

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 6 月 19 日(19.06.2014)

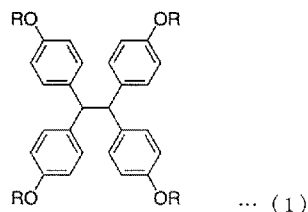
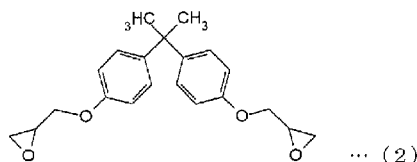


(10) 国際公開番号
WO 2014/092019 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/20 (2006.01) *H01L 21/312* (2006.01)
B32B 27/16 (2006.01) *H01L 21/336* (2006.01)
C07D 303/27 (2006.01) *H01L 29/786* (2006.01)
C08G 59/62 (2006.01) *H01L 51/05* (2006.01)
C08G 59/68 (2006.01) *H01L 51/30* (2006.01)
C09D 5/25 (2006.01) *H01L 51/40* (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/082843
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 6 日(06.12.2013)
- (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 2012-271761 2012 年 12 月 12 日(12.12.2012) JP
特願 2013-116617 2013 年 6 月 3 日(03.06.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社ニコン(NIKON CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008331 東京都千代田区有楽町一丁目
1 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小泉 翔平(KOIZUMI Shohei); 〒1008331
東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 株式
会社ニコン内 Tokyo (JP). 杉▲崎▼ 敬(SUGIZA-
KI Takashi); 〒1008331 東京都千代田区有楽町一
丁目 1 2 番 1 号 株式会社ニコン内 Tokyo (JP).
宮本 健司(MIYAMOTO Kenji); 〒1008331 東京都
千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 株式会社ニ
コン内 Tokyo (JP). 川上 雄介(KAWAKAMI
Yusuke); 〒1008331 東京都千代田区有楽町一丁目
1 2 番 1 号 株式会社ニコン内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒
1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号
Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOSITION, LAMINATE, METHOD FOR PRODUCING LAMINATE, TRANSISTOR, AND METHOD FOR PRODUCING TRANSISTOR

(54) 発明の名称: 組成物、積層体、積層体の製造方法、トランジスタおよびトランジスタの製造方法



(57) Abstract: A composition has (a) a first organic compound represented by formula (1) (in the formula, *R* represents a hydrogen atom or glycidyl group; a plurality of *R* may be the same or different, but at least two *R* are glycidyl groups), (b) a second organic compound represented by formula (2), and (c) a photocationic polymerization initiator.

(57) 要約: 組成物は、下記 (a) ~ (c) を有する。 (a) 下記式 (1) で表される第 1 の有機化合物 (式中、*R* は、水素原子またはグリシジル基を表す。複数の *R* は同一であってもよく異なってもよいが、少なくとも 2 以上の *R* がグリシジル基である。) (b) 下記式 (2) で表される第 2 の有機化合物 (c) 光カチオン重合開始剤



WO 2014/092019 A1

明 細 書

発明の名称：

組成物、積層体、積層体の製造方法、トランジスタおよびトランジスタの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、組成物、積層体、積層体の製造方法、トランジスタおよびトランジスタの製造方法に関する。

本願は、2012年12月12日に出願された特願2012-271761号、及び2013年6月3日に出願された特願2013-116617号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、各種の電子回路に、導電層と絶縁体層とを積層させた積層体を用いられている。

このような積層構造を有する積層体は、例えば、電子回路の小型化、高集積化を図るために用いられ、具体的には、多層配線構造を有するプリント基板、コンデンサ、トランジスタなどが挙げられる。

[0003] 上述の積層体を形成する場合、積層する配線（導電層）の間は、絶縁体層により絶縁される。絶縁体層としては、無機絶縁体、有機絶縁体のいずれもが用いられている（例えば、特許文献1，2参照）。中でも、有機絶縁体を用いた積層体は、 SiO_2 を形成材料とする従来の絶縁体層を用いた積層体と比べ、液相で絶縁体層の形成が可能であり、真空プロセスを必要とせず、従来よりも低温で積層構造を形成可能であるという利点を有する。

[0004] 絶縁体層に有機絶縁体を用いた積層体においては、ポリビニルフェノール（PVP）とエポキシ基含有化合物および光重合開始剤を組み合わせることにより、フォトレジスト不用の簡便な方法で絶縁体層をパターンニングする技術が提案されている（例えば、特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許第5946551号

特許文献2：米国特許第6232157号

特許文献3：特開2006-28497号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年、例えばトランジスタのゲート絶縁膜（絶縁体層）に好適に用いることが可能な、優れた絶縁性と誘電性とを兼ね備えた有機絶縁体が求められている。従来の有機絶縁体は、満足する物性を有しておらず、さらなる改良が求められていた。

[0007] 本発明の態様は、優れた絶縁性と誘電性とを兼ね備えた絶縁体を形成可能とする組成物を提供することを目的の一つとする。また、本発明の態様は、このような組成物を用いる積層体の製造方法、製造される積層体、トランジスタの製造方法、製造されるトランジスタを提供することを目的の一つとする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一態様に係る組成物は、下記（a）～（c）を有する。

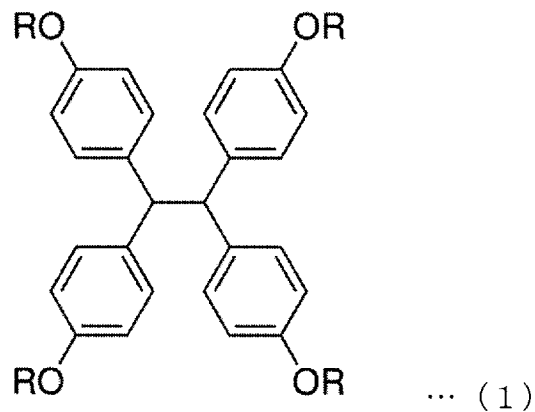
（a）下記式（1）で表される第1の有機化合物

（b）下記式（2）で表される第2の有機化合物

（c）光カチオン重合開始剤

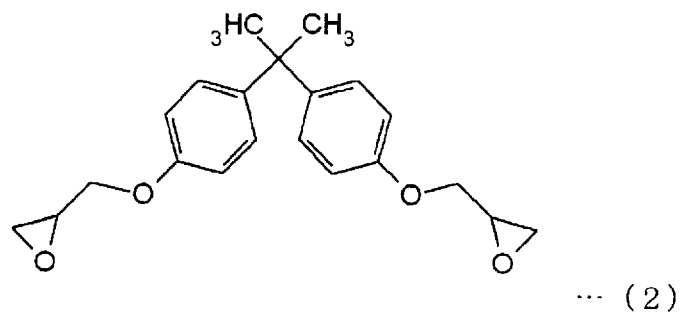
[0009]

[化1]



(Rは、水素原子またはグリシジル基を表す。複数のRは同一であってもよく異なってもよいが、少なくとも2以上のRがグリシジル基である。)

[0010] [化2]



[0011] また、本発明の一態様に係る積層体の製造方法は、導電層を覆って、上述の組成物を含む溶液を塗布し塗膜を形成することと、前記塗膜に対し、前記塗膜に含まれる光カチオン重合開始剤の吸収波長の光を含む光を照射して、絶縁体層を形成することと、を有する。

[0012] また、本発明の一態様に係る積層体は、導電層と、上述の組成物をカチオン重合して形成された絶縁体層と、を有する。

[0013] また、本発明の一態様に係るトランジスタの製造方法は、基板の上にゲート電極を形成することと、前記ゲート電極を覆って上述の組成物を含む溶液を塗布し塗膜を形成することと、前記塗膜に対し、前記塗膜に含まれる光カチオン重合開始剤の吸収波長の光を含む光を照射して、前記塗膜に光照射し

た領域に潜像を形成することと、前記塗膜を現像し、絶縁体層を形成することと、前記絶縁体層を含む層の表面にソース電極およびドレイン電極を形成することと、を有する。

[0014] また、本発明の一態様に係るトランジスタは、ソース電極およびドレイン電極と、前記ソース電極および前記ドレイン電極の間のチャンネルに対応させて設けられたゲート電極と、前記ソース電極および前記ドレイン電極に接して設けられた半導体層と、前記ソース電極および前記ドレイン電極と、前記ゲート電極と、の間に配置された絶縁体層と、を備え、前記絶縁体層は、上述の組成物をカチオン重合して形成される。

発明の効果

[0015] 本発明の態様によれば、優れた絶縁性と誘電性とを兼ね備えた絶縁体を形成可能とする組成物を提供することができる。また、本発明の態様によれば、このような組成物を用いる積層体の製造方法、製造される積層体、トランジスタの製造方法、製造されるトランジスタを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1A]第1実施形態に係る積層体の製造方法を示す工程図である。

[図1B]第1実施形態に係る積層体の製造方法を示す工程図である。

[図1C]第1実施形態に係る積層体の製造方法を示す工程図である。

[図2]第2実施形態のトランジスタを示す概略断面図である。

[図3A]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。

[図3B]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。

[図4A]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。

[図4B]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。

[図4C]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。

[図4D]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。

[図4E]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。

[図5A]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。

[図5B]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。

- [図5C]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。
- [図6A]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。
- [図6B]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。
- [図6C]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。
- [図7A]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。
- [図7B]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。
- [図7C]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。
- [図7D]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。
- [図8A]第2実施形態のトランジスタの駆動状態を示す図である。
- [図8B]第2実施形態のトランジスタの駆動状態を示す図である。
- [図9]第2実施形態のトランジスタの概略断面図である。
- [図10A]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。
- [図10B]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。
- [図10C]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。
- [図10D]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。
- [図11A]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。
- [図11B]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。
- [図11C]第2実施形態の製造方法を示す工程図である。
- [図12A]実施例1で評価したサンドイッチセルの製造工程を示す図である。
- [図12B]実施例1で評価したサンドイッチセルの製造工程を示す図である。
- [図12C]実施例1で評価したサンドイッチセルの製造工程を示す図である。
- [図13]実施例1の結果を示す写真である。
- [図14]実施例1の絶縁体層の比誘電率の周波数依存性を示すグラフである。
- [図15]実施例1の絶縁体層の絶縁特性の評価結果を示すグラフである。
- [図16]実施例2の結果を示す写真である。
- [図17]実施例2の絶縁体層の比誘電率の周波数依存性を示すグラフである。
- [図18]実施例2の絶縁体層の絶縁特性の評価結果を示すグラフである。
- [図19]実施例3の結果を示す写真である。

[図20]実施例3の結果を示す写真である。

[図21]実施例3の結果を示す写真である。

[図22]実施例3の結果を示す写真である。

[図23]実施例3の結果を示すグラフである。

[図24]実施例4の絶縁体層の比誘電率の周波数依存性を示すグラフである。

[図25]実施例4の絶縁体層の絶縁特性の評価結果を示すグラフである。

[図26]実施例5の結果を示す写真である。

[図27]実施例5の結果を示す写真である。

[図28]実施例5の結果を示す写真である。

[図29]実施例5の結果を示す写真である。

[図30]実施例5の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] [第1実施形態]

以下、本発明の第1実施形態について説明する。

[0018] (組成物)

本実施形態の組成物は、下記(a)～(d)を有する硬化性組成物である

。

(a) 下記式(1)で表される第1の有機化合物

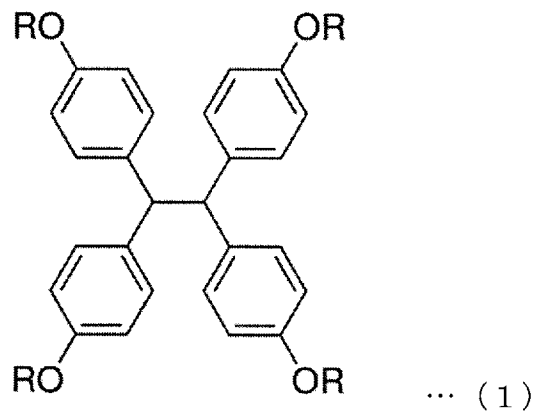
(b) 下記式(2)で表される第2の有機化合物

(c) 光カチオン重合開始剤

(d) ポリビニルフェノール

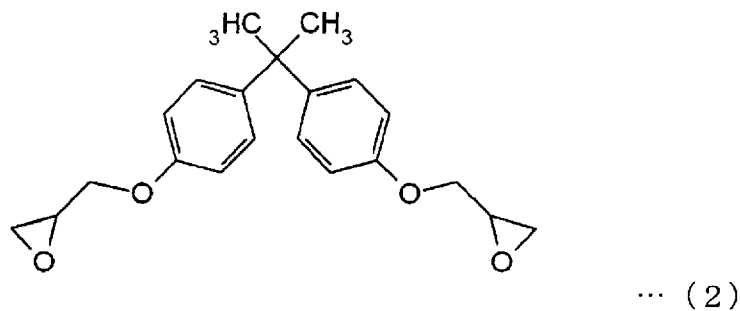
[0019]

[化3]



(Rは、水素原子またはグリシジル基を表す。複数のRは同一であってもよく異なってもよいが、少なくとも2以上のRがグリシジル基である。)

[0020] [化4]



なお、以下では、組成物が硬化性組成物である場合について説明するが、本発明の組成物は、硬化性組成物に限定されない。

[0021] (a) 第1の有機化合物として、3以上のRがグリシジル基であるものを用いることができ、すべてのRがグリシジル基であるものが好ましい。第1の有機化合物の具体例としては、テトラフェニルオールエタングリシジルエーテル(412961、シグマアルドリッチ社製)を挙げることができる。

[0022] (b) 第2の有機化合物の具体例としては、ビスフェノールA型エポキシモノマー(RE310S、日本化薬株式会社製)を挙げることができる。

[0023] 上記(c)光カチオン重合開始剤は、光(例えば紫外線)のエネルギーを吸収することによりカチオン種またはルイス酸を生じ、硬化性組成物のカチ

オン重合反応を開始する化合物である。光カチオン重合開始剤としては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、メタロセン化合物、ホスホニウム塩、シラノール・アルミニウム錯体などの公知のものを用いることができる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0024] (c) 光カチオン重合開始剤の具体例としては、芳香族スルホニウム塩である G l e s t 社製の O M P H O 7 6 を挙げることができる。

[0025] なお、硬化性組成物には、(c) 光カチオン重合開始剤の反応性を高めるために、光を吸収し、吸収したエネルギーを(c) 光カチオン重合開始剤に移動させて(c) 光カチオン重合開始剤の反応を促進させる光増感剤を添加してもよい。

[0026] 上記(d) ポリビニルフェノールは、重量平均分子量が1000以上10000以下、好ましくは重量平均分子量が5000以上50000以下、より好ましくは重量平均分子量が10000以上30000以下である。具体的には、ポリビニルフェノール(436224、シグマアルドリッチ社製)を用いることができる。硬化性組成物にポリビニルフェノールが含まれることによって硬化性組成物の塗工性が向上される傾向にあり、また、硬化物の比誘電率が大きくなる傾向にある。

[0027] 本実施形態では、(a) 第1の有機化合物と、(b) 第2の有機化合物と、(d) ポリビニルフェノールとの質量の総和に対する(a) 第1の有機化合物と(b) 第2の有機化合物との質量の和の比が、50質量%以上100質量%以下であって、(a) (b) (d) の総和に対する(b) 第2の有機化合物の質量の比が、10質量%以上30質量%以下である硬化性組成物を用いることができる。

[0028] 本実施形態の硬化性組成物は、発明の効果を損なわない範囲において、各種のフィラーと併用することとしてもよい。硬化性組成物とフィラーとを併用することにより、硬化性組成物がフィラーのバインダーとして機能し、形成される絶縁体にフィラーに起因する物性をさらに付与することができる。

[0029] 以上のような硬化性組成物によれば、形成される絶縁体が優れた絶縁性と誘電性とを兼ね備えたものとなる。

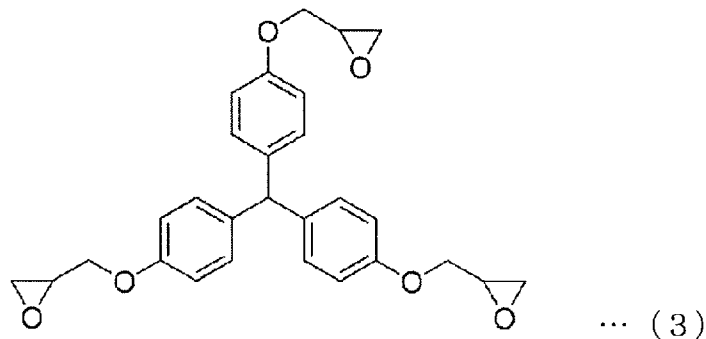
[0030] なお、上述の実施形態においては、硬化性組成物に（d）ポリビニルフェノールを含むこととしたが、（d）ポリビニルフェノールを含まないこととしてもよい。または、（d）ポリビニルフェノールに代えて、他の高分子が含まれる硬化性組成物としても構わない。

[0031] （変形例）

また、本実施形態の硬化性組成物としては、下記（e）を更に含むこととしてもよい。

（e）下記式（3）で表される第3の有機化合物

[化5]



[0032] （e）第3の有機化合物の具体例としては、トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタントリグリシジルエーテル（413305、シグマアルドリッチ社製）を挙げることができる。

[0033] 硬化性組成物が（e）第3の有機化合物を含むことにより、得られる硬化物の硬さが低下する。その結果、例えば、硬化性組成物を用いて膜状の硬化物を形成した場合、硬化物に柔軟性を付与することができ、破損しにくい硬化物を提供することができる。

[0034] 本実施形態では、（a）第1の有機化合物と、（b）第2の有機化合物と、（e）第3の有機化合物と、（d）ポリビニルフェノールとの質量の総和に対する（a）第1の有機化合物と（b）第2の有機化合物と（e）第3の有機化合物との質量の和の比が、50質量%以上100質量%以下であって

、（a）（b）（d）（e）の総和に対する（b）の質量の比が、10質量％以上30質量％以下である硬化性組成物を用いることができる。

[0035] 以上の変形例に係る硬化性組成物を用いても、形成される絶縁体が優れた絶縁性と誘電性とを兼ね備えたものとなる。

[0036] なお、上述の変形例に係る硬化性組成物であっても、（d）ポリビニルフェノールを含まないこととしてもよい。または、（d）ポリビニルフェノールに代えて、他の高分子が含まれる硬化性組成物としても構わない。

[0037] （積層体の製造方法、積層体）

以下、図1A～1Cを参照しながら、本実施形態に係る積層体の製造方法および積層体について説明する。なお、以下の全ての図面においては、図面を見やすくするため、各構成要素の寸法や比率などは適宜異ならせてある。

[0038] 図1A～1Cは、本実施形態に係る積層体の製造方法を示す工程図である。

まず、図1Aに示すように、基板100の上に形成された導電層200を覆って、上述の硬化性組成物を有機溶媒に溶解した溶液（以下、原料溶液と称する）を塗布し、溶媒を除去することで塗膜300を形成する。

[0039] 基板100としては、例えば、ガラス、石英ガラス、窒化ケイ素などの無機材料や、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、及びPET（ポリエチレンテレフタレート）やPBT（ポリブチレンテレフタレート）などのポリエステル樹脂などの有機材料（樹脂材料）を形成材料とするものを用いることができる。

[0040] 導電層200は、例えば、配線や電極などを例示することができる。導電層200の形成材料としては、例えば導電性高分子、Al, Ag, Auなどの金属、および合金を挙げることができ、これ以外にも通常知られたものを用いることができる。

[0041] 塗膜300は、原料溶液を塗布したのち溶媒を除去することで形成する。原料溶液の塗布の方法としては、スピンコート、ディップコート、スプレーコート、ロールコート、刷毛塗り、フレキソ印刷、インクジェット印刷やス

クリーン印刷といった印刷法など、通常知られた方法を例示することができる。

[0042] また、硬化性組成物を溶解させる溶媒としては、種々の有機溶媒を用いることが可能である。例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール（イソプロピルアルコール、IPA）などのアルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）のようなエーテル類；トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素；アセトニトリルのようなニトリル類；酢酸エステルのようなエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類などを用いることができる。これらの有機溶媒は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0043] 塗布した原料溶液から溶媒を除去するには、加熱、送風、減圧など通常知られた操作により溶媒を揮発させる方法を用いることができる。これらは2以上を組み合わせて実施してもよい。さらに、原料溶液から溶媒を除去して得られる膜をプリベークすることで、パターンングされていない塗膜300を形成する。プリベークは、例えば、原料溶液から溶媒を除去して得られる膜を105℃で5分間加熱することにより行う。

[0044] 次に、図1Bに示すように、導電層200と平面的に重なる領域に開口部Maを備え、開口部Maの周囲に遮光部Mbを有するマスクMを介して、塗膜300に紫外線L（光）を照射し、塗膜300を露光する。紫外線Lは、硬化性組成物に含まれる光カチオン重合開始剤の吸収波長を含む光である。例えば、本実施形態のマスク露光においては、i線（365nm）の紫外線を500mJ/cm²照射する。これにより、塗膜300の内部においては光カチオン重合反応が進行し、塗膜300に絶縁体層310の潜像が形成される。

[0045] なお、光カチオン重合による硬化反応を促進するため、100℃から120℃の温度範囲において10分間の熱処理を行ってもよい。この熱処理は、紫外線Lの照射と同時であってもよく、紫外線Lの照射後であってもよい。

[0046] 次に、図 1 C に示すように、図 1 B に示すマスク露光を施した塗膜 300 を、現像液 S である有機溶剤を用いて現像する。現像時間としては例えば 10 秒間とすることができる。

[0047] 塗膜 300 において露光した領域（絶縁体層 310）は、光カチオン重合が進行し分子量が増加するため、露光しなかった領域の塗膜 300 よりも相対的に現像液 S に対する溶解性が低下する。そのため、露光しなかった領域の塗膜 300 は、現像液 S で溶解し現像される。

[0048] 現像後、基板を水洗し、100℃から120℃の温度範囲において30分から60分間の熱処理を行うことで、絶縁体層 310 を形成する。熱処理温度が低い場合には、処理時間を長くするとよい。例えば、105℃以下の温度で熱処理する場合には、60分間の熱処理をするとよい。これにより、導電層 200 を覆う絶縁体層 310 を有する積層体 1000 を形成することができる。

[0049] 以上のような積層体の製造方法によれば、優れた絶縁性と誘電性とを兼ね備えた絶縁体を形成可能とする硬化性組成物を用いるため、容易に高性能な積層体を製造することができる。

[0050] 以上のような積層体は、優れた絶縁性と誘電性とを兼ね備えた絶縁体を形成可能とする硬化性組成物を用いるため、高性能な積層体とすることができる。

[0051] このように製造される積層構造を有する積層体 1000 としては、例えば、多層配線構造を有する配線基板やコンデンサなどが挙げられる。

[0052] [第2実施形態]（トランジスタの製造方法、トランジスタ）

次に、図 2 ～ 8 B を用いて、本発明の第 2 実施形態に係るトランジスタの製造方法、およびトランジスタについて説明する。

[0053] 図 2 は、本実施形態のトランジスタの製造方法で製造するトランジスタ、および本実施形態のトランジスタを示す概略断面図である。トランジスタ 1A は、いわゆるボトムコンタクト型のトランジスタである。以下の説明では、半導体層の形成材料として有機半導体を用いた有機トランジスタについて

説明するが、本発明は、半導体層の形成材料として無機半導体を用いた無機トランジスタについても適用可能である。

[0054] トランジスタ 1 A は、基板 2 と、下地膜 3、13 と、無電解めっき用の触媒 5、15 と、ゲート電極 6 と、絶縁体層 7 と、ソース電極 16 と、ドレイン電極 17 と、有機半導体層（半導体層）20 と、を有している。トランジスタ 1 A においては、絶縁体層 7 と下地膜 13 とを合わせた層が、「絶縁体層を含む層」である。

[0055] 基板 2 は、光透過性を有するもの及び光透過性を有しないもののいずれも用いることができる。例えば、ガラス、石英ガラス、窒化ケイ素などの無機物や、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、及び PET（ポリエチレンテレフタレート）や PBT（ポリブチレンテレフタレート）などのポリエステル樹脂などの有機高分子（樹脂）などを用いることができる。

[0056] これら基板 2 の形成材料は、無電解めっきの結果として形成される金属製のめっき皮膜と金属結合を形成しない。そのため、本実施形態においては、これら基板 2 の形成材料を、直接めっき皮膜を形成しにくく、また形成されるめっき皮膜が剥離しやすい難めっき性の材料として取り扱う。同様の理由によりめっき皮膜が剥離しやすい材料であれば、例えば上述した材料の複合材料なども同様に基板 2 の形成材料として用いることができる。

[0057] 下地膜 3 は、本発明におけるゲート下地膜である。下地膜 3 は、基板 2 の一主面の全面を覆って形成されており、下地膜 3 の表面の一部には、触媒（無電解めっき用触媒）5 が選択的に設けられている。触媒 5 は、無電解めっき用のめっき液に含まれる金属イオンを還元する触媒であり、銀や金属パラジウムが挙げられる。本実施形態では、金属パラジウムが用いられる。

[0058] 下地膜 3 は、上述の触媒 5 である金属を捕捉可能な膜であり、その金属を捕捉可能な基を有するシランカップリング剤を形成材料としている。下地膜 3 は、このようなシランカップリング剤を含む液状物を、基板 2 の一主面に塗布して形成される。

[0059] 下地膜 3 の形成材料である「シランカップリング剤」は、触媒 5 である金

属を捕捉可能な基と、基板 2 に結合可能な基と、がケイ素原子に結合している化合物である。

[0060] ここで、「金属を捕捉可能な基」とは、触媒 5 である金属またはその金属のイオンを、例えばイオン結合や配位結合により捕捉することが可能な基を指す。このような基としては、例えば窒素原子や硫黄原子を有する基が挙げられ、アミノ基、ウレア基、チオール基（またはメルカプト基）、チオカルボニル基、チオウレア基、窒素原子や硫黄原子を含む複素環化合物に結合する水素原子を 1 つ以上取り去って得られる基、などを有する基を例示することができる。「窒素原子や硫黄原子を含む複素環化合物」としては、ピロール、イミダゾール、ピリジン、ピリミジン、チオフェンのような単環式の複素環芳香族化合物や、インドール、ベンゾチオフェンのような多環式の複素環芳香族化合物や、これらの芳香族化合物が有する芳香環における 2 以上の炭素原子が水素化され芳香属性を有さない複素環化合物が挙げられる。

[0061] また、「基板 2 に結合可能な基」としては、ヒドロキシ基や、炭素数 1 から 6 のアルコキシ基が挙げられる。

[0062] このような下地膜 3 の形成材料として用いることが可能な化合物として、具体的には、N-シクロヘキシルアミノプロピルトリメトキシシラン、ビス（3-（トリメトキシシリル）プロピル）エチレンジアミン、1-（3-（トリメトキシシリルプロピル））ウレア、ビス（3-（トリメトキシシリルプロピル））ウレア、2, 2-ジメトキシ-1, 6-ジアザ-2-シラシクロオクタン、N-（3-（トリメトキシシリルプロピル））-4, 5-ジヒドロイミダゾール、ビス（3-（トリメトキシシリル）プロピル）チオウレア、3-トリメトキシシリルプロパンチオール、トリメトキシシリルプロピル基で修飾されたポリエチレンイミンなどを例示することができる。

[0063] 中でも、シランカップリング剤としては、「金属を捕捉可能な基」としてアミノ基を有するものが好ましく、1 級アミンまたは 2 級アミンである（「金属を捕捉可能な基」が、 $-NH_2$ 、 $-NH-$ で表される基である）とより好ましい。以下の説明においては、下地膜 3 は、1 級アミンであるシランカッ

プリング剤を用いて形成されているものとして説明する。

[0064] ゲート電極 6 は、触媒 5 の表面に形成された金属電極であり、後述するよう
に無電解めっきにより触媒 5 の表面に析出した金属で形成されている。ゲ
ート電極 6 の材料としては、ニッケルリン（NiP）や、銅（Cu）が挙げ
られる。

[0065] 絶縁体層 7 は、絶縁性を有しゲート電極 6 と、ソース電極 16 およびドレ
イン電極 17 と、を電氣的に絶縁している。本実施形態の絶縁体層 7 は、上
述の第 1 実施形態における硬化性組成物を形成材料としている。

[0066] 下地膜 13 は、絶縁体層 7 の上面全面に形成されている。下地膜 13 は、
本発明におけるソース下地膜およびドレイン下地膜であり、ソース下地膜お
よびドレイン下地膜が連続する膜として形成されている。下地膜 13 は、基
板 2 の一主面の全面を覆って形成されており、下地膜 13 の表面の一部には
、触媒（無電解めっき用触媒）15 が選択的に設けられている。触媒 15 の
形成材料としては、上述の触媒 5 と同様のものを用いることができる。

[0067] 下地膜 13 の形成材料としては、上述の下地膜 3 と同様のものを用いるこ
とができるが、下地膜 3 と下地膜 13 との形成材料を異ならせてもよい。以
下の説明においては、下地膜 13 は、下地膜 3 と同じ 1 級アミンであるシラ
ンカップリング剤を用いて形成されているものとして説明する。

[0068] なお、図では、下地膜 13 が絶縁体層 7 の上面全面に形成されているもの
としているが、触媒 15 が設けられる位置にのみ選択的に下地膜 13 を形成
することとしても構わない。その場合、絶縁体層 7 の上面に、下地膜 13 の
形成材料であるシランカップリング剤を通常知られた方法を用いて選択的に
塗布することで、選択的に下地膜 13 を形成することができる。また、絶縁
体層 7 の上面において、まず、下地膜 13 を形成する領域よりも広い領域に
シランカップリング剤を塗布し、次に、下地膜 13 を形成する領域からはみ
出た部分に形成された膜に紫外線を照射することでシランカップリング剤を
分解して除去し、選択的に下地膜 13 を形成することとしても構わない。

[0069] ソース電極 16 およびドレイン電極 17 は、触媒 15 の表面に形成された

金属電極である。ソース電極 16 は、第 1 電極 161 と、第 1 電極 161 の表面を覆う第 2 電極 162 とを有している。同様に、ドレイン電極 17 は、第 3 電極 171 と、第 3 電極 171 の表面を覆う第 4 電極 172 とを有している。

[0070] 第 1 電極 161 及び第 3 電極 171 は、上述したゲート電極 6 と同様に、無電解めっきにより形成される。第 1 電極 161 及び第 3 電極 171 の材料としては、ニッケルーリン (NiP) や、銅 (Cu) が挙げられる。本実施形態においては、第 1 電極 161 及び第 3 電極 171 の形成材料として、ニッケルーリン (仕事関数: 5.5 eV) を用いることとして説明する。なお、第 1 電極 161 及び第 3 電極 171 は、それぞれ異なる材料で形成しても良い。

[0071] 第 2 電極 162 及び第 4 電極 172 は、第 1 電極 161 及び第 3 電極 171 の触媒 15 に接しない表面全面を覆って形成された金属めっき層である。すなわち、第 2 電極 162 及び第 4 電極 172 は、ソース電極 16 およびドレイン電極 17 において、それぞれ互いに対向する側面 16a, 17a (対向する面) を覆って設けられている。

[0072] 第 2 電極 162 及び第 4 電極 172 の形成材料としては、後述する半導体層 20 の形成材料の HOMO/LUMO 準位との関係で、電子移動 (または正孔移動) が容易な仕事関数を持つ金属材料を用いる。本実施形態においては、第 2 電極 162 及び第 4 電極 172 の形成材料として、金 (仕事関数: 5.4 eV) を用いることとして説明する。なお、第 2 電極 162 及び第 4 電極 172 は、それぞれ異なる材料で形成しても良い。

[0073] 半導体層 20 は、ソース電極 16 およびドレイン電極 17 の間において下地膜 13 の表面に設けられ、ソース電極 16 とドレイン電極 17 とに接して形成されている。詳しくは、半導体層 20 は、ソース電極 16 の側面 16a、およびドレイン電極 17 の側面 17a に接して設けられており、第 2 電極 162 及び第 4 電極 172 と接している。

[0074] 半導体層 20 の形成材料としては、通常知られた有機半導体材料を用いる

ことができる。例えば、銅フタロシアニン (CuPc)、ペンタセン、ルブレ、テトラセン、及びP3HT (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)) のようなp型半導体や、C₆₀のようなフラーレン類、PTCDA-C8H (N,N'-dioctyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide) のようなペリレン誘導体などのn型半導体を用いることができる。中でも、TIPSペンタセン (6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene) のような可溶性ペンタセンや、P3HTなどの有機半導体ポリマーは、トルエンのような有機溶媒に可溶であり、湿式工程で半導体層20を形成可能であるため好ましい。本実施形態においては、半導体層20の形成材料として、p型半導体であるTIPSペンタセン (HOMO準位: 5.2 eV) を用いることとして説明する。

また、半導体層20の形成材料としては、有機半導体材料に限らず、通常知られた無機半導体材料を用いることも可能である。

[0075] このようなトランジスタ1Aでは、無電解めっきによって形成されたゲート電極6、ソース電極16、ドレイン電極17が、シランカップリング剤を形成材料とする下地膜3, 13 (ゲート下地膜、ソース下地膜、ドレイン下地膜) の上に形成されている。例えば、凹凸形状を有している領域にこれらの電極を形成する場合、下地の凹凸を反映して各電極には凹凸形状が付される。この場合、絶縁体層を介して積層された電極間の距離が一定せず、ゲート電極とソース電極またはゲート電極とドレイン電極の距離が近づいた位置において絶縁が破れ、リーク電流が発生する可能性がある。また、下地が凹凸形状を有すると、ゲート電極と平面的に重なる半導体層のチャネル領域 (図中、符号ARで示す) にも凹凸形状が付与され、チャネル領域においてキャリアの移動距離が長くなり、性能が低下する可能性がある。

[0076] しかし、本実施形態のトランジスタ1Aでは、下地膜3, 13がシランカップリング剤を形成材料としており、基板表面を粗化したりフィラー成分を含む下地膜を用いたりしないので平滑な膜となっている。そのため、下地膜3, 13を形成することによっては凹凸形状が形成されず、凹凸形状に起因

する不具合が生じないため、高性能なトランジスタとなる。

[0077] 以下、図3A～7Dを用いて、上述のトランジスタ1Aの製造方法について説明する。

[0078] まず、図3Aに示すように、基板2の表面に、上述のシランカップリング剤を必要に応じて有機溶媒で希釈した液状物を塗布し、塗膜3Aを形成する。塗布の方法としては、スピコート、ディップコート、スプレーコート、ロールコート、刷毛塗り、フレキソ印刷やスクリーン印刷といった印刷法などの通常知られた方法を例示することができる。

ここでは、シランカップリング剤として、1級アミンである3-アミノプロピルトリエトキシシランを用いることとして説明する。

[0079] 有機溶媒としては、シランカップリング剤を溶解可能であれば種々のものを用いることができ、中でも極性溶媒を好適に用いることができる。使用可能な溶媒として、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール（イソプロピルアルコール、IPA）などのアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）のようなエーテル類、トルエンのような芳香族炭化水素、アセトニトリルのようなニトリル類、酢酸エステルのようなエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類を挙げることができる。

[0080] 次に、図3Bに示すように、熱処理により有機溶媒を揮発させて除去し、下地膜3を形成する。このように形成された下地膜3は、極めて薄い膜厚のシランカップリング剤層となるため、光散乱が生じにくく透明な皮膜となる。そのため、例えば本実施形態の製造方法で製造するトランジスタが光透過性を有する基板上に設けられる場合、下地膜3を基板2の表面全面に成膜しても基板2と下地膜3とを合わせた全体として光透過性を維持することができる、成膜が容易である。

[0081] 次に、図4Aに示すように、下地膜3上にレジスト材料を塗布し、これをプリベークすることでパターンニングされていないレジスト層4Aを形成する。レジスト材料としては、ここではポジ型フォトリソレジストを用いる。

[0082] その後、金属電極を形成する領域に対応する位置に開口部M aを備え、金属電極を形成しない領域に遮光部M bを備えたマスクM 1を介し、レジスト層4 Aに紫外線Lを照射して、レジスト層4 Aを露光する。

[0083] 次に、図4 Bに示すように、紫外線が照射されたレジスト層を溶解する現像液で現像することにより、開口部4 aが設けられたレジスト層4を形成する。

[0084] 次に、図4 Cに示すように、レジスト層4に形成された開口部4 aに露出している下地膜3の表面に、無電解めっきに用いる触媒5を捕捉させる。具体的には、2価パラジウム塩のコロイド溶液を接触させることで、下地膜3に触媒5である金属を捕捉させる。

[0085] 一般的な樹脂の無電解めっき工程は、洗浄→エッチング→触媒付与→無電解めっきで示される。ここで、「触媒付与」は、無電解めっきの反応開始剤（触媒）となるパラジウム（Pd）などの金属を、めっきを施す領域の表面に付着させる工程である。通常は、2価パラジウム塩と2価スズ（Sn）塩とのコロイド溶液を基板に接触させてパラジウムを付着させ、その後アクセレータと呼ばれる酸またはアルカリ溶液に浸漬することで、パラジウムを0価に還元して活性化する工程を含む。

[0086] これに対し、本実施形態のように、下地膜の形成材料であるシランカップリング剤が1級アミンまたは2級アミンであると、上述したアクセレータを用いた還元処理が不要となることが、発明者らによって確認されている（後述）。そのため、シランカップリング剤として1級アミンまたは2級アミンを用いると、無電解めっきの操作が簡略化される。

本実施形態においては、下地膜3の形成材料として1級アミンである3-アミノプロピルトリエトキシシランを用いるため、還元処理が不要となり、操作が簡略化される。

[0087] なお、シランカップリング剤が3級アミン、または他の「金属を捕捉可能な基」を有するケイ素化合物である場合には、2価パラジウム塩のコロイド溶液を塗布した後、上述したアクセレータを用いる通常の処理（活性化す

る工程）を行うことで、下地膜 3 に無電解めっき用の触媒 5 を捕捉させることができる。

[0088] 次に、図 4 D に示すように、触媒 5 に無電解めっき液を接触させることにより、触媒 5 の表面で無電解めっき液に溶解する金属イオンを還元して析出させ、開口部 4 a 内に選択的にニッケルーリンを形成材料とするゲート電極 6 を形成する。シランカップリング剤が 1 級アミンまたは 2 級アミンである場合、アクセレーターを用いた活性化を行うことなく無電解めっき液に浸漬することで、触媒 5 の表面がめっきされる。このことから、下地膜 3 の表面には、金属パラジウムが捕捉されていることを間接的に確認することができる。

[0089] 次に、図 4 E に示すように、残存するレジスト層の全面に紫外線を露光した後に、通常知られた現像液でレジスト層を除去する。このようにして、ゲート電極 6 を形成する。

[0090] 次に、図 5 A に示すように、ゲート電極 6 を覆って下地膜 3 の表面に、第 1 実施形態の硬化性組成物を有機溶媒に溶解させた溶液（原料溶液）を塗布する。塗布の方法としては、上述の方法を用いることができる。

[0091] 有機溶媒としては、第 1 実施形態で説明した材料と同様のものを用いることができる。

また、原料溶液においては、濃度や有機溶媒の種類を変更することにより、原料溶液全体の粘度を調整し、原料溶液の塗膜 7 A の膜厚を制御することができる。

[0092] 図に示す工程においては、ゲート電極 6 と、上層に形成するソース電極およびドレイン電極との間のリークを抑制するため、塗膜 7 A が数百 nm 程度の厚さとなるように厚塗りする。なお、塗膜 7 A の厚さは、これに限定されない。

[0093] 次に、図 5 B に示すように、絶縁体層 7 を形成する領域に対応して開口部が設けられたマスク M 2 を介し、塗膜 7 A に紫外線 L を照射して硬化性組成物を硬化させ、絶縁体層 7 を形成する。この際、硬化性組成物の硬化反応を

促進させるため、紫外線照射と同時または紫外線照射後に熱処理を行うことができる。

[0094] 次に、図5Cに示すように、塗膜7Aを溶解する有機溶剤（現像液S）で現像することにより、未硬化の塗膜を除去し、パターンニングされた絶縁体層7を形成する。

[0095] なお、絶縁体層7とゲート電極6との密着性を向上させるため、原料溶液を塗布する前に、ゲート電極6を含む表面を覆ってシランカップリング剤を塗布してもよい。

[0096] 次に、図6Aに示すように、絶縁体層7の上面全面に、上述のシランカップリング剤を必要に応じて有機溶媒で希釈した液状物を塗布し、熱処理を行って有機溶媒を揮発させて除去し、下地膜13を形成する。シランカップリング剤および有機溶媒としては、上述した下地膜3の形成で例示したものと同様のものを用いることができる。

[0097] 次に、図6Bに示すように、絶縁体層7および下地膜13を覆ってレジスト材料を塗布し、これをプリベークすることでパターンニングされていないレジスト層14Aを形成する。レジスト材料としては、ここではポジ型フォトリソレジストを用いる。

[0098] その後、ソース電極およびドレイン電極を形成する領域に対応して開口部が設けられたマスクM3を介し、レジスト層14Aに紫外線Lを照射し、レジスト層14Aを露光する。

[0099] 次に、図6Cに示すように、紫外線が照射されたレジスト層を溶解する現像液で現像することにより、開口部14aが設けられたレジスト層14を形成する。

[0100] 次に、図7Aに示すように、開口部14aに露出している下地膜13に、2価パラジウム塩のコロイド溶液を接触させることで、下地膜13の表面に無電解めっきに用いる触媒15を捕捉させる。その後、触媒15に無電解めっき液を接触させることにより、触媒15の表面で無電解めっき液に溶解する金属イオンを還元して析出させ、開口部14a内に選択的にニッケルーリ

ンを形成材料とする第1電極161及び第3電極171を形成する。

[0101] 次に、図7Bに示すように、残存するレジスト層の全面に紫外線を露光した後に、通常知られた現像液でレジスト層を除去する。このようにして、第1電極161及び第3電極171を形成する。

[0102] 次に、図7Cに示すように、全体を置換金めっき浴に浸漬させることで、第1電極161及び第3電極171の表面に金を置換析出させ、更に、還元金めっき浴に浸漬させることにより、第1電極161及び第3電極171の表面に金を形成材料とする第2電極162及び第4電極172を形成する。このようにして、ソース電極16およびドレイン電極17を形成する。

[0103] 次に、図7Dに示すように、TIPSペンタセンのような、有機溶媒に可溶な有機半導体材料をその有機溶媒に溶解した溶液S1を、ソース電極16およびドレイン電極17の間に塗布し、乾燥させることにより、半導体層20を形成する。なお、ここでは、湿式法により半導体層20を形成することとしたが、昇華法、転写法などの方法を用いることもできる。

以上のようにして、トランジスタ1Aを製造することができる。

[0104] 以上のようなトランジスタの製造方法によれば、優れた絶縁性と誘電性とを兼ね備えた絶縁体層を形成可能とする硬化性組成物を用いるため、容易に高性能なトランジスタを製造することができる。

[0105] 以上のようなトランジスタは、優れた絶縁性と誘電性とを兼ね備えた絶縁体層を形成可能とする硬化性組成物を用いるため、高性能なトランジスタとすることができる。

[0106] また、下地膜3，13がシランカップリング剤を形成材料としており、平滑な膜となっているため、下地膜の凹凸形状に起因する不具合が生じず、高性能なトランジスタとなる。

[0107] また、第2電極162及び第4電極172の形成前に予めレジスト層14を除去しているため、ソース電極16の側面16a、およびドレイン電極17の側面17aにも確実に第2電極162及び第4電極172を形成することができる。これにより、製造されたトランジスタ1Aでは、駆動時に半導

体層 20 とソース電極 16（または半導体層 20 とドレイン電極 17）との間で電流が流れやすく、良好な駆動が可能となる。

[0108] また、第 1 電極 161 及び第 3 電極 171 が第 2 電極 162 及び第 4 電極 172 に覆われていることによって第 1 電極 161 及び第 3 電極 171 の経時的な腐食が抑制され、トランジスタの性能を安定して維持することができるという効果も有する。

[0109] また、絶縁体層の形成材料である硬化性組成物として上述の（e）第 3 の有機化合物を含むものを用いることとすると、形成される絶縁体層に柔軟性を付与することができる。

そのため、絶縁体層に応力が加わっても破損しにくくなり、信頼性の高いトランジスタとすることができる。例えば、基板や配線構造などに可撓性を有する材料を採用し、可撓性のトランジスタを形成した場合に、トランジスタを曲げたり撓ませたりしても絶縁体層の破損が抑制され、信頼性が向上する。

[0110] 図 8 A、8 B は、トランジスタの駆動の様子を示す模式図であり、図 8 A は、第 2 電極を有しないこと以外はトランジスタ 1 A と同様の構成を備えたトランジスタ 1 x、図 8 B は、本実施形態の製造方法で製造するトランジスタ 1 A について示した図である。

[0111] ここで、本実施形態において「有機半導体層の形成材料において電子移動に用いる分子軌道のエネルギー準位」とは、有機半導体層が p 型半導体である場合は、HOMO のエネルギー準位であり、有機半導体層が n 型半導体である場合は、LUMO のエネルギー準位である。

[0112] まず、図 8 A に示すトランジスタ 1 x のように、第 2 電極を有さない構成とすると、半導体層 20 の HOMO と第 1 電極 161 の仕事関数との間のギャップ（エネルギー準位差）が大きいため、ショットキー障壁を生じ、電流が流れにくい。そのため、例えば図に矢印 A を用いて示すような、高抵抗な半導体層 20 を流れる電流の流れを形成しやすく、良好な導通を確保しにくい。

[0113] 対して、図8Bに示すように、トランジスタ1Aにおいて、不図示のゲート電極に印加されると、半導体層20において下地膜13との界面付近に、数nmの厚さのチャネル領域ARが形成され、ソース電極16と不図示のドレイン電極との間の導通を可能とする。この際、ソース電極16の表面は、第1電極161よりも半導体層20の形成材料との間で電子移動が容易な（半導体層20のHOMOとのエネルギー準位差が小さい）仕事関数を持つ金属材料を用いて第2電極162が形成されており、ショットキー障壁が低減されているため、電流は、第1電極161および第2電極162を介して、良好にチャネル領域ARに流れ込む。図では、矢印Bを用いて電流の流れを示している。そのため、高性能のトランジスタ1Aを実現することができる。

[0114] [第3実施形態]

図9は、本発明の第3実施形態に係るトランジスタの製造方法により製造されるトランジスタ1Bの概略断面図である。

[0115] 本実施形態のトランジスタ1Bは、第2実施形態のトランジスタ1Aと一部共通している。異なるのは、第2実施形態のトランジスタがボトムコンタクト型のトランジスタであり、本実施形態のトランジスタ1Bがトップコンタクト型のトランジスタであることである。したがって、本実施形態において第2実施形態と共通する構成要素については同じ符号を付し、詳細な説明は省略する。

[0116] トランジスタ1Bは、絶縁体層7の上に配置され表面にソース電極16およびドレイン電極17が形成される半導体層20を有する。

[0117] すなわち、絶縁体層7の上面全面に半導体層20が形成され、半導体層20の上面全面に下地膜13が形成されている。トランジスタ1Bにおいては、絶縁体層7と半導体層20と下地膜13とを合わせた層が、「絶縁体層を含む層」である。

[0118] 下地膜13の上面には、選択的に触媒15が設けられ、第1電極161および第2電極162を有するソース電極16と、第3電極171および第4

電極 172 を有するドレイン電極 17 と、が形成されている。半導体層 20 においては、ソース電極 16 とドレイン電極 17 とに挟まれた上面近傍がチャネル領域 AR となる。

[0119] 以下、図 10A～11C を用いて、上述のトランジスタ 1B の製造方法について説明する。

[0120] トランジスタ 1B の製造においては、まず、第 2 実施形態と同様に、基板 2 の上面に、下地膜 3、触媒 5、ゲート電極 6、絶縁体層 7 を積層する。次に、図 10A に示すように、有機溶媒に可溶な有機半導体をその有機溶媒に溶解した溶液 S1 を、絶縁体層 7 上に塗布し、乾燥させることにより、半導体層 20 を形成する。

[0121] 次に、図 10B に示すように、半導体層 20 の上面全面に、上述のシランカップリング剤を必要に応じて有機溶媒で希釈した液状物を塗布し、熱処理を行って有機溶媒を揮発させて除去し、下地膜 13 を形成する。

[0122] 次に、図 10C に示すように、絶縁体層 7、半導体層 20 および下地膜 13 を覆ってレジスト材料を塗布し、これをプリベークすることでパターンニングされていないレジスト層 14A を形成する。その後、ソース電極およびドレイン電極を形成する領域に対応して開口部が設けられたマスク M3 を介し、レジスト層 14A に紫外線 L を照射し、レジスト層 14A を露光する。

[0123] 次に、図 10D に示すように、紫外線が照射されたレジスト層を溶解する現像液で現像することにより、開口部 14a が設けられたレジスト層 14 を形成する。

[0124] 次に、図 11A に示すように、開口部 14a に露出している下地膜 13 に、2 価パラジウム塩のコロイド溶液を接触させることで、下地膜 13 の表面に無電解めっきに用いる触媒 15 を捕捉させる。その後、触媒 15 に無電解めっき液を接触させることにより、触媒 15 の表面で無電解めっき液に溶解する金属イオンを還元して析出させ、開口部 14a 内に選択的にニッケル—リンを形成材料とする第 1 電極 161 及び第 3 電極 171 を形成する（第 1 の無電解めっき）。

[0125] 次に、図 1 1 B に示すように、残存するレジスト層の全面に紫外線を露光した後に、通常知られた現像液でレジスト層を除去する。このようにして、第 1 電極 1 6 1 及び第 3 電極 1 7 1 を形成する。

[0126] 次に、図 1 1 C に示すように、全体を置換金めっき浴に浸漬させることで、第 1 電極 1 6 1 及び第 3 電極 1 7 1 の表面に金を置換析出させ、更に、還元金めっき浴に浸漬させることにより、第 1 電極 1 6 1 及び第 3 電極 1 7 1 の表面に金を形成材料とする第 2 電極 1 6 2 及び第 4 電極 1 7 2 を形成する（第 2 の無電解めっき）。このようにして、ソース電極 1 6 およびドレイン電極 1 7 を形成する。

以上のようにして、トランジスタ 1 B を製造することができる。

[0127] このようなトランジスタ 1 B においても、優れた絶縁性と誘電性とを兼ね備えた絶縁体を形成可能とする硬化性組成物を用いるため、容易に高性能なトランジスタを製造することができる。

[0128] また、下地膜 3, 1 3 がシランカップリング剤を形成材料としており、平滑な膜となっている。そのため、下地膜の凹凸形状に起因する不具合が生じず、高性能なトランジスタを容易に製造することができる。

[0129] また、トランジスタ 1 B のソース電極 1 6 およびドレイン電極 1 7 においては、第 1 電極 1 6 1 及び第 3 電極 1 7 1 よりも半導体層 2 0 の形成材料との間で電子移動が容易な（半導体層 2 0 の HOMO とのエネルギー準位差が小さい）仕事関数を持つ金属材料を用いて、第 2 電極 1 6 2 及び第 4 電極 1 7 2 が形成されている。これら第 2 電極 1 6 2 及び第 4 電極 1 7 2 から、符号 α で囲む位置において、チャネル領域 A R に良好に電流が流れ込むため、高性能のトランジスタ 1 B を実現することができる。

[0130] また、第 1 電極 1 6 1 及び第 3 電極 1 7 1 が第 2 電極 1 6 2 及び第 4 電極 1 7 2 に覆われていることによって第 1 電極 1 6 1 及び第 3 電極 1 7 1 の経時的な腐食が抑制され、トランジスタの性能を安定して維持することができるという効果も有する。

[0131] なお、本実施形態のトランジスタは、半導体層 2 0 とソース電極 1 6 及び

ドレイン電極 17 とが直接接触せずに下地膜 13 を介して接触しているが、下地膜 13 は数 nm と非常に薄い層に形成されている。そのため、下地膜 13 がトランジスタ特性に与える影響は少なく、半導体層 20 とソース電極 16 及びドレイン電極 17 との間で良好に電流が流れる。

[0132] 以上、添付図面を参照しながら本発明に係る実施形態の一例について説明したが、本発明は係る例に限定されない。上述した例において示した各構成部材の諸形状や組み合わせなどは一例であって、本発明の主旨から逸脱しない範囲において設計要求などに基づき種々変更可能である。

[0133] 例えば、基板として非金属材料を用いることができる。非金属材料である PET 基板を用いて、その基板上に下地膜を形成しためっき用部材を複数用意し、複数のめっき用部材を搬送しながら搬送過程において上述の製造方法を用いてトランジスタを製造することで、PET 基板上に高性能のトランジスタを形成することができる。

[0134] さらに、基板として可撓性を有する長尺の PET フィルムを用い、そのフィルム上に下地膜を形成しためっき用部材をロール状に巻き取っておき、そのめっき用部材を巻出しながら搬送し、上述の製造方法を用いて連続的にトランジスタを形成した後に、製造されるトランジスタをロール状に巻き取る、所謂ロールトゥロール工程において PET フィルム上にトランジスタを形成することができる。

[0135] この場合、硬化性組成物として上述の (e) 第 3 の有機化合物を含むものを用いると、形成される絶縁体層に柔軟性を付与することができるため、製造中の絶縁体層の破損を抑制しつつ、ロールトゥロール工程において PET フィルム上にトランジスタを形成することができる。

[0136] また、本実施形態においては、シランカップリング剤を形成材料とする下地膜を形成した上で、その下地膜に無電解めっき用の触媒を捕捉させ、無電解めっきを行ってゲート電極、ソース電極およびドレイン電極を形成することとしたが、これらの電極のうちいずれか 1 つまたは 2 つの電極を上記方法で形成し、残る電極を他の方法で形成することとしても構わない。例えば、

ゲート電極については、通常知られたパターニング方法を用いて形成し、同層に形成されるソース電極およびドレイン電極について、上述の製造方法を用いて形成してもよい。

[0137] また、本実施形態においては、硬化性組成物を含む溶液を塗布して形成した塗膜に対し、マスクを介して選択的に露光し絶縁体層を形成することとして説明したが、これに限らず、形成した塗膜の全体に露光し、塗膜の全てを絶縁体層としてもよい。

実施例

[0138] 以下に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0139] [実施例 1]

本実施例においては、以下の配合の液状体を調製し、有機化合物間の物性の違いを比較した。

[0140] (液状体 1)

(a) 有機化合物：下記式 (100) で表されるトリス (2, 3-エポキシプロピル) イソシアヌレート (379506、シグマアルドリッチ社製) 6 質量%

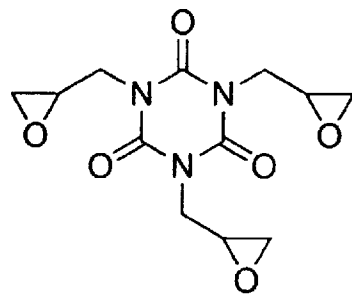
(c) 光カチオン重合開始剤：(Thiophenoxyphenyl)diphenylsulfonium hexafluorophosphate-bis(diphenylsulfonium)diphenylthioether hexafluorophosphate blend, 50% in propylene carbonate (OMPH076、Gelest 社製) 0.5 質量%

(d) ポリビニルフェノール (PVP) (436224、シグマアルドリッチ社製) 4 質量%

溶媒：シクロヘキサノン+アセトニトリル (シクロヘキサノン：アセトニトリル=6：4) 89.5 質量%

[0141]

[化6]



… (1 0 0)

[0142] (液状体 2)

(a) 有機化合物としてテトラフェニルオールエタングリシジルエーテル (4 1 2 9 6 1、シグマアルドリッチ社製) を用い、溶媒としてシクロヘキサノンのみを用いること以外は、液状体 1 と同様にして配合した。

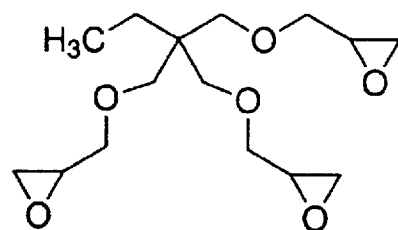
[0143] (液状体 3)

(a) 有機化合物としてビスフェノール A 型エポキシモノマー (R E - 3 1 0 s、日本化薬社製) を用いること以外は、液状体 2 と同様にして配合した。

[0144] (液状体 4)

(a) 有機化合物として下記式 (1 0 1) で表されるトリメチロールプロパントリグリシジルエーテル (4 3 0 2 6 9、シグマアルドリッチ社製) を用いること以外は、液状体 2 と同様にして配合した。

[0145] [化7]



… (1 0 1)

[0146] 図 1 2 A ~ 1 2 C は、実施例 1 で評価したサンドイッチセルの製造工程を示す図である。図に示す工程に従い、上述した各液状体を用いて絶縁体層を

形成し、サンドイッチセルを製造した。

[0147] まず、シリコン基板（ n 型研磨品、 $\leq 0.003 \Omega \text{cm}$ 、中山セミコンダクター株式会社製）（図12A）に、以下の方法により絶縁体層および下地膜を積層させた（図12B）。

[0148] 具体的には、シリコン基板に、上記液状体をスピコート（ $1000 \text{rpm} \times 30 \text{秒}$ ）して塗布した。その後、 105°C で5分間加熱して溶媒であるシクロヘキサノンを揮発させ、シリコン基板上に硬化性組成物の塗膜を形成した。

[0149] 次に、フォトリソを介して i 線（ 365nm ）を $700 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射し、さらに 120°C で10分間加熱（ポストバーク）した後、アセトンに1分間浸漬させて現像を行い、絶縁体層を形成した。

[0150] 図13は、形成した絶縁体層の表面の光学顕微鏡による拡大写真である。図13（a）は、液状体1を用いた結果を示し、以下同様に、図13（b）～図13（d）は、液状体2～4を用いた結果をそれぞれ示す。

[0151] 図に示すように、有機化合物種に応じて形成される絶縁体層の表面状態に差が生じた。

具体的には図13（c）（d）に示すように、液状体3，4を用いた絶縁体層の表面には、塗工時の塗りムラと見られる筋状の跡が形成された。また、写真では不明瞭であるが、図13（a）に示す液状体1を用いた絶縁体層の表面にも、液状体3，4を用いたものと比べて少ないものの塗りムラが形成されていることが確認された。

[0152] 一方、図13（b）に示すように、図13（b）に示す液状体2を用いた絶縁体層の表面は、塗りムラが確認されず、平坦な表面の絶縁体層が形成された。

[0153] 形成した絶縁体層の表面を大気圧酸素プラズマで洗浄した後、無電解めっきの下地膜の形成材料であるシランカップリング剤を成膜した。本実施例においては、シランカップリング剤として、一級アミノ基を有する3-アミノプロピルトリエトキシシラン（KBE-903、信越シリコーン株式会社製

）を用いた。シランカップリング剤が0.2質量%になるようにメチルイソブチルケトンに溶解して液状物とし、スピコート（4000rpm×30秒）して基板に塗布した。その後、120℃で5分間加熱して溶媒であるメチルイソブチルケ톤を揮発させ、下地膜を形成した。

[0154] 次に、図12Cに示すように、下地膜の上に上部電極（NiP電極、金被膜）を形成し、サンドイッチセルを作製した。

[0155] 具体的には、HMDSを塗布した下地膜の表面に、フォトレジスト（SUMIREST PF1-34A、住友化学株式会社製）をスピコート（1000rpm×30秒）して塗布し、90℃で5分間加熱してレジスト層を形成した。

[0156] 次に、レジスト層に対して、石英フォトマスクを介して低圧水銀ランプから発せられる光を5分間照射し、110℃で5分間加熱（ポストバーク）した後、2.38質量%TMAH水溶液に90秒間浸漬することにより、レジスト層を現像しレジスト層に開口部を形成した。

[0157] 次に、レジスト層に開口部を形成した基板について、室温にて30秒間水洗を行った後に、無電解めっき用の触媒コロイド溶液（メルプレート アクチベーター7331、メルテックス社製）に、室温にて60秒間浸漬し、レジスト層の開口部に露出している下地膜に触媒を付着させた。

[0158] 次に、下地膜の表面を水洗した後に、無電解めっき液（メルプレート NI-867、メルテックス社製）に、70℃にて180秒間浸漬し、レジスト層の開口部に付着している触媒上にニッケルーリンを析出させてニッケルーリンめっきを行った。

[0159] 次に、ニッケルーリンめっきを施した部分（NiP電極）の表面を水洗した後に、置換金めっき浴に1分間浸漬させ、更に還元めっき浴に3分間浸漬させることで、NiP電極の上部表面に無電解金めっきを行い、NiP電極の上部表面を金で被覆した上部電極を作製した。

[0160] 次に、表面を水洗した後に乾燥させ、残存するレジスト層を含む全面に、300mJ/cm²の強度のi線を照射した後、2.38質量%TMAH水溶

液に浸漬させてレジスト層を除去した。水洗し、乾燥させることでサンドイッチセルを作製した。

[0161] 作製したサンドイッチセルを用い、以下の方法にて絶縁体層の比誘電率および絶縁特性を測定した。

[0162] (比誘電率)

作製した絶縁体層のキャパシタ容量の測定は、LCRメーター（4284A、Agilent Technologies社製）を用い、周波数100Hz～1MHzの範囲で行った。

[0163] 図14は、作製したサンドイッチセルの絶縁体層のキャパシタ容量から算出した比誘電率の周波数依存性を示すグラフである。図14のグラフにおいて、横軸は測定周波数（単位：Hz）、縦軸は測定された比誘電率を示す。

[0164] 本実施例で作製した絶縁体層は、いずれの測定周波数においても、公知の無機絶縁体であるSiO₂熱酸化膜の比誘電率 $\epsilon = 3.9$ を超える高い比誘電率を有していることが分かった。中でも、テトラフェニルオールエタングリシジルエーテルが配合された液状体2を用いることで、高い誘電率を有する絶縁体層が得られることが分かった。

[0165] (絶縁特性)

作製した絶縁体層の絶縁特性評価は、半導体特性評価システム（4200-SCS、KEITHLEY社製）を用い、0MV/cm～2MV/cmまで電圧を印加した際の電流密度を測定した。

[0166] 図15は、作製したサンドイッチセルの絶縁体層についての絶縁特性の評価結果を示すグラフである。図15のグラフにおいて、横軸は測定電圧（単位：MV/cm）、縦軸は測定された電流密度（A/cm²）を示す。

[0167] 評価の結果、ビスフェノールA型エポキシモノマーが配合された液状体3を用いることで、高い絶縁性を有する絶縁体層が得られることが分かった。

[0168] [実施例2]

本実施例においては、下記（a）～（d）および溶媒について以下の表1に示した配合の原料溶液を調製し、それぞれの物性の違いを比較した。

(a) 第1の有機化合物：テトラフェニルオールエタングリシジルエーテル

(b) 第2の有機化合物：ビスフェノールA型エポキシモノマー

(c) 光カチオン重合開始剤：OMPH076 (Gelest社製)

(d) ポリビニルフェノール

溶媒：シクロヘキサノン

[0169] [表1]

	ポリビニル フェノール (質量%)	第1の 有機化合物 (質量%)	第2の 有機化合物 (質量%)	光カチオン重合 開始剤 (質量%)	溶媒 (質量%)
原料溶液 1	4	5	1	0.5	89.5
原料溶液 2		3	3		
原料溶液 3	2	7	1		
原料溶液 4		5	3		
原料溶液 5	0	9	1		
原料溶液 6		7	3		

[0170] 上述の各原料溶液を用い、実施例1と同様にしてサンドイッチセルを作製して、形成した絶縁体層の比誘電率および絶縁特性を測定した。

[0171] 図16は、形成した絶縁体層の表面の光学顕微鏡による拡大写真である。図16(a)は、原料溶液1を用いた結果を示し、以下同様に、図16(b)～図16(f)は、原料溶液2～6を用いた結果をそれぞれ示す。

[0172] 図に示すように、有機化合物の配合量に応じて形成される絶縁体層の表面状態に差が生じた。具体的には図16(d)(f)に示すように、原料溶液4, 6を用いた絶縁体層の表面には、塗工時の塗リムラと見られる筋状の跡が形成された。一方、図16(a)～(c)、(e)に示すように、原料溶液1～3、原料溶液5を用いた絶縁体層の表面は、塗リムラが確認されず、平坦な表面の絶縁体層が形成された。

[0173] 図17は、作製したサンドイッチセルの絶縁体層のキャパシタ容量から算

出した比誘電率の周波数依存性を示すグラフである。図 17 (a) は原料溶液全体に対し PVP を 4 質量%含む原料溶液、図 17 (b) は原料溶液全体に対し PVP を 2 質量%含む原料溶液、図 17 (a) は PVP を含まない原料溶液についての結果である。図 17 のグラフにおける縦軸横軸は、図 14 における縦軸横軸と同じである。

[0174] 本実施例で作製した絶縁体層は、いずれの測定周波数においても、公知の無機絶縁体である SiO_2 熱酸化膜の比誘電率 $\epsilon = 3.9$ を超える高い比誘電率を有していることが分かった。また、いずれの配合においても、有機化合物量一定でテトラフェニルオールエタングリシジルエーテルを増量することにより、得られる絶縁体層の誘電率が大きくなることが分かった。

[0175] (絶縁特性)

図 18 は、作製したサンドイッチセルの絶縁体層についての絶縁特性の評価結果を示すグラフである。図 18 (a) は全体図、図 18 (b) は一部拡大図である。図 18 のグラフにおいて、横軸は測定電圧 (単位: MV/cm)、縦軸は測定された電流密度 (A/cm^2) を示す。

[0176] 評価の結果、ビスフェノール A 型エポキシモノマーを配合することで、大きく絶縁性が向上し、高い絶縁性を有する絶縁体層が得られることが分かった。

[0177] 以上の結果から、有機化合物としてテトラフェニルオールエタングリシジルエーテルとビスフェノール A 型エポキシモノマーとを併用することにより、互いの良い物性を損なうことなく、優れた絶縁性と誘電性とを兼ね備えた絶縁体を形成可能であることが分かった。

[0178] [実施例 3] (ゲート電極の作製)

本実施例においては、アミン系シランカップリング剤である 3-アミノプロピルトリエトキシシラン (KBE903、信越シリコン社製) を、0.2 質量%となるようにメチルイソブチルケトン (以下、MIBK と称することがある) に溶解して液状物を調製し、下地膜の形成に用いた。

[0179] PET 基板 (型番: A-4100 (コートなし)、東洋紡績株式会社製)

の表面を大気圧酸素プラズマにより洗浄した後、上記アミン系シランカップリング剤を含む液状物をスピコート（4000rpm×30秒）にてPET基板上に塗布した。その後、120℃で10分間加熱して下地膜を形成した。

[0180] 次に、基板の下地膜が形成された面に対し、レジスト材料（SUMIRE SIST PF1-34A6、住友化学株式会社製）をスピコートし、90℃にて5分間加熱（プリベーク）することにより、レジスト層を形成した。スピコートの条件は1000rpmで30秒間であり、約1μmの厚さのレジスト層を形成した。

[0181] 次に、フォトマスクを介して、25mW/cm²の強度の紫外線を5秒間露光し、120℃で5分間加熱（ポストベーク）した後に、2.38質量%TMHAH水溶液に2分間浸漬することにより、レジスト層にマスクパターンを現像し開口部を形成した。

[0182] 次に、レジスト層開口部が形成された基板について、室温にて30秒間、超音波水洗を行った後に、無電解めっき用の触媒コロイド溶液（メルプレート アクチベーター7331、メルテックス社製）に、室温にて60秒間浸漬し、レジスト層の開口部に露出している下地膜に触媒（Pd金属）を付着させた。

[0183] 次に、表面を水洗した後に、無電解めっき液（メルプレート NI-867、メルテックス社製）に、73℃にて60秒間浸漬し、レジスト層の開口部に付着している触媒上にニッケルーリンを析出させてニッケルーリンめっきを行った。

[0184] 次に、表面を水洗した後に乾燥させ、残存するレジスト層を含む全面に、25mW/cm²の強度の紫外線を1分間露光した後、エタノールに1分間浸漬することでレジスト層を除去し、ゲート電極を作製した。

[0185] 図19は、ゲート電極の写真である。図19（a）は、ゲート電極を作成した基板の全体写真である。図19（b）はゲート電極の光学顕微鏡による拡大写真である。凹凸の少ない平坦なゲート電極が形成しているのが分かる

。

[0186] (絶縁体層の作製)

ゲート電極と形成する絶縁体層との密着性を向上させるため、50 g/LのNaOH水溶液中にゲート電極を形成した基板を浸漬し、表面の脱脂処理を行った。

[0187] 次に、120℃で10分間加熱して乾燥させた後、大気圧酸素プラズマを用いてゲート電極を形成した基板の表面をプラズマ処理した。その後、実施例2の原料溶液1～6をそれぞれスピコート(1500 rpm×30秒)して塗布した。その後、105℃で5分間加熱して溶媒であるシクロヘキサノンを揮発させ、硬化性組成物の塗膜を形成した。

[0188] 次に、絶縁体層を成膜する部分に開口部を有するマスクを介して、紫外線を20秒照射した。硬化促進のため120℃で10分間熱処理した後、アセトンに1分間浸漬させてパターニング成膜した。パターニング成膜した後、120℃で30分間熱処理を行い、絶縁体層を形成した。

[0189] 図20は、絶縁体層の写真である。図20(a)は、絶縁体層を作成した基板についての代表写真であり、図20(b)は、原料溶液1を用いた絶縁体層について図20(a)の破線で囲まれた領域内の拡大写真である。以下同様に、図20(c)～(g)は、原料溶液2～6を用いた絶縁体層について、図20(a)の破線で囲まれた領域内の絶縁体層の拡大写真である。

[0190] 観察の結果、図20(e)～(g)に示すように、原料溶液4～6を用いた絶縁体層の表面には、塗工時の塗りムラと見られる筋状の跡が形成された。一方、図20(a)～(c)に示すように、原料溶液1～3を用いた絶縁体層の表面は、塗りムラが確認されず、平坦な表面の絶縁体層が形成された。しかし、原料溶液1を用いた絶縁体層は、ゲート電極との密着性が低く、部分的な剥離が確認された。

[0191] (ソース・ドレイン電極の作製)

次に、PET基板において絶縁体層が形成された側の全面に、上述の(ゲート電極の作製)と同様の方法にて下地膜及びレジスト層の作製と、無電解

めっきとを行うことにより、絶縁体層上にパターンニングされたNiP電極を形成した。NiP電極は、実施形態で説明した第1電極及び第3電極に対応する。

[0192] 更に、加えて、レジスト剥離後に、置換金めっき浴に1分間浸漬させ、更に還元めっき浴に3分間浸漬させることで、無電解金めっきを行い、NiP電極の表面を金で被覆してソース電極およびドレイン電極を作製した。NiP電極の表面を被覆する金被膜は、実施形態で説明した第2電極及び第4電極に対応する。

[0193] 図21は、ソース電極およびドレイン電極の写真である。図21(a)は、ソース電極およびドレイン電極を作成した基板についての代表写真であり、図21(b)は、原料溶液2を用いた絶縁体層上に形成したソース電極およびドレイン電極の拡大写真である。以下同様に、図21(c)～(f)は、原料溶液3～6を用いた絶縁体層上に形成したソース電極およびドレイン電極の拡大写真である。

[0194] 観察の結果、絶縁体層の表面において、良好にソース電極およびドレイン電極が形成されていることを確認した。また、絶縁体層について、無電解めっき工程での破損は確認されなかった。

[0195] (有機半導体層の作製)

窒素雰囲気下、ソース電極およびドレイン電極の間に、6, 13-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセン(TIPSペンタセン)(716006、シグマアルドリッチ製)のトルエン溶液を滴下し、自然乾燥させることで半導体層を形成して、トランジスタを作製した。なお、用いたTIPSペンタセン/トルエン溶液の調整も、窒素雰囲気下で行った。

[0196] 図22は、表面に有機半導体層を形成したソース電極およびドレイン電極の拡大写真であり、図22(a)～(e)は、原料溶液2～6を用いた絶縁体層上に形成したソース電極およびドレイン電極の拡大写真である。

図22に示すように、ソース電極およびドレイン電極の間にTIPSペンタセンの結晶が形成されていることが観察された。

[0197] (トランジスタの評価)

作製したトランジスタのトランジスタ特性は、半導体特性評価システム (4200-SCS、KEITHLEY社製) を用いて評価した。

[0198] 図23は、上述の方法を用い、湿式プロセスで作製したトランジスタのトランジスタ特性を示すグラフであり、図23(a)～(e)は、原料溶液2～6を用いて絶縁体層を形成したトランジスタのトランジスタ特性を示すグラフである。

[0199] 図23の各グラフにおいては、図を見やすくするため負の値である真の値のゲート電圧 (V_G) について-1をかけることで、正の値として表記している。ゲート電圧の真の値に対して、表記上用いる上記正の値 (ゲート電圧に対応する値) については「 $-V_G$ 」として示している。

[0200] 同様に、ソースドレイン間の電圧 (V_{SD}) については、対応する正の値として「 $-V_{SD}$ 」とした値を用いて示している。

また、測定されるドレイン電極で検出された電流値についても、対応する正の値として「 $-I_D$ 」とした値を用いて示している。

[0201] 図のグラフにおいて、横軸はソース・ドレイン間に印加した電圧を示し、縦軸はドレイン電極で検出された電流値を示す。図示する複数の結果は、ゲート電極に印加するゲート電圧に対応する。

[0202] 得られた有機薄膜トランジスタのゲート電極に0V～-40Vのゲート電圧を印加し、ソースドレイン間に0V～-50Vの電圧を印加して電流を流した。その結果、図に示す様に、正孔が半導体層のチャンネル領域 (ソースドレイン間) に誘起され、作製したトランジスタはp型トランジスタとして動作した。また、図23(b)に示すように、原料溶液3を用いたトランジスタが最も高い特性 (移動度: $0.05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, O_n/O_{ff} 比: 7.2×10^3) を示した。

[0203] [実施例4]

本実施例においては、下記(a)～(e)および溶媒について以下の表2に示した配合の原料溶液を調製し、それぞれの物性の違いを比較した。

(a) 第1の有機化合物：テトラフェニルオールエタングリシジルエーテル

(b) 第2の有機化合物：ビスフェノールA型エポキシモノマー

(c) 光カチオン重合開始剤：トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩混合物，50% in propylene carbonate (654027、シグマアルドリッチ社製)

(d) ポリビニルフェノール

(e) 第3の有機化合物：トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタントリグリシジルエーテル(413305、シグマアルドリッチ社製)

溶媒：シクロヘキサノン

[0204] [表2]

	ポリビニル フェノール (質量%)	第1の 有機化合物 (質量%)	第2の 有機化合物 (質量%)	第3の 有機化合物 (質量%)	光カチオン 重合開始剤 (質量%)	溶媒 (質量%)
原料溶液7	2	7	1	0	0.5	89.5
原料溶液8		5		2		

[0205] 用いた(a)第1の有機化合物は、融点が80℃程度であり、結晶性が高く常温でフレーク状の固体であるのに対し、(e)第3の有機化合物は、融点50℃程度の非晶質性の固体である。

[0206] 上述の各原料液体を用い、下記の方法でサンドイッチセルを作製して、形成した絶縁体層の比誘電率および絶縁特性を測定した。

[0207] まず、シリコン基板に、上記原料溶液7または8をディップコート成膜(引き上げ速度1mm/秒)して塗布した後、105℃で5分間加熱して溶媒であるシクロヘキサノンを揮発させ、シリコン基板上に硬化性組成物の塗膜を形成した。

[0208] 次に、フォトマスクを介してi線(365nm)を700mJ/cm²照射し、さらに105℃で60分間加熱(ポストバーク)した後、アセトンに1分間浸漬させて現像を行い、絶縁体層を形成した。

- [0209] 形成した絶縁体層の表面を大気圧酸素プラズマで洗浄した後、実施例 1 と同じ組成のシランカップリング剤の液状物を用い、下地膜を形成した。具体的には、液状物をディップコート成膜（引き上げ速度 1 mm/秒）して塗布した後、105℃で5分間加熱して溶媒であるメチルイソブチルケトンを揮発させ、下地膜を形成した。
- [0210] 次に、下地膜の表面に、フォトリソストをスピンコート（1000 rpm × 30 秒）して塗布し、105℃で15分間加熱してレジスト層を形成した。
- [0211] 次に、レジスト層に対して、石英フォトリソマスクを介して低圧水銀ランプから発せられる光を5分間照射し、105℃で15分間加熱（ポストバーク）した後、2.38質量％TMAH水溶液に90秒間浸漬することにより、レジスト層を現像しレジスト層に開口部を形成した。
- [0212] 次に、実施例 1 と同様にして、レジスト層の開口部に露出している下地膜に触媒を付着させ、下地膜の表面を水洗した後に、無電解めっき液に、70℃にて120秒間浸漬し、レジスト層の開口部に付着している触媒上にニッケルーリンを析出させてニッケルーリンめっきを行った。
- [0213] 次に、ニッケルーリンめっきを施した部分（NiP電極）の表面を水洗した後に、置換金めっき浴に1分間浸漬させ、更に還元めっき浴に3分間浸漬させることで、NiP電極の上部表面に無電解金めっきを行い、NiP電極の上部表面を金で被覆した上部電極を作製した。
- [0214] 次に、表面を水洗した後に乾燥させ、残存するレジスト層を含む全面に、300 mJ/cm²の強度のi線を照射した後、2.38質量％TMAH水溶液に浸漬させてレジスト層を除去した。水洗し、乾燥させることでサンドイッチセルを作製した。
- [0215] 作製した絶縁体層について表面観察および機械的特性の測定を行い、作製したサンドイッチセルを用い比誘電率および絶縁特性を測定した。
- [0216] （表面観察）
- 形成した絶縁体層の表面を、それぞれ光学顕微鏡で観察したところ、どち

らの層の表面にも塗りムラは見られず、非常に平坦であることが分かった。さらに、表面段差計（P-2、TENCOR社製）で表面粗さを測定したところ、原料溶液7を用いて作製した絶縁体層の表面は算術平均粗さ（Ra）が18.4 Å、原料溶液8を用いて作成した絶縁体層の表面はRa11.5 Åであった。すなわち、原料溶液8を用いて作成した絶縁体層は、原料溶液7を用いて作製した絶縁体層よりも表面が平坦であった。

[0217] （機械的特性）

形成した絶縁体層について、ナノインデント（Triboindenter TI-950、Hysitron社製）を用い、ナノインデントーション法により機械的特性（硬さ、ヤング率）の評価を行った。測定は、各絶縁体層においてそれぞれ3回行い、3回の算術平均値を算出した。結果を下記表3に示す。

[0218] [表3]

試料名		原料溶液 7	原料溶液 8
硬さ[GPa]	n1	0.318	0.294
	n2	0.318	0.293
	n3	0.317	0.293
	平均値	0.318	0.293
ヤング率[GPa]	n1	3.75	3.04
	n2	3.78	3.09
	n3	3.76	3.06
	平均値	3.76	3.07

[0219] 測定の結果、原料溶液が第3の有機化合物を含んでいることで、絶縁体層が軟質化し、ヤング率が低下することが分かった。

[0220] （比誘電率）

作製した絶縁体層のキャパシタ容量の測定は、実施例1と同様にして行った。図24は、本実施例で作製したサンドイッチセルの絶縁体層のキャパシタ容量から算出した比誘電率の周波数依存性を示すグラフであり、図14に対応するグラフである。

[0221] 測定の結果、原料溶液 7, 8 のどちらを用いて作成した絶縁体層であっても、公知の無機絶縁体である SiO_2 熱酸化膜の比誘電率 $\epsilon = 3.9$ を超える高い比誘電率を示すことが分かった。そのため、第 3 の有機化合物を用いることにより、比誘電率を損なうことなく、絶縁体層を軟質化できることが分かった。

[0222] (絶縁特性)

作製した絶縁体層の絶縁特性評価は、半導体特性評価システム (4200-SCS、KEITHLEY 社製) を用い、 $0\text{MV}/\text{cm} \sim 1.5\text{MV}/\text{cm}$ まで電圧を印加した際の電流密度を測定した。

[0223] 図 25 は、本実施例で作製したサンドイッチセルの絶縁体層についての絶縁特性の評価結果を示すグラフであり、図 15 に対応するグラフである。

[0224] 測定の結果、原料溶液 7, 8 のどちらを用いて作成した絶縁体層であっても高い絶縁性を有する絶縁体層が得られることが分かった。

[0225] 以上の結果より、原料溶液が第 3 の有機化合物であるトリス (4-ヒドロキシフェニル) メタントリグリシジルエーテルを含んでいることにより、塗工性、誘電率、絶縁性を損なうことなく、絶縁体層の軟質化が可能であると分かった。

[0226] また、本実施例 4 においては、絶縁体層を PET のガラス転移温度 110°C より低温である 105°C 以下で成膜している。そのため、基板の形成材料として PET を用いた場合であっても、基板の変形が生じにくい温度で積層体を製造することが可能であることが分かった。

[0227] [実施例 5]

本実施例においては、絶縁体層の形成材料として実施例 4 で用いた原料溶液 8 を用いたこと以外は、実施例 3 と共通する材料を用いて有機薄膜トランジスタを作製した。

[0228] (ゲート電極の作製)

PET 基板の表面を大気圧酸素プラズマにより洗浄した後、上記実施例 3 と同じ組成のアミン系シランカップリング剤を含む液状物をディップコート

成膜（引き上げ速度 1 mm/秒）して、PET 基板上に塗布した。その後、105℃で10分間加熱して下地膜を形成した。

[0229] 次に、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン（HMDS、関東化学）をディップコート成膜（引き上げ速度 1 mm/秒）し、105℃で10分熱処理を行った。

[0230] 次に、レジスト材料をディップコート成膜（引き上げ速度 1 mm/秒）し、105℃にて5分間加熱（プリベーク）することにより、レジスト層を形成した。

[0231] 次に、フォトマスクを介して、25 mW/cm²の強度の紫外線を5秒間露光し、105℃で5分間加熱（ポストベーク）した後に、2.38質量% TMAH 水溶液に1.5分間浸漬することにより、レジスト層にマスクパターンを現像し開口部を形成した。

[0232] 次に、実施例3と同様にして開口部にゲート電極を作製した。

[0233] 図26は、ゲート電極の写真であり、図19に対応する写真である。図26(a)は、ゲート電極を作成した基板の全体写真である。図26(b)はゲート電極の光学顕微鏡による拡大写真である。凹凸の少ない平坦なゲート電極が形成しているのが分かる。

[0234] （絶縁体層の作製）

50 g/L の NaOH 水溶液を用いてゲート電極表面の脱脂処理を行った後、105℃で10分間加熱して乾燥させ、大気圧酸素プラズマを用いてゲート電極を形成した基板の表面をプラズマ処理した。

[0235] その後、実施例4の原料溶液8をディップコート成膜（引き上げ速度 1 mm/秒）して塗布した。その後、105℃で10分間加熱して溶媒であるシクロヘキサノンを揮発させ、硬化性組成物の塗膜を形成した。

[0236] 次に、絶縁体層を成膜する部分に開口部を有するマスクを介して、紫外線を40秒照射した。硬化促進のため105℃で60分熱処理した後、アセトンに1分間浸漬させてパターンニング成膜した。パターンニング成膜した後、105℃で30分熱処理を行い、絶縁体層を形成した。

[0237] 図27は、絶縁体層の写真であり、図20に対応する写真である。図27(a)は、絶縁体層を作成した基板についての全体写真である。図27(b)は、絶縁体層についての拡大写真である。観察の結果、原料溶液8を用いた絶縁体層の表面は、塗りムラが確認されず、平坦な表面の絶縁体層が形成された。

[0238] (ソース・ドレイン電極の作製)

次に、実施例3と同様にしてソース電極およびドレイン電極を作製した。図28は、ソース電極およびドレイン電極の写真であり、図21に対応する写真である。図28(a)は、ソース電極およびドレイン電極を作成した基板についての全体写真である。図28(b)は、絶縁体層上に形成したソース電極およびドレイン電極の拡大写真である。

[0239] 観察の結果、絶縁体層の表面において、良好にソース電極およびドレイン電極が形成されていることを確認した。また、絶縁体層について、無電解めっき工程での破損は確認されなかった。

[0240] (有機半導体層の作製)

次に、実施例3と同様にして半導体層を形成して、トランジスタを作製した。図29は、表面に有機半導体層を形成したソース電極およびドレイン電極の拡大写真であり、図22に対応する写真である。図29に示すように、ソース電極およびドレイン電極の間にTIPSペンタセンの結晶が形成されていることが観察された。

[0241] (トランジスタの評価)

作製したトランジスタのトランジスタ特性は、実施例3と同様に評価した。図30は、本実施例5で作製したトランジスタのトランジスタ特性を示すグラフであり、図23に対応するグラフである。測定の結果、図に示す様に、正孔が半導体層のチャンネル領域（ソースドレイン間）に誘起され、作製したトランジスタはp型トランジスタとして動作した。

[0242] 以上の結果より、本発明の硬化性組成物を用いることで、全湿式プロセスにて優れた絶縁性と誘電性とを兼ね備えた絶縁層を有するトランジスタ（有

機薄膜トランジスタ）を作製できることが分かった。また、下地膜として１級アミンであるシランカップリング剤を用いることにより、アクセレータによる処理が不要となり、無電解めっきの操作が簡略化されることが確かめられた。シランカップリング剤を用いて形成される下地膜は、極めて凹凸が小さく平坦な膜となるため、積層構造を形成した際に、下地膜の上層の構成に凹凸形状が付与されず、高性能なトランジスタとすることができると分かった。さらに、無電解めっき法を用い、有機半導体層の形成材料のＨＯＭＯとエネルギーギャップが小さい仕事関数を有する金属材料でソース・ドレイン電極全面を被覆できるため、有機半導体層とソース・ドレイン電極との電氣的接触抵抗が小さいトランジスタを提供できることが分かった。

以上の結果より、本発明の有用性が確かめられた。

符号の説明

[0243] １Ａ，１Ｂ…トランジスタ、２，１００…基板、３…下地膜（ゲート下地膜）、６…ゲート電極、７，３１０…絶縁体層、１３…下地膜（ソース下地膜、ドレイン下地膜）、１４…レジスト層、１４ａ…開口部、１５…無電解めっき用触媒、１６…ソース電極、１６ａ，１７ａ…側面（対向する面）、１７…ドレイン電極、２０…半導体層、２００…導電層、３００…塗膜、１０００…積層体、Ｌ…紫外線、Ｍ…マスク、Ｓ…現像液。

請求の範囲

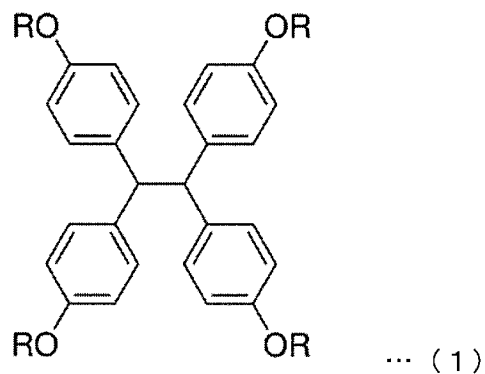
[請求項1] 下記 (a) ~ (c) を有する組成物。

(a) 下記式 (1) で表される第 1 の有機化合物

(b) 下記式 (2) で表される第 2 の有機化合物

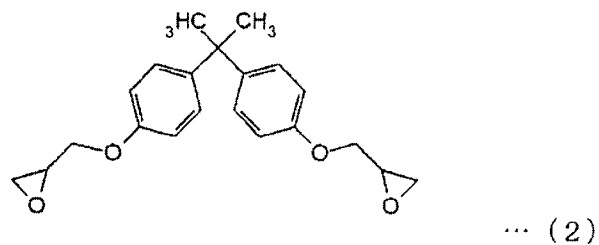
(c) 光カチオン重合開始剤

[化1]



(R は、水素原子またはグリシジル基を表す。複数の R は同一であってもよく異なってもよいが、少なくとも 2 以上の R がグリシジル基である。)

[化2]



[請求項2] 下記 (d) を更に含む、請求項 1 に記載の組成物。

(d) ポリビニルフェノール

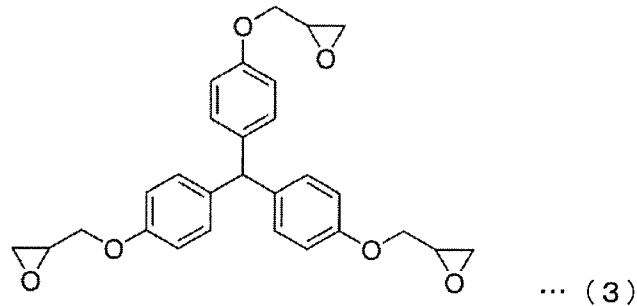
[請求項3] 前記ポリビニルフェノールと、前記第 1 の有機化合物と、前記第 2 の有機化合物との質量の総和に対する前記第 1 の有機化合物と前記第 2 の有機化合物との質量の和の比が、50 質量%以上 100 質量%以下であって、

前記総和に対する前記第2の有機化合物の質量の比が、10質量%以上30質量%以下である請求項2に記載の組成物。

[請求項4] 下記(e)を更に含む、請求項1に記載の組成物。

(e) 下記式(3)で表される第3の有機化合物

[化3]



[請求項5] 下記(d)を更に含む、請求項4に記載の組成物。

(d) ポリビニルフェノール

[請求項6] 前記ポリビニルフェノールと、前記第1の有機化合物と、前記第2の有機化合物、前記第3の有機化合物との質量の総和に対する前記第1の有機化合物と前記第2の有機化合物と前記第3の有機化合物との質量の和の比が、50質量%以上100質量%以下であって、

前記総和に対する前記第2の有機化合物の質量の比が、10質量%以上30質量%以下である請求項5に記載の組成物。

[請求項7] 導電層を覆って、請求項1から6のいずれか1項に記載の組成物を含む溶液を塗布し塗膜を形成することと、

前記塗膜に対し、前記塗膜に含まれる光カチオン重合開始剤の吸収波長の光を含む光を照射して、絶縁体層を形成することと、を有する積層体の製造方法。

[請求項8] 導電層を覆って、請求項1から6のいずれか1項に記載の組成物を含む溶液を塗布し塗膜を形成することと、

前記塗膜に対し、前記塗膜に含まれる光カチオン重合開始剤の吸収波長の光を含む光を選択的に照射して、前記塗膜に光照射した領域に

潜像を形成することと、

前記塗膜を現像し、絶縁体層を形成することと、を有する積層体の製造方法。

[請求項9] 導電層と、

請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の組成物を光カチオン重合して形成された絶縁体層と、を有する積層体。

[請求項10] 前記導電層は、前記絶縁体層に覆われている、
請求項 9 に記載の積層体。

[請求項11] 基板の上にゲート電極を形成することと、

前記ゲート電極を覆って請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の組成物を含む溶液を塗布し塗膜を形成することと、

前記塗膜に対し、前記塗膜に含まれる光カチオン重合開始剤の吸収波長の光を含む光を照射して、前記塗膜に光照射した領域に潜像を形成することと、

前記塗膜を現像し、絶縁体層を形成することと、

前記絶縁体層を含む層の表面にソース電極およびドレイン電極を形成することと、を有するトランジスタの製造方法。

[請求項12] 前記光を、前記塗膜に対して選択的に照射する、
請求項 1 1 に記載のトランジスタの製造方法。

[請求項13] 前記ゲート電極、前記ソース電極または前記ドレイン電極の少なくとも一つは、

無電解めっき用触媒である金属を捕捉可能な基を有するシランカップリング剤を含む形成材料を塗布して、下地膜を形成することと、

前記下地膜の表面に前記金属を捕捉させた後に、無電解めっきを行うこと、により形成する請求項 1 1 または 1 2 に記載のトランジスタの製造方法。

[請求項14] 前記ソース電極および前記ドレイン電極は、前記下地膜であるソース下地膜とドレイン下地膜とを形成した後に、前記ソース下地膜およ

び前記ドレイン下地膜の表面に前記金属を捕捉させ、無電解めっきを行うことにより形成する請求項 13 に記載のトランジスタの製造方法。

[請求項15] 前記ソース下地膜と前記ドレイン下地膜とを、連続する膜として形成する請求項 14 に記載のトランジスタの製造方法。

[請求項16] 前記ゲート電極は、前記下地膜であるゲート下地膜を形成した後に前記ゲート下地膜の表面に前記金属を捕捉させ、無電解めっきを行うことにより形成する請求項 13 から 15 のいずれか 1 項に記載のトランジスタの製造方法。

[請求項17] 前記シランカップリング剤が、アミノ基を有する請求項 13 から 16 のいずれか 1 項に記載のトランジスタの製造方法。

[請求項18] 前記シランカップリング剤が、1 級アミンまたは 2 級アミンである請求項 17 に記載のトランジスタの製造方法。

[請求項19] 前記絶縁体層を含む層は、前記絶縁体層と、前記絶縁体層の上に配置され表面に前記ソース電極および前記ドレイン電極が形成される有機半導体層と、を有する請求項 13 から 18 のいずれか 1 項に記載のトランジスタの製造方法。

[請求項20] 前記ソース電極および前記ドレイン電極を形成した後、前記ソース電極および前記ドレイン電極の互いに対向する面に接した有機半導体層を形成することを有する請求項 13 から 18 のいずれか 1 項に記載のトランジスタの製造方法。

[請求項21] 前記ソース電極および前記ドレイン電極を形成することに先立って、前記ソース電極および前記ドレイン電極に対応した開口部を有するレジスト層を形成し、少なくとも前記開口部内に露出する面に形成された前記下地膜の表面に前記金属を捕捉させることと、

第 1 の無電解めっきを行った後に、前記レジスト層を除去することと、

前記第 1 の無電解めっきにより形成された電極の表面に第 2 の無電

解めっきを行い、前記ソース電極および前記ドレイン電極を形成することと、を有し、

前記第2の無電解めっきに用いる金属材料の仕事関数と、前記有機半導体層の形成材料において電子移動に用いる分子軌道のエネルギー準位とのエネルギー準位差は、前記第1の無電解めっきに用いる金属材料の仕事関数と、前記分子軌道のエネルギー準位とのエネルギー準位差よりも小さい請求項19または20に記載のトランジスタの製造方法。

[請求項22] 前記基板が、非金属材料からなる請求項11から21のいずれか1項に記載のトランジスタの製造方法。

[請求項23] 前記基板が、樹脂材料からなる請求項22に記載のトランジスタの製造方法。

[請求項24] 前記基板が、可撓性を有する請求項23に記載のトランジスタの製造方法。

[請求項25] ソース電極およびドレイン電極と、
前記ソース電極および前記ドレイン電極の間のチャネルに対応させて設けられたゲート電極と、

前記ソース電極および前記ドレイン電極に接して設けられた半導体層と、

前記ソース電極および前記ドレイン電極と、前記ゲート電極と、の間に配置された絶縁体層と、を備え、

前記絶縁体層は、請求項1から6のいずれか1項に記載の組成物を光カチオン重合して形成されるトランジスタ。

[請求項26] 前記ゲート電極、ソース電極またはドレイン電極の少なくとも一つは、無電解めっき用触媒である金属を捕捉可能な基を有するシランカップリング剤を含む下地膜の上に積層している請求項25に記載のトランジスタ。

[請求項27] 前記半導体層は有機半導体層である請求項25または26に記載の

トランジスタ。

[請求項28] 前記ソース電極は、第1電極と、前記第1電極を覆って形成された第2電極とを有し、

前記ドレイン電極は、第3電極と、前記第3電極を覆って形成された第4電極とを有し、

前記第2電極の形成材料の仕事関数と、前記有機半導体層の形成材料において電子移動に用いる分子軌道のエネルギー準位とのエネルギー準位差は、前記第1電極の形成材料の仕事関数と、前記分子軌道のエネルギー準位とのエネルギー準位差よりも小さく、

前記第4電極の形成材料の仕事関数と、前記有機半導体層の形成材料において電子移動に用いる分子軌道のエネルギー準位とのエネルギー準位差は、前記第3電極の形成材料の仕事関数と、前記分子軌道のエネルギー準位とのエネルギー準位差よりも小さい請求項27に記載のトランジスタ。

[請求項29] 前記第1電極と前記第3電極とは、同じ材料からなる請求項28に記載のトランジスタ。

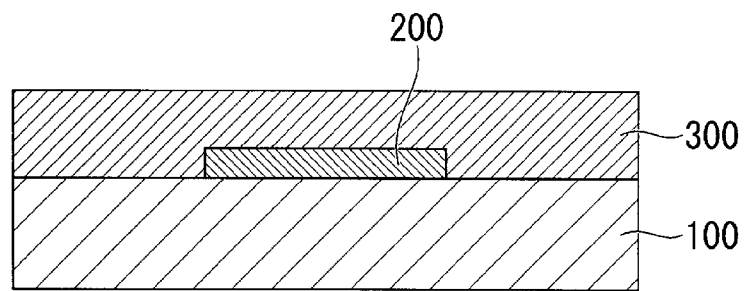
[請求項30] 前記第2電極と前記第4電極とは、同じ材料からなる請求項28または29に記載のトランジスタ。

[請求項31] 非金属材料からなる基板の上に形成された請求項25から30のいずれか1項に記載のトランジスタ。

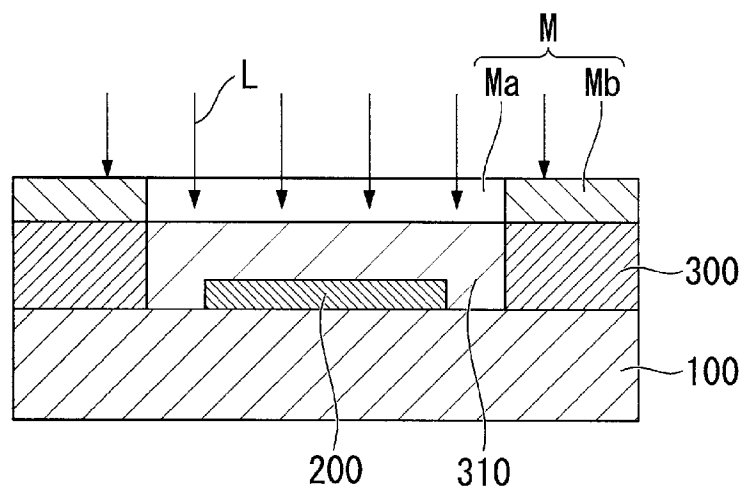
[請求項32] 前記基板が、樹脂材料からなる請求項31に記載のトランジスタ。

[請求項33] 前記基板が、可撓性を有する請求項32に記載のトランジスタ。

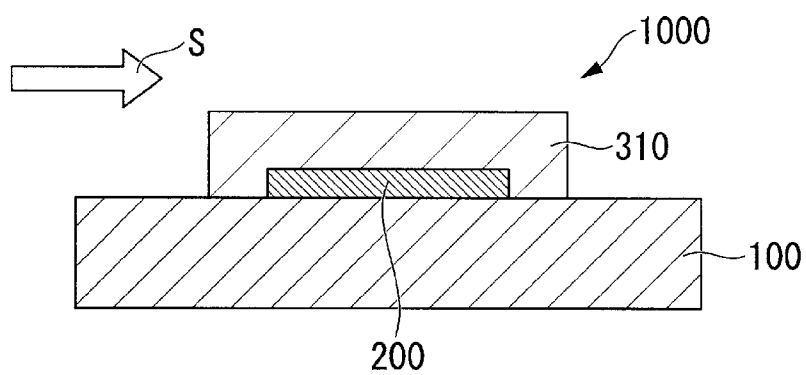
[図1A]



[図1B]



[図1C]

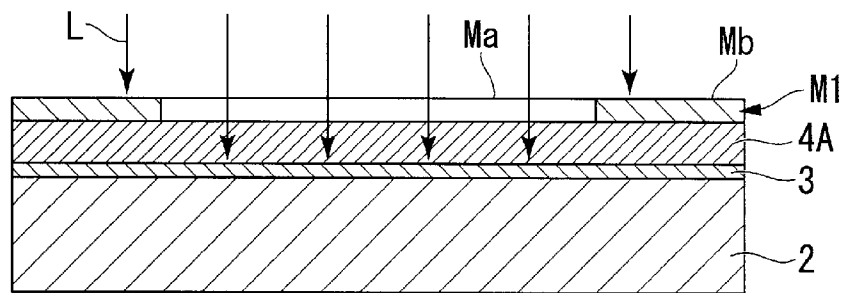


[illegible]

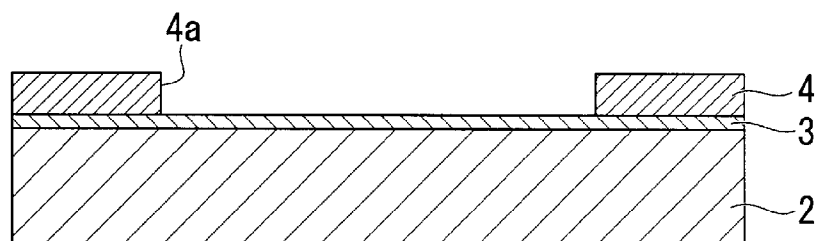
A cross-sectional view of a substrate 2 with a thin layer 3A on its top surface.

Figure 1 is a cross-sectional view of a substrate assembly. It shows a thin top layer (3) and a thicker bottom layer (2). Six downward-pointing arrows above the top layer represent heat input, with the character '熱' (heat) and a leader line pointing to one of the arrows.

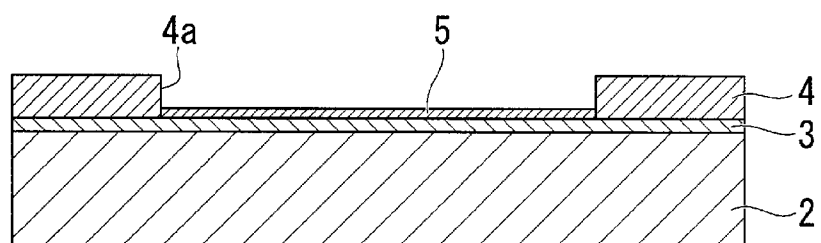
[図4A]



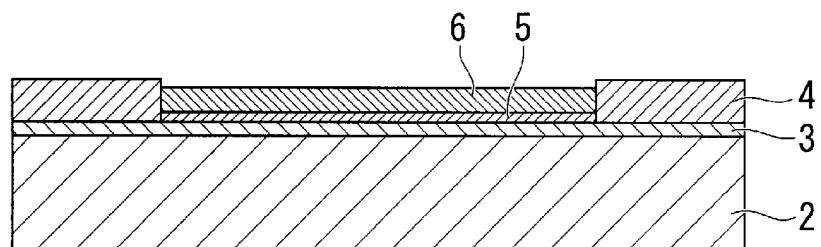
[図4B]



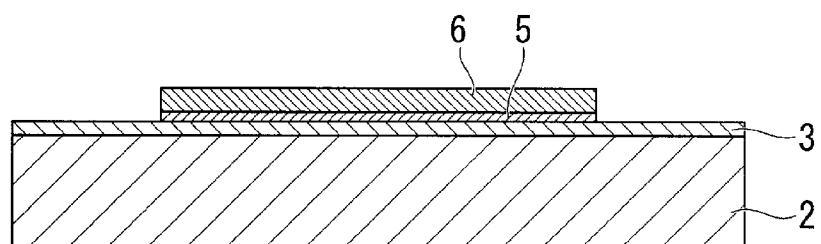
[図4C]



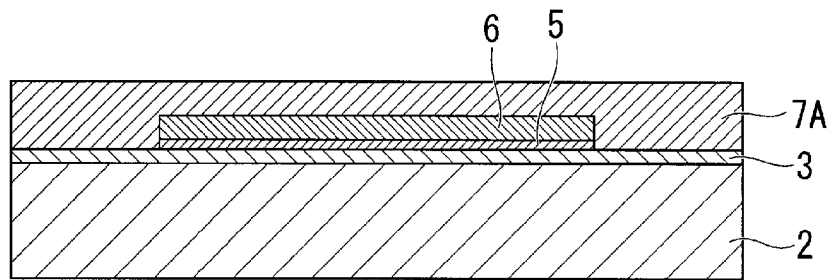
[図4D]



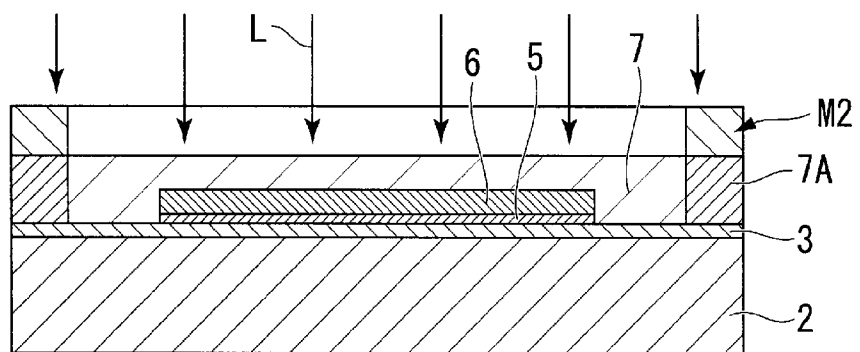
[図4E]



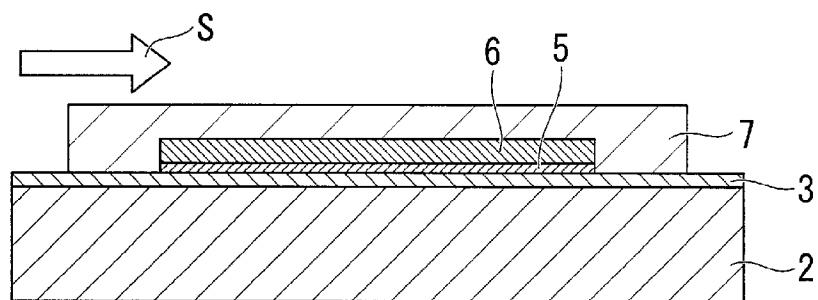
[図5A]



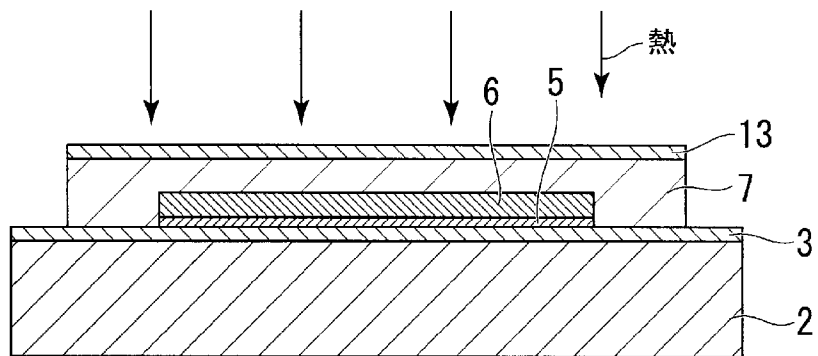
[図5B]



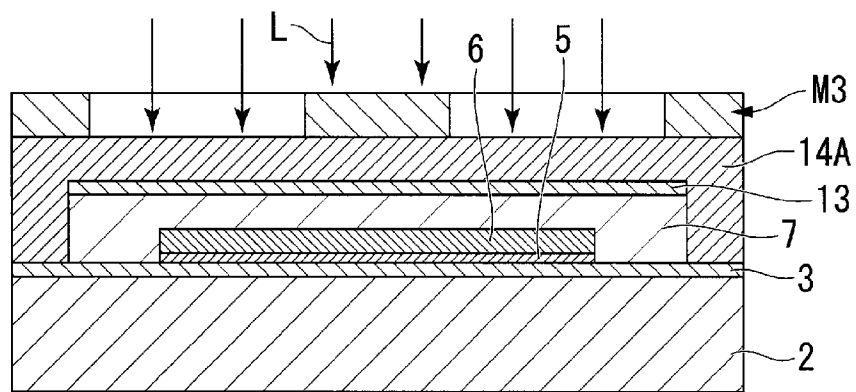
[図5C]



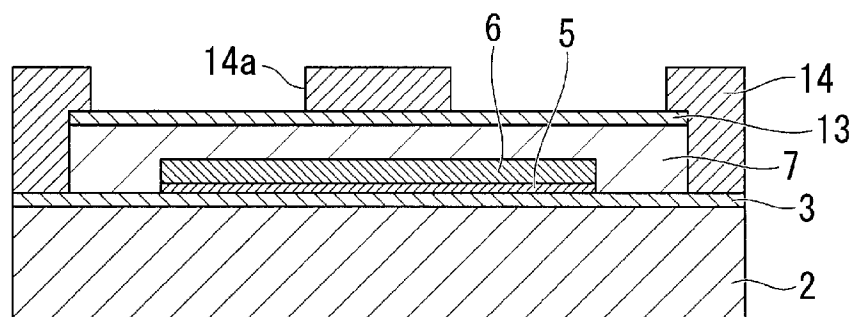
[図6A]



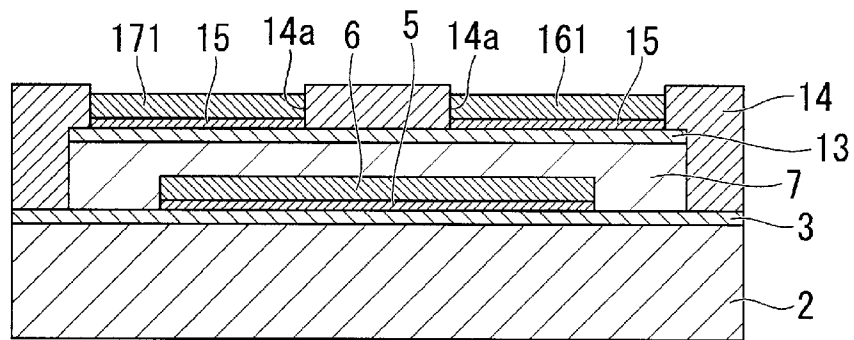
[図6B]



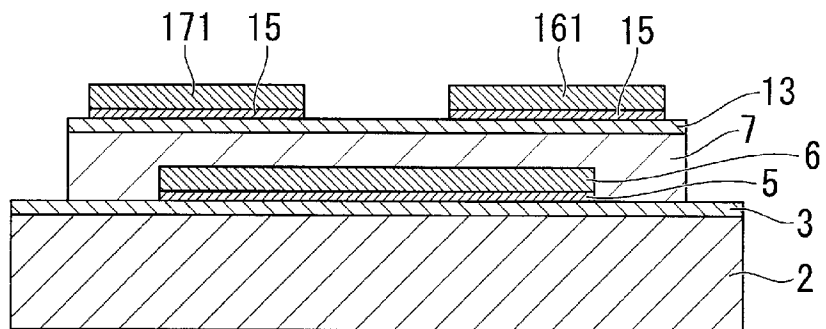
[図6C]



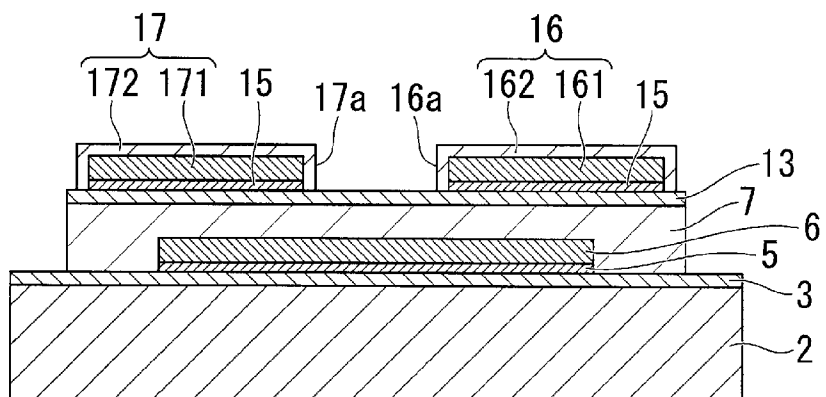
[図7A]



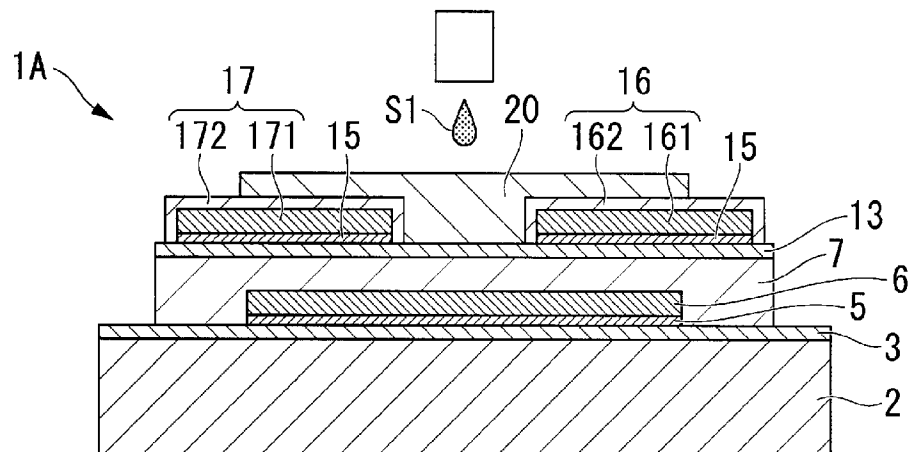
[図7B]



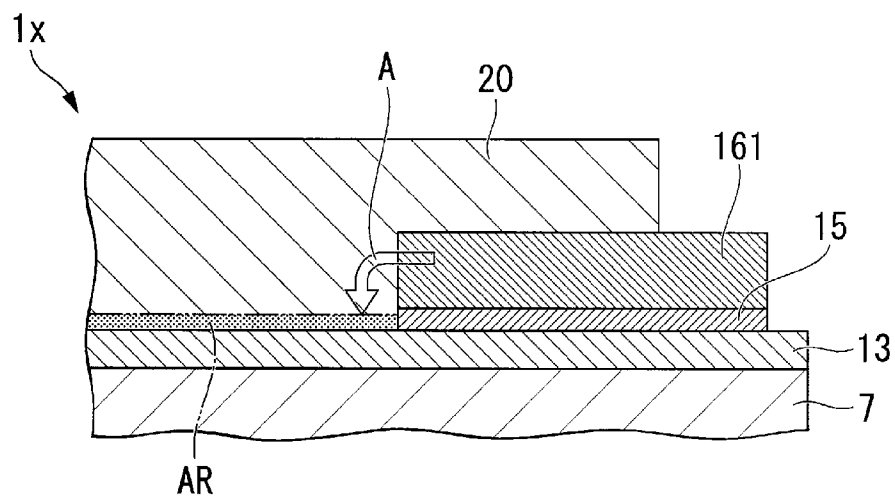
[図7C]



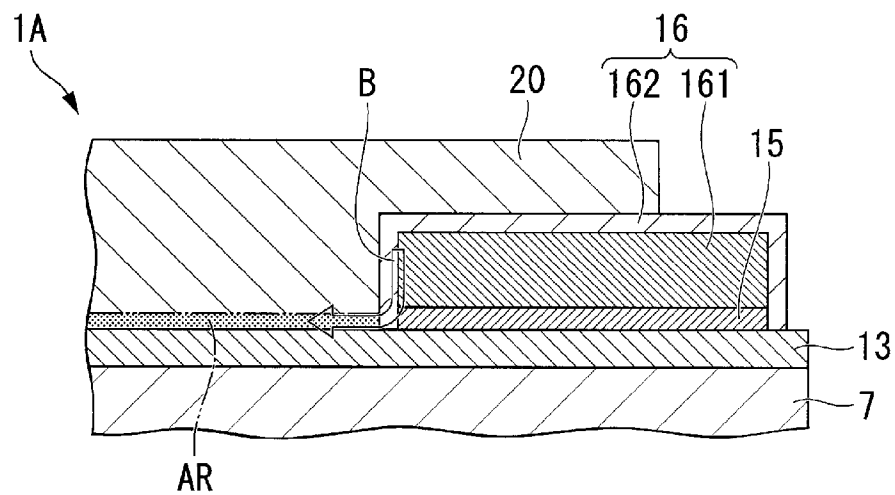
[図7D]



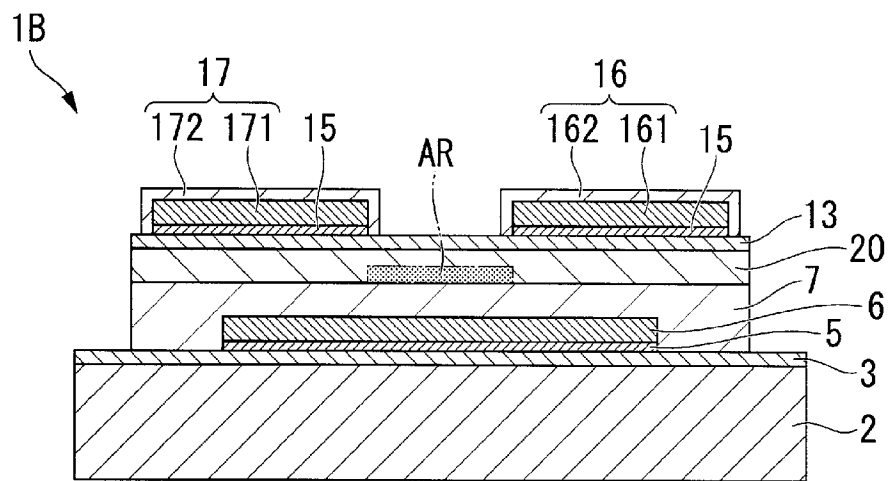
[図8A]



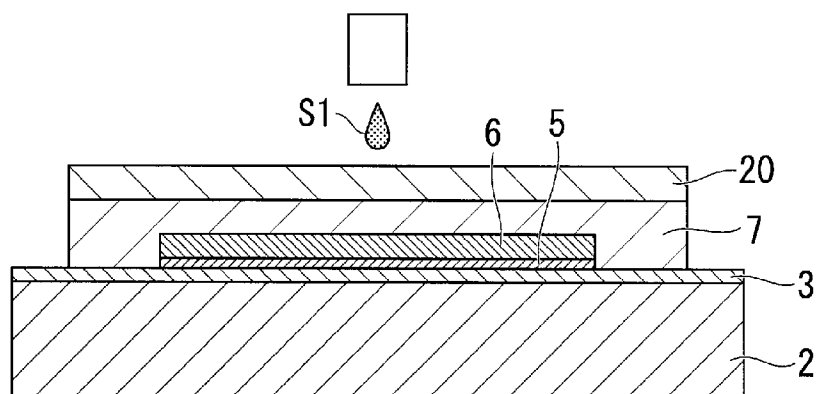
[図8B]



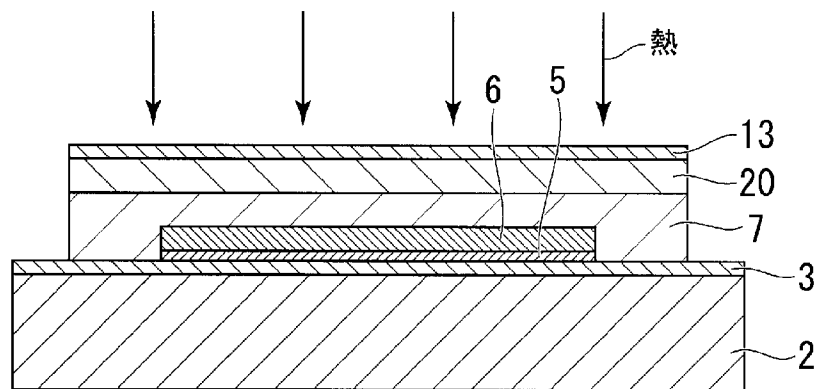
[図9]



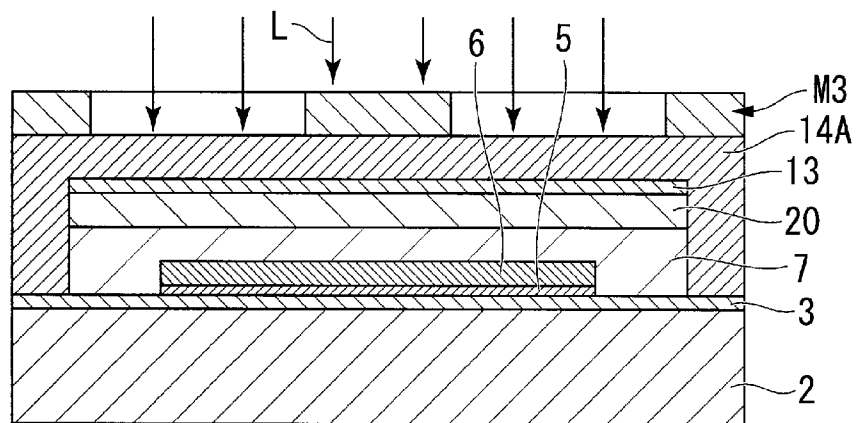
[図10A]



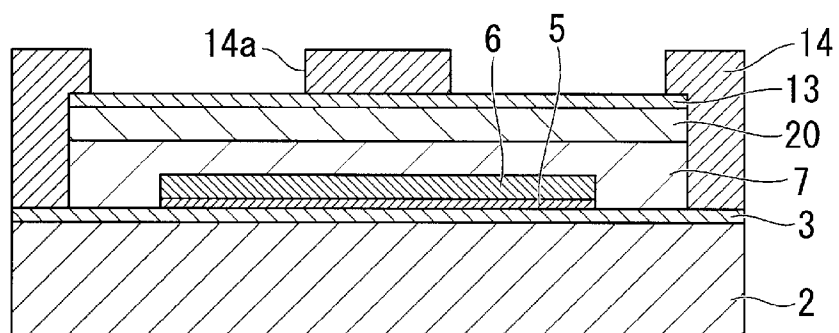
[図10B]



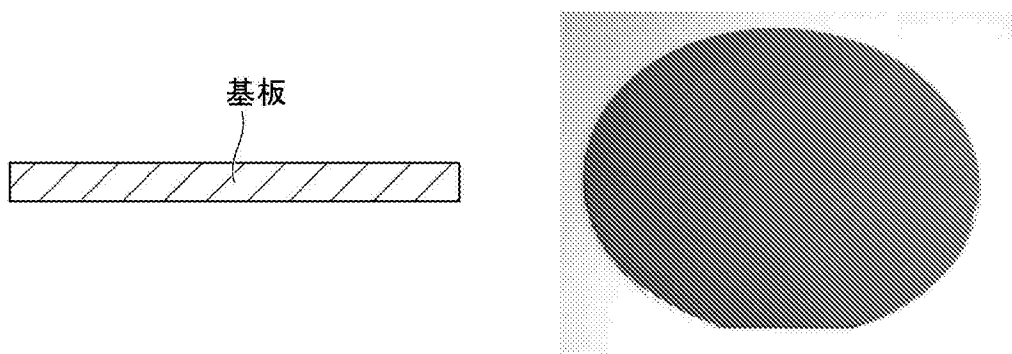
[図10C]



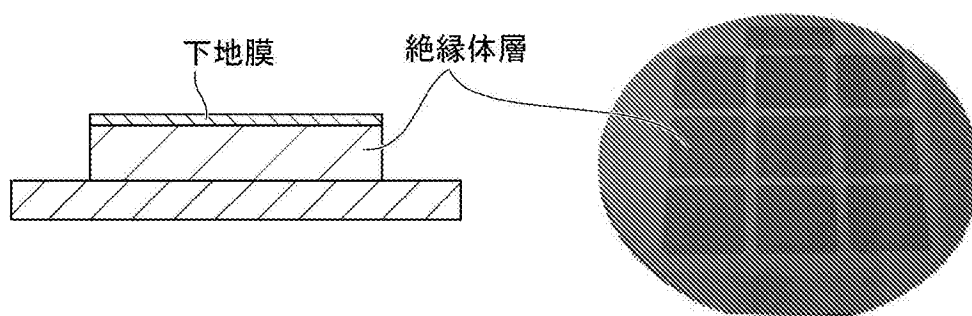
[図10D]



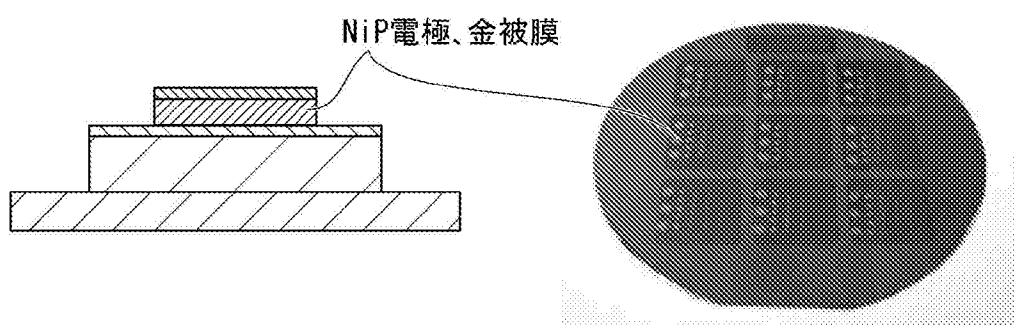
[図12A]



[図12B]

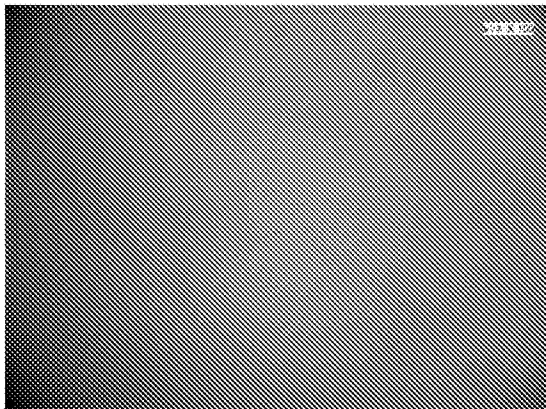


[図12C]



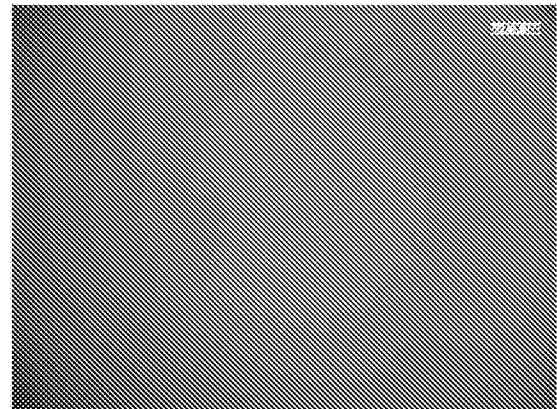
[図13]

(a) 液状体1



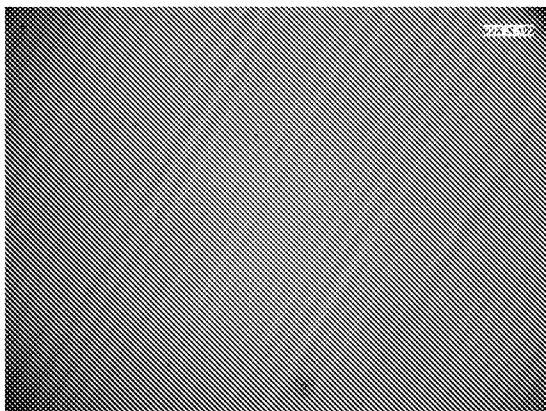
塗布ムラ：ややあり

(b) 液状体2



塗布ムラ：なし

(c) 液状体3



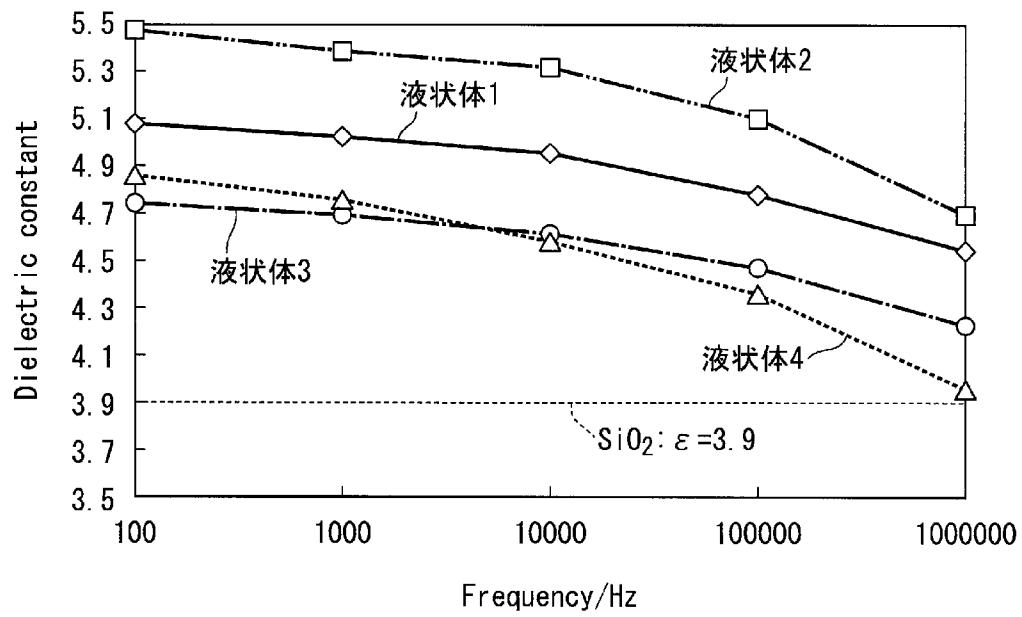
塗布ムラ：あり

(d) 液状体4

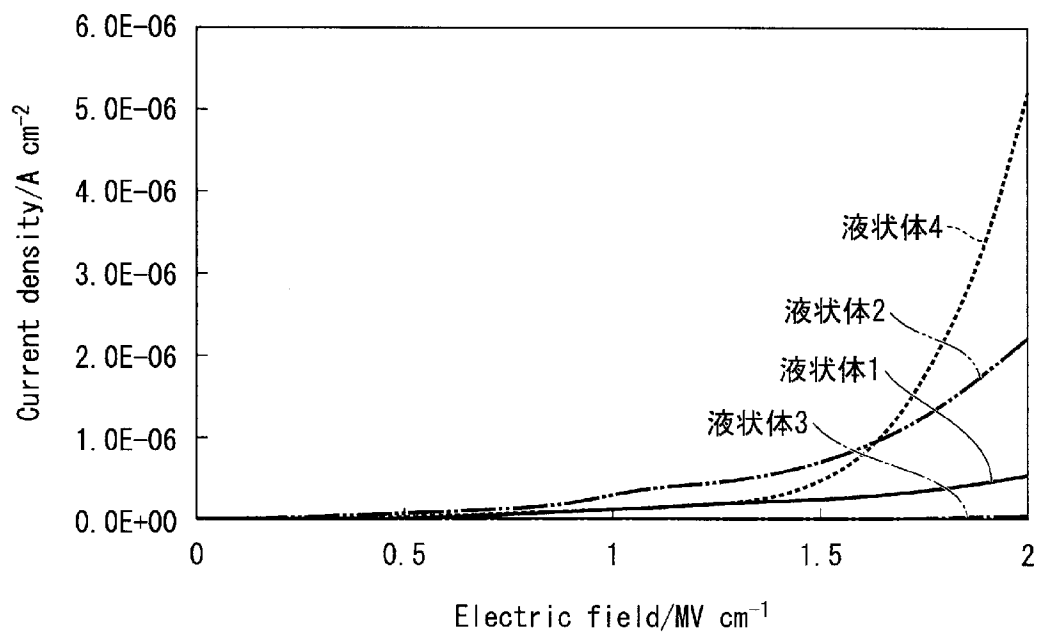


塗布ムラ：あり

[図14]

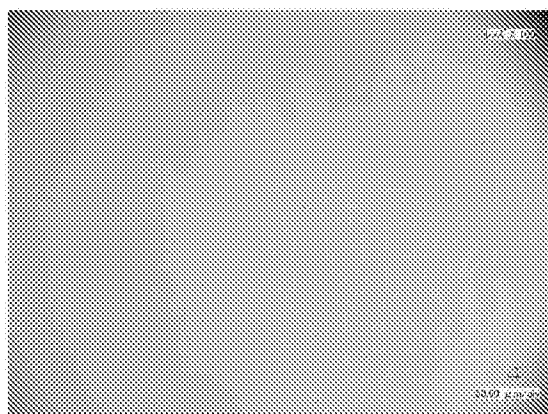


[図15]



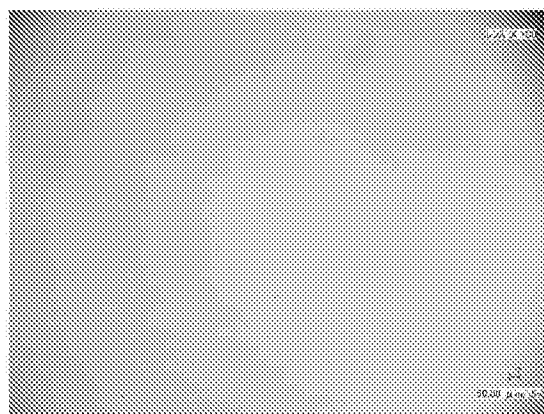
[図16]

(a) 原料溶液1



塗布ムラ：なし

(b) 原料溶液2



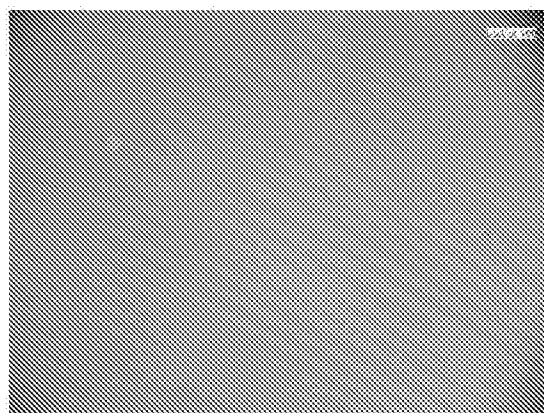
塗布ムラ：なし

(c) 原料溶液3



塗布ムラ：なし

(d) 原料溶液4



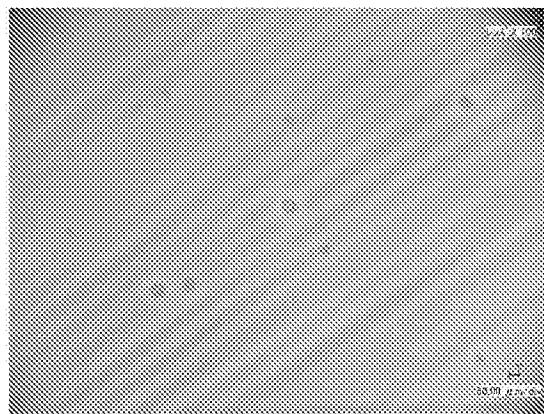
塗布ムラ：あり

(e) 原料溶液5



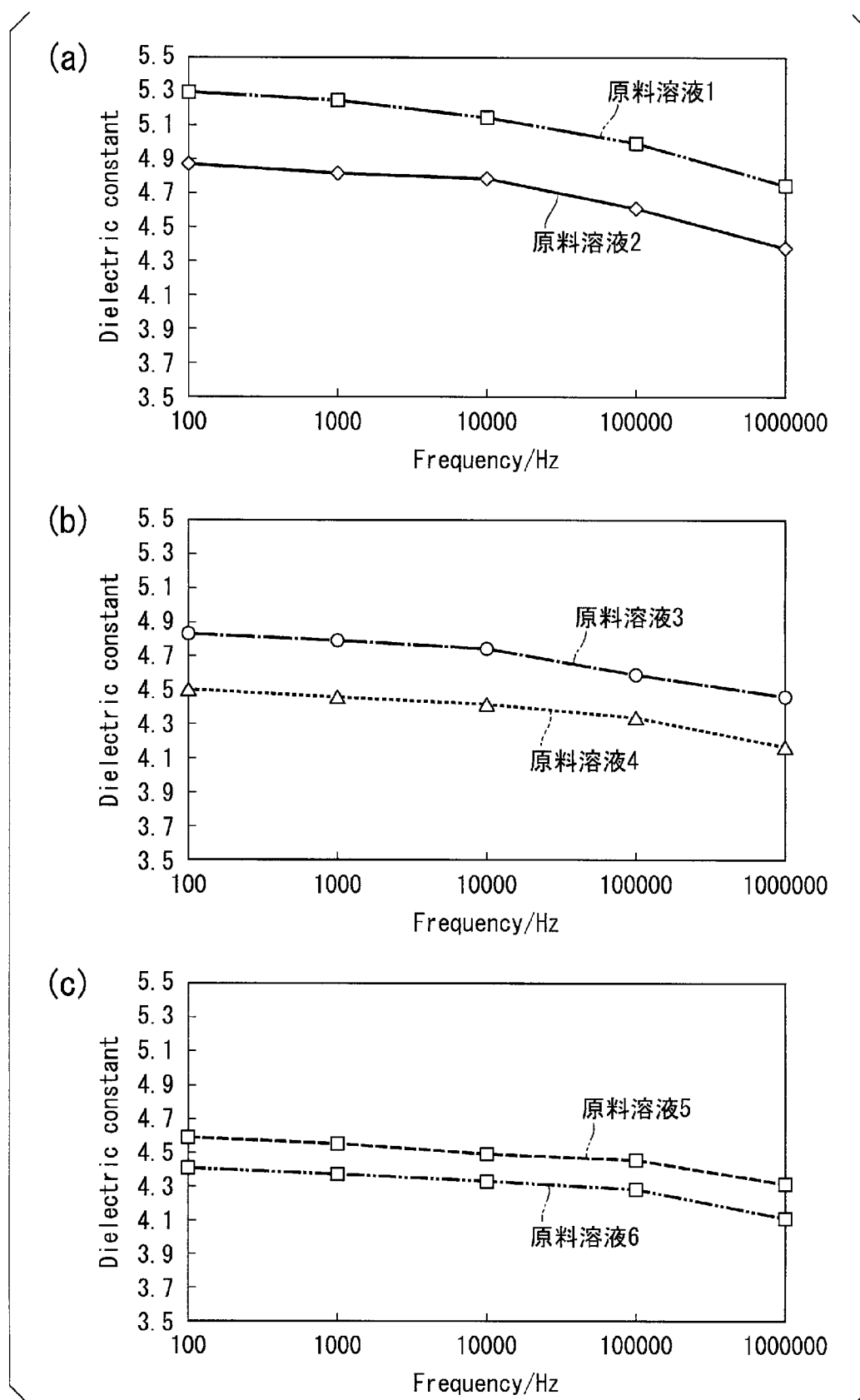
塗布ムラ：なし

(f) 原料溶液6

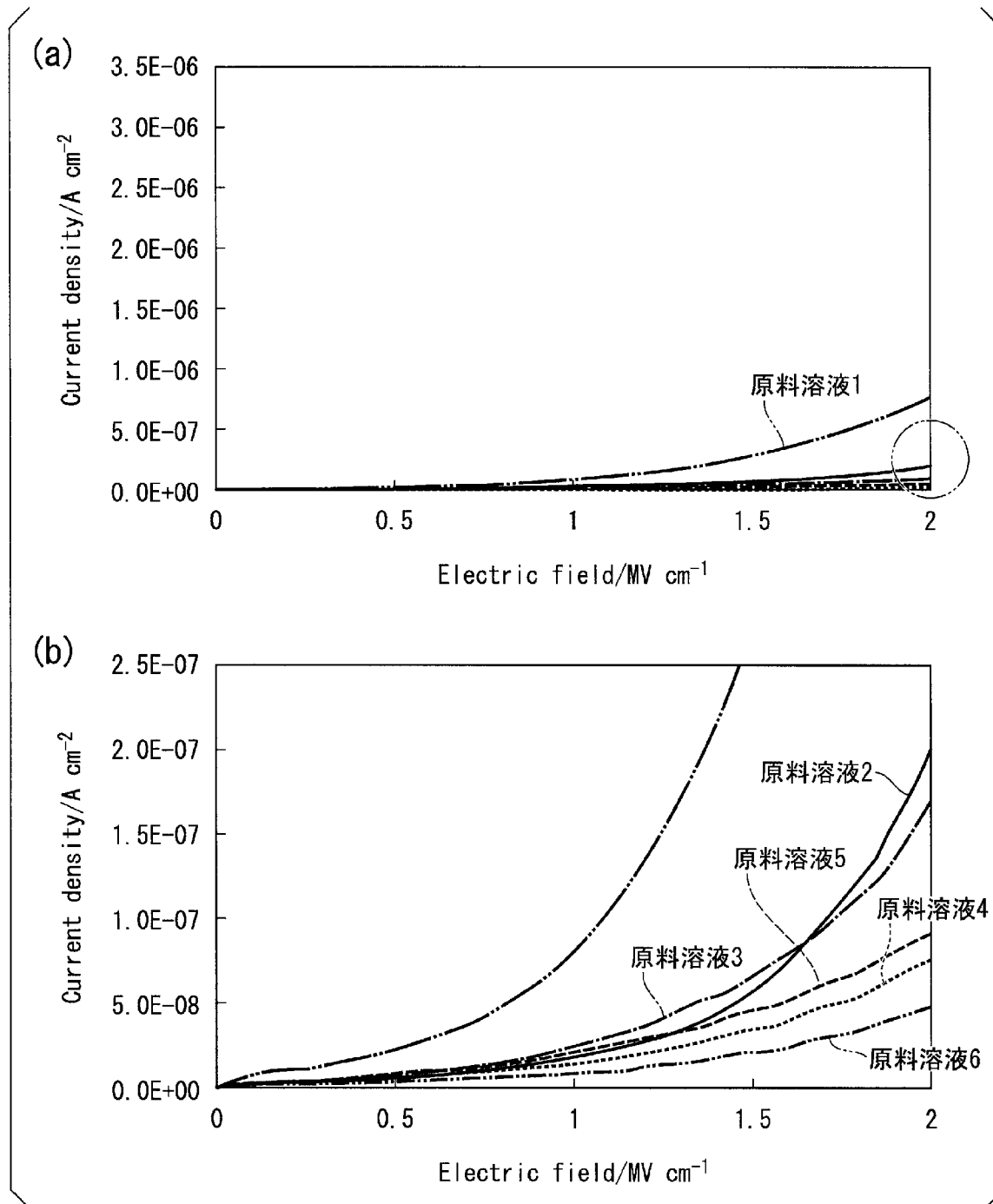


塗布ムラ：あり

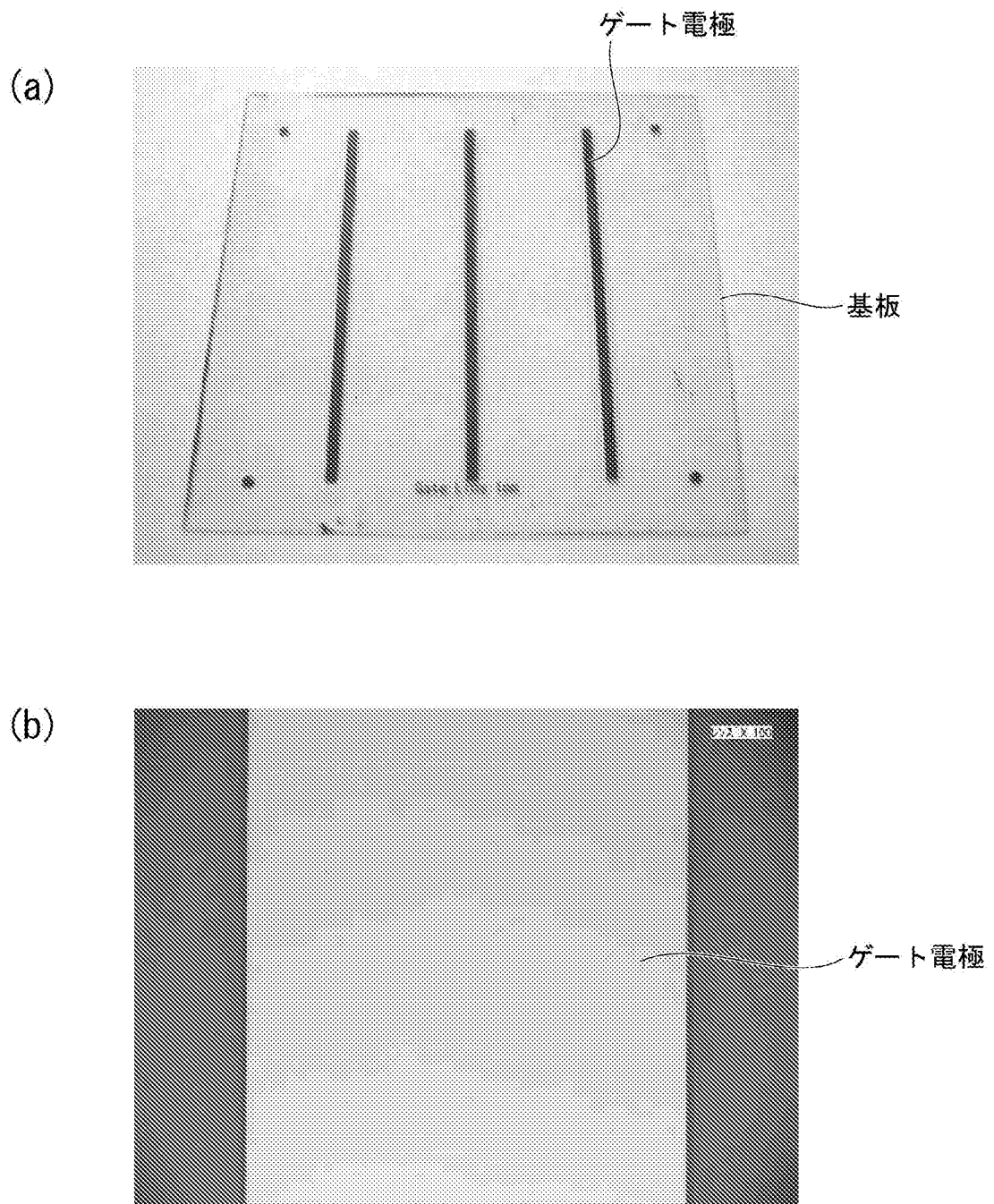
[図17]



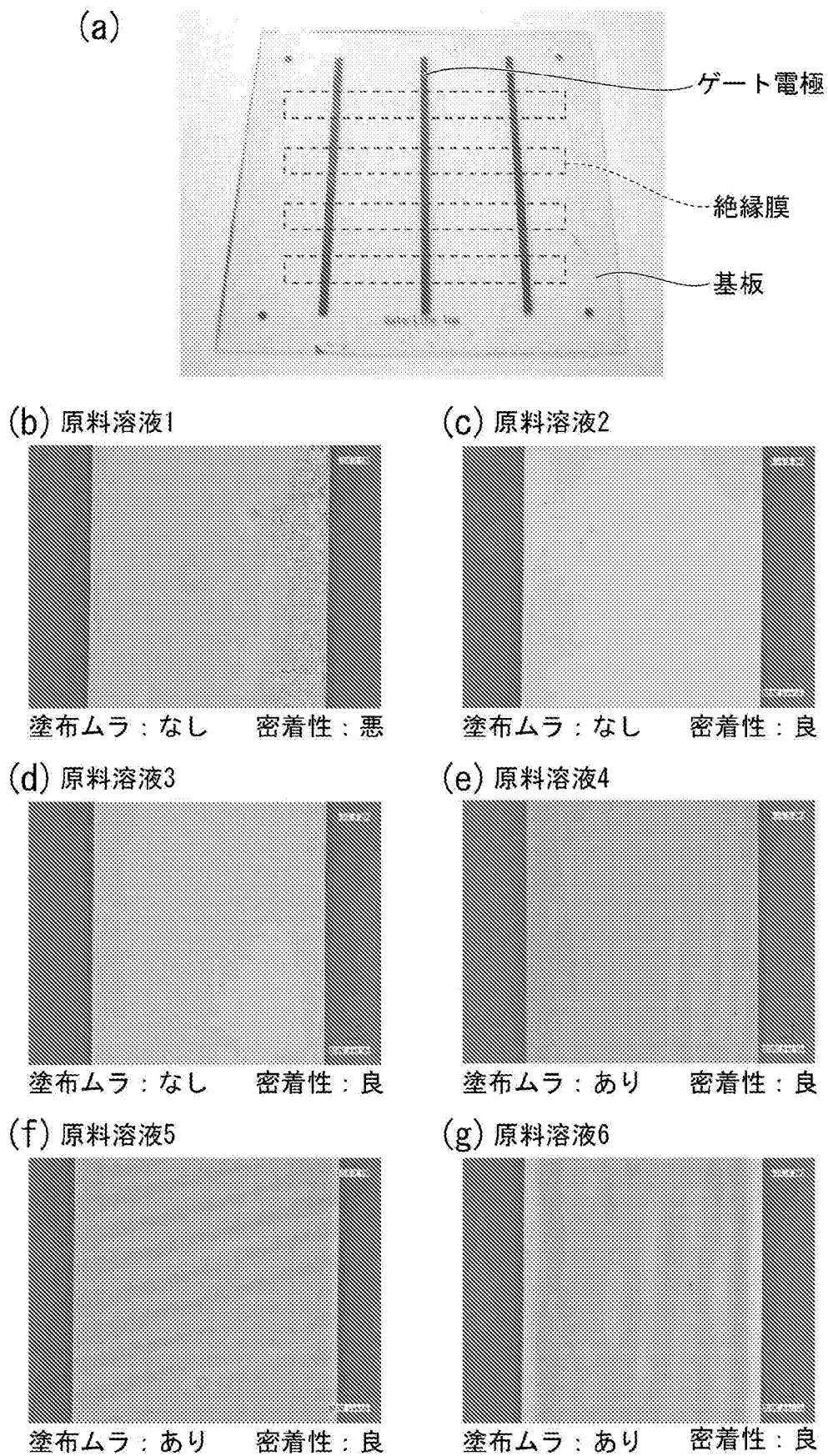
[図18]



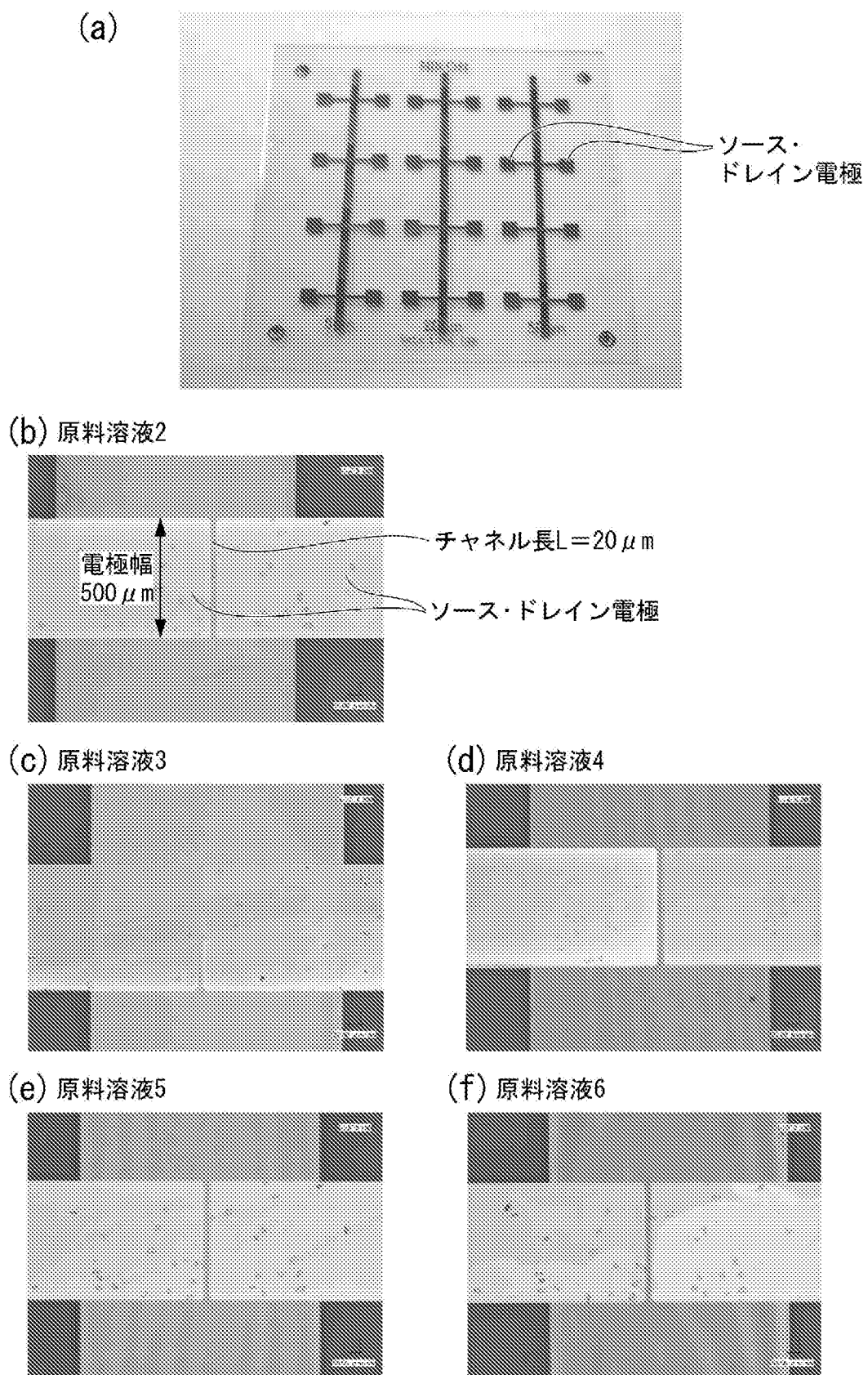
[図19]



[図20]

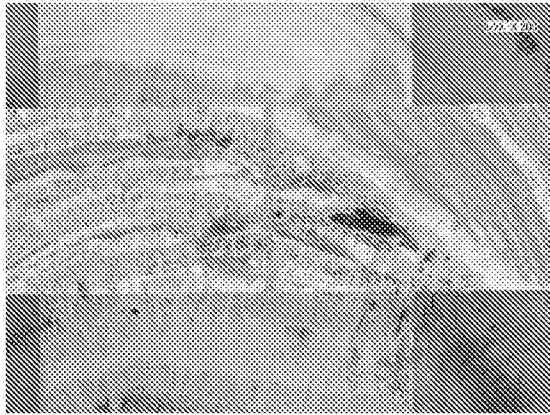


[図21]

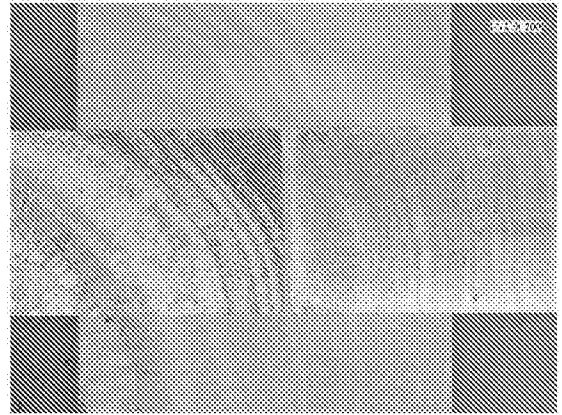


[図22]

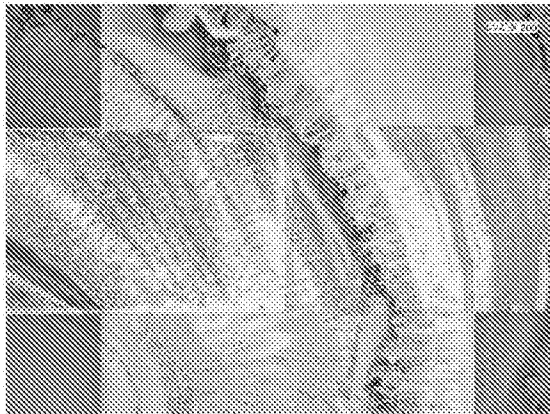
(a) 原料溶液2



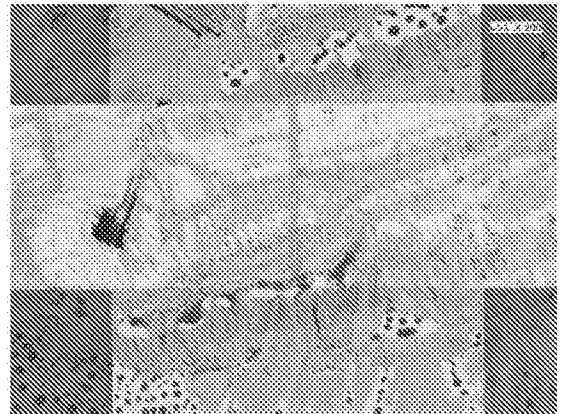
(b) 原料溶液3



(c) 原料溶液4



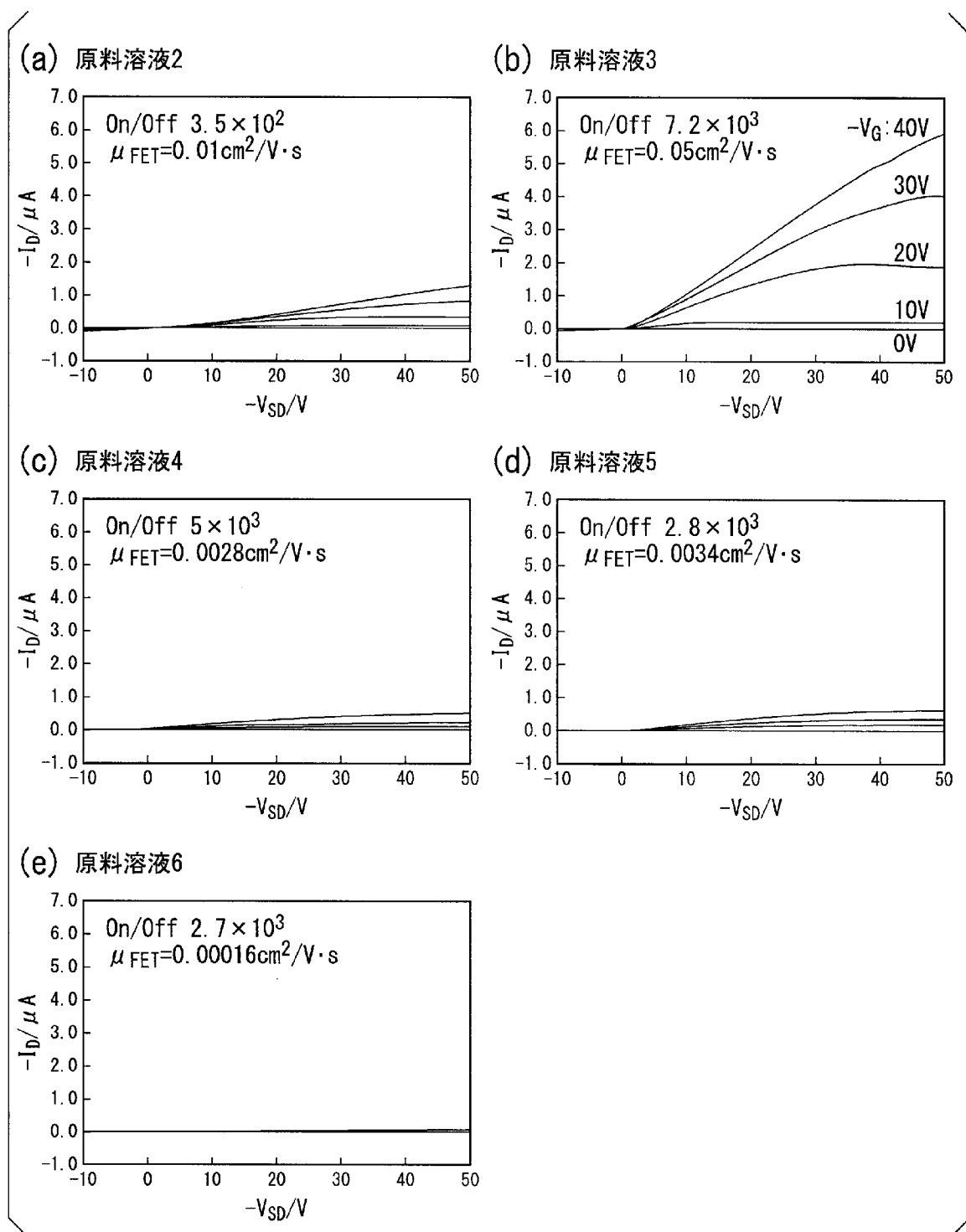
(d) 原料溶液5



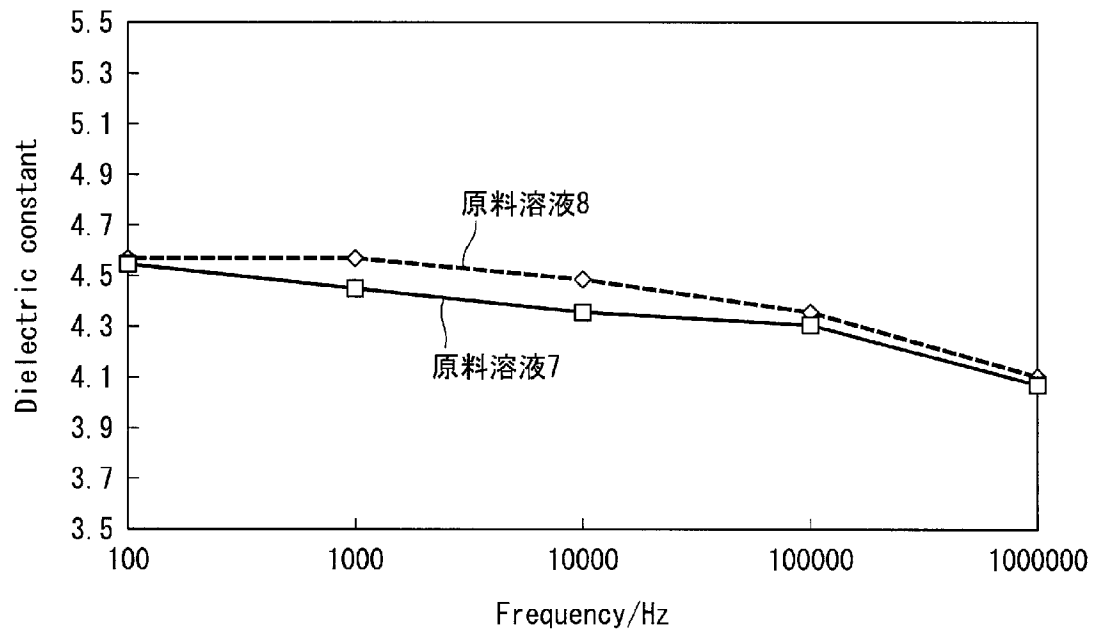
(e) 原料溶液6



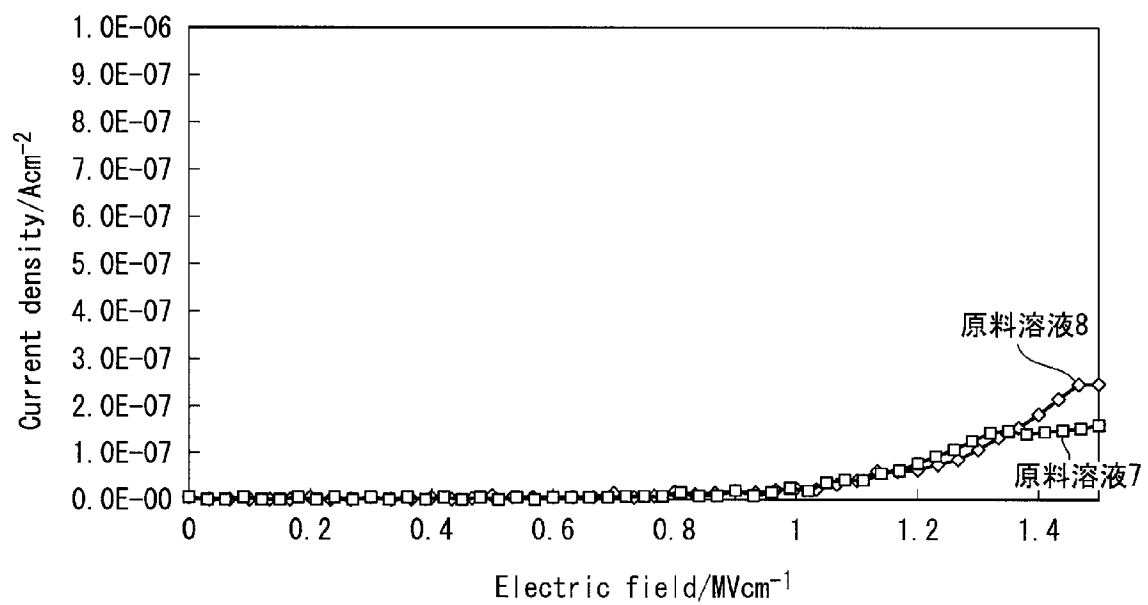
[図23]



[図24]

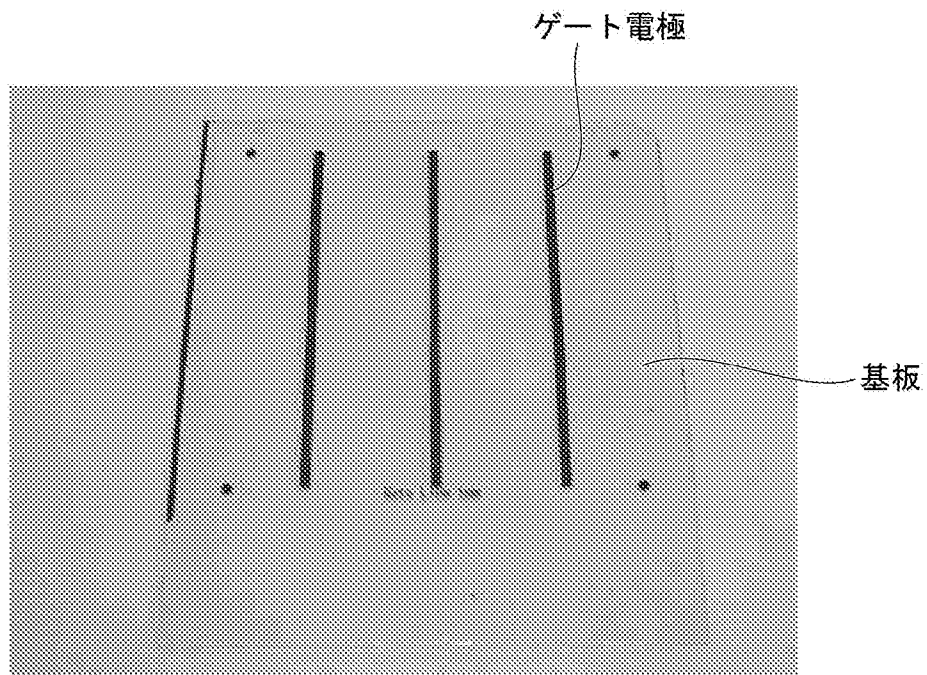


[図25]

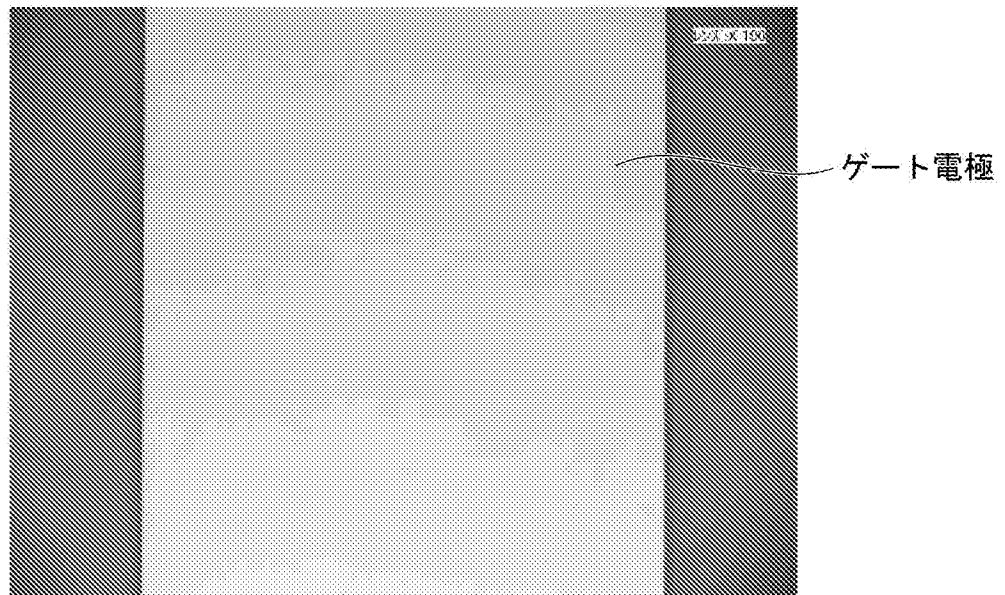


[図26]

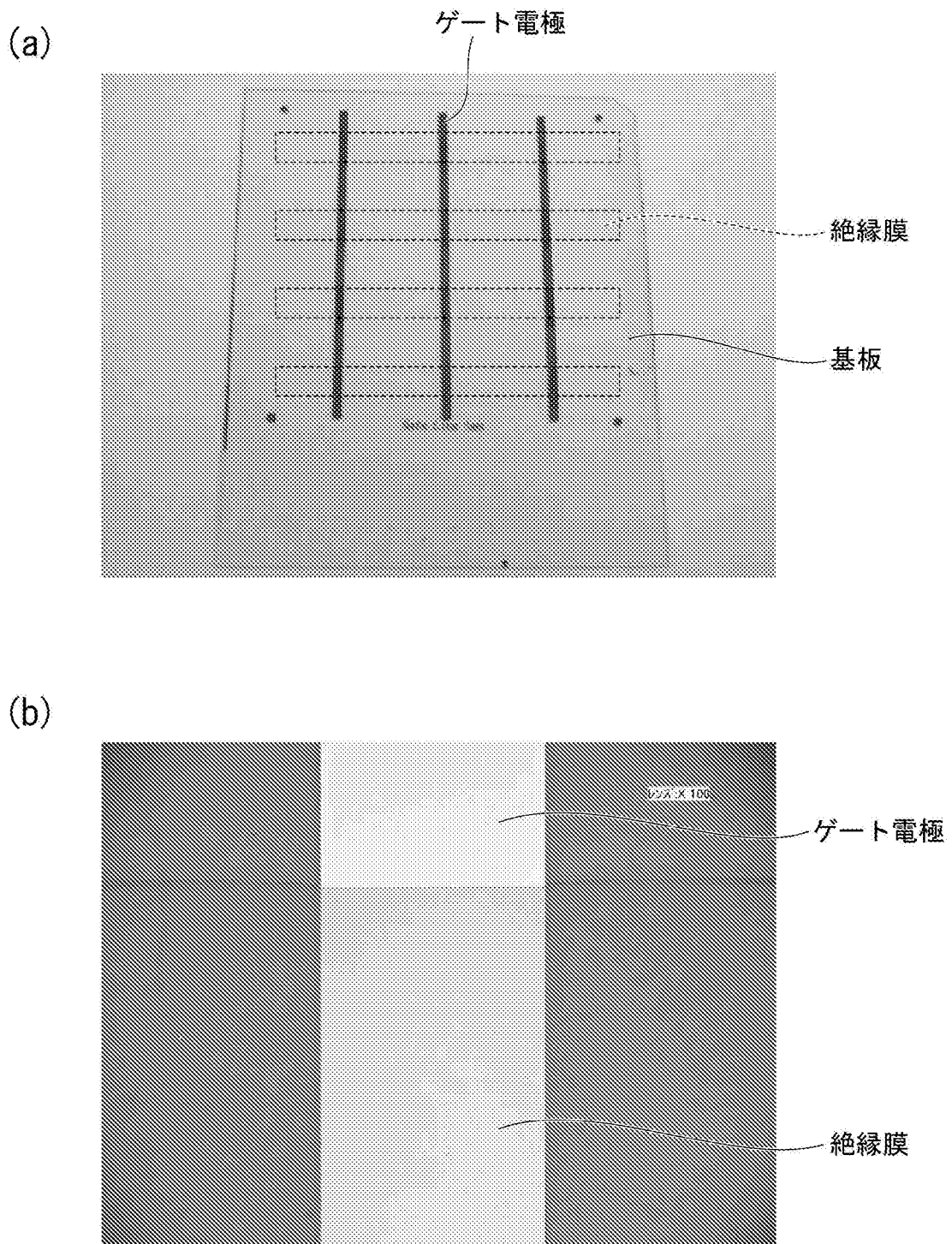
(a)



(b)

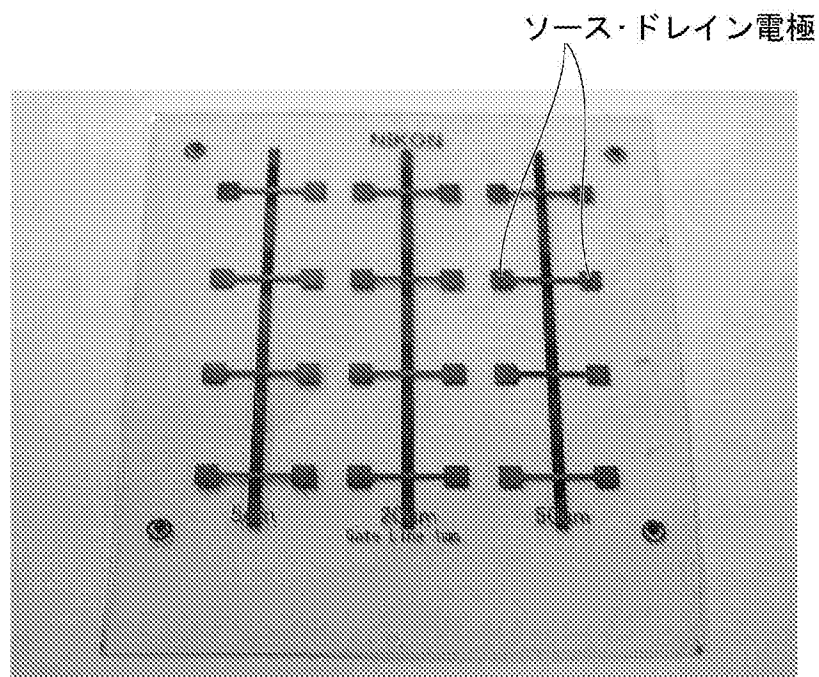


[図27]

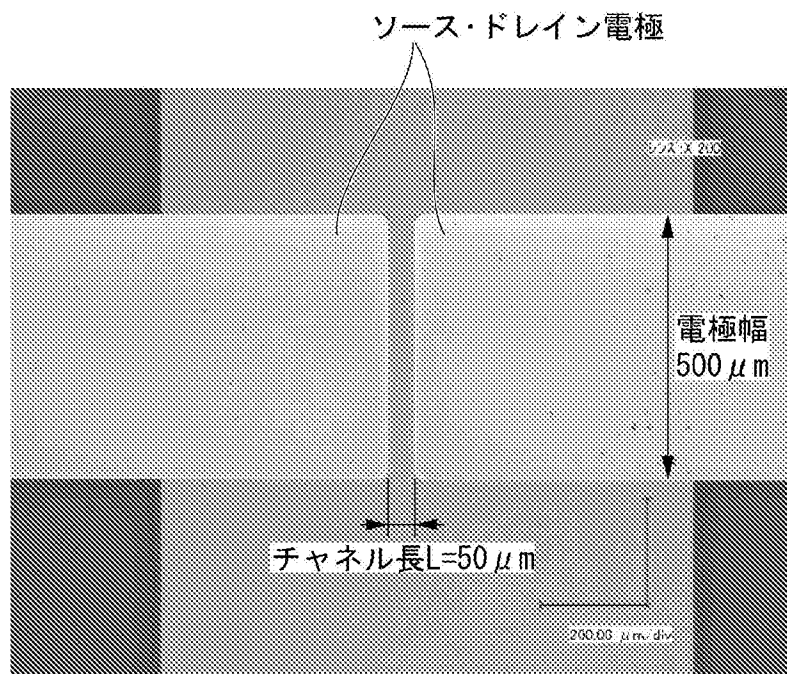


[図28]

(a)



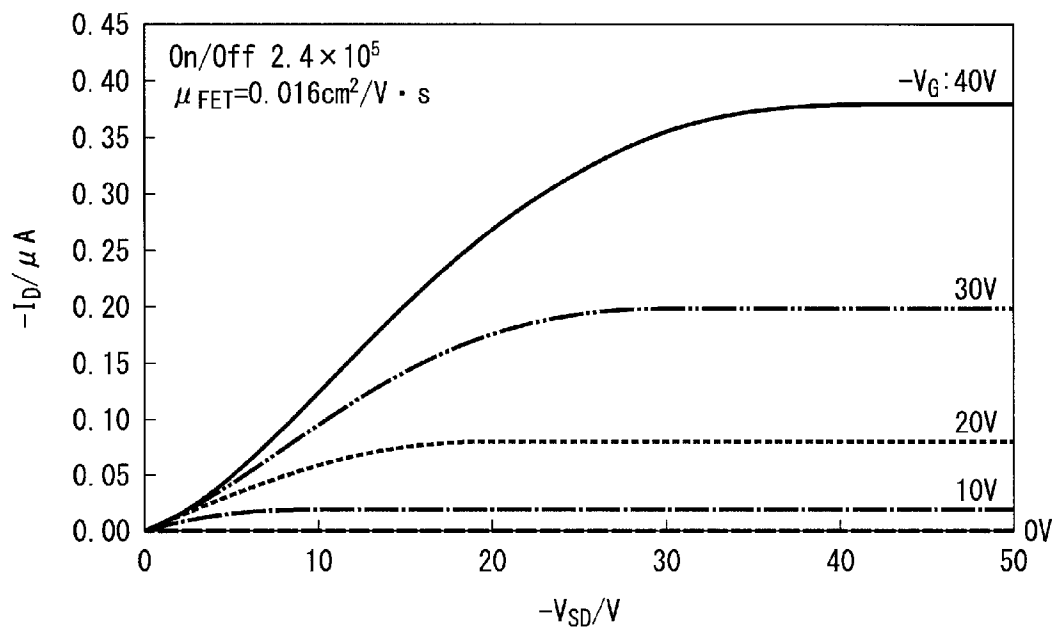
(b)



[図29]



[図30]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082843

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

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)

C08G59/20, B32B27/16, C07D303/27, C08G59/62, C08G59/68, C09D5/25, C09D163/00, H01L21/312, H01L21/336, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30, 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 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2004-143444 A (Chanchun Plastics Ltd.), 20 May 2004 (20.05.2004), claims; paragraphs [0028] to [0036]; examples & US 2004/0077821 A1 & TW 575633 B	1, 4 2, 3, 5, 6 7-33
X Y A	JP 05-009269 A (Dow Chemical Japan Ltd.), 19 January 1993 (19.01.1993), claims; paragraphs [0030] to [0032]; examples & US 5405931 A & EP 507271 A2 & BR 9201175 A & MY 131084 A	1, 4 2, 3, 5, 6 7-33
X Y A	JP 06-233486 A (Hitachi, Ltd.), 19 August 1994 (19.08.1994), claims; paragraphs [0019], [0023], [0024]; examples (Family: none)	1, 4 2, 3, 5, 6 7-33

☒ 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
24 February, 2014 (24.02.14)

Date of mailing of the international search report
11 March, 2014 (11.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082843

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2010-254757 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), claims (Family: none)	2, 3, 5, 6 1, 4, 7-33
A	JP 2005-157048 A (Tamura Kaken Corp.), 16 June 2005 (16.06.2005), claims; paragraph [0026]; examples (Family: none)	1-33
A	JP 57-187325 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 18 November 1982 (18.11.1982), claims; examples (Family: none)	1-33
A	JP 61-166825 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 July 1986 (28.07.1986), claims; examples (Family: none)	1-33
A	JP 03-077203 A (Hitachi, Ltd.), 02 April 1991 (02.04.1991), claims; examples & US 5075159 A & EP 413179 A2 & MX 174538 B & AU 5996190 A & KR 10-0197167 B & CN 1064171 A & CN 1079332 A & CN 1079331 A & AU 614695 B	1-33
A	JP 2007-502352 A (Dow Global Technologies Inc.), 08 February 2007 (08.02.2007), claims; paragraphs [0076], [0077] & US 2006/0191623 A1 & US 2009/0090454 A1 & US 2009/0173441 A1 & US 2006/0266476 A1 & EP 1656413 A1 & EP 1656414 A1 & WO 2005/017006 A1 & WO 2005/017005 A1 & WO 2010/021888 A1 & CA 2535217 A & CA 2534825 A & NO 20060431 A & KR 10-2006-0063945 A & KR 10-2006-0064618 A & CN 1835992 A & CN 1835993 A & TR 200600545 T & SG 145726 A & BRA PI0412956 & BRA PI0412961 & RU 2006107540 A & AU 2004264537 A & MX PA06001639 A	1-33
P, A	WO 2013/024734 A1 (Nikon Corp.), 21 February 2013 (21.02.2013), claims; examples & TW 201324887 A	1-33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082843

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2013/176247 A1 (Nikon Corp.), 28 November 2013 (28.11.2013), claims; examples (Family: none)	1-33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082843

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*C08G59/20(2006.01)i, B32B27/16(2006.01)i, C07D303/27(2006.01)i,
C08G59/62(2006.01)i, C08G59/68(2006.01)i, C09D5/25(2006.01)i,
C09D163/00(2006.01)i, H01L21/312(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i,
H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i,
H01L51/40(2006.01)i*

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

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. 特別ページ参照

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. C08G59/20, B32B27/16, C07D303/27, C08G59/62, C08G59/68, C09D5/25, C09D163/00, H01L21/312, H01L21/336, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30, 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 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2004-143444 A (チャンチュン プラスティックス リミテッド) 2004. 05. 20, 特許請求の範囲、【0028】～【0036】、実施例 & US 2004/0077821 A1 & TW 575633 B	1, 4 2, 3, 5, 6 7-33
X Y A	JP 05-009269 A (ダウ・ケミカル日本株式会社) 1993. 01. 19, 特許請求の範囲、【0030】～【0032】、実施例 & US 5405931 A & EP 507271 A2 & BR 9201175 A & MY 131084 A	1, 4 2, 3, 5, 6 7-33

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 3 . 2 0 1 4

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）

北澤 健一

4 J

4 6 7 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 06-233486 A (株式会社日立製作所) 1994. 08. 19, 特許請求の範囲、【0019】、【0023】、【0024】、実施例 (ファミリーなし)	1, 4 2, 3, 5, 6 7-33
Y A	JP 2010-254757 A (大塚化学株式会社) 2010. 11. 11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2, 3, 5, 6 1, 4, 7-33
A	JP 2005-157048 A (タムラ化研株式会社) 2005. 06. 16, 特許請求の範囲、【0026】、実施例 (ファミリーなし)	1-33
A	JP 57-187325 A (松下電工株式会社) 1982. 11. 18, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-33
A	JP 61-166825 A (松下電器産業株式会社) 1986. 07. 28, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-33
A	JP 03-077203 A (株式会社日立製作所) 1991. 04. 02, 特許請求の範囲、実施例 & US 5075159 A & EP 413179 A2 & MX 174538 B & AU 5996190 A & KR 10-0197167 B & CN 1064171 A & CN 1079332 A & CN 1079331 A & AU 614695 B	1-33
A	JP 2007-502352 A (ダウ グローバル テクノロジーズ インコー ポレイティド) 2007. 02. 08, 特許請求の範囲、【0076】、【0077】 & US 2006/0191623 A1 & US 2009/0090454 A1 & US 2009/0173441 A1 & US 2006/0266476 A1 & EP 1656413 A1 & EP 1656414 A1 & WO 2005/017006 A1 & WO 2005/017005 A1 & WO 2010/021888 A1 & CA 2535217 A & CA 2534825 A & NO 20060431 A & KR 10-2006-0063945 A & KR 10-2006-0064618 A & CN 1835992 A & CN 1835993 A & TR 200600545 T & SG 145726 A & BRA PI0412956 & BRA PI0412961 & RU 2006107540 A & AU 2004264537 A & MX PA06001639 A	1-33
P, A	WO 2013/024734 A1 (株式会社ニコン) 2013. 02. 21, 請求の範囲、実施例 & TW 201324887 A	1-33
P, A	WO 2013/176247 A1 (株式会社ニコン) 2013. 11. 28, 請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-33

発明の属する分野の分類

C08G59/20(2006.01)i, B32B27/16(2006.01)i, C07D303/27(2006.01)i, C08G59/62(2006.01)i,
C08G59/68(2006.01)i, C09D5/25(2006.01)i, C09D163/00(2006.01)i, H01L21/312(2006.01)i,
H01L21/336(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i,
H01L51/30(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i