

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 11 月 22 日 (22.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/132845 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 29/786 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
H01L 21/336 (2006.01) H01L 51/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/059959

(22) 国際出願日: 2007 年 5 月 15 日 (15.05.2007)

(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2006-136729 2006 年 5 月 16 日 (16.05.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シャープ株式会社 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 Osaka (JP).

(72) 発明者: および

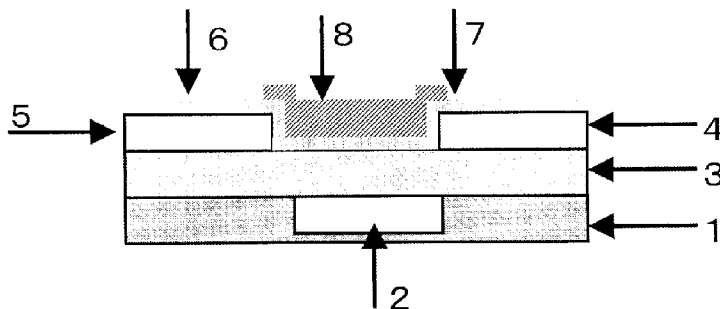
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 今田 裕士

(IMADA, Hiroshi). 花戸 宏之 (HANATO, Hiroyuki).
田村 寿宏 (TAMURA, Toshihiro).(74) 代理人: 野河 信太郎 (NOGAWA, Shintaro); 〒5300047
大阪府大阪市北区西天満 5 丁目 1 - 3 南森町パー
クビル 野河特許事務所 Osaka (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, BH,
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, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

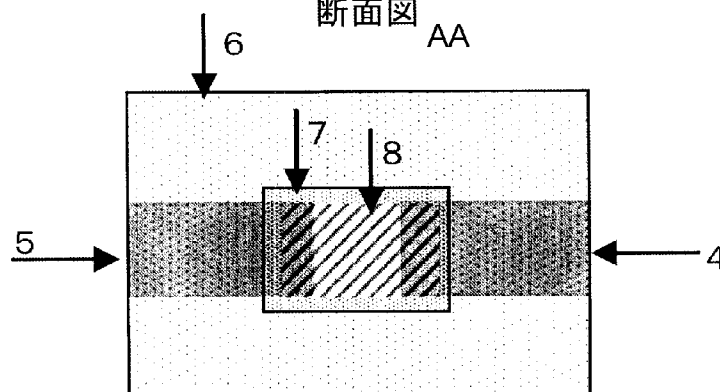
[続葉有]

(54) Title: ORGANIC SEMICONDUCTOR DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 有機半導体デバイス及びその製造方法



断面図 AA



上図 BB

AA CROSS-SECTIONAL VIEW

BB TOP VIEW

(57) Abstract: An organic semiconductor device includes a substrate, and an organic semiconductor film formed in a prescribed region on the substrate. The organic semiconductor device is characterized in that the surface of the substrate whereupon the organic semiconductor film is formed has a surface free energy difference 5mJ/m^2 or more larger than that of the surface of the substrate whereupon no organic semiconductor film is formed. The organic semiconductor device is also characterized in having lyophobic characteristics and liquid repellency brought by the surface free energy.(57) 要約: 本発明によれば基板と、該基板上の所定領域に形成された有機半導体膜とを含む有機半導体デバイスであって、前記有機半導体膜が形成された前記基板の表面が、前記有機半導体膜が形成されていない前記基板の表面より 5mJ/m^2 以上大きい表面自由エネルギーの差を有し、前記表面自由エネルギーによる疎液性を有することを特徴とする有機半導体デバイスが提供される。

WO 2007/132845 A1



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, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

有機半導体デバイス及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機半導体デバイス及びその製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、所定領域に有機半導体膜を備えた有機半導体デバイス及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、有機半導体膜を利用したトランジスタを使用するIC技術が提案されている。前記トランジスタは、簡単に製造できると共に、柔軟な基板を使用することができるといふ利点を有する。これらの利点を有するトランジスタは、スマート・カード、電子タグ及びディスプレイのような用途に使用した際のコストの低減が期待される。

[0003] ここで、上記トランジスタ中、例えば薄膜トランジスタ(TFT)を構成する部材は、真空蒸着法のようなドライプロセスや、インクジェット法のようなウェットプロセスで形成されている。しかしながら、ドライプロセスは工程に真空ラインが必要となる点から好ましくない。一方、ウェットプロセスは、簡便、低温処理かつ低コストプロセスであることから、有機半導体膜の上記利点を活かすことができる。

[0004] なお、実際に有機TFTを作製し、評価している例では、 SiO_2 のような無機酸化物をゲート絶縁膜として用い、そのゲート絶縁膜上にペンタセンのような有機半導体材料を蒸着させることで有機半導体膜を形成している場合が多い。

[0005] しかしながら、ペンタセンのような材料は、ゲート絶縁膜を構成する無機酸化物表面の影響を強く受け易い。そのため、有機物特有のスタッキング性が妨げられ、ゲート絶縁膜界面近傍、つまりはキャリアの蓄積層における有機半導体膜の結晶性が大きく低下するという問題があった。

[0006] すなわち、無機酸化物からなるゲート絶縁膜の表面エネルギーは大きいため、これにより前記有機半導体材料の薄膜成長過程における、基板上の分子の拡散が抑制される。そのため、吸着サイトが多く生じ、結果としてグレインサイズの小さい結晶性の低い膜しか得られなかった。

この有機半導体膜の結晶性の低下は、有機TFTのようなデバイスの特性に大きな影響を及ぼす要因となっている。

[0007] 近年、結晶性の低下を抑制するため、オクタデシルトリクロシラン(OTCS)でゲート絶縁膜を処理して、ゲート絶縁膜の表面エネルギーを調整することで、大きなグレインサイズの有機半導体膜が作製されたとの報告がある(IEEE Electron Device Lett., 18, 606, 1997:非特許文献1)。

[0008] 有機半導体膜を蒸着法で作製した有機TFTに関してではあるが、前記したように、ゲート絶縁膜をOTCSのような表面処理剤で処理することによって、有機半導体膜の結晶性及びTFT特性を向上できることが明らかになっている。

[0009] 一方、前記したウェットプロセスで有機半導体膜を製膜する方法としては、スピコート法、ディップコート法、インクジェット法、ディスペンス法等が挙げられる(特開2004-253375号公報:特許文献1)。これらウェットプロセスの内、材料の回収性に優れていること、また製膜位置の選択性・再現性が高いことからインクジェット及びディスペンス法を用いるのが好ましい。

[0010] 特許文献1:特開2004-253375号公報

非特許文献1:IEEE Electron Device Lett., 18, 606, 1997

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 上記インクジェット及びディスペンス法は、ノズルヘッドを所望の位置に動かし、電氣的、力学的に数pL～数 μ Lの溶液を吐出させる方法である。これらの方法では、ノズルヘッドを任意で機械的に動かせることから、有機半導体膜の製膜位置を制御できる。しかしながら、ノズルヘッドから吐出した溶液は、周囲の雰囲気、温度、圧力に影響を受けて、基板上の吐出位置に留まることなく、展開することがある。

[0012] 例えば、有機半導体膜の結晶性の向上や溶液中の溶媒の蒸発を促進させるために、基板を加熱することがある。この加熱によって溶液の熱運動性が活性化されることで、溶液の粘度が低下する。そのため、基板上で溶液は、吐出位置に留まらずに展開してしまう。言い換えると、ソース/ドレイン電極間に溶液を吐出したにも関わらず、ソース/ドレイン電極間以外の位置にまで上記溶液が展開し、その位置で製膜

されるという課題があった。

[0013] この問題を解決するために、所定領域を囲うバンクを設ける方法、ゲート絶縁膜の処理を所定領域のみに行う方法等が提案されている。

[0014] バンクを設ける方法は、基板の加工プロセスが増えてしまうことから好ましくない。ゲート絶縁膜の処理を所定領域のみに行う方法は、あらかじめOTCS等で表面処理した基板の所定領域のみを紫外線等で露光する方法である(以下、この方法を1成分パターニングと称する)。しかしながらこの方法では、有機半導体膜の製膜面すなわちチャンネルがOTCS等で処理されていないゲート絶縁膜むき出しの状態となってしまう。そのため、OTCS等のゲート絶縁膜表面処理による有機半導体膜の結晶性向上の効果を得ることができない。

[0015] また、ゲート絶縁膜表面は、酸素やケイ素のダングリングボンド等が存在し、種々の化学状態を有している。そのため、有機半導体膜の結晶成長が阻害されてしまうことがある。ゆえに、ゲート絶縁膜と有機半導体膜との界面での接着性が低下したり、有機半導体膜の膜均一性が低下したりしていた。これらの低下は、有機半導体膜の結晶性、キャリア移動特性等を低下させるという課題があった。

[0016] すなわち、本発明は、有機半導体膜のキャリア移動特性を向上し、その有機半導体膜のキャリア移動特性を最大限に発揮できる構造を有する有機半導体デバイスを提供することを目的とする。更に、本発明は、塗布法によって作製する有機半導体膜の形成位置を制御可能とすることを目的とする。加えて、本発明に用いる材料、界面条件を制御する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明者らは、鋭意検討の結果、有機半導体膜中の結晶性及び電気的性質を大きく向上させる方法を見出すことにより本発明を完成するに至った。

[0018] かくして、本発明によれば、基板と、該基板上の所定領域に形成された有機半導体膜とを含む有機半導体デバイスであって、前記有機半導体膜が形成された前記基板の表面が、前記有機半導体膜が形成されていない前記基板の表面より $5\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上大きい表面自由エネルギーの差を有し、前記表面自由エネルギーによる疎液性を有することを特徴とする有機半導体デバイスが提供される。

[0019] 更に、本発明によれば、基板表面の有機半導体膜を形成する所定領域を、前記有機半導体膜を形成しない領域より $5\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上大きい表面自由エネルギーの差を有するように疎撥液処理し、次いで前記基板表面の所定領域に有機半導体膜を形成する工程を含むことを特徴とする有機半導体デバイスの製造方法が提供される。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、表面自由エネルギーの差を利用して、簡便な方法で精度よくパターニングされた有機半導体膜を備えた有機半導体デバイスを提供できる。

また、上記パターニングは、例えば、有機半導体膜を形成する所定領域と、この所定領域以外の領域とに、異なる2種の表面処理剤（例えば、有機シラン化合物）を塗布することで、これら表面処理剤からなる自己組織化膜を形成させることによって行うことができる。このパターニングにより形成された2種の自己組織化膜の表面自由エネルギーの差による疎撥液性を利用することで、有機半導体膜形成用の化合物を含む溶液の塗布位置の厳密な制御が可能となる。更に、パターニングする際に用いるマスクの形状により、有機半導体膜の形成位置及び有機半導体膜の大きさの制御を容易に行うことができる。

また、酸化シリコンのような無機系のゲート絶縁膜表面に有機シラン化合物に由来する自己組織化膜を形成していることから、有機半導体膜とゲート絶縁膜との親和性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の有機薄膜トランジスタの概略構成図である。

符号の説明

- [0022]
- 1 基板
 - 2 ゲート電極
 - 3 ゲート絶縁膜
 - 4、5 ソース／ドレイン電極
 - 6、7 自己組織化膜
 - 8 有機半導体膜

発明を実施するための最良の形態

[0023] (1)構成及び駆動原理

本発明は、基板と、該基板上の所定領域に形成された有機半導体膜とを備えていさえすれば、どのような有機半導体デバイスにも使用できる。更に、本発明では、有機半導体膜が形成された基板の表面が、有機半導体膜が形成されていない基板の表面より $5\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上大きい表面自由エネルギーの差を有している。このような表面自由エネルギーにより、基板表面に疎撥液性が付与されている。なお、表面自由エネルギーの差の上限は、 $50\text{mJ}/\text{m}^2$ であることが好ましい。より好ましい表面自由エネルギーの差は、 $5\sim 35\text{mJ}/\text{m}^2$ である。

[0024] ここで、本発明で用いられる用語「撥液性」とは、基板表面と液体とのなじみ難さを意味し、「疎液性」とは、基板表面が、上記表面自由エネルギーの差に基づいて、上記「撥液性」と比べ、より液体となじみ難いことを意味する。

したがって、本発明で用いられる用語「疎撥液性」とは疎液性と撥液性の両方の性質を有することを意味している。更に、所定領域は、他の領域より大きい表面自由エネルギーを有することで、撥液性を有することになる。所定領域は、撥液性を有することで、所定領域以外の領域へ有機半導体膜が形成されることを防止する性質を有することになる。

上記のような有機半導体デバイスは、基板表面の有機半導体膜を形成する所定領域を、有機半導体膜を形成しない領域より $5\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上大きい表面自由エネルギーの差を有するように疎撥液処理し、次いで基板表面の所定領域に有機半導体膜を形成する工程を含むことにより製造できる。

[0025] 有機半導体デバイスの具体例としては、有機TFT、有機コンデンサー、有機キャパシタ、有機太陽電池等が挙げられる。この内、本発明は、有機TFTに適用することが好ましい。

有機TFTでは、基板が、ゲート電極とその上にゲート絶縁膜を備えている。そのため、所定領域は、ゲート絶縁膜上となる。更に、上記自己組織化膜がゲート絶縁膜上に形成され、有機半導体膜が自己組織化膜上に形成される。ソース/ドレイン電極が、有機半導体膜を形成する前に有機半導体膜を挟むようにゲート絶縁膜上に形成

されるか、又は有機半導体膜上に形成される。

[0026] 上記特定の表面自由エネルギーの差を付与する方法としては、例えば、所定領域以外の領域の上に第1自己組織化膜を、所定領域の上に第1自己組織化膜より $5\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上大きい表面自由エネルギーの差を与える第2自己組織化膜を形成する方法が挙げられる。このような第1と第2自己組織化膜により、膜全体は疎液性を有し、第2自己組織化膜は撥液性を有するため、所定領域に有機半導体膜を効率よく形成させることができる。

[0027] 第1と第2自己組織化膜の厚さは、それを構成する材料により異なるが、 10nm 以下が好ましい。 10nm より厚い場合、自己組織化膜上に塗布する有機半導体膜にかかるゲート電圧が影響を受けるようになるので好ましくない。したがって、膜厚は、 0.5nm ～ 10nm であることがより好ましく、 0.5nm ～ 5nm であることが更に好ましい。

[0028] 上記2つの自己組織化膜を備えた有機半導体デバイスを、有機TFTを一例として、図1に従って説明する。

図1は、有機TFTの一例の概念図である。図1中、1は基板、2はゲート電極、3はゲート絶縁膜、4及び5はソース／ドレイン電極を意味し、6及び7は第1及び第2有機シラン化合物由来の自己組織化膜をそれぞれ意味し、8は有機半導体膜を意味する。図1の有機TFTは、ボトムゲート及びボトムコンタクト型の構造である。図1の有機TFTは、ゲート絶縁膜3上に成分の異なる2つの自己組織化膜6及び7を備え、自己組織化膜7を介して有機半導体膜8が形成されている。

[0029] なお、本発明を有機TFTに使用する場合、その構造は、ゲート絶縁膜、異なる成分の2種の自己組織化膜及び有機半導体膜がこの順で積層された構成を有しさえすれば、図1の構造に限定されない。

他の構造としては、例えば、基板上にゲート電極、ゲート絶縁膜、成分の異なる2つ自己組織化膜、有機半導体膜及びソース／ドレイン電極をこの順で備えた構造が挙げられる。この構造は、有機半導体膜上面にソース／ドレイン電極が形成された例である。なお、図1の構造では、有機半導体膜下面にソース／ドレイン電極が形成されている。

[0030] ここで、本発明による有機TFTは、ゲート絶縁膜と有機半導体膜との間に、有機半

導体膜材料を含む塗膜の形成位置を制御するために、成分の異なる2つの自己組織化膜を所定のパターンで備えていてもよい。

この2つの自己組織化膜は、有機半導体膜の形成位置を制御する機能だけでなく、結晶性を制御する機能及び有機半導体膜のデバイス特性(キャリア移動度、オン/オフ比、閾値電圧等)を向上する機能等を有している。

なお、前者の機能は、ゲート絶縁膜、自己組織化膜及び有機半導体膜をこの順で形成した場合に奏される機能である。また、後者の機能は、自己組織化膜を備えることで奏される機能である。

[0031] 有機半導体膜の結晶性を制御する機能は、2つの自己組織化膜が、ゲート絶縁膜の表面自由エネルギーを調整することから奏される。言い換えると、自己組織化膜を介在させることにより、有機半導体膜材料を含む溶液の均一な吸着が可能になる。その結果、グレインサイズが大きく、結晶性が向上した有機半導体膜を形成できる。

[0032] (ゲート、ソース/ドレイン電極)

ゲート、ソース/ドレイン電極材料は、特に限定されず、当該分野で公知の材料をいずれも使用できる。具体的には、金、白金、銀、銅、アルミニウム等の金属;チタン、タンタル、タングステン等の高融点金属;高融点金属とのシリサイド、ポリサイド等;p型又はn型ハイドロップシリコン;ITO、NESA等の導電性金属酸化物;ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)のような導電性高分子が挙げられる。

[0033] 膜厚は、特に限定されるものではなく、通常トランジスタに使用される膜厚(例えば30~60nm)に適宜調整することができる。

[0034] これら電極の製造方法は、電極材料に応じて適宜選択できる。製造方法としては、例えば蒸着、スパッタ、塗布等が挙げられる。

[0035] (ゲート絶縁膜)

ゲート絶縁膜は、特に限定されず、当該分野で公知の膜をいずれも使用できる。具体的には、シリコン酸化膜(熱酸化膜、低温酸化膜:LTO膜等、高温酸化膜:HTO膜)、シリコン窒化膜、SOG膜、PSG膜、BSG膜、BPSG膜等の絶縁膜;PZT、PLZT、強誘電体又は反強誘電体膜;SiOF系膜、SiOC系膜もしくはCF系膜又は塗布で形成するHSQ(hydrogen silsesquioxane)系膜(無機系)、MSQ(methyl sil

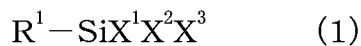
sesquioxane)系膜、PAE (polyarylene ether)系膜、BCB系膜、ポークラス系膜もしくはCF系膜等の低誘電体膜等が挙げられる。

[0036] 膜厚は、特に限定されるものではなく、通常トランジスタに使用される膜厚(例えば50～500nm)に適宜調整することができる。

[0037] ゲート絶縁膜の製造方法としては、その種類に応じて適宜選択でき、例えば蒸着、スパッタ、塗布等が挙げられる。

[0038] (自己組織化膜)

自己組織化膜用の材料としては、式(1)



(式中、 R^1 は、直鎖又は分枝鎖状の無置換アルキル基であるか、又はフッ素原子、ヒドロキシ基、チオール基、アミノ基、シリル基、フェニル基もしくはチエニル基からなる群から選択される1以上の同一又は異なる基で置換されたアルキル基、単環式芳香族基、縮合型芳香族基、単環式複素環基又は縮合型複素環基を意味し、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、互いに同一又は異なって、ハロゲン原子もしくは炭素数1～5のアルコキシ基を意味する)

で表される有機シラン化合物を使用できる。

[0039] 上記式(1)における R^1 が意味するアルキル基としては、好ましくは炭素数3～30、より好ましくは炭素数8～18のアルキル基が挙げられる。

X^1 、 X^2 及び X^3 が意味するハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、好ましくは塩素原子である。

また、 X^1 、 X^2 及び X^3 が意味する炭素数1～5のアルコキシ基としては、メキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基及びペントキシ基ならびにこれらの構造異性体が挙げられる。

[0040] 自己組織化膜の疎撥液性は、該膜の形成用材料として用いられる、上記シラン化合物のシリル基に結合している官能基の種類及び長さを選択することによって制御され得る。

[0041] また、第1及び第2の自己組織化膜を備える場合、第1自己組織化膜が、炭素数8～18のアルキル基、炭素数8～18のフルオロアルキル基からなる R^1 を備えた有機シ

ラン化合物に由来し、第2自己組織化膜が、単環式芳香族基、縮合型芳香族基、単環式複素環基又は縮合型複素環基からなる R^1 を備えた有機シラン化合物に由来する膜であることが好ましい。

[0042] また、第2自己組織化膜用有機シラン化合物の R^1 基が π 電子共役系分子を含む基であることが好ましい。

このような有機シラン化合物由来の自己組織化膜は、その上に形成される有機半導体膜だけでなく、それ自体にも自己組織化膜自体もキャリア移動性を担わせることができる。

そのような π 電子共役系分子を含む基は、例えば、単環式芳香族基、縮合型芳香族基、単環式複素環基又は縮合型複素環基等を含む基である。

逆に、絶縁性を示す有機基を有する自己組織化膜は、ゲート絶縁膜の一部として作用させることもできる。このような絶縁性を示す有機基としては、例えばアルキル基、フルオロアルキル基等が挙げられる。これらのアルキル基又はフルオロアルキル基としては、炭素数3～30の基が挙げられる。

[0043] 自己組織化膜の製膜方法としては、気相及び液相吸着法が挙げられる。

気相吸着法とは、テフロン(登録商標)製のつぼやガラス密閉容器に、自己組織化膜の原料(例えば、有機シラン化合物)と基板を共に入れ、100℃以上の高温で、2～3時間熱処理して基板表面に吸着させる方法である。

有機シラン化合物を原料とした場合、末端のシル基により、ゲート絶縁膜と自己組織化膜との間にSi-O-Siネットワークが形成される。このネットワークにより、ゲート絶縁膜と共有結合した有機シラン化合物の膜を形成することができる。なお、自己組織化膜は、単分子膜でも、単分子膜を積層した累積膜であってもよい。

また、互いに隣接する有機シラン化合物同士間でも、Si-O-Siネットワークを形成できる。

[0044] 液相吸着法とは、自己組織化膜の原料を、例えばトルエン、エタノール、クロロホルム等の溶媒に溶解して、原料の20mM程度の溶液を調整し、この溶液中に基板を24時間程度浸漬させて基板表面に吸着させる方法である。また、この際、反応時間を短縮させるために、基板を浸漬させた溶液を溶媒の沸点以下の温度に加熱させるこ

ともできる。また、液相から反応させる方法として他には、スピンコート法、インクジェット法、ディスペンス法、ディップコート法等が挙げられる。

[0045] 吸着後は、上記気相及び液相のいずれの手法の場合も、上記溶媒で超音波洗浄し、基板上に吸着されずに残留する材料を除去することが好ましい。

なお、材料が上記有機シラン化合物の場合、該化合物を吸着させる前に、予め基板を親水化処理した方が、効率よく吸着できるので好ましい。

親水化処理法としては、紫外線やプラズマを基板に照射による方法や、硫酸／過酸化水素水混合溶媒に基板を浸漬する方法がある。

[0046] 自己組織化膜が上記有機シラン化合物からなる第1及び第2自己組織化膜である場合、第2自己組織化膜は、上記親水化処理に加えて次のような親水化処理に付してから形成してもよい。すなわち、所定領域が開口したマスクパターンによって、第1自己組織化膜の所定領域に紫外線やプラズマを照射することにより、該領域から第1自己組織化膜を剥離する。この剥離は、 R^1 のみが除去され、シリル基由来の成分が所定領域に残存する条件で行われる。この成分は、所定領域を親水化する。

次いで形成される第2自己組織化膜は、親水性のシリル基側が基板側に向くように、親水化された所定領域に優先的に形成される。その後、上記所定領域のみに、表面自由エネルギーの違いにより有機半導体膜が形成される。

[0047] 上記方法では、2つの自己組織化膜の表面エネルギーの差を利用することで、有機半導体膜材料を含む塗布溶液の塗りわけを行うことができる(この塗りわけを2成分パターンニングと称する)。従って、簡便な方法で有機半導体膜を形成できる。

[0048] これは、本発明者らが、有機半導体膜を形成する領域以外の第2自己組織化膜と、有機半導体膜を形成させる所定領域、すなわち第1自己組織化膜との表面自由エネルギーの差が $5\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上であれば、有機半導体膜材料を含む塗布溶液の塗りわけができることを見出したことに基づいている。

[0049] なお、疎液性を示す第1自己組織化膜を構成する有機シラン化合物としては、具体的には、アルキル基、フルオロアルキル基を含むシラン化合物であることが好ましく、更にアルキル基、フルオロアルキル基の炭素数が8以上であることがより好ましい。

[0050] より具体的には、上記有機シラン化合物としては、 n -オクタデシルトリエトキシシラ

ン(OTES) (CAS.No.(以下、同様): 7399-00-0、アヅマックス(株)製)、n-オクタデシルトリクロロシラン(112-04-9、アヅマックス(株)製)、n-デシルトリクロロシラン(13829-21-5、アヅマックス(株)製)、(ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)トリエトキシシラン(HFTHTES) (101947-16-4、アヅマックス(株)製)等が挙げられる。

[0051] なお、撥液性を示す第2自己組織化膜を構成する有機シラン化合物としては、具体的には、フェニル基、チエニル基、アミノ基、ヒドロキシル基を含むシラン化合物であることが好ましい。

[0052] より具体的には、上記有機シラン化合物としては、p-アミノフェニルトリメトキシシラン(33976-43-1、アヅマックス(株)製)、フェニルトリエトキシシラン(PTES) (780-69-8、アヅマックス(株)製)、フェネチルトリクロロシラン(940-41-0、アヅマックス(株)製)、2-チエニルトリメチルシラン(18245-28-8、アヅマックス(株)製)、n-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(1760-24-3、アヅマックス(株)製)、アミノメチルトリメチルシラン(AMTMS) (18166-02-4、アヅマックス(株)製)、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(919-30-2、アヅマックス(株)製)及びヒドロキシメチルトリメチルシラン(HMTMS) (3319-63-4、アヅマックス(株)製)等が挙げられる。

[0053] ここで、上記有機シラン化合物は、例えば以下のようなグリニャール反応によるシリル化を利用して合成できる。

例えば、次式:



(式中、 R^2 は、上記式(1)における R^1 と同じ意味を有し、 X^4 はハロゲン原子である)

で表される化合物と、次式:



(式中、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子又は低級アルコシキ基であり、 X^5 、 X^6 及び X^7 は、互いに同一又は異なってよい、水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子1~5のアルコシキ基のような加水分解により水酸基を与え得る基である)

で表される化合物を、グリニャール反応に付して、次式:



(式中、 R^2 、 X^5 、 X^6 及び X^7 は上記と同じ意味を有する)

で有機シラン化合物を形成できる。

[0055] また、これら有機シラン化合物において、 $X^5 \sim X^7$ は、塩素、臭素等のハロゲン原子、メキシ基、エトキシ基、ブトキシ基の炭素数1～5のアルコキシ基を使用できる。更に、 $X^5 \sim X^7$ のいずれかが水酸基を与えさえすれば、他はメチル基、エチル基、ブチル基などの炭素数1～5のアルキル基でもよい。

[0056] 上記のグリニャール反応で得られる有機シラン化合物の具体例としては、ビフェニレントリエトキシシラン(2PTES)、ターフェニレントリエトキシシラン(3PTES)、クォーターフェニレントリエトキシシラン(4PTES)、クインケフェニレントリエトキシシラン(5PTES)、ターチオフエントリエトキシシラン(3TTES)、クォーターチオフエントリエトキシシラン(4TTES)、クインケチオフエントリエトキシシラン(5TTES)、ナフタレントリエトキシシラン(NTES)、アントラレントリエトキシシラン(ATES)が挙げられる。

なお、有機シラン化合物は、特開2004-277413号公報、特開2005-298485号公報等に記載された方法でも得ることができる。

[0057] 製造例1

3PTESの合成

攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた500ml四頸フラスコに、ターフェニル1.5モルを四塩化炭素300mlに溶解させた後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)1.5モル及びN-ブロモスクシンイミド(NBS)1.5モルを加え、65℃で3時間攪拌し、冷却後に減圧濾過し、溶媒を減圧留去して、ブロモターフェニルを得た。

[0058] 続いて、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた500ml四頸フラスコに、金属マグネシウム0.5モル、テトラヒドロフラン(THF)300mlを仕込み、上記で得たブロモターフェニル0.5モルを、50～60℃に維持しながら攪拌下に2時間かけて滴下し、滴下終了後65℃にて更に2時間攪拌を継続してグリニャール試薬を調製した。

[0059] 攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた1リットル四頸フラスコに、Si(O

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}_4$ (テトラエトキシシラン) 1.0モル、トルエン300mlを仕込み、氷冷し、内温20℃以下に維持しながら、攪拌下に上記で得たグリニャール試薬を2時間かけて加え、滴下終了後、30℃にて1時間攪拌を継続した。

[0060] 次いで、反応液を減圧ろ過し、塩化マグネシウムを除いた後、ろ液を減圧濃縮し、トルエン及び未反応のテトラエトキシシランを除去し、得られた溶液を蒸留して、3PTESを50%の収率で得た。

なお、ここに得られた合成物が3PTESであることは、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRを測定することで確認した。

[0061] 製造例2

製造例1のターフェニルの代わりにビフェニル1.5モルを用い、製造例1と全く同様にして、ビフェニレントリエトキシシラン(2PTES)を50%の収率で得た。

なお、ここに得られた合成物が2PTESであることは、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRを測定することで確認した。

[0062] 製造例3

製造例1のターフェニルの代わりにクォーターフェニル1.5モルを用い、製造例1と全く同様にして、クォーターフェニレントリエトキシシラン(4PTES)を40%の収率で得た。

なお、ここに得られた合成物が、4PTESであることは、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRを測定することで確認した。

[0063] 製造例4

製造例1のターフェニルの代わりにクインケフェニル1.5モルを用い、製造例1と全く同様にして、クインケフェニレントリエトキシシラン(5PTES)を35%の収率で得た。

なお、ここに得られた合成物が、5PTESであることは、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRを測定することで確認した。

[0064] 製造例5

製造例1のターフェニルの代わりにターチオフエン1.5モルを用い、製造例1と全く同様にして、ターチオフエントリエトキシシラン(3TTES)を40%の収率で得た。

なお、ここに得られた合成物が、3TTESであることは、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRを

測定することで確認した。

[0065] 製造例6

製造例1のターフェニルの代わりにクォーターチオフエンモル1.5モルを用い、製造例1と全く同様にして、クォーターチオフエントリエトキシシラン(4TTES)を40%の収率で得た。

なお、ここに得られた合成物が、4TTESであることは、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRを測定することで確認した。

[0066] 製造例7

製造例1のターフェニルの代わりにクインケチオフエン1.5モルを用い、製造例1と全く同様にして、クインケチオフエントリエトキシシラン(5TTES)を40%の収率で得た。

なお、ここに得られた合成物が、5TTESであることは、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRを測定することで確認した。

[0067] 製造例8

製造例1のターフェニルの代わりにナフタレン1.5モルを用い、製造例1と全く同様にして、ナフタレントリエトキシシラン(NTES)を40%の収率で得た。

なお、ここに得られた合成物が、NTESであることは、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRを測定することで確認した。

[0068] 製造例9

製造例1のターフェニルの代わりにアントラセン1.5モルを用い、製造例1と全く同様にして、アントラレントリエトキシシラン(ATES)を40%の収率で得た。

なお、ここに得られた合成物が、ATESであることは、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRを測定することで確認した。

[0069] 試験例1～14

前記のOTES、AMTMS、HMTMS、HFTHTES及びPTES、ならびに上記製造例1～9で得られた各有機シラン化合物を用い、それぞれ前記気相吸着法にて、過酸化水素と濃硫酸の混合溶液で親水化处理したSiウェハー上に自己組織化膜を形成させた。

すなわち、予め80℃に加熱した過酸化水素及び濃硫酸の混合溶液(3:7)中に20分間浸漬し、その後水洗し、乾燥して、親水化処理したSiウェハーと、上記製造例1～9で得られた各有機シラン化合物1mlとをテフロン(登録商標)製のつぼに入れて、120℃で2時間加熱処理し、各有機シラン化合物の自己組織化膜をSiウェハー上に形成させた。

上記試験例1～14で得られたそれぞれのSiウェハー上に形成された自己組織化膜の表面自由エネルギーを、MCA-2(協和界面化学(株)製)を用いて、純水及びヨウ化メチレンに対する接触角の値を基に、ジスマン(Zisman)法で算出して求めた。

上記で得られた製造例1～9で得られた各有機シラン化合物由来の自己組織化膜の表面自由エネルギーの測定結果を以下の表に示す。

[0070] [表1]

試験例	有機シラン化合物	自己組織化膜の表面自由エネルギー (mJ/m ²)
1	OTES	32.1
2	AMTMS	45.1
3	HMTMS	55.7
4	HFTHTES	9.6
5	PTES	39.1
6	2PTES	37.7
7	3PTES	37.4
8	4PTES	34.8
9	5PTES	30.4
10	3TTES	33.7
11	4TTES	28.7
12	5TTES	31.7
13	NTES	38.7
14	ATES	37.9

[0071] (有機半導体膜)

自己組織化膜上に形成される有機半導体膜としては、当該分野で公知の材料からなる膜を使用できる。有機半導体材料としては、トランジスタ駆動又は材料供給を考慮すると以下の低分子化合物ならびに高分子化合物が挙げられる。

[0072] 有機半導体膜材料用低分子化合物としては、分子量1,000未満の化合物が好ま

しく、具体的には、3～10個のベンゼン環を縮合させたオリゴアセン、チオフェンを3～10個繰り返したオリゴチオフェン、ベンゼンを3～10個繰り返したオリゴフェニレン、ベンゼン及びビニレンを1～10個繰り返したオリゴフェニレンビニレン、ベンゼン及びチオフェンを1～10個繰り返したオリゴフェニレンチオフェンの化合物及びそれらの誘導体が挙げられる。

また、フラーレン(C60)、[6,6]－フェニルC61－ブタン酸メチルエステル(PCBM)等のフラーレン系化合物も使用できる。

[0073] 有機半導体膜材料用高分子化合物としては、数平均分子量10,000以上の化合物が好ましい。例えば、チオフェン、フェニレンビニレン、フェニレン系及びその誘導体から選択される繰り返し単位からなる化合物が挙げられる。具体的には、ポリ－3－ヘキシルチオフェン(P3HT)、ポリフェニレンビニレン(PPV)及びそれらの誘導体が特に好ましい。

[0074] (有機半導体膜形成用溶媒)

有機半導体膜形成用の溶媒としては、有機半導体膜の材料に対する溶解性及び沸点が高いものが好ましい。具体的には、ベンゼン、トルエン、p－キシレン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,2－ジクロロエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素、クロロベンゼン、o－ジクロロベンゼン、1,2,4－トリクロロベンゼン等の芳香族ハロゲン化炭化水素が挙げられる。

[0075] (有機半導体膜の製造方法)

有機半導体膜の製造方法としては、LB法、ディップ法、キャスト法(スピンコート法、インクジェット法、ディスペンス法)等のような塗布法がすべて適用できる。この内、材料・量産のコストを勘案して、キャスト法(インクジェット法、ディスペンス法)が好ましい。

[0076] なお、本明細書における、LB法、ディップ法、キャスト法の定義を下記する。

[0077] LB法は、Langmuir－Blodgett法の略であり、疎水基と親水基のバランスのとれた両親媒性の物質を水面上に展開して単分子膜といわれる分子一層の膜を作製し、更にそれを基板に転写する手法である。

[0078] ディップ法は、ある溶液に対して、基板を漬け、次いで引上げることで膜を形成する方法であり、結晶性を有する材料の場合、特有の構造の結晶を成長させることができる。

[0079] キャスト法は、原料を含む溶液を所望の位置に滴下、乾燥することにより膜を形成する方法を意味し、スピコート法、インクジェット法、ディスペンス法も含まれる。

[0080] 試験例15～24

次いで、表1の結果を基に、異なる成分からなる2つの自己組織化膜に対する有機半導体膜材料の溶液の塗りわけ性を検討した。

すなわち、試験例15として、第1自己組織化膜形成用の有機シラン化合物(疎液成分)としてOTESを用い、第2自己組織化膜形成用の有機シラン化合物(撥液成分)として製造例1で得たPTESを用い、第1及び第2自己組織化膜が形成された基板での有機半導体膜材料の溶液の塗りわけ性を検討した。試験例16～24では、製造例2～9で得られた有機シラン化合物をPTESの代わりに使用した。

具体的には、まず、OTESを用いて、試験例1に記載の方法でSiウェハー上に、OTES由来の第1自己組織化膜を形成させた。

[0081] 次いで、上記で得られたSiウェハーに0.8mm ϕ の穴があいたメタルマスクを固定し、172nmの真空紫外光を20分間照射して、上記穴に対応する領域の第1自己組織化膜を剥離すると共に、親水化処理した。次いで、PTESを用いて、試験例1に記載の方法により、上記領域に各第2自己組織化膜を形成させた。

[0082] 溶媒として、クロロホルム、トルエン、p-キシレン、ベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼンをそれぞれ用い、有機半導体膜材料を用いて有機半導体膜材料の溶液を調製した。上記で得られたSiウェハーの有機半導体膜材料の溶液の塗りわけ性をそれぞれ検討した結果を、以下の表に示す。

[0083] [表2]

試験例	有機シラン化合物	表面自由エネルギー (mJ/m^2)	評価 1	評価 2
1 5	PTES	3 9 . 1	○	
1 6	2 PTES	3 7 . 7	○	
1 7	3 PTES	3 7 . 4	○	
1 8	4 PTES	3 4 . 8		○
1 9	5 PTES	3 0 . 4		○
2 0	3 TTES	3 3 . 7	○	
2 1	4 TTES	2 8 . 7		○
2 2	5 TTES	3 1 . 7		○
2 3	NTES	3 8 . 7	○	
2 4	ATES	3 7 . 9	○	

[0084] 上記表において、評価1とは、クロロホルム、トルエン、p-キシレン、ベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼンを溶媒として用いた上記有機半導体膜材料の溶液全てに第2自己組織化膜上にのみ有機半導体膜を形成できたことを意味する。

一方、評価2とは、上記溶媒のうち、1,2,4-トリクロロベンゼンを用いた溶液で第2自己組織化膜上にのみ有機半導体膜を形成でき、他の溶媒を用いた溶液に対して第2自己組織化膜上のみには形成できなかったことを意味する。

[0085] この結果、溶媒をパターンニングさせるためには、2つの自己組織化膜の表面自由エネルギー差が $5\text{mJ}/\text{m}^2$ 程度必要であることが経験的に判った。

実施例

[0086] 以下の実施例は、本発明を説明するためであり、本発明をなんら制限するものではない。

実施例1

図1に示す有機薄膜トランジスタを作製するために、まず、シリコンからなる基板1上にクロムを蒸着し、ゲート電極2を形成した。

[0087] 次に、 1200°C で焼成してシリコン熱酸化膜からなるゲート絶縁膜3を形成した後、クロム、金の順に蒸着を行い、通常のリソグラフィ技術によりソース/ドレイン電極(4、5)を形成した。

[0088] 続いて、得られた基板を、 80°C に加熱した過酸化水素及び濃硫酸の混合溶液(3:7)中に20分間浸漬し、ゲート絶縁膜3表面を親水化处理し、水洗して乾燥した。処

理した基板を(ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシル)トリエトキシシラン(HFTHTES)0.5mlとともにテフロン(登録商標)製のつぼに入れて120℃、2時間加熱して基板全面にHFTHTESを吸着させた。処理基板上にチャンネルに適合するように0.8mm φ あいたメタルマスクを固定化してから、172nmの真空紫外光を20分間照射してチャンネルのみを親水化処理した。親水化処理した該基板をフェニルトリエトキシシラン(PTES)と共に前記HFTHTES処理法と同様に処理して、パターニング処理で親水化処理したチャンネルのみにPTESを吸着させた。以上の方法で、HFTHTES/PTESの2成分パターニング基板を得た。

[0089] また、それぞれのシラン化合物を吸着させるときに、接触角評価用としてSiウェハースをテフロン(登録商標)製のつぼ内においておいた。HFTHTES及びPTESのトルエン溶媒の接触角の値は、それぞれ102° 及び65° であった。接触角は、MCA-2(協和界面化学(株)製)により測定した。

[0090] 1,2,3,4,6,11-ヘキサプロピルナフタセン(HPナフタセン)[18155-96](関東化学製)の0.2重量%トルエン溶液を80℃に加熱した前記処理基板に、ディスペンサー(武蔵エンジニアリング社製)を用いて500nl滴下することで、有機半導体膜を得た。

[0091] 上記で形成した有機半導体膜について、光学顕微鏡による形状観察を行ったところ、PTESでパターニング処理したチャンネルのみにHPナフタセン膜が形成されていることが確認できた。

[0092] また、X線回折(XRD)測定から(RINT2000、(株)リガク)有機半導体膜の結晶性を評価したところ、 $2\theta = 6.9$ (面間隔 $d = 1.28\text{nm}$)、 13.8° ($d = 0.64\text{nm}$)に(001)、(002)回折が観測され高度に結晶化していることがわかった。

[0093] また、上記で得られた有機薄膜トランジスタは、3探針式(4200-SCS、ケースレーインスツルメンツ(株)製)でトランジスタ特性を測定したところ、電界効果移動度が $2.2 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ で、オン/オフ比が約5桁であり、良好な性能が得られることが判明した。

[0094] 比較例1

実施例1と同様に基板上に、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース及びドレイン電極を

形成し、表面の親水化処理を全く施していない未処理基板に、実施例1と同様にHPナフタセンのトルエン溶液を滴下し、有機半導体膜を作製した。

このようにして得られた有機薄膜トランジスタについて、実施例1と同様にXRD、電界効果移動度及びオン／オフ比を測定したところ、 $2\theta = 6.9^\circ$ に(001)の回折が観測され、また、電界効果移動度は $3.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ で、オン／オフ比は約3桁であった。

[0095] 比較例2

実施例1と同様に基板上に、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース及びドレイン電極を形成し、表面の親水化処理を施し、HFTHTESで全面処理した基板に、実施例1と同様にHPナフタセンのトルエン溶液を滴下し、有機半導体膜を作製した。

このようにして得られた有機薄膜トランジスタについて、実施例1と同様にXRD、電界効果移動度及びオン／オフ比を測定したところ、 $2\theta = 6.9^\circ$ に(001)の回折が観測され、電界効果移動度が $6.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ で、オン／オフ比が約3桁であった。

[0096] 比較例3

実施例1と同様に基板上に、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース及びドレイン電極を形成し、表面の親水化処理を施し、PTESで全面処理した基板に、実施例1と同様にHPナフタセンのトルエン溶液を滴下し、有機半導体膜を作製した。

このようにして得られた有機薄膜トランジスタについて、実施例1と同様にXRD、電界効果移動度及びオン／オフ比を測定したところ、 $2\theta = 6.9^\circ$ 、 13.8° にそれぞれ(001)、(002)の回折が観測され、電界効果移動度が $4.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ で、オン／オフ比が約5桁であった。

[0097] 比較例4

実施例1と同様に基板上に、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース及びドレイン電極を形成し、表面の親水化処理を施し、実施例1と同様にHFTHTES全面処理した後に実施例1で用いた0.8mm ϕ マスクで親水化処理した1成分パターンニング処理基板に、実施例1と同様にHPナフタセンのトルエン溶液を滴下し、有機半導体膜を作製した。

このようにして得られた有機薄膜トランジスタについて、実施例1と同様にXRD、電解効果移動度及びオン／オフ比を測定したところ、 $2\theta = 6.9^\circ$ に(001)の回折が観測され、電界効果移動度が $8.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ で、オン／オフ比が約3桁であった。

[0098] 比較例5

実施例1と同様に基板上に、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース及びドレイン電極を形成し、表面の親水化処理を施し、実施例1と同様にPTESで全面処理した後に実施例1で用いた0.8mm ϕ マスクで親水化処理した1成分パターニング処理基板に、実施例1と同様にHPナフタセンのトルエン溶液を滴下し、有機半導体膜を作製した。

このようにして得られた有機薄膜トランジスタについて、実施例1と同様にXRD、電解効果移動度及びオン／オフ比を測定したところ、 $2\theta = 6.9^\circ$ に(001)の回折が観測され、電界効果移動度が $8.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ で、オン／オフ比が約3桁であった。

[0099] 上記の比較例1～5の結果から、パターニング処理していない基板では、トルエン溶液がチャンネルに留まらずに動いたために形成した膜はチャンネルを完全に覆っていなかった。そのため、結晶性が高くても電界効果移動度及びオン／オフ比が低下したものと考えられる。

[0100] また、1成分パターニング処理することで、有機半導体膜の形成位置を厳密に制御でき、塗布膜はチャンネルに形成された。しかし、高結晶性の膜が得られないこと、オフ電流がゲート絶縁膜表面を有機シラン化合物で処理した基板と比べて10倍大きいため、電界高度移動度及びオン／オフ比が低下することが判明した。

[0101] 以上から、2成分パターニングによって高度に結晶化した塗布膜の形成箇所を厳密に制御でき、またオフ電流を低減させることがわかった。

請求の範囲

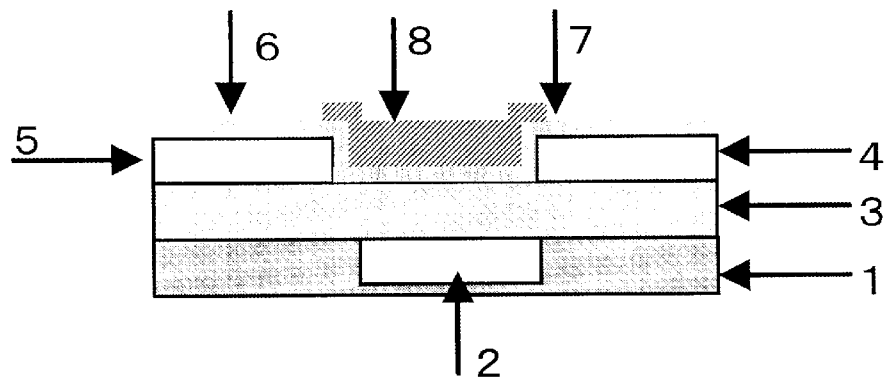
- [1] 基板と、該基板上の所定領域に形成された有機半導体膜とを含む有機半導体デバイスであって、前記有機半導体膜が形成された前記基板の表面が、前記有機半導体膜が形成されていない前記基板の表面より $5\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上大きい表面自由エネルギーの差を有し、前記表面自由エネルギーによる疎撥液性を有することを特徴とする有機半導体デバイス。
- [2] 前記所定領域以外の領域が、第1自己組織化膜を備え、前記所定領域が、第2自己組織化膜を備え、前記第2自己組織化膜が、第1自己組織化膜より $5\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上大きい表面自由エネルギーを有する請求項1に記載の有機半導体デバイス。
- [3] 前記第1及び第2自己組織化膜が 10nm 以下の厚さを有する請求項2に記載の有機半導体デバイス。
- [4] 前記第1及び第2自己組織化膜が、式(1)
- $$\text{R}^1-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3 \quad (1)$$
- (式中、 R^1 は、直鎖又は分枝鎖状の無置換アルキル基であるか、又はフッ素原子、ヒドロキシ基、チオール基、アミノ基、シリル基、フェニル基もしくはチエニル基からなる群から選択される1以上の同一又は異なる基で置換されたアルキル基、単環式芳香族基、縮合型芳香族基、単環式複素環基又は縮合型複素環基を意味し、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、互いに同一又は異なって、ハロゲン原子もしくは炭素数1～5のアルコキシ基を意味する)
- で表される有機シラン化合物における R^1 を選択することによりそれぞれ形成される膜である請求項2に記載の有機半導体デバイス。
- [5] 前記有機半導体膜が、 π 電子共役系化合物からなる膜である請求項1に記載の有機半導体デバイス。
- [6] 前記第1自己組織化膜が、炭素数3～30の無置換あるいは置換アルキル基からなる R^1 を備えた有機シラン化合物に由来し、前記第2自己組織化膜が、単環式芳香族基、縮合型芳香族基、単環式複素環基又は縮合型複素環基からなる R^1 を備えた有機シラン化合物に由来する請求項4に記載の有機半導体デバイス。
- [7] 基板表面の有機半導体膜を形成する所定領域を、前記有機半導体膜を形成しな

い領域より $5\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上大きい表面自由エネルギーの差を有するように疎撥液処理し、次いで前記基板表面の所定領域に有機半導体膜を形成する工程を含むことを特徴とする有機半導体デバイスの製造方法。

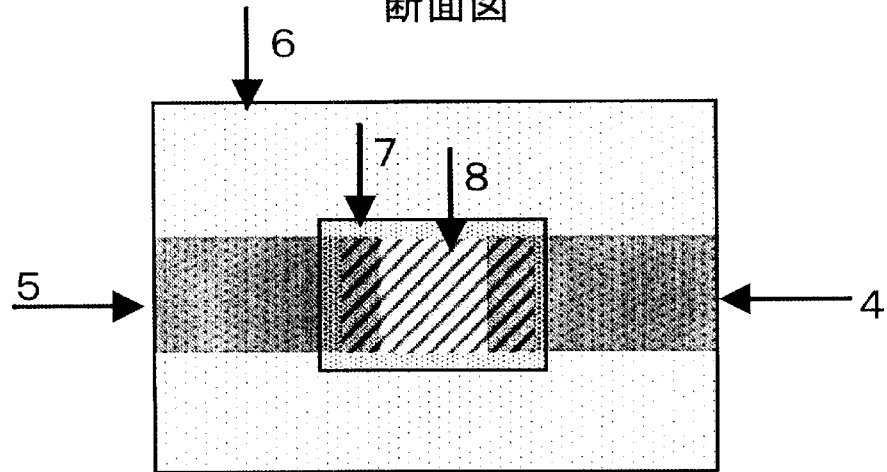
- [8] 前記有機半導体膜を形成しない領域と前記所定領域とが、それぞれ異なる有機シラン化合物に由来する膜からなる第1及び第2自己組織化膜で覆われ、前記第1及び第2自己組織化膜が、前記所定領域に前記有機半導体膜を形成しない領域より $5\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上大きい表面自由エネルギーの差を与える膜の組み合わせであり、
前記疎撥液処理が、基板全面に第1自己組織化膜を形成する工程と、前記所定領域に紫外線又はプラズマを照射することにより第1自己組織化膜を剥離することで所定領域を親水化する工程と、第1自己組織化膜を剥離した所定領域に第2自己組織化膜を形成する工程とを含む請求項7に記載の有機半導体デバイスの製造方法。
- [9] 前記有機半導体膜が、有機半導体材料と溶媒とを含む溶液の塗布法により前記表面自由エネルギーの差を利用して所定領域に形成される請求項7に記載の有機半導体デバイスの製造方法。
- [10] 前記第1及び第2自己組織化膜が、請求項4に記載の式(1)で表される有機シラン化合物に由来する膜である請求項8に記載の有機半導体デバイスの製造方法。
- [11] 前記疎撥液処理前に、基板表面の所定領域を親水化处理する工程を更に有し、前記自己組織化膜が、気相吸着法又は液相吸着法により形成される請求項7に記載の有機半導体デバイスの製造方法。
- [12] 前記溶媒が、芳香族ハロゲン化炭化水素、脂肪族ハロゲン化炭化水素又は芳香族炭化水素である請求項9に記載の有機半導体デバイスの製造方法。
- [13] 前記芳香族ハロゲン化炭素がクロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン又は1,2,4-トリクロロベンゼンであり、前記脂肪族ハロゲン化炭化水素がクロロホルム、1,1-ジクロロエチレン、1,1,2-トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン又は1,2-ジクロロエチレンであり、前記芳香族炭化水素がベンゼン、トルエン又は*p*-キシレンである請求項12に記載の有機半導体デバイスの製造方法。
- [14] 前記塗布方法が、スピコート法、インクジェット法、ディスペンス法、ディップ法である請求項9に記載の有機半導体デバイスの製造方法。

- [15] 前記基板が、ゲート電極とその上にゲート絶縁膜を備え、前記所定領域がゲート絶縁膜上であるデバイスの製造方法であって、前記第2自己組織化膜上に前記有機半導体膜を形成する工程と、前記有機半導体膜を形成する前に該有機半導体膜を挟むように前記ゲート絶縁膜上にソース／ドレイン電極を形成するか、又は前記有機半導体膜上にソース／ドレイン電極を形成する工程とを含み、前記第2自己組織化膜が、キャリア輸送機能を有する単分子膜である請求項8に記載の有機半導体デバイスの製造方法。

[図1]



断面図



上図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/059959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L29/786(2006.01)i, H01L21/336(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)

H01L29/786, H01L21/336, 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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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 2005-158765 A (Canon Inc.), 16 June, 2005 (16.06.05), Par. Nos. [0009] to [0047]; Fig. 1 (Family: none)	1-15
Y	JP 2001-284289 A (Seiko Epson Corp.), 12 October, 2001 (12.10.01), Par. Nos. [0001] to [0035], [0050], [0051]; Figs. 1 to 6 (Family: none)	1-15
X	JP 2005-354051 A (Palo Alto Research Center Inc.), 22 December, 2005 (22.12.05), Par. Nos. [0014] to [0030]; Figs. 2A to F & US 2005/0269570 A1 & CN 1707811 A	1-3, 5, 7, 9, 12-14 11 4, 6, 8, 10, 15

☒ 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
03 July, 2007 (03.07.07)

Date of mailing of the international search report
17 July, 2007 (17.07.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/059959

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-228968 A (Sharp Corp.), 25 August, 2005 (25.08.05), Par. Nos. [0047], [0048] (Family: none)	11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L29/786(2006.01)i, H01L21/336(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. H01L29/786, H01L21/336, 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 7年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6－2 0 0 7年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4－2 0 0 7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 2005-158765 A（ヤノ株式会社）2005.06.16, 段落【0009】－【0047】、図1（ファミリーなし）	1-15
Y	JP 2001-284289 A（セイコーエプソン株式会社）2001.10.12, 段落【0001】－【0035】、【0050】、【0051】、図1-6（ファミリーなし）	1-15

☒ 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

0 3 . 0 7 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 7 . 2 0 0 7

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

3 6 4 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 2

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
X	JP 2005-354051 A (パロ・アルト・リサーチ・センター・インコーポレーテッド) 2005. 12. 22, 段落【0014】－【0030】、図 2A－F & US 2005/0269570 A1 & CN 1707811	1-3, 5, 7, 9, 12 -14
Y	A	11
A		4, 6, 8, 10, 15
Y	JP 2005-228968 A (シャープ株式会社) 2005. 08. 25, 段落【0047】、【0048】(ファミリーなし)	11