

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-541190
(P2013-541190A)

(43) 公表日 平成25年11月7日(2013.11.7)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO1L 21/336 (2006.01)	HO1L 29/78	617V 5F058
HO1L 29/786 (2006.01)	HO1L 29/78	618B 5F110
HO1L 51/05 (2006.01)	HO1L 29/78	617T
HO1L 21/312 (2006.01)	HO1L 29/28	100A
	HO1L 21/312	A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2013-526338 (P2013-526338)
(86) (22) 出願日	平成23年8月5日 (2011.8.5)
(85) 翻訳文提出日	平成25年4月26日 (2013.4.26)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2011/003950
(87) 國際公開番号	W02012/028244
(87) 國際公開日	平成24年3月8日 (2012.3.8)
(31) 優先権主張番号	10009116.4
(32) 優先日	平成22年9月2日 (2010.9.2)
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人	591032596 メルク パテント ゲゼルシャフト ミック ト ベシュレンクテル ハフツング Merck Patent Gesell schaft mit beschrae nkter Haftung ドイツ連邦共和国 デーー64293 ダ ルムシュタット フランクフルター シュ トラーセ 250 Frankfurter Str. 25 O, D-64293 Darmstadt , Federal Republic o f Germany
(74) 代理人	100102842 弁理士 葛和 清司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機電子デバイスの製造方法

(57) 【要約】

本発明は、改良型の電子デバイス、特に、パターン形成された絶縁体層および有機半導体層を備える、有機電界効果型トランジスタ(OFET)の製造方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機電子(ΟΕ)デバイスの製造方法であって、

前記ΟΕデバイスの基板上に、または別の層の上に、架橋性の誘電体材料を含む絶縁体層を被着させるステップと、

前記誘電体材料の部分的であって完全ではない架橋を生じさせる、第1の放射線量または第1の熱エネルギーに、前記絶縁体層の1つまたは2つ以上の区域を露出させるステップと、

前記第1の放射線量または第1の熱エネルギーへの露出よりも、前記誘電体材料のより程度の高い架橋を生じさせる、第2の放射線量または第2の熱エネルギーに、前記絶縁体層の1つまたは2つ以上であって、全部ではない区域を露出させるステップであって、

前記2つの露出ステップの順序を逆転させることもできるステップと、

前記絶縁体層の少なくとも一部に有機半導体(ΟSC)層を被着させて、

前記ΟSC層が、前記誘電体材料のより程度の高い架橋を有する絶縁体層の区域の少なくとも一部と直接的に接触するようにするステップと

を含む、前記方法。

10

【請求項 2】

第1の露出ステップの前に、絶縁体層の1つまたは2つ以上の、しかしすべてではない区域において、誘電体材料を部分的に架橋させて、それによって架橋された区域と架橋されていない区域とのパターンをもたらすステップであって、前記架橋が耐溶媒性を与えるのに十分である、前記ステップ

20

を含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

第1および第2の露出ステップの後に、前記先行ステップにおいて架橋されなかつた残留誘電体材料を、例えば、溶媒洗浄液によって除去するステップを含むことを特徴とする、請求項2に記載の方法。

20

【請求項 4】

a) 基板上にゲート電極を被着させるステップと、

b) 架橋可能な誘電体材料を含む絶縁体層を、前記ゲート電極および/または前記基板上に被着させて、任意選択で前記誘電体材料をアニーリングするステップと、

30

b1) 任意選択で、架橋された誘電体材料を含有する区域、および架橋された誘電体材料を含有しない区域を残すように、前記絶縁体層をパターン形成するステップであつて、好ましくは、フォトマスクまたはシャドーマスクを通して前記絶縁体層を光放射に露出させることによって、または熱レーザを使用して選択区域だけを加熱するように、前記絶縁体層を熱エネルギーに露出させることによって、前記誘電体材料の架橋の程度が耐溶媒性を与えるのに十分である、前記ステップと、

c) 前記架橋性誘電体材料の架橋を生じさせる、第1の放射線量または第1の熱エネルギーに、前記絶縁体層を露出させるステップと、

d) 前記絶縁体層の全部ではないが一部の区域を、ステップc)におけるよりも、より程度の高い架橋性誘電体材料の架橋を生じさせる、第2の放射線量または第2の熱エネルギーに露出させるステップと、

40

d1) 先行するステップにおいて架橋されなかつた残留誘電体材料を、例えば溶媒洗浄液によって、任意選択で除去するステップと、

e) ソース/ドレイン電極を、前記絶縁体層の上に被着させるステップと、

f) ΟSC層を前記ソース/ドレイン電極、ならびに前記絶縁体層の上に被着させて、任意選択で、続いて前記ΟSC層をアニーリングするステップであつて、

任意選択で、ステップc)の前にステップd)を実行するか、かつ/または任意選択でステップe)の前にステップf)を実行するとともに、前記ソース電極と前記ドレイン電極の間の区域がチャネル区域であつて、前記ΟSC層が、少なくとも前記チャネル区域において、または少なくとも前記チャネル区域が全体的に重なる区域において、前記絶縁体

50

層と直接的に接触している、前記ステップと
を含むことを特徴とする、請求項 1 から 3 の一項または二項以上に記載の方法。

【請求項 5】

第 2 の放射線量または第 2 の熱エネルギーに露出される絶縁体層の区域（単数または複数）が、チャネル区域に重ねられる区域を含むとともに、任意選択で、前記ソース電極またはドレイン電極に重ねられる区域を含むことを特徴とする、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

a a) 架橋性誘電体材料を含有する絶縁体層が、基板上に被着されるステップと、
b b) 前記絶縁体層の全部ではないが一部の区域が、前記誘電体材料の架橋を発生させるより高い線量の光放射に露出され、他の区域がより低い線量の前記光放射に露出されるステップと、

c c) ソース / ドレイン電極が、該ソース / ドレインの間のチャネル領域が前記絶縁体層のパターン形成された区域の上にある状態で、形成されるステップと、

d d) OSC 材料の層が、前記絶縁体層および前記ソース / ドレイン電極の上に被着されるステップと、

e e) 有機ゲート絶縁体 (OGI) 層が、前記 OSC 層上に被着されるステップと、

f f) ゲート電極が、前記 OGI 層上に形成されるステップと

を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 の一項または二項以上に記載の方法。

【請求項 7】

放射が UV 放射であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 の一項または二項以上に記載の方法。

【請求項 8】

第 2 の放射線量が、第 1 の放射線量と同等か、それよりも高いことを特徴とする、請求項 1 ~ 7 の一項または二項以上に記載の方法。

【請求項 9】

第 2 の露出ステップにおいて、絶縁体の選択された区域が第 2 の放射線量に露出されるのを少なくとも部分的に防止する、パターン形成された保護層、フォトマスク、またはシャドーマスクによって、絶縁体層が選択的に保護されていることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 の一項または二項以上に記載の方法。

【請求項 10】

絶縁体層が、ゲート絶縁体層または中間層であることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 の一項または二項以上に記載の方法。

【請求項 11】

絶縁体層が、エポキシ成分、マレイミド成分、クマリン成分またはインダン成分を含む、桂皮酸ポリビニルまたは多環オレフィンなどの、光架橋性または熱架橋性の誘電体ポリマーから選択される、架橋性誘電体材料を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 10 の一項または二項以上に記載の方法。

【請求項 12】

有機半導体層が、任意選択で置換されたポリアセレンを含むとともに、有機結合剤を任意選択でさらに含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 11 の一項または二項以上に記載の方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 の少なくとも一項に記載の方法によって得られる、電子デバイス。

【請求項 14】

トップゲート型またはボトムゲート型の有機電界効果型トランジスタであることを特徴とする、請求項 13 に記載の電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改良型電子デバイス、特に、パターン形成された絶縁体および有機半導体の

10

20

30

40

50

層を備える、有機電界効果型トランジスタ（O F E T : organic field effect transistor）の製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

有機電界効果型トランジスタ（O F E T）は、ディスプレイ装置およびロジック有効回路（logic capable circuits）に使用されている。多くのディスプレイ用途に対しては、十分なコントラストと確実な動的な動作が得られるように、高いオン・オフ比が必要である。オン・オフ比における改良は、従来、例えば、米国特許第5 8 5 4 1 3 9号に開示されているように、有機半導体（O S C）層をパターン形成して、寄生漏洩電流を低減することによって達成されている。半導体層は、エッティング工程を使用する、従来式のリソグラフィによってパターン形成して、不要な区域から層を除去してもよい。そのような技法は、無機電子技術において十分に確立されている。しかしながら、有機半導体（O S C）は、エッティングによって容易に加工されないことが多い。例えば、O S C層は、活性区域だけにインクジェットによって被着させてもよい。米国特許第5 8 5 4 1 3 9号は、光学マスクを通してO S C層を照明することによって、オリゴチオフェンO S Cをパターン形成することについて考察している。

10

【0 0 0 3】

国際公開W O 2 0 0 6 / 0 4 8 0 9 2 A 1は、酸化剤をチャネル区域外のO S C層に塗布することによって、O S C層をパターン形成する方法を提唱しており、これによってオン・オフ比が改善されると報告している。

20

従来技術において提唱されているO S C層をパターン形成する、報告されたもう一つの方法は、トランジスタデバイスの回りの表面の表面エネルギー（湿潤性（wettability））を変化させることに基づいている。表面エネルギー勾配を介して、被着した液滴を誘導または閉じ込めるというこの概念は、周知の原理であり、例えば、A p p l . P h y s . L e t t . 7 9 , 3 5 3 6 (2 0 0 1 年) に記載されているように、インクジェット印刷工程に特に好適であることが報告されている。

20

【0 0 0 4】

しかしながら、従来技術において記載されている方法には、なお、さらなる改善の余地が残されている。したがって、本発明のねらいは、改良型の有機電子（O E）デバイス、特にボトムゲート（B G）型O F E Tの製造方法を提供することである。特に、O F E Tにおけるオン・オフ比を向上させて、チャネル区域における層の移動度を維持し、同時に他の区域における移動度を低減することがねらいである。本方法は、従来技術の方法の欠点を有することなく、時間効率、コスト効率および材料効率のよい大規模な電子デバイスの生産を可能にしなければならない。本発明のその他のねらいは、以下の詳細な説明から当業者には直ちに明白になる。

30

【0 0 0 5】

これらのねらいは、本発明において特許請求する方法を提供することによって達成できることがわかった。特に、高い電荷キャリア移動度を示す高い結晶化度（degree of crystallinity）を有する領域と、低い結晶化度を有するか、または低い電荷キャリア移動度を示すアモルファスでさえある領域とを含む、結晶化パターンを、O S C層に設けることができることがわかった。このことは、後にO S C層をその上に付加する、絶縁体層を設けることによって簡単に達成することが可能であり、この場合に絶縁体層は架橋性材料を含有し、特定の領域における架橋密度は、例えば、シャドーマスクを通してU V照射することによって変化させることができる。加工された絶縁体層にO S C製剤を塗布すると、増大させたU V照射を施した領域においてのみ、絶縁体層の表面にO S C結晶が形成されることになる。絶縁体層の他の領域上では、塗布されたO S Cはアモルファスとなるか、または結晶化度が低くなる。

40

【0 0 0 6】

U V照射を用いて絶縁体層のパターン形成を達成する方法は従来技術において知られている。しかしながら、これらの方法は、通常、強いU V放射を適用するものであり、絶縁

50

体層の表面で非常に激しい光誘起化学反応を作用させることに基づいており、これは表面自由エネルギーの大きな変化を生じることになる。しかしながら、このことによって、絶縁性の低下を生じることが多い。UV放射に起因する絶縁体層の損傷を低減するために、米国特許第2007/0096088A1は、UV放射によってその表面エネルギーを変化させることができ、かつUV放射に対して透過性のある材料を含む、追加の湿润性制御層を付加することを提唱している。しかしながら、追加の層を使用すると、デバイスおよびプロセスのコストが増加することになる。

【発明の概要】

【0007】

本発明は、有機電子(OE)デバイスの製造方法であって、10

基板上に、または前記OEデバイスの別の層の上に、架橋性の誘電体材料を含む絶縁体層を被着させるステップと、

前記誘電体材料の部分的であって完全ではない架橋を生じさせる、第1の放射線量または第1の熱エネルギーに、前記絶縁体層の1つまたは2つ以上の区域を露出させるステップと、

前記第1の放射線量または第1のエネルギーへの露出よりも、前記誘電体材料のより程度の高い架橋を生じさせる、第2の放射線量または第2の熱エネルギーに、前記絶縁体層の1つまたは2つ以上であって、全部ではない区域を露出させるステップであって、

前記2つの露出ステップの順序を逆転させることもできるステップと、

前記絶縁体層の少なくとも一部に有機半導体(OSC)層を被着させて、20

前記OSC層が、前記誘電体材料のより程度の高い架橋を有する絶縁体層の区域の少なくとも一部と直接的に接触するようにするステップと

を含む、前記方法に関する。

【0008】

好ましい態様において、本方法は、第1の露出ステップの前に、絶縁体層の1つまたは2つ以上の、しかしすべてではない区域において誘電体材料を部分的に架橋させて、それによって架橋された区域と架橋されていない区域とのパターンをもたらすステップを含み、前記誘電体材料の架橋は、好ましくは、耐溶媒性を与えるのに十分である。この好ましい態様による方法は、第1および第2の露出ステップの後に、前記先行ステップにおいて架橋されなかった残留誘電体材料を、例えば、溶媒洗浄液によって除去するステップをさらに含む。30

【0009】

本発明はさらに、前述および後述の方法によって入手可能な、または入手された有機電子(OE)デバイス、好ましくはトップゲート型またはボトムゲート型の有機電界効果型トランジスタ(OFET)、特に好ましくはボトムゲート型OFETに関する。

好ましくは、OEデバイスは、有機電界効果トランジスタ(OFET)、薄膜トランジスタ(TFT)、集積回路(IC)の構成要素、無線周波数同定(RFID)タグ、有機発光ダイオード(OLED)、エレクトロルミネセンスディスプレイ、フラットパネルディスプレイ、バックライト、光検出器、センサ、ロジック回路、メモリ素子、キャパシタ、有機光起電力(OPV)電池、電荷注入層、ショットキーダイオード、平坦化層(planarizing layers)、帯電防止フィルム、導体基板またはパターン、光電導体、光受容器、電子写真装置およびゼログラフィック装置(xerographic devices)からなる群から選択される。40

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1A】図1Aは、従来技術の典型的なボトムゲート/ボトムコンタクト型OFETを概略的に示す図である。

【図1B】図1Bは、従来技術の典型的なボトムゲート/トップコンタクト型OFETを概略的に示す図である。

【図2】図2は、従来技術の典型的なトップゲート型OFETを概略的に示す図である。50

【図3A】図3Aは、本発明によるボトムゲート／ボトムコンタクト型O F E Tの製造方法を例示的かつ概略的に示す図である。

【図3B】図3Bは、本発明によるボトムゲート／トップコンタクト型O F E Tの製造方法を例示的かつ概略的に示す図である。

【図4A】図4Aは、実施例1のO F E Tの交差偏光顕微鏡写真を示す図である。

【図4B】図4Bは、実施例1のO F E Tの伝達特性を示す図である。

【図4C】図4Cは、実施例1のO F E Tの伝達特性を示す図である。

【図4D】図4Dは、実施例1のO F E Tの伝達特性を示す図である。

【図5A】図5Aは、比較例1のO F E Tの交差偏光顕微鏡写真を示す図である。

【図5B】図5Bは、比較例1のO F E Tの伝達特性を示す図である。

【図5C】図5Cは、比較例1のO F E Tの伝達特性を示す図である。

【図5D】図5Dは、比較例1のO F E Tの伝達特性を示す図である。

【図6】図6は、比較例1のO F E Tと比較した、実施例1のO F E Tの伝達特性を示す図である。

【図7】図7は、実施例3のO F E Tの伝達特性を示す図である。

【0011】

発明の詳細な説明

「誘電体／誘電性 (dielectric)」および「絶縁性 (insulating)」または「絶縁体 (insulator)」という用語は、上記および下記において同義的に使用される。すなわち、絶縁体層への言及は、誘電体層をも含み、その逆も成り立つ。

「中間層 (interlayer)」という用語は、デバイスの他の2つの機能層または構成要素間、例えば、ゲート絶縁体層とゲート電極の間、またはゲート絶縁体層と半導体層との間に設けられる、有機電子デバイス内の層を意味する。

【0012】

O F E Tデバイスにおいてゲート電極によって覆われているか、またはそれと重なっている、ソース電極とドレイン電極の間の区域は、「チャネル区域」とも呼ばれる。

「ポリマー」という用語は、一般的には相対分子量の高い分子を意味し、その構造は、相対分子量の低い分子から、実際的または概念的に誘導されるユニットの多数の繰り返しを本質的に含む (Pure Appl. Chem., 1996年, 68, p. 2289を参照)。

【0013】

「繰り返し単位」または「モノマー単位」という用語は、構成繰り返し単位 (C R U: constitutional repeating unit) を意味し、これは、その反復が規則性マクロ分子、規則性オリゴマー分子、規則性ブロックまたは規則性分子鎖を形成する、最小構成単位である (Pure Appl. Chem., 1996年, 68, 2291を参照)。

【0014】

「放射 (radiation)」および「光放射 (photoradiation)」という用語は、本発明による架橋性材料における架橋反応を誘発するのに使用してもよい、特定の波長または波長範囲の任意の種類の放射、例えばU V放射を含むものと理解すべきである。好ましくは、本発明による架橋性材料は、U V放射への露出によって架橋可能であって、本発明の方法において使用される光放射は、U V放射である。しかしながら、U V放射に言及する、上記および下記の方法のいずれの態様も、使用する架橋性材料の種類に応じて、別の種類の光放射、例えば、可視または赤外 (I R) 域の波長を有する放射に適合させてもよい。

【0015】

「放射線量 (radiation dosage)」という用語は、所与の面積 (cm²) にわたって所与の時間 (s)、試料に加えられる放射電力 (W) を意味する。この線量は、J / cm² の単位で与えられ、通常は、特定波長または特定の波長域に対して定義される。

前述部および後述部において、「区域 (area)」と「領域 (region)」という用語は、絶縁体層またはO S C層などの、デバイス層のある一部を記述するのに同義的に使用される。

10

20

30

40

50

【0016】

本発明による方法は、好ましくは、例えば、光誘起または熱誘起または両者の組合せとすることのできる、[2+2]架橋などの、架橋に基づく材料を、OFEトデバイス、好ましくはOFEト、さらに好ましくはボトムゲート(BG)型構成を有するOFEトにおいて、絶縁体、特に有機ゲート絶縁体(OGI)として使用する。絶縁体層の特定の領域における架橋密度は、異なる領域が異なる放射線量に露出されるように、シャドーマスクを通して照射することによって、変化させることができる。

【0017】

本発明による方法の結果として、絶縁体層は、第1または第2の放射線量にのみ露出された領域と、第1および第2の放射線量の両方に露出された領域とのパターンを呈する。

加工されてパターン形成された絶縁体層に、スピニ塗布OSC製剤を塗布すると、増大されたUV放射線量に露出された領域においてのみ、絶縁体の表面上にOSC材料の結晶が形成されることになる。それと対照的に、低い放射線量に露出された、絶縁体層の他の領域上では、塗布されたOSC材料が、アモルファス層または結晶性の低い層を形成するのが観察される。

【0018】

従来技術の方法とは対照的に、本発明による結晶化パターンを有するOSC層を作成する方法は、例えば、米国特許第2007/0096088A1号に開示されているように、光照射によって表面エネルギーを変化させることに基づくものではない。また、表面エネルギーは、大幅に変化することはなく、新しい表面化学が導入されることはない。

特定の理論に結びつけることを望むものではないが、本発明の発明者らは、上述および後述のOSC層で観察されるパターン化された結晶化は、OSC層がその上に被着される絶縁体層の架橋密度に関係していると考えている。OSC結晶が絶縁体層の表面上に形成されるには、ある程度の硬度が必要であり、これによって、硬度が架橋密度と関連づけられる。結晶が形成され始める、対応する架橋密度RCは、絶縁体の不溶性を達成するのに必要な架橋密度RSよりも大幅に高い。RSよりも高いが、RCよりも低い架橋密度に対して、塗布されたOSC製剤は、非晶質、または非結晶性の膜を生じる。

【0019】

例えば、2+2カップリング化学法(またはその他の二分子架橋反応)に基づく架橋性ポリマー絶縁体材料の場合には、架橋密度は、系に供給される入射光子の量(例えば、放射線量)によって容易に制御することができる。このことも、架橋化学は、自己伝播効果がなく、かつ連鎖反応によらない、個別の、ほぼ独立した二分子2+2カップリング反応に基づくのが好ましいということによっている。

本発明の発明者らは、さらに、OSC結晶の形成は、後続のデバイス製造工程において、OGI層上に被着されるOSC製剤による、絶縁体層表面の膨潤量および/または貫入量に関係しているものと考えている。

【0020】

本発明による方法は、例えば、OSC結晶形成をチャネル区域だけに制限することによって、OFEトデバイス、特にBG型OFEトにおけるオフ電流を低減するのに有利に使用することができる。これによって、スピニ塗布などのエリア塗布技法によって、IJPなどのパターン形成被着法の低オフ電流を再現することが可能となる。さらに、他のパターン形成方法と組み合わせて、例えば、フレキソ印刷の解像度を向上させるのに使用することができる。それによって、これらの印刷技法の解像度が、トランジスタ特長サイズよりも低くなり、その結果として、本発明の方法は、位置精度の精密調整および/または改善にも使用することができる。したがって、バンク構造などのさらなる層を不要にすることができる。

【0021】

上述のように、本発明による方法と、従来技術に記載されている方法との重要な違いの一つは、光照射の効果である。従来技術式のUV照射は、通常、トランジスタデバイスのまわりの表面の表面エネルギー(または、湿潤性)を変化させることによって、(例えば

10

20

30

40

50

、通常はインクジェット印刷を使用する、溶媒系被着による)その後のOSC層の位置パターン形成を可能にする。表面エネルギー勾配を介して、付着液滴を誘導するか、または閉じ込めるという概念は周知の原理であり、例えばApp1. Phys. Lett. 79, p. 3536 (2001年)に記載されている。

【0022】

それと対照的に、本発明による方法においては、照射によって、意図した架橋反応以外のいかなる化学変化も生じることがないために、基板、すなわちOGI、それ自体の湿潤性/表面エネルギーは、光照射によって大きく影響されることがない。その代わりに、異なる放射線量による影響は、異なる架橋密度を有する絶縁体の領域を生成することにある。それによって、「OSC非結晶化誘発性」である、軟質であるが耐溶媒性のある領域と、「OSC結晶化誘発性」である、硬質領域とが絶縁体層に形成される。

10

【0023】

特に、例えば、米国特許第6690029号、同第7385221号、国際公開WO2005/055248A2、または同WO2008/107089A1に記載されているような、置換型ペントセン類またはアントラジチオフェン類のような、小分子OSC材料を使用する場合には、非結晶性の、非晶質OSC層の極端に低い電気的性能のために、これらの非晶質領域は、トランジスタデバイスの電気的性質に寄与/破壊することはない。そうではなく、トランジスタ特性は、主として、結晶性OSC形態を有する硬化(hard cured)領域によって決まる。結果として、トランジスタ性能は、OGI層および/またはOSC層の物理的パターン形成によって得られるデバイスの性能と非常に類似している。

20

【0024】

また、本発明による方法においては、OSCは、デバイスの全区域にわたって被着されており、能動トランジスタデバイス区域中にだけOSCを被着させることによって、物理的にパターン形成されてはいない。すなわち、本方法は、「シミュレートされた」パターン形成と記述することができ、例えば、大きな区域がOSCで覆われてあり、また表面エネルギー誘発パターン形成という概念が、被着された比較的大量のインクを閉じ込めるのに効率的ではない、フレキソ印刷またはグラビア印刷のような低解像度印刷方法に対して、特に、有利である。

【0025】

本発明による方法は、さらなる利点をもたらす。例えば、インクジェット印刷において、液滴がチャネル中に被着されると、それは、バンク構造が使用されていない場合には、通常、チャネル領域よりも大きい。本発明によるパターン形成方法を使用する場合には、チャネル区域は、結晶化区域として定義することができ、したがって、液滴はまだ大きな領域を覆っているが、結晶化は、パターン形成されたチャネル領域においてのみ発生することになる。このことによって、インクジェット印刷によって製造されるデバイスにおける結晶形態の改良をもたらすことができるとともに、インクジェットされた液滴がいわゆる「コーヒーミニ効果(coffee stain effect)」を起こすときに見られる、有害な形態の少なくとも一部を解消することができる。

30

【0026】

別の利点は、フレキソ印刷などの低解像度の方法を、OSC材料を除去することの複雑さ、または高解像度技法によるコストを伴うことなく、高解像度のパターン形成されたチャネルを作成するのに使用することができることである。

40

硬度/架橋密度またはポリマー絶縁体の膨潤係数に基づく、このようなパターン形成方法は、先行技術に記載されていない。

【0027】

本発明による方法のいくつかの好ましい特徴、および従来技術の方法と比較してのその差異は以下の通りである：

- ・絶縁体層のすべての部分は光放射に露出されるが、絶縁体層上に被着されたOSCの結晶化が望まれる、絶縁体層の特定の領域に、より高い放射線量が当てられる、

- ・絶縁体層の一部の区域は、光放射に露出されず、次いで、絶縁体層のパターン形成工

50

程の最後に、例えば、溶媒洗浄液を使用して架橋されていない誘電体材料を除去することによって、現像される。この方法は、電気接触を可能にするように、誘電体材料を貫通してバイア (Vias) を作成するのに適している。

【0028】

・第1の照射ステップにおいては、架橋性誘電体材料における架橋反応が部分的にすぎない、すなわち完全ではないように、放射線量が選択される。

・第2の照射ステップにおいては、絶縁体層の部分的に架橋された区域の一部が、さらに架橋されるか、または完全に架橋され、この場合に、完全架橋は、その後の絶縁体層のアニーリングによって達成してもよい。

・絶縁体層における架橋密度は変動し、絶縁体層の異なる区域において異なる程度の硬度および膨潤係数が得られ、これによって、絶縁体層のそれぞれの異なる区域に被着されたOSCの、異なる程度の結晶化が生じる。

【0029】

・より高い放射線量（すなわち、2つのステップにおいて2種の線量）が当てられた絶縁体層の区域は、絶縁体層上に被着されたOSCの高い結晶化度と高い性能を意図した区域である（すなわち、上記の従来技術概念と反対）。

・絶縁体層の誘電体材料の架橋反応とは別に、好ましくは、絶縁体層の表面において、さらなる化学反応および/または新規の基は形成されない。

【0030】

・絶縁体層の表面の極性および誘電体材料の誘電率は、好ましくは、本発明による方法の途中で大幅には変化しない（異なる放射線量を当てるによって、絶縁体層の表面エネルギーにおいて起こり得る変化は、意図するものではないが、表面エネルギーのわずかな変化は除外するものではない）。

・本方法は、（表面エネルギー誘起効果に基づく物理的パターン形成が実現可能でないか、または実際的ではない）大面積印刷方法に使用される。それによって、被着技法それ自体で達成可能なパターン形成の解像度よりも、より高い解像度を達成することができる。

【0031】

本発明の別の好ましい態様において、第1の放射線露出ステップは、（誘電体材料が熱的に硬化可能な材料である場合に）、誘電体材料を部分的に架橋するために、熱アニーリングステップで置換される。次いで、光/熱的の双方で硬化可能な系である場合には、第2の放射ステップが、光照射を使用することによって、または（材料が熱的にだけ硬化可能である場合には）レーザーを使用して、基板を熱的にパターン形成することによって、実行される。

【0032】

本発明の別の好ましい態様においては、実用的な架橋のための、第1の放射線量へ露出し、次いで誘電体材料のさらなる/完全な架橋のための第2の線量へ露出する過程は、逆転される。例えば、第1の露出ステップにおいて、放射線量が、シャドーマスクを通して供給されて、マスキングされていない（すなわち、露出された）誘電体材料の完全な、または部分的な架橋を誘発する。第2の露出ステップにおいて、放射線量は、第1の露出ステップにおけるよりも少なく、それは、例えば、第1の露出ステップにおいてマスキングされていた区域を架橋させて、それにより不溶化させる、フラッド照射 (flood irradiation) である。

【0033】

上記および下記で使用される、「部分架橋する」および「部分架橋された」という用語は、架橋性誘電体材料における架橋性成分の全体ではなく、一部分だけが、例えば第1の放射線量に露出されるときに、架橋反応によって反応することを意味する。「さらなる架橋」または「より程度の高い架橋」とは、先行の照射ステップにおいて反応していない、架橋性成分の少なくとも一部が、例えば、後続の照射ステップおよび/またはアニーリングステップにおける架橋反応によって反応することを意味する。

10

20

30

40

50

【0034】

好ましくは、本発明による方法は、以下のステップを含む。

- a) 例えば A 1 のゲート電極を、例えば蒸着によって、基板上に被着させるステップ、
- b) 架橋性誘電体材料を含む絶縁体層を、例えば、スピン塗布によって、ゲート電極および / または基板上に被着させ、続いて任意選択で前記誘電体材料をアニーリングするステップ、

b 1) 任意選択で、架橋された誘電体材料を含有する区域、および架橋された誘電体材料を含有しない区域を残すように、絶縁体層をパターン形成するステップであって、前記誘電体材料の架橋の程度が、好ましくは、フォトマスクまたはシャドーマスクを通して絶縁体層を光放射に露出させることによって、または選択区域だけを加熱するように熱レーザを使用して、絶縁体層を熱エネルギーに露出させることによって、耐溶媒性を与えるのに十分である、前記ステップ、

10

【0035】

c) 好ましくは、絶縁体層全体を露出させるとによって、かつ好ましくは、絶縁体層の異なる部分を異なる放射線量に露出させることなく、それによって架橋性誘電体材料における架橋反応を誘発させて、(ステップ b 1 においてまだ架橋されていない) 架橋性誘電体材料の架橋を生じさせる、第 1 の放射線量または第 1 の熱エネルギーに絶縁体層を露出させるステップであって、前記放射線量または熱エネルギーが、架橋反応が部分的だけであって、完全ではないように選択される、前記ステップ、

20

【0036】

d) 前記絶縁体層の全部ではないが一部の区域を、好ましくは、フォトマスクまたはシャドーマスクを通して光照射することによって、または熱レーザを使用することによって、ステップ c) におけるよりも、より程度の高い架橋性誘電体材料の架橋を生じさせる、第 2 の放射線量または第 2 の熱エネルギーに露出させるステップであって、前記露出された区域が、続いて重ねられる O S C 層における結晶 O S C 材料が望まれる区域、好ましくは、チャネル区域であり、その結果として、絶縁体層が、高架橋密度および低架橋密度の区域を示す、前記ステップ、

20

【0037】

d 1) 先行するステップにおいて架橋されなかった残留誘電体材料を、例えば溶媒洗浄液によって、任意選択で除去するステップ、

30

e) 例えば蒸着によって、例えば A u または A g のソース / ドレイン電極を、絶縁体層の上に被着させるステップ、

【0038】

f) 例えば、スピン塗布によって、O S C 層を前記ソース / ドレイン電極、ならびに前記絶縁体層の上に被着させて、任意選択で、続いて前記 O S C 層をアニーリングするステップであって、

任意選択で、ステップ c) の前にステップ d) を実行するか、かつ / または任意選択でステップ e) の前にステップ f) を実行するとともに、

前記ソース電極と前記ドレイン電極の間の区域がチャネル区域であって、前記 O S C 層が、少なくとも前記チャネル区域において、または少なくとも前記チャネル区域が全体的に重なる区域において、前記絶縁体層と直接的に接触している、前記ステップ。

40

【0039】

B G / ボトムコンタクト型 O F E T を製造するときには、O S C 層の前に、ソース / ドレイン電極が O G I 層上に被着されて、その結果として、ステップ e) および f) が、上述のような順序で実行される。

B G / トップコンタクト型 O F E T を製造するときには、ソース / ドレイン電極の前に、O S C 層が O G I 層上に被着される。この場合には、上記および下記のような本発明による方法において、ステップ f) はステップ e) の前に実行される。

【0040】

次いで、ステップ f) においては、ステップ d) において絶縁体材料が第 2 の放射線量

50

に露出されて、結果的に増大した架橋密度を有する、絶縁体表面の領域上に主として（好ましくはそこだけで）、OSC結晶が形成される。絶縁体表面のその他の領域上では、OSC材料は、非晶質であるか、または低い結晶度を有する。

正確な製造条件を容易に採用して、使用される対応する絶縁体およびOSC材料に対して最適化することができる。例えば、好ましくは、基板を洗浄するステップをステップa)の前に実行し、基板と絶縁体層の間の凝着力を増大させるために、表面処理を適用することができる。

【0041】

図1Aは、従来技術による、典型的なBG/ボトムコンタクト型OFEトの概略表現であって、このOFEトは、基板(1)上に設けられたゲート電極(2)、誘電体材料の層(3)（ゲート絶縁体層）、ソース(S)／ドレイン(D)電極(5)、OSC材料の層(4)、および後にその上に設けられることのある別の層またはデバイスから、または環境影響から、OSC層およびS/D電極を遮蔽または保護する、任意選択の第2の絶縁体層または保護層(6)を含む。二重矢印で示されている、ソース／ドレイン電極(5)の間の距離が、チャネル区域である。

10

【0042】

図1Bは、従来技術による典型的なBG/トップコンタクト型OFEトの概略表現であり、このOFEトは、基板(1)上に設けられたゲート電極(2)、誘電体材料の層(3)（ゲート絶縁体層）、OSC材料の層(4)、ソース(S)／ドレイン(D)電極(5)、ならびに別の層から、または環境影響から、OSC層およびS/D電極を遮蔽または保護する、任意選択の保護層(6)を含む。

20

図2は、従来技術による典型的なTG型OFEトの概略表現であり、基板(1)上に設けられたソース／ドレイン電極(5)、OSC材料の層(4)、誘電体材料の層(3)（ゲート絶縁体層）、ゲート電極(5)、および後に設けられることのある別の層またはデバイスからゲート電極を遮蔽する、任意選択の第2の絶縁体または保護層(6)を含む。

30

【0043】

図3Aは、本発明による、ボトムゲート／ボトムコンタクト型OFEトデバイスの製造方法を例示的かつ概略的に示す。簡単にするために、図3Aに示すように、単一ステップにおいて設けられる層の参照番号は、次のステップでは必ずしも表示されているとは限らない。

30

第1のステップa)においては、基板(10)上にゲート電極(20)が被着され、前記基板の表面は、好ましくは、ゲート電極を被着させる前に清浄化されている。

次のステップb)においては、架橋性誘電体材料(30)の層が、ゲート電極上に被着されて、ゲート絶縁体層として役割を果たす。

【0044】

写真パターン形成ステップb1)を実行することも可能であり、その場合には、誘電体材料がマスキングされて光放射を受け、その結果として、マスキングされていない部分だけが架橋される。このステップにおけるマスキングされた誘電体材料の残留部分は、次のステップc)およびd)における2種類の放射線量も受けることなく、その後に、現像工程によって、例えば、溶媒洗浄液によって除去することができる。

40

追加の写真パターン形成を実行することも可能であり、この場合には、次のステップc)およびd)において誘電体材料は、2種類の放射線量から完全にマスキングされており、それによってマスキングされていない部分だけが架橋される。これらのステップに続くマスキングされた誘電体材料の部分は、2種類の放射線量を受けることがなく、その後に、現像工程によって、例えば、溶媒洗浄液で洗浄することによって、除去することができる。

【0045】

次のステップc)において、誘電体材料(30)は、誘電体材料内での架橋を誘発する、第1の放射線量(矢印で示されている)に露出されるが、この放射線量は、架橋反応が完了することなく、部分的に架橋されたゲート絶縁体層(31)が生じるように選択され

50

る。

次のステップd)において、部分的に架橋された誘電体材料を含有するゲート絶縁体層(31)は、フォトマスクまたはシャドーマスク(70)によって覆われておらず、次いで、(矢印で示された)第2の放射線量に露出される。フォトマスク(70)は、放射線に対して透過性である領域(例えば、マスク内の穴)と、放射線に対して非透過性である、または部分的にのみ透過性である領域とのパターンを有する。結果として、部分的に架橋された誘電体層の選択された領域(31)だけが、第2の放射線量に完全に露出されるのに対して、その他の領域は、第2の放射線量に露出されないか、または部分的にだけ露出される。第2の放射線量は、誘電体材料の完全に露出された領域(32)において、さらなる架橋を誘発して、誘電体材料の露出されない、または部分的にだけ露出される領域(33)と比較して、より高い架橋密度をもたらす。

【0046】

ステップc)の前にステップd)を実行することも可能であり、それによって、上記の好ましい態様において述べたように、第1の放射線量は、部分的架橋に使用されて、第2の線量は、誘電体材料のさらなる架橋/完全架橋に使用される。

次いで、任意選択で、現像ステップd1)が実行され、この場合には、先行するステップにおいて架橋されなかった残留する誘電体材料が、例えば、溶媒洗浄液で洗浄することによって除去される。

次のステップe)において、ソース/ドレイン電極(50)が、ゲート絶縁体層上に被着される。

【0047】

次のステップf)において、有機半導体(OSC)材料の層が、ソース/ドレイン電極(50)およびゲート絶縁体層の上に被着されて、任意選択で、アニーリングステップが続く。ステップd)において第2の放射線量に完全に露出されて、結果的により高い架橋密度を有する絶縁体層表面の領域(32)と接触している、OSC層の領域(42)において主として、好ましくはそこだけにOSC結晶が形成される。ソース/ドレイン電極(50)と接触しているか、またはステップd)において第2のUV放射線量に露出されないか、または部分的にだけ露出されて、低い架橋密度を有する絶縁体層の領域(33)と接触している、OSC層の他の領域(43)においては、OSC材料の表面はアモルファスであるか、または結晶性が低い。

【0048】

図3Bは、本発明によるボトムゲート/トップコンタクト型OFTデバイスの製造方法を例示的かつ概略的に示す。ステップa)~d)は、図3Aの工程に対して上述したように、実行される。次のステップf)において、OSC材料の層が、ゲート絶縁体層の上に被着され、任意選択で、アニーリングステップがそれに続く。誘電体材料がステップd)において第2の放射線量に完全に露出されて、結果的により高い架橋密度を有する絶縁体層表面の領域(32)と接触している、OSC層の領域(42)において主として、好ましくはそこだけに、OSC結晶が形成される。ステップd)において第2のUV放射線量に露出されないか、または部分的にだけ露出され、低い架橋密度を有する絶縁体層の領域(33)と接触している、OSC層の他の領域(43)においては、OSC材料の表面は非晶質である。次のステップe)において、ソース/ドレイン電極(50)が、次いで、OSC層(41、42)の上に被着される。

【0049】

任意選択で、1つまたは2つ以上の別のステップにおいて、1つまたは2つ以上のさらなる絶縁体層または保護層が、OSC層(図3Aおよび3Bには示されない)の上に設けられる。図3Aおよび3Bに示すような工程において、光放射を、熱エネルギーで置換することも可能であり、フォトマスクの代わりに、熱レーザを使用して選択区域だけを加熱することができる。

【0050】

本発明による方法は、OFTに限定はされず、OSC層が絶縁体層の少なくとも一部

10

20

30

40

50

と直接的に接触するように絶縁体層の上に被着される、任意のO E デバイスの製造に使用することができる。当業者であれば、この工程をその他のO E デバイスの製造に使用するために、上記および下記に述べた方法に、容易に修正または変更を加えることが可能である。しかしながら、O F E T 、特にB G 型O F E T が特に好適である。

【0051】

例えば、本発明の別の好ましい態様において、好ましくはO G I である、パターン形成された絶縁体層を基板として使用して、T G 型O F E T デバイスが製造される。ガラス基板にO G I の層を塗布し、その後に上述の工程を使用してパターン形成することによって、チャネル領域においてのみO S C の結晶化を誘発することができる。上記のB G 型O F E T の場合のように、この効果は、標準的なパターン形成のない工程と比較したときの、O F E T デバイスのオフ電流を低減するのに使用することができる。

10

【0052】

トップゲート型O F E T デバイスを製造する好ましい方法は、以下のステップを含む：

a a) 架橋性誘電体材料を含有する絶縁体層が、例えば、被覆または印刷によって基板、例えばガラス基板またはプラスチック基板の上に被着されるステップ、

b b) 前記絶縁体層の全体ではないが一部の区域が、前記誘電体材料の架橋を発生させる（それによって結晶化を示す区域が生成される）より高い線量の光放射に、例えば、マスクを介して露出され、これに対して、その他の区域がより低い線量の前記光放射に露出されるステップ、

c c) ソース／ドレイン電極が、該ソース／ドレインの間のチャネル領域が前記絶縁体層のパターン形成された区域の上にある状態で、形成されるステップ、

20

【0053】

d d) O S C 材料の層が、前記絶縁体層および前記ソース／ドレイン電極の上に、例えば塗布または印刷によって被着され、その結果として、パターン形成されたチャネル区域においてO S C の高い結晶化度が、デバイスの他の区域において非晶質形態または低い結晶化度が生じるステップ、

e e) 有機ゲート絶縁体層（O G I ）が前記ソース／ドレインおよびO S C 層の上に被着されるステップであって、ゲート絶縁体層において使用するのに好ましい誘電体材料は、例えば、旭硝子株式会社から入手可能なC y t o p （登録商標）8 0 9 m のような、1 0 0 0 H z 、2 0 において、1 . 5 から 3 . 3 の低い誘電率を有する材料を含むか、またはそれで構成されているステップ、

30

f f) O G I 層上にゲート電極が形成されるステップ。

【0054】

本発明による方法によって製造されたO E デバイスにおいて、架橋性の絶縁体層は、例えば、O G I 層であるが、O S C 層と、O G I 層のような他の機能層との間に設けられる、誘電体中間層を表わすこともできる。そのような中間層は、例えば、O G I とO S C との間の凝着力を推進するか、または改善する、追加の機能を有することもできる。

本発明の好ましい態様において、架橋性絶縁体層は、ゲート絶縁体層である。本発明の別の好ましい態様においては、架橋性絶縁体層は中間層である。

【0055】

すなわち、別の好ましい方法においては、例えば、従来型有機誘電体材料を含む、ゲート絶縁体層が、基板の上、または上記のようなゲート電極の上に、ステップb 1)において被着される。次のステップb 2)において、架橋性誘電体材料絶縁体を含む第2の絶縁体層が、ゲート絶縁体層の上に被着され、ステップc)およびd)について上述したように、第1および第2の放射線量を照射される。次いで、ソース／ドレイン電極およびO S C 層が、ステップe)およびf)について上述したように、第2の絶縁体層の上に被着される。

40

【0056】

特に好ましいのは、以下の態様である：

- ・O E デバイスは、B G / トップコンタクト型O F E T である、

50

- ・ O E デバイスは、 B G / ボトムコンタクト型 O F E T である、
- ・ O E デバイスは、 T G 型 O F E T である、
- ・ 絶縁体層は、ゲート絶縁体層または中間層である、
- ・ O S C 層は、任意選択で置換ポリアセチレンを含むとともに、任意選択で有機結合剤を含む、

【 0 0 5 7 】

- ・ 第 2 の放射線量は、第 1 の放射線量よりも高い、
- ・ 第 1 の放射線量は、第 2 の放射線量よりも高い、
- ・ 第 1 の放射線量は、第 2 の放射線量と同じである、
- ・ 放射線は、好ましくは 250 ~ 400 nm、より好ましくは 300 ~ 400 nm の範囲の波長を有する、UV 放射線である、

10

【 0 0 5 8 】

- ・ 放射線は、好ましくは 365 nm の波長を有する、UVA 放射線である、
- ・ 放射線は、好ましくは 320 ~ 390 nm の範囲の波長を有する、UVB 放射線である、
- ・ 放射線は、好ましくは 254 nm の波長を有する、UVC 放射線である、

【 0 0 5 9 】

- ・ 第 1 および / または第 2 の放射線量は、架橋性材料に応じて、300 ~ 400 nm の波長に対して、0.1 mJ / cm² ~ 15 J / cm²、好ましくは 0.1 ~ 5 J / cm² である、

20

- ・ 第 2 の露出ステップにおいて、絶縁体層の選択された領域が第 2 の放射線量に露出されるのを少なくとも部分的に防止する、パターン形成された保護層、またはフォトマスク、またはシャドーマスクによって、絶縁体層が選択的に保護されている、

【 0 0 6 0 】

- ・ 第 1 の露出ステップにおいて、絶縁体の選択された領域が第 1 の放射線量に露出されるのを少なくとも部分的に防止する、パターン形成された保護層、またはフォトマスク、またはシャドーマスクによって、絶縁体層が選択的に保護されている、
- ・ 絶縁体層がより低い放射線量に露出されるステップにおいて、前記放射で露出される絶縁体層はマスキングされていない（フラッド照射）。

30

【 0 0 6 1 】

- 熱架橋性または、UV / 热デュアル架橋性誘電体材料も使用することもできる。熱架橋性誘電体材料に対しては、レーザ硬化などの技法を使用して、パターン形成を達成することができる。デュアル架橋性材料においては、フラッド照射ステップ（パターン形成ステップの前、後のいずれか）を、熱アニーリングステップで置換して耐溶媒性を達成することもできる。

【 0 0 6 2 】

- 絶縁体層を製造する材料は、好ましくは、エポキシ基、マレイミド基、クマリン基またはインダン基のような架橋性成分を含む桂皮酸ポリビニルまたは多環オレフィンなどの、光架橋性または熱架橋性の誘電体ポリマーから選択される。好適かつ好ましい材料は、例えば、Lisicon（登録商標）TMD203 または Lisicon（登録商標）TMD206（独国、ダルムシュタット、メルク社（Darmstadt, Merck KGaA）により市販）である。

40

【 0 0 6 3 】

- 好ましくは、O S C 層および絶縁体層のような、上記および下記のプロセスにおける個々の機能層の被着は、溶液処理（solution processing）技法を使用して実行される。これは、例えば、好ましくは、それぞれ O S C または誘電体材料を含み、さらに 1 種または 2 種以上の有機溶媒を含む製剤を、先に被着された層に塗布し、続いて溶媒（単数または複数）を蒸着させることによって行うことができる。好ましい被着技法としては、限定ではなく、浸漬塗布、スピンドル塗布、インクジェット印刷、凸版印刷、スクリーン印刷、ドクターブレード塗布、ローラ捺染、逆ローラー捺染、オフセットリソグラフィ印刷、フレキソ

50

印刷、ウェブ印刷 (web printing)、スプレー塗布、ブラシ塗布、またはパッド印刷があげられる。特に好ましい溶液被着技法は、スピンドル塗布、フレキソ印刷およびインクジェット印刷である。

【0064】

好ましくは、絶縁体層は溶液処理によって被着され、特に好ましくは、1種または2種以上の有機溶媒内に上記および下記のような架橋性材料を含む溶液を使用して被着される。好ましくは、誘電体材料の被着に使用される溶媒は、OSC材料を被着させるのに使用される溶媒と直交性であり、その逆も成り立つ。

好適な溶媒は、それに限定はされないが、炭水化物溶媒、芳香族溶媒、脂環式環状エーテル、環状エーテル、アセテート類、エステル類、ラクトン類、ケトン類、アミド類、環状炭酸塩または上記の多成分混合物を含む、溶媒から選択される。好ましい溶媒の例としては、シクロヘキサン、メチレン、キシレン、2-ヘプタノン、トルエン、テトラヒドロフラン、M E K、M A K (2-ヘプタノン)、シクロヘキサン、4-メチルアニソール、ブチルフェニルエーテル、およびシクロヘキシルベンゼン、特に好ましくは、M A K、ブチルフェニルエーテルまたはシクロヘキシルベンゼン、非常に好ましくは、M A K、ブチルフェニルエーテルまたはシクロヘキシルベンゼンがあげられる。

【0065】

絶縁体製剤における、それぞれの機能材料の合計濃度は、0.1～30wt%、好ましくは1～5wt%である。特に、高沸点の有機ケトン溶媒は、インクジェットおよびフレキソ印刷用の溶液での使用に有利である。

スピンドル塗布が被着方法として使用されるときには、誘電体材料は、例えば、200～4000 rpm、好ましくは500～2000 rpmで、例えば30秒間回転されて、典型的な層厚が0.1～1.5 μmの層をもたらす。スピンドル塗布の後に、フィルムを、昇温状態で加熱して、残留するすべての揮発性溶媒を除去することができる。

【0066】

架橋を行うには、被着後の架橋性誘電体材料を、電子ビームまたは、例えばX線、UV光線、IR光線または可視光線などの、電磁(化学線)放射線に露出させるのが好ましい。例えば、化学線放射は、波長が50～700 nm、好ましくは200～450 nm、最も好ましくは300～400 nmの波長を有するものを使用することができる。好適な放射線量は、典型的には5～5000 mJ/cm²の範囲内である。好適な放射線源としては、水銀、水銀/キセノン、水銀/ハロゲンおよびキセノンの各ランプ、アルゴンまたはキセノンのレーザー源、X線、または電子ビームがあげられる。化学線放射への露出は、露出領域において、誘電体材料の架橋性基における架橋反応を誘発する。例えば、架橋性基の吸収帯域外の波長を有する光源を使用して、架橋性材料に放射線感応型の光増感剤を添加することも可能である。

【0067】

任意選択で、放射線露出の後に誘電体層を、例えば70～130 nmの温度で、例えば1～30分間、好ましくは1～10分間、アニーリングする。昇温状態におけるアニーリングステップは、誘電体材料の架橋性基が光放射に露出されることによって誘起された、架橋反応を完了させるのに使用することができる。

【0068】

上記および下記のすべてのプロセスステップは、先行技術に記載されているとともに、当業者には周知である、既知の技法および標準的機器を使用して実行することができる。例えば、光照射ステップにおいては、市販のUVランプとフォトマスクを使用することができ、アニーリングステップは、オープン内、またはホットプレート上で実行することができる。本発明による電子デバイスにおける機能層の厚さは、好ましくは1 nm(単層の場合)～10 μm、特に好ましくは1 nm～1 μm、最も好ましくは5～500 nmである。

【0069】

有機電子デバイスの製作には、様々な基板、例えばガラスまたはプラスチックを使用し

10

20

30

40

50

てもよく、プラスチック材料が好ましくは、その例として、アルキドレジン、アリルエステル、ベンゾシクロブテン、ブタジエン-スチレン、セルロース、酢酸セルロース、エポキシド、エポキシポリマー、エチレン-クロロトリフルオロエチレン、エチレン-テトラフルオロエチレン、ガラス纖維強化プラスチック、フルオロカーボンポリマー、ヘキサフルオロプロピレンビニリデン-フッ化物コポリマー、高濃度ポリエチレン、パリレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアラミド、ポリジメチルシロキサン、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリケトン、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリスルファン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリウレタン、ポリビニルクロライド、シリコーンゴム、シリコーンがあげられる。

10

【0070】

好ましい基板材料は、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、およびポリエチレンナフタレートである。基板は、上記の材料を塗布された、任意のプラスチック材料、金属またはガラスとしてもよい。基板は、良好なパターン定義を確実にするために、好ましくは均質でなくてはならない。基板は、また、キャリア移動度を向上させるために、押出し、延伸(stretching)、研磨(rubbing)によるか、または有機半導体の方位を誘導する、光化学技法によって、均一に事前配列させてもよい。

20

【0071】

電極は、噴霧塗布、浸漬塗布、ウェブ塗布またはスピンドル塗布、または真空被着または蒸気被着方法、などの液体塗布によって被着させることができる。好適な電極材料および被着方法は、当業者には知られている。好適な電極材料としては、限定なしで、無機または有機の材料、両者の複合材があげられる。好適な導体または電極材料の例としては、ポリアニリン、ポリピロル、PEDOTまたはドープされた共役ポリマー、さらに、グラファイトまたは、Au、Ag、Cu、Al、Niまたはその混合物などの金属の粒子の分散液またはペースト、ならびにCu、Cr、Pt/Pdなどをスパッタリング塗布、蒸着された金属、またはインジウムすず酸化物(ITO)などの金属酸化物をあげることができる。有機金属前駆体は、液相から被着されてもよい。

20

【0072】

OSC材料、およびOSC層の応用方法は、当業者に知られており、文献に記載されている、標準的な材料および方法から選択することができる。

30

OFT層がOSCである、OFTデバイスに場合には、それは、n型またはp型のOSCの場合があり、真空被着または蒸気被着によって被着させるか、または好ましくは溶液から被着させることができる。好ましいOSCは、 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超えるET移動度を有する。

30

【0073】

OSCは、例えば、OFTにおけるアクティプチャネル材料、または有機整流ダイオードの層要素として使用される。大気処理を可能にするために、液体塗布によって被着されるOSCが好ましい。OSCは、好ましくは、噴霧塗布、浸漬塗布、ウェブ塗布、またはスピンドル塗布するか、あるいは任意の液体塗布技術によって被着させる。インクジェット被着も好適である。OSCは、任意選択で、真空被着または蒸気被着させてもよい。半導体チャネルは、同種の半導体の2つ以上の複合材としてもよい。さらに、p型チャネル材料は、層をドーピングする効果のために、例えば、n型材料と混合してもよい。多層半導体層も使用してもよい。例えば、半導体は、絶縁体界面近くで真性(intrinsic)であり、真性層に隣接して高度にドーピングされた領域を追加で塗布することができる。

40

【0074】

OSCは、モノマー化合物(ポリマーまたはマクロ分子と比較して、「小分子」とも呼ばれる)、またはポリマー化合物、あるいはモノマー化合物およびポリマー化合物の一方または両方から選択される1種または2種以上の化合物を含有する、混合物、分散物または配合物としてもよい。

40

OSCは、半結晶性、結晶性または多結晶性の化合物である。好ましくは、OSCは、

50

モノマー化合物であり、この場合には、結晶度において大きな変動を達成しやすい。さらに好ましくは、ポリマー半結晶性OSC材料である。

【0075】

モノマー材料の場合には、OSCは、好ましくは、共役芳香族分子であり、好ましくは、少なくとも3つの芳香族環を含有する。好ましいモノマーポリマーは、5、6または7員の芳香族環を含み、より好ましくは、5または6員の芳香族環を含有する。

芳香族環のそれぞれは、任意選択で、Se、Te、P、Si、B、As、N、OまたはSから、好ましくはN、OまたはSから選択される、1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含有する。

【0076】

芳香族環は、任意選択で、アルキル、アルコキシ、ポリアルコキシ、チオアルキル、アシル、アリール、または置換アリール基、ハロゲン、特にフッ素、シアノ、ニトロ、または任意選択でN(R³)(R⁴)で表わされる、置換2次または3次アルキルアミンまたはアリールアミン、ここでR³およびR⁴は独立してHであり、任意選択で置換アルキル、任意選択で置換アリール、アルコキシまたはポリアルコキシ基である。ここで、R³およびR⁴はアルキルまたはアリールであり、これらは任意選択でフッ素化してもよい。

これらの環は、任意選択で、-C(T¹)=CT(T²)-、-C=C-、-N(R')-、-N=N-、-(R')=N-、-N=C(R')-などの共役連結基と融着または連結する。T¹およびT²は、それぞれ独立にH、C1、F、-C-Nまたはアルキル基、特にC₁₋₄アルキル基を表わし；R'はH、任意選択で置換アルキルまたは任意選択で置換アリールを表わす。ここで、R'はアルキルまたはアリールであり、これらは任意選択でフッ素化されてもよい。

【0077】

さらに、本発明において使用することのできる、好ましいOSC材料は、ポリアセン、ポリフェニレン、ポリ(フェニレンビニレン)、これらの共役炭化水素ポリマーのオリゴマーを含む、プロフルオレンなどの、共役炭化水素ポリマー：テトラセン、クリセン、ペンタセン、ピレン、ペリレン、コロネン、またはこれらの可溶性、置換誘導体などの、縮合芳香族炭化水素；p-クウォータフェニル(p-4P)、p-キンキフェニル(p-5P)、p-セキシフェニル(p-6P)、またはこれらの可溶性置換誘導体などの、オリゴマーパラ置換フェニレン；ポリ(3-置換チオフェン)、ポリ(3,4-置換チオフェン)、任意選択で置換ポリチエノ[2,3-b]チオフェン、任意選択で置換ポリチエノ[3,2-b]チオフェン、ポリ(3-置換セエノフェン)、ポリベンゾチオフェン、ポリイソチアナフテン、ポリ(N置換ピロール)、ポリ(3-置換ピロール)、ポリ(3,4-置換ピロール)、ポリフラン、ポリピリジン、ポリ-1,3,4-オキサジアゾール、ポリイソチアナフテン、ポリ(N置換アニリン)、ポリ(2-置換アニリン)、ポリ(3-置換アニリン)、ポリ(2,3-二置換アニリン)、ポリアズレン、ポリピレンなどの共役複素環ポリマー；

【0078】

ピラゾリン化合物；ポリセレノフェン；ポリベンゾフラン；ポリインドール；ポリピリジン；ベンジデイン化合物；スチルベン化合物；トリアジン；置換金属または無金属ボルフィン、フタロシアニン、フルオロフタロシアニン、ナフタロシアニン、またはフルオロナフタロシアニン；C60およびC70フラーレン；N,N'-ジアルキル、置換ジアルキル、ジアリールまたは置換ジアリール-1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドおよびフルオロ誘導体；N,N'-ジアルキル、置換ジアルキル、ジアリールまたは置換ジアリール3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸ジイミド；バソフェナントロリン；ジフェノキノン；1,3,4-オキサジアゾール；11,11,12,12-テトラシアノナフト2,6キジメタン；、'ビス(ジチエノ[3,2-b]2',3'-d]チオフェン)；2,8ジアルキル、置換ジアルキル、ジアリールまたはジアルキニルアントラジチオフェン；2,2'ビベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェンを含む群から選択される、化合物、オリゴマーおよび化合物の誘導体を含む。好まし

10

20

30

40

50

い化合物は、上記のリストからのもの、および有機溶媒に可溶である、それらの誘導体である。

【0079】

特に好ましいOSC材料は、

チオフェン-2,5-ジイル、3-置換チオフェン-2,5-ジイル、任意選択で置換チエノ[2,3-b]チオフェン-2,5-ジイル、任意選択で置換チエノ[3,2-b]チオフェン-2,5-ジイル、セレノフェン-2,5-ジイル、または3-置換セレノフェン-2,5-ジイルから選択される、1つまたは2つ以上の反復ユニットを含む、ポリマーまたはコポリマーである。

さらに好ましいOSC材料は、例えば、U.S. 6,690,029、WO 2005/055248 A1またはU.S. 3,85,221に開示されているように、ペンタセン、テトラセンもしくはアントラセンなどの置換オリゴアセン類(oligoacenes)、またはビス(トリアルキルシリルエチニル)オリゴアセンまたはビス(トリアルキルシリルエチニル)ヘテロアセンのような、その複素環式誘導体である。

【0080】

本発明の別の好ましい態様においては、OSC層は、例えばWO 2005/055248 A1に記載されているように、レオロジー特性を調整する1種または2種以上の有機結合剤、特に、1000 Hz、20°において3.3以下の低い誘電率を含む有機結合剤を含む。

結合剤は、例えば、ポリ(-メチルスチレン)、ポリビニルシンナメート、ポリ(4-ビニルビフェニル)またはポリ(4-メチルスチレン)、またはその配合物から選択される。結合剤は、また、例えばポリアリールアミン、ポリフルオレン、ポリチオフェン、ポリスピロビフルオレン、置換ポリビニレンフェニレン、ポリカルボゾールまたはポリスチルベン、あるいはそれらのコポリマーから選択される、半導体結合剤としてもよい。

【0081】

文脈が明確にその逆を示さない限り、本明細書で使用するときには、ここで複数形の用語は、単数形も包含し、その逆も成り立つと解釈される。

なお、本発明の範囲内にありながら、本発明の前述の態様に対する変形を加えることができることが理解されるであろう。本明細書において開示される各特徴は、特に断らない限り、同様で、等価な、または類似の目的にかなう代替的特徴によって置換してもよい。すなわち、特に断らない限りは、開示される各特徴は、包括的な一連の等価な、または類似の特徴の一例にすぎない。

【0082】

本明細書において開示されるすべての特徴は、そのような特徴および/またはステップの少なくとも一部が互いに排他的である組合せを除いて、任意の組合せで組み合わせてもよい。特に、本発明の好ましい特徴は、本発明のすべての観点に応用可能であり、任意の組合せで使用してもよい。同様に、非本質的な組合せで記述された特徴は、(組合せではなく)別個に使用してもよい。

上記の特徴の多数は、特に好ましい態様の特徴は、本発明の態様の一部としてではなく、それ自身の権利において発明性がある。これらの特徴に対しては、本願で特許請求されているいざれかの発明に加えて、またはその代替として、独立した権利保護を要求してもよい。

【0083】

次に、以下の実施例を参照して、本発明をより詳細に説明するが、これらの実施例は、説明の目的だけのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。

以下のパラメータを使用する：

μ は電荷キャリア移動度、

W はドレイン電極/ソース電極の長さ(「チャネル幅」とも呼ばれる)、

L はドレイン電極/ソース電極の間の距離(「チャネル長」とも呼ばれる)、

I_{DS} はソース-ドレイン電流、

10

20

30

40

50

C_i はゲート誘電体の単位面積当たりのキャパシタンス、
 V_G はゲート電圧（単位 V）、
 V_{D_S} はソース ドレイン電圧、
 V_0 はオフセット電圧である。

【0084】

電気的な特性記述のために、サンプルは、プローブステーションに装入して、Sues S P H 100 プローブヘッドを介して Agilent 4155C 半導体アナライザに接続される。直線移動度および飽和移動度を、 $V_D = -5V$ および $V_D = -60V$ において、それぞれ以下の式を使用して計算した：

【数1】

$$\mu_{LIN} = -\frac{L}{W * Cox * VD} * \frac{\partial ID}{\partial VG}$$

$$\mu_{SAT} = \frac{2L}{W * Cox} * \frac{\partial \sqrt{ID}}{\partial VG}$$

ここで、 L および W はチャネルの長さおよび幅であり、 C_{ox} は誘電体キャパシタンス [F / cm²]、 ID はドレイン電流、平方根 ID は、 ID の絶対値の平方根、 VG はゲート電圧、 VD はドレイン電圧である。

【0085】

特に断らない限り、上記および下記に示す、誘電率（ ）、電荷キャリヤ移動度（ μ ）、溶解度パラメータ（ ）、および粘度（ ）のような物理パラメータのすべての具体的な値は、20 (±1) の温度を基準としている。オリゴマーおよびポリマーの分子量は、重量平均分子量 MW を意味し、これはポリスチレン標準に対する好適な溶媒内の GPC によって求めることができる。

【0086】

実施例 1

高線量 UVB 处理を使用するパターン形成 BG 型 OFET デバイス

ボトムゲート OFET は、以下に示し、図 3A に図解するように製造される。コーニング社の EagleXG (登録商標) ガラスを、3% Decon 90 に 70 度 30 分間、音波処理し、水で 2 度洗浄し、MeOH で音波処理し、次いで、スピニ塗布機上で振り落として乾燥させる。

30 nm 厚さのアルミニウムゲート電極が、基板の上に蒸着される (ステップ a)。

【0087】

Lisicon (登録商標) D 203 (独国、ダルムシュタット、メルク社 (Darmstadt, Merck KGaA) により入手可能) の誘電体層が、基板上にスピニ塗布され (1500 rpm で 30 秒)、120 度 1 分間、ホットプレート上で加熱される (ステップ b)。

基板全体を、320 ~ 390 nm の間の UVB 照射に 0.1 W / cm² の電力で 30 秒間、露出させる (合計線量は 3 J / cm²) (ステップ c)。

次いで、基板がシャドーマスクを介して、320 ~ 390 nm の間の第 2 の線量の UVB 照射に 0.1 W / cm² の電力で 30 秒間、露出させる (ステップ d)。このステップで露出される区域は、結晶化が必要とされる区域である。

【0088】

銀のソース / ドレイン電極が、誘電体層上に蒸着されて、チャネル $L = 50 \mu m$ および $W = 1000 \mu m$ のデバイスを作成する。基板は、表面処理製剤 Lisicon (登録商標) M 001 (独国、ダルムシュタット、メルク社 (Darmstadt, Merck KGaA) により入手可能) で 1 分間処理されて、イソプロピルアルコールで洗浄し、スピ

ン塗布機上で振り落としによって乾燥される(ステップe)。

O S C 製剤 L i s i c o n (登録商標) S 1 2 0 0 (独国、ダルムシュタット、メルク社(D a r m s t a d t, M e r c k K G a A)により入手可能)を、上記の処理の後に基板上にスピニ塗布し、次いで、ホットプレート上で100°で1分間、アニーリングする(ステップf)。任意選択で、デバイスは、最終ステップにおいて、不動態化することができる。

【0089】

比較例1

高線量UVB処理を使用する非パターン形成BG型デバイス

ボトムゲートO F E Tデバイスは、次の点を除いて実施例1におけるのと同一の方法で構築される。すなわち、ステップdにおいてシャドーマスクを適用せず、2つの露出ステップ(cおよびd)を同一のものとして、これによって、0.1W/cm²の電力で60秒間のUVB照射への一回の露出と等価になる。

【0090】

図4Aは、実施例1に従って製造されて、偏光顕微鏡を通して観察された、パターン形成されたデバイスを示す。増大されたUV線量を受けた区域は、結晶の形成を示しているが、それに対して低いUV線量を受けた区域は、結晶形成を示さず、黒く見えている。

図5Aは、比較例1に従って製造されて、偏光顕微鏡を通して観察された、パターン形成されていないデバイスを示す。この実施例においては、基板横断方向の架橋密度/UV線量の間の区別がなく、したがって、結晶の形成が基板全体にわたって発生する。

【0091】

図4B～Dは、実施例1に従って製造された、パターン形成されたデバイスの典型的なトランジスタ性能を示している。図5B～Dは、比較例1に従って製造された、パターン形成されていないデバイスの典型的なトランジスタ性能を示す。パターン形成されたデバイスで測定されたオフ電流は、パターン形成されていないデバイスで見られるよりも低いことが明確にわかる。この明確な効果は、線形移動度および飽和移動度の値に対して、またはオン電流の値に対して、重大な弊害なしに得られている。

【0092】

実施例2

低線量UVA処理を使用するパターン形成BG型O F E T

この実施例におけるボトムゲートO F E Tデバイスは、次の点を除いて実施例1におけるのと同一の方法で構築される。すなわち、ステップbにおいて誘電体層材料L i s i c o n T M D 2 0 3 がL i s i c o n T M D 2 0 6 によって置き換えられ、ステップcにおいて使用されるUV線量が、UVA(365nm)を0.01W/cm²の電力で30秒間(0.3J/cm²線量)であり、ステップdで使用されるUV線量が、UVA(365nm)を0.01W/cm²の電力で60秒間(0.6J/cm²線量)である。

【0093】

図6は、365nmUVA放射による、実施例2において記述した方法によって製造されたデバイスの典型的なトランジスタ性能を示しており、このデバイスは、パターン形成された区域とパターン形成なしの区域の両方を生成するような方法で製造された(基板の半分は、シャドーマスクの使用なしに照射された)。トランジスタ特性の測定によって、パターン形成が、オフ電流を装置の検出限界まで低減するのに効果を有することが示されている。パターン形成しないデバイスは、より高い、そして安定性の低いオフ電流の値を示す。測定されたオン電流において変化はない。

【0094】

実施例3

高線量UVA誘電体をパターン形成可能中間層/基板として使用するパターン形成されたTG型O F E T

パターン形成されたトップゲートO F E Tデバイスが次のように製造される。C o r n i n g 1 7 3 7 (登録商標)ガラスの基板を、3%D e c o n 9 0 中で70°で30分間

10

20

30

40

50

、音波処理し、水で2度洗浄し、MeOH中で音波処理し、次いで、スピニ塗布機上で振り落として乾燥させる。Lisicon TMD203（登録商標）（独国、ダルムシュタット、メルク社（Darmstadt、Merck KGaA）により入手可能）の誘電体層が基板上にスピニ塗布されて（1500rpmで30秒）、120で1分間、ホットプレート上で加熱される（ステップaa）。

【0095】

基板全体を、320～390nmの間のUVB照射に0.1W/cm²の電力で30秒間、露出させる（合計線量は3J/cm²）。次いで、この基板を、320～390nmの間の第2の線量のUVB照射に、シャドーマスクを介して、0.1W/cm²の電力で30秒間、露出させる（ステップbb）。露出される区域は、結晶化が必要とされる区域である。

30nm厚さの金のソース／ドレイン電極が基板上に蒸着されて、パターン形成された中間層上に、L=50μmおよびW=1000μmのチャネルを作成する（ステップcc）。

【0096】

基板は、表面処理製剤Lisicon（登録商標）M001（独国、ダルムシュタット、メルク社（Darmstadt、Merck KGaA）により入手可能）で1分間処理されて、イソプロピルアルコールで洗浄し、スピニ塗布機上で振り落としによって乾燥される。OSC製剤Lisicon（登録商標）S1200（独国、ダルムシュタット、メルク社（Darmstadt、Merck KGaA）により入手可能）を、上記の処理の後に、基板上にスピニ塗布し、次いで、ホットプレート上で、100で1分間、アニーリングする（ステップdd）。

CYTOP（登録商標）（FC-43中に9%、旭硝子株式会社）の誘電体層が、冷却された基板上にスピニ塗布されて（500rpmで10秒間、および2000rpmで20秒間）、ホットプレート上で100で2分間、加熱される（ステップee）。

【0097】

次いで、30nmの金層が、中間層上にゲート電極として蒸着される（ステップff）。

図7は、パターン形成されたTG型デバイスが生成されるときに、大幅に改善されるオフ電流を示す。比較デバイスは、標準のトップゲート型デバイスであり、清浄化されたガラス基板上にパターン形成中間層なしで製造されており、基板上には、S/D電極が熱的に蒸着されている。

10

20

30

【図 1 A】

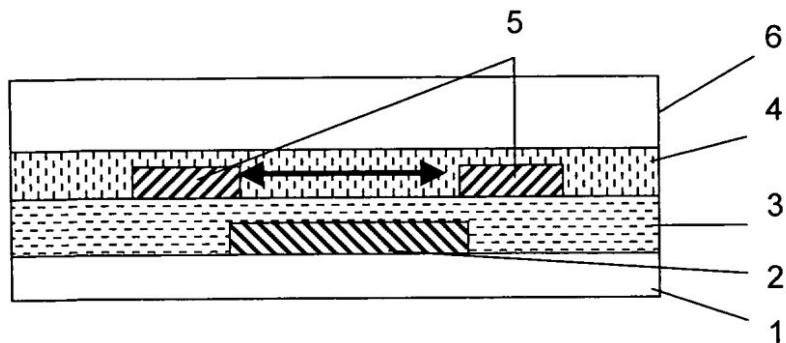


図 1A

【図 1 B】

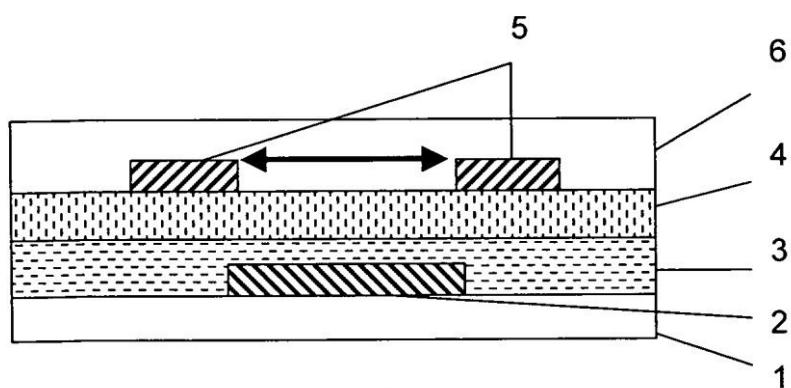


図 1B

【図 2】

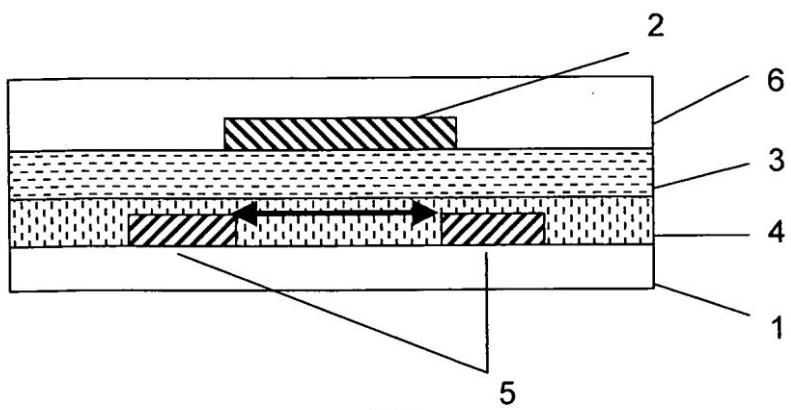


図 2

【図 3 A】

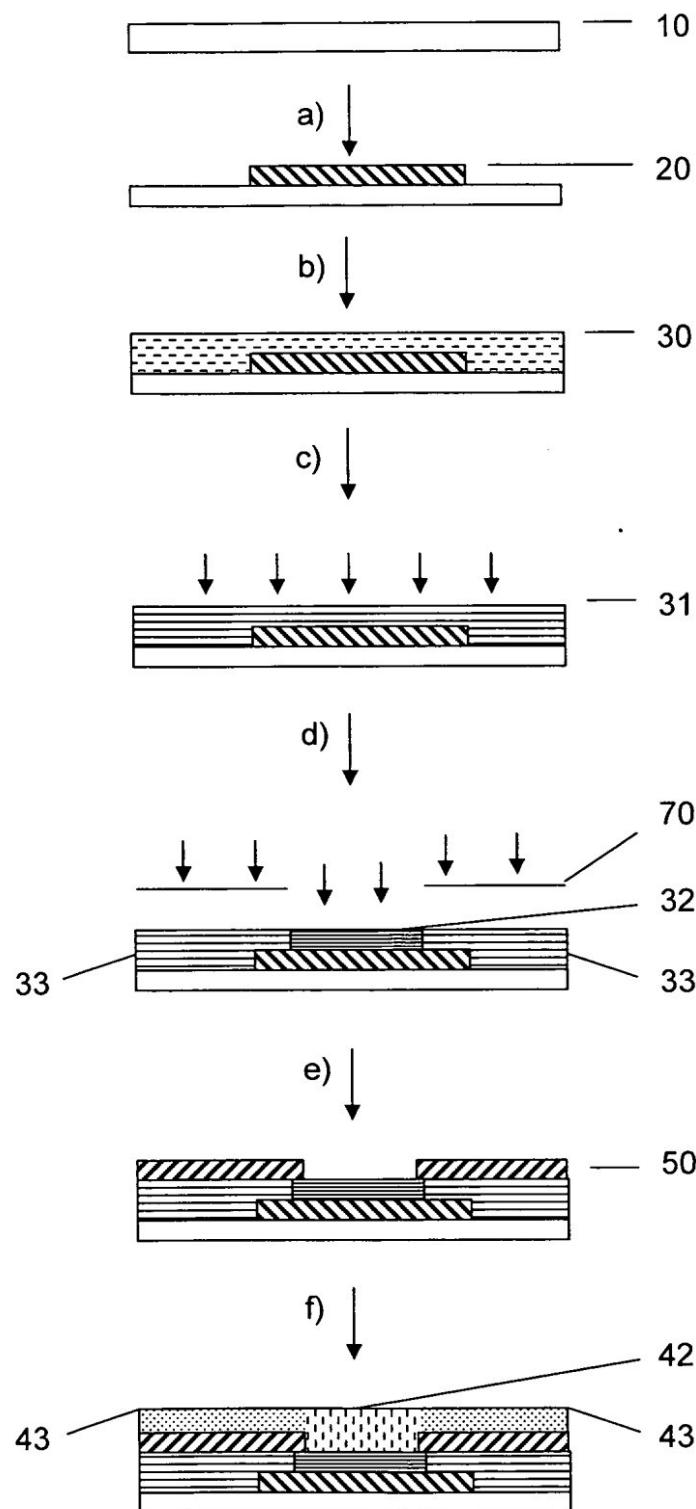


図 3A

【図 3 B】

ステップa)、b)およびc)は図3Aと同様

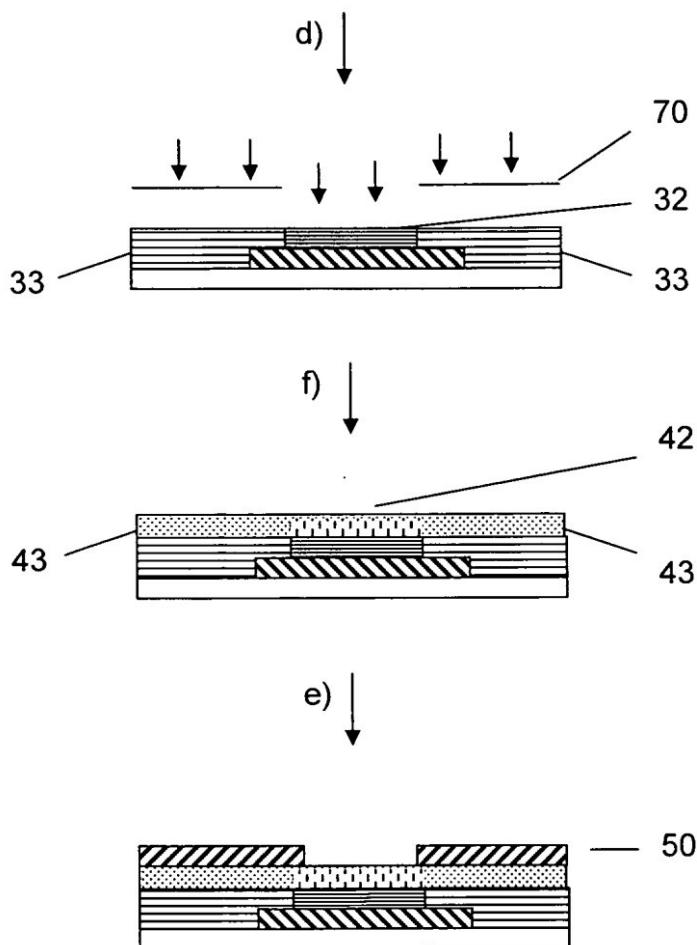


図 3B

【図 4 A】

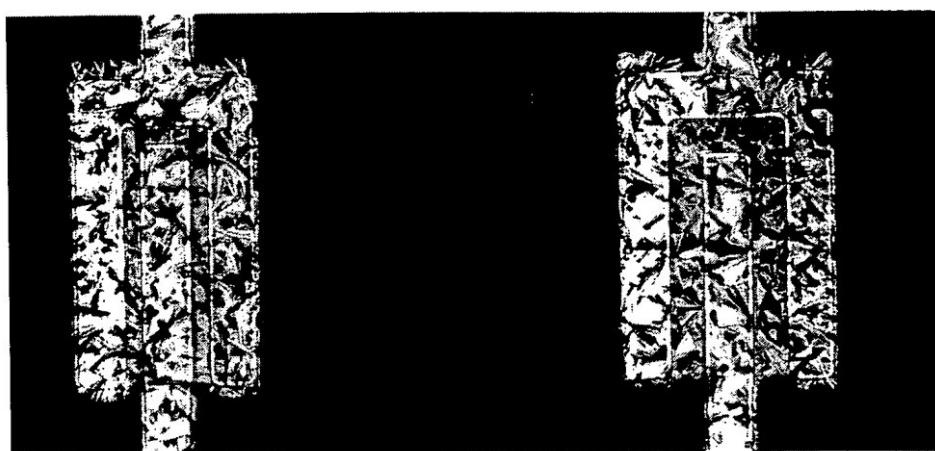


図 4A

【図 4 B】

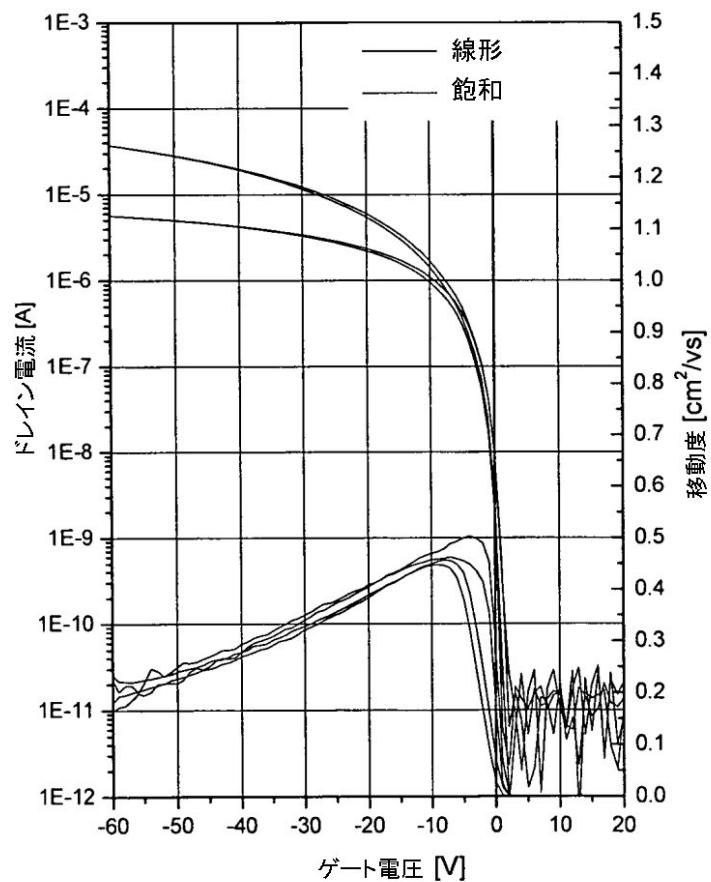


図 4B

【図 4 C】

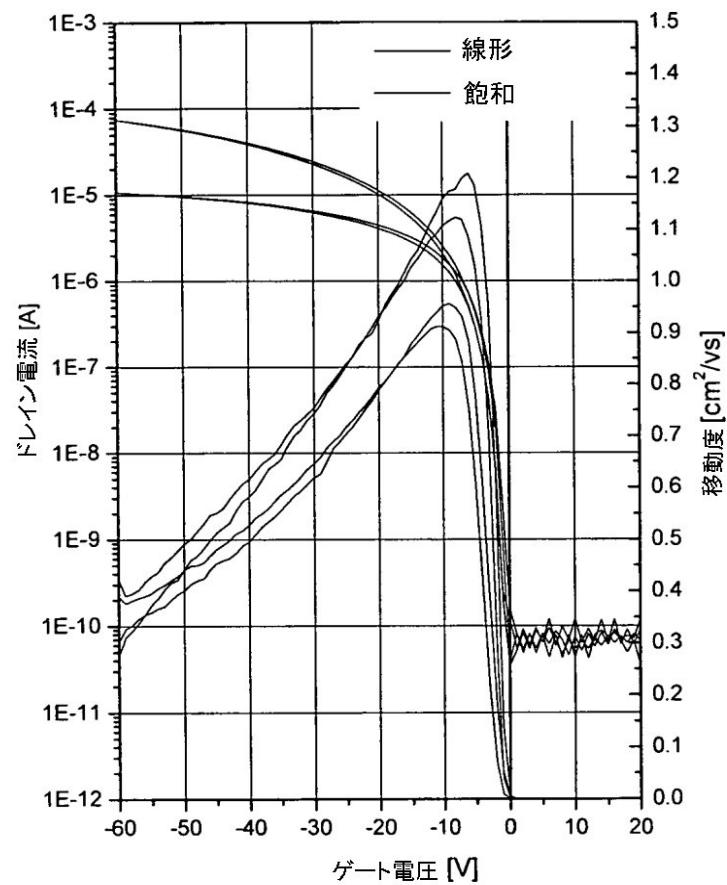


図 4C

【図 4 D】

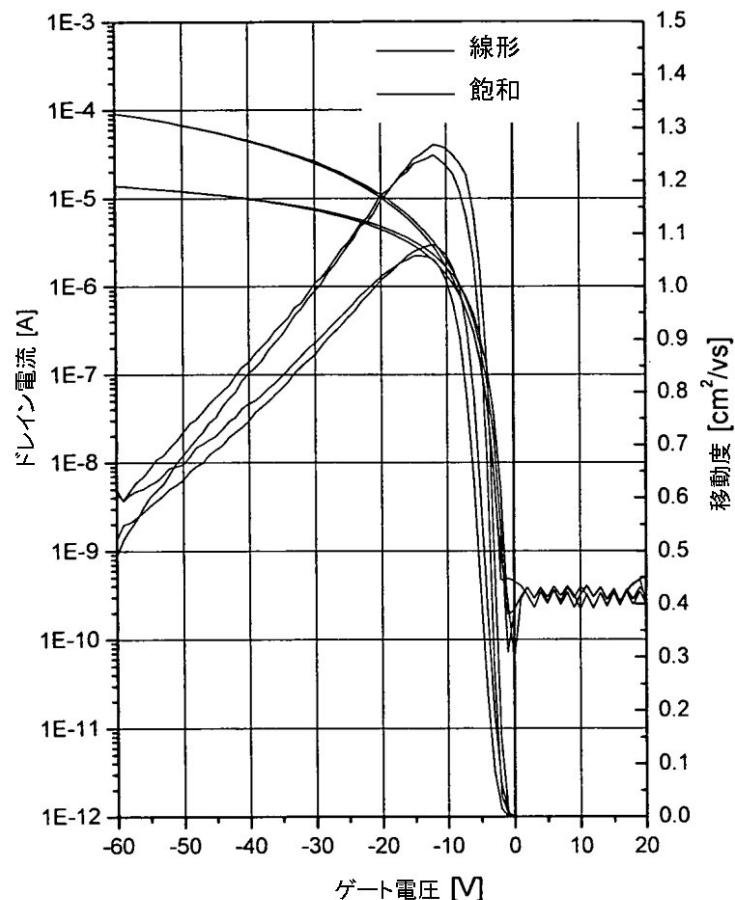


図 4D

【図 5 A】

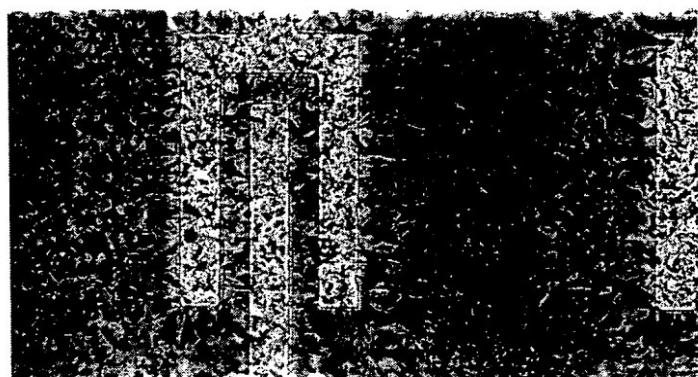


図 5A

【図 5 B】

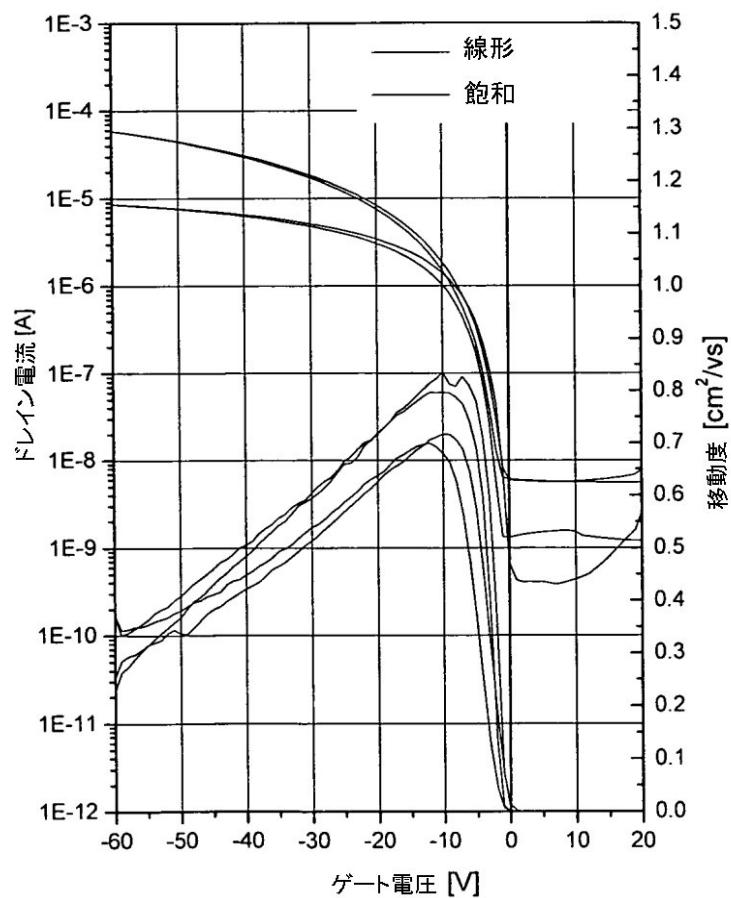


図 5B

【図 5 C】

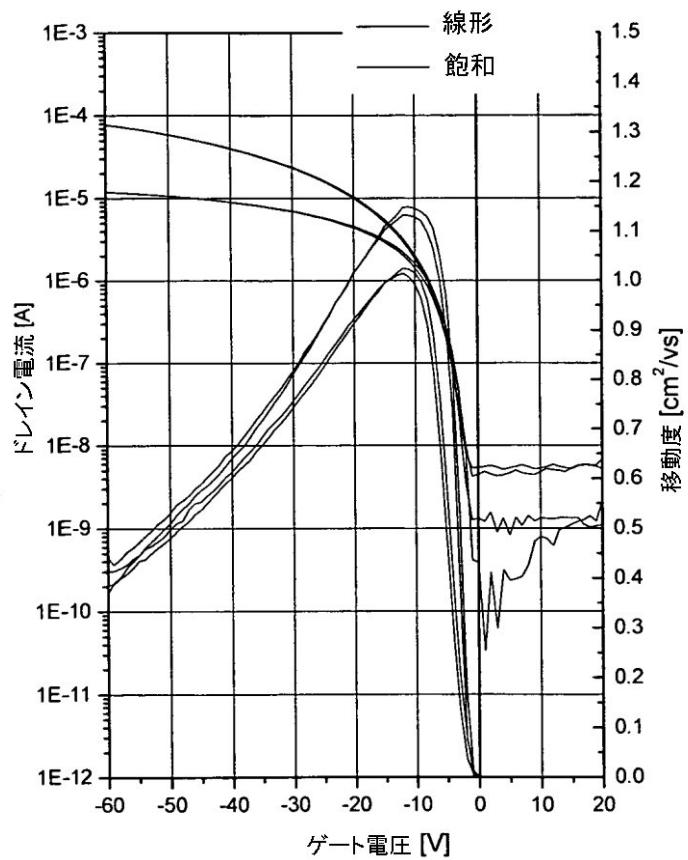


図 5C

【図 5 D】

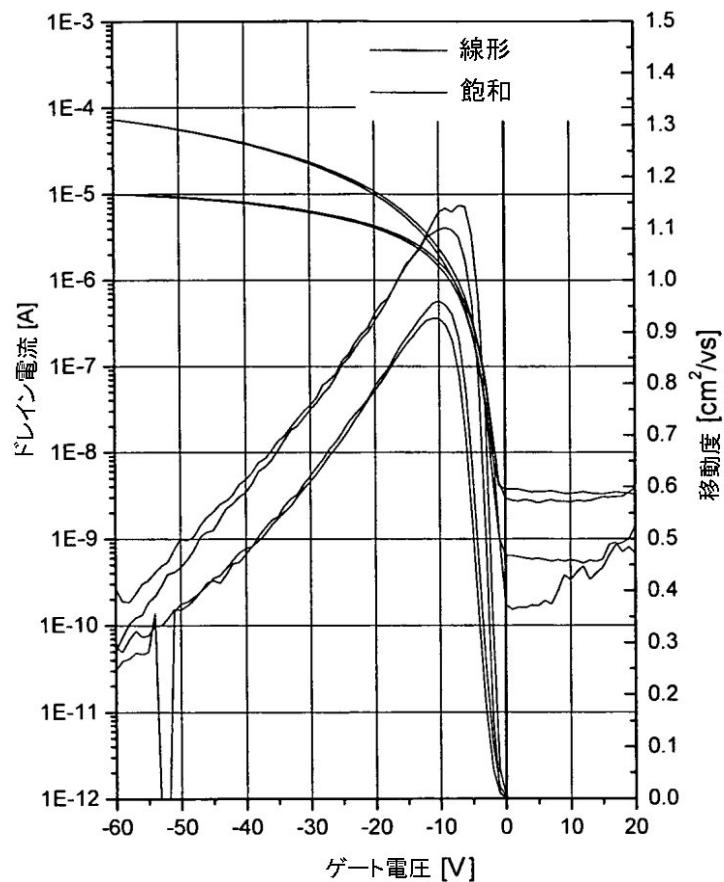


図 5D

【図 6】

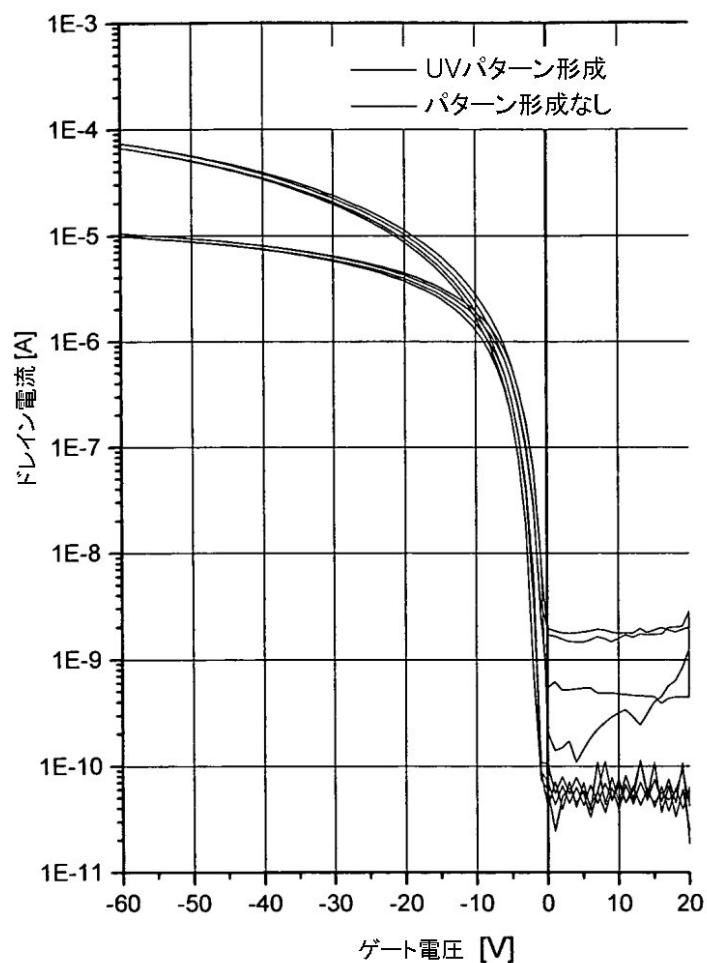


図 6

【図7】

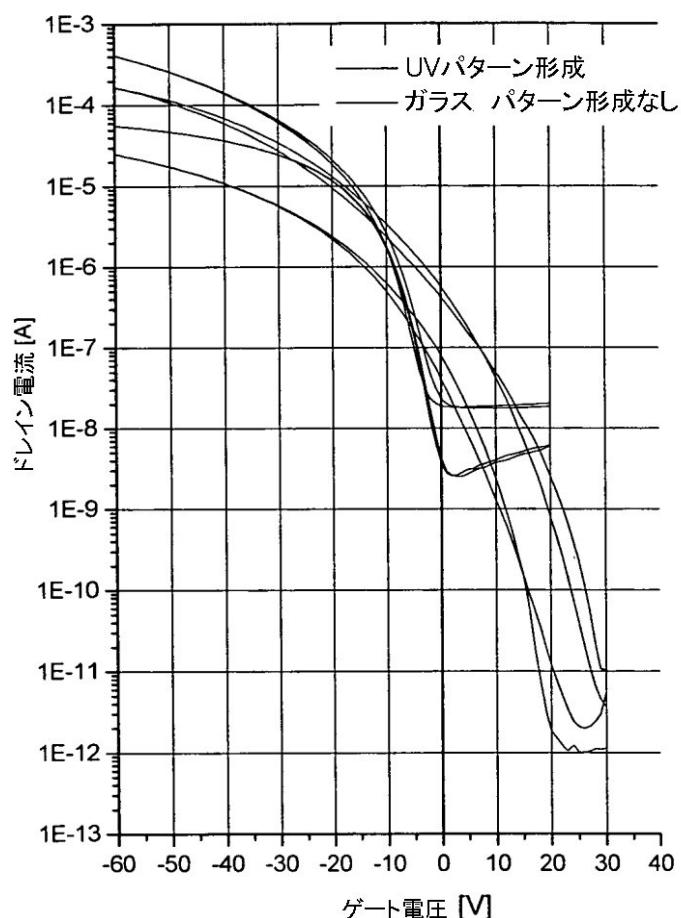


図 7

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/003950

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/05 H01L51/00
ADD.

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)
H01L

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/102690 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 25 November 2004 (2004-11-25) page 33, line 8 - page 34, line 10 page 34, line 21 - page 35, line 20; example 11 ----- JP 2007 256782 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 4 October 2007 (2007-10-04) paragraphs [0088], [0089], [0103]; figure 5, paragraph [0069] - paragraph [0075] ----- GB 2 403 023 A (SHARP KK [JP]) 22 December 2004 (2004-12-22) page 18, line 19 - line 25 -----	1-5,7-14 1-5,7, 9-11,13 1



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 document 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

Date of mailing of the international search report

21 December 2011

30/12/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pusch, Catharina

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2011/003950

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004102690 A2	25-11-2004	CA 2523346 A1 JP 4607888 B2 JP 2007528811 A WO 2004102690 A2	25-11-2004 05-01-2011 18-10-2007 25-11-2004
JP 2007256782 A	04-10-2007	NONE	
GB 2403023 A	22-12-2004	GB 2403023 A JP 2005011811 A KR 20040111203 A US 2004263060 A1	22-12-2004 13-01-2005 31-12-2004 30-12-2004

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,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,IS,JP,KE,KG,KM,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,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,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

(72)発明者 ミューラー, デイヴィッド, クリストフ
ドイツ連邦共和国 60322 フランクフルト アム マイン、フィッシャードシュトラーセ
28

(72)発明者 クル, トビー
イギリス国 ニューベリー アールジー20 オーエルエス、アンドーバー ロード、クライナン
(72)発明者 ミスキーヴィッツ, パウエル
イギリス国 サウサンプトン エスオー16 7ビーエー、387-383 ウィンチェスター
ロード、サリー ポイント、フラット 20

(72)発明者 カラスコ - オロスコ, ミゲル
イギリス国 ウィンチェスター エスオー21 3ビーエー、ブラックトルン クローズ 9
F ターム(参考) 5F058 AA07 AB06 AB07 AC10 AF04 AG01 AG09 AH04
5F110 AA05 CC03 CC05 CC07 DD01 DD02 EE03 EE43 FF01 FF27
FF36 GG05 GG28 GG29 GG42 GG58 HK02 HK32 NN02