

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4629997号  
(P4629997)

(45) 発行日 平成23年2月9日 (2011.2.9)

(24) 登録日 平成22年11月19日 (2010.11.19)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 29/786 (2006.01)

H O 1 L 29/78 6 2 7 C

H O 1 L 21/336 (2006.01)

H O 1 L 29/78 6 1 7 T

H O 1 L 51/05 (2006.01)

H O 1 L 29/28 1 0 0 A

H O 1 L 51/30 (2006.01)

H O 1 L 29/28 2 8 0

H O 1 L 21/28 (2006.01)

H O 1 L 21/28 A

請求項の数 7 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-124292 (P2004-124292)  
 (22) 出願日 平成16年4月20日 (2004.4.20)  
 (65) 公開番号 特開2005-310962 (P2005-310962A)  
 (43) 公開日 平成17年11月4日 (2005.11.4)  
 審査請求日 平成18年8月21日 (2006.8.21)  
 (31) 優先権主張番号 特願2003-156314 (P2003-156314)  
 (32) 優先日 平成15年6月2日 (2003.6.2)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-86388 (P2004-86388)  
 (32) 優先日 平成16年3月24日 (2004.3.24)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000006747  
 株式会社リコー  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
 (74) 代理人 100070150  
 弁理士 伊東 忠彦  
 (72) 発明者 近藤 均  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内  
 (72) 発明者 友野 英紀  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内  
 (72) 発明者 田野 隆徳  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜トランジスタ及び薄膜トランジスタアレイ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

臨界表面張力が大きい高表面エネルギー部と臨界表面張力が小さい低表面エネルギー部を有する濡れ性変化層と、導電性材料を含有する液体を付与することにより前記高表面エネルギー部に形成されている導電層とを有する積層構造体を有する薄膜トランジスタであって、

ゲート電極と、

該ゲート電極上に形成されている前記濡れ性変化層と、

前記低表面エネルギー部に形成されている半導体層と、

該半導体層に接して前記導電層として形成されているソース電極及びドレイン電極とを有し、

前記濡れ性変化層は、エネルギーの付与により臨界表面張力が変化する、側鎖に疎水性基を有するポリイミドを含むことを特徴とする薄膜トランジスタ。

【請求項 2】

前記高表面エネルギー部の臨界表面張力と前記低表面エネルギー部の臨界表面張力の差が10 mN/m以上であることを特徴とする請求項1に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項 3】

前記低表面エネルギー部の臨界表面張力が40 mN/m以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項 4】

10

20

前記濡れ性変化層は、２種類以上の材料からなることを特徴とする請求項１乃至３のいずれか一項に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項５】

前記濡れ性変化層は、２層以上の積層構造からなることを特徴とする請求項４に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項６】

前記濡れ性変化層は、第一の材料と第二の材料からなり、

前記第一の材料と前記第二の材料との重量比は、 $60/40 \sim 95/5$ であることを特徴とする請求項４又は５に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項７】

請求項１乃至６のいずれか一項に記載の薄膜トランジスタが基板上に複数個配設されていることを特徴とする薄膜トランジスタアレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、ＴＦＴ（薄膜トランジスタ：Thin Film Transistor）等に好適な積層構造体を用いた薄膜トランジスタ及び薄膜トランジスタアレイに関する。

【背景技術】

【０００２】

液晶表示装置、ＰＤＰ（プラズマディスプレイパネル）、有機ＥＬ（Electro-luminescence）ディスプレイ等のフラットパネルディスプレイは電極、ＭＩＭ（Metal-Insulator-Metal）素子やＴＦＴ等の能動素子或いは発光素子など薄膜層をパターニングして構成される部位を具備している。

【０００３】

特に、近年その一部若しくは全部に有機材料を用いた素子が、低コスト化や大面積化容易性等の製造上のメリットや無機材料にない機能発現の可能性から注目されている。例えば、特許文献１によれば、光や熱などの物理的外部刺激によりキャリア移動度が変化する有機半導体材料を用いた電界効果型トランジスタが提案されている。

【０００４】

ところで、薄膜層をパターニングする方法としては、フォトリソグラフィー法が一般に使用される。その工程は以下の通りである。

【０００５】

- （１） 薄膜層を有する基板上にフォトレジスト層を塗布する（レジスト塗布）
- （２） 加熱により溶剤を除去する（プリベーク）
- （３） パターンデータに従ってレーザー或いは電子線を用いて描画されたハードマスクを通して紫外光を照射する（露光）
- （４） アルカリ溶液で露光部のレジストを除去する（現像）
- （５） 加熱により未露光部（パターン部）のレジストを硬化する（ポストベーク）
- （６） エッチング液に浸漬又はエッチングガスに暴露し、レジストのない部分の薄膜層を除去する（エッチング）
- （７） アルカリ溶液又は酸素ラジカルでレジストを除去する（レジスト剥離）

各薄膜層を形成後、上記の工程を繰返すことによって能動素子が完成するが、高価な設備と工程の長さがコストを上昇させる原因となっている。

【０００６】

近年、製造コストを低減するために印刷法によるパターン形成が試みられている。特許文献２では、ＴＦＴを構成する薄膜層のパターニング工程の一部を、フォトリソグラフィー法の代わりに例えば凹版オフセット印刷法で行う方法が開示されている。この方法を示す図１３を参照すれば、凹部にレジスト１０２が入った印刷版１０１の上を転写体１０３が回転することによってレジスト１０２を転写体１０３に転写し、これを被転写層（薄膜層）１０５が形成された基板１０４上に印刷することによって被転写層（薄膜層）１０５

10

20

30

40

50

上にレジストパターンが形成されるようにしたものである。

【 0 0 0 7 】

非特許文献 1 によれば、ナノパーティクルインクを使ったインクジェット法で幅 5 0  $\mu$  m、ピッチ 4 0 0  $\mu$  m 程度の金属配線を形成する方法が記載されている。

【 0 0 0 8 】

非特許文献 2 によれば、図 1 4 に示すように、全ての層が有機材料で構成される T F T の電極層 ( 1 1 0 はゲート電極層、1 1 1 はソース電極層、1 1 2 はドレイン電極層 ) をインクジェット法でパターン形成する方法が記載されている。ここでは、疎水性の材料 ( ポリイミド ) からなるリブ 1 1 3 をガラス基板 1 1 4 上に設けて、電極間ギャップ ( チャネル長 ) が 5 ~ 1 0  $\mu$  m のソース・ドレイン電極層 1 1 1 , 1 1 2 を形成している。なお、1 1 5 は半導体層、1 1 6 はポリマー絶縁体層である。

10

【 0 0 0 9 】

特許文献 3 によれば、図 1 5 に示すように、基板 1 2 1 上の有機分子膜 1 2 2 を用いて紫外線等によりその一部を分解、除去することにより親液部 1 2 1 a と撥液部 1 2 1 b とからなるパターンを形成し、導電性微粒子を含有した液体 1 2 3 を親液部 1 2 1 a に選択的に塗布した後、熱処理することによって導電膜パターンを形成する方法が開示されている。

【 0 0 1 0 】

この方法によれば、有機分子膜 1 2 2 にフォトマスクを介して紫外光を照射するだけで親液部 1 2 1 a と撥液部 1 2 1 b とからなるパターンを形成することができるため大幅に工程を短縮することができる。

20

【 0 0 1 1 】

【特許文献 1】特開平 7 - 8 6 6 0 0 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 2 - 2 6 8 5 8 5 公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 1 6 4 6 3 5 公報

【非特許文献 1】SOCIETY FOR INFORMATION DISPLAY 2002 INTERNATIONAL SYMPOSIUM DIGEST OF TECHNICAL PAPER・VolumeXXXIII, p.753 ~ 755

【非特許文献 2】SOCIETY FOR INFORMATION DISPLAY 2002 INTERNATIONAL SYMPOSIUM DIGEST OF TECHNICAL PAPER・VolumeXXXIII, p.1017 ~ 1019、Sience 290, p.2123 ~ 2126 (2000)

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

ところが、特許文献 1 のようなオフセット印刷法では、極めて高精度なものを用いてもパターン寸法精度及び位置合わせ精度を合わせたパターン誤差は  $\pm 1 0 \mu$  m で、汎用的なものでは  $\pm 5 0 \mu$  m にも及ぶため、微細なパターン形成には適さない。

【 0 0 1 3 】

また、非特許文献 1 では、プリンタに使用されるレベルの通常のインクジェットヘッドを用いた場合、解像度 3 0  $\mu$  m、位置合わせ精度  $\pm 1 5 \mu$  m 程度であるため、やはり微細なパターン形成は困難である。

40

【 0 0 1 4 】

非特許文献 2 では、表面エネルギーを制御することによってインクに対する濡れ性をコントロールして、インクジェット法の解像度を超えたパターン形成を可能にしている点で優れているが、ポリイミドからなるリブを作製するために以下のような長い工程

ポリイミドプリカーサーを塗布し焼成する ( ポリイミド膜形成 )

フォトリソ層を塗布する ( レジスト塗布 )

加熱により溶剤を除去する ( プリベーク )

マスクを通して紫外光を照射する ( 露光 )

アルカリ溶液で露光部のレジストを除去する ( 現像 )

加熱により未露光部 ( パターン部 ) のレジストを硬化する ( ポストベーク )

50

酸素プラズマによりレジストのない部分のポリイミド膜を除去する（エッチング）  
溶剤でレジストを除去する（レジスト剥離）  
を必要とするためインクジェット法の利点を損なっている。

【 0 0 1 5 】

また、特許文献 3 の場合、有機分子膜 1 2 2 が非常に薄いこと、親液部 1 2 1 a においてはこの膜が存在せず基板 1 2 1 が露出していることなどから有機分子膜 1 2 2 は表面エネルギー制御以外のバルク体としての機能は有しておらず、機能性が低いものである。

【 0 0 1 6 】

本発明の目的は、印刷法のような低コストかつ材料使用効率の高い方法が適用でき、簡便に微細なパターンの形成が可能であって、かつ、パターン形成以外に高付加価値機能を有する積層構造体を用いた作製が容易でかつ高性能な薄膜トランジスタ及び薄膜トランジスタアレイを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 7 】

請求項 1 に記載の発明は、臨界表面張力が大きい高表面エネルギー部と臨界表面張力が小さい低表面エネルギー部を有する濡れ性変化層と、導電性材料を含有する液体を付与することにより前記高表面エネルギー部に形成されている導電層とを有する積層構造体を有する薄膜トランジスタであって、ゲート電極と、該ゲート電極上に形成されている前記濡れ性変化層と、前記低表面エネルギー部に形成されている半導体層と、該半導体層に接して前記導電層として形成されているソース電極及びドレイン電極とを有し、前記濡れ性変化層は、エネルギーの付与により臨界表面張力が変化する、側鎖に疎水性基を有するポリイミドを含む。

【 0 0 1 8 】

本発明者らは、エネルギーの付与によって臨界表面張力が変化する材料を含む濡れ性変化層の一部分に紫外線等のエネルギーを付与し、濡れ性の異なる部位（臨界表面張力の異なる部位）を設けることにより、その上に導電層を選択的に形成することが可能であること、及び、このような材料のエネルギー未付与部（即ち、低表面エネルギー部）は半導体材料、特に有機半導体材料と良好な界面を形成することができることを見出すとともに、このように構成される積層構造体を用いることにより、製造プロセスが簡便であってかつ性能が高い電子素子を提供できることを確認したものである。

【 0 0 1 9 】

従って、本発明によれば、印刷法のような低コストかつ材料使用効率の高い方法で、簡便に製造できる微細な導電層パターン及び高移動度の半導体層を有する薄膜トランジスタを提供することができる。特に、濡れ性変化層自身がゲート絶縁層を兼ねることができるため、さらに低コストな薄膜トランジスタを提供することができる。また、より高移動度の半導体層を有する薄膜トランジスタを提供することができる。

【 0 0 2 0 】

請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 に記載の薄膜トランジスタにおいて、前記高表面エネルギー部の臨界表面張力と前記低表面エネルギー部の臨界表面張力の差が  $10 \text{ mN/m}$  以上である。

【 0 0 2 1 】

従って、高表面エネルギー部と低表面エネルギー部とのパターン形状に従って導電性材料を含有する液体を親液性である高表面エネルギー部にのみ確実に付着させるためには、表面エネルギー差が大きいこと、言い換えれば、これらのエネルギー部間の臨界表面張力の差が大きいことが必要であるが、この差を  $10 \text{ mN/m}$  以上とすることにより、確実に導電性材料含有の液体を付着させることができる。

【 0 0 2 2 】

請求項 3 に記載の発明は、請求項 1 又は 2 に記載の薄膜トランジスタにおいて、前記低表面エネルギー部の臨界表面張力が  $40 \text{ mN/m}$  以下である。

【 0 0 2 3 】

10

20

30

40

50

従って、移動度は臨界表面張力が  $40 \text{ mN/m}$  を超えると急激に減少するが、この低表面エネルギー部の臨界表面張力を  $40 \text{ mN/m}$  以下とすることにより、半導体層の移動度を高くすることができるとともに、低表面エネルギー部分での液体反発性が良好なものとなりパターン不良のない導電層を有する薄膜トランジスタを提供することができる。

【0024】

請求項4に記載の発明は、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の薄膜トランジスタにおいて、前記濡れ性変化層は、2種類以上の材料からなる。

請求項5に記載の発明は、請求項4に記載の薄膜トランジスタにおいて、前記濡れ性変化層は、2層以上の積層構造からなる。

請求項6に記載の発明は、請求項4又は5に記載の薄膜トランジスタにおいて、前記濡れ性変化層は、第一の材料と第二の材料からなり、前記第一の材料と前記第二の材料との重量比は、 $60/40 \sim 95/5$ である。

【0025】

従って、異なった特性を持つ材料を用いることで、濡れ性変化層に濡れ性変化以外の特性を持たせることが可能となる。

【0056】

請求項7に記載の発明は、薄膜トランジスタアレイにおいて、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の薄膜トランジスタが基板上に複数個配設されている。

【0057】

従って、省資源で低コストかつ高性能な電子素子アレイを提供することができる。

【発明の効果】

【0060】

請求項1に記載の発明によれば、エネルギーの付与により臨界表面張力が変化する、側鎖に疎水性基を有するポリイミドを含む濡れ性変化層の一部分に紫外線等のエネルギーを付与し、濡れ性の異なる部位（臨界表面張力の異なる部位）を設けることにより、その上に導電層を選択的に形成することが可能であること、及び、このような材料のエネルギー未付与部（即ち、低表面エネルギー部）は半導体材料、特に有機半導体材料と良好な界面を形成することができることを見出した。即ち、臨界表面張力が大きい高表面エネルギー部と臨界表面張力が小さい低表面エネルギー部を有する濡れ性変化層と、導電性材料を含有する液体を付与することにより前記高表面エネルギー部に形成されている導電層とを有する積層構造体を有する電子素子であって、ゲート電極と、該ゲート電極上に形成されている前記濡れ性変化層と、前記低表面エネルギー部に形成されている半導体層と、該半導体層に接して前記導電層として形成されているソース電極及びドレイン電極とを有し、前記濡れ性変化層は、エネルギーの付与により臨界表面張力が変化する、側鎖に疎水性基を有するポリイミドを含むことにより構成した。このため、印刷法のような低コストかつ材料使用効率の高い方法で、簡便に製造できる微細な導電層パターン及び高移動度の半導体層を有する薄膜トランジスタを提供することができる。特に、濡れ性変化層自身がゲート絶縁層を兼ねることができるため、さらに低コストなトランジスタ構造を有する薄膜トランジスタを提供することができる。また、より高移動度の半導体層を有する薄膜トランジスタを提供することができる。

【0061】

請求項2に記載の発明によれば、請求項1に記載の薄膜トランジスタにおいて、高表面エネルギー部と低表面エネルギー部とのパターン形状に従って導電性材料を含有する液体を親液性である高表面エネルギー部にのみ確実に付着させるためには、表面エネルギー差が大きいこと、言い換えれば、これらのエネルギー部間の臨界表面張力の差が大きいことが必要であるが、この差を  $10 \text{ mN/m}$  以上としたので、確実に導電性材料を含有する液体を付着させることができる。

【0062】

請求項3に記載の発明によれば、請求項1又は2に記載の薄膜トランジスタにおいて、移動度は臨界表面張力が  $40 \text{ mN/m}$  を超えると急激に減少するが、この低表面エネルギー

10

20

30

40

50

一部の臨界面張力を  $40 \text{ mN/m}$  以下としたので、半導体層の移動度を高くすることができるとともに、低表面エネルギー部分での液体反発性が良好なものとなりパターン不良のない導電層を有する薄膜トランジスタを提供することができる。

【0063】

請求項 4 乃至 6 に記載の発明によれば、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の薄膜トランジスタにおいて、濡れ性変化層は、2 種類以上の材料からなるので、異なった特性を持つ材料を用いることで、濡れ性変化層に濡れ性変化以外の特性を持たせることができる。

【0079】

請求項 7 に記載の発明によれば、薄膜トランジスタアレイにおいて、請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の薄膜トランジスタが基板上に複数個配設されているので、省資源で低コストかつ高性能な薄膜トランジスタアレイを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0081】

本発明の一実施の形態を図 1 ないし図 12 並びに図 16 ないし図 22 に基づいて説明する。

【0082】

〔積層構造体〕

まず、本実施の形態の積層構造体について説明する。図 1 は、本実施の形態の積層構造体 1 の原理的構成例を示す断面模式図である。本実施の形態の積層構造体 1 は、例えば基板（図示せず）上に形成された濡れ性変化層 2 をベースとして構成されている。ここに、濡れ性変化層 2 は、エネルギーの付与によって臨界面張力が変化する材料からなる層であって、本実施の形態では、少なくとも臨界面張力の異なる 2 つの部位として、より臨界面張力の大きな高表面エネルギー部 3 と、より臨界面張力の小さな低表面エネルギー部 4 とを有している。ここに、図示例の 2 つの高表面エネルギー部 3 間は、例えば、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$  程度の微小ギャップに設定されている。そして、濡れ性変化層 2 に対して高表面エネルギー部 3 の部位には各々導電層 5 が形成され、かつ、濡れ性変化層 2 に対して少なくとも低表面エネルギー部 4 に接するようにして半導体層 6 が設けられている。

【0083】

ここで、濡れ性変化層 2 は、単一の材料からなっても良いし、2 種類以上の材料から構成されていても良い。2 種類以上の材料から構成する場合には、具体的には、電気絶縁性のより大きな材料に濡れ性変化のより大きな材料を混合することにより、電気絶縁性に優れ、かつ、濡れ性変化にも優れた濡れ性変化層 2 を提供することが可能となる。

【0084】

また、濡れ性変化は大きい成膜性に問題がある材料を用いることが可能となるため選択できる材料が多くなる。具体的には、一方の材料の濡れ性変化はより大きい凝集力が強い成膜することが困難な材料である場合に、この材料を成膜性の良いもう一方の材料と混合することで、上記濡れ性変化層を容易に作製することが可能となる。

【0085】

本実施の形態の濡れ性変化層 2 の断面模式図を図 16 に示す。例えば、第二の材料 72 よりも電気絶縁性に優れた第一の材料 71 から構成される層上に、第一の材料 71 よりも濡れ性変化に優れた第二の材料 72 からなる層が明確に分離され積層された構造となっている。

【0086】

このような構造は、第一の材料 71 からなる層を作製した後に第二の材料 72 からなる層を順次積層して作製することが可能である。作製方法としては、真空蒸着などの真空プロセスを用いることも可能であるし、溶剤を用いた塗布プロセスを使用することも可能である。

【0087】

また、第一の材料 71 と第二の材料 72 を混合した溶液を基板に塗布、乾燥することに

10

20

30

40

50

より、作製することも可能である。これは第二の材料 7 2 の極性が相対的に小さい場合、相対的に分子量の小さい場合などでは、乾燥時に溶媒が蒸発するまでの間に第二の材料 7 2 が表面側に移行し層を形成する。なお、塗布プロセスを用いた場合は、図 1 7 の断面模式図に示すように、第一の材料 7 1 からなる層と第二の材料 7 2 からなる層は、界面によって明確に分離されない場合が多い。

#### 【 0 0 8 8 】

本実施の形態において、相対的に電気絶縁性に優れた第一の材料 7 1 と相対的に濡れ性変化の大きい第二の材料 7 2 の組成割合である第一 / 第二は、重量比で 5 0 / 5 0 ~ 9 9 / 1 である。第二の材料 7 2 の重量比が増加するにつれ濡れ性変化層 2 の電気絶縁性が低くなり電子素子の絶縁層としては不向きとなる。一方で第一の材料 7 1 の重量比が増すと濡れ性変化が小さくなるため、導電層のパターニングが良好でなくなる。それゆえ、両者の混合比は望ましくは 6 0 / 4 0 ~ 9 5 / 5 、更に望ましくは 7 0 / 3 0 ~ 9 0 / 1 0 である。

10

#### 【 0 0 8 9 】

なお、図 1 7 の断面模式図に示すように、第一の材料 7 1 からなる層と第二の材料 7 2 からなる層は界面によって明確に分離されていなくてもよい。また、図 1 7 或いは図 1 8 に示すように、膜厚方向に対して所定の濃度分布で第一及び第二の材料 7 1 , 7 2 が混在していてもよい。

#### 【 0 0 9 0 】

2 種類以上の材料から濡れ性変化層 2 が構成されている場合は、2 層以上の積層構造からなっている場合でも構わないし、層構造を持たずに膜厚方向に対して所定の濃度分布で材料が混在していてもよい。

20

#### 【 0 0 9 1 】

基板と接していない側の濡れ性変化層表面 2 a は、図 1 9 の平面模式図に示すように、第二の材料 7 2 が均一に分散した表面からなっていることが望ましい。しかしながら、微細なパターニングが可能であるならば、図 2 0 の平面模式図に示すように第二の材料 7 2 が均一に分散した中に第一の材料 7 1 が分散している状態、図 2 1 の平面模式図に示されるように層分離を起こし、いわゆる海島構造になっても構わない。

#### 【 0 0 9 2 】

ここで、導電層 5 は、望ましくは導電性材料を含有する液体を加熱、紫外線照射等によって固化することによって得られる層である。なお、導電性材料を含有する液体とは、

30

- 1 導電性材料を溶媒に溶解したもの、
- 2 導電性材料の前駆体若しくは前駆体を溶媒に溶解したもの、
- 3 導電性材料粒子を溶媒に分散したもの、
- 4 導電性材料の前駆体粒子を溶媒に分散したもの、

等を言う。より具体的には、A g , A u , N i 等の金属微粒子を有機溶媒や水に分散したものやドーブド P A N I ( ポリアニリン ) や P E D O T ( ポリエチレンジオキシチオフェン ) に P S S ( ポリスチレンスルホン酸 ) をドーブした導電性高分子の水溶液等を例示することができる。

#### 【 0 0 9 3 】

40

濡れ性変化層 2 は、前述したように、熱、紫外線、電子線、プラズマ等のエネルギーを与えることによって、臨界面張力が変化する材料からなる層で、エネルギー付与前後での臨界面張力の変化量が大きいものが好ましい。このような材料の場合、濡れ性変化層 2 の一部分にエネルギーを付与し、高表面エネルギー部 3 と低表面エネルギー部 4 とからなる臨界面張力の異なるパターンを形成することにより、導電性材料を含有する液体が、高表面エネルギー部 3 には付着しやすく ( 親液性 ) 、低表面エネルギー部 4 には付着しにくく ( 疎液性 ) なるため、パターン形状に従って導電性材料を含有する液体が親液性である高表面エネルギー部 3 に選択的に付着し、それを固化することにより導電層 5 が形成される。

#### 【 0 0 9 4 】

50

ここで、固体表面に対する液体の濡れ性（付着性）について付言する。図 2 は固体 1 1 表面上で液滴 1 2 が接触角  $\theta$  で平衡状態にある時の模式図で、ヤングの式（1）が成立する。

【0095】

$$\gamma_s = \gamma_{sL} + \gamma_L \cos \theta \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $\gamma_s$  は固体 1 1 の表面張力、 $\gamma_{sL}$  は固体 1 1 と液体（液滴 1 2）の界面張力、 $\gamma_L$  は液体（液滴 1 2）の表面張力である。

【0096】

表面張力は表面エネルギーと実質的に同義であり、全く同じ値となる。 $\cos \theta = 1$  の時、 $\theta = 0^\circ$  となり、液体（液滴 1 2）は完全に濡れる。この時の  $\gamma_L$  の値は  $\gamma_s - \gamma_{sL}$  となり、これをその固体 1 1 の臨界表面張力  $\gamma_c$  と呼ぶ。 $\gamma_c$  は表面張力の判っている何種類かの液体を用いて、液体（液滴 1 2）の表面張力と接触角の関係をプロットし、 $\theta = 0^\circ$ （ $\cos \theta = 1$ ）となる表面張力を求めることにより容易に決定できる（Zismanプロット）。 $\gamma_c$  の大きい固体 1 1 表面には液体（液滴 1 2）が濡れやすく（親液性）、 $\gamma_c$  の小さい固体 1 1 表面には液体（液滴 1 2）が濡れにくい（疎液性）。

10

【0097】

ここに、接触角  $\theta$  の測定は液滴法で行うのが簡便である。液滴法には、

（a）読取顕微鏡を液滴 1 2 に向け、顕微鏡内のカーソル線を液滴 1 2 の接点に合わせて角度を読取る接線法、

（b）十字のカーソルを液滴 1 2 の頂点に合わせ、一端を液滴 1 2 と固体 1 1 試料の接する点に合わせた時のカーソル線の角度を 2 倍することにより求める  $\theta/2$  法、

20

（c）モニター画面に液滴 1 2 を映し出し、円周上の 1 点（できれば頂点）と液滴 1 2 と固体 1 1 試料の接点（2 点）をクリックしてコンピュータで処理する 3 点クリック法、

がある。（a）（b）（c）の順に精度が高くなる。

【0098】

図 3 は、後述（参考例 1）の材料（側鎖付ポリイミド）を濡れ性変化層 2 に用い、紫外線未照射部と紫外線照射部との Zisman プロットを行ったものである。図から紫外線未照射部の臨界表面張力  $\gamma_c$  は約 24 mN/m、紫外線照射部の臨界表面張力  $\gamma_c$  は約 45 mN/m であり、その差  $\Delta \gamma_c$  は約 21 mN/m であることが判る。

30

【0099】

高表面エネルギー部 3 と低表面エネルギー部 4 とのパターン形状に従って導電性材料を含有する液体が親液性である高表面エネルギー部 3 にのみ確実に付着するためには、表面エネルギー差が大きいこと、言い換えれば、臨界表面張力の差  $\Delta \gamma_c$  が大きいことが必要である。

【0100】

表 1 はガラス基板上に種々の材料からなる濡れ性変化層 2 を形成し、エネルギー付与部と未付与部との  $\gamma_c$  並びにポリアニリン（水溶液系導電性高分子）の選択付着性を評価したものである。選択付着性はエネルギー付与部と未付与部とからなるパターンの境界を含むエリアにポリアニリン水溶液を滴下し、余分の溶液を除去した後に未付与部に対するポリアニリンの付着（パターン不良）の有無を観察した。なお、表 1 中、A：マルカリンカー M（丸善化学）、B：RN-1024（日産化学）、C：AG-7000（旭硝子）D：PIX-X491-E01（チッソ）である。

40

【0101】



【表 1】

材料	エネルギー	$\Delta \gamma_c$	パターン良否
A: ポリビニルフェノール	紫外線	6 mN/m	×: 未付与部への付着多い
B: ポリイミド	紫外線	10 mN/m	○: 未付与部への付着若干有り
C: 含フッ素アクリレートポリマー	熱	15 mN/m	◎: 未付与部への付着無し
D: 側鎖付ポリイミド (実施例 1)	紫外線	21 mN/m	◎: 未付与部への付着無し

10

## 【0102】

表 1 より濡れ性変化層 2 の、低表面エネルギー部 4 の臨界表面張力と高表面エネルギー部 3 の臨界表面張力との差 ( $\gamma_c$ ) は 10 mN/m 以上であることが望ましく、15 mN/m 以上であることがさらに望ましいことが判る。

## 【0103】

ところで、本実施の形態の特徴的な積層構造体 1 においては、半導体層 6 は濡れ性変化層 2 の低表面エネルギー部 4 に接するため、その部位の物性が半導体層 6 の特性に影響を与えられ考えられる。図 4 は後述(参考例 2)の構造の電子素子(TFT)を濡れ性変化層(ゲート絶縁膜)2の材料を変えて作製し、その移動度を濡れ性変化層2(エネルギー未付与)の臨界表面張力  $\gamma_c$  に対してプロットしたものである。図 4 中、A は側鎖付ポリイミド、B はポリビニルフェノール、C は有機シリカ、D は熱酸化膜、E はポリイミド、F は  $\text{SiO}_2$  (スパッタ膜)である。ただし、ソース電極 5a とドレイン電極 5b とは Au 蒸着膜をリフトオフすることにより形成した。図 4 より移動度は  $\gamma_c$  が 40 mN/m を超えると急激に減少することが判る。この結果から濡れ性変化層の、低表面エネルギー部の臨界表面張力 ( $\gamma_c$ ) は 40 mN/m 以下であることが望ましい。

20

## 【0104】

なお、臨界表面張力 ( $\gamma_c$ ) が 20 mN/m より小さいと、ほとんどの溶媒をはじいてしまうため、半導体層 6 を塗布によって形成する場合には、臨界表面張力 ( $\gamma_c$ ) は 20 mN/m 以上であることが望ましい。

30

## 【0105】

また、濡れ性変化層 2 には側鎖に疎水性基を有する高分子材料を用いるのが望ましい。具体的には、図 5 の概念図に示すように、ポリイミドや(メタ)アクリレート等の骨格を有する主鎖 L に直接或いは結合基(図示せず)を介して疎水性基を有する側鎖 R が結合しているものを挙げることができる。

## 【0106】

疎水性基としては、末端構造が  $-\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CFH}_2$  等である基が挙げられる。分子鎖同士を配向しやすくするためには炭素鎖長の長い基が好ましく、炭素数 4 以上のものがより好ましい。さらには、アルキル基の水素原子の 2 個以上がフッ素原子に置換されたポリフルオロアルキル基(以下、「Rf 基」と記す。)が好ましく、特に炭素数 4 ~ 20 の Rf 基が好ましく、とりわけ、炭素数 6 ~ 12 の Rf 基が好ましい。Rf 基は直鎖構造であっても分岐構造であってもよいが、直鎖構造の方が好ましい。さらに、疎水性基は、アルキル基の水素原子の実質的に全てがフッ素原子に置換されたパーフルオロアルキル基が好ましい。パーフルオロアルキル基は  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-$  (ただし、n は 4 ~ 16 の整数) で表わされる基が好ましく、特に、n が 6 ~ 12 の整数である場合の該基が好ましい。パーフルオロアルキル基は直鎖構造であっても分岐構造であってもよく、直鎖構造が好ましい。

40

## 【0107】

上記材料については特開平 3 - 178478 号公報等に詳しく記載されて周知であり、加熱状態で液体又は固体と接触させたときに親液性となり、空気中で加熱すると疎液性と

50

なる性質を有する。即ち、（接触媒体の選択と）熱エネルギーの付与によって臨界表面張力を変化させることができる。

【0108】

さらに、疎水性基としては、フッ素原子を含まない  $-CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-C(CH_3)_3$  等の末端構造を有する基を挙げることができる。この場合にも、分子鎖同士を配向しやすくするためには炭素鎖長の長い基が好ましく、炭素数4以上のものがより好ましい。疎水性基は直鎖構造であっても分岐構造であってもよいが、直鎖構造の方が好ましい。上記アルキル基はハロゲン原子、シアノ基、フェニル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基又は炭素数1～12の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基やアルコキシ基で置換されたフェニル基を含有していてもよい。Rの結合部位が多いほど表面エネルギーが低く（臨界表面張力が小さく）、疎液性となると考えられる。紫外線照射等によって、結合の一部が切断される、或いは、配向状態が変化するために臨界表面張力が増加し、親液性になるものと推察される。

10

【0109】

濡れ性変化層2上に半導体層を形成することを考慮すると、側鎖に疎水性基を有する高分子材料は、ポリイミドを含むことが望ましい。ポリイミドは耐溶剤性並びに耐熱性に優れているため、濡れ性変化層2上に半導体層を形成する際に、溶媒や焼成による温度変化によって、膨潤したりクラックが入ったりするといったことがない。

【0110】

また、濡れ性変化層2を2種類以上の材料から構成する場合においては、耐熱性、耐溶剤性、親和性を考慮すると、側鎖に疎水性基を有する高分子材料以外の材料もポリイミドからなることが望ましい。

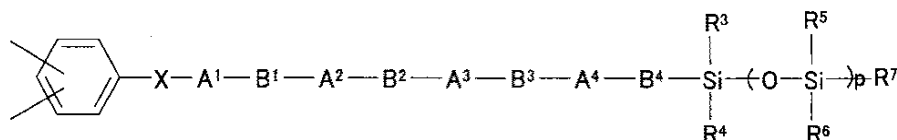
20

【0111】

本実施の形態で用いられる側鎖に疎水性基を有するポリイミドの疎水性基は、例えば以下の化1～化5の化学式で示される構造の何れかを持つことができる。

【0112】

【化1】



30

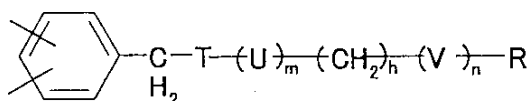
【0113】

化1の化学式において、Xは  $-CH_2-$  又は  $CH_2CH_2-$  であり、 $A^1$ は1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン又は1～4個のフッ素で置換された1,4-フェニレンであり、 $A^2$ 、 $A^3$ 及び $A^4$ は各々独立して単結合、1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン又は1～4個のフッ素で置換された1,4-フェニレンであり、 $B^1$ 、 $B^2$ 、 $B^3$ は各々独立して単結合又は  $CH_2CH_2-$  であり、 $B_4$ は炭素数1～10までのアルキレンであり、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、及び $R^7$ は各々独立して炭素数が1～10までのアルキルであり、pは1以上の整数である。

40

【0114】

【化2】



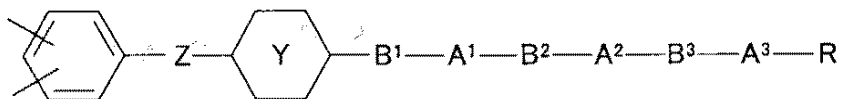
【0115】

50

化2の化学式において、T、U及びVは各々独立してベンゼン環又はシクロヘキサン環であり、これらの環上の任意のHは炭素数1～3のアルキル、炭素数1～3のフッ素置換アルキル、F、Cl又はCNで置換されていてもよく、m及びnは各々独立して0～2の整数であり、hは0～5の整数であり、RはH、F、Cl、CN又は1価の有機基であり、mが2の場合の2個のU又はnが2の場合の2個のVは各々同じでも異なってもよい。

【0116】

【化3】



10

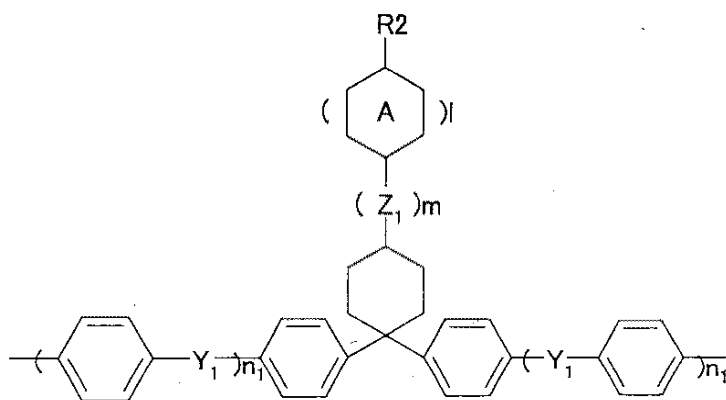
【0117】

化3の化学式において、連結基ZはCH<sub>2</sub>、CFH、CF<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>又はCF<sub>2</sub>Oであり、環Yは1,4-シクロヘキシレン又は1～4個のHがF又はCH<sub>3</sub>で置き換えられてもよい1,4-フェニレンであり、A<sup>1</sup>～A<sup>3</sup>は各々独立して単結合、1,4-シクロヘキシレン又は1～4個のHがF又はCH<sub>3</sub>で置き換えられてもよい1,4-フェニレンであり、B<sup>1</sup>～B<sup>3</sup>は各々独立して単結合、炭素数1～4のアルキレン、酸素原子、炭素数1～3のオキシアルキレン又は炭素数1～3のアルキレンオキシであり、RはH、任意のCH<sub>2</sub>がCF<sub>2</sub>で置き換えられてもよい炭素数1～10のアルキル、又は1個のCH<sub>2</sub>がCF<sub>2</sub>で置き換えられてもよい炭素数1～9のアルコキシもしくはアルコキシアルキルであり、ベンゼン環に対するアミノ基の結合位置は任意の位置である。但し、ZがCH<sub>2</sub>である場合には、B<sup>1</sup>～B<sup>3</sup>の全てが同時に炭素数1～4のアルキレンであることはなく、ZがCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>であって、環Yが1,4-フェニレンである場合には、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>がともに単結合であることはなく、また、ZがCF<sub>2</sub>Oである場合には、環Yが1,4-シクロヘキシレンであることはない。

20

【0118】

【化4】



40

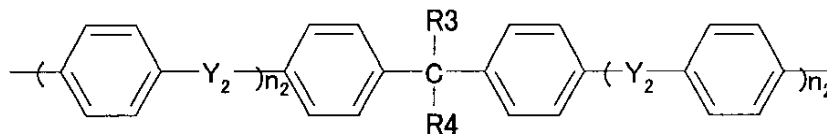
【0119】

化4の化学式において、R<sub>2</sub>は水素原子又は炭素数1～12のアルキル基であり、Z<sub>1</sub>はCH<sub>2</sub>基であり、mは0～2であり、環Aはベンゼン環又はシクロヘキサン環であり、lは0又は1であり、各Y<sub>1</sub>は独立に酸素原子又はCH<sub>2</sub>基であり、各n<sub>1</sub>は独立に0又は1である。

50

【 0 1 2 0 】

【 化 5 】



10

【 0 1 2 1 】

化 5 の化学式において、各  $Y_2$  は独立に酸素原子又は  $CH_2$  基であり、 $R_3$ 、 $R_4$  は独立に水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又はパーフルオロアルキル基であり、少なくとも一方は炭素数 3 以上のアルキル基、又はパーフルオロアルキル基であり、各  $n_2$  は独立に 0 又は 1 である。

【 0 1 2 2 】

これらの材料についての詳細は、特開 2002 - 162630 公報、特開 2003 - 96034 公報、特開 2003 - 267982 公報等に詳しく記載されている。また、これら疎水性基の主鎖骨格を構成するテトラカルボン酸二無水物については、脂肪族系、脂環式、芳香族系など種々の材料を用いることが可能である。具体的には、ピロメリット酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物などである。この他特開平 11 - 193345 号公報、特開平 11 - 193346 号公報、特開平 11 - 193347 号公報等に詳しく記載されている材料についても用いることが可能である。

20

【 0 1 2 3 】

上述したように、上記化 1 ~ 化 5 に示す化学式の疎水性基を含むポリイミドは単独で用いても良いし、他の材料と混合し用いても良い。ただし、混合して用いる場合は、耐熱性、耐溶剤性、親和性を考慮すると、混合する材料もポリイミドであることが望ましい。

【 0 1 2 4 】

また、上記化 1 ~ 化 5 の化学式で示されない疎水性基を含むポリイミドを用いることもできる。

30

【 0 1 2 5 】

疎水性基を有する側鎖  $R$  が表面に配列している他の効果として、それに接している半導体層 6 との界面特性を良好なものとすることができる。半導体層 6 が有機半導体からなる場合、その効果がより顕著である。界面特性が良好であるとは、a. 半導体が結晶質である場合には結晶粒が大きくなり、移動度が増大する、b. 半導体为非晶質（高分子）である場合には、界面準位密度が減少し、移動度が増大する、c. 半導体が高分子であり、長鎖アルキル基等の側鎖を有する場合には、その配向が規制されることにより 共役主鎖の分子軸を概ね一方向に配列させることができ、移動度が増大する、等の現象が出現することを指す。

40

【 0 1 2 6 】

本実施の形態における濡れ性変化層 2 の厚さは 30 nm ~ 3  $\mu$ m が好ましく、50 nm ~ 1  $\mu$ m がさらに好ましい。これより薄い場合にはバルク体としての特性（絶縁性、ガスバリア性、防湿性等）が損なわれ、これより厚い場合には表面形状が悪化するため好ましくない。

【 0 1 2 7 】

導電性材料を含有する液体を濡れ性変化層 2 表面に付与する方法として、スピンコート法、ディップコート法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、インクジェット法等の各種塗布法を用いることができるが、濡れ性変化層の表面エネルギーの影響を受けやすくするためには、より小さな液滴を供給できるインクジェット法が特に好ましい。前述のよう

50

にプリンタに使用されるレベルの通常のヘッドを用いた場合、インクジェット法の解像度は $30\text{ }\mu\text{m}$ 、位置合わせ精度は $\pm 15\text{ }\mu\text{m}$ 程度であるが、濡れ性変化層2における表面エネルギーの差を利用することにより、それよりも微細なパターンを形成することが可能となる。

#### 【0128】

半導体層6としては、CdSe, CdTe, Si等の無機半導体やペンタセン、アントラセン、テトラセン、フタロシアニン等の有機低分子、ポリアセチレン系導電性高分子、ポリパラフェニレン及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体等のポリフェニレン系導電性高分子、ポリピロール及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリフラン及びその誘導体等の複素環系導電性高分子、ポリアニリン及びその誘導体等のイオン性導電性高分子等の有機半導体を用いることができるが、上述のように有機半導体を用いた場合に、濡れ性変化層2による特性向上の効果がより顕著に現れる。

10

#### 【0129】

また、濡れ性変化層2の一部にエネルギーを付与する方法として、a. 大気中で操作できる、b. 高い解像度が得られる、c. 層内部へのダメージが少ない等の点から紫外線照射を用いるのが好ましい。

#### 【0130】

##### [ 積層構造体の製造方法 ]

図6に本実施の形態の積層構造体1の作製プロセスの一例を示す。

#### 【0131】

まず、図6(a)に示すように、ガラスやポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルスルフォン等のプラスチック、シリコンウェハ、金属等からなる基板7上に濡れ性変化層2を形成する。濡れ性変化層2は紫外線の照射によって臨界表面張力が増加し、低表面エネルギー(疎液性)から高表面エネルギー(親液性)へ変化する材料からなる。その好ましい構造については前述した通りであるが、本発明者らの実験によれば、主鎖がポリイミド骨格よりなり側鎖に長鎖アルキル基を有するものが、特に紫外線照射による濡れ性変化が大きかったものである。このような構造を有するポリマー又はその前駆体を有機溶媒等に溶解又は分散した溶液をスピンコート法、ディップコート法、ワイヤーバーコート法、キャスト法等で基板7上に塗布し、加熱することにより、濡れ性変化層2が形成される。上記溶液の具体例として、液晶表示デバイス用の垂直配向剤(チッソ製PIA-X491-E01、日産化学製SE-1211、JSR製JALS-2021等)が挙げられる。

20

30

#### 【0132】

次に、図6(b)に示すように、濡れ性変化層2の表面にマスク8を通して紫外線を照射する。これにより低表面エネルギー部4と高表面エネルギー部3とからなるパターンが形成される。紫外線としては $100\text{ nm}$ から $300\text{ nm}$ の比較的短い波長の光が含まれるのが望ましい。

#### 【0133】

次に、図6(c)に示すように、上記パターンが形成された濡れ性変化層2上に導電性材料を含有する液体を例えばインクジェット法によって供給すると、高表面エネルギー部3のみに導電層5が形成される。

40

#### 【0134】

最後に、図6(d)に示すように、低分子半導体を蒸着するか、高分子半導体又はその前駆体を溶解した溶液をスピンコート法、ディップコート法、ワイヤーバーコート法、キャスト法等で塗布し、加熱することにより、半導体層6が形成される。

#### 【0135】

##### [ 電子素子 ]

上述したような構造の積層構造体1を構成要素の一部とする、ダイオード、トランジスタ、光電変換素子、熱電変換素子等の電子素子を形成することができる。

#### 【0136】

50

図7に本実施の形態における電子素子の一例を示す。この電子素子31は電界効果型トランジスタ構成のTFTの例を示している。

【0137】

まず、基板7及び濡れ性変化層2は上述した場合と同様である。濡れ性変化層2には低表面エネルギー部4と高表面エネルギー部3とからなるパターンが形成され、その上に導電性材料を含有する液体を付与することにより高表面エネルギー部3に導電層として一對の電極層5a, 5bが形成されている。導電性材料を含有する液体としては、Ag, Au, Ni等の金属微粒子を有機溶媒や水に分散したものやドーパドPANI（ポリアニリン）やPEDOT（ポリエチレンジオキシチオフェン）にPSS（ポリスチレンスルホン酸）をドーパした導電性高分子の水溶液等を用いることができる。電極層5a, 5b間のギャップ精度が本素子の性能を左右するが、本実施の形態では、低表面エネルギー部4と高表面エネルギー部3とからなるパターンを高精度に形成することができるため、液体付与手段の精度に依らず電極層5a, 5bのパターン精度を確保することができる。

10

【0138】

その上に半導体層6が蒸着法、スピンコート法、ディップコート法、キャスト法等により形成される。半導体層6としては、前述のように有機半導体が特に好ましい。

【0139】

これらが当該電子素子31において、積層構造体1を構成要素として含む部分となる。

【0140】

さらにその上に絶縁体層32が蒸着法、CVD法、スピンコート法、ディップコート法、キャスト法等により形成される。絶縁体層32としては、無機絶縁体及び有機絶縁体を使用可能であるが、半導体層6が有機半導体である場合には、特にその層にダメージを与えない形成方法を採用する必要がある。例えば、高温や高速イオン、活性ラジカル、有機半導体が可溶な溶媒等の使用を伴うものは避けるのが望ましい。そのような観点からは蒸着法によるSiO<sub>2</sub>、水に可溶なPVA（ポリビニルアルコール）、アルコールに可溶なPVP（ポリビニルフェノール）、フッ素系溶媒に可溶なパーフルオロポリマー等が好適に使用できる。

20

【0141】

最後に、絶縁体層32上に電極層33が蒸着法、CVD法、スピンコート法、ディップコート法、キャスト法等により形成される。電極層33としては、各種の導電性薄膜が使用でき、全面に成膜した後に通常のリソグラフィ法やマイクロコンタクトプリンティング法でパターニングしてもよいし、導電性材料を含有する液体をインクジェット法等で供給して直接描画してもよい。

30

【0142】

図7から明らかなように、この電子素子31はTFT（薄膜トランジスタ）として機能する。即ち、電極層5a, 5bはソース電極S及びドレイン電極D、絶縁体層32はゲート絶縁膜、電極層33はゲート電極Gである。電極層5a, 5b間のギャップはチャンネル長に相当する。

【0143】

本実施の形態では、濡れ性変化層2の表面エネルギー制御によってパターンを形成するため、従来技術で説明したように疎液性（撥液性）膜のある部分とない部分を形成するものと違い、濡れ性変化層2自体に別の機能を持たせることが可能である。例えば、図7に示す例では基板7の表面を濡れ性変化層2で覆っているため、基板7がプラスチックのようにガスや水分を透過しやすいものであっても濡れ性変化層2がバリア層として機能し、当該電子素子31へ影響を低減させることができる。

40

【0144】

なお、図7では半導体層6が基板全面（素子全面）に形成されているが、少なくともチャンネル領域を含む島状にパターニングしてもよい。その方法として、マスク蒸着法やスクリーン印刷法、インクジェット法、マイクロコンタクトプリンティング法等を用いることができる。

50

## 【 0 1 4 5 】

図 8 に本実施の形態における電子素子 4 1 の他例を示す。本実施の形態の電子素子 4 1 は、ガラスやポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン等のプラスチック、シリコンウェハ、金属等からなる基板 7 上に、まず、電極層 4 2 が蒸着法、CVD 法、スピンコート法、ディップコート法、キャスト法等により形成される。電極層 4 2 としては、各種の導電性薄膜が使用でき、全面に成膜した後に通常のフォトリソグラフィ法やマイクロコンタクトプリンティング法でパターンニングしてもよいし、導電性材料を含有する液体をインクジェット法等で供給して直接描画してもよい。

## 【 0 1 4 6 】

その上に上述と同様の濡れ性変化層 2 を形成する。この濡れ性変化層 2 はゲート絶縁膜を兼ねるので、高絶縁性であることが望ましい。もっとも、上層を濡れ性変化層、下層を濡れ性変化機能はないがより絶縁性の高い絶縁体層とする 2 層構造であってもよい。上記と同様に濡れ性変化層 2 に低表面エネルギー部 4 と高表面エネルギー部 3 とからなるパターンが形成され、その上に導電性材料を含有する液体を付与することにより高表面エネルギー部 3 に導電層として一对の電極層 5 a , 5 b が形成される。

## 【 0 1 4 7 】

最後に、上述と同様の半導体層 6 が全面（又は少なくともチャネル領域を含む島状）に形成される。

## 【 0 1 4 8 】

図 8 から明らかなように、この電子素子 4 1 は T F T（薄膜トランジスタ）として機能する。即ち、電極層 4 2 はゲート電極 G、濡れ性変化層 2 はゲート絶縁膜、電極層 5 a , 5 b はソース電極 S 及びドレイン電極 D である。電極層 5 a , 5 b 間のギャップはチャネル長に相当する。濡れ性変化層 2 がゲート絶縁膜を兼ねるため、図 7 に示した構成例に比して、工程が簡略化される。

## 【 0 1 4 9 】

なお、図 8 において、電極層 4 2 を形成する前に基板 7 上に、濡れ性変化層 2 とは別の第 2 の濡れ性変化層（図示せず）を設け、電極層 4 2 のパターンニングに利用してもよい。

## 【 0 1 5 0 】

## 〔 電子素子アレイ 〕

図 9 に本実施の形態の電子素子アレイの一例を示し、（ a ）は断面図、（ b ）は電極等の配置関係を示す平面図である。ここでは、図 8 に示したタイプの電子素子 4 1 を利用した例を示している。

## 【 0 1 5 1 】

基板 7 上にゲート電極となる電極層 4 2、ゲート絶縁膜を兼ねる濡れ性変化層 2、ソース電極となる電極層 5 a 及びドレイン電極となる電極層 5 b を、図 8 に示した場合と同様の方法で 2 次元アレイ状にパターンニングして複数個形成する。

## 【 0 1 5 2 】

なお、各 T F T（電子素子 4 1）毎のゲート電極 4 2 は走査信号用のドライバー IC により駆動させるためバスラインに接続され、同様に、各 T F T（電子素子 4 1）毎のソース電極 5 a もデータ信号用のドライバーにより駆動させるためバスラインに接続される。

## 【 0 1 5 3 】

次に、半導体層 6 を、例えばマイクロコンタクトプリンティング法でチャネル領域を含む島状に形成することで、電子素子（T F T）アレイ 5 1 が完成する。なお、マイクロコンタクトプリンティング法はフォトリソグラフィでパターン形成したマスターを用いて P D M S（ポリジメチルシロキサン）のスタンプを作製し、その凸部に半導体材料を含有する液体を付着させ、基板に転写する方法である。半導体層 7 がチャネル領域を含む島状に形成されているので隣接する素子部分への電流リークは発生しない。

## 【 0 1 5 4 】

なお、図 9 には示していないが、酸素や水分、放射線などにより電子素子（T F T）4 1 の特性が劣化することを防ぐために、電子素子（T F T）4 1 はパッシベーション膜に

10

20

30

40

50

覆われていることが望ましい。

【 0 1 5 5 】

パッシベーション膜には、例えば、窒化アルミニウム、窒化シリコン、窒化酸化シリコン、などを用いることができる。これらはCVD法、イオンプレーティング法などにより成膜される。

【 0 1 5 6 】

[ 表示装置 ]

図10の断面図に上述したような電子素子アレイ51を利用した本実施の形態の表示装置61の一例を示す。

【 0 1 5 7 】

上述したような電子素子(TFT)アレイ51を構成する基板7と透明導電膜62を有する第2の基板63との間に表示素子64が設けられ、TFT(電子素子)41によって画素電極を兼ねるドレイン電極5b上の表示素子がスイッチングされる。第2の基板63としては、ガラスやポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン等のプラスチックを用いることができる。表示素子64としては液晶、電気泳動、有機EL等の方式を用いることができる。

【 0 1 5 8 】

表示素子64として液晶を用いた液晶表示素子は電界駆動であることから消費電力が小さく、また駆動電圧が低いことからTFTの駆動周波数を高くすることができ、大容量表示に適している。液晶表示素子の表示方式として、TN、STN、ゲスト・ホスト型、高分子分散液晶(Polymer-dispersed Liquid Crystal = PDL C)等が挙げられるが、反射型で明るい白色表示が得られる点ではPDL Cが好ましい。

【 0 1 5 9 】

なお、電子素子(TFT)アレイ51上に表示素子64が積層される反射型液晶素子等においては、図22に示すように電子素子(TFT)アレイ51上に層間絶縁膜81を設け、コンタクトホール82を通じて層間絶縁膜81上に設けた画素電極83が、電子素子(TFT)41のドレイン電極5bと接続される。

【 0 1 6 0 】

電気泳動表示素子は第1の色(例えば白色)を呈する粒子を第2の色を呈する着色分散媒中に分散した分散液からなるもので、第1の色を呈する粒子は着色分散媒中で帯電することにより、電界の作用で分散媒中における存在位置を変えることができ、それによって呈する色が変化する。この表示方式によれば明るく、視野角の広い表示ができ、また表示メモリー性があるため特に消費電力の観点から好ましく使用される。

【 0 1 6 1 】

上記分散液を高分子膜で包んだマイクロカプセルとすることにより、表示動作が安定化するとともに、表示装置の製造が容易になる。マイクロカプセルはコアセルベーション法、In-Situ重合法、界面重合法、等公知の方法で作製することができる。白色粒子としては、酸化チタンが特に好適に用いられ、必要に応じて表面処理或いは他の材料との複合化等が施される。分散媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフテン系炭化水素等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサン、ケロシン、パラフィン系炭化水素等の脂肪族炭化水素類、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、トリクロロフルオロエチレン、臭化エチル等のハロゲン化炭(化水)素類、含フッ素エーテル化合物、含フッ素エステル化合物、シリコンオイル等の抵抗率の高い有機溶媒を使用するのが好ましい。分散媒を着色するためには所望の吸収特性を有するアントラキノン類やアゾ化合物類等の油性染料が用いられる。分散液中には分散安定化のために界面活性剤等を添加してもよい。

【 0 1 6 2 】

有機EL素子は自発光型であるため鮮やかなフルカラー表示を行うことができる。また、EL層は非常に薄い有機薄膜であるので、柔軟性に富み、特にフレキシブルな基板上に形成するのに適している。

10

20

30

40

50



## 【実施例】

## 【0163】

上述したような実施の形態を具体化した実施例について、比較例とともに、以下に説明する。

## 【0164】

## [参考例1]

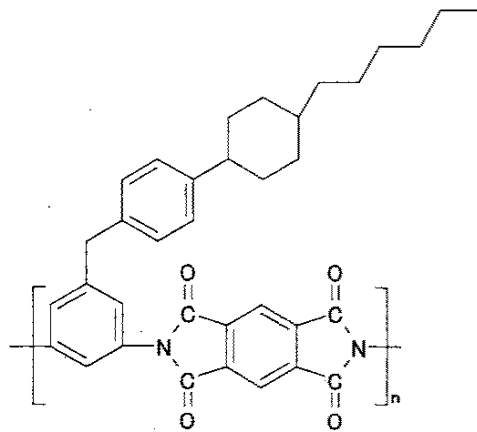
本参考例は電子素子の作製に関するものである。ここでは、図7に示したような構造の電子素子(TFT)31を作製した。

## 【0165】

まず、ガラス基板7上に濡れ性変化層2として、焼成後に化6，化7の化学式で表される構造体となる前駆体を溶解した混合溶液を、スピコート法にて塗布し280℃で焼成した。

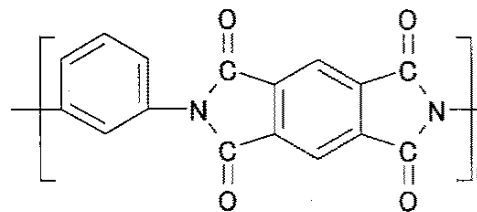
## 【0166】

## 【化6】



## 【0167】

## 【化7】



## 【0168】

このような濡れ性変化層2の特性を評価するために別途以下の実験を行った。

## 【0169】

(1) UVランプを用い、250nmの光の強度が $5\text{ mW/cm}^2$ となるように光源と基板との距離を調整し、照射時間を変化させることにより(250nmの波長に対する)照射量を変え、水に対する接触角の変化を観測した。図11は紫外線照射量と水に対する接触角の関係を示したものである。未照射時には接触角が $90^\circ$ を超え疎水性(撥水性)であるが、照射量 $10\text{ J/cm}^2$ 以上では $20^\circ$ 程度に低下し親水性に変化している。

この変化を誘起するのに有効な光の波長に合わせた光源を用いることによって照射量をさらに小さくすることが可能であると考えられる。

【 0 1 7 0 】

( 2 ) 上記紫外線を  $9 \text{ J} / \text{cm}^2$  照射した場合と未照射の場合において、表面エネルギーの異なる数種類の液体の接触角を測定した。図 3 は液体の表面張力と接触角の関係を示したものである。図 3 から臨界表面張力は未照射の場合に約  $24 \text{ mN} / \text{m}$ 、紫外線照射した場合に約  $45 \text{ mN} / \text{m}$  であることが判る。

【 0 1 7 1 】

次に、開口幅が  $40 \text{ }\mu\text{m}$ 、開口部間のスペースが  $5 \text{ }\mu\text{m}$  のパターンを施したマスクを濡れ性変化層 2 に圧着し、上記紫外線を  $9 \text{ J} / \text{cm}^2$  照射した。

10

【 0 1 7 2 】

次に、インクジェット法を用いて、導電性高分子である PEDOT / PPS の水溶液を濡れ性変化層 2 上に供給し、乾燥させてソース電極層 5 a 及びドレイン電極層 5 b を形成した。

【 0 1 7 3 】

続いて、高分子半導体であるポリ - 3 - ヘキシルチオフェンをクロロホルムに溶解した溶液をスピンコート法にて塗布し、乾燥させて半導体層 6 を形成し、さらに PVP を n - ブタノールに溶解した溶液をスピンコート法にて塗布し、乾燥させてゲート絶縁体層 3 2 を形成した。

【 0 1 7 4 】

20

最後に、インクジェット法を用いて、PEDOT / PPS からなるゲート電極層 3 3 を形成した。

【 0 1 7 5 】

このように作製された TFT ( 電子素子 3 1 ) の移動度は  $1.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、On / Off 比は 120 であり、ソース電極層 5 a 及びドレイン電極層 5 b を、Au の蒸着膜をリフトオフすることにより形成した場合と比べて遜色はなかったものである。

【 0 1 7 6 】

[ 比較例 1 ]

濡れ性変化層 2 を設けずにガラス基板 7 上に、Au の蒸着膜をリフトオフによりパターンニングし、ソース電極層 5 a 及びドレイン電極層 5 b を形成した。

30

【 0 1 7 7 】

次に、高分子半導体であるポリ - 3 - ヘキシルチオフェンをクロロホルムに溶解した溶液をスピンコート法にて塗布し、乾燥させて半導体層 6 を形成し、さらに PVP を n - ブタノールに溶解した溶液をスピンコート法にて塗布し、乾燥させてゲート絶縁体層 3 2 を形成した。

【 0 1 7 8 】

最後に、インクジェット法を用いて、PEDOT / PPS からなるゲート電極層 3 3 を形成した。

【 0 1 7 9 】

このように作製された TFT の移動度は  $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、On / Off 比は 80 であり、参考例 1 に比べ特性が劣っていた。濡れ性変化層 2 がない場合にはポリ - 3 - ヘキシルチオフェンのアルキル鎖の配向を規制する力が作用しないため、共役主鎖の分子軸を揃えることができず、移動度が小さくなったものと考えられる。

40

【 0 1 8 0 】

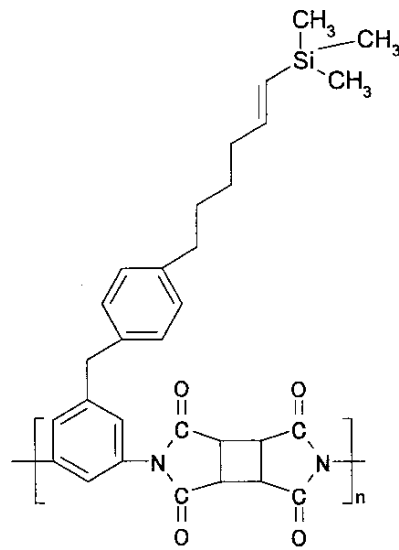
[ 参考例 2 ]

焼成後に、化 8 ~ 化 11 の化学式で表される構造体となる前駆体を、前述の化 7 の化学式で表される構造体となる前駆体とを混合した溶液を、参考例 1 と同様の成膜条件でガラス基板上に作製した。

50

【 0 1 8 1 】

【 化 8 】

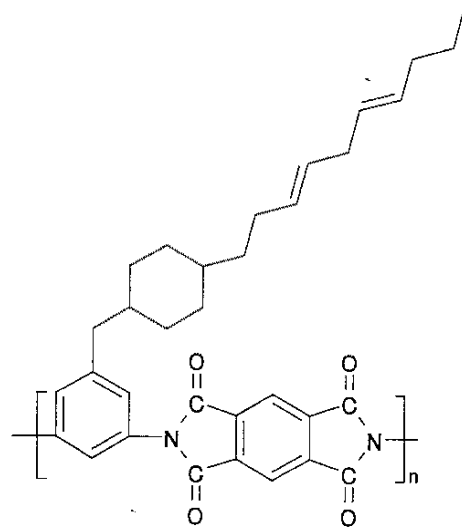


10

20

【 0 1 8 2 】

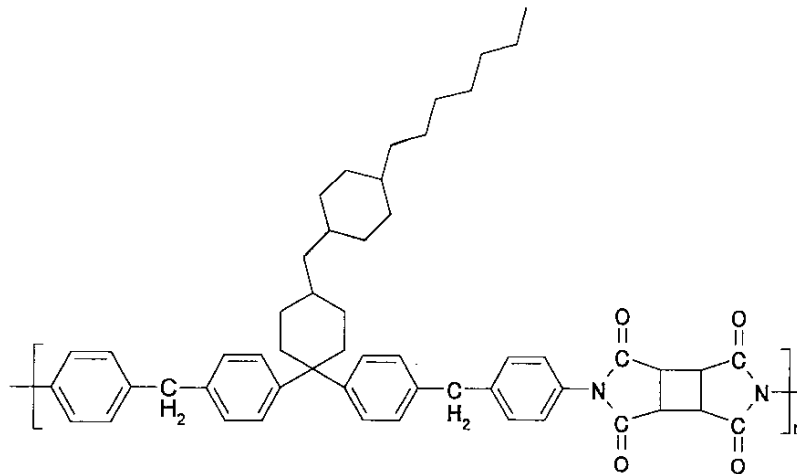
【 化 9 】



30

【 0 1 8 3 】

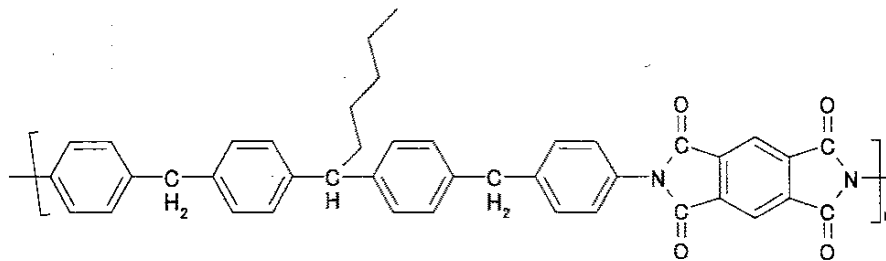
## 【化 10】



10

## 【 0 1 8 4 】

## 【化 11】



20

## 【 0 1 8 5 】

次に、参考例 1と同様に紫外線を  $9 \text{ J} / \text{cm}^2$  照射した前後において、表面エネルギーの異なる数種類の液体の接触角を測定し、参考例 1と同様にして臨界表面張力を求めた。結果を表 2 に示す。

30

## 【 0 1 8 6 】

## 【表 2】

	化 8	化 9	化 10	化 11
照射前	18 mN/m	21 mN/m	26 mN/m	28 mN/m
照射後	44 mN/m	43 mN/m	41 mN/m	42 mN/m

40

## 【 0 1 8 7 】

表 2 から臨界表面張力は、未照射の場合には  $18 \sim 28 \text{ mN} / \text{m}$  程度、紫外線照射した場合には  $41 \sim 44 \text{ mN} / \text{m}$  程度であることが分かる。このことから、何れの材料も濡れ性変化層を構成する材料として用いることが可能なことが分かる。

## 【 0 1 8 8 】

## 〔実施例 3〕

参考例 2 で用いた混合溶液を、実施例 4 と同様の成膜条件でガラス基板上に作製した。次に、実施例 4 と同様の条件でパターンニングを行い、インクジェット法によりソース及びドレイン電極を作製した。続いて、有機半導体材料に化 12 の化学式で表される重合体 1

50

を用いてスピコート法により半導体層を形成した。

【0189】

このように作製された図8に示す構造のTFTの移動度とOn/Off比の結果を表3に示す。

【0190】

【表3】

	化8	化9	化10	化11
移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	$4 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$
On/Off比	2820	1260	860	485

10

【0191】

主鎖の構成単位が小さく、膜内での側鎖密度が同等の化8、化9で示す化学式、主鎖の構成単位が大きく膜内での側鎖密度が化8、化9で示す化学式よりも小さい化10で示す化学式、化10で示す化学式とは側鎖の長さが異なる化11で示す化学式において、何れのポリイミド材料を用いても、同じ有機半導体を用いた実施例4と同等の結果が得られた。

20

【0192】

[実施例4]

本実施例は電子素子の作製に関するものである。ここでは、図8に示したような構造の電子素子(TFT)41を作製した。

【0193】

まず、ガラス基板7上に膜厚60nmのAlを真空蒸着し、フォトリソエッチングにより40 $\mu\text{m}$ の幅に加工し、ゲート電極42を形成した。

【0194】

次に、ゲート絶縁膜を兼ねる濡れ性変化層2を参考例1と同様にして作製し、開口幅が40 $\mu\text{m}$ 、開口部間のスペースが5 $\mu\text{m}$ のパターンを施したマスクを濡れ性変化層2に圧着し、参考例1と同様にして紫外線を9J/cm<sup>2</sup>照射した。

30

【0195】

続いて、インクジェット法を用いて、導電性高分子であるPEDOT/PPSの水溶液を濡れ性変化層2上に供給し、乾燥させてソース電極層5a及びドレイン電極層5bを形成した。

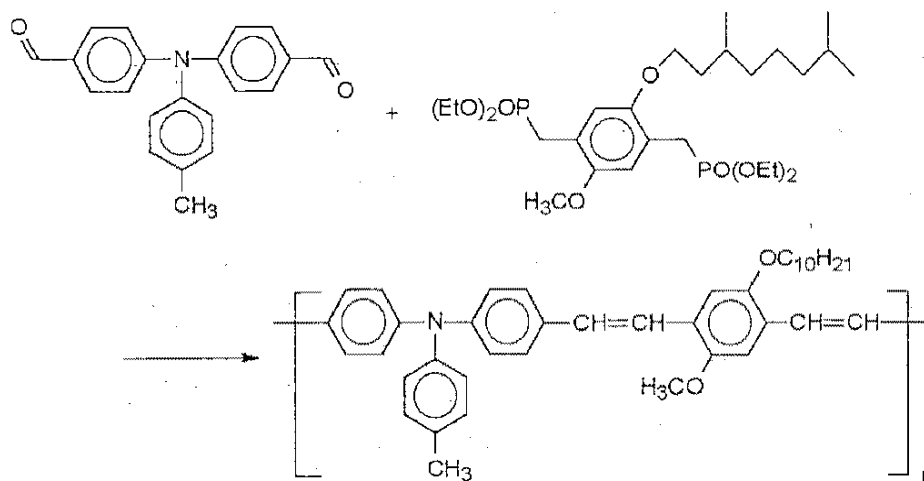
【0196】

最後に、下記化学式に示すようなスキームより合成した有機半導体なる重合体1をトルエンに溶解した溶液をスピコート法にて塗布し、乾燥させて半導体層6を形成した。

【0197】

40

## 【化 1 2】



…重合体 1

## 【0198】

この重合体 1 の製造例について補足説明する。100 ml 四つ口フラスコに、ジアルデヒド 0.852 g (2.70 mmol) 及びジホスホネート 1.525 g (2.70 mmol) を入れ、窒素置換してテトラヒドロフラン 75 ml を加えた。この溶液にカリウム t-ブトキシドの 1.0 mol dm<sup>-3</sup> テトラヒドロフラン溶液 6.75 ml (6.75 mmol) を滴下し、室温で 2 時間撹拌した後、ベンジルホスホネート及びベンズアルデヒドを順次加え、さらに 2 時間撹拌した。酢酸およそ 1 ml を加えて反応を終了し、溶液を水洗した。溶媒を減圧留去した後、テトラヒドロフラン及びメタノールを用いて再沈殿による精製を行い、重合体 1.07 g を得た。収率 73% (7.93%)、N; 2.33% (2.45%)。

## 【0199】

示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度は 117 °C であった。GPC により測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 8500、重量平均分子量は 20000 であった。

## 【0200】

このように作製された TFT (電子素子 41) の移動度は  $2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、On/Off 比は 1350 であり、ソース電極層 5a 及びドレイン電極層 5b を、Au の蒸着膜をリフトオフすることにより形成した場合と比べて遜色はなかったものである。

## 【0201】

## [ 比較例 2 ]

低抵抗 Si 基板上にゲート絶縁膜として熱酸化膜を形成し、Au の蒸着膜をリフトオフによりパターンニングし、ソース電極層 5a 及びドレイン電極層 5b を形成したこと以外は実施例 5 と同様にして作製した。

## 【0202】

このように作製された TFT の移動度は  $9.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、On/Off 比は 1050 であり、実施例 4 に比べ特性が劣っていた。ゲート絶縁膜表面が親水性であるために、局所分極により界面準位密度が増加し、移動度が小さくなったものと考えられる。

## 【0203】

## [ 実施例 5 ]

本実施例は図 9 に示すような電子素子アレイ 51 の作製に関するものである。

## 【0204】

10

20

30

40

50

まず、ゲート電極 4 2 及びゲート絶縁膜を兼ねる濡れ性変化層 2 は実施例 4 と同様にし  
て作製した。ソース電極層 5 a 及びドレイン電極層 5 b は導電性高分子である P E D O T  
/ P S S の水溶液を用い、実施例 4 と同様にして形成した。

【 0 2 0 5 】

最後に上記重合体 1 をトルエンに溶解した溶液を用いて、マイクロコンタクトプリンテ  
ィング法で半導体層 6 を島状に形成した。

【 0 2 0 6 】

以上の工程により、基板 7 上に  $32 \times 32$  個 (素子間ピッチ  $500 \mu\text{m}$ ) の T F T (電  
子素子 4 1) を 2 次元アレイ状に有する電子素子アレイ 5 1 を作製した。これらの複数の  
T F T (電子素子 4 1) の平均的な特性は移動度が  $1.5 \times 10^{-3} \text{cm}^2 / \text{Vs}$ 、O n  
/ O f f 比が 9 7 0 であった。

【 0 2 0 7 】

[ 実施例 6 ]

本実施例は図 1 2 に示すような電子素子アレイ 5 1 を用いた表示装置 6 1 の作製に関す  
るものである。

【 0 2 0 8 】

まず、酸化チタン粒子 6 5 とオイルブルーで着色したアイソパー 6 6 を内包するマイク  
ロカプセル 6 7 を表示素子 6 4 として P V A 水溶液に混合して、I T O からなる透明電極  
6 2 を形成したポリカーボネート基板 6 3 上に塗布して、マイクロカプセル 6 7 と P V A  
バインダー 6 8 からなる層を形成した。この基板と、実施例 5 で作製した T F T アレイ (電  
子素子アレイ 5 1) が形成された基板 7 とを接着した。

【 0 2 0 9 】

ゲート電極 4 2 に繋がるバスラインに走査信号用のドライバー I C を、ソース電極 5 a  
に繋がるバスラインにデータ信号用のドライバー I C を各々接続した。0 . 5 秒毎に画面  
切替えを行ったところ、良好な静止画表示を行うことができた。

【図面の簡単な説明】

【 0 2 1 0 】

【図 1】本発明の一実施の形態の積層構造体の原理的構成例を示す断面模式図である。

【図 2】固体表面に対する液体の濡れ性を説明するための、固体表面上で液滴が接触角  
で平衡状態にある時の様子を示す模式図である。

【図 3】側鎖付ポリイミドを濡れ性変化層に用いた場合の、紫外線未照射部と紫外線照射  
部との Zisman プロットを行った結果を示す表面張力 - 接触角特性図である。

【図 4】電子素子 ( T F T ) に関して濡れ性変化層の材料を変えて作製した場合の結果を  
示す臨界表面張力 - 移動度特性図である。

【図 5】側鎖に疎水性基を有する高分子材料例を示す概念図である。

【図 6】積層構造体の作製プロセスの一例を工程順に示す断面図である。

【図 7】電子素子の一例を示す断面模式図である。

【図 8】電子素子の他例を示す断面模式図である。

【図 9】電子素子アレイの一例を示し、( a ) は断面図、( b ) は電極等の配置関係の平  
面図である。

【図 1 0】表示装置の一例を示す断面図である。

【図 1 1】紫外線照射量と水に対する接触角の関係を示す特性図である。

【図 1 2】表示装置の他例を示す断面図である。

【図 1 3】特許文献 2 の凹版オフセット印刷法を工程順に示す断面図である。

【図 1 4】非特許文献 2 の T F T 構成例を示す断面図である。

【図 1 5】特許文献 3 の導電膜パターン形成方法を工程順に示す断面図である。

【図 1 6】濡れ性変化層の構成例を示す断面模式図である。

【図 1 7】濡れ性変化層の他の構成例を示す断面模式図である。

【図 1 8】濡れ性変化層の別の構成例を示す断面模式図である。

【図 1 9】濡れ性変化層表面の構成例を示す平面模式図である。

10

20

30

40

50

【図 20】濡れ性変化層表面の他の構成例を示す平面模式図である。

【図 21】濡れ性変化層表面の別の構成例を示す平面模式図である。

【図 22】表示装置の別例を示す断面図である。

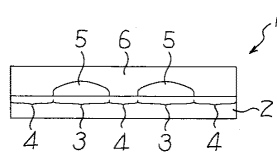
【符号の説明】

【0211】

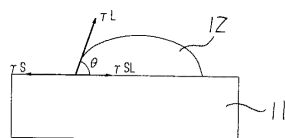
- 1 積層構造体
- 2 濡れ性変化層
- 3 高表面エネルギー部
- 4 低表面エネルギー部
- 5 導電層
- 5 a , 5 b 一对の電極層
- 6 半導体層
- 3 1 電子素子
- 3 2 絶縁体層
- 3 3 電極層
- 4 1 電子素子
- 4 2 電極層
- 5 1 電子素子アレイ
- 6 1 表示装置

10

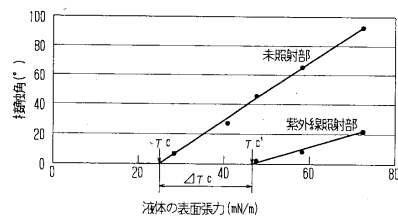
【図 1】



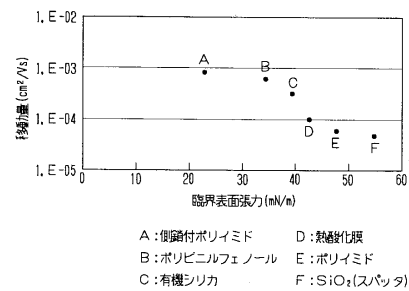
【図 2】



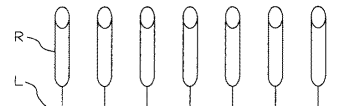
【図 3】



【図 4】

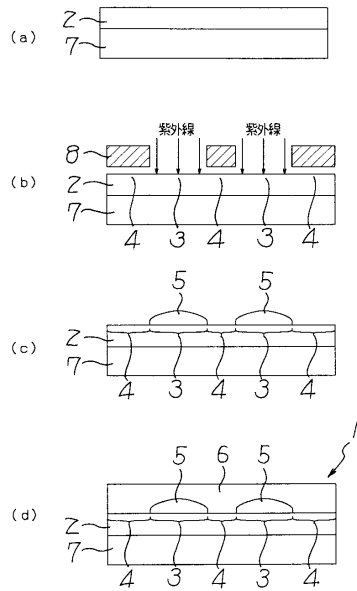


【図 5】

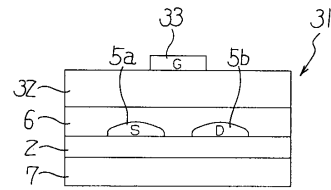




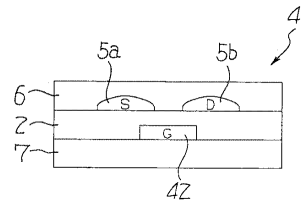
【図 6】



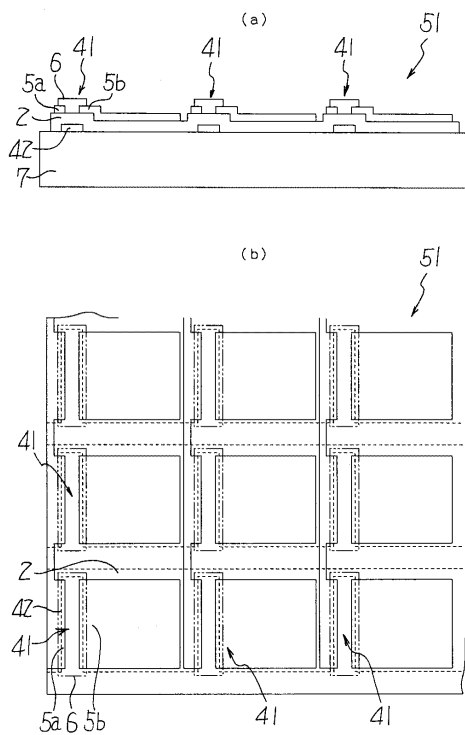
【図 7】



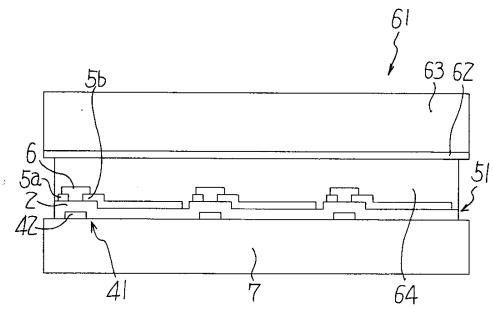
【図 8】



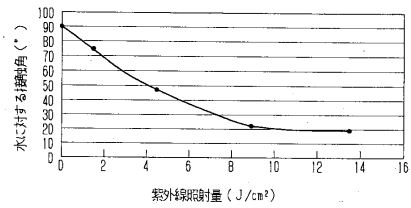
【図 9】



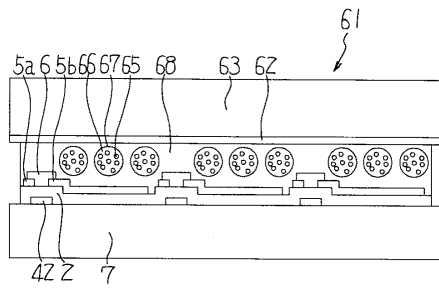
【図 10】



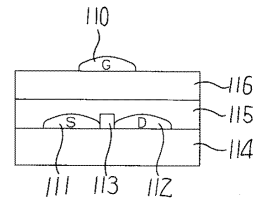
【図 11】



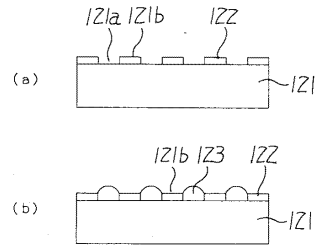
【図 12】



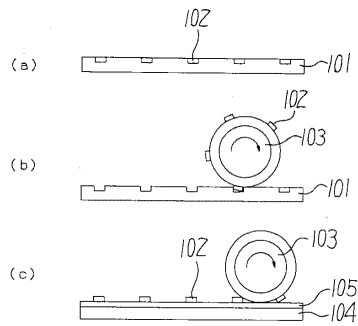
【図 14】



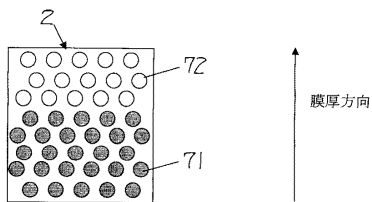
【図 15】



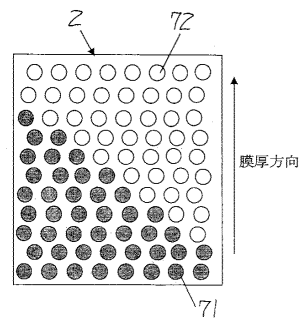
【図 13】



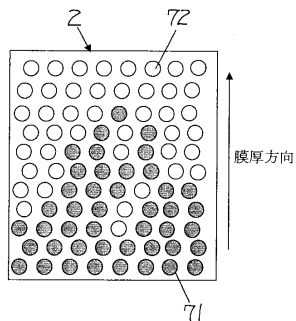
【図 16】



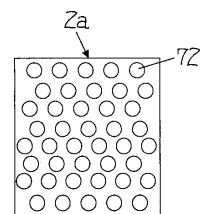
【図 18】



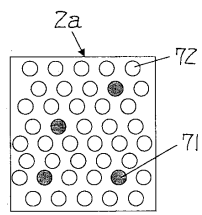
【図 17】



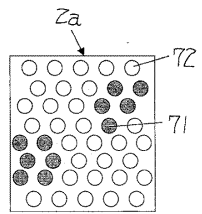
【図 19】



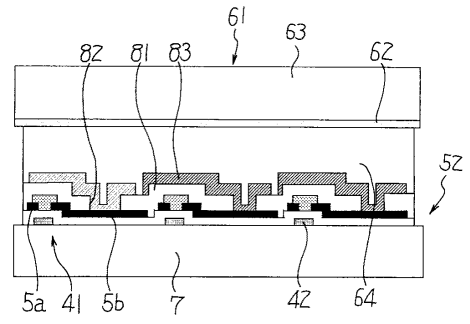
【図20】



【図21】



【図22】



---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<b>H 0 1 L</b>	<b>21/288</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H 0 1 L 21/288 Z</b>
<b>G 0 2 F</b>	<b>1/1368</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H 0 1 L 29/78 6 1 8 B</b>
			<b>H 0 1 L 29/78 6 1 6 K</b>
			<b>G 0 2 F 1/1368</b>

(72)発明者 藤村 浩  
 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

審査官 小出 輝

(56)参考文献 特開平 0 1 - 2 5 9 5 6 3 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 3 - 0 9 2 4 0 7 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 3 - 0 7 6 0 0 4 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 0 - 2 5 5 1 6 5 ( J P , A )  
 特開平 7 - 1 2 0 7 6 4 ( J P , A )  
 特表 2 0 0 3 - 5 1 8 7 5 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
 H 0 1 L 2 1 / 3 3 6  
 G 0 2 F 1 / 1 3 6 8  
 H 0 1 L 2 1 / 2 8  
 H 0 1 L 2 1 / 2 8 8  
 H 0 1 L 2 9 / 7 8 6  
 H 0 1 L 5 1 / 0 5  
 H 0 1 L 5 1 / 3 0  
 C A / R E G I S T R Y ( S T N )