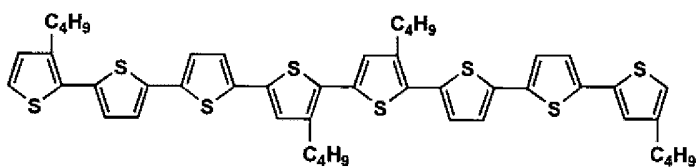
<2>



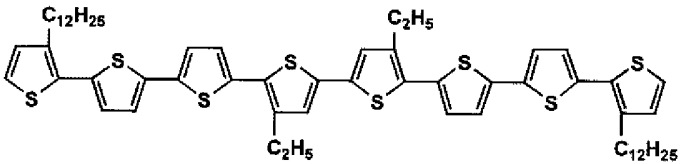
<3>



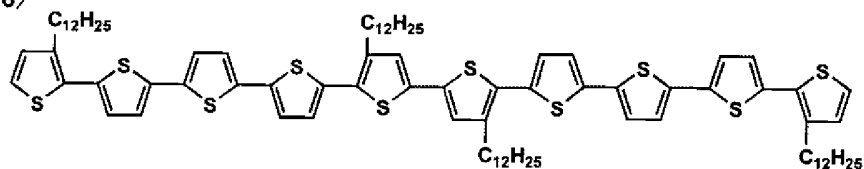
<4>



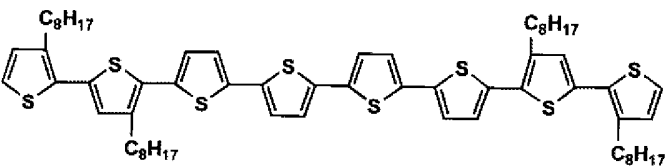
<5>



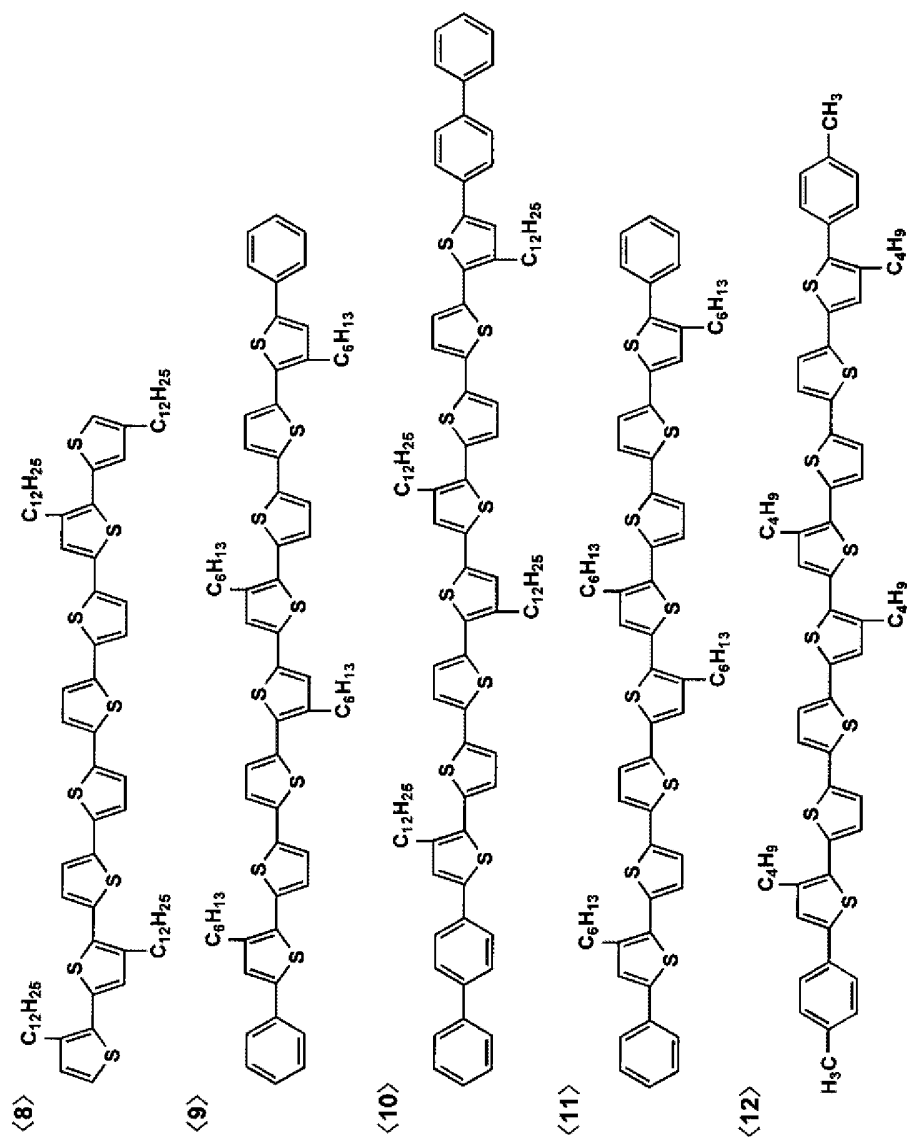
<6>



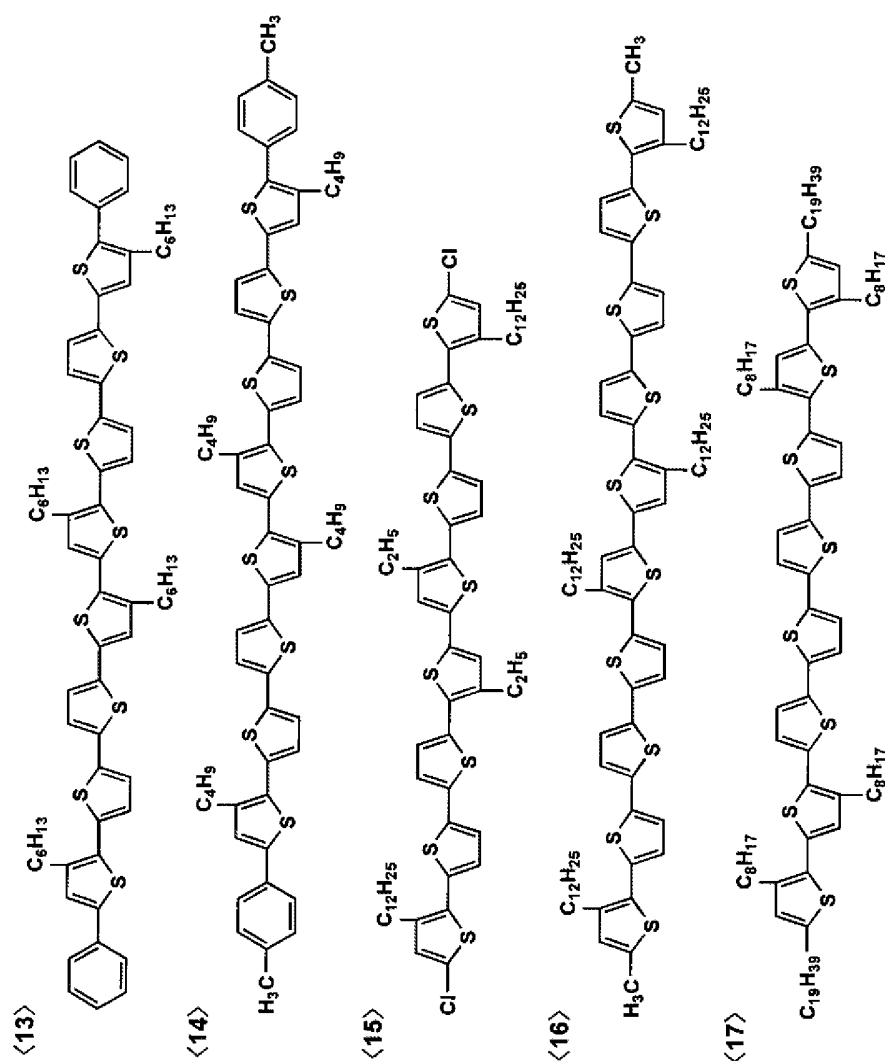
<7>



[0047] [化6]



[0048] [化7]



[0049] これらのチオフエンオリゴマーの製造法は、本発明者等による特願2004-17231 7号(2004年6月10日出願)に記載されている。

[0050] また、本発明は、有機半導体材料として、Advanced materials, 15, No. 23, 2009-2011に記載されたTIPSペンタセン等の機能化ペンタセンを用いてもよい。

[0051] 本発明は、有機半導体溶液を、例えば、塗布や、インクジェット法等、液体を基板上に適用して、常圧プロセスで、蒸着等よりも容易に半導体材料薄膜を得るものである。例えば、塗布法においては、前記有機半導体材料を溶媒に溶解し、これを例えば、酸化膜付きシリコンウェハー等の基板上に供給、塗布、乾燥することで有機半導体材料薄膜を得ることができる。

[0052] 有機半導体材料薄膜は、その半導体材料結晶或いは有機半導体材料構造体の、例

例えば π -スタック等、その分子配列によりキャリア移動度が決まる。しかしながら、有機半導体材料の溶液を、基板上に適用し(例えば塗布や、インクジェット法)、これを乾燥して、配向性の高い構造とすることは、基板との親和性や、基板表面の状態や、基板表面との親和性、また、有機半導体材料分子(或いはオリゴマーやポリマー)同士の分子間力等、種々の要因が関与し、これを再現性よく行うことは往々にして難しい。

[0053] 本発明は、有機半導体材料溶液を、基板上に適用し、有機半導体材料薄膜を得るにあたって、半導体溶液が適用される基板表面の表面自由エネルギー、および有機半導体材料を溶解或いは分散する溶媒の表面自由エネルギー(即ち表面張力)を、それぞれの関係が所定の条件を満たすような範囲に調整することで、得られる有機半導体材料薄膜のキャリア移動度が高く、また、絶縁性、疎水性の高い基板表面においても、微細で精度の高いパターニングが行える有機半導体材料薄膜の形成方法をみだして、本発明を完成させるに至ったものである。本発明は、有機半導体材料薄膜を形成しようとする絶縁体表面の表面自由エネルギーと有機半導体の溶液の表面自由エネルギーとの相関を制御することにより、前記絶縁体表面に、有機半導体溶液を塗布し、半導体材料薄膜を基板上に形成することを特徴とする有機半導体材料膜の形成方法である。

[0054] 有機半導体材料薄膜を形成しようとする絶縁体表面は、例えば、ボトムゲート型有機薄膜トランジスタの場合、酸化膜付きシリコンウエハー基板の表面等であるが、該基板上に有機半導体材料薄膜を形成して、更にソース電極とドレイン電極を形成し半導体層を連結することで、ボトムゲート型有機薄膜トランジスタを形成することができる。シリコンウエハーはゲートを兼ね、表面に形成された酸化膜(酸化珪素膜)がゲート絶縁層を構成している。

[0055] また、トップゲート型の場合、例えば、絶縁体である支持体上に先ず、有機半導体性層を形成し、これにより連結されたソース電極とドレイン電極を形成、その上に更にゲート絶縁層を介してゲート電極を形成して、有機薄膜トランジスタが形成される。この場合においては、最初に有機半導体溶液を適用して、有機半導体材料薄膜(層)を形成する支持体(絶縁体)表面が絶縁体表面を構成する。

- [0056] いずれの場合においても、キャリア移動度の高い有機半導体材料薄膜をそれぞれ基板上、即ち基板となる絶縁体表面に形成する工程が必要であり、また、微細な構造を有するTFTシートを形成するためには、これら有機半導体材料膜溶液を微細で、パターニング精度よく、基板上に適用できるものでなければならない。
- [0057] 本発明においては、これら基板表面に、有機半導体の溶液を塗布して、半導体材料薄膜を基板上に形成する有機半導体材料膜の形成方法において、絶縁体表面に、有機半導体材料を含む液体を塗布して、半導体材料薄膜を基板上に形成する有機半導体材料膜の形成方法において、前記絶縁体表面の表面自由エネルギーを、 $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^h$ で表したとき(ここにおいて、 γ_s^d , γ_s^p , γ_s^h は、それぞれYoung-Fowkes式に基づく固体表面の表面自由エネルギーの非極性成分、極性成分、水素結合成分を表す。)、また、前記液体中の溶媒の表面自由エネルギーを、 $\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p + \gamma_L^h$ で表したとき(ここにおいて、 γ_L^d , γ_L^p , γ_L^h は、それぞれYoung-Fowkes式に基づく液体の表面自由エネルギーの非極性成分、極性成分、また水素結合成分を表す。)、 $\gamma_s^h - \gamma_L^h$ の値が -5mN/m 以上 20mN/m 以下の範囲とし、かつ基板表面の表面自由エネルギーの水素結合成分 γ_s^h が、 $0 < \gamma_s^h < 20 (\text{mN/m})$ とすることで、キャリア移動度が大きく、塗布精度の高い平滑な有機半導体材料膜が得られることを見いだしたものである。
- [0058] 前記非特許文献2に記載された如く、基板表面の表面エネルギーは低いほうが好ましく、基板表面の表面自由エネルギーの水素結合成分 γ_s^h の値が前記 20mN/m 以上では平滑な塗布精度の高い平滑な膜は得られ難い。
- [0059] 基板表面の表面エネルギー、特にその水素結合成分を少なくするために、基板表面には表面処理を施すことが好ましい。
- [0060] 表面処理とは、基板表面の表面エネルギーを低下、或いは表面粗さを変化させる処理である。即ち、基板表面の表面エネルギーが充分低く、余り半導体材料との相互作用は大きくない方が、半導体材料分子間の相互作用が大きく発現するため、有機半導体材料分子の配向には好ましいと考えられる。特に基板表面側の表面自由エネルギーのなかでも水素結合成分が小さいほど、有機半導体材料は配向しやす

い。これは、有機半導体材料の配向が、かなりの影響を受けることを示唆している。

[0061] 本発明においては、基板表面の表面エネルギーが低いことのほか、また基板である絶縁体(固体)表面の表面自由エネルギーの水素結合成分 γ_s^h と、絶縁体表面に塗布或いはインクジェット法等により適用しようとする、有機半導体材料を含む液体を構成する溶媒の表面自由エネルギーの水素結合成分 γ_L^h との差、 $\gamma_s^h - \gamma_L^h$ が、 -5 mN/m 以上 20 mN/m 以下の範囲であるように、それぞれ基板表面、また溶液に用いる溶媒を選択することが有機半導体材料の基板上での π スタック等の分子配列乃至配向を促進する上で効果大きい。

[0062] 本発明でいう絶縁体固体表面の表面自由エネルギーは、以下の方法により測定することができる。

[0063] 即ち、表面自由エネルギー既知の3種の標準液体、ヘキサン、ヨウ化メチレン、水と、被測定固体表面とのそれぞれの接触角を、協和界面科学株式会社製:接触角計CA-Vによりそれぞれ5回測定し、測定値を平均し、それぞれ平均接触角を得る。測定は 20°C 、 $50\%\text{RH}$ の環境下で測定する。

[0064] 次に、以下のYoung-Dupreの式及び拡張Fowkesの式に基づき、前記固体表面の表面自由エネルギーの3成分を算出することができる。

[0065] Young-Dupreの式

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta)$$

W_{SL} : 液体/固体間の付着エネルギー

γ_L : 液体の表面自由エネルギー

θ : 液体/固体の接触角

拡張Fowkesの式

$$W_{SL} = 2\{(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} + (\gamma_s^p \gamma_L^p)^{1/2} + (\gamma_s^h \gamma_L^h)^{1/2}\}$$

$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p + \gamma_L^h$: 液体の表面自由エネルギー

$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^h$: 固体の表面自由エネルギー

γ^d 、 γ^p 、 γ^h : 表面自由エネルギーの分散、双極子、水素結合成分

従って、

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2\{(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} + (\gamma_s^p \gamma_L^p)^{1/2} + (\gamma_s^h \gamma_L^h)^{1/2}\}$$

として、*n*-ヘキサンの表面自由エネルギーは既知であり3成分 γ_L^d 、 γ_L^p 、 γ_L^h が判っている ($\gamma_L^d=18.4\text{mN/m}$ 、 γ_L^p 、 $\gamma_L^h=0$) ことから、前記接触角 θ により、絶縁体表面の γ_s^d が求まる。

また、沃化メチレンの接触角 θ と、沃化メチレンの表面自由エネルギーは既知 ($\gamma_L^d=46.8\text{mN/m}$ 、 $\gamma_L^p=4.0\text{mN/m}$ 、 $\gamma_L^h=0$) であり、これから絶縁体表面の γ_s^p が求まる。

また、水の接触角 θ と、水の表面エネルギーは前記3成分が既知 ($\gamma_L^d=29.1\text{mN/m}$ 、 $\gamma_L^p=1.3\text{mN/m}$ 、 $\gamma_L^h=42.4\text{mN/m}$) であり、絶縁体表面の γ_s^h がこれから求まる。

[0066] この様にして、固体の表面自由エネルギーについて、上記3種の溶媒の表面自由エネルギーおよびそれぞれの接触角から求めることができる。必ずしも*n*-ヘキサン、沃化メチレン、水の組み合わせに限定することはなく、他の組み合わせを選んでもよいが、*n*-ヘキサンの前記表面自由エネルギーは分散項のみでなっており算出しやすい。

[0067] これら溶媒の表面自由エネルギーは、文献から参照することができる。例えば、「塗れ技術ハンドブック ー基礎・測定評価データー石井淑夫、小石眞純、角田光雄 33頁」また、「コーティングの基礎科学 原崎勇次著 槇書店 176-177頁」等に記載されたデータを用いることができる(20℃のデータを用いる)。代表的データを実施例の表2に挙げた。

[0068] また、溶媒の表面エネルギーについては、代表的なものについては前記文献等からその値を得ることができるが、文献で得られにくい溶媒等については、前記の式を同様に用いて、表面エネルギー既知(前記文献参照)の固体高分子であるポリエチレン(表面エネルギー成分が $\gamma_s^d=35.6\text{mN/m}$ のみで、 γ_s^p 、 $\gamma_s^h=0$ である。)、ポリ4フッ化エチレン(PTFE) ($\gamma_s^d=19.4\text{mN/m}$ 、 $\gamma_s^p=2.1\text{mN/m}$ 、 $\gamma_s^h=0$ である。)、ポリフッ化ビニリデン ($\gamma_s^d=27.6\text{mN/m}$ 、 $\gamma_s^p=9.1\text{mN/m}$ 、 $\gamma_s^h=3.5\text{mN/m}$ の3成分)を用いて算出できる。即ち、この3種の高分子基材上において溶媒の接触角を測定することで同様に求めることができる。

[0069] この方法で、文献で得られにくい溶媒等について表面張力即ち表面自由エネルギー

ーを得ることができる。

[0070] 尚、本発明においては、混合溶媒を用いるとき成分である各溶媒のそれぞれの表面自由エネルギーの各成分をそれぞれ溶媒比(モル比)を用いて加重平均することで混合液体の表面自由エネルギーとした。

[0071] 本発明においては、基板である絶縁体(固体)表面の表面自由エネルギーの水素結合成分 γ_s^h と、絶縁体表面に塗布或いはインクジェット法等により適用しようとする、有機半導体材料を含む液体を構成する溶媒の表面自由エネルギーの水素結合成分 γ_L^h との差、 $\gamma_s^h - \gamma_L^h$ が、 -5mN/m 以上 20mN/m 以下という一定の範囲にあることが必要である。この一定の範囲にあることが好ましい理由としては以下のように考えられる。

[0072] 有機半導体材料溶液が基板上に薄膜を形成したとき、溶媒の表面自由エネルギーは大きいほうが、溶液中の例えば有機半導体材料分子と溶媒との相互作用は大きいことが予想され、有機半導体材料の分子スタックに影響を与えやすい。特に有機半導体材料溶液或いは溶液を構成する溶媒の表面自由エネルギーの水素結合成分が大きい場合、有機半導体材料の分子配向に影響を与えやすく、基板上に有機半導体材料分子が配列した状態(π -スタック等の構造化;例えば基板上において分子が立った)が形成されやすいことから、キャリア移動度が大きい有機半導体材料薄膜が形成されやすい。

[0073] しかしながら、有機半導体材料溶液或いは溶液を構成する溶媒の表面自由エネルギーの水素結合成分が大きすぎても、有機半導体材料溶液を固体表面上に適用しようとしたとき、基板表面の有機半導体材料溶液に対する塗れ性が悪くなり塗布が困難となってしまう。

[0074] 表面自由エネルギーのうち、分散力(非極性項)や、又双極子に基づく分子間相互作用(双極子項)等に比べ水素結合に基づく相互作用は大きく、そのために γ_L^h 、 γ_s^h の寄与が大きいと考えられる。

[0075] 従って、前記 $\gamma_s^h - \gamma_L^h$ の値が、 20mN/m を超える場合は、塗布性が悪くなり、また -5mN/m より小さい場合には有機半導体材料分子間の相互作用が妨げられ、形成される分子スタックが小さい範囲に限られ(るためと考えられるが)キャリア移動度

の大きな半導体膜が得られない。

- [0076] また、有機半導体材料を溶解する溶媒と有機半導体材料また、有機半導体材料分子同士の相互作用が大きいと、乾燥して半導体分子膜が形成される過程において、基板上で溶液が拡がりにくく、精度の高い塗布が可能となり、微細で高精度のパターニングが可能となる。
- [0077] 従って、本発明によれば、塗布法またインクジェット法等で代表される湿式法によって有機半導体材料溶液を、絶縁性の高い基板上に適用する方法で、キャリア移動度の高い半導体膜を得ることが出来る。
- [0078] また、この為には、基板表面は、固体表面自由エネルギーの分散成分 γ_s^d 、極性成分 γ_s^p 、水素結合成分 γ_s^h のうち水素結合成分 γ_s^h が、20mN/m未満であることが必要とされる。
- [0079] 基板表面の固体表面自由エネルギーを低下させるためには、基板表面は表面処理されていることが好ましく、固体表面自由エネルギーの水素結合成分 γ_s^h が、好ましくは15mN/m未満(0より大きい)、更には10mN/m未満となる相互作用の小さい表面であることが好ましい。
- [0080] これら本発明の方法により、疎水性かつ絶縁性で表面自由エネルギーが小さい表面上に、配向性が高くキャリア移動度の高い有機半導体材料膜を形成可能である。特に、前記チオフェン系化合物、又チオフェン系オリゴマー、特に重量平均分子量で5000以下であるアルキルチオフェンオリゴマー等に適用したときに移動度の高い膜を得ることが出来る。
- [0081] 本発明においては、有機半導体材料の溶解液(溶液)を、例えば、塗布法或いはインクジェット法、印刷法等により、絶縁体表面へ適用して有機半導体薄膜を形成するに際して、前記のように、絶縁体表面、また溶液に用いる溶媒の表面エネルギー(表面張力)の調整を行い溶液を適用して半導体薄膜を形成するものである。
- [0082] 基板上に塗布された有機半導体材料は、溶媒の揮発と共に乾燥され、乾燥後に基板上に有機半導体材料薄膜が形成される。形成された有機半導体材料膜中において有機半導体材料分子の π -スタック等の分子配列或いは結晶化等により、配向性が向上し、有機半導体材料薄膜のキャリア移動度を大きく向上させる。

- [0083] これらの有機半導体材料膜は、有機薄膜トランジスタを構成する場合、ゲート絶縁膜、例えばシリコンの熱酸化膜等の疎水性が高い絶縁性膜を有する基板上に形成されるため、前記有機半導体材料を溶解する溶媒は、前記の絶縁体表面を有する基板の表面エネルギーと、用いる溶媒の表面エネルギーとが前記の関係を有するように選択すればよいが、適用する表面との親和性を有している溶媒が好ましく、例えばトルエン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタンなどの鎖状脂肪族炭化水素、また、シクロヘキサン、シクロペンタンなどの環状脂肪族炭化水素等、脂肪族炭化水素類、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテルやジイソプロピルエーテル等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフランやジオキサンなどの環状エーテル、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン類等が挙げられる。また、これらの溶媒は混合して用いてもよい。また有機半導体材料の溶解の促進のため有機半導体材料に対する溶解性の高い他の溶媒を、混合溶媒の一つの成分として前記の効果を阻害しない範囲、即ち前記溶媒の中、30質量%以下、好ましくは10質量%以下混合して用いてもよい。
- [0084] これらの場合でも有機半導体材料溶液を適用する絶縁体表面(を有する基板)により、溶液を構成する溶媒と絶縁体表面との表面自由エネルギーが前記の関係を満たすものを選んで用いることが好ましい。
- [0085] 溶媒中における有機半導体材料の含有量は、用いる溶媒の種類また有機半導体材料の選択等によって変わるが、塗布によりこれらの液状材料を基板上に適用して薄膜を形成させるためには、該材料中において有機半導体材料は0.01~10.0質量%、好ましくは0.1~5.0質量%の範囲で溶解していることが好ましい。濃度が高すぎると、基板上で均一な延展ができない、また低すぎると、基板上での液切れによる塗膜のピンホール等が生じやすい。
- [0086] 本発明においては、有機半導体材料溶液を、キャストコート、スピンコート、印刷、インクジェット法、アブレーション法等によって絶縁体表面(基板上)に適用し、乾燥することで、有機半導体材料薄膜を基板上に形成することができる。
- [0087] また、本発明においては、有機半導体材料膜(層)の設置後に、所定時間、所定温度において熱処理を行ってもよい。これにより形成される有機半導体材料の分子の

配向乃至配列を更に強化、促進することが可能である。

- [0088] 前記熱処理は、有機半導体材料の融点以下の温度で行うのが好ましい。特に有機半導体材料が前記示差走査熱分析(DSC)測定において発熱ピークを有する場合、融点以下、発熱開始温度以上の範囲の温度で一定時間処理することが好ましい。例えば10秒から1週間、好ましくは10秒から1日、さらに好ましくは10秒から1時間の一定時間、熱処理が行われることが好ましい。例えば前記チオフェンオリゴマー化合物例<1>の場合、示差走査熱分析装置(DSC)、例えば、セイコー電子工業(株)製 RDC2型を用いて測定したデータでは、発熱開始温度31.9℃、融点79.6℃である。有機半導体材料の融点は50℃以上、200℃の範囲にあることが好ましい。
- [0089] 融点以上の温度での熱処理は、有機半導体材料を融解させるので、形成された配向或いは結晶化した膜が溶融状態となり、破壊されるからである。また余りに高い温度に晒されると、有機半導体材料自体の分解や変質も起こるため好ましくない。
- [0090] これらの熱処理は、窒素或いはヘリウム、アルゴン等の不活性ガス中で行うのが好ましい。又、これら不活性気体の圧力としては $0.7 \times 10^2 \sim 1.3 \times 10^2$ kPaの範囲、即ち大気圧近傍が好ましい。
- [0091] 本発明において、有機半導体材料膜を形成する絶縁体表面を有する基板としては、後述するがトップゲート型、また、ボトムゲート型等、その作製手順により異なってくるが、特にボトムゲート型有機薄膜トランジスタの製造においては、ゲート電極上に形成されたゲート絶縁膜(ポリシリコン基板上に形成される熱酸化膜)等が挙げられる。又トップゲート型薄膜トランジスタ等においては、最初に有機半導体材料薄膜(層)が形成される絶縁体表面を有する基板である。本発明においては、前記絶縁体表面の表面自由エネルギーをYoung-Fowkes式に基づく固体表面の表面自由エネルギーの分散成分 γ_s^d 、極性成分 γ_s^p 、水素結合成分 γ_s^h のうち水素結合成分 γ_s^h が、 $0 < \gamma_s^h < 15$ (mN/m) 更には、 $0 < \gamma_s^h < 10$ (mN/m) となる表面であることが好ましい。
- [0092] これら水素結合成分の値が小さい表面を得るために、例えば、ゲート絶縁膜には表面処理を施すことが好ましい。この様な処理として、ゲート絶縁膜を研磨等により表面粗さを変化させる処理、自己配列型の薄膜を形成させるためのラビング等の配向処

理、また、シランカップリング剤による表面処理が挙げられる。シランカップリング剤としては、オクタデシルトリクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、ヘキサメチルジシラン、ヘキサメチルジシラザン等が好ましい例としてあげられ、本発明はこれらに限らないが、シランカップリング剤による処理は基板表面の表面自由エネルギーを大きく低下させることができ好ましい。

[0093] 尚、本発明において有機半導体材料含有液状材料を適用する基板表面の接触角測定は、協和界面科学株式会社製：接触角計CA-V or CA-DT・A型を用いて20℃、50%RHの環境下で測定するものである。

[0094] このようにして形成される有機半導体層の膜厚としては、特に制限はないが、得られた有機薄膜トランジスタ(TFT)の特性は、半導体層の膜厚に大きく左右される場合が多く、その膜厚は、半導体材料により異なるが、一般に1 μ m以下、特に10～300nmが好ましい。

[0095] また、縮合多環芳香族化合物を有機半導体材料とする場合等、有機半導体層中には、有機半導体材料のみではなく、たとえば、アクリル酸、アセトアミド、ジメチルアミノ基、シアノ基、カルボキシ基、ニトロ基などの官能基を有する材料や、ベンゾキノ誘導体、テトラシアノエチレンおよびテトラシアノキノジメタンやそれらの誘導体などのように電子を受容するアクセプターとなる材料や、たとえばアミノ基、トリフェニル基、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、フェニル基などの官能基を有する材料、フェニレンジアミンなどの置換アミン類、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、カルバゾールおよびその誘導体、テトラシアフルバレンとその誘導体など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行ってもよい。

[0096] ドーピングが施された有機半導体膜の有機半導体材料分子の配向等、構造化においても、本発明に係わる有機半導体膜の形成方法は同様に有用である。

[0097] 本発明において、好ましい態様の一つであるボトムゲート型の有機薄膜トランジスタを例にとり、有機薄膜トランジスタの作製について説明する。

[0098] 有機薄膜トランジスタは、支持体上にゲート電極、ゲート絶縁膜、活性層、ソース電極、ドレイン電極がそれぞれ最適に配置されることで構成されるものである。

- [0099] 従って、例えば、支持体上に、ゲート電極を形成した後、ゲート絶縁膜を形成し、ゲート絶縁膜上に前記の方法にて、活性層(有機半導体材料薄膜(層))を形成した後、それぞれ、ソース、ドレイン電極を形成することにより本発明に係わる有機薄膜トランジスタは形成される。
- [0100] また、例えば、ゲート絶縁膜形成後、ゲート絶縁膜上にソース、ドレイン電極パターンを形成し、該ソース、ドレイン電極間に、有機半導体層を、パターニングにより形成してもよい。
- [0101] この様に支持体上に、ゲート電極、ゲート絶縁膜、有機半導体材料薄膜(層)、ソース電極、ドレイン電極を、それぞれ必要な場合には適宜パターニングし、最適に配置することで、本発明に係わる有機薄膜トランジスタが得られる。
- [0102] 以下、本発明において有機半導体薄膜(層)以外の、有機薄膜トランジスタを構成するその他の構成要素について説明する。
- [0103] 本発明において、前記ソース電極、ドレイン電極およびゲート電極を形成する材料は導電性材料であれば特に限定されず、種々の金属材料を用いることができるが、白金、金、銀、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、酸化スズ・アンチモン、酸化インジウム・スズ(ITO)、フッ素ドーパド酸化亜鉛、亜鉛、炭素、グラファイト、グラッシーカーボン、銀ペーストおよびカーボンペースト、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガン、ジルコニウム、ガリウム、ニオブ、ナトリウム、ナトリウム－カリウム合金、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム混合物、リチウム／アルミニウム混合物等が用いられるが、特に、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、ITOおよび炭素等が好ましい。
- [0104] 電極の形成方法としては、上記を原料として蒸着やスパッタリング等の方法を用いて形成した導電性薄膜を、公知のフォトリソグラフ法やリフトオフ法を用いて電極形成する方法、アルミニウムや銅などの金属箔上に熱転写、インクジェット等によるレジスト

を用いてエッチングする方法等がある。

- [0105] 電極の形成方法としては、また導電性微粒子分散液、また、導電性ポリマーの溶液あるいは分散液を、直接インクジェット法によりパターンニングする方法、塗工膜からリソグラフやレーザーアブレーションなどにより形成する方法がある。更に導電性ポリマーや導電性微粒子を含むインク、導電性ペーストなどを凸版、凹版、平版、スクリーン印刷などの印刷法でパターンニングする方法も用いることができる。
- [0106] あるい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、導電性ポリピロール、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なども好適に用いられる。中でも半導体層との接触面において電気抵抗が少ないものが好ましい。
- [0107] 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4.5eV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。
- [0108] このような金属微粒子分散物の製造方法として、ガス中蒸発法、スパッタリング法、金属蒸気合成法などの物理的生成法や、コロイド法、共沈法などの、液相で金属イオンを還元して金属微粒子を生成する化学的生成法が挙げられるが、好ましくは、特開平11-76800号、同11-80647号、同11-319538号、特開2000-239853等々に示されたコロイド法、特開2001-254185、同2001-53028、同2001-35255、同2000-124157、同2000-123634などに記載されたガス中蒸発法により製造された金属微粒子分散物である。
- [0109] 分散される金属微粒子の平均粒径としては、20nm以下であることが好ましい。
- [0110] また、金属微粒子分散物に導電性ポリマーを含有させることが好ましく、これをパターンニングして押圧、加熱等によりソース電極、ドレイン電極を形成すれば、導電性ポリマーにより有機半導体層とのオーミック接触を可能とできる。即ち金属微粒子の表面に、導電性ポリマーを介在させて、半導体への接触抵抗を低減させ、かつ、金属微

粒子を加熱融着させることで、さらに本発明の効果を高めることができる。

- [0111] 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を用いることが好ましく、例えば導電性ポリアニリン、導電性ポリピロール、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などが好適に用いられる。
- [0112] 金属微粒子の含有量は導電性ポリマーに対する質量比で0.00001～0.1が好ましい。この量を超えると金属微粒子の融着が阻害されることがある。
- [0113] これらの金属微粒子分散物で電極を形成する場合、ソース電極、ドレイン電極を形成した後、加熱により前記の金属微粒子を熱融着させることが好ましい。また電極形成時に、概ね、1～50000Pa、さらに1000～10000Pa程度の押圧をかけ、融着を促進してもよい。
- [0114] 上記金属微粒子分散物を用いて電極様にパターニングする方法として、直接インクジェット法によりパターニングする場合、インクジェットヘッドの吐出方式としては、ピエゾ方式、バブルジェット(登録商標)方式等のオンデマンド型や静電吸引方式などの連続噴射型のインクジェット法等公知の方法を使用することができる。
- [0115] 加熱また加圧する方法としては、加熱ラミネータなどに用いられる方法をはじめ、公知の方法を用いることができる。
- [0116] ゲート絶縁層としては種々の絶縁膜を用いることができるが、特に、比誘電率の高い無機酸化物皮膜が好ましい。
- [0117] 無機酸化物としては酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化錫、酸化バナジウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコニウム酸チタン酸バリウム、ジルコニウム酸チタン酸鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、フッ化バリウムマグネシウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ニオブ酸ビスマス、トリオキサイドイットリウムなどが挙げられる。これらのうち好ましいのは、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタンである。窒化珪素、窒化アルミニウム等の無機窒化物も好適に用いることができる。
- [0118] 上記の無機酸化物皮膜の形成方法としては、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、大気圧プラズマ法(大気圧プラズマCVD法)、ディップコート法、キャスト法、リールコート法、バーコート法、ダイコート法等の塗布により形成する方法、印刷やインクジェットなどのパターンニングによる方法などのウエットプロセスが挙げられ、材料に応じて使用できる。

[0119] ウエットプロセスは、無機酸化物の微粒子を、任意の有機溶剤或いは水に必要な応じて界面活性剤等の分散補助剤を用いて分散した液を塗布、乾燥する方法や、酸化物前駆体、例えばアルコキシド体の溶液を塗布乾燥する所謂ゾルゲル法が用いられる。

[0120] これらのうち好ましいのは大気圧プラズマ法とゾルゲル法である。

[0121] 大気圧プラズマ法による絶縁膜の形成方法は、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電し、反応性ガスをプラズマ励起し、基材上に薄膜を形成する処理で、その方法については特開平11-61406号、同11-133205号、特開2000-121804、同2000-147209、同2000-185362等に記載されている。これによって高機能性の薄膜を、生産性高く形成することが出来る。

[0122] 又、これらの絶縁膜には予め表面処理を施してもよく、これらの処理としては前記の様なシランカップリング剤による処理、ラビング等の配向処理が好ましく挙げられる。

[0123] 又、有機化合物皮膜の形成法としては、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、或いは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、およびシアノエチルプルラン等を用いることもできる。有機化合物皮膜の形成法としてはウエットプロセスが好ましい。

[0124] 無機酸化物皮膜と有機酸化物皮膜は積層して併用することが出来る。又これら絶縁膜の膜厚としては、一般に50nm～3 μ m、好ましくは、100nm～1 μ mである。

[0125] また支持体はガラスやフレキシブルな樹脂製シートで構成され、例えばプラスチックフィルムをシートとして用いることができる。前記プラスチックフィルムとしては、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

フイド、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。この様に、プラスチックフィルムを用いることで、ガラス基板を用いる場合に比べて軽量化を図ることが出来、可搬性を高めることができると共に、衝撃に対する耐性を向上できる。

[0126] 図1に本発明に係る有機薄膜トランジスタ(TFT)の構成例を断面図で示す。

[0127] 同図(a)は、ガラス支持体6上に、マスクを用い、例えば金の蒸着によりパターン形成し、ソース電極2、ドレイン電極3を形成し、その間に有機半導体材料層1を形成し、その上にゲート絶縁層5を形成し、更にその上にゲート電極4を形成して有機TFTを形成したものである。

[0128] 図2(b)、(c)に、トップゲート型の有機薄膜トランジスタの他の構成例を示す。

[0129] また、図2(d)～(f)はボトムゲート型の有機薄膜トランジスタ(TFT)の構成例を示す。同図(d)は支持体6上にゲート電極4を形成した後、ゲート絶縁層5を形成し、その上にソース電極2、ドレイン電極3を形成して、該ソース、ドレイン電極間のゲート絶縁層上に有機半導体材料層1を形成してボトムゲート型の有機TFTを形成したものである。同様に他の構成例を同図(e)、(f)に示す。同図(f)は支持体6上にゲート電極4を形成した後、ゲート絶縁層5を形成し、その上に有機半導体材料層1を形成した後、更にソース電極2、ドレイン電極3を形成して有機TFTを形成したものである。

[0130] 図2は、前記有機薄膜トランジスタを用いて、液晶、電気泳動素子等の出力素子様に構成されたTFTシートの概略等価回路図の1例である。

[0131] TFTシート10はマトリクス配置された多数の有機TFT11を有する。7は各有機TFT11のゲートバスラインであり、8は各有機TFT11のソースバスラインである。各有機TFT11のソース電極には、例えば液晶、電気泳動素子等の出力素子12が接続され、表示装置における画素を構成する。画素電極は光センサの入力電極として用いてもよい。図示の例では、出力素子として液晶が、抵抗とコンデンサからなる等価回路で示されている。13は蓄積コンデンサ、14は垂直駆動回路、15は水平駆動回路である。

実施例

[0132] 以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

[0133] 比較例1

比抵抗 $0.02\ \Omega\cdot\text{cm}$ のn型Siウェハーに厚さ200nmの熱酸化膜を形成した後、酸素プラズマ処理により表面を清浄化しゲート絶縁膜とした。

[0134] 次に、別紙半導体材料として化合物例<9>の表1中の溶媒の0.1質量%溶液を調製し、 N_2 ガスでバブリングすることで、溶液中の溶存酸素を除去し、 N_2 ガス雰囲気中で前記酸化珪素皮膜の表面に塗布し、減圧乾燥させた。

[0135] 更に、この膜の表面にマスクを用いて金を蒸着し、ソース電極及びドレイン電極を形成した。以上によりチャンネル長 $L=30\ \mu\text{m}$ 、チャンネル幅 $W=1\text{mm}$ の有機薄膜トランジスタを作製した。このトランジスタは、pチャンネルチャンネルエンハンスメント型FETとして良好に動作した。これらのトランジスタのI-V特性から求めた飽和領域におけるキャリア移動度を算出した。

[0136] 実施例1

比抵抗 $0.02\ \Omega\cdot\text{cm}$ のn型Siウェハーに厚さ200nmの熱酸化膜を形成した後これをゲート絶縁膜とし、次いで比較例1と同様の方法で薄膜トランジスタを作製し同様にFETとして性能を測定した。

[0137] 実施例2

比抵抗 $0.02\ \Omega\cdot\text{cm}$ のn型ウェハーに厚さ200nmの熱酸化膜(SiO_2)をゲート絶縁層として形成した後、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)をスピコートで塗布し、 80°C で30分加熱することで表面処理を行った。次いで、実施例1と同様にして、有機半導体層を形成し、更にソース、ドレイン電極を形成し、薄膜トランジスタを作製した。

[0138] 比較例と同様にFETとして性能を測定した。

[0139] 実施例3

比抵抗 $0.02\ \Omega\cdot\text{cm}$ のn型ウェハーに厚さ200nmの熱酸化膜を形成した後、オクタトリクロロシラン(OTS)のトルエン溶液(1質量%)に10分間浸漬した後、トルエンですすぎ、乾燥させることで熱酸化膜の表面処理を行い、ゲート絶縁膜とした。次いで、実施例1と同様にして、有機半導体層を形成し、更にソース、ドレイン電極を形

成し、薄膜トランジスタを作製した。比較例と同じにFETの性能を測定した。

[0140] 比較例1および実施例1～3即ち、前記Siウェハーに形成した200nmの熱酸化膜(SiO_2)表面(実施例1)、前記Siウェハーに形成した200nmの熱酸化膜(SiO_2)表面にHMDS処理を施した表面(実施例2)およびオクチルトリクロルシラン(OTS)による表面処理を施した熱酸化膜(SiO_2)表面(実施例3)、また前記Siウェハーに形成した200nmの熱酸化膜(SiO_2)表面に対し酸素プラズマ処理を施した表面(比較例1)に対し、それぞれn-ヘキサン、沃化メチレン、水の接触角を測定し(20℃)、それぞれの表面自由エネルギーの非極性成分 γ_L^d 、極性成分 γ_L^p 、水素結合成分 γ_L^h とからそれぞれの固体表面の表面自由エネルギー各成分 γ_s^d 、 γ_s^p 、 γ_s^h を計算した(表1)。

[0141] 一方、塗布液に用いた溶媒の表面自由エネルギー(20℃)は、文献「塗れ技術ハンドブック－基礎・測定評価データ－石井淑夫、小石眞純、角田光雄 33頁」を参照した(一部を表2に挙げた)。

[0142] 比較例1および実施例1～3で作製したこれらのトランジスタのI-V特性から求めた飽和領域におけるキャリア移動度について、また、用いた基板表面の表面エネルギーと有機半導体材料溶液に用いた溶媒の表面エネルギーの各成分同士の差(基板の表面自由エネルギーの水素結合成分)－(溶媒の表面自由エネルギーの水素結合成分)について表3に纏めた(それぞれ20℃のときの値)。

[0143] [表1]

	固体表面の表面自由エネルギー (mN/m)		
	γ_s^d	γ_s^p	γ_s^h
OTS 処理	23.2	2.1	0.1
HMDS 処理	25.0	3	1
SiO_2	39.3	4.5	19.3
$\text{SiO}_2(\text{O}_2)$	40.6	4.3	30.9

[0144] [表2]

	溶媒の表面自由エネルギー (mN/m)		
	γ_L^d	γ_L^p	γ_L^h
クロロホルム	18.16	3.13	5.85
o-ジクロロベンゼン	17.86	5.92	3.06
トルエン	23.92	1.90	2.71
ヘキサン	18.4	0.00	0.00
シクロヘキサン	24.38	0.00	0.00
テトラヒドロフラン (THF)	14.54	4.95	6.90

[0145] [表3]

	比較例 1 ; SiO ₂ (O ₂)	実施例 1 ; SiO ₂	実施例 2 ; HMDS	実施例 3 ; OTS
	移動度 (μ)	移動度 (μ)	移動度 (μ)	移動度 (μ)
	$\gamma_s^h - \gamma_L^h$	$\gamma_s^h - \gamma_L^h$	$\gamma_s^h - \gamma_L^h$	$\gamma_s^h - \gamma_L^h$
クロロホルム	10 ⁻⁵ 以下	0.0005	0.08	製膜不可
	25.0	13.5	-4.9	-5.7
o-ジクロロベンゼン	10 ⁻⁵ 以下	0.0005	0.05	0.1
	27.8	16.3	-2.1	-2.9
トルエン	10 ⁻⁵ 以下	0.0005	0.05	0.1
	28.1	16.6	-1.7	-2.6
ヘキサン	10 ⁻⁵ 以下	0.0005	0.01	0.01
	30.9	19.3	1.0	0.1
シクロヘキサン	10 ⁻⁵ 以下	0.0005	0.01	0.01
	30.9	19.3	1.0	0.1
テトラヒドロフラン (THF)	10 ⁻⁵ 以下	0.001	製膜不可	製膜不可
	24.0	12.4	-5.9	-6.8
THF : シクロヘキサン = 2 : 8	10 ⁻⁵ 以下	0.0008	0.02	0.08
	29.5	18.0	-0.4	-1.2

表面自由エネルギー単位はmN/m

THF : シクロヘキサン = 2 : 8 は容量比

[0146] ゲート絶縁膜表面の表面自由エネルギーと有機半導体材料溶液に用いられた溶媒の表面自由エネルギーの水素結合成分の差が請求の範囲第1項に記載された範囲にあり、かつ基板表面の表面自由エネルギーの水素結合成分が請求の範囲第1項の値を満たす場合には、作製された有機薄膜トランジスタのキャリア移動度が大きいことがわかる。特に基板表面が表面処理されている場合これらのトランジスタはキャリア移動度が大きく、pチャネルエンハンスメント型TFTとして良好な特性をしめす。

請求の範囲

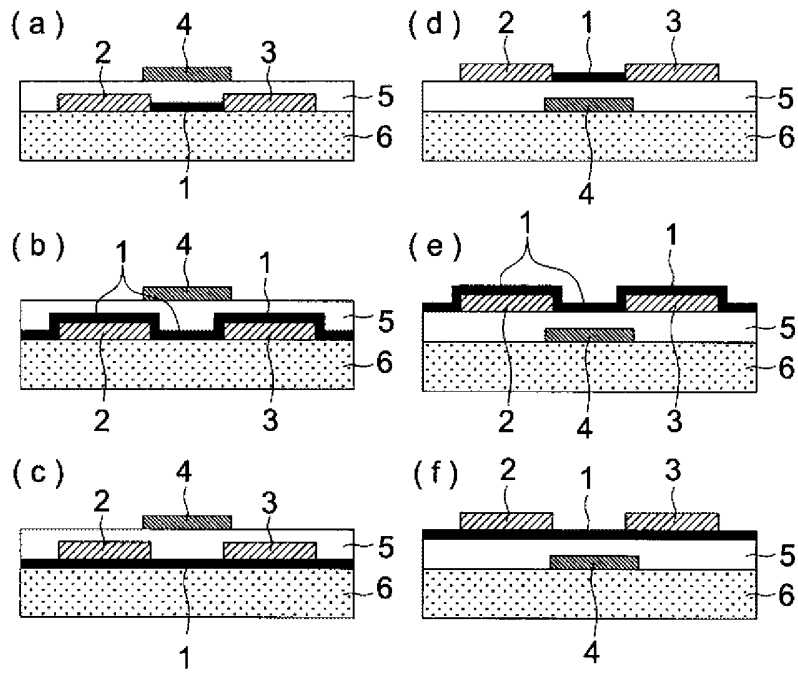
- [1] 基板表面に、有機半導体材料を含む液体を塗布して半導体材料薄膜を形成する有機半導体材料薄膜の形成方法において、
前記基板表面の表面自由エネルギーを、

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^h$$
で表したとき
(ここにおいて、 γ_s^d 、 γ_s^p 、 γ_s^h は、それぞれYoung-Fowkes式に基づく固体表面の表面自由エネルギーの非極性成分、極性成分、水素結合成分を表す。)、
また、前記液体中の溶媒の表面自由エネルギーを、

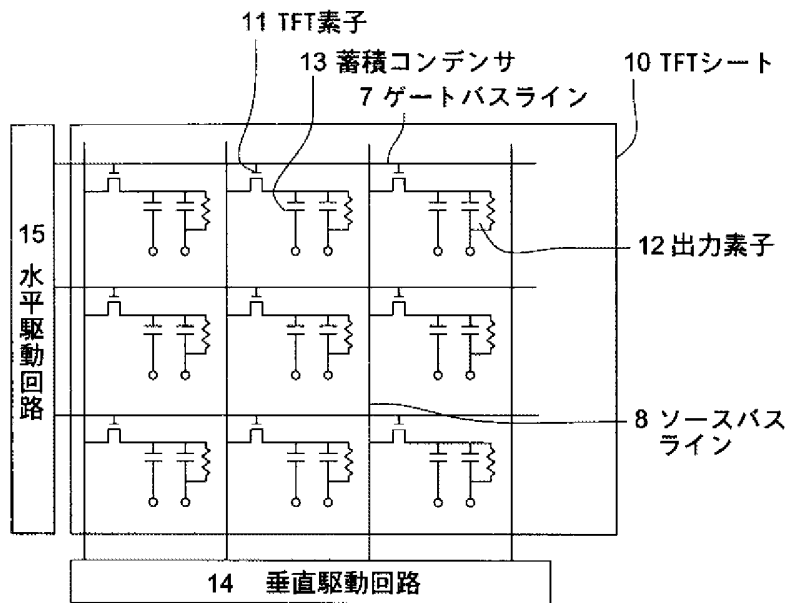
$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p + \gamma_L^h$$
で表したとき
(ここにおいて、 γ_L^d 、 γ_L^p 、 γ_L^h は、それぞれYoung-Fowkes式に基づく液体の表面自由エネルギーの非極性成分、極性成分、また水素結合成分を表す。)、
 $\gamma_s^h - \gamma_L^h$ の値が -5mN/m 以上 20mN/m 以下の範囲であり、かつ前記基板表面の表面自由エネルギーの水素結合成分 γ_s^h が、 $0 < \gamma_s^h < 20 (\text{mN/m})$ であることを特徴とする有機半導体材料薄膜の形成方法。
- [2] 前記基板表面は表面処理を施されてい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材料薄膜の形成方法。
- [3] 前記基板表面の表面自由エネルギーの水素結合成分 γ_s^h は、 $0 < \gamma_s^h < 15 (\text{mN/m})$ であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の有機半導体材料薄膜の形成方法。
- [4] 前記表面処理がシランカップリング剤による処理であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の有機半導体材料薄膜の形成方法。
- [5] 有機半導体材料を含む前記液体中の溶媒は非ハロゲン系溶媒であることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の有機半導体材料薄膜の形成方法。
- [6] 前記有機半導体材料の重量平均分子量が、5000以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載の有機半導体材料薄膜の形成方法。
- [7] 有機半導体材料が、チオフェン環を有する化合物である請求の範囲第1項～第6項のいずれか1項に記載の有機半導体材料薄膜の形成方法を用いることを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

- [8] 前記有機半導体材料が、アルキルチオフェン環を有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/310177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/368(2006.01) i, H01L21/336(2006.01) i, H01L29/786(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, H01L21/336, H01L29/786, 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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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.
X Y	JP 2004-273678 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 30 September, 2004 (30.09.04), Par. Nos. [0066] to [0073] (Family: none)	1-2, 6-8 5
Y	JP 2004-214482 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 29 July, 2004 (29.07.04), Par. Nos. [0037], [0048], [0067] to [0069] (Family: none)	5

☒ 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
17 August, 2006 (17.08.06)

Date of mailing of the international search report
29 August, 2006 (29.08.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/310177

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 2004-6758 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 08 January, 2004 (08.01.04), Par. Nos. [0073] to [0080] (Family: none)	1-8

特許協力条約

P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)
〔P C T 18 条、P C T 規則 43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 F05-10247752	今後の手続きについては、様式 P C T / I S A / 2 2 0 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 2 0 0 6 / 3 1 0 1 7 7	国際出願日 (日.月.年) 2 3 . 0 5 . 2 0 0 6	優先日 (日.月.年) 2 1 . 0 6 . 2 0 0 5
出願人 (氏名又は名称) コニカミノルタホールディングス株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 18条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語に関し、この国際調査は以下のものに基づき行った。

☒ 出願時の言語による国際出願

☐ 出願時の言語から国際調査のための言語である _____ 語に翻訳された、
この国際出願の翻訳文 (P C T 規則12.3(a)及び23.1(b))

b. ☐ この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでいる (第 I 欄参照)。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 II 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 III 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第IV欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により
国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこ
の国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 図面に関して

a. 要約書とともに公表される図は、
第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ 出願人は図を示さなかったので、国際調査機関が選択した。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表しているので、国際調査機関が選択した。

b. ☒ 要約とともに公表される図はない。

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, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/786(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, H01L21/336, H01L29/786, 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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 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
X Y	JP 2004-273678 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004.09.30, [0066]-[0073] (ファミリーなし)	1-2, 6-8 5
Y	JP 2004-214482 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004.07.29, [0037], [0048], [0067]-[0069] (ファミリーなし)	5
A	JP 2004-6758 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004.01.08, [0073]-[0080] (ファミリーなし)	1-8

☐ 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 7 . 0 8 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 8 . 2 0 0 6

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