

(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  
2012 年 10 月 18 日(18.10.2012)



(10) 国際公開番号  
**WO 2012/141116 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 51/40* (2006.01) *H01L 51/05* (2006.01)  
*H01L 29/786* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059632
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 9 日(09.04.2012)
- (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 2011-086982 2011 年 4 月 11 日(11.04.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和  
電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒  
1058518 東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号  
Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (日本についてのみ): 独立行政法人産業技  
術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF AD-  
VANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNO-  
LOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関  
一丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 近松 真之 (CHIKAMATSU Masayuki); 〒  
3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5  
独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).  
阿澄 玲子 (AZUMI Reiko); 〒3058565 茨城県つく  
ば市東 1-1-1 中央第 5 独立行政法人産業  
技術総合研究所内 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 篠崎 研二  
(SHINOZAKI Kenji) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区

芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内  
Tokyo (JP). 内田 博 (UCHIDA Hiroshi) [JP/JP]; 〒  
1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号  
昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 在原 元司 (ARIHARA Motoji); 〒1940021  
東京都町田市中町 3 丁目 2-12 キングダッ  
ド 204 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, 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, RW, 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, MD, 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, 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: ORGANIC SEMICONDUCTOR MATERIAL ACTIVATION METHOD

(54) 発明の名称: 有機半導体材料活性化方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a semiconductor material activation method that can improve or-  
derliness of molecules within a semiconductor material and improve carrier mobility and to provide a method for manufacturing a  
field-effect transistor. The present invention uses an ink, in which an organic semiconductor material or carbon-based semiconductor  
material is dissolved or dispersed in an organic solvent, and forms a semiconductor layer by forming a film or pattern by printing on  
a substrate. Furthermore, carrier mobility is improved by exposure of the semiconductor layer to pulse light having electromagnetic  
waves in a wavelength range between 1 pm and 1 m, exposure time between approximately 20 microseconds and approximately 10  
milliseconds, and an exposure interval between approximately 200 microseconds and 99.98 milliseconds.

(57) 要約: 本発明は、半導体材料内部の分子の秩序性を改善し、キャリア移動度を向上することができる半  
導体材料活性化方法および電界効果トランジスタの製造方法を提供することを目的とする。本発明は、有  
機半導体材料又は炭素系半導体材料が有機溶媒に溶解又は分散されたインキを使用し、基板上に印刷によ  
り膜又はパターンを形成して半導体層とし、更に半導体層に、1 pm~1 mの波長範囲の電磁波であり、  
照射時間が、約 20 マイクロ秒から約 10 ミリ秒の間であり、照射間隔が、約 200 マイクロ秒から約 9  
9.98 ミリ秒の間であるパルス光を照射してキャリア移動度を向上させるものである。

WO 2012/141116 A1

## 明 細 書

発明の名称：

### 有機半導体材料活性化方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、有機半導体材料および／または炭素系半導体材料活性化方法の改良およびその方法を用いた電界効果トランジスタの製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 近年の電子機器には、電界効果トランジスタが多用され必要不可欠となっている。しかしながら、無機半導体材料を用いた電界効果トランジスタの製造には、多数の真空プロセス、不純物のドーピングプロセス等が必要であり、電界効果トランジスタの製造コストが高くなっていた。

[0003] 一方、今日低価格で大量生産が必要とされている電子ペーパーや、RFIDタグ等の需要が高まっており、より低コスト、大量生産、短時間の回路製作により製造が可能である有機半導体が注目されている。有機半導体は、有機物の特性上、化合物半導体に比べて、スピンコート、印刷、インクジェット法等の低温下のウェットプロセスによる回路製作が可能であり、大面積、低コスト、簡易プロセスでの電界効果トランジスタの製造が期待されている（特許文献1、非特許文献1参照）。

#### 先行技術文献

##### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-60169号公報

##### 非特許文献

[0005] 非特許文献1：“High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits” H. Sirringhaus et al., Science, Vol.290 (2000) 2123-21

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、有機半導体材料を用いたウェットプロセスによる電界効果トランジスタは、単結晶化や真空蒸着法のようなドライプロセスを用いて製作された素子に比べ、素子内部での分子秩序性の低下、不純物の混入等が生じ、それがキャリア移動の障害となって電流密度が低下するという問題があった。

[0007] 本発明は、上記従来課題に鑑みなされたものであり、半導体材料内部の分子の秩序性を改善し、キャリア移動度を向上することができる半導体材料活性化方法および電界効果トランジスタの製造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

[0008] 上記目的を達成するために、請求項 1 に記載の半導体材料活性化方法の発明は、有機半導体材料および／または炭素系半導体材料のキャリア移動度を向上するための該材料の活性化方法であって、該材料にパルス光を照射することを特徴とする。

[0009] 請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 に記載の半導体材料活性化方法であって、前記パルス光が、 $1\text{ pm} \sim 1\text{ m}$ の波長範囲の電磁波であることを特徴とする。

[0010] 請求項 3 に記載の発明は、請求項 1 または請求項 2 に記載の半導体材料活性化方法であって、前記パルス光が、 $10\text{ nm} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の波長範囲の電磁波であることを特徴とする。

[0011] 請求項 4 に記載の発明は、請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の半導体材料活性化方法であって、前記パルス光が、フラッシュランプを備える光源から照射されることを特徴とする。

[0012] 請求項 5 に記載の発明は、請求項 4 に記載の半導体材料活性化方法であって、前記フラッシュランプが、キセノンフラッシュランプであることを特徴とする。

[0013] 請求項 6 に記載の発明は、請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載の

半導体材料活性化方法であって、前記パルス光の光源が繰り返しパルス光を照射できることを特徴とする。

[0014] 請求項 7 に記載の発明は、請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の半導体材料活性化方法であって、前記パルス光の照射時間が、約 20 マイクロ秒から約 10 ミリ秒の間であることを特徴とする。

[0015] 請求項 8 に記載の発明は、請求項 6 に記載の半導体材料活性化方法であって、前記パルス光の照射間隔が、約 200 マイクロ秒から約 99.98 ミリ秒の間であることを特徴とする。

[0016] 請求項 9 に記載の発明は、請求項 8 に記載の半導体材料活性化方法であって、前記パルス光の照射間隔が、10 Hz 以上で動作する光源により最長 99.98 ミリ秒であることを特徴とする。

[0017] 請求項 10 に記載の発明は、請求項 1 から請求項 9 のいずれか一項に記載の半導体材料活性化方法であって、パルス光照射を室温で行うことを特徴とする。

[0018] 請求項 11 に記載の発明は、請求項 1 から請求項 10 のいずれか一項に記載の半導体材料活性化方法であって、前記有機半導体材料がパイ共役系低分子または高分子化合物、及びそれらの誘導体からなる群から選択されるいずれかであり、前記炭素系半導体材料がフラーレン、カーボンナノチューブ及びそれらの誘導体からなる群から選択されるいずれかであることを特徴とする。

[0019] 請求項 12 に記載の発明は、請求項 1 から請求項 11 のいずれか一項に記載の半導体材料活性化方法であって、前記有機半導体材料がオリゴチオフェン、ポリチオフェン及びそれらの誘導体からなる群から選択されるいずれかであり、前記炭素系半導体材料がフラーレン及びそれらの誘導体からなる群から選択されるいずれかであることを特徴とする。

[0020] 請求項 13 に記載の発明は、請求項 1 から請求項 12 のいずれか一項に記載の半導体材料活性化方法であって、前記有機半導体材料が有機溶媒に溶解または分散されたインキを使用して基板上に印刷により膜またはパターンを

形成した後に、前記パルス光を照射すること特徴とする。

[0021] 請求項 1 4 に記載の発明は、請求項 1 3 に記載の半導体材料活性化方法であって、前記基板が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリイミドまたはポリカーボネートを含む樹脂フィルム、熱硬化または熱可塑性樹脂成型体、アルミナ、シリカまたはガラスセラミックスを含むセラミックス成型体、ガラス繊維または炭素繊維とフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミドまたは BT（ビスマレイミドトリアジン）レジンで構成された繊維強化樹脂積層体、紙製品およびこれらの等価物からなる群から選択される材料で構成される基板であることを特徴とする。

[0022] 請求項 1 5 に記載の発明は、請求項 1 3 または請求項 1 4 に記載の半導体材料活性化方法であって、前記印刷プロセスが、スクリーン印刷、インクジェット印刷、転写印刷、グラビア印刷、レーザー印刷、ゼログラフィー印刷、パッド印刷、スピンコート法、キャスト法、ディッピング法、スプレーコート法、ディスペンサー法、フォトリソグラフィー法およびこれらの組合せからなる群から選択されることを特徴とする。

[0023] 請求項 1 6 に記載の電界効果トランジスタの製造方法の発明は、請求項 1 から請求項 1 5 のいずれか一項に記載の半導体材料活性化方法により有機半導体材料および／または炭素系半導体材料を活性化させる工程を有することを特徴とする。

## 発明の効果

[0024] 本発明によれば、パルス光を照射することにより電界効果トランジスタのキャリア移動度及び電流密度を向上させることができる。

## 図面の簡単な説明

[0025] [図1]一般的な電界効果トランジスタ素子の構造を示す図である。

[図2]パルス光の定義を説明するための図である。

[図3]実施例にかかる電界効果トランジスタ素子の構造の概要図である。

## 発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明を実施するための形態（以下、実施形態という）を説明する

。

[0027] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、パルス光照射を用いて、電界効果トランジスタの材料である有機半導体材料および／または炭素系半導体材料のキャリア移動度を向上させ、電流密度を向上できるという知見を得て、本発明を完成した。

[0028] 図1(a)～(d)には、一般的な電界効果トランジスタ素子の構造が示される。ただし、本発明はこの構造に限定されるものではなく、他のゲート電極、ゲート絶縁膜層、半導体層の層構造を有するものであっても電界効果トランジスタであれば、何れにも本発明を適用できる。

[0029] 図1(a)は、基板1の上にゲート電極2、ゲート絶縁膜3、半導体層4、ソース電極5、ドレイン電極6が順次形成された構造である。また、図1(b)は、基板1の上にゲート電極2、ゲート絶縁膜3、ソース電極5、ドレイン電極6、半導体層4が順次形成された構造である。また、図1(c)は、基板1の上に半導体層4、ソース電極5、ドレイン電極6、ゲート絶縁膜3、ゲート電極2が順次形成された構造である。また、図1(d)は、基板1の上にソース電極5、ドレイン電極6、半導体層4、ゲート絶縁膜3、ゲート電極2が順次形成された構造である。

[0030] 上記半導体層4は、有機半導体材料ないし炭素系半導体材料で形成される。これらの材料としては、各種公知のウェットプロセスに適用可能な材料を使用でき、例えば有機半導体材料としては微結晶のペンタセン、オリゴチオフェン、ポリチオフェン、フルオレンービチオフェン共重合体等のパイ共役系低分子または高分子化合物、およびそれらの誘導体、炭素系半導体材料としてはフラーレン、カーボンナノチューブ及びそれらの誘導体等を用いることができるが、本実施形態の半導体層4に用いられる有機半導体材料、炭素系半導体材料は、これらに制限されるものではない。なお、上記有機半導体材料のうち、特にオリゴチオフェン、ポリチオフェン及びそれらの誘導体が好適であり、上記炭素系半導体材料のうち、特にフラーレン及びそれらの誘導体が好適である。これらの化合物は有機溶媒に溶解または分散されたイン

キを使用したウェットプロセスにより基板上に印刷すると結晶性の薄膜となる傾向が高いため、製膜後の後処理により結晶化度を向上させることによって、より高性能なデバイスとすることが可能だからである。なお、オリゴチオフェンとポリチオフェンとは分子量において相違するが、両者に明確な分子量の境界値はない。本明細書においては10量体未満のものを「オリゴチオフェン」、10量体以上のものを「ポリチオフェン」と呼ぶ。

[0031] 上記半導体層4を形成する各種公知のウェットプロセスでは、上記有機半導体材料および／または炭素系半導体材料が有機溶媒に溶解または分散されたインキを使用し、基板上に印刷により膜またはパターンを形成することにより半導体層4とする。このようなウェットプロセスとしては、例えばスクリーン印刷、インクジェット印刷、転写印刷、グラビア印刷、レーザー印刷、ゼログラフィー印刷、パッド印刷、スピンコート法、キャスト法、ディッピング法、スプレーコート法、ディスペンサー法、フォトリソグラフィー法等が挙げられ、その際、有機溶媒としてジクロロメタン、クロロホルム、二硫化炭素、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等を用いることができる。また、上記ウェットプロセスは、適宜組み合わせて実施してもよい。

[0032] なお、上記各ウェットプロセスは代表的な例を述べているものであって、半導体層4の形成方法は、これらに限定されるものではない。

[0033] 上記基板1は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリイミドまたはポリカーボネートを含む樹脂フィルム、熱硬化または熱可塑性樹脂成型体、アルミナ、シリカまたはガラスセラミックス（結晶化ガラス）を含むセラミックス成型体、ガラス繊維または炭素繊維とフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミドまたはBT（ビスマレイミドトリアジン）レジンで構成された繊維強化樹脂積層体、紙製品およびこれらの等価物からなる群から選択される材料で構成することができるが、これらに限られるものではない。

- [0034] 上記ゲート絶縁膜 3 は、絶縁性を有する材料であれば特に制限はなく、例えば酸化シリコン、窒化シリコン、酸化チタン、酸化アルミニウム等の無機物や P V A（ポリビニルアルコール）、P M M A（ポリメチルメタクリレート）、P V P（ポリビニルフェノール）、B C B（ジビニルテトラメチルジシロキサン ビスベンゾシクロブテン）等の有機物を用いることができるが、絶縁膜材も同様にこれらに制限されるものではない。
- [0035] 上記ゲート電極 2 の材料としては、p または n 型ドーパシリコン、インジウム、I T O やドーピングにより導電性を示すポリチオフェン、ポリアニリン等の高分子や金、銀、白金、クロム等の金属を用いることができるが、これらに限定されるものではない。
- [0036] ソース電極 5 及びドレイン電極 6 は、真空蒸着、スパッタ、C V D（化学気相成長）等の気相成長法やインクジェットその他の印刷法により形成してもよい。
- [0037] ここでソース電極 5、ドレイン電極 6 の導電材料としてはクロム、アルミニウム、インジウム、貴金属類（A u、A g、C u、P t）、アルカリ金属（L i、N a、K、R b、C s）、アルカリ土類金属（M g、C a、S r、B a）等の金属材料あるいはカーボン等の微粉体、ならびにナノ粒子や有機 A g 化合物等の導電材を含有する各種導電性ペースト等の公知の材料を用いることができる。電極材もこれらに限定されるものではない。
- [0038] 本実施形態では、上記ウェットプロセスにより有機半導体材料および／または炭素系半導体材料で半導体層 4 を形成した後、さらにこれにパルス光を照射してキャリア移動度を向上させる。本明細書中において「パルス光」とは、光照射期間（照射時間）が短時間の光であり、光照射を複数回繰り返す場合は図 2 に示すように、第一の光照射期間（o n）と第二の光照射期間（o n）との間に光が照射されない期間（照射間隔（o f f））を有する光照射を意味する。図 2 ではパルス光の光強度が一定であるように示しているが、1 回の光照射期間（o n）内で光強度が変化してもよい。上記パルス光は、キセノンフラッシュランプ等のフラッシュランプを備える光源から照射さ

れる。このような光源を使用して、半導体層 4 を構成する有機半導体材料および／または炭素系半導体材料にパルス光を照射する。n 回繰り返し照射する場合は、図 2 における 1 サイクル (on + off) を n 回反復する。なお、繰り返し照射する場合には、次パルス光照射を行う際に、基材を室温付近まで冷却できるようにするため基材側から冷却することが好ましい。

[0039] パルス光の 1 回の照射時間 (on) としては、約 20 マイクロ秒から約 10 ミリ秒の範囲が好ましい。20 マイクロ秒よりも短いと性能向上の効果が低く、10 ミリ秒よりも長いと光劣化、熱劣化による悪影響のほうが大きくなり好ましくない。パルス光の照射は単発で実施しても効果はあるが、上記の通り繰り返し実施することもできる。その際のパルス光の照射間隔 (off) は、約 200 マイクロ秒から約 99.98 ミリ秒の範囲が好ましい。200 マイクロ秒より短いと光劣化、熱劣化による悪影響のほうが大きくなり、99.98 ミリ秒よりも長いと性能向上の効果が低くなり好ましくない。なお、上記パルス光の照射には、10 Hz 以上で動作する光源を使用することができる。

[0040] また、上記パルス光としては、1 pm ~ 1 m の波長範囲の電磁波を使用することができ、好ましくは 10 nm ~ 1000 μm の波長範囲の電磁波（遠紫外から遠赤外まで）、さらに好ましくは 100 nm ~ 2000 nm の波長範囲の電磁波を使用することができる。このような電磁波の例としては、ガンマ線、X 線、紫外線、可視光、赤外線、マイクロ波、マイクロ波より長波長側の電波等が挙げられる。なお、熱エネルギーへの変換を考えた場合には、あまりに波長が短い場合には、半導体材料自体へのダメージが大きく好ましくない。また、波長が長すぎる場合には効率的に吸収して発熱することが出来ないので好ましくない。従って、波長の範囲としては、前述の波長の中でも特に紫外から赤外の範囲が好ましく、より好ましくは 100 nm ~ 2000 nm の範囲の波長である。

[0041] 上記パルス光の照射工程は、必須ではないものの不活性雰囲気下 (N<sub>2</sub>、Ar、He 等) または真空中で実施することが望ましく、加熱して照射するこ

ともできるが、照射前に熱変性を受けるおそれもあるので、室温付近で照射することが好ましい。

[0042] このようなパルス光照射を行える装置としては、Xenon社のSint  
ronシリーズ、NovaCentrix社のPulseForgeシリーズ  
等が市販されている。

[0043] また、パルス照射の後、更に加熱処理によって性能を向上させることが出  
来る。加熱処理の条件としては、必須ではないものの、不活性雰囲気下（N<sub>2</sub>  
、Ar、He等）または真空中が望ましく、温度は40～200℃の温度で  
、時間は5分～20時間の範囲とすることができる。この加熱処理条件は、  
通常の生産工程で効率的な範囲のものであるが、本発明は必ずしもこの条件  
に制限されるものではない。

[0044] 以上に述べた実施形態によれば、半導体層の形成に生産性の低下、高コスト  
を伴うドライプロセスを用いず、ウェットプロセスにより簡易的に形成で  
きるので、高性能の電界効果トランジスタの低コストでの生産法を提供する  
ことができる。また、簡易プロセスでありながら素子内部の分子秩序が改善  
され電界効果トランジスタのオン電流の増幅を行うことができる。さらに、  
不活性雰囲気下（N<sub>2</sub>、Ar、He等）又は真空中で加熱処理することにより  
電界効果トランジスタの性能を向上させることができる。

## 実施例

[0045] 以下、本発明の実施例を具体的に説明する。なお、以下の実施例及び比較  
例は、本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明はこれらの実施  
例に制限されるものではない。

[0046] 図3は、実施例にかかる電界効果トランジスタ素子の構造の概要図である  
（ゲート電極は省略している）。厚さ300nmの酸化膜8のついたpまたは  
n型ドーパシリコン基板7に半導体層9、ソース電極10、ドレイン電極  
11を順次形成した構造である。

[0047] 実施例1

フラーレン誘導体C<sub>60</sub>-mC12（C<sub>60</sub>-fused N-methyl

pyrrolidine-*meta*-C<sub>12</sub> phenyl) を用いた N チヤネル FET

- [0048] 厚さ 300 nm の酸化膜（酸化シリコン）がついた p 型ドーパ（ドーパ種：ボロン）シリコン基板（20 mm × 20 mm × 525 μm<sub>t</sub>、抵抗率：0.02 Ω cm 以下）をエタノールで超音波洗浄し、HMDS（ヘキサメチルジシラザン）に 1 時間浸して表面処理を行った。その後、クロロホルム溶液で超音波洗浄した。
- [0049] 非特許文献（"Studies on Structures and Properties of Long Alkyl Chain-linked C<sub>60</sub> Cast Films" 近松真之博士学位論文（2001年 東京都立大学））記載の方法により合成した C<sub>60</sub>-*m*C<sub>12</sub>（上記論文では *m*-C<sub>12</sub> と表記）のクロロホルム 1.0 質量% 溶液を調製し、上記基板にスピコートし（2000 rpm / 60 秒）、薄膜を形成した。薄膜の上に所定の開口パターンを有する厚さ 0.01 mm のニッケル製マスクを用いてチャネル長 20 μm、チャネル幅 5 mm、厚さ 30 nm となるように金を蒸着してソース、ドレイン電極（ともに 5 mm × 1 mm）を形成した。本構造の電界効果トランジスタでは p 型ドーパシリコン基板がゲート電極として機能する。
- [0050] トランジスタ特性の測定は、10<sup>-5</sup> ~ 10<sup>-6</sup> Torr（1.33 × 10<sup>-3</sup> ~ 1.33 × 10<sup>-4</sup> Pa）の真空中で行った。パルス光照射には Xenon 社製 Sinteron 2000 を用いた（照射条件：2070 J、パルス幅 2000 マイクロ秒、電圧 3000 V、照射距離 25.4 mm、単発照射）。
- [0051] トランジスタ特性を測定したところ、パルス光照射したデバイスは 0.1 ~ 0.2 cm<sup>2</sup> / Vs 程度のキャリア移動度を示し、パルス光照射していないデバイス（後述の比較例 1）より性能が向上した。これは、パルス光照射により半導体材料である C<sub>60</sub>-*m*C<sub>12</sub> の薄膜が局所的に加熱されることにより薄膜中に含まれる溶媒、酸素、水等の残留物の除去や結晶性の向上が図られたためと考えられる。
- [0052] 実施例 2

オリゴチオフエン誘導体 ( $\alpha$ ,  $\omega$ -bis(2-hexyldecyl)-sexithiophene (BHD6T)) を用いた P チャネル FET

[0053] 厚さ 300 nm の酸化膜 (酸化シリコン) がついた n 型ドーパ (ドーパ種 : アンチモン) シリコン基板 (20 mm  $\times$  20 mm  $\times$  525  $\mu$ m<sup>t</sup>、抵抗率 : 0.02  $\Omega$ cm 以下) をエタノールで超音波洗浄し、HMDS (ヘキサメチルジシラザン) に 1 時間浸し、表面処理を行った。その後、クロロホルム溶液で超音波洗浄した。

[0054] 非特許文献 (M. Lu, S. Nagamatsu, Y. Yoshida, M. Chikamatsu, R. Azumi, and K. Yase Chem. Lett., 2010, 39, 60. の Supporting Information : [http://www.jstage.jst.go.jp/article/cl/39/1/39\\_60/\\_applist](http://www.jstage.jst.go.jp/article/cl/39/1/39_60/_applist)) 記載の方法により合成したオリゴチオフエン誘導体 (BHD6T) のクロロホルム 0.6 質量% 溶液を調製し、上記基板にスピコートし (2000 rpm / 60 秒)、薄膜を形成した。その後、実施例 1 と同様の条件でトランジスタを作製した。本構造の電界効果トランジスタでは n 型ドーパシリコン基板がゲート電極として機能する。

[0055] トランジスタ特性の測定は、窒素雰囲気中、室温で行った。パルス光照射には Xenon 社製 Sinteron 2000 を用いた (照射条件 : 2070 J、パルス幅 2000 マイクロ秒、電圧 3000 V、照射距離 25.4 mm)。

[0056] トランジスタ特性を測定したところ、パルス光照射したデバイスは 0.1 ~ 0.2 cm<sup>2</sup> / Vs 程度のキャリア移動度を示し、パルス光照射していないデバイス (後述の比較例 2) より性能が向上した。これは実施例 1 と同様の理由によるものと考えられる。

[0057] 実施例 3

ポリチオフエン誘導体 (Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)) を用いた P チャネル FET

[0058] 実施例 2 で用いた厚さ 300 nm の酸化膜 (酸化シリコン) がついた n 型ドーパシリコン基板と同一のシリコン基板をエタノールで超音波洗浄し、H

MDS（ヘキサメチルジシラザン）に2時間浸し、表面処理を行った。その後、クロロホルム溶液で超音波洗浄した。

[0059] P3HT（Merck社製、商品名：Lisicon SP001）のクロロホルム1質量%溶液を調製し、上記基板にスピコートし（1500rpm/60秒）、薄膜を形成した。薄膜の上に所定の開口パターンを有する厚さ0.01mmのニッケル製マスクを用いて厚さ30nmとなるように金を蒸着してソース、ドレイン電極（電極の線幅100μm）を形成した。チャネル長/チャネル幅は、40μm/1mm、80μm/2mm、120μm/3mm、160μm/4mmの4種類である。本構造の電界効果トランジスタではn型ドーパシリコン基板がゲート電極として機能する。

[0060] トランジスタ特性の測定は、窒素雰囲気中、室温で行った。パルス光照射にはNOVACENTRIX社製PulseForge3300を用いた（照射条件：189-509 mJ/cm<sup>2</sup>、パルス幅160-450マイクロ秒、電圧180V）。

[0061] トランジスタ特性を測定したところ、照射条件189mJ/cm<sup>2</sup>（パルス幅160マイクロ秒、電圧180V）で平均 $7.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、照射条件348mJ/cm<sup>2</sup>（パルス幅300マイクロ秒、電圧180V）で平均 $6.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、照射条件509mJ/cm<sup>2</sup>（パルス幅450マイクロ秒、電圧180V）で平均 $4.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のキャリア移動度を示し、パルス光照射していないデバイス（後述の比較例3）より性能が向上した。これは実施例1と同様の理由によるものと考えられる。

[0062] 実施例4

ポリチオフェン誘導体（Poly(3,3',3'',3'''-didodecylquaterthiophene)（PQT-12））を用いたPチャネルFET

[0063] 実施例2で用いた厚さ300nmの酸化膜（酸化シリコン）がついたn型ドーパシリコン基板と同一のシリコン基板をエタノールで超音波洗浄し、HMDS（ヘキサメチルジシラザン）に2時間浸し、表面処理を行った。その後、クロロホルム溶液で超音波洗浄した。

[0064] PQT-12 (American Dye Source(ADS)社製、商品名：ADS12PQT) のクロロホルム 0.5 質量%溶液を調製し、上記基板にスピコートし (1500 rpm/60 秒)、薄膜を形成した。薄膜の上に所定の開口パターンを有する厚さ 0.01 mm のニッケル製マスクを用いて厚さ 30 nm となるように金を蒸着してソース、ドレイン電極 (電極の線幅 100  $\mu$ m) を形成した。チャネル長/チャネル幅は、40  $\mu$ m/1 mm、80  $\mu$ m/2 mm、120  $\mu$ m/3 mm、160  $\mu$ m/4 mm の 4 種類である。本構造の電界効果トランジスタでは n 型ドープシリコン基板がゲート電極として機能する。

[0065] トランジスタ特性の測定環境は、窒素雰囲気中、室温で行った。パルス光照射には NOVACENTRIX 社製 Pulse Forge 3300 を用いた (照射条件：189-509 mJ/cm<sup>2</sup>、パルス幅 160-450 マイクロ秒、電圧 180 V)。

[0066] トランジスタ特性を測定したところ、照射条件 189 mJ/cm<sup>2</sup> (パルス幅 160 マイクロ秒、電圧 180 V) で平均  $1.1 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs、照射条件 509 mJ/cm<sup>2</sup> (パルス幅 450 マイクロ秒、電圧 180 V) で平均  $1.1 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs のキャリア移動度を示し、パルス光照射していないデバイス (後述の比較例 4) より性能が向上した。これは実施例 1 と同様の理由によるものと考えられる。

#### [0067] 比較例 1

フラーレン誘導体 C<sub>60</sub>-mC12 (C<sub>60</sub>-fused N-methyl pyrrolidine-meta-C12 phenyl) を用いた N チャネル FET

[0068] パルス光を照射しない以外は実施例 1 と同条件でトランジスタを作製し、特性を測定した。0.05 cm<sup>2</sup>/Vs 程度のキャリア移動度を示し、パルス光照射したデバイスの数分の 1 の値であった。

#### [0069] 比較例 2

オリゴチオフェン誘導体 ( $\alpha$ ,  $\omega$ -bis(2-hexyldecyl)-sexithiophene (BHDT)) を用いた P チャネル FET

[0070] パルス光を照射しない以外は実施例2と同条件でトランジスタを作製し、特性を測定した。 $0.007\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度のキャリア移動度を示し、パルス光照射したデバイスの10分の1以下の値であった。

[0071] 比較例3

ポリチオフェン誘導体 (Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)) を用いた Pチャネル FET

[0072] パルス光を照射しない以外は実施例3と同条件でトランジスタを作製し、特性を測定した。平均で $3.3 \times 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ のキャリア移動度を示し、パルス光照射したデバイスより低い値であった。

[0073] 比較例4

ポリチオフェン誘導体 (Poly(3,3',3''-didodecylquaterthiophene) (PQT-12)) を用いた Pチャネル FET

[0074] パルス光を照射しない以外は実施例4と同条件でトランジスタを作製し、特性を測定した。平均で $8.5 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ のキャリア移動度を示し、パルス光照射したデバイスより低い値であった。

### 産業上の利用可能性

[0075] 本発明の半導体材料活性化方法によれば、パルス光を照射するという簡単な処理により半導体材料内部の分子の秩序性を改善し、キャリア移動度を向上させることができるので、キャリア移動度及び電流密度の向上した電界効果トランジスタを低コストで製造することができる。また、本発明の半導体材料活性化方法は有機メモリ、有機太陽電池、有機電界発光素子（有機EL、OLED）等他のデバイスの半導体材料の活性化にも適用でき、工業的に有用である。

### 符号の説明

[0076] 1 基板、2 ゲート電極、3 ゲート絶縁膜、4 半導体層、5 ソース電極、6 ドレイン電極、7 pまたはn型ドーパシリコン基板、8 酸化膜、9 半導体層、10 ソース電極、11 ドレイン電極。

## 請求の範囲

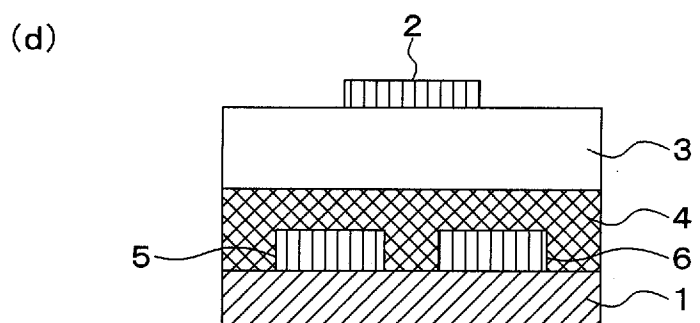
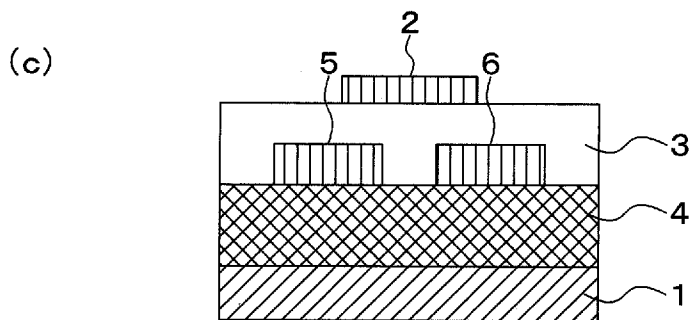
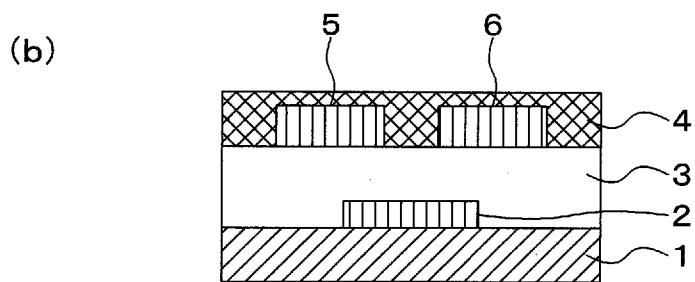
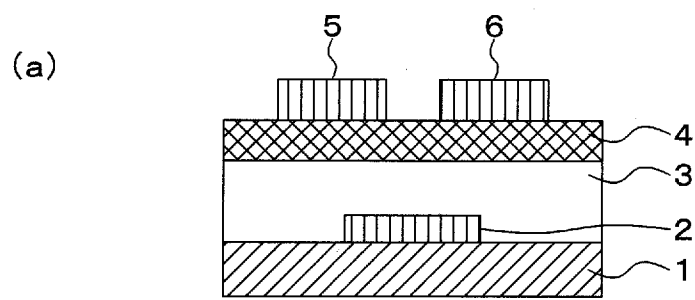
- [請求項1] 有機半導体材料および／または炭素系半導体材料のキャリア移動度を向上するための該材料の活性化方法であって、該材料にパルス光を照射することを特徴とする半導体材料活性化方法。
- [請求項2] 前記パルス光が、 $1\text{ pm} \sim 1\text{ m}$ の波長範囲の電磁波であることを特徴とする請求項1に記載の半導体材料活性化方法。
- [請求項3] 前記パルス光が、 $10\text{ nm} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の波長範囲の電磁波であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の半導体材料活性化方法。
- [請求項4] 前記パルス光が、フラッシュランプを備える光源から照射されることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の半導体材料活性化方法。
- [請求項5] 前記フラッシュランプが、キセノンフラッシュランプであることを特徴とする請求項4に記載の半導体材料活性化方法。
- [請求項6] 前記パルス光の光源が繰り返しパルス光を照射できることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか一項に記載の半導体材料活性化方法。
- [請求項7] 前記パルス光の照射時間が、約 $20\text{ }\mu\text{s}$ から約 $10\text{ ms}$ の間であることを特徴とする請求項1から請求項6のいずれか一項に記載の半導体材料活性化方法。
- [請求項8] 前記パルス光の照射間隔が、約 $200\text{ }\mu\text{s}$ から約 $99.98\text{ ms}$ の間であることを特徴とする請求項6に記載の半導体材料活性化方法。
- [請求項9] 前記パルス光の照射間隔が、 $10\text{ Hz}$ 以上で動作する光源により最長 $99.98\text{ ms}$ であることを特徴とする請求項8に記載の半導体材料活性化方法。
- [請求項10] パルス光照射を室温で行うことを特徴とする請求項1から請求項9のいずれか一項に記載の半導体材料活性化方法。

- [請求項11] 前記有機半導体材料がパイ共役系低分子または高分子化合物、及びそれらの誘導体からなる群から選択されるいずれかであり、前記炭素系半導体材料がフラーレン、カーボンナノチューブ及びそれらの誘導体からなる群から選択されるいずれかであることを特徴とする請求項1から請求項10のいずれか一項に記載の半導体材料活性化方法。
- [請求項12] 前記有機半導体材料がオリゴチオフェン、ポリチオフェン及びそれらの誘導体からなる群から選択されるいずれかであり、前記炭素系半導体材料がフラーレン及びそれらの誘導体からなる群から選択されるいずれかであることを特徴とする請求項1から請求項11のいずれか一項に記載の半導体材料活性化方法。
- [請求項13] 前記有機半導体材料が有機溶媒に溶解または分散されたインキを使用して基板上に印刷により膜またはパターンを形成した後に、前記パルス光を照射すること特徴とする請求項1から請求項12のいずれか一項に記載の半導体材料活性化方法。
- [請求項14] 前記基板が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリイミドまたはポリカーボネートを含む樹脂フィルム、熱硬化または熱可塑性樹脂成型体、アルミナ、シリカまたはガラスセラミックスを含むセラミックス成型体、ガラス繊維または炭素繊維とフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミドまたはBT（ビスマレイミドトリアジン）レジンで構成された繊維強化樹脂積層体、紙製品およびこれらの等価物からなる群から選択される材料で構成される基板であることを特徴とする請求項13に記載の半導体材料活性化方法。
- [請求項15] 前記印刷プロセスが、スクリーン印刷、インクジェット印刷、転写印刷、グラビア印刷、レーザー印刷、ゼログラフィー印刷、パッド印刷、スピンコート法、キャスト法、ディッピング法、スプレーコート法、ディスペンサー法、フォトリソグラフィー法およびこれらの組合せからなる群から選択されることを特徴とする請求項13または請求

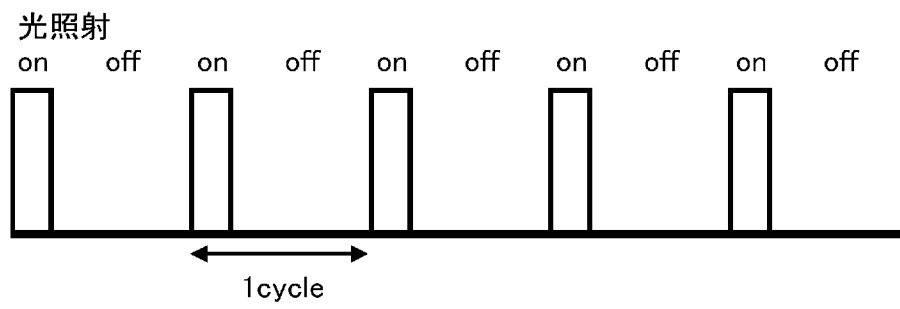
項 1 4 に記載の半導体材料活性化方法。

[請求項16]      請求項 1 から請求項 1 5 のいずれか一項に記載の半導体材料活性化方法により有機半導体材料および／または炭素系半導体材料を活性化させる工程を有することを特徴とする電界効果トランジスタの製造方法。

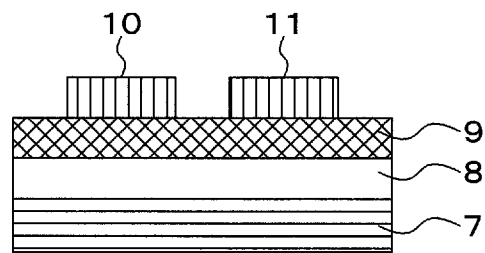
[図1]



[図2]



[図3]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059632

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/40(2006.01) i, H01L29/786(2006.01) i, H01L51/05(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)

H01L51/40, H01L29/786, H01L51/05

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 | 1996-2012 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2012 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2012 |

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

WPI, JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII), Scopus

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2004-247716 A (Mitsubishi Chemical Corp.),<br>02 September 2004 (02.09.2004),<br>paragraphs [0023], [0024], [0037] to [0043],<br>[0046], [0054], [0057], [0060], [0067], [0072]<br>to [0074], [0078], [0082], [0085], [0091]<br>(Family: none) | 1-16                  |
| A         | JP 2010-45327 A (ETRI: Electronics and<br>Telecommunications Research Institute),<br>25 February 2010 (25.02.2010),<br>entire text; all drawings<br>& US 2010/0035376 A1 & KR 10-2010-0019853 A                                                   | 1-16                  |



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 May, 2012 (24.05.12)

Date of mailing of the international search report

05 June, 2012 (05.06.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                           |                |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. H01L51/40(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                           |                |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. H01L51/40, H01L29/786, H01L51/05                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                           |                |
| 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<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2012年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2012年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2012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）<br>WPI, JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII), Scopus                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                           |                |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                           |                |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | JP 2004-247716 A（三菱化学株式会社）2004.09.02, 段落【0023】、【0024】、【0037】～【0043】、【0046】、【0054】、【0057】、【0060】、【0067】、【0072】～【0074】、【0078】、【0082】、【0085】、【0091】（ファミリーなし） | 1-16           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | JP 2010-45327 A（韓国電子通信研究院）2010.02.25, 全文、全図 & US 2010/0035376 A1 & KR 10-2010-0019853 A                                                                   | 1-16           |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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<br>「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<br>「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<br>「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）<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |                                                                                                                                                           |                |
| 国際調査を完了した日<br>24.05.2012                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 国際調査報告の発送日<br>05.06.2012                                                                                                                                  |                |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（I S A / J P）<br>郵便番号100-8915<br>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）<br>鈴木 聡一郎<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3559                                                                                                    | 50 3864        |