

(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 9 月 13 日(13.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/121279 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/336 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
H01L 21/368 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/055780
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 7 日(07.03.2012)
- (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 2011-049662 2011 年 3 月 7 日(07.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人東京大学(The University of Tokyo) [JP/JP];
〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号
Tokyo (JP). 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): 荒川 泰彦
(ARAKAWA Yasuhiko) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文
京区本郷七丁目 3 番 1 号 国立大学法人東京大
学内 Tokyo (JP). 北村 雅季(KITAMURA

Masatoshi) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七
丁目 3 番 1 号 国立大学法人東京大学内 Tokyo
(JP). 康 宇建(KANG Woogun) [KR/JP]; 〒1138654
東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 国立大学法
人東京大学内 Tokyo (JP). 香村 勝一(KAMURA
Masakazu) [JP/—].

(74) 代理人: 船山 武, 外(FUNAYAMA Takeshi et al.);
〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2
号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, 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.

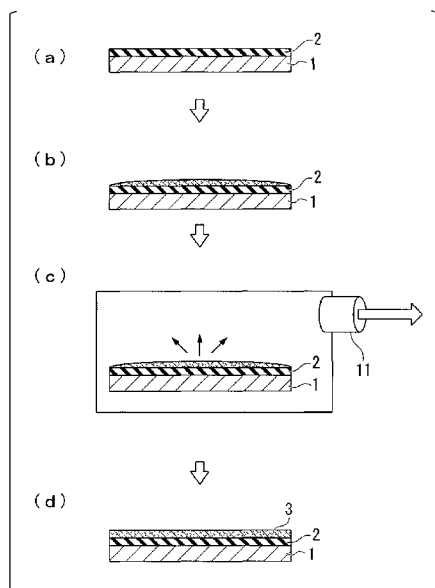
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF MANUFACTURING ORGANIC SEMICONDUCTOR LAYER, METHOD OF MANUFACTURING ORGANIC TRANSISTOR, ORGANIC TRANSISTOR, AND DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 有機半導体層の製造方法、有機トランジスタの製造方法、有機トランジスタ、及び表示装置

[図1]



(57) Abstract: This method of manufacturing organic semiconductor layer involves preparing a solution by dissolving organic molecules in an organic solvent, coating the solution on a supporting body, and drying the solution on the supporting body in a reduced-pressure atmosphere to form an organic semiconductor layer on the supporting body.

(57) 要約: 有機半導体層の製造方法は、有機分子を有機溶媒に溶解して溶液を作製することと、前記溶液を、支持体上に塗布することと、前記支持体上の前記溶液を減圧雰囲気下で乾燥し、前記支持体上に有機半導体層を形成することを含む。



ロツパ (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))

明 細 書

発明の名称：

有機半導体層の製造方法、有機トランジスタの製造方法、有機トランジスタ、及び表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、有機分子からなる有機半導体層の製造方法、前記有機半導体層を備えた有機トランジスタの製造方法、前記製造方法により得られる有機トランジスタ、及び前記有機トランジスタを用いた表示装置に関する。

本願は、2011年3月7日に、日本に出願された特願2011-049662号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 有機半導体層を備える有機トランジスタは、シリコン等の無機半導体デバイスの作製において、一般的に用いられる真空プロセスや、200℃以上の高温プロセスを用いることなく、インクジェット法やスクリーン法などの印刷技術やスピコート法、キャスト法等の溶液プロセスを用いて素子作製が可能である。そのため、大面積基板上や、プラスチック等からなるフレキシブル基板上に素子作製が可能である。更に、有機トランジスタは、デバイス作製における製造コストや環境負荷の低減が可能であることから近年注目されている。

通常、有機半導体層は、真空蒸着法や溶液プロセスにより製造されている。真空蒸着法の場合、作製する基板サイズに応じたサイズの真空機器が必要であるため、設備の制約により基板の大型化が困難である。そこで、大型基板にも有機半導体層が簡便に作製可能な、溶液プロセスによる有機半導体層の製造が望まれている。

[0003] 近年では、C60フラーレンからなる有機半導体層を用いて電界効果トランジスタとした場合に高いキャリア移動度が得られることから、C60に代表されるフラーレンは、n型の有機半導体材料として期待されている。

しかしながら、フラーレンは各種溶媒に対する溶解性が低いことから、通常の溶液プロセスによる塗布膜形成が困難である。最近では、単純なスピンコート法により、C60フラーレンを用いた溶液プロセスによる有機トランジスタの製造が試みられている（例えば非特許文献1参照）。

先行技術文献

非特許文献

- [0004] 非特許文献1：Sungら、「Flexible Fullerene Field-Effect Transistors Fabricated Through Solution Processing」、Advanced Materials、第47巻、第21号、4845～4849頁、2009年12月。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、上記非特許文献1記載の方法により、溶液プロセスでC60フラーレンからなる有機半導体層を形成した場合、そのキャリア移動度は $0.21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度と、真空蒸着法によりC60フラーレン半導体層を形成した場合のキャリア移動度（ $0.4 \sim 3.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度）よりも低く、トランジスタ特性に劣る。

本発明の態様は上記事情に鑑みてなされたものであって、溶液プロセスを用いて、キャリア移動度に優れた有機半導体層を製造する方法、前記有機半導体層を備えた有機トランジスタを製造する方法、前記製造方法により得られる有機トランジスタ、及び前記有機トランジスタを用いた表示装置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

- [0006] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、有機分子を有機溶媒に溶解して塗布した後、減圧雰囲気下で乾燥することにより、層中における有機分子の凝集や異常な結晶成長が抑制され、均一且つ平坦な層が形成

される結果、キャリア移動度の向上した有機半導体層が得られることを見出した。

すなわち、本発明の態様は以下の有機半導体層の製造方法、有機トランジスタの製造方法、有機トランジスタ、及び表示装置を提供するものである。

[0007] (1) 本発明の一態様における有機半導体層の製造方法は、有機分子を有機溶媒に溶解して溶液を作製することと、前記溶液を、支持体上に塗布することと、前記支持体上の前記溶液を減圧雰囲気下で乾燥することと、前記支持体上に有機半導体層を形成すること、を含む。

(2) 本発明の一態様における有機半導体層の製造方法において、さらに、前記支持体の表面上に、前記有機溶媒に対する親溶媒部を形成することを有し、前記溶液を支持体上に塗布することは、前記親溶媒部上に前記溶液を塗布することを含んでいてもよい。

(3) 本発明の一態様における有機半導体層の製造方法において、前記有機分子がフラーレンであり、前記有機溶媒が芳香族炭化水素系溶剤であってもよい。(4) 本発明の一態様における有機半導体層の製造方法は、さらに前記支持体に前記有機溶媒に対する撥溶媒部と親溶媒部とを形成することを含み、前記有機半導体層が少なくとも前記親溶媒部上に形成され、前記有機半導体層がパターン状となるよう形成されてもよい。

(4) 本発明の一態様における有機半導体層の製造方法において、前記支持体に、前記有機溶媒に対する撥溶媒部と親溶媒部とを形成することを含み、前記撥溶媒部の少なくとも一部の微小領域が前記親溶媒部に囲まれており、前記有機半導体層が前記親溶媒部上と、前記微小領域上とに形成されてもよい。

(5) 本発明の一態様における有機半導体層の製造方法において、前記撥溶媒部が、撥溶媒性の有機単分子膜からなり、前記親溶媒部が、親溶媒性の有機単分子膜からなってもよい。

(6) 本発明の一態様における有機半導体層の製造方法は、さらに前記支持体及び前記有機半導体層を加熱することを含んでいてもよい。

(7) 本発明の他の態様における有機トランジスタの製造方法は、基板上に、ゲート電極と、ゲート絶縁層と、有機半導体層と、前記有機半導体層と電気的に接続されたソース電極及びドレイン電極とを形成することを含み、前記有機半導体層の形成は、有機分子を有機溶媒に溶解して溶液を作製することと、前記有機半導体層が形成される表面に、前記有機溶媒に対する親溶媒部を形成することと、前記溶液を少なくとも前記親溶媒部に塗布することと、減圧雰囲気下で乾燥し、有機半導体層を形成することと、を含む。

(8) 本発明の他の態様における有機トランジスタの製造方法において、前記基板上に、前記ゲート電極と、前記ゲート絶縁層と、前記有機半導体層と、前記ソース電極及び前記ドレイン電極と形成することは、前記基板上に前記ゲート電極を形成することと、前記ゲート電極の少なくとも一部を覆うように前記ゲート絶縁層を形成することと、前記ゲート電極および前記ゲート絶縁層に重畳して前記有機半導体層を形成すること、を含んでもよい。

(9) 本発明の他の態様における有機トランジスタの製造方法において、前記基板上に、前記ゲート電極と、前記ゲート絶縁層と、前記有機半導体層と、前記ソース電極及び前記ドレイン電極と形成することは、前記基板上に前記有機半導体層を形成することと、前記前記有機半導体層の少なくとも一部を覆って前記ゲート絶縁層を形成することと、前記前記有機半導体層および前記ゲート絶縁層に重畳して前記ゲート電極を形成すること、を含んでもよい。

(10) 本発明の他の態様における有機トランジスタの製造方法は、基板上に、ゲート電極とゲート絶縁層とをこの順番で形成することと、さらに、有機半導体層と、ソース電極及びドレイン電極とを任意の順番で形成することを含み、前記有機半導体層の形成は、有機分子を有機溶媒に溶解して溶液を作製することと、前記溶液を、前記ゲート絶縁層上に、又は、前記ソース電極及び前記ドレイン電極上に塗布することと、減圧雰囲気下で乾燥し、有機半導体層を形成することと、を含む。

(11) 本発明の他の態様における有機トランジスタの製造方法において、

前記有機分子がフラーレンであり、前記有機溶媒が芳香族炭化水素系溶剤であってもよい。

(12) 本発明の他の態様における有機トランジスタの製造方法は、さらに、有機半導体層を形成する前に、前記有機溶媒に対する撥溶媒部と親溶媒部とを有するパターン化促進層を形成することを含み、前記有機半導体層が少なくとも前記親溶媒部上に形成され、前記有機半導体層がパターン状となってもよい。

(13) 本発明の他の態様における有機トランジスタの製造方法において、さらに、有機半導体層を形成する前に、前記有機溶媒に対する撥溶媒部と親溶媒部とを有するパターン化促進層を形成することを含み、前記撥溶媒部の少なくとも一部の微小領域が該親溶媒部に囲まれており、前記有機半導体層が前記親溶媒部上と、前記微小領域上とに形成されてもよい。

(14) 本発明の他の態様における有機トランジスタの製造方法において、前記撥溶媒部が、撥溶媒性の有機単分子膜からなり、前記親溶媒部が、親溶媒性の有機単分子膜からなってもよい。

(15) 本発明の他の態様における有機トランジスタの製造方法は、さらに、前記支持体及び有機半導体層を加熱することを含んでいてもよい。

(16) 本発明のさらに他の態様における薄膜は、下地層と、前記下地層に接する有機半導体薄膜と、を備え、前記下地層は、芳香環を含む材料から構成され、前記有機半導体薄膜は、フラーレンを含み、さらに非晶質である。

(17) 本発明のさらに他の態様における有機トランジスタは、少なくともゲート電極、ゲート絶縁層、下地層、前記下地層と接する有機半導体層、ソース電極、ドレイン電極を備え、前記下地層は、芳香環を含む材料から構成され、前記有機半導体層は、フラーレンを含み、さらに非晶質である。

(18) 本発明のさらに他の態様における表示装置は、上述の有機トランジスタが、電氣的に接続された回路基板と、前記回路基板上で、前記有機トランジスタと電氣的に接続された、液晶、有機エレクトロルミネッセンス、または電気泳動方式の画素と、前記トランジスタに電気信号を送るドライバと

を含む。

発明の効果

[0008] 本発明の態様によれば、有機溶媒に溶解した有機分子を塗布し、減圧雰囲気下で乾燥することにより、得られる有機半導体層内における有機分子の凝集や異常な結晶成長が抑制される。結果として、有機半導体層が均一且つ平坦となることにより、有機半導体層のキャリア移動度を真空蒸着法と同等に向上させることができる。

また、真空蒸着法に代えて溶液プロセスを適用することにより、蒸着装置を内包した大型の真空装置を必要とせず、少ない設備でより簡便に所望の有機半導体層を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]本発明の第一の態様の有機半導体層の製造方法を示す模式図である。
- [図2]本発明の第二の態様の有機半導体層の製造方法を示す模式図である。
- [図3A]従来の有機トランジスタを示す模式図である。
- [図3B]本発明の第二の態様の有機半導体層の製造方法を用いて得られる有機トランジスタを示す模式図である。
- [図4]本発明の第三の態様の有機半導体層の製造方法を示す模式図である。
- [図5]本発明の第三の態様の有機半導体層の製造方法の一工程を示す模式図である。
- [図6A]本発明の第四の態様の有機トランジスタの製造方法により得られるトップゲート型且つボトムコンタクト型有機トランジスタを示す模式図である。
- 。
- [図6B]本発明の第四の態様の有機トランジスタの製造方法により得られるトップゲート型且つトップコンタクト型有機トランジスタを示す模式図である。
- 。
- [図7A]トップゲート型且つトップコンタクト型有機トランジスタにおいて、有機半導体層が平坦でない場合の模式図である。
- [図7B]トップゲート型且つトップコンタクト型有機トランジスタにおいて、

有機半導体層が平坦な場合の模式図である。

[図8]本発明の第四の態様の、パターン化促進層を有するボトムコンタクト型有機トランジスタの製造方法を示す模式図である。

[図9A]第七の態様で得られる表示素子の断面図である。

[図9B]第七の態様で得られる表示素子の回路の概略図である。

[図10]実施例1の有機半導体層表面の走査型電子顕微鏡写真である。

[図11]比較例1の有機半導体層表面の走査型電子顕微鏡写真である。

[図12]比較例2の有機半導体層表面の走査型電子顕微鏡写真である。

[図13]実施例1の有機半導体層断面の走査型電子顕微鏡写真である。

[図14]実施例1の有機半導体層の面外X線回折（out-of-plane XRD）測定結果である。

[図15]実施例2の有機半導体層表面の3次元原子力間顕微鏡写真である。

[図16]実施例3の有機半導体層表面の3次元原子力間顕微鏡写真である。

[図17]実施例2の有機半導体層表面の2次元原子力間顕微鏡写真である。

[図18]実施例3の有機半導体層表面の2次元原子力間顕微鏡写真である。

[図19]実施例3で形成したパターンを示す模式図である。

[図20]実施例3で溶液を塗布した際の溶液の層を示す写真である。

[図21]実施例3で得られた有機半導体層を示す写真である。

[図22]比較例3の有機半導体層の光学顕微鏡写真である。

[図23]実施例4で得られた有機トランジスタの模式図である。

[図24]実施例4の有機トランジスタの光学顕微鏡写真である。

[図25]実施例4の有機トランジスタ表面の走査型電子顕微鏡写真である。

[図26]実施例4の有機トランジスタ断面の走査型電子顕微鏡写真である。

[図27]実施例4の有機半導体層を用いて製造された有機トランジスタの伝達特性を示すグラフ図である。

[図28]実施例4の有機半導体層を用いて製造された有機トランジスタの出力特性を示すグラフ図である。

[図29A]実施例5で作製した有機デバイスを示す上面模式図である。

[図29B]実施例5で作製した有機デバイスを示す断面模式図である。

[図30]実施例6で得られた有機半導体層の断面模式図である。

[図31]実施例6で作製した有機半導体層の成膜歩留まりと、各下地層の表面の濡れ性と、減圧乾燥の排気速度の関係を示す図である。

[図32]実施例7で得られた有機トランジスタの断面模式図である。

[図33]実施例7で得られた有機トランジスタの伝達特性を示すグラフ図である。

発明を実施するための形態

[0010] 《有機半導体層の製造方法》

本発明の一態様における有機半導体層の製造方法は、有機分子を有機溶媒に溶解して溶液を作製することと、前記溶液を、支持体上に塗布することと、前記支持体を減圧雰囲気下で乾燥し、前記支持体上に有機半導体層を形成することと、を有する。

以下、本発明の一態様における有機半導体層の製造方法について、具体的に説明する。なお、本発明の一態様における有機半導体層の製造方法は以下の具体例に限定されるものではない。

[0011] (第一実施形態)

第一実施形態の有機半導体層の製造方法は、支持体上に有機半導体層が形成されるものである。

以下、図1を用いて第一実施形態の具体例を説明する。図1の例では、酸化膜2を備えた基板1からなる支持体の表面全体に有機半導体層3が形成されている。

[0012] 具体的にはまず、有機分子を有機溶媒に溶解して溶液を作製する（図示せず）。

有機分子としては、有機半導体を構成しうるものであれば特に限定されるものではなく、通常、有機トランジスタの有機半導体層に用いられる材料を使用することができる。

具体的には例えば、有機半導体層をp型半導体層とする場合であれば、ペ

ンタセン、ルブレン、オリゴチオフェン、ポリチオフェン、ジナフトチオフェン等を用いることができ、有機半導体層を n 型半導体層とする場合であれば、C 6 0 フラーレン、フッ化ペンタセン、ペリレンイミド化合物等を用いることができる。

本実施形態における有機分子は、有機半導体層を構成し、有機半導体層の特性を担う分子のみからなるものに限定されるものではなく、例えば、有機半導体層の特性を担う分子の溶剤溶解性を向上させることを目的として、有機半導体層の特性を担う分子の誘導体を本実施形態における有機分子として用いてもよい。しかしながら、誘導体を用いた場合、有機半導体層の電気特性が損なわれるおそれがある。且つ、本実施形態の方法であれば比較的低い濃度の溶液を用いて有機分子の溶液プロセスを行うことが可能である。そのため、誘導体ではなく、有機半導体層を構成する分子を即ち本実施形態の有機分子とすることが好ましい。

なかでも、C 6 0 フラーレンはキャリアの移動度が高く、有機トランジスタの高速動作を実現できるため好ましい。

[0013] 有機溶媒としては、用いる有機分子を溶解しうるものであれば特に限定されるものではなく、通常、有機半導体材料を用いて溶液プロセスにより有機半導体層を形成する際に用いられる有機溶媒を使用することができる。

具体的には例えば、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、キシレン、テトラリン等の芳香族炭化水素系溶剤が挙げられる。なかでも、有機分子として C 6 0 フラーレンを用いる場合であれば、有機溶媒としてはトリクロロベンゼンが好ましい。

[0014] 有機溶媒に溶解する有機分子の量は特に限定されるものでなく、有機溶媒と有機分子との種類や溶解時の溶媒温度に応じて決定することができるが、作製される溶液が不飽和溶液となるように決定されることが好ましい。溶液が不飽和溶液、つまり、飽和溶液に比して比較的濃度の低い溶液であることにより、基板上に滴下された直後の溶液は、有機分子同士の凝集や異常な結晶成長又は微結晶粒形成が起こり難い状態を作ることができる。

そして、その後、減圧工程を行うことで、速やかに溶媒が揮発し、有機分子同士の凝集や、異常な結晶成長又は微結晶粒形成が起こる前に、基板上に有機分子が析出し、薄膜化するため、均一且つ平坦で良好な有機半導体層を形成することができる。具体的には例えば、C60フラレンをトリクロロベンゼンに溶解する場合であれば、飽和濃度の1.5質量%に比べて低い、0.1～1質量%程度の濃度とすることが好ましい。

[0015] 有機分子を有機溶媒に溶解させる方法は特に限定されるものではなく、常法により行うことができる。

また、溶解させる際、有機溶媒中で攪拌子を回転させる、有機溶媒を加熱する、有機溶媒と有機分子とが接触した状態で有機分子を含む溶液を一定時間静置する等の方法を用いることで、有機分子がより均一に分散した溶液とすることができる。

[0016] さらに、得られた溶液をろ過し、完全に溶解していない固形成分を除去して溶液をさらに均一なものとすることも好ましい。このとき、ろ過は0.1 μm ～1.0 μm 程度の孔径を有するフィルタを用いて行うことができる。

[0017] 次に、上記のようにして得られた溶液を、支持体上に塗布する。

支持体としては特に限定されないが、例えば、当該有機半導体層を有機トランジスタに用いる場合であれば、基板；ソース電極及びドレイン電極が積層された基板；ゲート電極及びゲート絶縁層がこの順に積層された基板；ゲート電極、ゲート絶縁層、ソース電極及びドレイン電極がこの順に積層された基板等が挙げられる。図1では表面に酸化膜2が設けられた基板1を支持体として用いた例を示す。有機トランジスタを作製する場合の上記のような支持体となりうる基板、層及び電極について、並びに、これら層や電極を形成する方法は、後述する有機トランジスタの製造方法において説明する。

[0018] 図1の(a)のように準備された支持体(図1の(a)では酸化膜2の設けられた基板1)は、予めその表面が洗浄されていることが好ましい。支持体の洗浄は常法により行うことができるが、具体的には例えば、水による洗浄、アセトン等の有機溶媒による洗浄、UV-O₃による洗浄、これら洗浄の

組み合わせ等が挙げられる。

[0019] 溶液を支持体上に塗布する方法は特に限定されるものではないが、例えば、ノズルから溶液を支持体全面に噴射する方法や、ノズルから溶液を支持体中央部に滴下した後、該支持体を高速で回転させる又は傾ける方法により、図1の(b)のように支持体全体に溶液を塗布することができる。これらの方法は、公知のスピンコーター、スプレーコーター等の装置を用いて実施できる。

また、インクジェットを用いて、支持体に溶液を吐出することで塗布することもできる。

支持体上に塗布する溶液の量は特に限定されるものではなく、形成する有機半導体層に要求される層の厚みに応じて適宜決定することができる。

[0020] 次いで、図1の(c)に示すように溶液が塗布された支持体を減圧雰囲気下で乾燥する。

本実施形態における減圧雰囲気とは、大気圧に比して低い圧力の気体で満たされた雰囲気をいう。

支持体乾燥時の雰囲気の圧力は、大気圧よりも低いものであれば特に限定されず、溶液量、基板の大きさ等を考慮して適宜決定することができるが、 1 kPa 以下であることが好ましい。 $10^{-5}\text{ Pa} \sim 0.1\text{ Pa}$ の高真空又は $0.1\text{ Pa} \sim 100\text{ Pa}$ の中真空であることが好ましい。なかでも、支持体周囲の雰囲気を大気圧から急速に $1\text{ Pa} \sim 10\text{ Pa}$ 程度まで減圧し、短時間で乾燥させることにより、有機半導体層の製造性（歩留）、及び前記有機半導体層のキャリア移動度が向上するため好ましい。また、支持体周囲の雰囲気を大気圧から比較的ゆっくりと $1\text{ Pa} \sim 10\text{ Pa}$ 程度まで減圧することにより、乾燥までの時間は長くなるが、形成される有機半導体層の平坦性がより向上するため、好ましい。

支持体を減圧雰囲気下で乾燥する方法は特に限定されるものではないが、例えば、減圧設備を備えた密閉容器内に溶液が塗布された支持体を静置し、前記密閉容器内を減圧して乾燥させる方法が挙げられる。減圧設備や密閉容

器としては、ロータリーポンプ、メカニカルブースターポンプ等の排気ポンプ11を備える公知の減圧乾燥装置を用いることができる。

[0021] 第一実施形態の有機半導体層の製造方法によれば、減圧雰囲気下で溶液が塗布された支持体を乾燥することにより、図1の(d)に示すような有機分子からなる有機半導体層が得られる。

このようにして得られる有機半導体層は、均一且つ平坦で、蒸着膜と同等にキャリア移動度が向上したものとなる。この理由は明らかではないが、本実施形態の有機半導体層の製造方法では、熱等のエネルギーをかけることなく、且つ、大気中で乾燥する場合よりも短時間で有機溶媒の蒸発を行うため、塗布した溶液中の有機分子の凝集や、結晶性が高い有機分子においても層内の有機分子による異常な結晶成長又は微結晶粒形成が起こらず、上記のような効果が得られると考えられる。

また、本実施形態の方法によれば、上述のように比較的低い濃度の有機分子溶液を用いて、有機半導体層の形成ができるため、例えばC60フラーレン等の有機溶媒溶解性の低い有機分子を用いた場合にも、溶液プロセスにより簡便に有機半導体層を作製できる。

[0022] (第二実施形態)

図2に示す第二実施形態の有機半導体層の製造方法は、支持体が有機溶媒に対する撥溶媒部と親溶媒部とを有することにより、有機半導体層が親溶媒部上に形成され、パターン状となるものである。

[0023] 以下、図2を用いて第二実施形態の具体例を説明する。図2の例では、酸化膜2を備えた基板1の表面に、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン(HMDS)単分子膜からなる撥溶媒部と、トリメトキシフェニルシラン(TMPS)からなる親溶媒部とを設けて支持体とすることにより、有機半導体層3が、支持体の特定の領域のみに形成され、パターン状となっている。

[0024] 具体的にはまず、酸化膜2を備えた基板1上に、HMDSからなる単分子膜12を形成した後(図2の(a))、開口部を有するメタルマスク13を

介してUV-O₃処理を行い、開口部のHMDS膜を除去する（図2の（b））。その後、HMDS膜が除去された部位の表面とTMPSとを反応させ、該部位の表面にTMPS単分子膜14を形成する（図2の（c））。図2の例では、このようにして形成された、HMDS単分子膜14からなる撥溶媒部と、TMPS単分子膜12からなる親溶媒部とを有する、パターン化された基板1を支持体として用いる。

次いで、有機分子を有機溶媒に溶解して作製された溶液を、上記支持体上に塗布する（図2の（d））。塗布された溶液は、支持体表面の濡れ性（親溶媒性、撥溶媒性）に従って、親溶媒性を示すTMPS単分子膜14表面に選択的に集まる。その後、溶液が塗布された支持体を減圧雰囲気下で乾燥することにより、有機半導体層3が親溶媒部上のみ形成されることで、パターン状の有機半導体層3が製造される（図2の（e））。

[0025] 図2の例では、HMDSとTMPSとを用いて撥溶媒部及び親溶媒部を形成したが、第二実施形態における撥溶媒部及び親溶媒部の形成方法はこれに限られるものではない。

また、撥溶媒部及び親溶媒部の大きさや形状は特に限定されるものではなく、目的とする有機半導体層の特性等に応じて適宜決定することができる。例えば、後述する図3Bのような有機半導体層を形成する場合であれば、チャンネル部に相当する大きさの親溶媒部を形成することが好ましい。

撥溶媒部と親溶媒部との形成方法としては、例えば、図2のように撥溶媒性の化合物と親溶媒性の化合物とを用いて基板等の表面を化学的に処理する方法；エッチング等の手法を用いて基板等の表面を物理的に処理する方法等が挙げられる。なかでも、撥溶媒性化合物及び親溶媒性化合物を用いた場合、容易に表面処理を行うことができるため好ましい。

[0026] 撥溶媒性化合物、親溶媒性化合物としては特に限定されるものではなく、有機分子を溶解する有機溶媒の種類に応じて適宜決定することができる。具体的には、有機溶媒としてトリクロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒を用いる場合であれば、芳香族基をその構造の一部に有する有機分子が親溶媒

性化合物となりうる。一方、芳香族基をその構造内に有しない脂肪族の有機分子であれば撥溶媒性化合物となりうる。

また、親溶媒性化合物や撥溶媒性化合物は、特別の処理を行わない限り、支持体の一部を構成するものとして、得られた有機半導体層の下層に残存する。そのため、親溶媒性化合物、撥溶媒性化合物としては、有機半導体層や前記有機半導体層を適用する装置等の機能を妨げない性質を有するものが好ましい。例えば、 SiO_2 酸化膜付きシリコン基板上に撥溶媒部及び親溶媒部を設ける場合であれば、前記シリコン基板と同様の性質を有する、 Si 原子をその構造内に有し、且つ、上述した溶媒との撥溶媒性または親溶媒性を満たす化合物を用いることが好ましい。具体的には、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等を有機溶媒として用い、 SiO_2 酸化膜の形成されたシリコン基板上に撥溶媒部及び親溶媒部を設ける場合であれば、撥溶媒性化合物としては、HMDS、オクタデシルトリクロロシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、パーフルオロアルキルシラン等、親溶媒性化合物としては、TMPS、ジメトキシジフェニルシラン、トリフェニルシラノール、フェネチルトリクロロシラン等を好ましく用いることができる。

[0027] 撥溶媒性化合物及び親溶媒性化合物を用いて、撥溶媒部及び親溶媒部を形成する方法は特に限定されるものではないが、基板等の表面に撥溶媒性化合物及び親溶媒性化合物のいずれか一方を用いて薄膜を形成し、形成された薄膜の一部を、紫外線、オゾン (O_3) 等の選択的照射により除去した後、撥溶媒性化合物及び親溶媒性化合物のいずれか他方を用いて除去部に前記いずれか他方からなる薄膜を形成する方法が好ましい方法として挙げられる。撥溶媒部と親溶媒部とはいずれを先に形成してもよい。

[0028] 撥溶媒部及び親溶媒部を化合物の薄膜によって形成する場合、薄膜としては特に限定されるものではないが、基板等の特性を損なわないため、比較的薄い膜であることが好ましく、撥溶媒性化合物又は親溶媒性化合物からなる単分子膜であることが好ましい。また、薄膜や単分子膜の形成方法は特に限

定されるものではなく、溶液浸漬法、気相反応法、スピンコート法・ディップコート法、ラングミュアプロジェクト法等の常法を適宜組み合わせて形成することができる。なお、パターン状の有機半導体層の形成方法については、特開2009-212127に開示された方法を適用することもできる。

[0029] また、支持体が複数の部材からなり、且つ、前記複数の部材中のある特定の部材部分にのみ撥溶媒部又は親溶媒部を形成する場合は、前記部材に特異的に結合しうる化合物を撥溶媒部形成用化合物又は親溶媒部形成用化合物として用いて、撥溶媒部及び親溶媒部を形成することもできる。

具体的には例えば、支持体最表面の一部が電極等の金からなり、前記金部分にのみ親溶媒部を形成する場合であれば、金に特異的に結合するチオール類を用い、電気双極子モーメント及び有機溶媒に対する濡れ性を考慮して、適切なチオールを選択することができる。

例えば、有機溶剤が芳香族炭化水素系溶剤であり、且つ、キャリアが電子で、n型半導体である場合は、電気双極子モーメントの向きがソース電極およびドレイン電極から有機半導体層へ向く材料で、且つ、親溶媒性の観点から芳香族を有している材料であることが好ましい。

具体的には、4-ジメチルアミノベンゼンチオール、4-アミノベンゼンチオール、4-ヒドロキシベンゼンチオールやメチルベンゼンチオール等が挙げられる。また、キャリアがホールで、p型半導体である場合は、電気双極子モーメントの向きが有機半導体層からソース電極およびドレイン電極へ向く材料で、且つ、同様に、芳香族を有している材料であることが好ましい。具体的には、4-ニトロベンゼンチオール、パーフルオロベンゼンチオールが挙げられる。

なお、この方法は、ソース電極およびドレイン電極上に有機半導体層を形成する必要性が生じる場合、具体的には、ボトムコンタクト型の有機トランジスタを製造する際に有用である。

[0030] 第二実施形態における溶液を作製する工程は、上記第一実施形態と同様である。

第二実施形態における溶液を支持体上に塗布する工程では、上記第一実施形態と同様に支持体上に溶液を塗布した後、溶液が親溶媒部上だけに集約されるよう、支持体を傾ける等して溶液を支持体上で流動させることが好ましい。また、塗布時に溶液が親溶媒部上だけに付着するように、インクジェット印刷装置等の塗布領域を微細に決定可能な装置を用いて塗布してもよい。

第二実施形態における有機半導体層を形成する工程は、上記第一実施形態と同様である。

[0031] 第二実施形態の有機半導体層の製造方法によれば、支持体上にパターン状に形成された有機半導体層が得られる。このようなパターン状の有機半導体層は、例えば、有機トランジスタを構成する有機半導体層として有用である。例えば、図3Aおよび図3Bには、基板1、ゲート絶縁層7、ゲート電極6、有機半導体層3、ソース電極4及びドレイン電極5をこの順に積層してなるボトムゲート型且つトップコンタクト型の有機トランジスタの場合を示す。図3Aに示すように有機半導体層3がゲート電極6の全面にわたって形成されると、有機半導体層3を介してソース電極4からゲート電極7へのゲートリーク電流（図中の矢印）が流れてしまう。このようなゲートリーク電流は、近年のトランジスタの微細化に伴うゲート絶縁層の薄膜化によって顕著となっており、その解決策が求められている。一方、図3Bに示すように有機半導体層3がゲート電極の一部にのみ形成されると、有機半導体層3が形成された部分からのみゲートリーク電流が流れるため、ゲートリーク電流を低減することができ、トランジスタ特性を向上させることができる。

[0032] （第三実施形態）

図4に示す第三実施形態の有機半導体層の製造方法においては、支持体が有機溶媒に対する撥溶媒部と親溶媒部とを有し、前記撥溶媒部の少なくとも一部の微小領域が前記親溶媒部に囲まれていることにより、有機半導体層が親溶媒部上、及び撥溶媒部の該微小領域上に形成される。

[0033] 以下、図4を用いて第三実施形態の具体例を説明する。図4の例では、酸化膜2を備えた基板1の表面に、HMDS単分子膜12からなる撥溶媒部と

、T M P S 1 4 からなる親溶媒部とを設けて支持体とすることにより、有機半導体層 3 が、支持体の特定の領域のみに形成され、パターン状となっている。

[0034] 具体的にはまず、酸化膜 2 を備えた基板 1 上に、T M P S からなる単分子膜 1 4 を形成した後（図 4 の（a））、前記 T M P S 膜 1 4 の一部を除去する（図 4 の（b））。その後、T M P S 膜 1 4 が除去された部位の表面と H M D S とを反応させ、該部位の表面に H M D S 単分子膜 1 2 を形成する（図 4 の（c））。図 4 の例では、このようにして形成された、H M D S 単分子膜 1 2 からなる撥溶媒部と、T M P S 単分子膜 1 4 からなる親溶媒部とを有する、パターン化された基板 1 を支持体として用いる。図 4 では、複数の親溶媒部と複数の撥溶媒部とを支持体が有し、前記撥溶媒部の一部（図 4 の（c）～図 4 の（d）中、中央部）は親溶媒部に囲まれた微小領域となっている。

次いで、有機分子を有機溶媒に溶解して作製された溶液を、上記支持体上に塗布し、前記支持体を減圧雰囲気下で乾燥することにより、親溶媒部上及び撥溶媒部の微小領域上に、パターン状の有機半導体層 3 が製造される（図 4 の（d））。

[0035] 第三実施形態において、撥溶媒部の少なくとも一部の微小領域が親溶媒部に囲まれるとは、図 5 で示すように、撥溶媒部の一部又は全部である微小領域が親溶媒部に挟まれており、且つ、前記微小領域を囲む辺の少なくとも半分程度が親溶媒部と接している状態をいう。

第三実施形態では、撥溶媒部が上記のような微小領域を有することにより、親溶媒部上及び微小領域上に有機半導体層が形成される。溶液を塗布した後、有機分子を含む溶液の層は、本来であれば、親溶媒部上のみを選択的に存在する。しかしながら、前記親溶媒部に囲まれた撥溶媒部の一部が微小なものであった場合には、親溶媒部のみならず前記微小領域上にも溶液の液滴が存在する。そして、本実施形態では前記溶液が塗布された支持体を減圧雰囲気下で急速に乾燥することため、撥溶媒部の微小領域上にも有機半導体層

が形成されると考えられる。

微小領域の大きさや面積は特に限定されるものではなく、用いる親溶媒部の親溶媒性、用いる撥溶媒部の撥溶媒性、親溶媒部と撥溶媒部との面積や配置、有機溶媒の表面張力等を考慮して適宜決定することができる。また、微小領域とは、親溶媒部の面積に対して、 $1/10$ 程度小さい面積の領域をいう。

[0036] 第三実施形態の親溶媒部及び撥溶媒部の形成方法及び材料、並びに形成される有機半導体層のパターンは図4のものに限定されるものではない。また、第三実施形態及び図4における親溶媒部及び撥溶媒部を形成する方法、溶液を作製する工程、溶液を支持体上に塗布する工程、並びに有機半導体層を形成する工程は、上記同様である。

[0037] 第三実施形態の有機半導体層の製造方法によれば、支持体の親溶媒部上のみならず、親溶媒部に囲まれた微小な撥溶媒部上にも有機半導体層を形成することができる。このような有機半導体層は、有機半導体層の接する下層（親溶媒部、撥溶媒部としての機能を有する層）の一部領域が何らかの理由により撥溶媒性を呈することが好ましい場合に有用である。

このような場合としては、例えば、図6A等で後述するボトムコンタクト型トランジスタを製造する場合が考えられる。図に示す構成についての詳細は後述する。ボトムコンタクト型トランジスタでは、ソース電極、ドレイン電極上、及びソース電極とドレイン電極との間（ソース電極とドレイン電極との間の、ゲート絶縁層との界面がチャンネルとなる。）に有機半導体層を形成する。このとき、ソース電極及びドレイン電極の表面を親溶媒部としておけば、チャンネルとなる領域が撥溶媒部であったとしても、チャンネル領域上にも、有機半導体層を形成することができる。ここで、ソース電極及びドレイン電極の大きさは、縦 $1000\mu\text{m}$ ×横 $400\mu\text{m}$ 程度であり、チャンネル部の領域は、縦 $1000\mu\text{m}$ ×横 $5\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 程度であり、ソース電極及びドレイン電極の親溶媒性領域に比べ、チャンネル部の撥溶媒部領域は充分小さい。

ところで、有機トランジスタにおいて、一般に用いられる無機酸化膜からなるゲート絶縁層のチャネル領域に水酸基が存在した場合、水酸基がキャリアトラップとして働く。そのため、キャリア移動度を向上させるためには、チャネル領域を疎水性表面に改質することで知られている。第三実施形態の製造方法を用いれば、チャネル領域に撥溶媒部を導入することが可能であり、撥溶媒部表面は、親溶媒部表面に比べ、一般に表面エネルギーが小さく、疎水性が大きいため、キャリア移動度の向上を実現することができる。

[0038] 《有機トランジスタの製造方法》

(第四実施形態)

第四実施形態の有機トランジスタの製造方法は、基板上に、有機半導体層と、ソース電極及びドレイン電極とを任意の順番で形成するし、さらに、ゲート絶縁層とゲート電極とをこの順番で形成することからなる。前記有機半導体層の形成は、有機分子を有機溶媒に溶解して溶液を作製し、前記溶液を、基板上に、又は、ソース電極及びドレイン電極上に塗布し、減圧雰囲気下で乾燥し、有機半導体層を形成することを含む。

[0039] 第四実施形態により製造される有機トランジスタは、ゲート電極がゲート絶縁層上にあるトップゲート型である。また、第四実施形態により製造される有機トランジスタは、ソース電極4及びドレイン電極5が有機半導体層3下部に形成されるボトムコンタクト型(図6A)であっても、有機半導体層3上にソース電極4及びドレイン電極5を形成するトップコンタクト型(図6B)であっても、その他のタイプの有機トランジスタであってもよい。基板1上にソース電極4及びドレイン電極5を形成した後、有機半導体層3を形成することにより、図6Aのボトムコンタクト型の有機トランジスタを製造することができる。基板1上に有機半導体層3を形成した後、ソース電極4及びドレイン電極5を形成することにより、図6Bのトップコンタクト型の有機トランジスタを製造することができる。

[0040] 以下、図6A及び図6Bを用いて第四実施形態の具体例を説明する。

上記のように図6Aは、トップゲート型且つボトムコンタクト型の有機ト

ランジスタを示す概略図である。

第四実施形態の有機ランジスタの製造方法を用いて図6Aのようなトップゲート型且つボトムコンタクト型の有機ランジスタを製造する場合であれば、基板1上に、ソース電極4及びドレイン電極5を形成した後、有機半導体層3を形成し、さらに、ゲート絶縁層6とゲート電極7とをこの順番で形成することにより、有機ランジスタを製造することができる。

また、第四実施形態の有機ランジスタの製造方法によって、図6Bのようなトップゲート型且つトップコンタクト型の有機ランジスタを製造する場合であれば、基板1上に、有機半導体層3を形成した後、ソース電極4及びドレイン電極5を形成し、さらに、ゲート絶縁層6とゲート電極7とをこの順番で形成することにより、有機ランジスタを製造することができる。

[0041] 基板1としては特に限定されるものではなく、通常、有機ランジスタの基板として用いられるものを使用することができる。具体的には例えば、アルミニウム、鉄等の金属基板；シリコン、石英、ガラス等の金属以外の無機材料基板；ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテルスルホン等の有機樹脂材料基板等が挙げられる。なかでも、フレキシブルデバイスへの応用を考慮すると、有機樹脂材料基板が好ましい。

基板1は、その表面にITO、金、銀、銅、白金、クロム等の電極を形成されたものであってもよく、基板表面、又は基板上に形成した電極表面に、さらに他の薄膜が形成されたものであってもよい。他の薄膜としては、二酸化シリコン(SiO_2)等の酸化膜からなるゲート絶縁膜等が挙げられる。なお、基板としてシリコンを用い、ソース電極及びドレイン電極として金を用い、且つボトムコンタクト型の有機ランジスタを製造する場合、つまり、シリコン基板と金電極とが直接接する場合、一般的にシリコン基板と金とは密着性が弱いため、密着性向上のために、金と基板との間に、クロム、チタン、金ゲルマニウムニッケル合金、金ニッケル合金等からなる密着層を入れることが好ましい（金ニッケル合金密着層については、たとえば特開201

0-135542号公報参照)。

[0042] ソース電極4、ドレイン電極5としては特に限定されるものではなく、通常、トランジスタのこれら電極に用いられるものを使用することができる。具体的には例えば、金(Au)、銀(Ag)、銅(Cu)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、鉄(Fe)、アルミニウム(Al)、タンタル(Ta)、クロム(Cr)等の金属材料；酸化インジウムスズ(ITO)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO₂)等の酸化物導電体；酸化物導電体の一種である酸化インジウムと酸化亜鉛とからなる透明導電材料等が挙げられる。また、ポリアニリン、ポリチオフェン等の有機材料からなる電極、又は、導電性インキを塗布して形成した電極も用いることができる。

[0043] 有機半導体層3としては、上記同様である。

基板1上又はソース電極4及びドレイン電極5上に、有機半導体層3を形成する方法は、上記第一実施形態の有機半導体層の製造方法と同様である。第一実施形態における「支持体」は、この場合、基板1、又は、基板1、ソース電極4及びドレイン電極5となる。

[0044] 基板1上又は有機半導体層3上に、ソース電極4及びドレイン電極5を形成する方法は特に限定されるものではなく、具体的には例えば、有機半導体層上に、マスクを介した真空蒸着やリソグラフィーにより、ソース電極4及びドレイン電極5を形成することができる。

[0045] ゲート絶縁層6としては特に限定されるものではなく、通常、トランジスタのゲート絶縁層に用いられる材料を使用することができる。具体的には例えば、二酸化シリコン(SiO₂)、酸化アルミニウム(Al₂O₃)、酸化タンタル(Ta₂O₅)、のような無機酸化物；ポリイミド、ポリエチレン、ポリエチレンナフタレート、ポリビニルフェノールのようなポリマー材料等が挙げられる。また、ゲート絶縁膜は、二酸化シリコン(SiO₂)膜と、Cytop層、HMDS層、TMPS層、およびCYCLOTENE層のいずれか一層との積層であってもよい。

ゲート電極7としては、上記ソース電極4、ドレイン電極5と同様のもの

が挙げられる。

有機半導体層 3 上、又は、ソース電極 4 及びドレイン電極 5 上にゲート絶縁層 6 とゲート電極 7 とを形成する方法は特に限定されるものではなく、具体的には例えば、マスクを介したスパッタリングによりゲート絶縁層 6 を形成した後、ゲート電極 7 の材料をその上からスパッタリングすることにより、ゲート絶縁層 6 及びゲート電極 7 を形成することができる。

[0046] 第四実施形態の有機トランジスタの製造方法によれば、上記第一実施形態と同様にして有機半導体層 3 を形成することによって、前記有機トランジスタを構成する有機半導体層 3 が均一且つ平坦で、蒸着膜と同等にキャリア移動度が向上したものとなる。有機半導体層 3 のキャリア移動度が向上することにより、有機トランジスタのトランジスタ特性が優れたものとなる。

また、有機半導体層 3 の表面が平坦であることにより、例えばトップコンタクト型のトランジスタを製造した際に優れた特性を示すトランジスタとなる。具体的には、図 7 A 及び図 7 B に示すようなトップゲート型且つトップコンタクト型の有機トランジスタの場合、有機半導体層 3 の上層にソース電極 4 及びドレイン電極 5 が形成され、これら電極の間がチャンネルとして機能する。このような有機トランジスタにおいて、図 7 A に示すように有機半導体層 3 が平滑でない場合、チャンネル部が平滑でないこととなり、キャリアトラップが増加するため、トランジスタ特性に劣るものとなる。一方、図 7 B に示すように、有機半導体層 3 が平滑であれば、チャンネルも平滑なものとなり、トランジスタ特性に優れる。

[0047] また、第四実施形態の有機トランジスタの製造方法では、有機半導体層 3 の形成を、前記第二実施形態又は第三実施形態と同様に行うことができる。

具体的には、第四実施形態の有機トランジスタの製造方法において、有機半導体層を形成する前に、有機半導体層の形成に用いる有機溶媒に対する撥溶媒部と親溶媒部とを有するパターン化促進層を形成することを含むことができる。

[0048] ここでパターン化促進層は撥溶媒部と親溶媒部とを有するものであって、

その形成は、第二、第三実施形態の親溶媒部及び撥溶媒部の形成方法と同様である。また、撥溶媒部及び親溶媒部の材料も、第二、第三実施形態で示したものと同様である。

第二実施形態と同様にして有機半導体層 3 を形成する前にパターン化促進層を形成することにより、有機半導体層 3 の下層に位置するパターン化促進層によって、得られる有機半導体層 3 をパターン状とすることができる。

また、第三実施形態と同様にして有機半導体層 3 を形成する前にパターン化促進層を形成することにより、親溶媒部上のみならず、親溶媒部に囲まれた微小な撥溶媒部上にも有機半導体層 3 を形成することができる。

有機半導体層 3 のパターンは、前記第二実施形態で示したような、パターン化促進層の親溶媒部上のみには有機半導体層 3 が形成されるパターンであってもよく、前記第三実施形態で示したような、パターン化促進層の親溶媒部上、及び親溶媒部に囲まれた微小な撥溶媒部上に有機半導体層 3 が形成されるパターンであってもよい。

[0049] 具体例として、図 8 にパターン化促進層を有するボトムコンタクト型の有機トランジスタの製造方法を示す。図 8 の例は、パターン化促進層の親溶媒部上、及び親溶媒部に囲まれた微小な撥溶媒部上に有機半導体層 3 が形成される例である。

まず、酸化膜 2、ソース電極 4 及びドレイン電極 5 を備えた基板 1 を準備し（図 8 の（a））、前記基板 1 上の一部に、HMDS からなる単分子膜 1 2 を形成した後（図 8 の（b））、HMDS 膜 1 2 が形成されていない部位の表面と TMPS とを反応させ、前記部位の表面に TMPS 単分子膜 1 4 を形成する（図 8 の（c））。この撥溶媒部である HMDS 単分子膜 1 2 及び親溶媒部である TMPS 単分子膜 1 4 とから、パターン化促進層が構成される。

このようにして形成されたパターン化促進層上に、予め有機分子を有機溶媒に溶解して作製された溶液を塗布し（図 8 の（d））、基板減圧雰囲気下で乾燥することにより、親溶媒部上及び撥溶媒部の微小領域上に、パターン

状の有機半導体層 3 が形成される（図 8 の（e））。その後、ゲート絶縁層 6 及びゲート電極 7 を形成することで、有機トランジスタが製造される（図 8 の（f））。

なお、撥溶媒部、親溶媒部を形成する化合物は、図 8 中の HMD S、T M P S に限定されるものではない。

[0050] 上記のようなパターン化促進層を有する第四実施形態の有機トランジスタの製造方法によれば、上記第二、第三実施形態と同様に、ゲートリーク電流を低減することができ、トランジスタ特性を向上させることができる。

また、特に図 8 に示すパターン化促進層を有する第四実施形態の有機トランジスタの製造方法によれば、上記第三実施形態と同様に、親溶媒部上のみならず、親溶媒部に囲まれた微小な撥溶媒部上にも有機半導体層 3 を形成することができる。そのため、ボトムコンタクト型トランジスタにおいて、ソース電極 4、ドレイン電極 5 及びチャネル上に選択的に有機半導体層を形成し、且つ、チャネルを撥溶媒性とすることができ、上述した理由により得られる有機トランジスタを特にトランジスタ特性に優れたものとすることができる。

[0051] （第五実施形態）

第五実施形態の有機トランジスタの製造方法は、基板上に、ゲート電極と、ゲート電極の少なくとも一部を覆うようにゲート絶縁層を形成し、さらに、ゲート電極およびゲート絶縁層と重畳する有機半導体層と、ソース電極及びドレイン電極とを任意の順番で形成することを含み、前記有機半導体層の形成は、有機分子を有機溶媒に溶解して溶液を作製し、前記溶液を、ゲート絶縁層上に、又は、ソース電極及びドレイン電極上に塗布し、減圧雰囲気下で乾燥し、有機半導体層を形成することを含む。

[0052] 第五実施形態により製造される有機トランジスタは、ゲート電極が基板上にあるボトムゲート型である。また、第五実施形態により製造される有機トランジスタは、ソース電極及びドレイン電極が有機半導体層下部に形成されるボトムコンタクト型であっても、有機半導体層上にソース電極及びドレイ

ン電極を形成するトップコンタクト型であっても、その他のタイプの有機トランジスタであってもよい。ゲート絶縁層上にソース電極及びドレイン電極を形成した後、有機半導体層を形成することにより、ボトムコンタクト型の有機トランジスタを製造することができる。ゲート絶縁層上に有機半導体層を形成した後、ソース電極及びドレイン電極を形成することにより、トップコンタクト型の有機トランジスタを製造することができる。

[0053] 第五実施形態における基板、ゲート電極、ゲート絶縁層、有機半導体層、ソース電極及びドレイン電極、並びに、これらの製造方法は、上記第四実施形態と同様である。

また、上記第四実施形態と同様に、第五実施形態における有機トランジスタの製造方法は、有機半導体層を形成する前に、有機半導体層の形成に用いる有機溶媒に対する撥溶媒部と親溶媒部とを有するパターン化促進層を形成することを含み、有機半導体層をパターン状とすることができる。パターン化促進層、その形成方法、及び得られる有機半導体層のパターンについては上記第四実施形態と同様である。

[0054] 第五実施形態の有機トランジスタの製造方法によれば、歩留り良く均一で、キャリア移動度が向上した有機半導体層が得られるため、得られる有機トランジスタのトランジスタ特性が優れたものとなる。

また、第五実施形態の有機トランジスタの製造方法において、パターン化促進層の形成を含む場合には、上記同様にゲートリーク電流を低減することができ、トランジスタ特性を向上させることができる。さらに、ボトムコンタクト型トランジスタで、ソース電極およびドレイン電極上を親溶媒部とし、チャンネル部を親溶媒部に囲まれた微小な撥溶媒部とした場合は、得られる有機トランジスタのトランジスタ特性を特に優れたものとすることができる。

[0055] 《有機トランジスタ》

(第六実施形態)

第六実施形態の有機トランジスタは、上記第四又は第五実施形態の有機ト

ランジスタの製造方法により得られるものであって、上記第四又は第五実施形態において説明した有機ランジスタと同様である。

なお、本実施形態の有機ランジスタの特性評価は、周知の方法を用いて行うことができる。具体的には、チャンネル長が $40\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 程度の場合には、ソースドレイン間に 30V 程度を印加し、ゲート絶縁層が 300nm 程度の場合にはゲート電圧を $-5\text{V}\sim 30\text{V}$ 程度印加した時のソースドレイン間の電流値をプロットすることにより、前記有機ランジスタが一般的なランジスタ要求特性を満たすことが確認できる。

[0056] 《表示装置》

(第七実施形態)

第七実施形態の表示装置は、上記第六実施形態で得られる有機ランジスタと、前記有機ランジスタと電氣的に接続された、液晶、有機エレクトロルミネッセンス、または電気泳動方式からなる表示層とを備えている。

図9Aは、本実施形態の表示素子で、液晶の表示層を備えたときの断面図を示したものである。前記表示装置において、上記第六実施形態の有機ランジスタ21のドレイン電極22は、画素電極25と電氣的に接続され、表示装置は画素電極25に対向した対向電極26及び対向基板28を備えている。さらに、画素電極25と対向電極26との間に、表示層27が設けられている。また、図9Bに示すように、それぞれの有機ランジスタ21のゲート電極23はゲートバスライン30と電氣的に接続し、ソース電極24はソースバスライン29と電氣的に接続している。さらに、前記ゲートバスライン30は電気信号を送る走査線用ドライバ32と接続されている。前記ソースバスライン29は映像信号を送る映像信号用ドライバ33と接続されている。コントローラ34は、CPU35に基づき、走査線用ドライバ32と映像信号用ドライバ33の動作を制御する。電源回路36は、走査線用ドライバ32と映像信号用ドライバ33に電力を供給する。

第七実施形態の表示装置は、上記第四又は第五実施形態の有機ランジスタを用いること以外は、従来の表示装置と同様の構成とすることができ、回

路基板、液晶、有機エレクトロルミネッセンス、電気泳動方式の画素、ドライバは特に限定されるものではなく、公知慣用のものを用いることができる。

[0057] <実施例 1、比較例 1～2>

有機半導体層の製造方法の違いによる、有機半導体層の製膜性、均一性及び平坦性、並びに、前記有機半導体層を用いて得られる有機トランジスタの特性について検討した。

[実施例 1]

上記第一実施形態と同様にして、図 1 の概略図に示す製造方法により有機半導体層を製造した。

実施例 1 としてまず、有機半導体層を形成する支持体として、膜厚 300 nm の熱酸化シリコン膜 (SiO_2) が形成されたシリコン基板を準備し、アセトンによる有機溶媒洗浄、純水洗浄、及び UV- O_3 洗浄を組み合わせで支持体の洗浄を行った。

次に前記支持体上に有機半導体層を形成するための溶液を準備した。具体的には、芳香族炭化水素系溶媒であるトリクロロベンゼンに 0.5 質量%の C60 フラーレンを加え、室温で 24 時間放置して C60 フラーレンを溶解させた後、孔径 0.2 μm のフィルタを用いて、完全に溶解しなかった固形成分の C60 フラーレンを除去することで、固形成分を含まない C60 フラーレン溶液を作製した。

続いて、前記溶液をシリンジ等に取り、前記支持体上へ一定量を滴下することで、支持体上に溶液の層を形成した。その後、前記溶液の層を形成した支持体を減圧容器内に設置し、ロータリーポンプを用いて容器内の気体を排气し、容器内の温度制御は行わず、圧力 5 Pa まで減圧した。減圧容器としては容積 1 L のステンレス製耐圧容器を用い、ロータリーポンプとしては RV12 (Edwards 社製) を用いた。3 kPa 以下の圧力に到達するまでには 10 秒程度を要した。減圧完了後、容器内に該支持体を放置し、溶液の層から有機溶媒を脱離させて約 10 分間乾燥することで、支持体上に溶質

であるC60フラーレンからなる有機半導体層を製造した。

[0058] [比較例1]

減圧乾燥を行わず、大気中（室温：22℃程度）で48時間かけて乾燥させた以外は上記実施例1と同様にして、有機半導体層の製造を試みた。

[0059] [比較例2]

実施例1と同様の支持体に対して、C60フラーレンを蒸着し、支持体上にC60フラーレンからなる有機半導体層を製造した。このときの真空度は 1.0×10^{-5} Paで、蒸着速度 0.02 nm/s で、膜厚は60 nmとした。

[0060] （表面走査型電子顕微鏡による観察）

得られた有機半導体層の表面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。

実施例1では、図10に示すように、均一な有機半導体層が形成されていた。なお、部分的に数十nm程度の塊部分が観察されたが、これらの塊の間は均一且つ平坦な薄膜となっていた。一方、比較例1では、図11に示すように、厚さ $1.5 \mu\text{m}$ 程度の板状の単結晶が観察され、C60フラーレンが結晶化した薄片であることが分かった。

また、比較例2では、図12に示すようにC60フラーレンの微小結晶からなるグレイン及び結晶粒界（グレインバウンダリ）が多数観察され、実施例1の有機半導体層に比して表面の凹凸が大きい有機半導体層であることが明らかである。比較例2のような有機半導体層をトップゲート型有機トランジスタに適用した場合、図7Aのようにチャネルの平滑性が損なわれ、キャリア移動度が低下すると考えられる。

なお、別途本発明者らが検討したところ、比較例1において、加熱して溶液の乾燥を行った場合、C60フラーレンの結晶化が進みすぎるため、表面の凹凸が大きいものとなった（図示せず）。

[0061] （断面走査型電子顕微鏡による観察）

実施例1の有機半導体層の断面をSEMにより観察したところ、図13に示すように、十分に平坦な有機半導体層が形成されていた。

上記の結果からも、本実施例の製造方法を行うことで、これまで一般的に用いられてきた蒸着法や、溶液塗布法に比べて、均一且つ平坦な有機半導体薄膜を得ることができる。

[0062] (X線回折による結晶性の評価)

実施例1及び比較例1の有機半導体層の面外X線回折(out-of-plane XRD)測定を行った。その結果を図14に示す。図14中、実施例1の有機半導体の測定結果を実線で示し、比較例1の有機半導体の測定結果を破線で示す。

図14に示すように、比較例1のC60フラーレンの板状の単結晶膜では、 2θ が 10.9° 、 21.8° で、C60フラーレンのそれぞれ(111)、(222)の格子面に由来する回折ピークが観測された。しかしながら、実施例1の有機半導体層では回折ピークが観測されなかった。つまり、実施例1の有機半導体層では、膜厚方向において結晶性を示す周期構造がないことがわかった。

図13に示す断面走査型電子顕微鏡像、及び図14の面外X線回折(out-of-plane XRD)の結果より、実施例1の有機半導体層は、グレインバウンダリー(結晶粒界)が無く、膜厚方向に結晶性を示す周期構造がないことから、単結晶でも多結晶でもなく、非晶質であることが確認された。

[0063] <実施例2>

有機半導体層製造時の減圧速度の違いによる、有機半導体層の均一性及び平坦性について検討した。

減圧容器としては容積72L程度のステンレス製耐圧容器を用いて排気速度を遅くした以外は実施例1と同様にして、有機半導体層を製造した。なお、本例では3kPa以下に到達するまでに1分程度要した。減圧完了後、容器内に前記支持体を放置し、溶液の層から有機溶媒を脱離させて約10分間乾燥することで、支持体上に溶質であるC60フラーレンからなる有機半導体層を製造した。

[0064] (原子間力顕微鏡による観察)

実施例 1 及び 2 により得られた有機半導体層を、原子間力顕微鏡 (A F M) を用いて観察した。実施例 1 の 3 次元像を図 1 5 に、実施例 2 の 3 次元像を図 1 6 に示し、実施例 1 の 2 次元像を図 1 7 に、実施例 2 の 2 次元像を図 1 8 に示す。

図 1 5 ~ 1 7 の結果から、実施例 1 により得られた有機半導体層は多少の凹凸を有するのに対し、実施例 2 により得られた有機半導体層は非常に平坦であることが確認できた。

また、平坦性を測定したところ、実施例 1 の有機半導体層の平坦部分 (図 1 5 中の白矢頭) は $R a = 0.230 \text{ nm}$ であり、実施例 1 の有機半導体層の隆起部分 (図 1 5 中の黒矢頭) は $R a = 2.15 \text{ nm}$ であった。一方、実施例 2 の有機半導体層 (図 1 6 中の黒矢頭) は $R a = 0.182 \text{ nm}$ であった。つまり、実施例 2 に示すように減圧速度を調節することで、均一性および平坦性の高い有機半導体層を得ることができる。

また、比較例 2 で得られた C 6 0 フラーレンの蒸着膜の平坦性を原子間力顕微鏡により評価したところ、 $R a = 0.8 \sim 1.0 \text{ nm}$ 程度であり、本実施例の製造方法により得られた有機半導体層の方が、平坦性が高いことを確認した。更に、非特許文献 1 に記載された溶液プロセスによれば、得られる有機半導体層の平坦性は、 $R a = 0.28 \text{ nm}$ 以上であり、本実施例の製造方法から得られる有機半導体層の方が、平坦性が高かった。また、後述する本実施例の有機半導体層のキャリア移動度は、非特許文献 1 のキャリア移動度よりも 4 倍程度高いことが分っている。つまり、本実施例の作製方法によれば、高い平坦性と高いキャリア移動度を両立する有機半導体層を得ることができる。

[0065] <実施例 3>

支持体上に撥溶媒部及び親溶媒部を形成した場合の、有機半導体層の形成について検討した。

まず、実施例 1 と同様に洗浄を行った 300 nm の SiO_2 膜付シリコン基

板（14 mm×14 mm）を準備し、このシリコン基板のSiO₂膜表面に、芳香族炭化水素系溶媒に対して撥溶媒性を示すHMDSからなる単分子膜を形成した。具体的には、HMDSと基板とを密閉容器内に入れ、120℃の雰囲気下に10分間置きHMDS蒸気に基板を曝すことでSiO₂表面と結合したHMDSからなる単分子膜を基板上に形成した。

次に、HMDS単分子膜を形成した基板上に開口部を有するメタルマスクを被せ、メタルマスク側の表面をUV-O₃処理することによってメタルマスク開口部内のHMDS分子を除去した。本実施例では、図19に示す、目的のパターンを形成しうるメタルマスクを用いた。図19中のTMPS部から形成される正方形パターン32は、右から4 mm角、2 mm角、1 mm角、0.5 mm角である。TMPS部以外の部分はHMDS部が形成される領域31である。

続いて、HMDSが除去されたSiO₂膜表面に、芳香族炭化水素系溶媒に対して親溶媒性を示すTMPSからなる単分子膜を形成するために、基板とTMPSとを密閉容器内に入れ、120℃、45分間処理することによって前記HMDSが除去された領域に、SiO₂膜表面と化学結合したTMPSからなる単分子膜を作製した。この時、HMDSが除去された領域以外は先程作製したHMDSからなる単分子膜が形成されているので、TMPSが基板のSiO₂膜表面と接触し、化学結合することはない。このようにして、基板上のSiO₂膜表面に芳香族炭化水素系溶媒に対して撥液性を示すHMDS表面と親溶媒性を示すTMPS表面のパターン化された領域が形成された。

TMPS/HMDS分子により修飾された基板上に、実施例1と同様に、溶媒としてトリクロロベンゼンを用いたC60溶液を、シリンジを用いて一定量、溶液を滴下し基板上に溶液の層を形成した。基板上の溶液はTMPS/HMDS分子により処理された、それぞれの溶媒濡れ性の違いによって親溶媒性を示すTMPS分子の表面に選択的に集まることになる。

本実施例3では基板上にC60液滴を滴下した後、基板を傾ける等することで基板表面の溶液を流動させ、図20の写真に示すようにTMPSにより

修飾された基板表面に選択的に溶液の層を形成した。

基板表面のT M P S領域上に選択的にC 6 O フラーレン溶液の層が形成された基板を、実施例 1 と同様に減圧容器内に導入し、容器内の気体を排気して室温で5 P a 程度まで減圧した後、約 1 0 分間の乾燥を行った。乾燥させた後の基板の写真を図 2 1 に示す。溶液の層が形成された領域に選択的にC 6 O からなる有機半導体層が形成されることを確認した。

[0066] [比較例 3]

C 6 O 溶液を塗布後、減圧乾燥を行わず、大気中（室温：2 2℃程度）で4 8 時間かけて乾燥させた以外は上記実施例 3 と同様にして、有機半導体層の製造を試みた。

[0067] （光学顕微鏡による観察）

得られた有機半導体層を光学顕微鏡により観察した。

図 2 2 は、比較例 3 の手法で作製した有機半導体層の基板表面を観察したものである。

図 2 2 に示すように、局所的な領域に、C 6 O フラーレンの凝集物が析出し、実施例 3 で得られるような均一で且つ平坦な有機半導体層を得る事ができなかった。つまり、溶液塗布後に減圧工程を行うことで、均一で且つ平坦な有機半導体薄膜を得ることができる。

[0068] <実施例 4>

本実施例では、上記実施例 3 の有機半導体層 3 上にソース電極 4 及びドレイン電極 5 を形成することで、図 2 3 で示すような有機トランジスタを作製した。尚、本実施例のゲート電極 7 およびS i O₂からなるゲート絶縁層 6 の下層には、上記実施例 3 における支持体のシリコン基板およびS i O₂を用いた。

本実施例の有機トランジスタは、上記実施例 3 の手法を用いて、C 6 O からなる有機半導体層 3 を形成した。さらに、前記有機半導体層 3 上に、ソース電極 4 及びドレイン電極 5 としてA l / L i F を、メタルマスクを介して真空度 1 0⁻⁴ 程度の雰囲気下、L i F を 0. 0 2 n m / s で厚さ 1 n m 蒸着

した後、Alを0.2～0.4 nm/sで厚さ60 nm蒸着した。

得られた有機トランジスタの光学顕微鏡写真を図24に示す。図24中、線で囲まれた楕円形の領域内が、C60フラーレンからなる有機半導体層（縦1 mm×横2 mm程度；厚さ60 nm程度）である。図24中の楕円領域と重複する2つの長方形の領域が、それぞれソース電極及びドレイン電極であり、有機半導体層上にソース電極及びドレイン電極が形成されていることを確認した。

また、得られた有機トランジスタの表面の走査型電子線顕微鏡像を図25に示す。図25に示すように、得られた有機トランジスタの表面は、図12に示した蒸着膜の走査型電子線顕微鏡像のようなグレインバウンダリが無く、均質な表面形状であることを確認した。さらに、図26に示す有機トランジスタの断面の走査型電子線顕微鏡像では、C60とAl/LiFとの界面に凹凸が少なく、ソース電極及びドレイン電極が形成された後でも、有機半導体層の高い平坦性が保たれていることを確認した。

[0069] 次に、得られた有機トランジスタのトランジスタ特性の評価を行った。

具体的には、測定は窒素雰囲気下で行い、ソースドレイン間に30 Vを印加し、ゲート電圧を-5～30 V印加した時のソースドレイン間の電流値をプロットした結果を図27に示す。また、ソースドレイン間に10 V、20 V又は30 Vを印加し、ドレイン電圧を0～30 V印加した時のソースドレイン間の電流値をプロットした結果を図28に示す。

これらの結果、本実施例の有機トランジスタは、良好なn型トランジスタ特性を示し、その移動度は $0.86 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であることが分かった。

従来法により製造されるC60フラーレン有機半導体層を用いた有機トランジスタのトランジスタ特性（キャリア移動度）としては、以下のようなものが報告されている。

・従来成膜性を向上させるため、ポリマー中にC60を分散された膜の移動度： $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ （Appl. Phys. Lett. 86, 052104, 2005年）。

- ・フラーレン誘導体の移動度： $4.3 \times 10^{-5} - 0.21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Adv. Mater. 22, 3876-3892, 2010年)。
- ・C60フラーレン蒸着膜の移動度： $0.4 - 3.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Adv. Mater. 22, 4204-4208, 2010年)。
- ・C60フラーレンHWE (Hot wall epitaxy)： $0.6 - 6.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Appl. Phys. Lett. 90, 213512, 2007年)。

つまり、本実施例により得られる有機半導体層を用いた有機トランジスタは、前述の溶液塗布法や、従来の蒸着法もしくはその他の手法に比しても同等又は高いキャリア移動度を実現することができることが明らかとなった。

[0070] <実施例5>

図29A及び図29Bに示す有機半導体層を有する有機デバイスを作製した。図29Aは、上面模式図である。図29Bは、図29Aの矢印における断面模式図である。

上記実施例と同様に、ゲート電極7及びゲート絶縁層6を備えたシリコン及び SiO_2 からなる基板1上に、フォトリソグラフィ法により、金を用いてソース電極4及びドレイン電極5のパターニングを行った。ソース電極4及びドレイン電極5のパターンは $1.0 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$ 、電極間の距離（チャンネル長）は $5 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ である。

前記ソース電極4、ドレイン電極5、 SiO_2 からなるゲート絶縁膜6、ゲート電極7及び酸化膜を備えたシリコン基板1に対し、上記実施例4と同様にHMDS処理を行った。HMDSは金とは反応しないため、シリコン基板1上のゲート絶縁膜6（ SiO_2 膜）が露出した部分のみに、選択的に撥溶媒部が形成される。次いで、金と選択的に反応するチオール基を有する分子である、4-ジメチルアミノベンゼンチオールを用いて、ソース電極4及びドレイン電極5上のみに、選択的に親溶媒部を形成した。

その後、上記実施例1と同様にして得られたC60フラーレンの0.5質量%トリクロロベンゼン溶液を塗布した。塗布された溶液は、上記実施例4

と同様に、ソース電極 4 及びドレイン電極 5 の上に選択的に溜まろうとするが、ソース電極 4 及びドレイン電極 5 の面積に比してチャンネル長が非常に短いため、溶液は撥溶媒部であるチャンネル上も覆い、結果としてソース電極 4 及びドレイン電極 5 全体が一つの溶液の層で覆われる。

前記溶液の層で覆われた基板 1 を、実施例 1 と同様にして減圧乾燥した結果、溶液は急速に乾燥するため、撥溶媒性の表面（チャンネル部分）にも均一な薄膜が形成された。つまり、チャンネル部に撥溶媒性の表面を導入することができるため、キャリア移動度の向上が実現される。

[0071] <実施例 6>

本実施例では、C 6 0 フラーレンからなる有機半導体層を形成し、支持体表面の濡れ性と、有機半導体層の減圧乾燥の際の排気速度と、成膜の歩留まりとの関係进行评估した。

[0072] 図 3 0 に示すように、有機半導体層 3 を形成する支持体 1 として、膜厚 3 5 n m の熱酸化シリコン膜（S i O₂ 膜）6 が形成されたシリコン基板（以下基板ともいう）を準備した。熱酸化シリコン膜 6 の表面に、芳香族炭化水素系溶媒に対して濡れ性の異なる層（下地層）8 を形成した。下地層 8 として、C y t o p 層、H M D S 層、T M P S 層、C Y C L O T E N E 層を用いた。有機半導体層 3 を前記下地層 8 の上に形成した。

なお、基板の洗浄は、実施例 1 と同様の方法で行った。

[0073] C y t o p 層は、市販の C y t o p 原液を専用の溶媒で希釈し、得られた希釈溶液を基板 1 上に 6 5 μ l 程度塗布し、5 0 0 r p m で 5 秒間、次いで 3 0 0 0 r p m で 4 0 秒間スピンコートして成膜した。さらに、C y t o p 層の成膜された基板を 1 0 0 ° C で 3 0 分間、次いで 2 5 0 ° C で 1 時間加熱した。

C Y C L O T E N E 層は、市販の C Y C L O T E N E 原液を専用の溶媒 T 1 1 0 0 に質量比 1 : 9 で混合し、希釈した。得られた希釈溶液を基板上に 6 5 μ l 程度塗布し、5 0 0 r p m で 5 秒間、次いで 3 0 0 0 r p m で 4 0 秒間スピンコートして成膜した。さらに、C Y C L O T E N E 層の成膜され

た基板を100℃で30分間、次いで250℃で1時間加熱した。

HMD S層は、HMD Sと基板とを密封容器内に入れ、120℃の雰囲気下に10分間置き、HMD S蒸気に基板を曝すことで、SiO₂膜6表面と結合したHMD S単分子膜を形成した。

TMP S層は、TMP Sと基板とを密封容器内に入れ、120℃の雰囲気下に10分間置き、TMP S蒸気に基板を曝すことで、SiO₂膜6表面と結合したTMP S単分子膜を形成した。

[0074] 形成した各層の濡れ性評価として、0.5wt% C60トリクロロベンゼン溶液の静的接触角を測定した。各Cyt o p層、HMD S層、TMP S層、CYCLO TENE層の接触角は、それぞれ66°、49°、16°、10°であった。

[0075] 次に、下地層8を有する基板1上に、C60フラーレンからなる有機半導体層を形成した。C60フラーレン溶液は、実施例1と同様の方法で作製した。このC60フラーレン溶液をインクジェット機に充填し、吐出量60nlで、下地層8上に約1.6mm間隔で15箇所吐出した。

[0076] 次に、実施例と同様のステンレス製耐圧容器およびロータリーポンプを用いて、C60フラーレン溶液の塗布された基板1を減圧乾燥した。なお、減圧乾燥の際の排気速度は、大気圧から10Paに達するまでの時間における速度とし、減圧バルブの開閉度合いを調整することで制御した。形成された有機半導体層3を光学顕微鏡で観察し、図21で示すような、良好な薄膜が形成されているものをカウントした。これにより、各Cyt o p層、HMD S層、TMP S層、CYCLO TENE層上に形成した有機半導体層3の、各排気速度で減圧したときの歩留まりを算出した。

[0077] 図31は、有機半導体層3の成膜歩留まりと、各Cyt o p層、HMD S層、TMP S層、CYCLO TENE層の表面の濡れ性と、減圧乾燥の排気速度の関係を示す。図31に示すように、接触角が、例えば50°以下の条件では、10Paに達する時間が、例えば10秒程度と排気速度が高い場合であっても、歩留まりは100%を達成することがわかった。一方で、接触

角が、例えば 16° 以下と濡れ性が良好な条件であれば、排気速度が低くても、70%以上の高い歩留まりで有機半導体層3を形成することができることがわかった。つまり、到達真空度が低く、性能の悪いポンプを用いた条件においても、高い歩留まりで有機半導体層を成膜することが可能であることがわかった。

[0078] また、接触角が、例えば 66° と大きく、濡れ性が悪い条件でも、10 Paに達する時間が例えば10秒程度と、排気速度を高くすることで、高い歩留まりで有機半導体層を成膜することが可能であることがわかった。

[0079] 以上のように、基板1上に形成した下地層8の表面の濡れ性および減圧乾燥の際の排気速度を適切に制御することで、高い歩留まりで有機半導体層3を成膜することができる。

[0080] <実施例7>

本実施例では、図32に示す有機トランジスタを作製した。ゲート電極としてシリコン基板を用い、このシリコン基板上に酸化シリコン膜 (SiO_2 膜) およびCYCLOTENE層を形成した。 SiO_2 膜およびCYCLOTENE層は、ゲート絶縁膜である。

[0081] 実施例6と同様の方法を用いて、CYCLOTENE層上の10箇所、C60フラーレン溶液をインクジェット法により吐出し、減圧乾燥することでC60フラーレンからなる有機半導体層3を形成した。なお、減圧乾燥の際の排気速度は、大気圧から10 Paに達するまで30秒間から80秒間を要した。

[0082] 上記有機半導体層が形成されたシリコン基板を、ホットプレートにて140℃で10分間加熱し、残存する溶媒の一部を除去した。

[0083] 有機半導体層3上に、ソース電極4およびドレイン電極5として、Alをメタルマスクを介して真空度 10^{-4} Pa程度の雰囲気下、 $1 \text{ \AA}/\text{sec}$ の速度で、厚さ60 nmとなるよう蒸着した。

[0084] ソース電極4およびドレイン電極5が形成されたシリコン基板を、ホットプレートにて140℃で10分間加熱し、残存する溶媒のほとんどを除去し

た。これにより、同一基板上に、10個の有機トランジスタが完成した。

[0085] 10個の有機トランジスタのトランジスタ特性を実施例4と同様の方法で評価した。その結果、図33に示すように、本実施例の有機トランジスタは、良好なn型トランジスタ特性を示し、その移動度は最高で $2.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、実施例4よりも高い値を示した。

[0086] また、本実施例により得られた10個の有機トランジスタの平均移動度は、 $2.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、その平均誤差は $\pm 0.15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。平均閾値電圧は、 0.52 V であり、その平均誤差は $\pm 0.1 \text{ V}$ と、ばらつきが小さい値となった。

[0087] 本実施例で示したように、濡れ性が良好な表面で、減圧乾燥時の排気速度を最適化することにより、歩留まりが高く、且つ、膜質が均一な有機半導体層が得られることがわかった。

産業上の利用可能性

[0088] 本発明の態様における有機薄膜の製造方法は、有機デバイス製造の分野において好適に利用することができる。

符号の説明

- [0089] 1…基板
2…酸化膜
3…有機半導体層
4…ソース電極
5…ドレイン電極
6…ゲート絶縁層
7…ゲート電極
8…下地層

請求の範囲

- [請求項1] 有機分子を有機溶媒に溶解して溶液を作製することと、
前記溶液を、支持体上に塗布することと、
前記支持体上の前記溶液を減圧雰囲気下で乾燥し、前記支持体上に
有機半導体層を形成することを含む有機半導体層の製造方法。
- [請求項2] さらに、前記支持体の表面上に、前記有機溶媒に対する親溶媒部を
形成することを有し、
前記溶液を支持体上に塗布することは、前記親溶媒部上に前記溶液
を塗布することを含む請求項1記載の有機半導体層の製造方法。
- [請求項3] 前記有機分子がフラーレンであり、前記有機溶媒が芳香族炭化水素
系溶剤である請求項1記載の有機半導体層の製造方法。
- [請求項4] さらに、前記支持体に、前記有機溶媒に対する撥溶媒部と親溶媒部
とを形成することを含み、
前記有機半導体層が少なくとも前記親溶媒部上に形成され、前記有
機半導体層がパターン状となるよう形成される請求項1に記載の有機
半導体層の製造方法。
- [請求項5] 前記撥溶媒部が、撥溶媒性の有機単分子膜からなり、前記親溶媒部
が、親溶媒性の有機単分子膜からなる請求項4に記載の有機半導体層
の製造方法。
- [請求項6] さらに、前記支持体に、前記有機溶媒に対する撥溶媒部と親溶媒部
とを形成することを含み、
前記撥溶媒部の少なくとも一部の微小領域が前記親溶媒部に囲まれ
ており、
前記有機半導体層が前記親溶媒部上と、前記微小領域上とに形成さ
れる請求項1に記載の有機半導体層の製造方法。
- [請求項7] 前記撥溶媒部が、撥溶媒性の有機単分子膜からなり、前記親溶媒部
が、親溶媒性の有機単分子膜からなる請求項6に記載の有機半導体層
の製造方法。

- [請求項8] さらに、前記支持体及び前記有機半導体層を加熱することを含む請求項1に記載の有機半導体層の製造方法。
- [請求項9] 基板上に、ゲート電極と、ゲート絶縁層と、有機半導体層と、前記有機半導体層と電氣的に接続されたソース電極及びドレイン電極と形成することを含み、
前記有機半導体層の形成は、
有機分子を有機溶媒に溶解して溶液を作製することと、
前記有機半導体層が形成される表面に、前記有機溶媒に対する親溶媒部を形成することと、
前記溶液を少なくとも前記親溶媒部に塗布することと、
減圧雰囲気下で乾燥し、有機半導体層を形成すること、を含むこと
有機トランジスタの製造方法。
- [請求項10] 前記基板上に、前記ゲート電極と、前記ゲート絶縁層と、前記有機半導体層と、前記ソース電極及び前記ドレイン電極と形成することは、
、
前記基板上に前記ゲート電極を形成することと、
前記ゲート電極の少なくとも一部を覆うように前記ゲート絶縁層を形成することと、
前記ゲート電極および前記ゲート絶縁層に重畳して前記有機半導体層を形成すること、を含む請求項9に記載の有機トランジスタの製造方法。
- [請求項11] 前記基板上に、前記ゲート電極と、前記ゲート絶縁層と、前記有機半導体層と、前記ソース電極及び前記ドレイン電極と形成することは、
、
前記基板上に前記有機半導体層を形成することと、
前記有機半導体層の少なくとも一部を覆って前記ゲート絶縁層を形成することと、
前記有機半導体層および前記ゲート絶縁層に重畳して前記ゲート電

極を形成すること、を含む請求項 9 記載の有機トランジスタの製造方法。

[請求項12] 前記有機分子がフラーレンであり、前記有機溶媒が芳香族炭化水素系溶剤である請求項 9 記載の有機トランジスタの製造方法。

[請求項13] さらに、有機半導体層を形成する前に、前記有機溶媒に対する撥溶媒部と親溶媒部とを有するパターン化促進層を形成することを含み、
前記有機半導体層が少なくとも前記親溶媒部上に形成され、前記有機半導体層がパターン状となる請求項 9 に記載の有機トランジスタの製造方法。

[請求項14] 前記撥溶媒部が、撥溶媒性の有機単分子膜からなり、前記親溶媒部が、親溶媒性の有機単分子膜からなる請求項 1 3 に記載の有機トランジスタの製造方法。

[請求項15] さらに、有機半導体層を形成する前に、前記有機溶媒に対する撥溶媒部と親溶媒部とを有するパターン化促進層を形成することを含み、
前記撥溶媒部の少なくとも一部の微小領域が前記親溶媒部に囲まれており、
前記有機半導体層が前記親溶媒部上と、前記微小領域上とに形成される請求項 9 に記載の有機トランジスタの製造方法。

[請求項16] 前記撥溶媒部が、撥溶媒性の有機単分子膜からなり、前記親溶媒部が、親溶媒性の有機単分子膜からなる請求項 1 5 に記載の有機トランジスタの製造方法。

[請求項17] さらに、前記支持体及び有機半導体層を加熱することを含む請求項 9 に記載の有機トランジスタの製造方法。

[請求項18] 下地層と、前記下地層に接する有機半導体薄膜と、を備え、
前記下地層は、芳香環を含む材料から構成され、
前記有機半導体薄膜は、フラーレンを含み、さらに非晶質である薄膜。

[請求項19] 少なくともゲート電極、ゲート絶縁層、下地層、前記下地層と接す

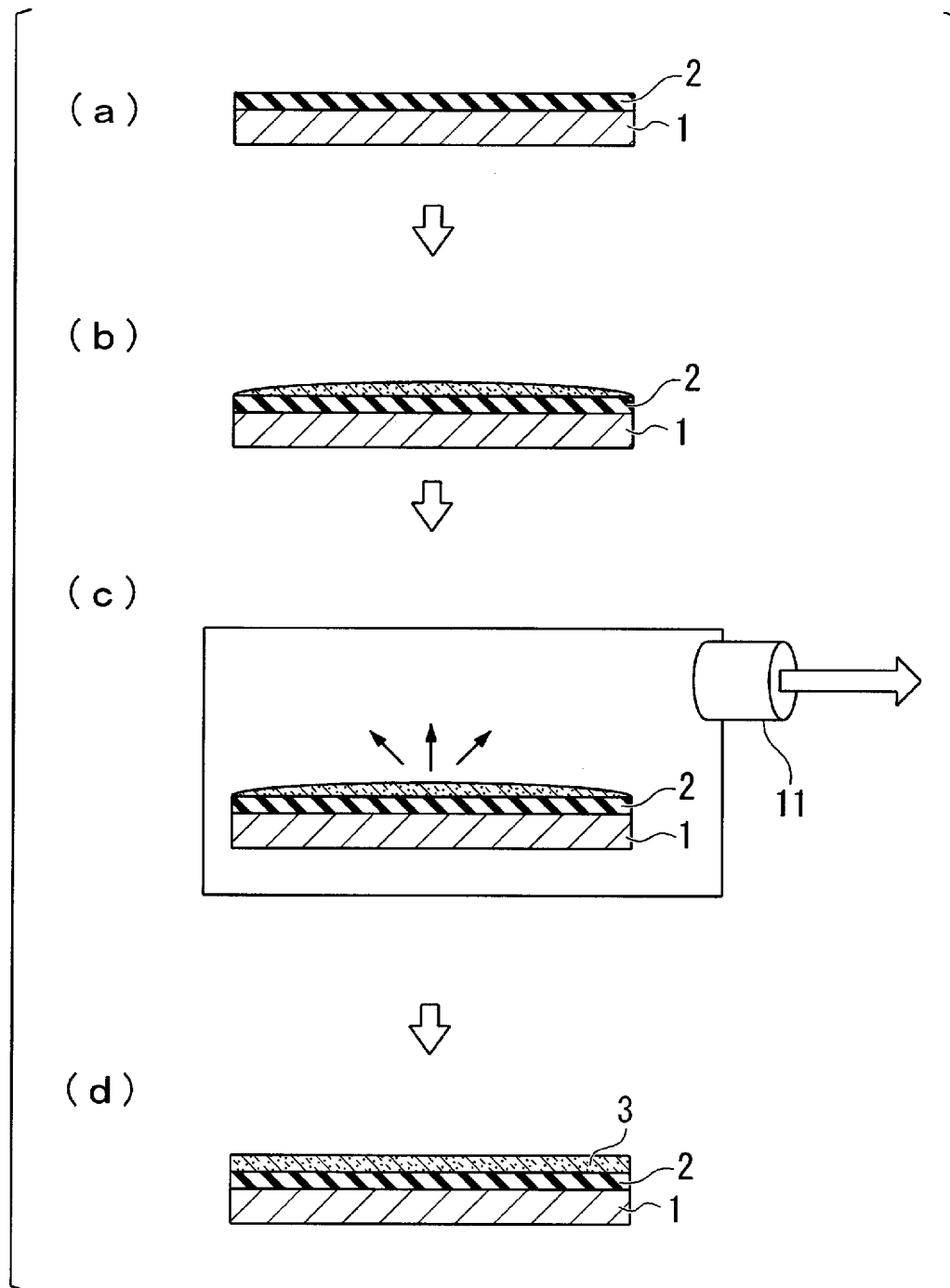
る有機半導体層、ソース電極、ドレイン電極を備え、

前記下地層は、芳香環を含む材料から構成され、

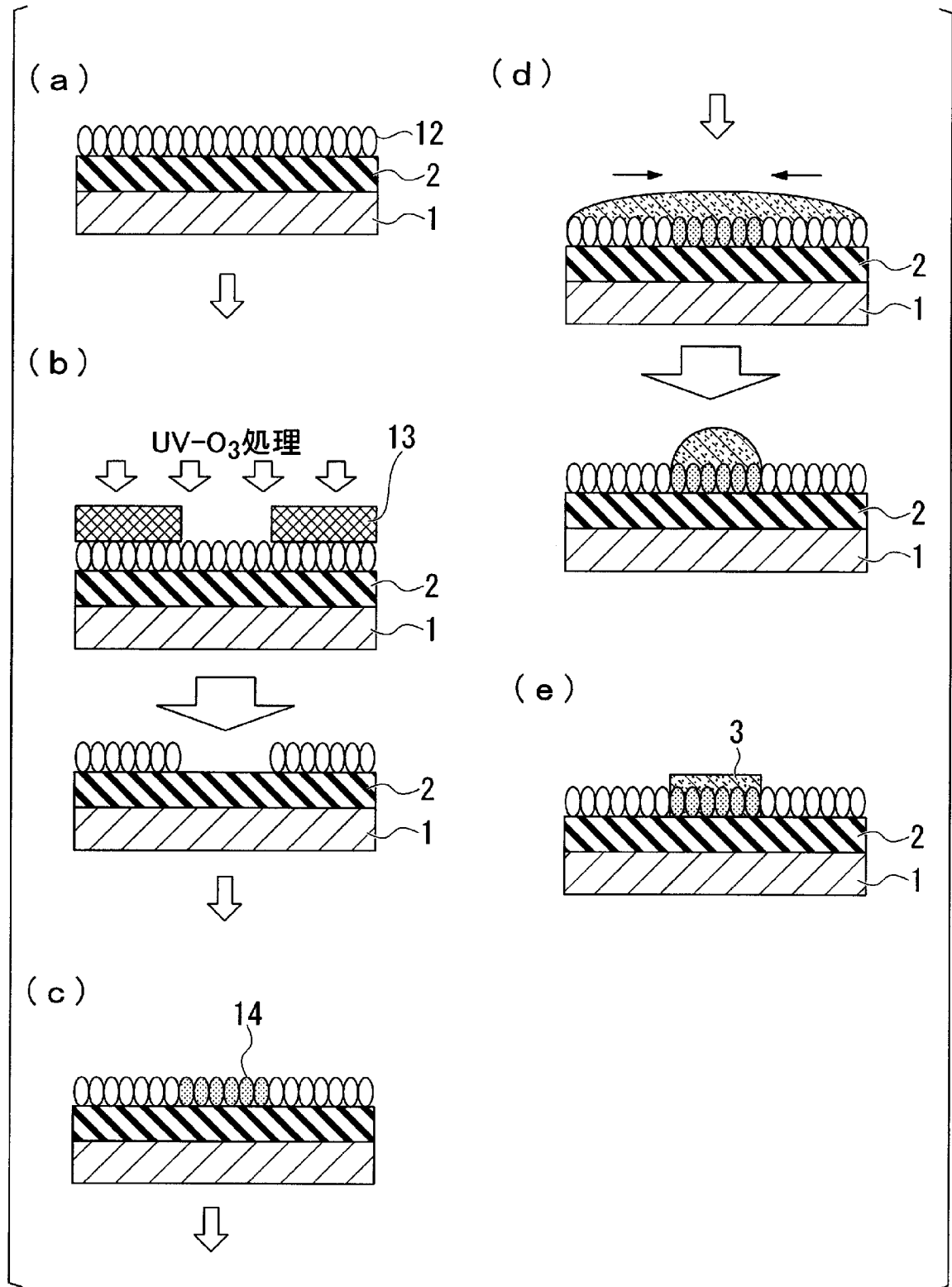
前記有機半導体層は、フラーレンを含み、さらに非晶質である有機トランジスタ。

[請求項20] 請求項19に記載の有機トランジスタが、電氣的に接続された回路基板と、前記回路基板上で、前記有機トランジスタと電氣的に接続された、液晶、有機エレクトロルミネッセンス、または電気泳動方式の画素と、前記トランジスタに電気信号を送るドライバとを含む表示装置。

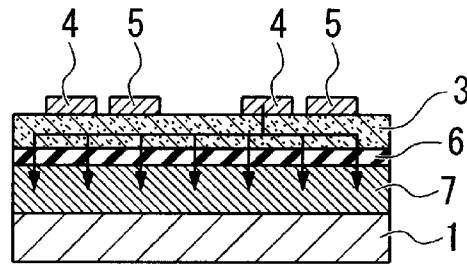
[図1]



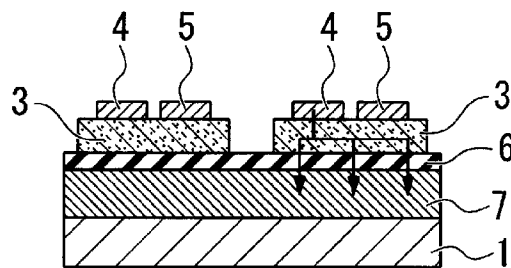
[図2]



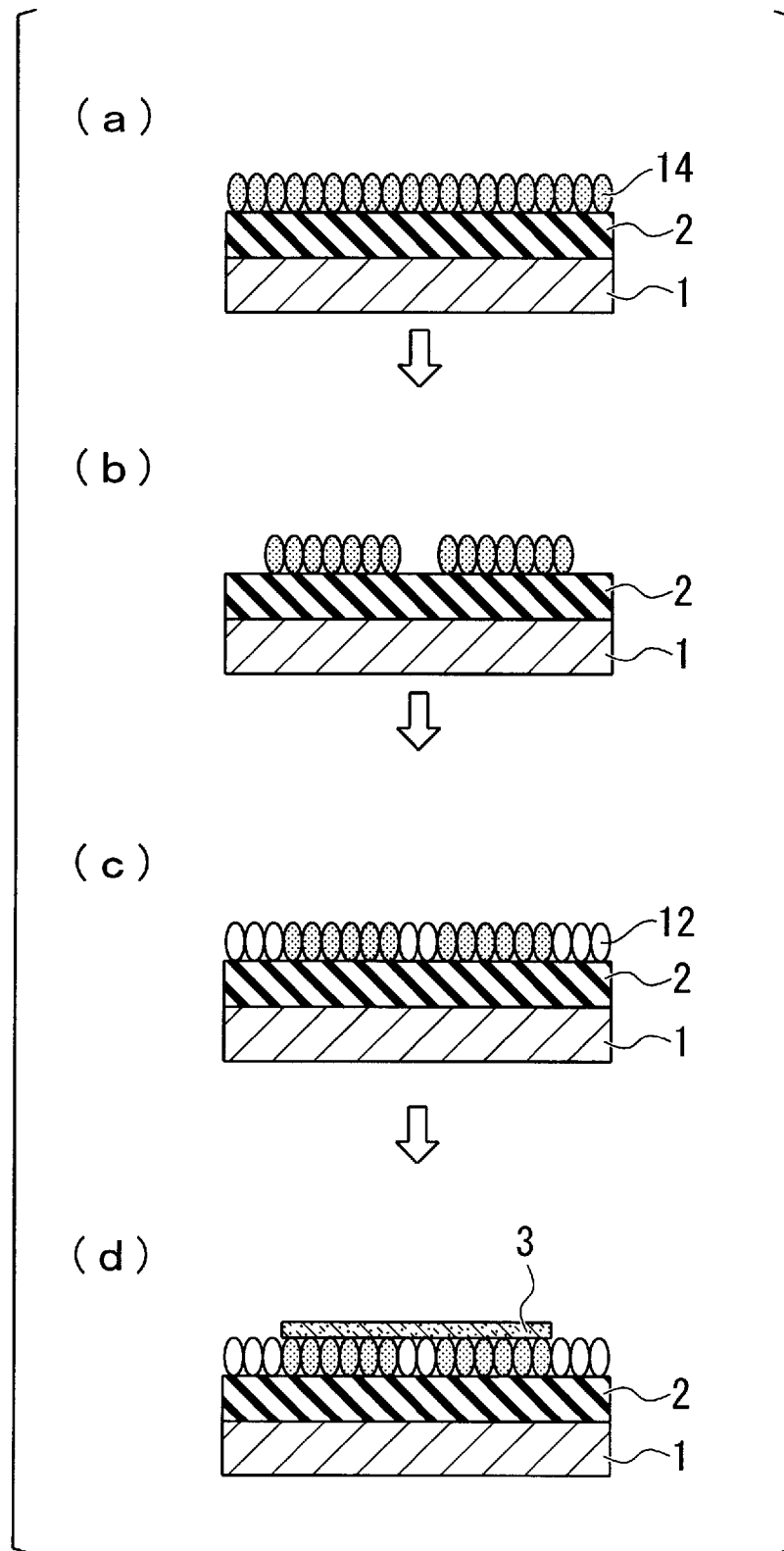
[図3A]



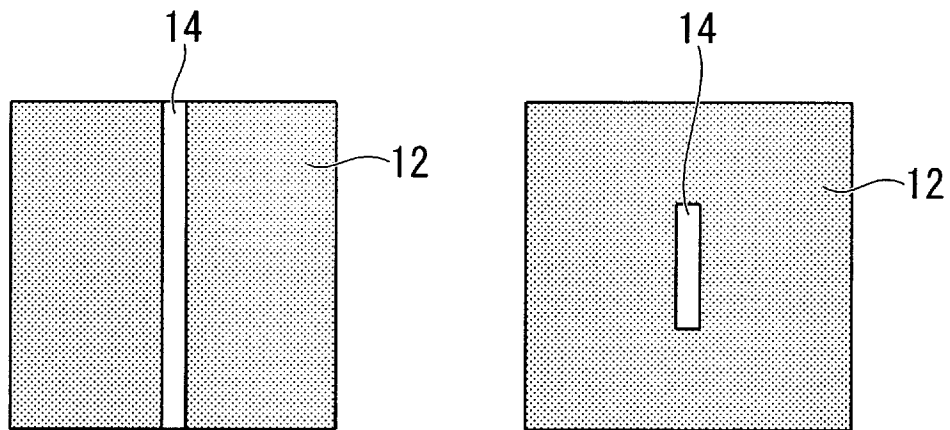
[図3B]



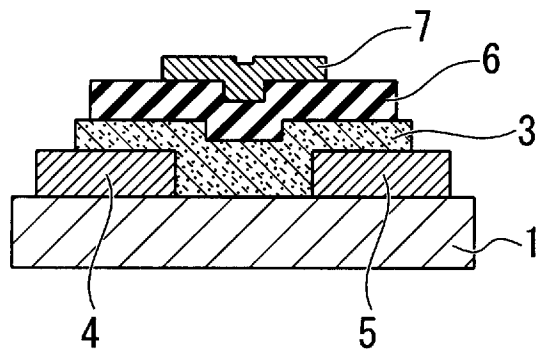
[図4]



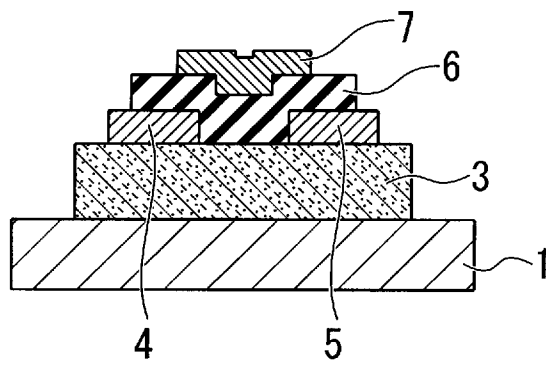
[図5]



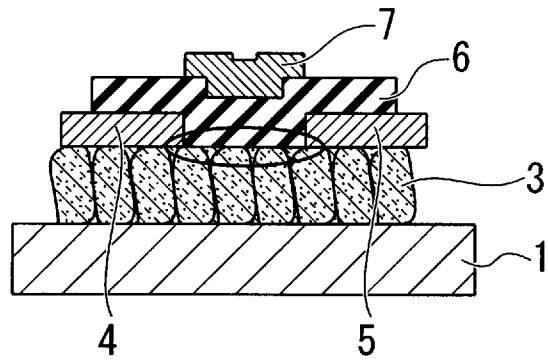
[図6A]



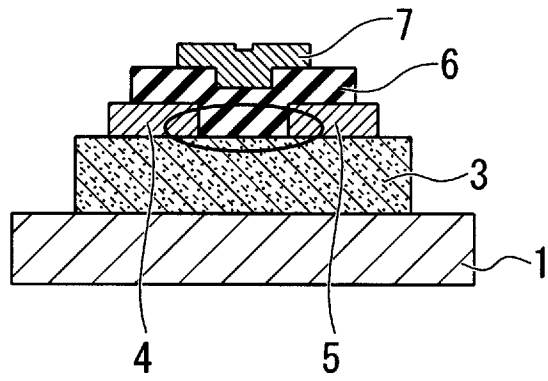
[図6B]



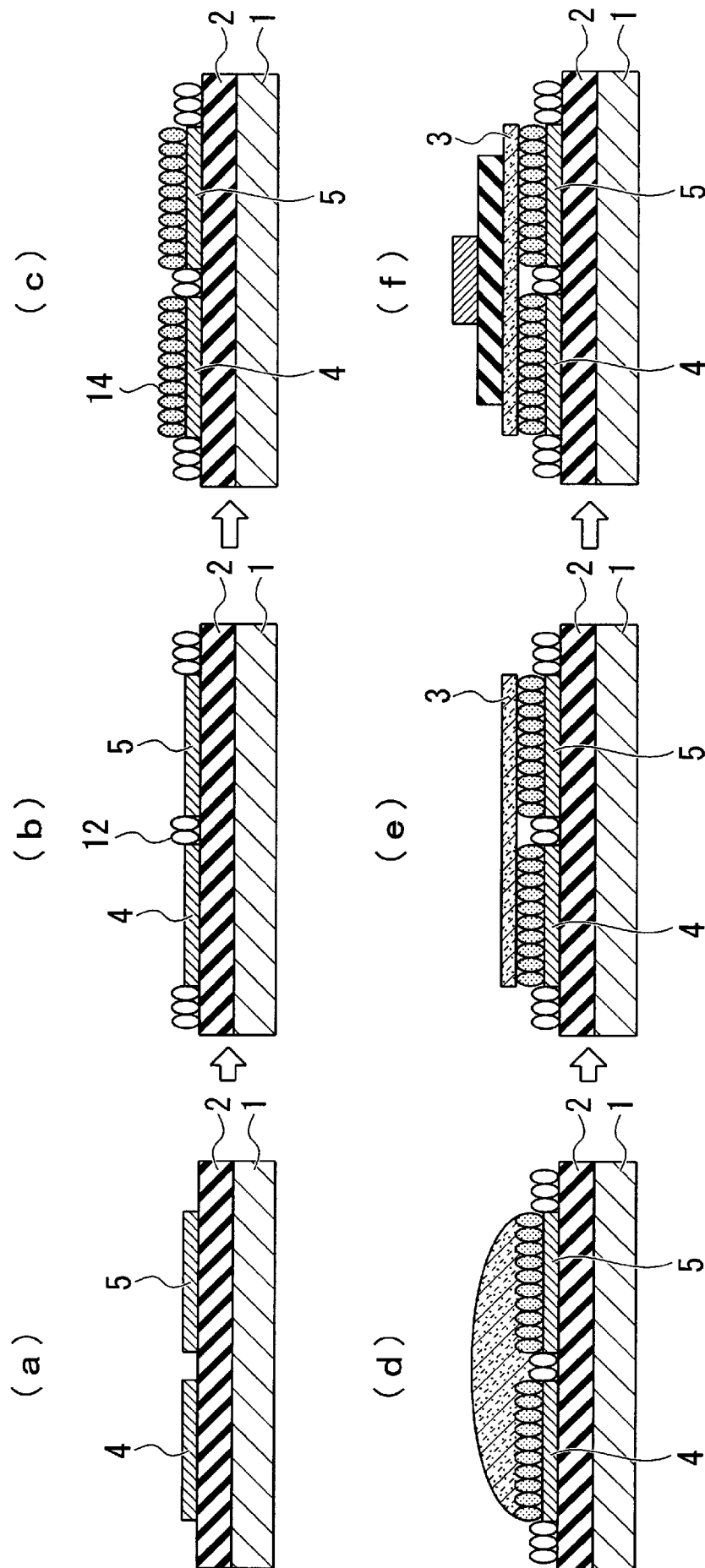
[図7A]



[図7B]

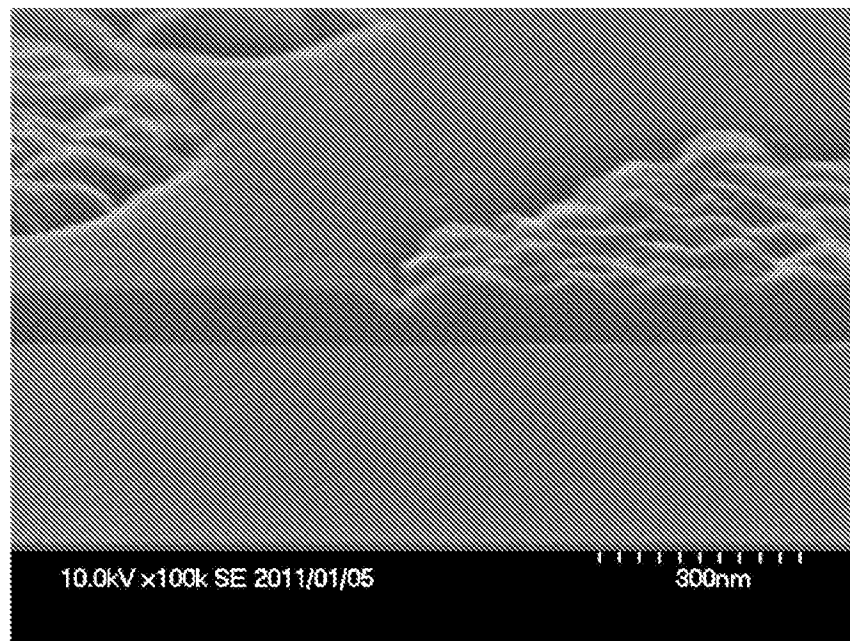


[図8]

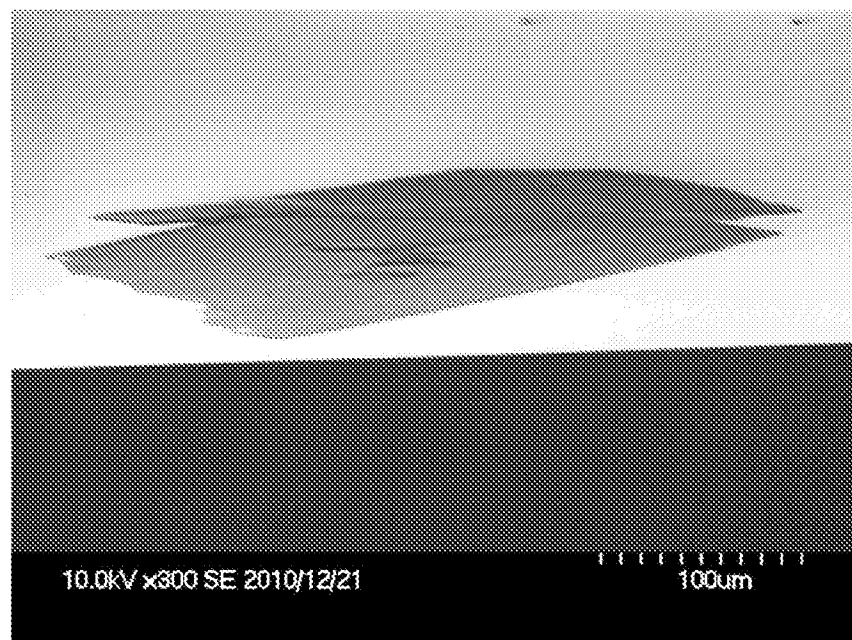


The diagram illustrates a multi-channel signal processing system. A vertical block 32 is connected to a grid of horizontal lines 29 and vertical lines 30. Each intersection contains a transistor 31 connected to ground. A horizontal block 33 is connected to the vertical lines 30. A block 34 is connected to block 33 and block 32. A block 35 is connected to block 34. A block 36 is connected to block 32 and block 34.

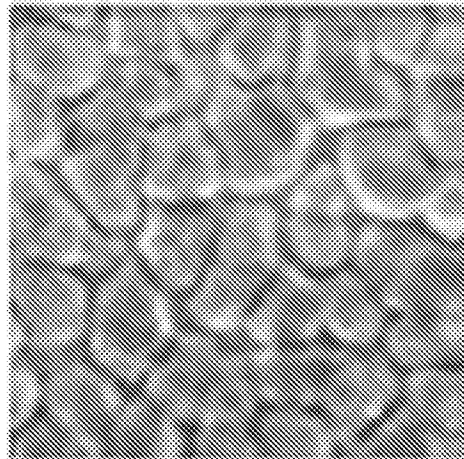
[図10]



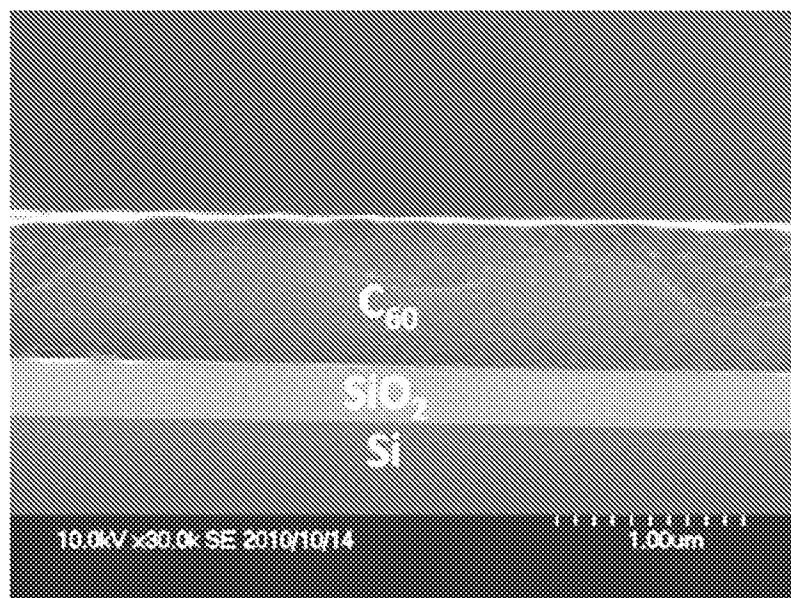
[図11]



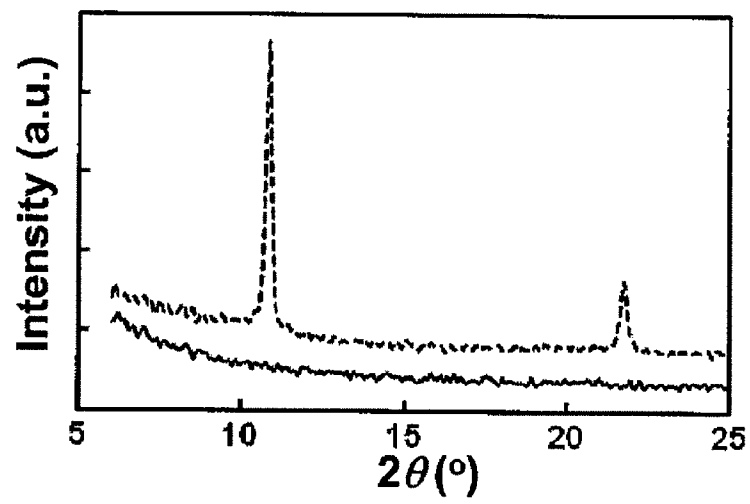
[図12]



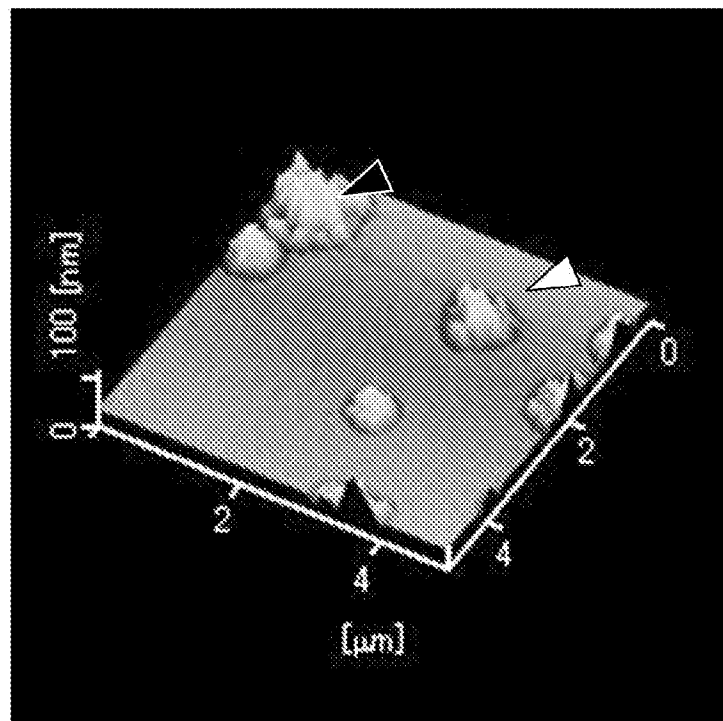
[図13]



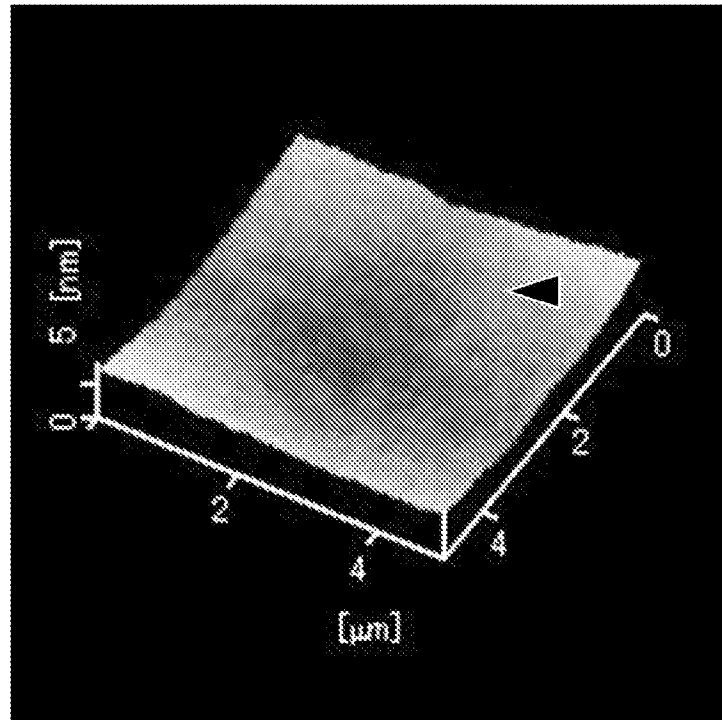
[図14]



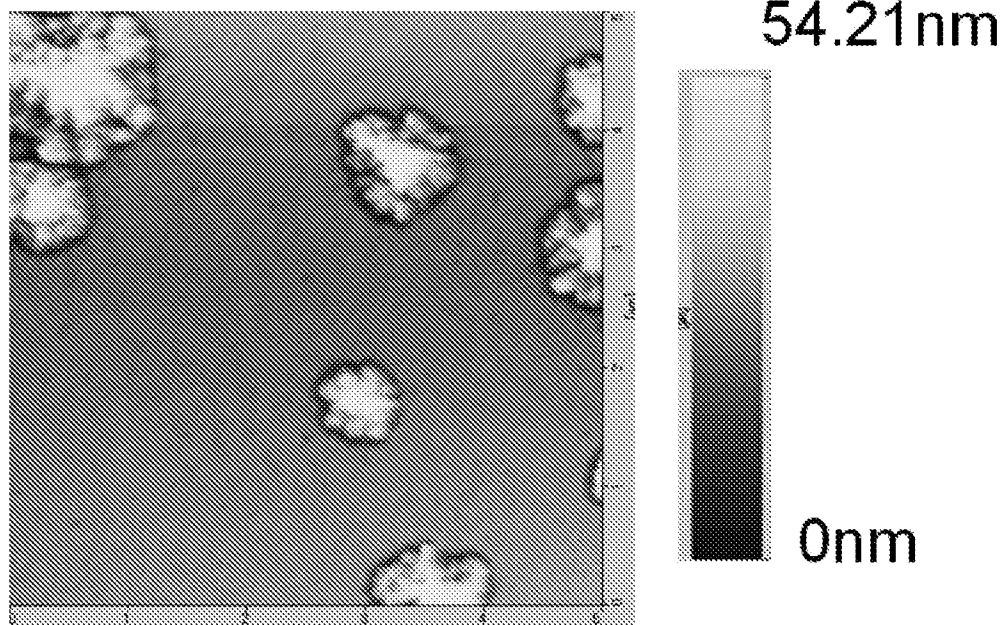
[図15]



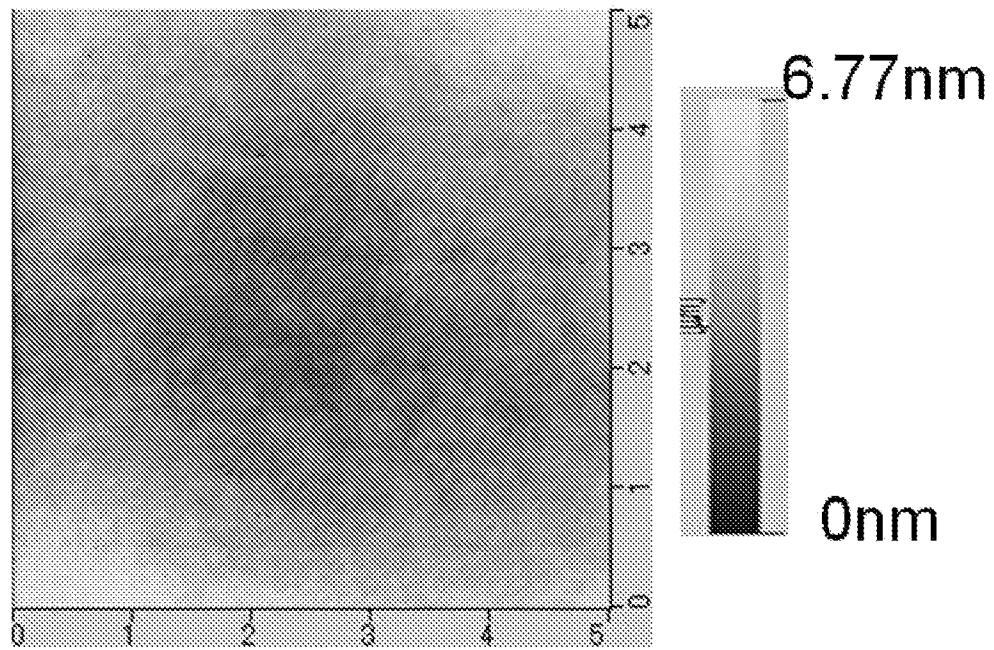
[図16]



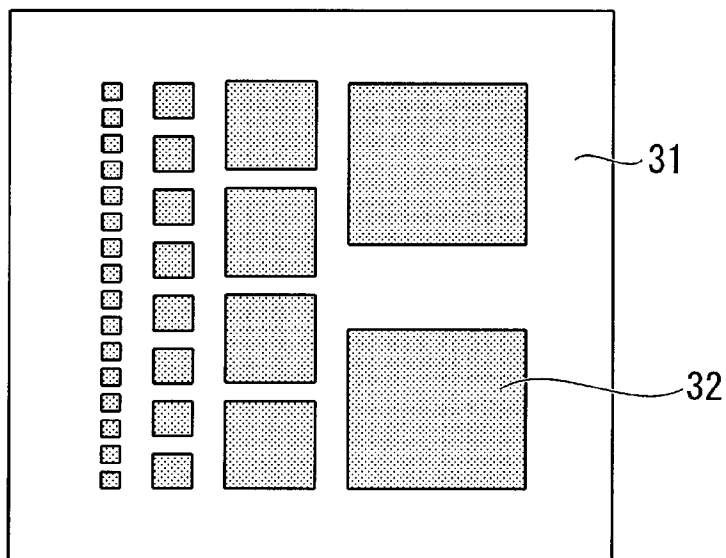
[図17]



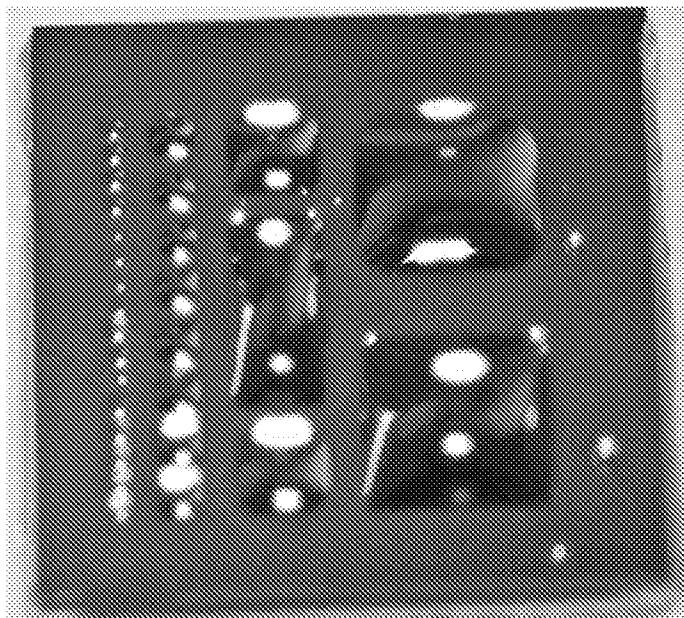
[図18]



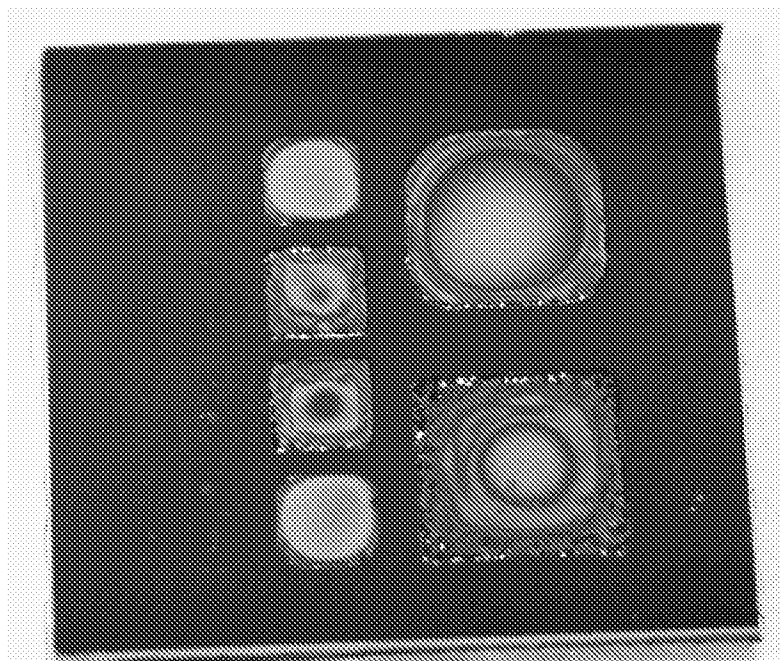
[図19]



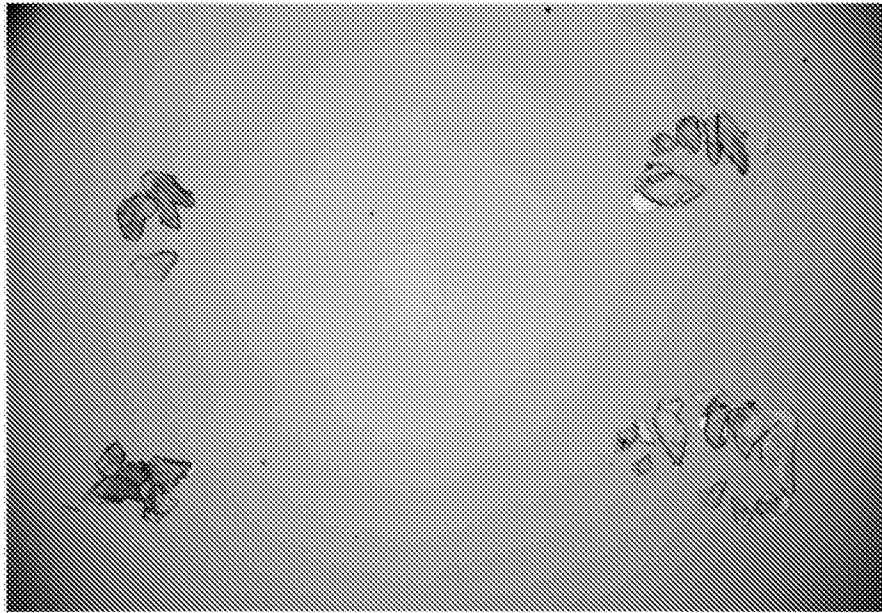
[図20]



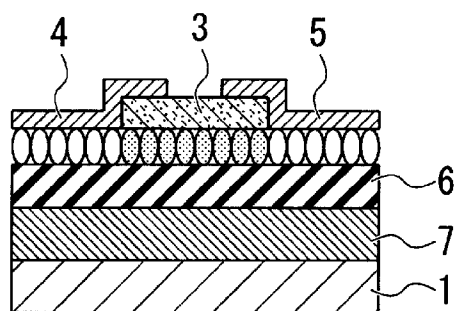
[図21]



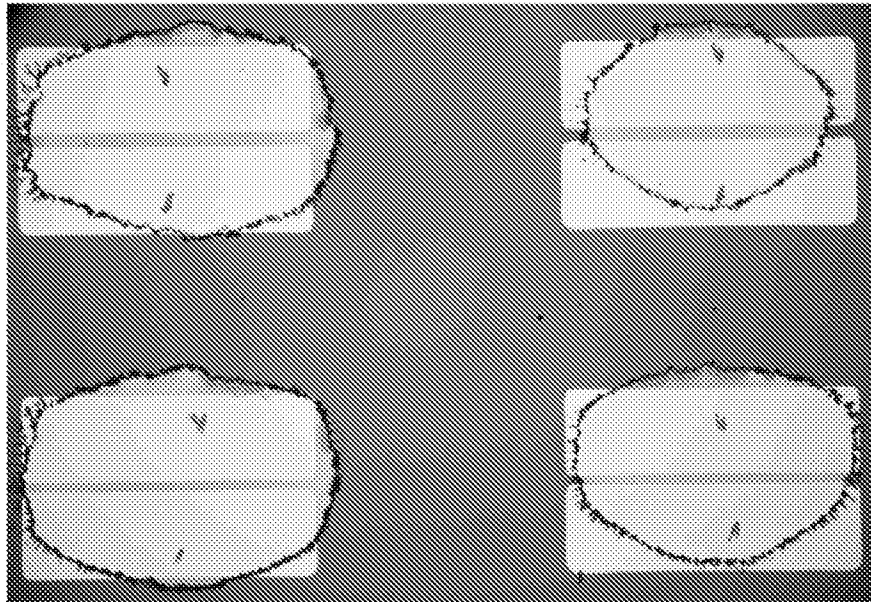
[図22]



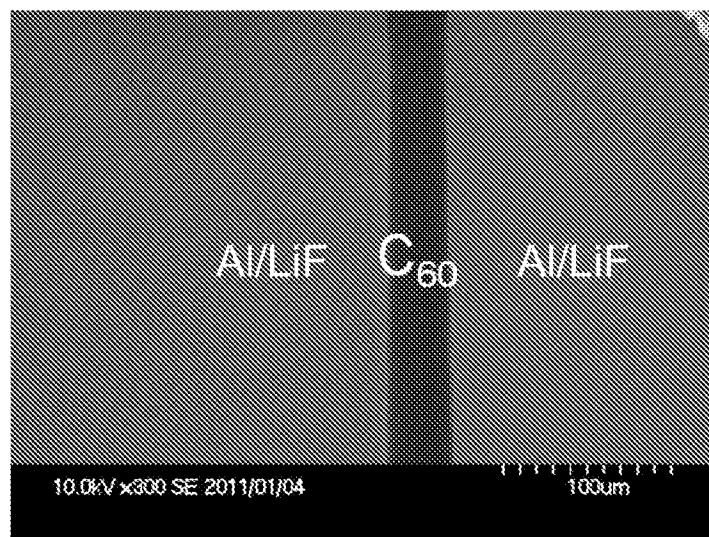
[図23]



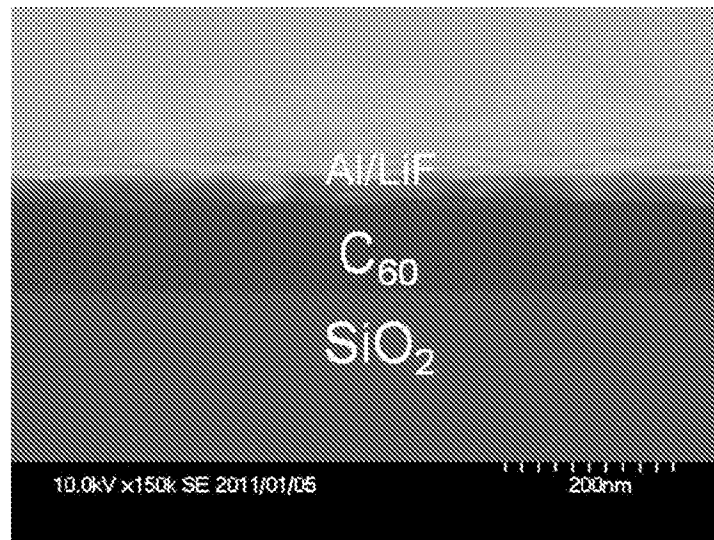
[図24]



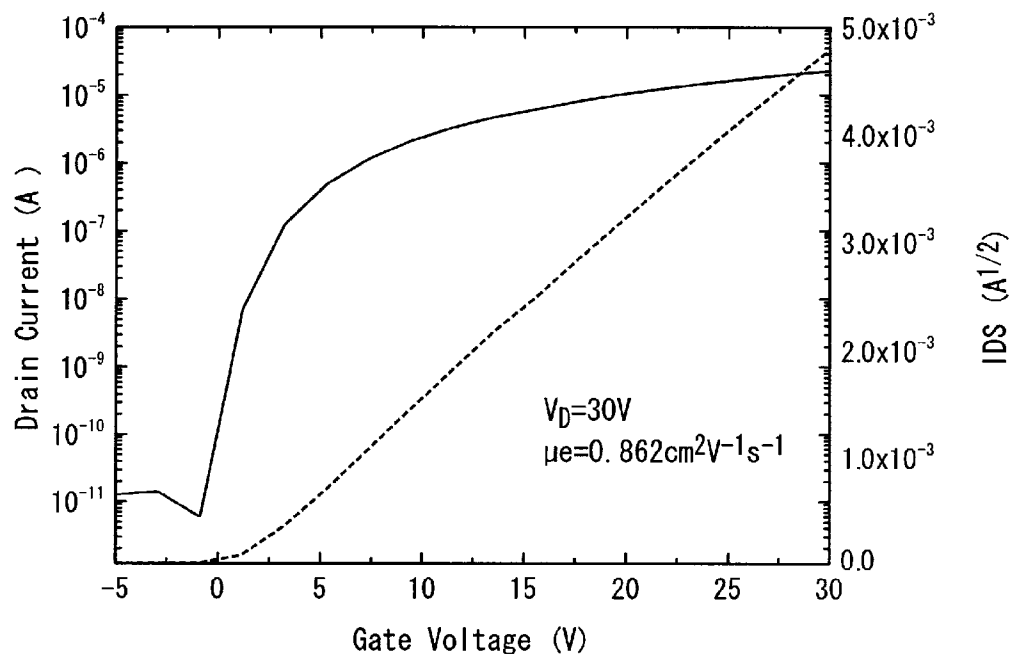
[図25]



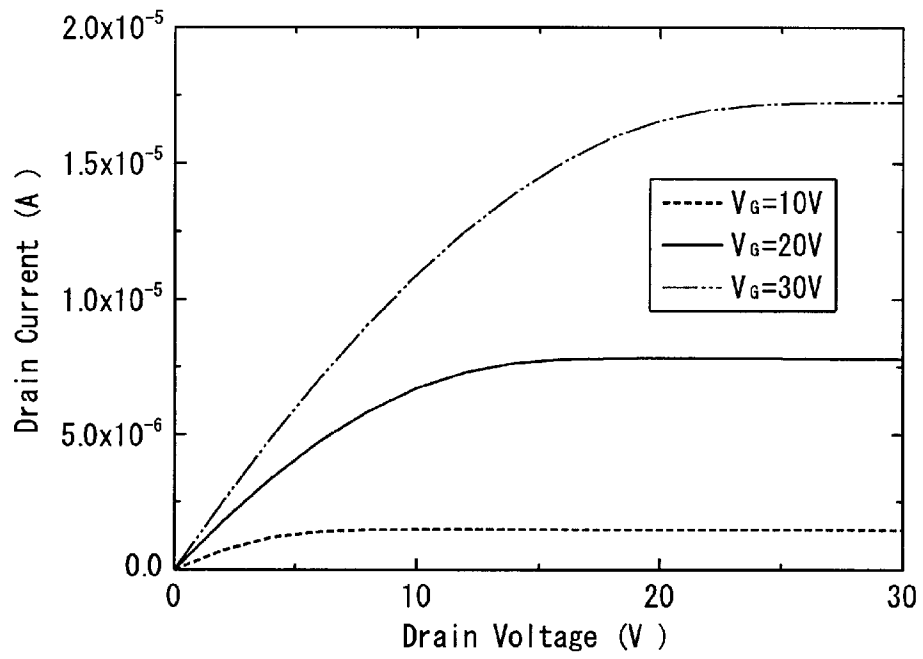
[図26]



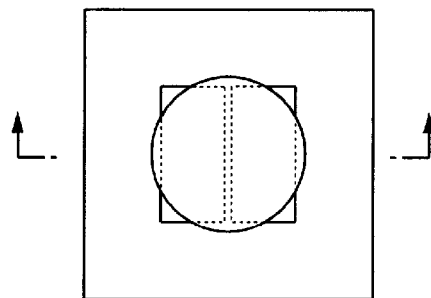
[図27]



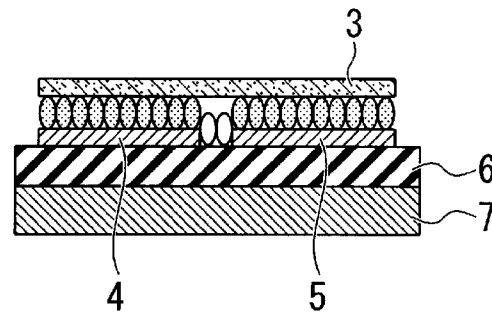
[図28]



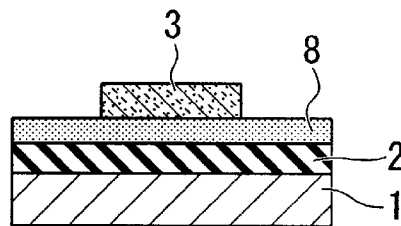
[図29A]



[図29B]

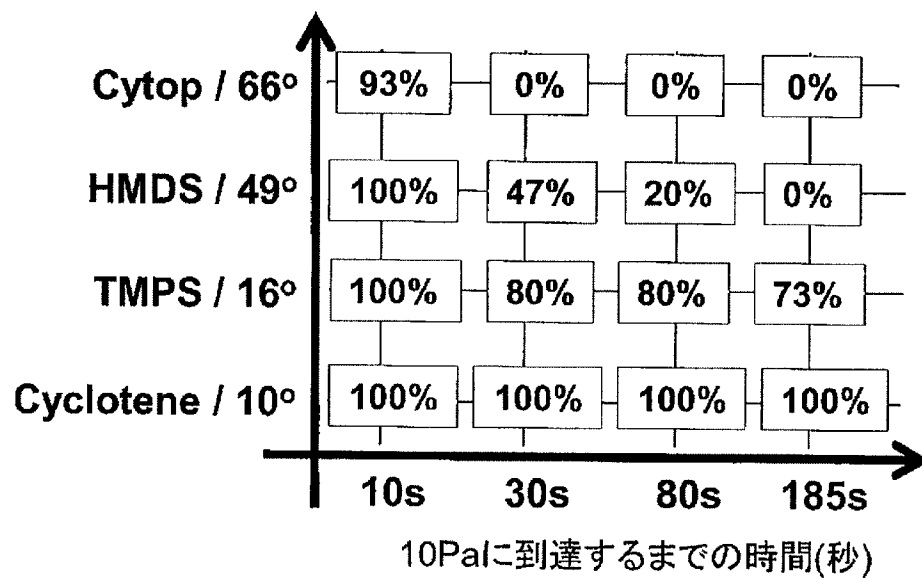


[図30]

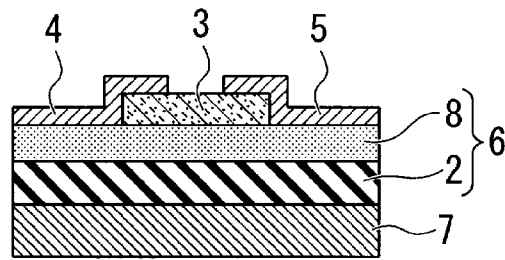


[図31]

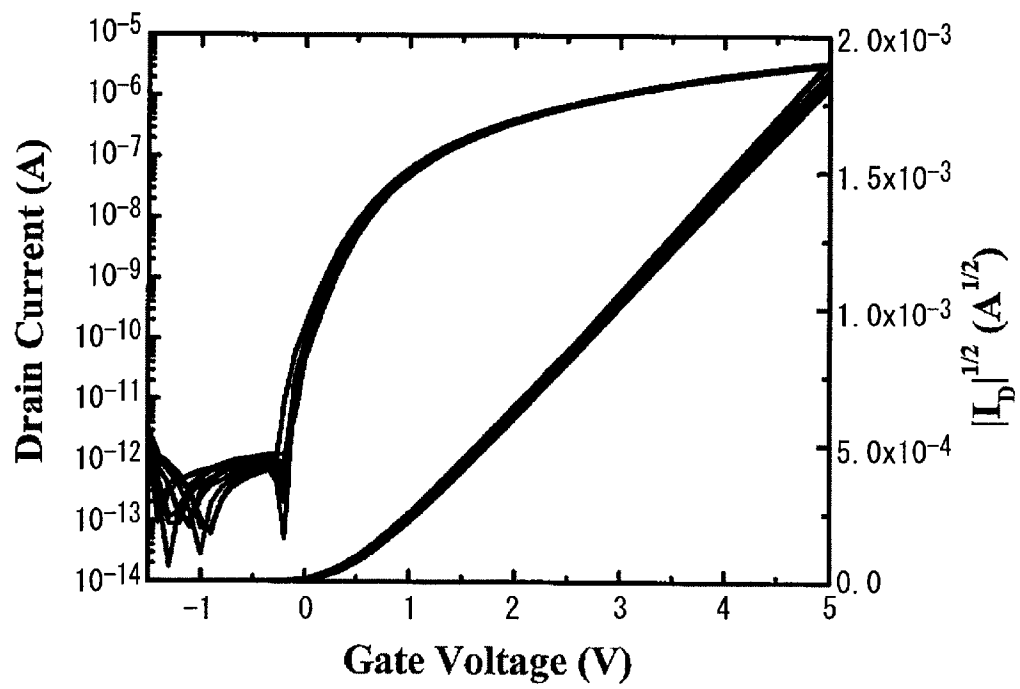
表面の材質 / 溶液の接触角(°)



[図32]



[図33]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/336(2006.01)i, H01L21/368(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i,
H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/336, H01L21/368, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30

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)

Scopus, Science Direct, Wiley InterScience, ACS PUBLICATIONS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2010/101161 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 September 2010 (10.09.2010), paragraphs [0104] to [0108] & JP 2010-229021 A	1 1-5, 8-14, 17-20 6, 7, 15, 16
X Y A	WO 2008/090828 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 31 July 2008 (31.07.2008), paragraphs [0112] to [0115] (Family: none)	1 1-5, 8-14, 17-20 6, 7, 15, 16
Y A	JP 2009-212127 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 17 September 2009 (17.09.2009), paragraphs [0016] to [0090]; fig. 1 to 9 & US 2009/0256144 A1	1-5, 8-14, 17-20 6, 7, 15, 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
28 March, 2012 (28.03.12)

Date of mailing of the international search report
10 April, 2012 (10.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055780

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	T. Minari, et al., Selective organization of solution-processed organic field-effect transistors, APPLIED PHYSICS LETTERS, 2008.04.28, Vol. 92, Pages 173301-1-3	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055780

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The search, which has been carried out on the assumption that claims 1-8 are deemed to be "firstly set forth invention (main invention)", revealed that the technical feature of the invention of claim 1 is not novel since the feature is disclosed in WO 2010/101161 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 September 2010 (10.09.2010), paragraphs [0104]-[0108] or WO 2008/090828 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 31 July 2008 (31.07.2008), paragraphs [0112]-[0115], and therefore, the invention of claim 1 cannot be considered to be a "special technical feature" within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055780

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Therefore, it is not considered that there is a technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features between the main invention and the inventions of other claims.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/336(2006.01)i, H01L21/368(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/336, H01L21/368, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

Scopus, Science Direct, Wiley InterScience, ACS PUBLICATIONS

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	WO 2010/101161 A1 (三菱化学株式会社) 2010.09.10, 段落【0104】 - 【0108】 & JP 2010-229021 A	1 1-5, 8-14, 17-20 6, 7, 15, 16
X Y A	WO 2008/090828 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2008.07.31, 段落【0112】 - 【0115】 (ファミリーなし)	1 1-5, 8-14, 17-20 6, 7, 15, 16

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

2 8 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之

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

4 M

4 8 6 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-212127 A (大日本印刷株式会社) 2009.09.17, 段落【0016】－【0090】及び図1－9 & US 2009/0256144 A1	1-5, 8-14, 17-20
A		6, 7, 15, 16
A	T. Minari, et al., Selective organization of solution-processed organic field-effect transistors, APPLIED PHYSICS LETTERS, 2008.04.28, Vol. 92, Pages 173301-1-3	1-20

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1－8を「最初に記載されている発明（主発明）」として調査した結果、請求項1に係る発明の技術的特徴は、文献 W0 2010/101161 A1（三菱化学株式会社）2010.09.10，段落【0104】－【0108】又は文献 W0 2008/090828 A1（コニカミノルタホールディングス株式会社）2008.07.31，段落【0112】－【0115】に開示されているから新規でないことが明らかとなったため、上記技術的特徴は、PCT規則13.2の第2文の意味において「特別な技術的特徴」と認められない。

したがって、これら主発明と、他の請求項に係る発明の間に、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係が存在すると認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。