

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年2月8日 (08.02.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/015350 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/336 (2006.01) *H01L 29/786* (2006.01)
H01L 21/288 (2006.01) *H01L 51/05* (2006.01)
H01L 29/417 (2006.01) *H01L 51/40* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/313648
- (22) 国際出願日: 2006年7月10日 (10.07.2006)
- (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2005-225289 2005年8月3日 (03.08.2005) 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 (米国についてののみ): 平井 桂 (HIRAI,

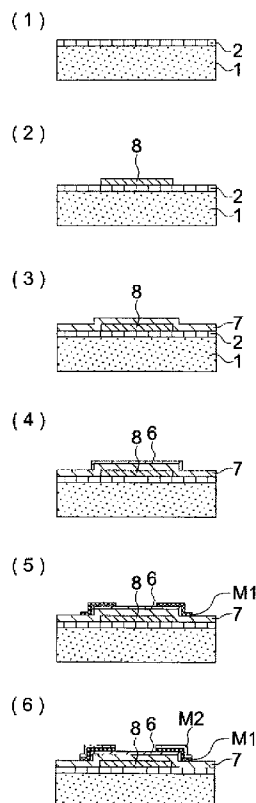
Katsura) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 西 泰男 (NISHI, Yasuo) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 岩下 広信 (IWASHITA, Hironobu) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP).

- (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, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, 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, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING THIN FILM TRANSISTOR

(54) 発明の名称: 薄膜トランジスタの製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a method for manufacturing a thin film transistor with high production efficiency which enables to form a low-resistance electrode with high pattern accuracy by a simple electrode-pattern-forming process with high resolution and high pattern accuracy. Specifically disclosed is a method for manufacturing a thin film transistor wherein at least one of gate, source and drain electrodes is formed by electroless plating wherein a plating catalyst pattern is formed and then a plating agent is brought into contact with the pattern. This method is characterized in that the formation of the plating catalyst pattern is performed by discharging a liquid containing a plating catalyst by using an electrostatic attraction type liquid discharging device.

(57) 要約: 本発明は、簡便で、かつ、解像度、パターン精度の良好な電極パターン形成方法により、低抵抗の電極をパターン精度よく形成することの出来る生産効率の高い薄膜トランジスタの製造方法を提供する。この薄膜トランジスタの製造方法は、ゲート、ソース、ドレインの少なくとも一つの電極が、メッキ触媒パターンを形成した後メッキ剤を接触させる、無電解メッキ法により形成される薄膜トランジスタの製造方法において、前記メッキ触媒パターンの形成が、メッキ触媒を含有する液体を静電吸引方式の液体吐出装置を用いて吐出することで行われることを特徴とする。

WO 2007/015350 A1



(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).

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。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

薄膜トランジスタの製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、有機半導体素子、特に有機薄膜トランジスタの製造方法に関するものであり、特に、解像度、パターン精度の良好な電極パターン形成手段により、低抵抗の電極を簡便に、パターン精度よく形成することの出来る有機薄膜トランジスタの製造方法に関するものである。

背景技術

- [0002] 有機半導体を用いたデバイスは、従来の無機半導体デバイスに比べて製膜条件がマイルドであり、各種基板上に半導体薄膜を形成したり、常温で製膜することが可能であるため、低コスト化や、ポリマーフィルム等に薄膜を形成することによるフレキシブル化が期待されている。
- [0003] 有機半導体材料としては、ポリフェニレンビニレン、ポリピロール、ポリチオフェン、オリゴチオフェンなどの共役系高分子、オリゴマーとともに、アントラセン、テトラセン、ペンタセン等のポリアセン化合物が研究されている。
- [0004] ところで、上述した有機半導体を用いたデバイスにおいて、電極を形成する方法としては、均一形成した金属薄膜をエッチング又はリフトオフによって電極パターンを形成する方法や、金属フィラーを含有する塗料、また導電性ポリマー溶液を印刷して電極パターンを形成する方法などが用いられている。
- [0005] しかしながら、電極パターンを形成するためのレジスト層の形成やこのレジスト層の除去を行う必要があるため、パターン形成工程が煩雑であり、また、印刷による方法では、含有されるバインダーの影響で電極の抵抗が増加してしまうという問題があった。
- [0006] 特許文献1には、無電解メッキを利用し低抵抗の電極を簡便に形成することが記載されている。これは、無電解メッキを生じさせる触媒と、メッキ剤およびこれらの印刷法等によるパターンニングを組み合わせ電極パターンを簡単に形成するというものである。これにより、煩雑な工程を経ることなく、電極パターン形成が可能である。

[0007] しかしながら、スクリーン印刷、凸版、凹版、平版等の印刷法や、通常のインクジェット印刷等によるパターンニングは、前記のレジスト層の形成による方法等に比べ、パターン精度が低くなってしまうなどの問題がある。本発明はこれを改善するものである。

特許文献1:特開2004-158805号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 簡便で、かつ、解像度、パターン精度の良好な電極パターン形成方法により、低抵抗の電極をパターン精度よく形成することの出来る生産効率の高い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

[0009] (1)ゲート、ソース、ドレインの少なくとも一つの電極が、メッキ触媒パターンを形成した後メッキ剤を接触させる、無電解メッキ法により形成される薄膜トランジスタの製造方法において、前記メッキ触媒パターンの形成が、メッキ触媒を含有する液体を静電吸引方式の液体吐出装置を用いて吐出することで行われることを特徴とする薄膜トランジスタの製造方法。

[0010] (2)前記静電吸引方式の液体吐出装置に備えられた液体を吐出するノズルの内径が $15\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記(1)記載の薄膜トランジスタの製造方法。

[0011] (3)ソースまたはドレイン電極が前記無電解メッキ法により形成されることを特徴とする前記(1)または(2)記載の薄膜トランジスタの製造方法。

[0012] (4)少なくとも1種の有機半導体を用いることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれか1項記載の薄膜トランジスタの製造方法。

[0013] (5)ボトムゲート型構造を形成することを特徴とする前記(1)～(4)のいずれか1項記載の薄膜トランジスタの製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明により、無電解メッキを用いて、パターンニング精度のよい電極形成を行うことができ、低抵抗の電極を精度よく簡便に得ることが出来る。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の有機薄膜トランジスタ素子の構成例を示す図である。

[図2]本発明の有機薄膜トランジスタ素子シートの一例の概略の等価回路図である。

[図3]静電吸引型インクジェット装置の概略構成図である。

[図4]図3に示すインクジェット装置におけるインクのメニスカス挙動を説明する図である。

[図5]本発明の有機薄膜トランジスタ素子(トップコンタクト型)の製造方法を説明するための図である。

[図6]本発明の製造方法を用いた有機薄膜トランジスタ素子(ボトムコンタクト型)の構成の一例を示す図である。

[図7]本発明の有機薄膜トランジスタ素子(トップコンタクト型)の別の製造方法の一例を説明するための図である。

符号の説明

- [0016] 1、56 支持体
 2 下引き層
 3 有機半導体保護層
 6、51 有機半導体層
 7 ゲート絶縁層
 8、54 ゲート電極
 9 陽極酸化皮膜
 10 有機薄膜トランジスタシート
 11 ゲートバスライン
 12 ソースバスライン
 14 有機薄膜トランジスタ素子
 15 蓄積コンデンサ
 16 出力素子
 17 垂直駆動回路
 18 水平駆動回路
 52 ソース電極

- 53 ドレイン電極
- 55 絶縁層
- 101 インク噴射室
- 102 インク
- 103 インク室
- 104 ノズル孔
- 105 インクタンク
- 106 インク供給路
- 107 回転ローラー
- 108 被記録媒体
- 110 制御素子部
- 111 プロセス制御部
- 114 静電界印加用電極部
- 115 対向電極部
- 116 バイアス電源部
- 117 高圧電源部
- 118 接地部
- 119、119a、119b、119c メニスカス

発明を実施するための最良の形態

- [0017] 以下、本発明を実施するための最良の形態について説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。
- [0018] 本発明の薄膜トランジスタ素子は、支持体上に有機半導体層に接し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、支持体上にまずゲート電極を有し、ゲート絶縁層を介して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するボトムゲート型に大別され、具体的な素子の層構成例は図1に示す如くなる。
- [0019] 図1は本発明の有機薄膜トランジスタ素子の構成例を示す図である。同図(a)は支持体56上に金属箔等によりソース電極52、ドレイン電極53を形成し、両電極間に本

発明の有機半導体材料からなる有機半導体層51を形成し、その上に絶縁層55を形成し、更にその上にゲート電極54を形成して有機薄膜トランジスタ素子を形成したものである。同図(b)は有機半導体層51を、(a)では電極間に形成したものを、コート法等を用いて電極及び支持体表面全体を覆うように形成したものを表す。(c)は支持体56上に先ずコート法等を用いて、有機半導体層51を形成し、その後ソース電極52、ドレイン電極53、絶縁層55、ゲート電極54を形成したものを表す。

[0020] 同図(d)は支持体56上にゲート電極54を金属箔等で形成した後、絶縁層55を形成し、その上に金属箔等で、ソース電極52及びドレイン電極53を形成し、該電極間に本発明の有機半導体材料により形成された有機半導体層51を形成する。その他、同図(e)、(f)に示すような構成をとることもできる。

[0021] 図2は、本発明の薄膜トランジスタ素子が複数配置される薄膜トランジスタ素子シート10の1例の概略の等価回路図である。

[0022] 薄膜トランジスタシート10はマトリクス配置された多数の薄膜トランジスタ素子14を有する。11は各薄膜トランジスタ素子14のゲート電極のゲートバスラインであり、12は各薄膜トランジスタ素子14のソース電極のソースバスラインである。各薄膜トランジスタ素子14のドレイン電極には、出力素子16が接続され、この出力素子16は例えば液晶、電気泳動素子等であり、表示装置における画素を構成する。図示の例では、出力素子16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。15は蓄積コンデンサ、17は垂直駆動回路、18は水平駆動回路である。

[0023] この様な、支持体上に有機TFT素子を2次元的に配列した薄膜トランジスタシートの作製に本発明の方法を用いることができる。

[0024] これら薄膜トランジスタ(素子シート)における、ソース、ドレイン、或いはゲート電極等の電極、またゲート、或いはソースバスライン等を、エッチング又はリフトオフ等感光性樹脂等を用いた金属薄膜のパターニングなしに形成する方法として、無電解メッキ法による方法が知られている。

[0025] 無電解メッキ法による電極の形成方法に関しては、特開2004-158805(旭化成)にも記載されたように、電極を設ける部分に、メッキ剤と作用して無電解メッキを生じさせるメッキ触媒を含有する液体を、例えば印刷法(インクジェット印刷含む)によって、

パターニングした後に、メッキ剤を電極を設ける部分に接触させる。そうすると、前記触媒とメッキ剤との接触により前記部分に無電解メッキが施されて、電極パターンが形成されるというものである。

[0026] 無電解メッキの触媒と、メッキ剤の適用を逆にしてもよく、またパターン形成をどちらで行ってもよいが、メッキ触媒パターンを形成し、これにメッキ剤を適用する方法が好ましい。

[0027] しかしながら、印刷法としては、例えば、スクリーン印刷、平版、凸版、凹版又インクジェット法による印刷などが用いられるが、これらの印刷によるメッキ触媒又はメッキ剤のパターニングは高細精な回路パターンが要求される場合、精度が充分ではない。

[0028] 本発明者等は、鋭意検討の結果、印刷或いは通常のインクジェット法ではなく、メッキ触媒を含有する液体を静電吸引方式の液体吐出装置を用い印刷する方法が、高細精の印刷に適しており、無電解メッキによる電極パターン形成を精度高く行える方法であることを見いだした。これにより低抵抗で高細精な電極パターンが簡便に得られる。

[0029] 以下無電解メッキ法について説明する。

[0030] メッキ剤に作用して無電解メッキを生じさせる触媒としては、Pd、Rh、Pt、Ru、Os、Irから選択される少なくとも一種の化合物及びこれらのイオン、或いは金属微粒子から構成される。

[0031] 具体的には、上記元素の塩化物、臭化物、フッ化物などのハロゲン化物や、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、シアン化物などの無機塩或いは複合塩や、カルボン酸塩、有機スルホン酸塩、有機リン酸塩、アルキル錯体、アルカン錯体、アルケン錯体、シクロペンタジエン錯体、ポルフィリン、フタロシアニンなどの有機錯体塩から選択される単体或いはこれらの混合物、これらの元素のイオン、これらの元素の金属微粒子が適用可能である。なお、有機錯体塩からなる触媒に、界面活性剤や樹脂バインダーを含有させた溶液或いは分散体を適用することも可能である。

[0032] また、メッキ剤は、例えば、電極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。

- [0033] 具体的に、この金属塩としては、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、クエン酸塩などが適用可能である。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、カルボン酸塩などが適用可能である。なお、これらの還元剤に含有されるボロン、燐、窒素などの元素が、析出する電極に含有されていても構わない。
- [0034] このメッキ剤は、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、或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、電極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、電極を設ける部分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。
- [0035] また、メッキ剤には、必要があれば、pH調整のための緩衝剤、界面活性剤など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、エステルなどの有機溶剤を添加するようにしてもかまわない。
- [0036] さらに、メッキ剤の組成は、析出させる金属の金属塩、還元剤、およ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、浸漬前に基板を加熱、冷却して温度調節する方法などが挙げられる。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。
- [0037] 本発明においては、前記無電解メッキ触媒を含有する液体の印刷法として、従来のスクリーン印刷、凸版、平版、凹版等の印刷法、また、通常のインクジェット法による印刷にかえて静電吸引方式の液体吐出装置を用いることに特徴がある。静電吸引方式の液体吐出装置によって、無電解メッキの触媒のパターンを形成して、その後、メッキ剤を、接触させ、無電解メッキを施す。これにより無電解メッキによって形成された金属薄膜からなる電極パターンが得られる。

- [0038] メッキ剤の接触は、塗布、或いはスプレー等、また、浸漬等によって行うことができる。また、メッキ剤をメッキ触媒と同様に、メッキ触媒パターンを形成した領域を含む領域にパターン印刷する方法でもよい、インクジェット法、スクリーン印刷、凹版、平版、凸版などの印刷、又これも静電吸引方式の液体吐出装置を用いてもよい。また、電極パターンを無電解メッキにより析出させた後、基板表面にメッキ剤に含有された溶質が付着している場合、必要があれば洗浄することができる。
- [0039] また、メッキ剤、また、メッキ触媒は、適用を逆にしてもよい。またパターニングをメッキ剤で行ってもよい。
- [0040] 前記無電解メッキを施すことで設ける電極は、Au、Ag、Cu、Ni、Co、Feから選択される少なくとも1種の金属或いはこれらの合金から構成される。ここで、上記金属には、金属間化合物も含まれる。
- [0041] 前記静電吸引方式の液体吐出装置の例としては、例えば、特開平8-238774号、また特開2000-127410号等に記載されており、これらに準じた装置を有利に用いることができる。
- [0042] 静電吸引方式は、微小液滴を吐出できる方法であり、吐出された液滴は、吐出エネルギーとは別に、飛翔中にも静電力を受けるため、単位体積当たりの吐出エネルギーを軽減でき、微小液滴の吐出への適用が可能となり、高精度の印刷パターンを得ることが出来る。
- [0043] 例えば、特開平8-238774号に開示されたインクジェット装置をもちいて静電吸引方式の液体吐出装置について説明する。
- [0044] 図3は、静電吸引型インクジェット装置の断面模式図である。
- [0045] 図において、101はインク噴射室、102はインク、103はインク室、104はノズル孔、105はインクタンク、106はインク供給路、107は回転ローラー、108は被記録媒体、110は制御素子部、111はプロセス制御部を示している。
- [0046] さらに、114はインク噴射室101のインク室103側に配設された静電界印加用電極部、115は回転ローラー107に設置された金属ドラムである対向電極部、116は対向電極部115に数千Vの負電圧を印加するバイアス電源部である。117は静電界印加用電極部114に数百Vの高電圧を供給する高圧電源部、118は接地部である。

- [0047] ここで、静電界印加用電極部114と対向電極部115との間において、対向電極部115に印加されている数千Vの負電圧のバイアス電源部116と数百Vの高圧電源部117の高圧電圧とが重畳されて、重畳電界が形成されており、この重畳電界によってインク102のノズル孔104からの吐出が制御されている。
- [0048] また、119は対向電極部115に印加された数千Vのバイアス電圧によってノズル孔104に形成される凸状のメニスカスである。
- [0049] 以上のように構成された静電吸引方式のインクジェット装置の動作について、以下に説明する。
- [0050] まず、インク102は、毛細管現象により、インク供給路106を伝わって、インク102を吐出するノズル孔104まで移送される。このとき、ノズル孔104に対向して、被記録媒体108を装着した対向電極部115が配置されている。
- [0051] ノズル孔104まで達したインク102は、対向電極部115に印加された数千Vのバイアス電圧によってノズル孔104において凸状のインクメニスカス119が形成される。インク室103内に配設された静電界印加用電極部114に数百Vの高圧電源部117から信号電圧を印加することで対向電極部115に印加されたバイアス電源部116からの電圧とが重畳され、重畳電界によってインク102は被記録媒体108に吐出され、印字画像が形成される。
- [0052] 上記インクジェット装置における液滴の飛翔までのメニスカスの挙動を、図4(a)～図5(c)を参照しながら以下に説明する。
- [0053] 駆動電圧を印加する前は、図4(a)に示すように、インクに加えられているバイアス電圧による静電力とインクの表面張力の釣り合いにより、インク表面に盛り上がったメニスカス119aが形成された状態となっている。
- [0054] 上記の状態で駆動電圧を印加すると、図4(b)に示すように、メニスカス119bは、液表面に発生した電荷が液面の盛り上がりの中心に寄り初め、それにより液面の盛り上がりの中心が高くなったメニスカス119bが形成される。
- [0055] その後、駆動電圧を印加し続けると、図4(c)に示すように、液表面に発生した電荷が更に中心に集中することによりテラーコーンとよばれる半月状のメニスカス119cが形成され、該テラーコーンの頂部に集中した電荷量による静電力がインクの表

面張力を越えた段階で液滴の分離が行われ吐出される。

- [0056] 以上のように、静電吸引型インクジェット方式は、静電力によって、ノズル径に比べ、微少な液滴を発生させる点に特徴があり、メッキ触媒を含有する液体をインクとして用いて、電極形成部分に、これをパターン印刷してメッキ触媒パターンを形成させる。
- [0057] メッキ触媒を含有するインクの例としては、前記無電解メッキ触媒液を、インクとして適用可能な、表面張力(例えば、10～100mN/m)に調整し用いることができる。
- [0058] 例えば、一例としては、可溶性パラジウム塩(塩化パラジウム(Pd^{2+} 濃度1.0g/L))、溶剤はイソプロピルアルコール、12質量%、グリセリン、20質量%、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、5質量%、イオン交換水、40質量%などからなる触媒液を用いることができる。
- [0059] 静電吸引による方法としては上記の方法に限らず、例えば前記特開2000-127410号等の構造(ラインヘッド)、又電界の適用方法等のバリエーションを含むいかなる静電吸引方式の液体吐出装置を用いてもよい。
- [0060] このような静電吸引方式の液体吐出装置を用いたインクジェット印刷により、無電解メッキの触媒を電極パターンに従って形成した後、次いで、メッキ剤と接触させることで無電解メッキによる電極(パターン)形成が精度よく行える。
- [0061] 本発明においては、ゲート、ソース、ドレインの少なくとも一つの電極は、本発明の方法を用いた無電解メッキ法により形成される。即ち、前記電極パターンに対応するメッキ触媒パターンの形成が、メッキ触媒を含有する液体をインクとして用い、静電吸引方式の液体吐出装置によって、これを吐出することで行われ、また、形成されたメッキ触媒パターンにメッキ剤を接触させることで無電解メッキによる金属薄膜がメッキ触媒パターンに従って形成される。
- [0062] 静電吸引方式の液体吐出装置(静電吸引型インクジェット装置)については、飛び出すインク量を静電界印加時間によって制御できる。静電界印加用電極114は、プロセス制御部111に接続され、このプロセス制御部111によって、高圧電源部117から、制御素子部110を駆動して、信号電圧を印加する(駆動回路は図示しない)。プロセス制御部111がこの電界強度を制御することで、ノズル104の先端部に形成され

るメニスカス119a(図4参照)における電界強度を制御することができ、ノズル104からのインク102の吐出量が調整される。

- [0063] 微少な液滴を得るためには、大きな径のノズルでは、1000V以下の駆動電圧にすることは困難であり、数百Vの駆動電圧で制御するには、大凡25 μm 以下である必要があり、また、前記の駆動電圧を数百V(大凡1000V以下)としたとき、局所的な電界強度によって、静電的な力が表面張力を上回る時のノズル直径の上限が大凡25 μm であることから、ノズル直径の上限値は、25 μm であることが好ましい。特に、15 μm がより好ましい。特に、局所的な電界集中効果をより効果的に利用するには、ノズル直径は0.01~8 μm の範囲が望ましい。
- [0064] この範囲にすることで、微小量の液滴の吐出、あるいは微小量の連続噴射が可能となり、高細精パターン印刷が可能となる。
- [0065] また、微小液滴を用いるため、溶媒の蒸発速度が相対的に速くなり、従ってメッキ触媒成分のパターン形成も早くなる。蒸発速度が遅い従来のピエゾ方式のインクジェットでは、吐出された液滴がはじく現象が発生し、メッキ触媒成分のパターン形成の障害となる傾向があるが、この点でも、本発明では高精細化が可能になる。
- [0066] ノズル孔の直径(以下、ノズル直径)の下限値は、制作上の都合から0.01 μm が好ましい。
- [0067] 従って、前記図1で示されるボトムゲート型薄膜トランジスタに例をとれば、ゲート電極8を基板上に形成する際には、パターンニングをレジスト等を用いて行わずに、下引き層2を形成した基板上に直接、例えば、無電解メッキの触媒液をインクとして、静電吸引型インクジェット装置から吐出してパターン印刷すればよい。これにより高精度で無電解メッキの触媒パターンを形成することが出来るので、これにメッキ剤を接触させ、無電解メッキにより金属薄膜を形成して、電極パターンを精度よく得ることが出来る。
- [0068] また、図1のトップゲート型薄膜トランジスタにおけるゲート電極も同様の方法で精度よく形成することが出来る。
- [0069] 本発明においては、ソースまたはドレイン電極が前記無電解メッキ法により形成されることが好ましく、特に、ソース、ドレイン電極、ソースバスライン等を一度に形成する

際に用いられることが好ましい。

[0070] また、本発明の方法は、ボトムゲート型構造を有する薄膜トランジスタの製造に適しており、ゲート電極、ゲートバスライン、ゲート絶縁層、また半導体層等が実装された基板上に、ソース、ソースバスライン、ドレイン電極等のパターンニングを、レジスト形成等による複雑工程を回避して、精度よく行えることは好ましい。

[0071] また、従って、本発明の薄膜トランジスタの製造方法は有機薄膜トランジスタの製造に特に有利に用いられる。有機半導体層上にソース、ドレイン電極を形成する際に、レジスト等を形成する方法を用いずに簡便に精度のよいパターンニングが行えるほか、電極のパターンニングに感光性樹脂を用いる場合には、感光性樹脂そのものが、また感光性樹脂からのレジストの形成プロセスやまたその除去プロセスが有機半導体層に対する影響がないものに限定されるため、有機半導体材料を用いる場合特に本発明の方法は好ましい。

[0072] 本発明に係わる薄膜トランジスタにおいて、無電解メッキによって有機半導体層上に、電極を形成する場合、電極形成領域以外の領域（例えば、薄膜トランジスタ素子において半導体チャネルとなる領域等）においては、有機半導体層は、有機半導体材料に対し影響が考えられるこれら触媒やメッキ剤と直接接触しないことが好ましい。そのためには、トップコンタクト型の構成をとる薄膜トランジスタの製造においては、有機半導体層保護膜を電極形成領域以外の必要とされる領域に設けることが好ましい。

[0073] 保護膜は、従って、電極形成領域以外の保護領域（例えば半導体チャネルを形成する領域）を保護するようにパターンニングされていることが好ましい。保護膜を形成した後、メッキ触媒パターンを形成し、これに、メッキ剤を接触させる方法で、無電解メッキを行うことができる。メッキ剤を接触させる方法は特に限定されないが、例えば、メッキ剤への浸漬やスプレー吹き付け、或いはインクジェット法、スクリーン印刷、凹版、平版、凸版などの印刷による方法が適用可能である。

[0074] また、無電解メッキにより金属薄膜パターンを形成した後、基板表面にメッキ剤等に含有された溶質が付着している場合、必要があれば洗浄することができる。

[0075] [保護膜について]

本発明において、上記無電解メッキにより電極が設けられる前に、有機半導体層上に形成される保護膜としては、前記、メッキ触媒、またメッキ剤中の金属塩また還元剤等の作用を封じる、有機半導体材料にたいし影響を与えない不活性な材料であればよく、また有機半導体保護層の上に光感応性樹脂層等の感光性組成物を形成するような場合には、その塗布工程で影響を受けないことと、さらに光感応性樹脂層のパターニング時にも影響を受けない材料であるが好ましい。

[0076] そのような材料として、以下に挙げる高分子材料、特に親水性ポリマーを含有する材料が挙げられ、さらに好ましくは、親水性ポリマーの水溶液又は水分散液が挙げられる。

[0077] 親水性ポリマーとしては、水、または酸性水溶液、アルカリ性水溶液、アルコール水溶液、各種の界面活性剤の水溶液に対して、溶解性または分散性を有するポリマーである。たとえばポリビニルアルコールや、HEMA、アクリル酸、アクリルアミドなどの成分からなるホモポリマー、コポリマーを好適に用いることができる。またその他の材料として、無機酸化物、無機窒化物を含有する材料も、有機半導体への影響を与えず、その他塗布工程での影響を与えないので好ましい。さらに後述するゲート絶縁層の材料も用いることができる。

[0078] ゲート絶縁層材料である無機酸化物又は無機窒化物を含有する有機半導体保護層は、大気圧プラズマ法で形成されるのが好ましい。

[0079] 大気圧下でのプラズマ法による薄膜の形成方法は、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、同11-133205、特開2000-121804、同2000-147209、同2000-185362等に記載されている（以下、大気圧プラズマ法とも称する）。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できる。

[0080] また、保護膜のパターニングを行う時にフォトレジストを用いることが好ましい。

[0081] フォトレジスト層としては、ポジ型、ネガ型の公知の材料を用いることができるが、レーザ感光性の材料を用いることが好ましい。このようなフォトレジスト材料として、(1) 特開平11-271969号、特開2001-117219、特開平11-311859号、特開平1

1-352691号のような色素増感型の光重合感光材料、(2)特開平9-179292号、米国特許第5,340,699号、特開平10-90885号、特開2000-321780、同2001-154374のような赤外線レーザに感光性を有するネガ型感光材料、(3)特開平9-171254号、同5-115144号、同10-87733号、同9-43847号、同10-268512号、同11-194504号、同11-223936号、同11-84657号、同11-174681号、同7-285275号、特開2000-56452、WO97/39894、同98/42507のような赤外線レーザに感光性を有するポジ型感光材料が挙げられる。工程が暗所に限定されない点で、好ましいのは(2)と(3)であり、フォトリソ層を除去する場合には、ポジ型である(3)が最も好ましい。

[0082] 光感応性樹脂の塗布溶液を形成する溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、トリクロロエチレン、メチルエチルケトン等が挙げられる。これら溶媒は、単独であるいは2種以上混合して使用する。

[0083] 光感応性樹脂層を形成する方法としては、スプレーコート法、スピコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法などの塗布による方法等、前記保護膜のパターニングに述べたとおりである。

[0084] 光感応性樹脂層が形成後、パターニング露光を、Arレーザ、半導体レーザ、He-Neレーザ、YAGレーザ、炭酸ガスレーザ等により行う。赤外に発振波長がある半導体レーザが好ましい。出力は50mW以上が適当であり、好ましくは100mW以上である。

[0085] 光感応性樹脂層の現像に用いられる現像液としては、水系アルカリ現像液が好適である。水系アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム等のアルカリ金属塩の水溶液や、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモ

ニウムヒドロキシド、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ-[5, 4, 0]-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物を溶解した水溶液水を挙げることが出来る。本発明におけるアルカリ性化合物のアルカリ現像液中における濃度は、通常1～10質量%、好ましくは2～5質量%である。

[0086] 現像液には、必要に応じアニオン性界面活性剤、両性界面活性剤やアルコール等の有機溶剤を加えることができる。有機溶剤としては、プロピレングリコール、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ベンジルアルコール、n-プロピルアルコール等が有用である。

[0087] 本発明においては、また、保護膜のメッキ触媒パターン形成、即ち、電極パターン形成には、他の光感応性樹脂層であるアブレーション層をもちいてもよい。

[0088] 本発明に用いられるアブレーション層は、エネルギー光吸収剤、バインダー樹脂および必要に応じて添加される各種添加剤から構成することができる。

[0089] エネルギー光吸収剤は、照射するエネルギー光を吸収する各種の有機および無機材料が使用可能であり、たとえばレーザ光源を赤外線レーザとした場合、赤外線を吸収する顔料、色素、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属ホウ化物、グラファイト、カーボンブラック、チタンブラック、Al、Fe、Ni、Co等を主成分とするメタル磁性粉末等の強磁性金属粉末などを用いることができ、中でも、カーボンブラック、シアニン系などの色素、Fe系強磁性金属粉末が好ましい。エネルギー光吸収剤の含有量は、アブレーション層形成成分の30～95質量%程度、好ましくは40～80質量%である。

[0090] アブレーション層のバインダー樹脂は、前記色材微粒子を十分に保持できるものであれば、特に制限無く用いることができ、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド系樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などを挙げることができる。バインダー樹脂の含有量は、アブレーション層形成成分5～70質量%程度、好ましくは20～60質量%である。

[0091] 本明細書でいうアブレーション層とは、高密度エネルギー光の照射によりアブレートする層を指し、ここで言うアブレートとは、物理的或いは化学的变化によりアブレーション

オン層が完全に飛散する、一部が破壊される或いは飛散する、隣接する層との界面近傍のみに物理的或いは化学的変化が起こるという現象を含む。このアブレートを利用してレジスト像を形成し、電極を形成させる。

- [0092] 高密度エネルギー光は、アブレートを発生させる活性光であれば特に制限はなく用いることができる。露光方法としては、キセノンランプ、ハロゲンランプ、水銀ランプなどによるフラッシュ露光を、フォトマスクを介して行ってもよいし、レーザ光等を収束させ走査露光を行っても良い。レーザ1ビーム当たりの出力は20～200mWである赤外線レーザ、特に半導体レーザが最も好ましく用いられる。エネルギー密度としては、好ましくは $50\sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、更に好ましくは $100\sim 300\text{mJ}/\text{cm}^2$ である。
- [0093] また、前記光感应性樹脂層(アブレーション層)上に、溶剤塗布によって、厚さ0.5 μm 程度の電極材料反撥層を形成することが好ましい。
- [0094] 電極材料反撥層は、シリコーンゴム層、またはシランカップリング剤、チタネートカップリング剤などを用いて、感光層表面に電極材料、本発明においては、メッキ触媒液、または、メッキ剤液に対する反撥性を付与する層であり、感光層上に電極材料反撥層を塗設し、感光層に露光または現像を行うことにより、感光層と組み合わせてパターンニングを行える。感光層としてはアブレーション層、また光重合性感光材料等が好ましい。
- [0095] 形成した感光層及び電極材料反撥層に、半導体レーザ等で例えば、ソース電極、ソースバスライン等のパターンを露光し、次いで露光部の電極材料反撥層(シリコーンゴム層)をブラシ処理で除去する。感光層とシリコーンゴム層との接着性が露光により変化するので、ブラシ処理で簡単にシリコーンゴム層を除去することが出来る。
- [0096] さらにこれを水でよく洗浄し露光部の感光層また例えば、ポリビニルアルコール等の保護層も溶解して除去することで、保護層が除去され、無電解メッキを施す領域において有機半導体薄層を露出させる。
- [0097] この電極材料反撥層と無電解メッキ材料を組み合わせることで、保護層の効果を高め、電極形成させる部分のみ精度よくパターンニングでき、簡単なプロセスで電極材料のパターンニングが行える。
- [0098] 電極薄膜の形成後は、上記のレジスト像を除去してもよい。レジスト像をするには、

アルコール系、エーテル系、エステル系、ケトン系、グリコールエーテル系などフォトリソグレイスの塗布溶媒に利用される広範囲の有機溶媒から、適宜選択し用いる。有機半導体層が浸食されない溶媒が好ましい。

[0099] また、保護膜のパターニング自体を、本発明に係わる、静電吸引方式の液体吐出装置を用いて行うことができる。前記静電吸引型インクジェット装置を用いて、保護膜材料溶液をインクとして吐出することで、レジストの形成による方法を行うことなしに、保護膜のパターニングを直接行うことができる。特に、静電吸引型インクジェット装置を用いることで、感光性樹脂によるレジスト形成同等の精度のよいパターニングが簡便に行える。

[0100] 保護膜については、電極形成後に、除去してもよく、例えばトップコンタクト型薄膜トランジスタの場合、ソース、ドレイン電極を形成した後、基板表面に付着したメッキ剤液を洗い落とすために、基板表面を洗浄するが、その際に除去されるのが好ましい。しかしながら、薄膜トランジスタとしての性能に影響を与えない場合にはそのまま残しても構わない。

[0101] 次いで、本発明を構成する有機薄膜トランジスタのその他の構成要素について説明する。

[0102] [有機半導体層について]

有機半導体層を構成する材料としては、種々の縮合多環芳香族化合物や共役系化合物が適用可能である。

[0103] 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、クリセン、ピセン、フルミネン、ピレン、ペロピレン、ペリレン、テリレン、クオテリレン、コロネン、オバレン、サーカムアントラセン、ビスアンテン、ゼスレン、ヘプタゼスレン、ピランスレン、ビオランテン、イソビオランテン、サーコビフェニル、フタロシアニン、ポルフィリンなどの化合物及びこれらの誘導体が挙げられる。

[0104] 共役系化合物としては、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及びそのオリゴマー、ポリチエニ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

ナジメタンなどのシアノ化合物、フラーレン及びこれらの誘導体或いは混合物を挙げることができる。

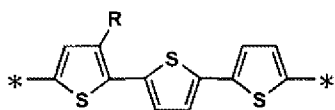
- [0105] また、特にポリチオフェン及びそのオリゴマーのうち、チオフェン6量体である α -セクシチオフェン α , ω -ジヘキシル- α -セクシチオフェン、 α , ω -ジヘキシル- α -キンケチオフェン、 α , ω -ビス(3-ブトキシプロピル)- α -セクシチオフェン、などのオリゴマーが好適に用いることができる。
- [0106] さらに銅フタロシアニンや特開平11-251601に記載のフッ素置換銅フタロシアニンなどの金属フタロシアニン類、ナフタレン1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジイミド、N, N'-ビス(4-トリフルオロメチルベンジル)ナフタレン1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジイミドとともに、N, N'-ビス(1H, 1H-ペルフルオロオクチル)、N, N'-ビス(1H, 1H-ペルフルオロブチル)及びN, N'-ジオクチルナフタレン1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジイミド誘導体、ナフタレン2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸ジイミドなどのナフタレンテトラカルボン酸ジイミド類、及びアントラセン2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸ジイミドなどのアントラセンテトラカルボン酸ジイミド類などの縮合環テトラカルボン酸ジイミド類、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{84} 等フラーレン類、SWNTなどのカーボンナノチューブ、メロシアニン色素類、ヘミシアニン色素類などの色素などがあげられる。
- [0107] これらの π 共役系材料のうちでも、ペンタセンなどの縮合多環芳香族化合物、フラーレン類、縮合環テトラカルボン酸ジイミド類、金属フタロシアニンよりなる群から選ばれた少なくとも1種が好ましい。
- [0108] また、本発明に係る有機半導体材料としては、Adv. Mater. 2003, 15, No. 23, December 3(2009-2011)に記載のシリルエチニルペンタセン化合物、また、J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 4986~4987に記載のアセン、ヘテロアセンを母核として有する化合物等も好ましく、シリルエチニルペンタセン、トリアルキルシリルエチニルペンタセン、トリイソプロピルシリルエチニルペンタセンなどを好適に用いることができる。
- [0109] また、その他の有機半導体材料としては、テトラチアフルバレン(TTF)-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯体、ビスエチレンテトラチアフルバレン(BEDTTTF)-過塩素酸錯体、BEDTTTF-ヨウ素錯体、TCNQ-ヨウ素錯体、などの有機分子錯体

も用いることができる。さらにポリシラン、ポリゲルマンなどのσ共役系ポリマーや特開2000-260999に記載の有機・無機混成材料も用いることができる。

[0110] また、前記ポリチオフェン及びそのオリゴマーのうち、下記一般式(1)で表されるチオフェンオリゴマーが好ましい。

[0111] [化1]

一般式(1)



[0112] 式中、Rは置換基を表す。

[0113] 《一般式(1)で表されるチオフェンオリゴマー》

前記一般式(1)で表されるチオフェンオリゴマーについて説明する。

[0114] 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、モルホルル基、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。

[0115] 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。

[0116] 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。

[0117] 《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。

[0118] 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。

[0119] 《チオフエンオリゴマーの繰り返し単位の立体構造的特性》

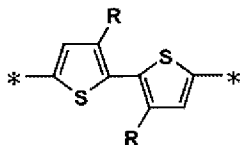
本発明に用いられるチオフエンオリゴマーは、構造中に、Head-to-Head構造を持たないことが好ましく、それに加えて、更に好ましくは、前記構造中に、Head-to-Tail構造、または、Tail-to-Tail構造を有することが好ましい。

[0120] 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。

[0121] 尚、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。

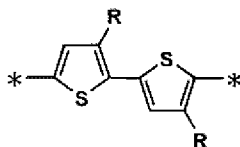
[0122] [化2]

Head-to-Head構造



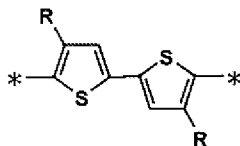
[0123] [化3]

Head-to-Tail構造



[0124] [化4]

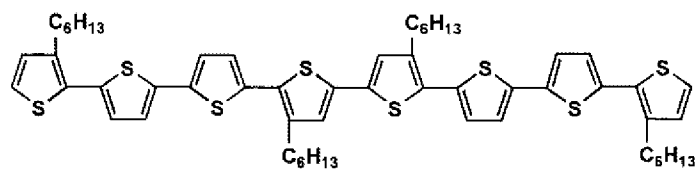
Tail-to-Tail構造



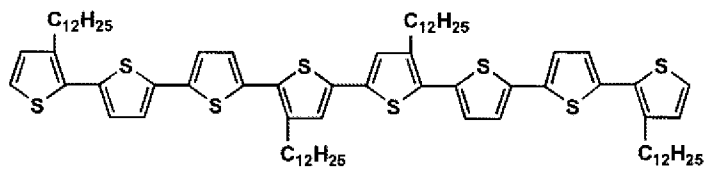
[0125] 以下、本発明に用いられるこれらチオフエンオリゴマーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0126] [化5]

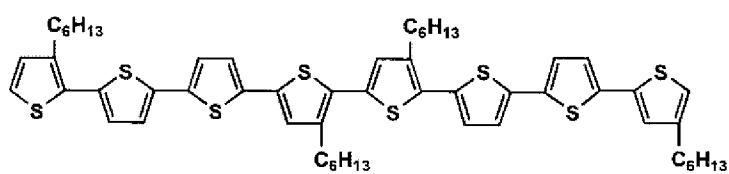
<1>



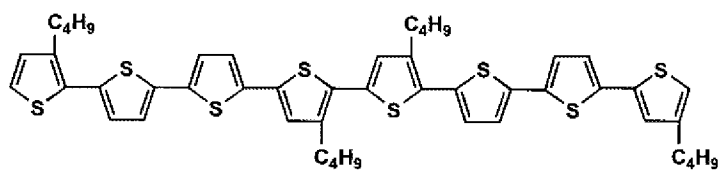
<2>



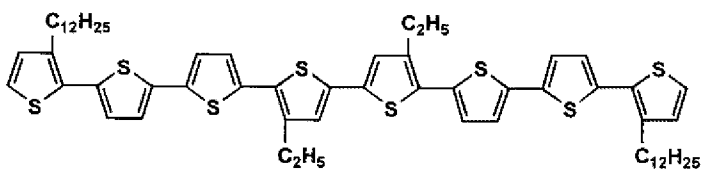
<3>



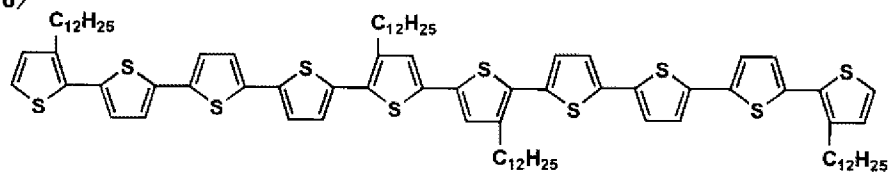
<4>



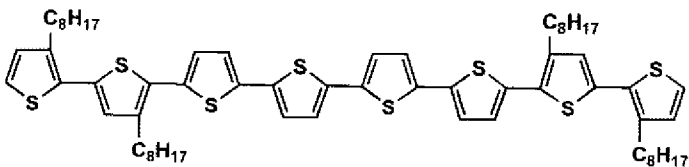
<5>



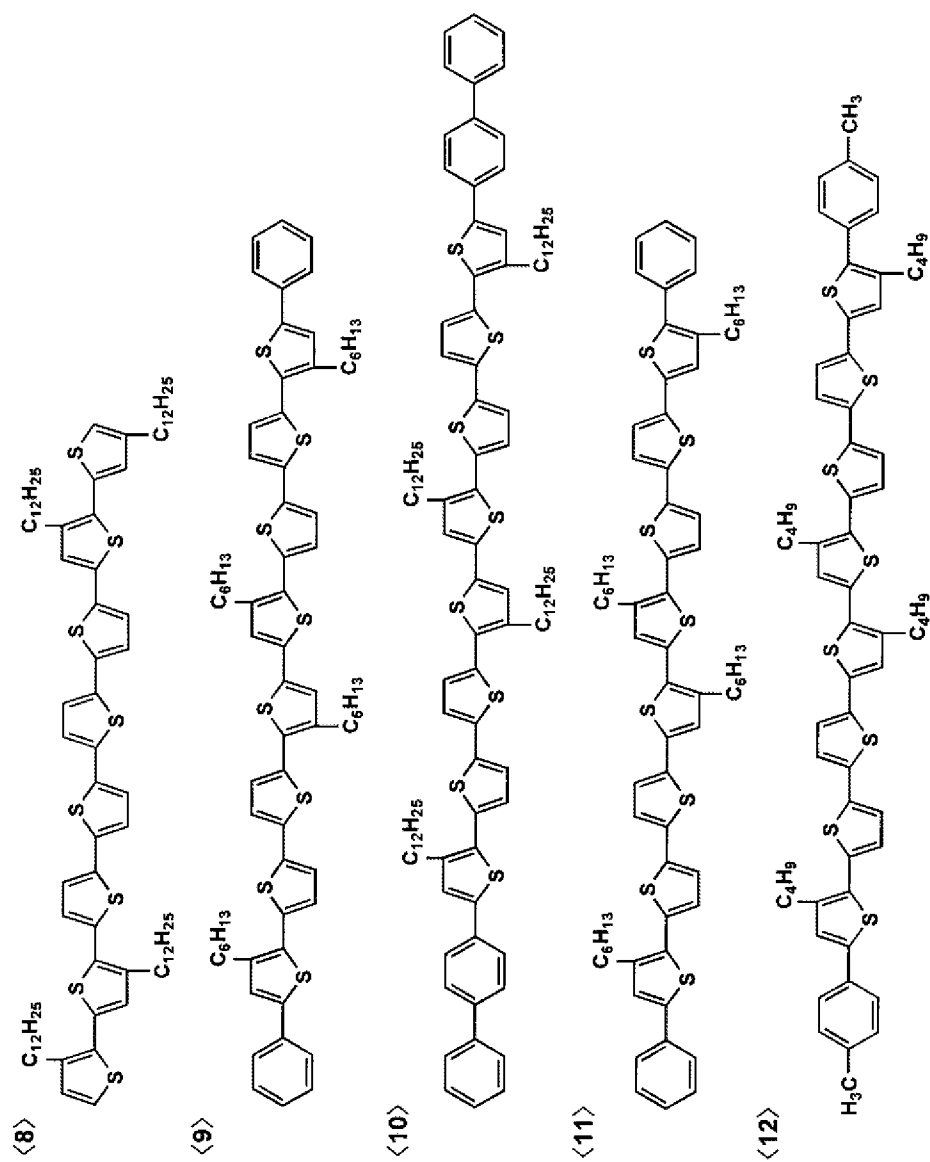
<6>



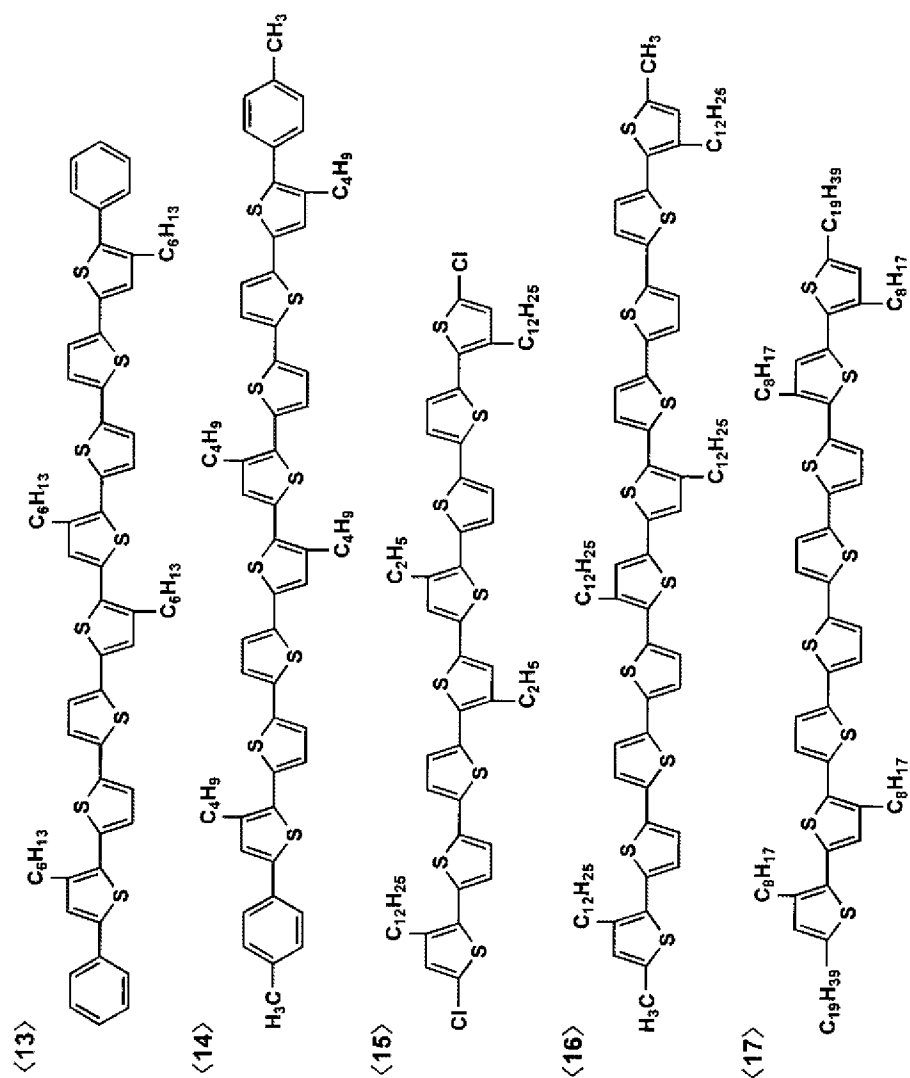
<7>



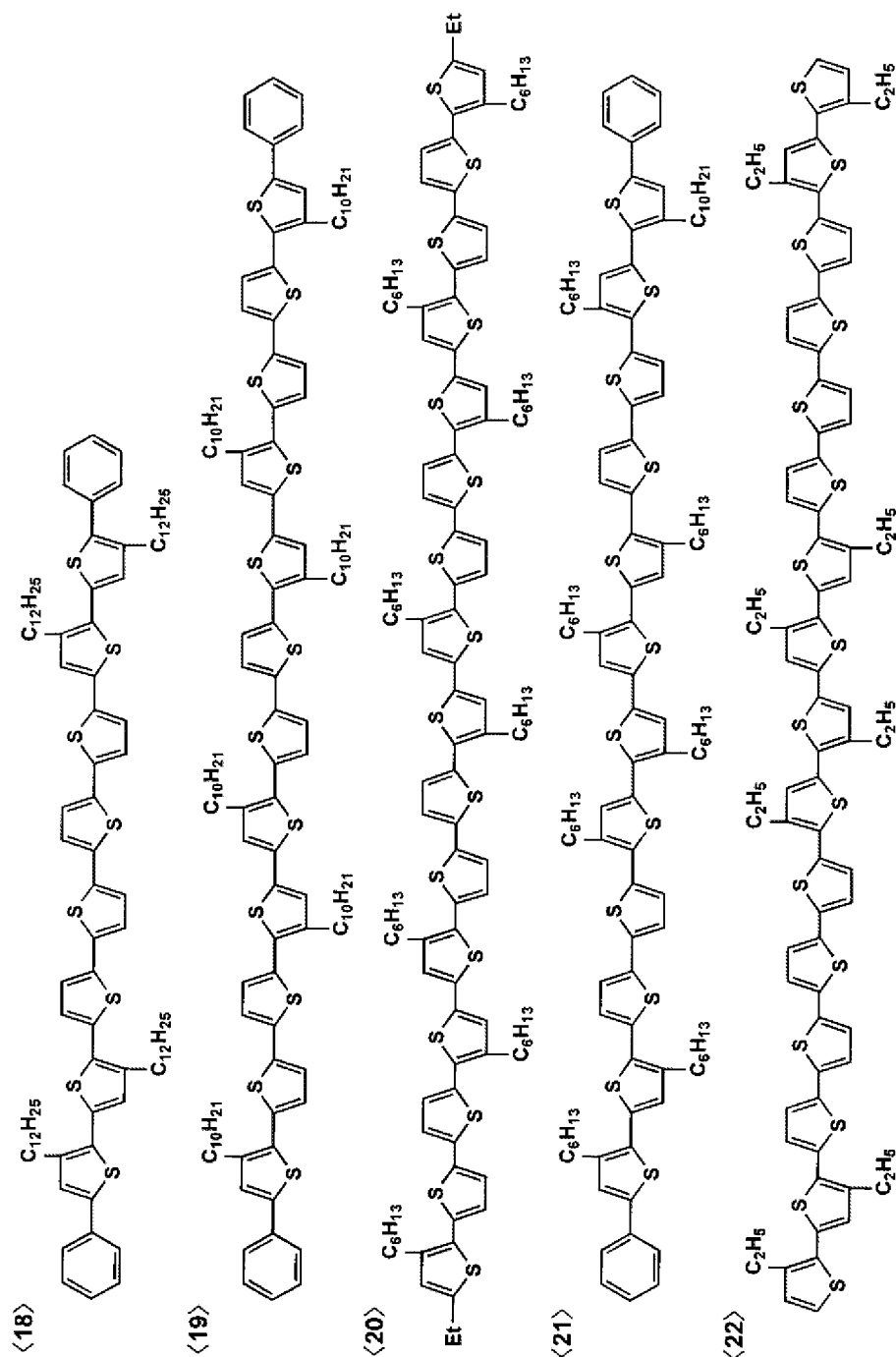
[0127] [化6]



[0128] [化7]



[0129] [化8]



[0130] 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2004-172317号(2004年6月10日出願)に記載されている。

[0131] また、本発明においては、有機半導体層に、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、カルボキシル基、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施してもよい。

[0132] 前記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該薄膜に導入することを意味する。従って、ドーピングが施された薄膜は、前記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。本発明に用い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。

[0133] これらの有機半導体層を形成する方法としては、公知の方法で形成することができ、例えば、真空蒸着、MBE(Molecular Beam Epitaxy)、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、スパッター法、CVD(Chemical Vapor Deposition)、レーザ蒸着、電子ビーム蒸着、電着、スピコート、ディップコート、バーコート法、ダイコート法、スプレーコート法、およびLB法等、またスクリーン印刷、インクジェット印刷、ブレード塗布などの方法を挙げることができる。

[0134] この中で生産性の点で、有機半導体の溶液を用いて簡単かつ精密に薄膜が形成できるスピコート法、ブレードコート法、ディップコート法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法等が好まれる。

[0135] なおAdvanced Material誌 1999年 第6号、p480～483に記載の様に、ペンタセン等前駆体が溶媒に可溶であるものは、塗布により形成した前駆体の膜を熱処理して目的とする有機材料の薄膜を形成しても良い。

[0136] これら有機半導体層の膜厚としては、特に制限はないが、得られたトランジスタの特性は、有機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、有機半導体により異なるが、一般に1 μ m以下、特に10～300nmが好ましい。

[0137] さらに、本発明の有機半導体素子によれば、そのゲート電極、ソース/ドレイン電極のうち少なくとも一つを本発明の有機半導体素子の製造方法によって形成することによって、低抵抗の電極を、有機半導体層材料層の特性劣化を引き起こすことなしに

形成することが可能となる。

- [0138] 本発明の薄膜トランジスタ素子において、ソース電極またはドレイン電極は、前記無電解メッキ法により形成されるが、ソース電極およびドレイン電極のひとつはゲート電極と共に無電解メッキによらない電極であってよい。その場合、電極は公知の方法、公知の電極材料にて形成される。電極材料としては導電性材料であれば特に限定されず、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)、フッ素ドープ酸化亜鉛、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。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。
- [0139] ソース電極またドレイン電極を形成する材料としては、上に挙げた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く、p型半導体の場合は特に、白金、金、銀、ITO、導電性ポリマーおよび炭素が好ましい。
- [0140] ソース電極またドレイン電極とする場合は、上記の導電性材料を含む、溶液、ペースト、インク、分散液などの流動性電極材料を用いて形成したもの、特に、導電性ポリマー、または白金、金、銀、銅を含有する金属微粒子を含む流動性電極材料が好ましい。また、溶媒や分散媒体としては、有機半導体へのダメージを抑制するため、水を60%以上、好ましくは90%以上含有する溶媒または分散媒体であることが好ましい。
- [0141] 金属微粒子を含有する流動性電極材料としては、たとえば公知の導電性ペーストなどを用いても良いが、好ましくは、粒子径が1~50nm、好ましくは1~10nmの金

属微粒子を、必要に応じて分散安定剤を用いて、水や任意の有機溶剤である分散媒中に分散した材料である。

- [0142] 金属微粒子の材料としては白金、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、亜鉛等を用いることができる。
- [0143] このような金属微粒子の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の分散物である。これらの金属微粒子分散物を用いて電極を成形し、溶媒を乾燥させた後、必要に応じて100～300℃、好ましくは150～200℃の範囲で形状様に加熱することにより、金属微粒子を熱融着させ、目的の形状を有する電極パターンを形成するものである。
- [0144] 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り、レジストを形成しエッチングする方法がある。また導電性ポリマーの溶液あるいは分散液、金属微粒子を含有する分散液等を直接インクジェット法によりパターンニングしてもよいし、塗工膜からリソグラフやレーザアブレーションなどにより形成してもよい。さらに導電性ポリマーや金属微粒子を含有する導電性インク、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。
- [0145] ソース電極及びドレイン電極は、特にフォトリソグラフ法を用いて形成することが好ましく、この場合、有機半導体保護層に接して層の全面に光感応性樹脂の溶液を塗布し、光感応性樹脂層を形成する。
- [0146] 光感応性樹脂層としては、前記、保護層のパターンニングに用いるポジ型、ネガ型の

公知の感光性樹脂と同じものが使用できる。

- [0147] フォトリソグラフ法では、この後にソース電極及びドレイン電極の材料として金属微粒子含有分散体又は導電性ポリマーを用いてパターニングし、必要に応じて熱融着し作製する。
- [0148] 光感応性樹脂の塗布溶液を形成する溶媒、光感応性樹脂層を形成する方法等、前記保護膜のパターニングに述べたとおりである。
- [0149] 光感応性樹脂層を形成後、パターニング露光に用いる光源、光感応性樹脂層の現像に用いられる現像液についても同様である。また、電極形成には他の光感応性樹脂層であるアブレーション層をもちいてもよい。アブレーション層についても、前記、保護層のパターニングに用いるものと同様のものが挙げられる。
- [0150] 本発明の有機薄膜トランジスタ素子の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。無機酸化物としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化スズ、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。それらのうち好ましいのは、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタンである。窒化ケイ素、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。
- [0151] 上記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、大気圧プラズマ法などのドライプロセスや、スプレーコート法、スピコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法などの塗布による方法、印刷やインクジェットなどのパターニングによる方法などのウェットプロセスが挙げられ、材料に応じて使用できる。
- [0152] ウェットプロセスは、無機酸化物の微粒子を、任意の有機溶剤あるいは水に必要なに応じて界面活性剤など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、いわゆるゾルゲル法が用いられる。

[0153] これらのうち好ましいのは、上述した大気圧プラズマ法である。

[0154] ゲート絶縁層が陽極酸化膜又は該陽極酸化膜と絶縁膜とで構成されることも好ましい。陽極酸化膜は封孔処理されることが望ましい。陽極酸化膜は、陽極酸化が可能な金属を公知の方法により陽極酸化することにより形成される。

[0155] 陽極酸化処理可能な金属としては、アルミニウム又はタンタルを挙げることができ、陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理を行なうことにより、酸化被膜が形成される。陽極酸化処理に用いられる電解液としては、多孔質酸化皮膜を形成することができるものならばいかなるものでも使用でき、一般には、硫酸、燐酸、蔞酸、クロム酸、ホウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはこれらを2種類以上組み合わせた混酸あるいはそれらの塩が用いられる。陽極酸化の処理条件は使用する電解液により種々変化するので一概に特定し得ないが、一般的には、電解液の濃度が1～80質量%、電解液の温度5～70℃、電流密度0.5～60A/dm²、電圧1～100ボルト、電解時間10秒～5分の範囲が適当である。好ましい陽極酸化処理は、電解液として硫酸、リン酸又はホウ酸の水溶液を用い、直流電流で処理する方法であるが、交流電流を用いることもできる。これらの酸の濃度は5～45質量%であることが好ましく、電解液の温度20～50℃、電流密度0.5～20A/dm²で20～250秒間電解処理するのが好ましい。

[0156] また有機化合物皮膜としては、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、ある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。

[0157] 有機化合物皮膜の形成法としては、前記ウェットプロセスが好ましい。

[0158] 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できる。またこれら絶縁膜の膜厚としては、一般に50nm～3μm、好ましくは、100nm～1μmである。

[0159] ゲート絶縁層上に有機半導体を形成する場合、ゲート絶縁層表面に、任意の表面処理を施してもよい。シランカップリング剤、たとえばオクタデシルトリクロロシラン、トリ

クロロメチルシラザンや、アルカン燐酸、アルカンスルホン酸、アルカンカルボン酸などの自己組織化配向膜が好適に用いられる。

[0160] 〔基板について〕

基板を構成する支持体材料としては、種々の材料が利用可能であり、例えば、ガラス、石英、酸化アルミニウム、サファイア、窒化珪素、炭化珪素などのセラミック基板、シリコン、ゲルマニウム、ガリウム砒素、ガリウム燐、ガリウム窒素など半導体基板、紙、不織布などを用いることができるが、本発明において支持体は樹脂からなることが好ましく、例えばプラスチックフィルム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、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。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でき、可搬性を高めることができるとともに、衝撃に対する耐性を向上できる。

[0161] また本発明の有機薄膜トランジスタ素子上には素子保護層を設けることも可能である。保護層としては前述した無機酸化物又は無機窒化物等が挙げられ、上述した大気圧プラズマ法で形成するのが好ましい。これにより、有機薄膜トランジスタ素子の耐久性が向上する。

[0162] 本発明の薄膜トランジスタ素子においては、支持体がプラスチックフィルムの場合、無機酸化物及び無機窒化物から選ばれる化合物を含有する下引き層、及びポリマーを含む下引き層の少なくとも一方を有することが好ましい。

[0163] 下引き層に含有される無機酸化物としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化スズ、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等が挙げられる。また無機窒化物としては窒

化ケイ素、窒化アルミニウム等が挙げられる。

[0164] それらのうち好ましいのは、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、窒化ケイ素である。

[0165] 本発明において、無機酸化物及び無機窒化物から選ばれる化合物を含有する下引き層は上述した大気圧プラズマ法で形成されるのが好ましい。

[0166] ポリマーを含む下引き層に用いるポリマーとしては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、セルロース樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノキシ樹脂、ノルボルネン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニルとビニルアルコールの共重合体、部分加水分解した塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル－塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル－アクリロニトリル共重合体、エチレン－ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール、塩素化ポリ塩化ビニル、エチレン－塩化ビニル共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体、ポリアミド樹脂、エチレン－ブタジエン樹脂、ブタジエン－アクリロニトリル樹脂等のゴム系樹脂、シリコーン樹脂、フッ素系樹脂等を挙げることができる。

[0167] 以下、本発明の薄膜トランジスタの製造方法の好ましい実施形態について詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

[0168] 図5(6)はボトムゲート型、トップコンタクト型の有機薄膜トランジスタ素子の一例である。以下、本発明の製造方法を用いた作製の一例を挙げる。

実施例

[0169] 実施例1

樹脂支持体1として、ポリエーテルスルホン樹脂フィルム(200 μ m)を用い、この上に、まず、50W/ m^2 /minの条件でコロナ放電処理を施した。その後以下のように接着性向上のため下引き層を形成した。

[0170] (下引き層の形成)

下記組成の塗布液を乾燥膜厚2 μ mになるように塗布し、90℃で5分間乾燥した後、60W/cmの高圧水銀灯下10cmの距離から4秒間硬化させた。

[0171] ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体

60g

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体	20g
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分	20g
ジエトキシベンゾフェノンUV開始剤	2g
シリコーン系界面活性剤	1g
メチルエチルケトン	75g
メチルプロピレングリコール	75g

さらにその層の上に下記条件で連続的に大気圧プラズマ処理して厚さ50nmの酸化ケイ素膜を設け、これらの層を下引き層2とした(図5(1))。

[0172] (使用ガス)

不活性ガス:ヘリウム98.25体積%

反応性ガス:酸素ガス1.5体積%

反応性ガス:テトラエトキシシラン蒸気(ヘリウムガスにてバブリング)0.25体積%

(放電条件)

放電出力:10W/cm²

(電極条件)

電極は、冷却水による冷却手段を有するステンレス製ジャケットロール母材に対して、セラミック溶射によるアルミナを1mm被覆し、その後、テトラメトキシシランを酢酸エチルで希釈した溶液を塗布乾燥後、紫外線照射により封孔処理を行い、表面を平滑にしてRmax5 μ mとした誘電体(比誘電率10)を有するロール電極であり、アースされている。一方、印加電極としては、中空の角型のステンレスパイプに対し、上記同様の誘電体を同条件にて被覆した。

[0173] 次いで、ゲート電極8を形成する。

[0174] 即ち、上記の下引き層2上に、下記組成の光感応性樹脂組成液1を塗布し、100℃にて1分間乾燥させることで、厚さ2 μ mの光感応性樹脂層を形成したのち、発振波長830nm、出力100mWの半導体レーザで200mJ/cm²のエネルギー密度でゲートラインおよびゲート電極のパターンを露光し、アルカリ水溶液で現像してレジスト像を得た。さらにその上に、スパッタ法により、厚さ300nmのアルミニウム皮膜を一面に成膜した後、MEKで上記光感応性樹脂層の残存部を除去することで、ゲートバスラ

インおよびゲート電極8を作製する(図5(2))。

[0175] (光感応性樹脂組成液1)

色素A

7部

ノボラック樹脂(フェノールとm-, p-混合クレゾールとホルムアルデヒドを共縮合させたノボラック樹脂(Mw=4000、フェノール/m-クレゾール/p-クレゾールのモル比がそれぞれ5/57/38))

90部

クリスタルバイオレット

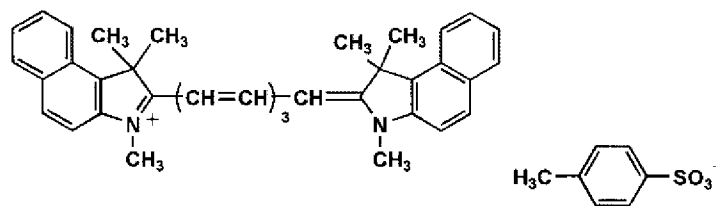
3部

プロピレングリコールモノメチルエーテル

1000部

[0176] [化9]

色素A



[0177] また感光性樹脂を用いたレジスト形成によるパターニングではなく、静電吸引型インクジェット装置と無電解メッキ法との組み合わせによる本発明の方法を用い、ゲートラインおよびゲート電極のパターンを無電解メッキ法により形成してもよい。

[0178] 次いで、以下の陽極酸化皮膜形成工程により、平滑化、絶縁性向上のための補助的絶縁膜として、ゲート電極に陽極酸化被膜を形成した(図では省略)。

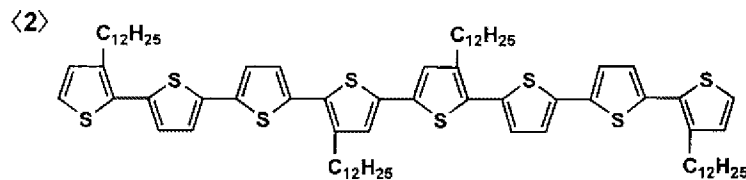
[0179] (陽極酸化被膜形成工程)

ゲート電極を形成したのち基板をよく洗浄し、30質量%硫酸水溶液中で、2分間、30Vの低電圧電源から供給される直流を用いて、陽極酸化皮膜の厚さが120nmになるまで陽極酸化をおこなった。よく洗浄した後に、1気圧、100℃の飽和した蒸気チャンバーの中で、蒸気封孔処理を施した。この様にして陽極酸化被膜を有するゲート電極を下引き処理したポリエーテルスルホン樹脂フィルム上に作製した。

[0180] 次いで、さらにフィルム温度200℃にて、上述した大気圧プラズマ法により厚さ30nmの酸化珪素膜を設け、前記した陽極酸化アルミニウム層を併せて、厚さ150nmのゲート絶縁層7を形成した(図5の(3))。

[0181] 次に、半導体材料として、下記チオフエンオリゴマー〈2〉を用いて、ゲート絶縁層上に有機半導体層を形成した。即ち、チオフエンオリゴマー〈2〉のシクロヘキサン溶液(0.5質量%)を調製し、ピエゾ方式のインクジェット法を用いて、チャンネルを形成すべき領域に吐出し、窒素ガス中で、50℃で3分乾燥し、基板上に膜厚20nmの有機半導体層6を形成した(図5(4))。

[0182] [化10]



[0183] 次いで、前記図3で表される静電吸引型インクジェット装置にて、下記無電解メッキ触媒液をインクとして用い、回転ロール(支持ロール)にはバイアス電圧2000Vの電圧を印加し、更にパルス電圧(400V)を重畳させてソース、ドレイン電極パターンに従ってインクを吐出した。ノズル吐出口の内径は10 μ mとし、ノズル吐出口と基材とのギャップは500 μ mに保持した。メッキ触媒含有インクとして下記処方のものを用いた。

[0184] (無電解メッキ触媒液)

可溶性パラジウム塩(塩化パラジウム)	20質量%(Pd ²⁺ 濃度1.0g/l)
イソプロピルアルコール	12質量%
グリセリン	20質量%
2-メチル-ペンタンチオール	5質量%
1,3-ブタンジオール	3質量%
イオン交換水	40質量%

更に、乾燥定着させて、触媒パターンM1を形成した(図5(5))。

[0185] 次いで、スクリーン印刷法により、下記無電解金メッキ液をインクとして用いてメッキ触媒パターンが形成された領域を含む領域に印刷をおこなった。メッキ剤がメッキ触媒と接触することでメッキ触媒のパターン上に無電解メッキが施され、金薄膜M2が形成された。

[0186] (無電解金メッキ液)

ジシアノ金カリウム	0.1モル/L
蓚酸ナトリウム	0.1モル/L
酒石酸ナトリウムカリウム	0.1モル/L

を溶解した均一溶液金薄膜が形成された基板表面を、純水で、十分に洗淨、乾燥して、図5(6)に示される薄膜トランジスタが形成された。以上の方法により形成したソース電極およびドレイン電極のサイズは、幅 $10\mu\text{m}$ 、長さ $50\mu\text{m}$ (チャネル幅W)、厚さ 150nm 、ソース電極、ドレイン電極の距離(チャネル長L)は $5\mu\text{m}$ であり、高精細な電極パターンが形成されていた。この薄膜トランジスタは良好に動作し、飽和領域から見積もられた移動度は、 $0.07\text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。

[0187] 比較例1

実施例1にて、静電吸引型インクジェット装置を用いる代わりに、ピエゾ方式のインクジェットヘッドから、実施例1で用いた無電解メッキ触媒液をインクとして用い、ソース、ドレイン電極パターンに従ってインクを吐出した。さらに実施例1と同様に無電解めっき処理を行い、ソース電極およびドレイン電極の作製を行った。しかし、無電解メッキ触媒液がはじいてしまいソース電極、ドレイン電極のパターンが形成されなかった。

[0188] 以上、トップコンタクト型の薄膜トランジスタの作製例を示した。

[0189] 実施例2

ボトムコンタクト型の実施態様については、前記の有機半導体層とソース、ドレインの形成順序を逆にすればよい。即ち、ゲート絶縁膜7形成後、静電吸引型インクジェット法によりメッキ触媒パターンを形成し、メッキ剤と接触させ、ソース、ドレイン電極を形成した後(M1、M2)、有機半導体材料を、ピエゾ方式のインクジェット法を用いて、チャネルを形成すべき領域に吐出し、窒素ガス中で、 50°C で3分乾燥し有機半導体層6を形成する。

このように実施例1の工程順序を変えて、ボトムコンタクト型の薄膜トランジスタを作製した。このとき、ソース電極およびドレイン電極のサイズは、幅 $10\mu\text{m}$ 、長さ $50\mu\text{m}$ (チャネル幅W)、厚さ 150nm 、ソース電極、ドレイン電極の距離(チャネル長L)は $5\mu\text{m}$ であり、高精細な電極パターンが形成されていた。この薄膜トランジスタは良好に

動作し、飽和領域から見積もられた移動度は、 $0.05\text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。

図6にこのボトムコンタクト型薄膜トランジスタの構成を示した。この場合には、有機半導体層がメッキ剤等に晒されることがなく好ましい。

[0190] 比較例2

実施例2にて、静電吸引型インクジェット装置を用いる代わりに、ピエゾ方式のインクジェットヘッドから、実施例2で用いた無電解メッキ触媒液をインクとして用い、ソース、ドレイン電極パターンに従ってインクを吐出した。さらに実施例2と同様に無電解めっき処理を行い、ソース電極およびドレイン電極の作製を行った。しかし、無電解メッキ触媒液がはじいてしまいソース電極、ドレイン電極のパターンが形成されなかった。

[0191] 次いで、トップコンタクト型の薄膜トランジスタを用いたTFTシート(有機薄膜トランジスタ素子シート)の製造のより具体的な実施態様について図7を用いて説明する。

[0192] 実施例3

〈ゲートバスラインおよびゲート電極の形成〉

図7の(1)は、PES(ポリエーテルスルホン)樹脂フィルム($200\mu\text{m}$)を基板として、基板1上に、前記下引き層2および陽極酸化被膜9付きのアルミニウムによるゲート電極8、そして、ゲート絶縁膜7、有機半導体層6が、前記図5において示した方法により順次形成されたところを示す。

[0193] (有機半導体保護層形成工程)

この有機半導体層6の上に、前記実施態様において無電解メッキの触媒のパターンを印刷するのに用いたものと同じ静電吸引型インクジェット装置で、静電界印加用電極部と対向電極部との間に印加されるバイアス電圧およびパルス電圧等の条件を適宜調整し、十分に精製を行ったポリビニルアルコールを超純粋製造装置で精製された水に溶解した水溶液をインクとして用いて、保護膜パターンの印刷をおこなった。印刷は、有機半導体層の、ソース、ドレイン電極間において、半導体チャネルを構成する部分に選択的に保護膜材料を吐出した。印刷後、窒素ガス雰囲気中 100°C にて、よく乾燥させ、厚さ $1\mu\text{m}$ のポリビニルアルコールの有機半導体保護層3を形成した(図7の(2))。

[0194] 保護膜のパターニングは、感光性樹脂をもちいてレジストを形成させる方法によっ

でも構わない。

[0195] (電極形成工程)

(メッキ触媒パターン形成)

次いで、電極形成領域に、前記実施態様において無電解メッキの触媒のパターンを印刷するのに用いたものと同じ静電吸引型インクジェット装置を用いて、同条件にてソース電極、ドレイン電極のパターンにしたがって下記メッキ触媒液を吐出し、これを乾燥、定着しメッキ触媒パターンM1を形成した(図7(3)、(4))。

[0196] (メッキ触媒液)

可溶性パラジウム塩(塩化パラジウム) 20質量%(Pd²⁺濃度1.0g/l)

イソプロピルアルコール 12質量%

グリセリン 20質量%

2-メチルーペンタンチオール 5質量%

1,3-ブタンジオール 3質量%

イオン交換水 40質量%

レジストの形成によるソース電極、ソースバスライン、又ドレイン電極の正確なパターンニングを用いることなく、静電吸引型インクジェット装置による印刷を用い、メッキ触媒液を正確に電極パターンに従って吐出、配置できる。次いで、メッキ触媒を乾燥して、触媒パターンを定着した。

[0197] (メッキ剤の供給)

次に、上記の触媒パターンが形成された基板を無電解金メッキ浴(ジシアノ金カリウム0.1モル/リットル、蔞酸ナトリウム0.1モル/リットル、酒石酸ナトリウムカリウム0.1モル/リットルを溶解した均一溶液)に浸漬して、厚み110nmの金からなる金属薄膜M2を形成させ、ソース、ドレイン電極を形成した。電極形成後十分に洗浄、乾燥し、薄膜トランジスタを形成した(図7(5))。

[0198] 形成したソース電極およびドレイン電極のサイズは、幅10 μ m、長さ50 μ m(チャネル幅W)、ソース電極、ドレイン電極の距離(チャネル長L)は5 μ mであり、高精細な電極パターンが形成されていた。この薄膜トランジスタは良好に動作し、飽和領域から見積もられた移動度は、0.11cm²/Vsであった。

[0199] 比較例3

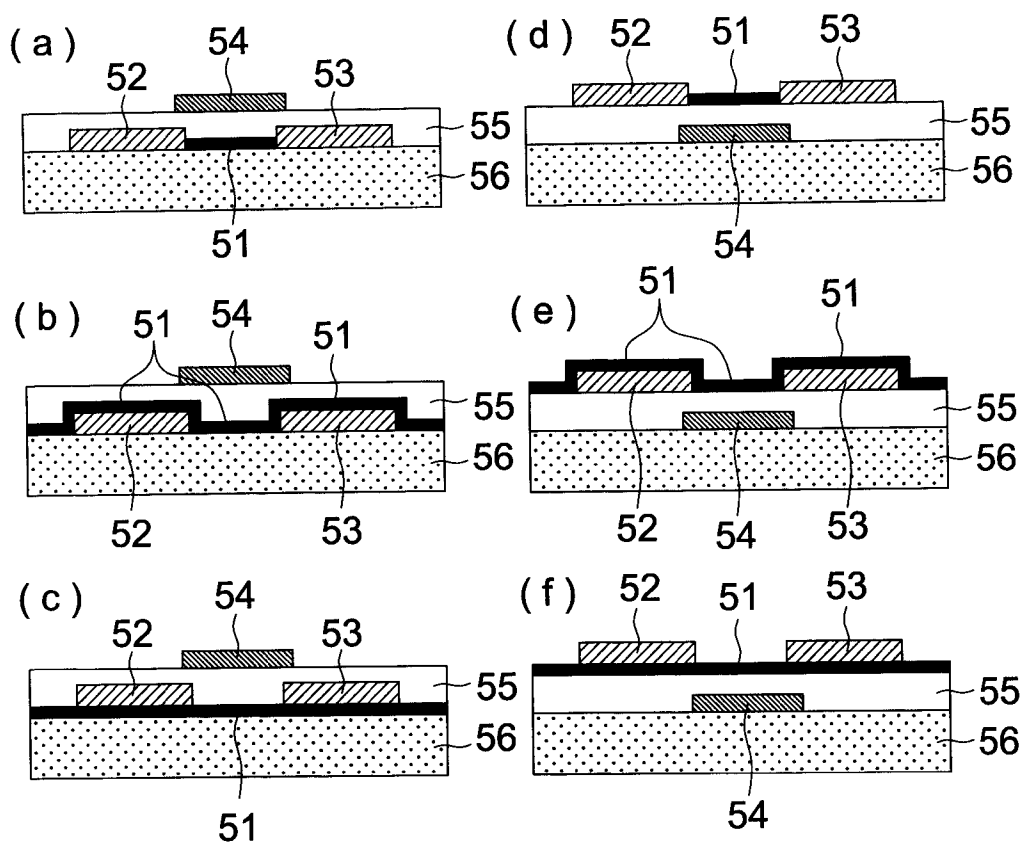
実施例3にて、静電吸引型インクジェット装置を用いる代わりに、ピエゾ方式のインクジェットヘッドから、実施例3で用いた無電解メッキ触媒液をインクとして用い、ソース、ドレイン電極パターンに従ってインクを吐出した。さらに実施例3と同様に無電解めっき処理を行い、ソース電極およびドレイン電極の作製を行った。形成したソース電極およびドレイン電極のサイズは、幅約 $70\mu\text{m}$ 、長さ約 $80\mu\text{m}$ 、ソース電極、ドレイン電極の距離(チャンネル長 L)は $5\mu\text{m}$ であり、電極のパターンにやや乱れが生じ、電極の厚さにも著しいムラが発生していた。電極の厚さは $5\sim 250\text{nm}$ の間で変動が確認された。この薄膜トランジスタの飽和領域から見積もられた移動度は、 $0.002\text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。

[0200] 以上、本発明の有機半導体素子の製造方法によるTFTシートの製造例を示したが、この様に、本発明により、無電解メッキによって、有機薄膜トランジスタ素子の電極の少なくとも一つを形成する際に、静電吸引型インクジェット方式を用い電極のパターニングをおこなうことで、精度のよいパターニングが可能となり、ムラやハジキのない電極の形成が可能となる。また電極の形成に関してはレジスト等による複雑な工程を経るパターニングを回避できる。また、有機半導体層の電極形成領域以外は有機半導体保護層で保護することで、無電解メッキによる有機半導体層の劣化を防止でき、低抵抗な電極を有する高性能の有機薄膜トランジスタ素子(シート)を形成することが可能である。

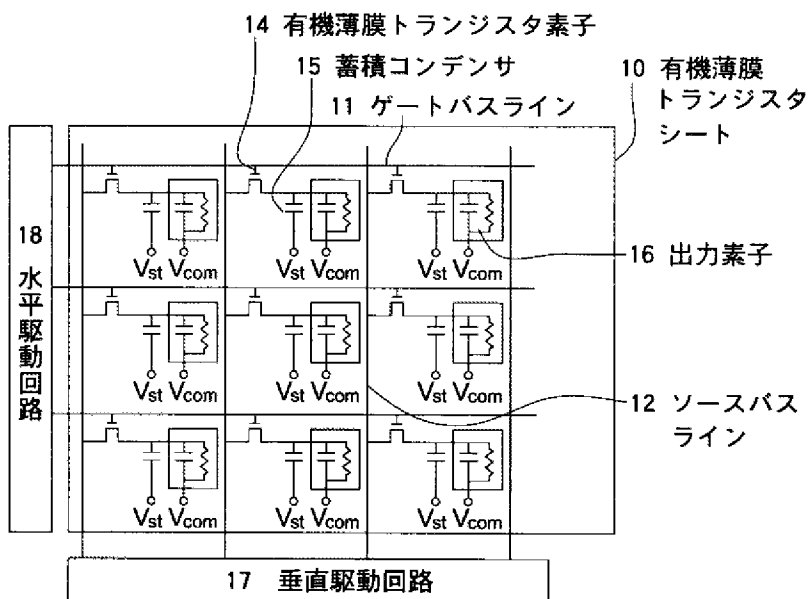
請求の範囲

- [1] ゲート、ソース、ドレインの少なくとも一つの電極が、メッキ触媒パターンを形成した後メッキ剤を接触させる、無電解メッキ法により形成される薄膜トランジスタの製造方法において、前記メッキ触媒パターンの形成が、メッキ触媒を含有する液体を静電吸引方式の液体吐出装置を用いて吐出することで行われることを特徴とする薄膜トランジスタの製造方法。
- [2] 前記静電吸引方式の液体吐出装置に備えられた液体を吐出するノズルの内径が15 μ m以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の薄膜トランジスタの製造方法。
- [3] ソースまたはドレイン電極が前記無電解メッキ法により形成されることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の薄膜トランジスタの製造方法。
- [4] 少なくとも1種の有機半導体を用い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項に記載の薄膜トランジスタの製造方法。
- [5] ボトムゲート型構造を形成す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項に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

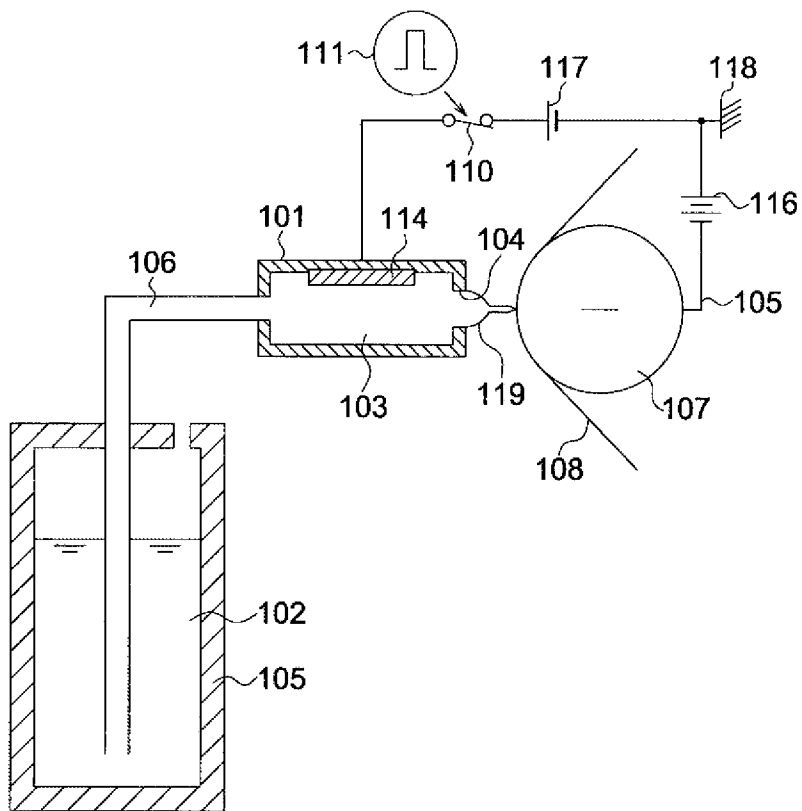
[図1]



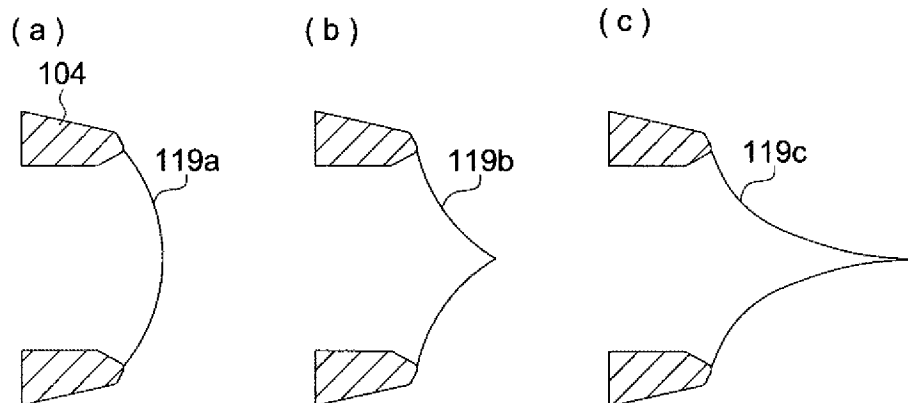
[図2]



[図3]

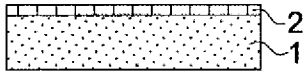


[図4]

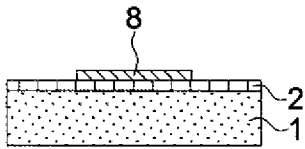


[図5]

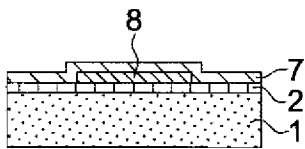
(1)



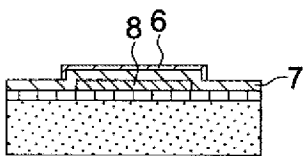
(2)



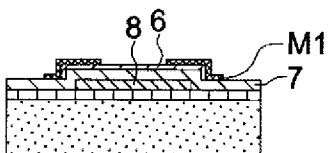
(3)



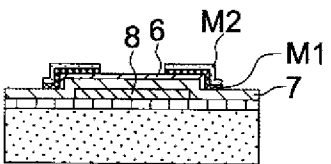
(4)



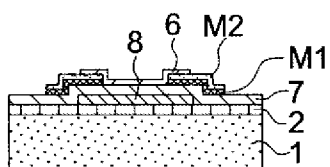
(5)



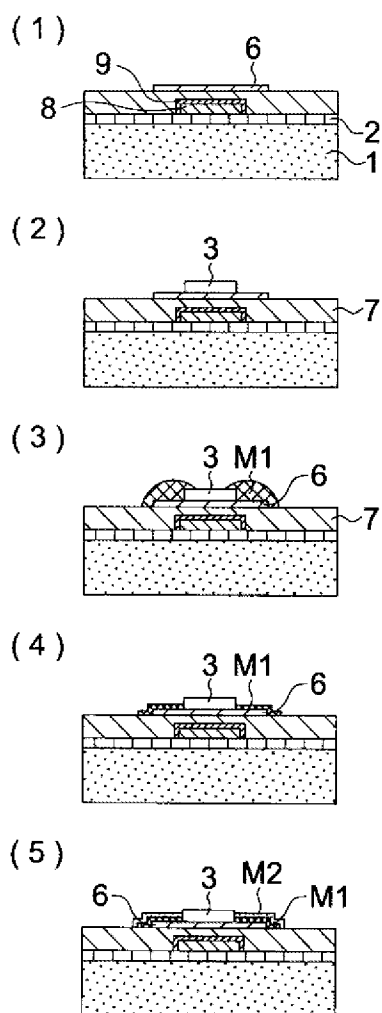
(6)



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/336(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i, H01L29/417(2006.01)i,
H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/336, H01L21/288, H01L29/417, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
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.
Y	JP 2004-158805 A (Asahi Kasei Corp.), 03 June, 2004 (03.06.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-5
Y	JP 2004-31933 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 29 January, 2004 (29.01.04), Full text; all drawings & EP 1361619 A2 & US 2003/0211649 A1	1-5
Y	JP 2004-289044 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 14 October, 2004 (14.10.04), Full text; all drawings & EP 1434281 A2 & US 2004/0129978 A1	1-5

☒ 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
02 October, 2006 (02.10.06)

Date of mailing of the international search report
10 October, 2006 (10.10.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313648

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2004/028815 A1 (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 08 April, 2004 (08.04.04), Full text; all drawings & JP 2004-133656 A & US 2006/0017782 A1 & EP 1550556 A1 & AU 2003264553 A1 & CN 1684834 A & KR 2005054963 A & TW 200408540 A	1-5
Y	WO 2005/014289 A1 (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 17 February, 2005 (17.02.05), Full text; all drawings (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L21/336(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i, H01L29/417(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L21/336, H01L21/288, H01L29/417, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/40			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1－2 0 0 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	
Y	JP 2004-158805 A（旭化成株式会社）2004.06.03, 全文、全図（ファミリーなし）	1-5	
Y	JP 2004-31933 A（コニカミルタホールディングス株式会社）2004.01.29, 全文、全図 & EP 1361619 A2 & US 2003/0211649 A1	1-5	
Y	JP 2004-289044 A（コニカミルタホールディングス株式会社）2004.10.14, 全文、全図 & EP 1434281 A2 & US 2004/0129978 A1	1-5	
☒ 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 0 2 . 1 0 . 2 0 0 6		国際調査報告の発送日 1 0 . 1 0 . 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100-8915 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） 綿引 隆	4M 2934
		電話番号 03-3581-1101 内線 3462	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 2004/028815 A1 (コニカミルタホールディングス株式会社) 2004. 04. 08, 全文、全図 & JP 2004-133656 A & US 2006/0017782 A1 & EP 1550556 A1 & AU 2003264553 A1 & CN 1684834 A & KR 2005054963 A & TW 200408540 A	1-5
Y	WO 2005/014289 A1 (コニカミルタホールディングス株式会社) 2005. 02. 17, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-5