

(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2008-523618

(P2008-523618A)

(43) 公表日 平成20年7月3日(2008.7.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 21/336 (2006.01)	H O 1 L 29/78 6 2 7 C	4 M 1 0 4
H O 1 L 29/786 (2006.01)	H O 1 L 29/78 6 1 8 B	5 F 0 3 3
H O 1 L 29/417 (2006.01)	H O 1 L 29/78 6 1 8 A	5 F 1 1 0
H O 1 L 21/288 (2006.01)	H O 1 L 29/78 6 1 6 K	
H O 1 L 21/3205 (2006.01)	H O 1 L 29/50 M	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2007-545499 (P2007-545499)	(71) 出願人	599056437
(86) (22) 出願日	平成17年11月22日 (2005.11.22)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成19年8月3日 (2007.8.3)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/042307		アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 4 4 -
(87) 国際公開番号	W02006/065474		1 0 0 0, セント ポール, スリーエム
(87) 国際公開日	平成18年6月22日 (2006.6.22)		センター
(31) 優先権主張番号	11/010, 846	(74) 代理人	100099759
(32) 優先日	平成16年12月13日 (2004.12.13)		弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100098486
			弁理士 加藤 憲一
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 表面改質によるパターン化方法

(57) 【要約】

(a) 再配置可能なアパーチャマスクを基板の近くに配置する工程と、(b) 基板の部分を表面改質処理に選択的に曝す工程であって、曝された部分が、アパーチャマスクの1つ以上のアパーチャによって画定される工程とによって表面改質をパターン化する方法。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) 再配置可能なアパーチャマスクを基板の近くに配置する工程と、(b) 前記基板の部分を表面改質処理に選択的に曝す工程を含むパターン化方法であって、曝された部分が、前記アパーチャマスクの 1 つ以上のアパーチャによって画定される、パターン化方法。

【請求項 2】

前記表面改質処理が前記基板の前記曝された部分の表面エネルギーを改質する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記表面改質処理が、火炎処理、イオンビーム処理、電子ビーム処理、コロナ処理、プラズマ処理、静電放電処理、光処理、および反応性ガスへの曝露からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記表面改質処理が、火炎処理、イオンビーム処理、電子ビーム処理、コロナ処理、プラズマ処理、静電放電処理、および反応性ガスへの曝露からなる群から選択される、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記表面改質技術がプラズマ処理である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記基板がポリマー材料からなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記表面改質技術がプラズマ処理であり、前記プラズマ処理が前記曝された部分の前記表面エネルギーを増加させる、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記表面改質技術がプラズマ処理であり、前記プラズマ処理が前記曝された部分の前記表面エネルギーを減少させる、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

第 2 の再配置可能なアパーチャマスクを前記基板の近くに配置する工程と、前記基板の第 2 の部分を第 2 の表面改質技術に選択的に曝す工程を含み、前記第 2 の曝された部分が前記第 2 のアパーチャマスクの 1 つ以上のアパーチャによって画定される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記表面改質技術の 1 つが前記基板の前記表面エネルギーを増加させ、他の表面改質技術が前記基板の前記表面エネルギーを減少させる、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記アパーチャマスクがポリマーアパーチャマスクである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記アパーチャマスクの 1 つ以上のアパーチャが約 50 μm 未満の幅を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記曝された部分が薄膜トランジスタまたは集積回路の部分の特徴を画定する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記曝された部分がソースおよびドレイン電極を画定する、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記ソースおよびドレイン電極間のチャンネル長が約 10 μm 未満である、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

材料を前記基板上に堆積する工程をさらに含み、得られた材料層のパターンが前記基板

10

20

30

40

50

の部分の前記表面改質によって影響される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

前記材料が有機材料である、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記材料が液体堆積技術によって堆積される、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 19】

前記液体堆積技術がインクジェット印刷である、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

前記材料がソースおよびドレイン電極を形成する、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 21】

前記材料が半導体材料である、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 22】

前記半導体材料が有機半導体材料である、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

前記材料が導電性材料である、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 24】

前記材料が絶縁材料である、請求項 16 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面改質をパターン化するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フィルムまたは基板の表面性質を変化させることが望ましい多数の状態がある。例えば、表面エネルギーを変えることによって、従ってフィルムのその領域の疎水性／親水性を変えることによって液体粒子の広がりをフィルムの特定の領域に限定したいと考えるかもしれない。

【0003】

表面エネルギーの改質のパターン化は、例えば、フォトリジスト層をフィルム上にパターン化する工程と、フィルムをプラズマにかける工程と、次にフォトリジストを除去する工程とによって達成されてもよい。次いで、プラズマに曝されるフィルムの領域は、プラズマに曝されていない領域とは異なった親水性を有する。

【0004】

この方法は、例えば、インクジェット印刷によって薄膜トランジスタ（TFT）を製造する間、層をパターン化するために用いられてもよい。多くの TFT 構造物は、比較的短いチャネル長（すなわち、TFT のソースおよびドレイン電極間の長さまたは距離）を必要とするが、短いチャネル長は、インクジェット印刷に固有の変化のためにインクジェット印刷によって達成するのが難しいことがある。従って、チャネルは時々、ソースおよびドレインが堆積される領域をフォトリジストでパターン化することによって画定され、次いでこれらの領域の表面エネルギーをプラズマで変える。フォトリジストが除去されるとき、ソースおよびドレイン材料を基板上にインク噴射することができる。ソースおよびドレイン材料は、プラズマに予め曝された（または曝されていない）領域に限定され、チャネルが画定される。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

前述の内容を考慮して、表面改質をパターン化するための簡易方法が必要とされていることを我々は認識する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

10

20

30

40

50

簡潔に言えば、本発明は、(a)再配置可能なアパーチャマスク(aperture mask)を基板の近くに配置する工程と、(b)前記基板の部分を表面改質処理に選択的に曝す工程であって、曝された部分が、前記アパーチャマスクの1つ以上のアパーチャによって画定される工程とを含む、パターン化するための方法を提供する。

【0007】

本明細書中で用いられるとき、「表面改質」は、材料の表面特性(例えば、接着性、湿潤性、生体適合性等)を変化または改良するための、エネルギーまたは粒子(例えば、原子、イオン、電子、分子等)の供給による基板の改質を指す。

【0008】

本発明の方法を用いて様々な用途のための様々な基板上に表面改質をパターン化することができる。例えば、本発明の方法を用いて、電子用途(例えば、TFT基板をパターン化して、ソースおよびドレイン電極のための親水性領域を画定することができる)、生物医学用途(例えば、ペトリ皿をパターン化して、特定の領域を親水性にし、細胞の付着および成長のための表面を酸化することができる)、生物工学用途(例えば、DNAマイクロアレイ/バイオチップの表面領域を改質して、不連続な位置においてDNAフラグメントの付着を可能にすることができる)のための表面改質をパターン化することができ、または接着剤をパターン化することができる。

【0009】

本発明の方法は、基板上にフォトリソをパターン化する工程と、次いで、表面改質をパターン化する時にフォトリソを除去する工程との必要性を除く。従って前記方法は、表面改質のパターン化を簡単にする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の方法は、再配置可能なアパーチャマスクを用いて、アパーチャマスクの1つ以上のアパーチャによって画定される、表面改質をパターン化する。

【0011】

再配置可能なアパーチャマスクは、例えば、ポリイミドまたはポリエステルなどのポリマー材料から形成されてもよい。ポリマーマスクは典型的に、約5 μ mおよび約50 μ mの間の厚さを有する。いくつかの場合、アパーチャマスクのためにポリマー材料を使用することによって、アパーチャマスクの製造の容易さ、アパーチャマスクのコストの削減、および他の利点など、他の材料よりも利点を提供することができる。ポリマーアパーチャマスクは可撓性であり、しわまたは永久曲げの偶然の形成のために損傷を受ける傾向は一般にそれほどない。さらに、ポリマーアパーチャマスクは一般に、基板にそれほど損傷を与えない。可撓性ポリマーアパーチャマスクの使用は、米国特許第6,821,348号明細書(ボード(Baude)ら)および米国特許出願公開第03/0150384号明細書(ボードら)および03/0151118号明細書(ボードら)に記載されている。

【0012】

しかしながら、例えば、シリコン、金属、または結晶性材料などの非ポリマー材料が再配置可能なアパーチャマスクのために使用可能であり、いくつかの場合、好ましい。例えば、非ポリマー材料は、光による表面改質技術が用いられるとき、または(例えば、マスクの帯電を防ぐために)電子ビーム表面改質が用いられるとき、好ましいことがある。

【0013】

マスクアパーチャの配列および形状は、使用者によって想像された表面改質の形状および配置に応じて幅広い変化を受けやすい。1つ以上のアパーチャは、約1000 μ m未満の(好ましくは、約50 μ m未満、より好ましくは、約20 μ m未満、さらにより好ましくは、約10 μ m未満、最も好ましくは、約5 μ m未満)幅を有するように形成されてもよい。2つのアパーチャの間の距離(間隙)は約1000 μ m未満でもよい(好ましくは、約50 μ m未満、より好ましくは、約20 μ m未満、最も好ましくは、約10 μ m未満)。アパーチャマスクを製造、再利用、または再配置するとき、アパーチャの間の距離またはサブパターン間の距離など、特徴間の距離は約1.0パーセント以内(好ましく

10

20

30

40

50

は、約 0.5 パーセント、より好ましくは、約 0.1 パーセント)まで再現可能である。

【0014】

レーザー融蝕技術を用いてポリマーアパーチャマスクのアパーチャのパターンを画定することができる。あるいは、再配置可能なアパーチャマスクがシリコンウエハから形成される場合、アパーチャのパターンは、反応性イオンエッチングまたはレーザー融蝕を用いて形成されてもよい。再配置可能な金属アパーチャマスクは、様々な技術、例えば、通常の機械加工、微細機械加工、ダイヤモンド機械加工、イオンビームエッチング、および電気放電機械加工 (EDM) または放電機械加工 (spark-erosion machining) によって製造されてもよい。

【0015】

再配置可能なアパーチャマスクを、表面改質によってパターン化される基板の近くに配置することができる。表面改質技術が実施されるとき、基板の曝された部分 (すなわち、マスクの 1 つ以上のアパーチャによって画定された部分) が表面改質される。基板の曝露されない部分 (すなわち、アパーチャマスクによって覆われた部分) は表面改質される。

【0016】

表面改質することができる基板には、例えば、ポリマーフィルムおよびウェブ、金属、ガラス、セラミックス、半導体、および不織布などがある。好ましくは、基板は、有機材料からなる。

【0017】

本発明の方法において有用である表面改質技術は本技術分野に公知であり、支持材料の表面特性を改良または変えるいずれの改質も含める。与えられた適用のための適切な表面改質技術は、改質される支持材料のタイプおよびその上に堆積される材料のタイプに依存し、当業者には明白である。

【0018】

適した表面改質技術の例には、火炎処理、イオンビーム処理、電子ビーム処理、コロナ処理、プラズマ処理、静電放電処理、光処理、反応性ガスへの曝露等 (好ましくは、火炎処理、イオンビーム処理、電子ビーム処理、コロナ処理、プラズマ処理、静電放電処理、反応性ガスへの曝露等、より好ましくは、火炎処理、イオンビーム処理、電子ビーム処理、コロナ処理、プラズマ処理等、最も好ましくは、プラズマ処理) などがある。

【0019】

火炎処理は、火炎中に燃焼反応によって発生された活性種が表面 (例えば、ポリマー表面) に衝突し、酸化を起こさせる表面改質の方法である。火炎処理は、低表面エネルギーのポリマー上の水性コーティングに湿潤性を提供するために特に有用である。

【0020】

イオン衝撃のために原子がターゲットから放出される時にイオンビーム処理、またはイオンスパッタリングが行われる。イオンビーム (例えば、アルゴン-イオンビーム、アルゴン/酸素-イオンビーム、またはクリプトン-イオンビーム) を用いて、例えば、ポリマー表面上の表面粗さをきれいするかまたは誘導し、それを標準接着剤といっそう親和性にするかまたは堆積されたフィルムの接着力を改良することができる。

【0021】

電子ビーム (e-beam) 処理を用いて、無機または有機材料を表面改質することができる。無機材料の電子ビーム処理は典型的に、材料の表面処理のために濃縮電子フラックスの使用を必要とする。濃縮電子フラックスは、エネルギーが供給される表面の急速な加熱、溶融、および蒸発を引き起こす。電子フラックスが除去されるとき、表面は急速に再凝固する。急速な加熱、溶融、蒸発、および再凝固は、表面の粗化を引き起こす。有機材料の電子ビーム処理は典型的に、例えば、重合、架橋、鎖の切断、または分解などの化学反応を引き起こす。

【0022】

コロナ処理は、大気圧交流放電を利用して、表面 (例えば、ポリマー表面) の表面化学を改質する助燃ガス中の活性種を生じさせる。コロナ中で異なったガスを使用して、異な

10

20

30

40

50

った表面化学を生じさせることができる。例えば、空気コロナはポリマー表面の酸化をもたらし、窒素コロナはポリマーへの窒素付加を引き起こし、窒素 - 水素コロナはフルオロポリマーを脱フッ素化し、ヘリウム - フルオロカーボンコロナは表面をフッ素化する。

【 0 0 2 3 】

プラズマ処理は、プラズマ誘起グラフトおよび表面活性化、および反応性イオンエッチング (R I E) を含める。プラズマ誘起グラフトは、部分イオン化不活性ガス (例えば、アルゴン、ネオン、クリプトン、またはキセノン) を用いてポリマー表面上にフリーラジカルを生じ、反応性および架橋された表面を生成する。プラズマ誘起表面の活性化は反応性ガスを使用して官能基 (例えば、アミン、ヒドロキシル、カルボキシル、カルボニル、またはフッ素化基) をポリマーの表面に化学結合する。

10

【 0 0 2 4 】

たいていの表面改質技術はポリマーのおよび他の基板をより湿潤性にするのに対して (すなわち、それらはそれらの表面エネルギーを増大する)、プラズマ処理は、表面を疎水性または親水性のどちらかにすることができる。不活性ガス、空気、酸素含有ガス (例えば、 O_2 、 CO 、または CO_2)、または窒素含有ガス (例えば、 N_2 、 HN_3 、 NO_2 、または NO) によるプラズマ処理は典型的に、ポリマー基板の表面エネルギーを増大させ、それらをより親水性にする。しかしながら、ガスがフッ素の相当な原子パーセンテージ (例えば、 F_2 、 SF_6 、 CF_4 、 C_2F_6 、 $(CF_3)_2O$ 、 CF_3Cl 、または CF_3Br) を含有する場合、ポリマー基板の表面エネルギーは実質的に低下され、表面を疎水性または疎油性 (撥油性) にもすることができる。

20

【 0 0 2 5 】

R I E は、表面のスパッタリングと化学反応との両方を必要とする。R I E の間、エッチングされる表面は、材料を基板からスパッタリングすると共に支持材料と反応する加速反応性イオンで衝撃される。

【 0 0 2 6 】

帯電 / 放電処理を用いて電荷を表面に付加するかまたは表面から電荷を中和 / 散逸することができる。電荷、または静電気の蓄積は、湿潤性または付着性の支障を来すことがある。静電放電処理は、周囲空気をイオン化することによって静電気蓄積を中和する。空気中の電気的中性原子に、電圧の電場印加を行い、正および負の電荷をもつイオンを形成する。イオン化された空気の二極性質のために、材料上の静電荷は、周囲空気中に存在する反対電荷をもつイオンによって中和されうる。

30

【 0 0 2 7 】

光処理には、紫外線 (U V) 光および赤外線 (I R) 光 (例えば、紫外線または赤外線レーザー、電球、または強力アークランプ) による処理がある。紫外線を用いて、例えば、ポリマーフィルムの架橋を引き起こし、露光された領域を不溶性にすることができる。しかしながら、紫外線はいくつかのポリマーを光分解することがある。この分解は、低エネルギー赤外線による熱照射 / 局部加熱を用いることによって回避または最小にできる。

【 0 0 2 8 】

反応性ガスへの曝露がいくつかの基板の表面改質に影響を与えることがある。例えば、水素末端シリコン表面をハロゲン化ガス (例えば、塩素化ガス) に曝すことによって、ハロゲン末端 (例えば、塩素末端) シリコン表面をもたらしすることができる (例えば、米国特許第 6 , 4 0 3 , 3 8 2 号明細書 (ジュー (Z h u) ら) を参照のこと)。シリコン表面の塩素末端領域は、水素末端領域よりも、かなりアルコールおよびアミンに対して反応性である。

40

【 0 0 2 9 】

基板が選択的に表面改質された後、材料を基板上に堆積することができる。基板の表面改質されていない部分に対して基板の表面改質された部分に優先的に引き付けられるかまたはそれから反発されるいずれの材料を用いてもよい。好ましくは、材料は液体または粉末である。

【 0 0 3 0 】

50

材料をいずれかの有用な手段によって堆積することができる。材料に応じて、有用な手段には、蒸着（例えば、物理蒸着または化学蒸着）、液体堆積（例えば、スピンコーティング、浸漬コーティング、メニスカスコーティング、グラビアコーティング、または印刷技術、例えばインクジェット印刷、フレキソ印刷等）、または粉末堆積などが挙げられる。

【0031】

本発明の方法は、様々な電子デバイス、TFT、およびICの製造において特に有用である。TFTは概して、ゲート電極、ゲート電極上のゲート誘電体、ゲート誘電体に隣接したソース電極およびドレイン電極、およびゲート誘電体に隣接したおよびソースおよびドレイン電極に隣接した半導体層を備える。これらの成分、または特徴は典型的に基板上に設けられ、様々な構成において接合されてもよい。例えば、ソースおよびドレイン電極は、ソースおよびドレイン電極の上の半導体層と共にゲート誘電体に隣接していてもよく、または半導体層は、ソースおよびドレイン電極とゲート誘電体との間に挟まれてもよい。本発明の方法を用いてパターンいずれかの1つ以上のこれらの特徴をパターン化することができる。

10

【0032】

例えば、本発明の方法を用いて、ソースおよびドレイン電極が配置される領域においてTFT基板上に表面改質を選択的にパターン化することができる。次いで、ソースおよびドレイン電極が基板上に堆積されるとき、それらは、表面改質された領域に限定される。約5 μ m～約50 μ m（好ましくは、約5 μ m～約20 μ m、より好ましくは、約5 μ m～約10 μ m）であるソースおよびドレイン電極間の精密に画定されたチャネルを得ることが可能である。

20

【0033】

TFT基板は典型的に、製造、試験、および/または使用中にTFTを支持する。支持材料には、有機および無機材料がある。例えば、基板は、無機ガラス、セラミック箔、ポリマー材料（例えば、アクリル系誘導体、エポキシド、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリケトン、ポリ（オキシ-1,4-フェニレンオキシ-1,4-フェニレンカルボニル-1,4-フェニレン）（ポリ（エーテルエーテルケトン）またはPEEKと称されることもある）、ポリノルボルネン、ポリフェニレンオキシド、ポリ（エチレンナフタレンジカルボキシレート）（PEN）、ポリ（エチレンテレフタレート）（PET）、ポリ（フェニレンスルフィド）（PPS）、充填剤入りポリマー材料（例えば、繊維強化プラスチック（FRP））、繊維材料、例えば紙および織物、およびコートされたまたはコートされていない金属箔を含んでもよい。TFT基板は平坦および/または硬質または可撓性であってもよい。可撓性基板はロール加工を可能にし、連続していてもよく、平坦および/または硬質基板よりも規模の経済および製造の経済を提供する。

30

【0034】

無機ガラスおよびセラミック箔TFT基板を例えば、フッ化水素（HF）蒸気または静電荷処理を用いて表面改質することができる。ポリマーTFT基板を例えば、プラズマ処理を用いて表面改質することができる。

【0035】

次に、ソースおよびドレイン電極を形成する材料をTFT基板上に堆積することができる。ソースおよびドレイン電極は、TFT基板の表面改質されていない部分に対してTFT基板の表面改質された部分に優先的に引き付けられるかまたはそれから反発されるいずれの有用な導電性材料であってもよい。例えば、ソースおよびドレイン電極は、導電性インク、または導電性ポリマー、例えばポリアニリンまたはポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）/ポリ（スチレンスルホネート）（PEDOT: PSS）を含むことができる。

40

【0036】

また、本発明の方法を用いて、例えば、半導体が配置される領域においてゲート誘電体上に表面改質を選択的にパターン化することができる。次いで、半導体材料がゲート誘電

50

体上に堆積されるとき、それは、表面改質された領域に限定される。また、表面改質は、いくつかの場合、ゲート誘電体と有機半導体との間に改良された境界面を提供することができる。

【0037】

ゲート誘電体は概して、ゲート電極上に設けられる。ゲート誘電体は、ゲート電極を T F T デバイスの残りから電気絶縁する。それは、別個の層として T F T 上に堆積されるか、またはゲート材料を酸化して（陽極酸化を含める）ゲート誘電体を形成することによってゲート上に形成されてもよい。ゲート誘電体は好ましくは、約 2 を超える（より好ましくは、約 5 を超える）相対誘電率を有する。ゲート誘電体の誘電率は比較的高い、例えば、80 ~ 100 以上であってもよい。ゲート誘電体のための有用な材料は、例えば、有機または無機電気絶縁材料を含むことができる。

10

【0038】

ゲート誘電体のために有用な有機絶縁材料の特定の例には、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、シアノセルロース、ポリイミド、エポキシドなどのポリマー材料がある。

【0039】

他の有用な有機絶縁材料は、2003 年 5 月 8 日に出願された係属中の米国特許出願第 10 / 434377 号明細書に記載されている。これらの材料には、好ましくは比較的高い誘電率を有する、シアノ官能性（好ましくは、シアノ官能性スチレン）ポリマーなどがある。適したポリマーは好ましくは、シアノ官能性部分と、全ポリマーに比較的高い誘電率を提供する部分とを含有し、その部分は同一であるかまたは異なってもよい。

20

【0040】

ゲート誘電体のために有用な無機絶縁材料の特定の例には、ストロンチエート、タンタレート、チタネート、ジルコネート、酸化アルミニウム、酸化シリコン、酸化タンタル、酸化チタン、酸化ハフニウム、窒化シリコン、チタン酸バリウム、チタン酸バリウムストロンチウム、およびジルコン酸チタン酸バリウムなどがある。さらに、これらの材料の合金、組合せ、および多層をゲート誘電体のために用いることができる。

【0041】

ゲート誘電体のための好ましい無機絶縁材料には、酸化アルミニウム、酸化シリコン、および窒化シリコンなどがある。

【0042】

有機絶縁材料は、例えば、プラズマ処理を用いて表面改質されてもよい。無機絶縁材料は、例えば、静電荷処理または H F 蒸気を用いて表面改質されてもよい。

30

【0043】

ゲート誘電体が表面改質された後、半導体材料をゲート誘電体上に堆積することができる。半導体材料は、ゲート誘電体の表面改質されていない部分に対してゲート誘電体の表面改質された部分に優先的に引き付けられるかまたはそれから反発されるいずれの有用な半導体材料であってもよい。半導体材料は有機または無機系であってもよい。

【0044】

有機半導体材料を溶液または有機液体から堆積するために、フッ素化ガスによるプラズマ処理が特に有用である場合がある。多くの有機液体は、水の表面エネルギーよりもかなり低い表面エネルギー（表面張力）を有する。さらに、いくつかの基板は、それらのきれいな状態において実質的に親水性でありうる。結果として、用いられる表面改質技術が表面エネルギーを増加させる（すなわち、表面をより親水性にする）技術である場合、有機液体は、ポリマー基板の処理済み領域と未処理領域との間の表面エネルギーの差によって特定の領域に限定されない場合がある。フッ素化ガスによるプラズマ処理は、基板の表面エネルギーを非常に低くしてそれらを疎油性にし、従って、有機液体を処理済み領域から反発するために有用であることがある。

40

【0045】

さらに、表面改質技術の組合せを用いて基板の領域間の表面エネルギーのさらにより大きいコントラストを得ることができる。例えば、1つの表面改質技術を用いて1つの領域

50

の表面エネルギーを低減させることができ、別の表面改質技術を用いて別の領域の表面エネルギーを増加させることができる。これは、アパーチャマスクを用いて表面改質を選択的にパターン化し、マスクのアパーチャによって画定された領域の表面エネルギーを増加させ、次いで第2のアパーチャマスクを用いて表面改質を選択的にパターン化し、第2のマスクのアパーチャによって画定された第2の領域の表面エネルギーを減少させることによって達成されてもよい。あるいは、同じマスクを基板の第2の領域に移動することができる。

【0046】

有用な無機半導体材料には、非晶質およびポリシリコン、テルル、酸化亜鉛、セレン化亜鉛、硫化亜鉛、硫化カドミウム、およびセレン化カドミウムなどがある。

10

【0047】

有用な有機半導体材料には、アセンおよびそれらの置換誘導体などがある。アセンの特定の例には、アントラセン、ナフタレン、テトラセン、ペンタセン、および置換ペンタセン（好ましくはペンタセンまたは置換ペンタセン）などがある。他の例には、半導電性ポリマー、ペリレン、フラレン、フタロシアニン、オリゴチオフェン、ポリチオフェン、ポリフェニルビニレン、ポリアセチレン、メタロフタロシアニンおよび置換誘導体などがある。有用なビス-（2-アセニル）アセチレン半導体材料は、2003年7月15日に出願された係属中の米国特許出願第10/620027号明細書に記載されている。有用なアセン-チオフェン半導体材料は、2003年8月15日に出願された係属中の米国特許出願第10/641730号明細書に記載されている。

20

【0048】

アセンの置換誘導体には、少なくとも1つの電子供与性基、ハロゲン原子、またはそれらの組合せで置換されたアセン、またはベンゾアネル化アセンまたはポリベンゾアネル化アセンなどがあり、それは場合により、少なくとも1つの電子供与性基、ハロゲン原子、またはそれらの組合せで置換される。電子供与性基は、1~24個の炭素原子を有するアルキル、アルコキシ、またはチオアルコキシ基から選択される。アルキル基の好ましい例は、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、2-メチルヘキシル、2-エチルヘキシル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、および3,5,5-トリメチルヘキシルである。置換ペンタセンおよびそれらの製造方法は、米国特許出願公開第03/0100779号明細書（ヴォーゲル（Vogel）ら）および米国特許出願公開第03/0105365号明細書（スミス（Smith）ら）に教示されている。

30

【0049】

ベンゾアネル化およびポリベンゾアネル化アセンのさらなる詳細は、本技術分野において、例えば、国立標準技術研究所（NIST）Special Publication 922「多環式芳香族炭化水素構造指標（Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Structure Index）」、U.S. Govt. Printing Office、サンダー（Sander）およびワイズ（Wise）著（1997年）に見出される。

40

【0050】

有用なトランス-1,2-ビス（アセニル）エチレン半導体化合物は、2004年11月18日に出願された係属中の米国特許出願第10/991563号明細書に記載されている。

【0051】

また、本発明の方法を用いて、例えば、ゲート誘電体が配置される領域においてゲート誘電体上に表面改質を選択的にパターン化することができる。次いで、ゲート電極材料がゲート誘電体上に堆積されるとき、それは、表面改質された領域に限定される。

【0052】

上述の表面改質技術の1つを用いてゲート誘電体が表面改質された後、ゲート材料をゲ

50

ート誘電体上に堆積することができる。ゲート電極材料は、ゲート誘電体の表面改質されていない部分に対してゲート誘電体の表面改質された部分に優先的に引き付けられるかまたはそれから反発されるいずれの有用な導電性材料であってもよい。例えば、ゲート電極は、導電性インク、または導電性ポリマー、例えばポリアニリンまたはポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)/ポリ(スチレンスルホネート)(PEDOT:PSS)から形成されてもよい。

【0053】

同様に、当業者には明白であるように、表面処理層または封止層などの任意の層を含めて、他のTF T層または特徴が、表面改質をパターン化する記載された方法を用いてパターン化されてもよい。有用な表面処理層は、例えば、米国特許出願公開第03/0102471号明細書(ケリー(Kelley)ら)、および米国特許第6,433,359号明細書(ケリーら)および6,617,609号明細書(ケリーら)に記載されている。有用な封止層は、例えば、2003年8月18日に出願された米国特許出願第10/642919号明細書に記載されている。また、適切な表面改質技術は、改質される表面の材料および表面の上に堆積されるTF T層または特徴の材料に依存する。

10

【0054】

また、本発明の方法を用いて、予め表面改質された基板上に表面改質をパターン化することができる。例えば、全基板を表面改質して基板を疎油性にすることができ、次いで本発明のパターン化方法を用いて、親水性であるように基板の領域を選択的に表面改質することができる。

20

【0055】

本発明の様々な修正および変更を、本発明の範囲および精神から逸脱することなく実施できることは、当業者には明白であろう。本発明は、本明細書に示された例示的な実施態様および実施例に不当に限定されるものではなく、このような実施例および実施態様は例として示され、本発明の範囲は以下に示された特許請求の範囲によってのみ限定されるものとするとは理解されるはずである。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national application No.
PCT/US2005/042307

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G03F1/00 G03F7/00

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)
G03F

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, PAJ, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 338 614 A (PRESSMAN ET AL) 6 July 1982 (1982-07-06) column 3, line 29 - column 4, line 30; claims 1,5	1-4
X	WO 03/074200 A (POLYMERIC CONVERTING LLC; DRONZEK, PETER, J., JR; GERVAIS, JOSEPH, R) 12 September 2003 (2003-09-12)	1-4
Y	page 24, line 16 - page 25, line 21; claims 1,5-7,12,16-23,27-29,39-41; figures 3,4; example 1 page 26, line 16 - page 28, line 9 page 40, lines 1-13	5-24
	----- -/-	

☒ 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.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 August 2006

Date of mailing of the international search report

11/08/2006

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thiele, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national application No
PCT/US2005/042307

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 499 (E-1607), 19 September 1994 (1994-09-19) & JP 06 168919 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 14 June 1994 (1994-06-14) abstract	1-5,7,8
X	US 6 281 468 B1 (SOUEL THIERRY ET AL) 28 August 2001 (2001-08-28) column 5, lines 11-32; claims 1-4; figure 3	1-8
Y	column 6, lines 15-32; claims 1-4 column 5, lines 33-50; figures 4,5	16-19
X	US 4 581 753 A (RICE ET AL) 8 April 1986 (1986-04-08) abstract; claims 1-7	1-4
X	GB 2 125 248 A (* DAINIPPON SCREEN MANUFACTURING CO LTD) 29 February 1984 (1984-02-29) claims 1-4; figures 3,5	1-4
X	US 2002/162088 A1 (INANAMI RYOICHI ET AL) 31 October 2002 (2002-10-31) claim 1	1-4
X	US 3 906 769 A (MASLOWSKI ET AL) 23 September 1975 (1975-09-23) claims 1,6,8	1-4
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 11, 30 September 1998 (1998-09-30) & JP 10 172912 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE), 26 June 1998 (1998-06-26) abstract	1-4
X	US 2003/151118 A1 (BAUDE PAUL F ET AL) 14 August 2003 (2003-08-14)	1-4
Y	paragraphs [0036], [0037], [0046]; claims 1,11-19	5-24
X	US 2003/150384 A1 (BAUDE PAUL F ET AL) 14 August 2003 (2003-08-14)	1-4
Y	paragraphs [0030], [0035]; claims 5-8,17,35-38,50-52	5-24
X	US 6 821 348 B2 (BAUDE PAUL F ET AL.) 23 November 2004 (2004-11-23)	1-4
Y	column 1, line 26 - column 2, line 11; claim 1 column 15, lines 6-23	5-24
-/-		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national application No
PCT/US2005/042307

Q(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/54786 A (PRESIDENT AND FELLOWS OF HARVARD COLLEGE; MASSACHUSETTS INSTITUTE OF T) 28 October 1999 (1999-10-28) page 1, lines 5,6; claims 1,2,7,9 page 6, line 19 - page 7, line 5	1-4
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 09, 3 September 2003 (2003-09-03) & JP 2003 151960 A (TOYOTA MOTOR CORP), 23 May 2003 (2003-05-23) abstract	1-4
A	US 2004/222412 A1 (BAI FENG ET AL) 11 November 2004 (2004-11-11) paragraph [0092]	1-24
A	US 2003/087530 A1 (CARR JEFFREY W) 8 May 2003 (2003-05-08) paragraphs [0033], [0048]	1-24
A	TAY B K ET AL: "Study of surface energy of tetrahedral amorphous carbon films modified in various gas plasma" DIAMOND AND RELATED MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 12, no. 10-11, October 2003 (2003-10), pages 2072-2076, XP004479911 ISSN: 0925-9635 the whole document	1-24
A	GB 2 285 411 A (* KIMBERLEY-CLARK CORPORATION) 12 July 1995 (1995-07-12) claims 1,7	1-24
E	WO 2006/043848 A (NIZIENKO, YURI KONSTANTINOVICH) 27 April 2006 (2006-04-27) abstract; claim 1	1-24
P,X	WO 2005/020646 A (RAPT INDUSTRIES, INC; CHANG, ANDREW; CARR, JEFFREY, W; KELLEY, JUDE; F) 3 March 2005 (2005-03-03) claims 1,7,15,17,19,32,40	1-5,7,8
P,A	LIU ET AL: "Influence of surface energy of modified surfaces on bacterial adhesion" BIOPHYSICAL CHEMISTRY, NORTH-HOLLAND, AMSTERDAM, NL, vol. 117, no. 1, 22 August 2005 (2005-08-22), pages 39-45, XP005020366 ISSN: 0301-4622 the whole document	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2005/042307

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4338614	A	06-07-1982	NONE	
WO 03074200	A	12-09-2003	AU 2003211120 A1 CA 2477285 A1 EP 1480762 A1	16-09-2003 12-09-2003 01-12-2004
JP 06168919	A	14-06-1994	NONE	
US 6281468	B1	28-08-2001	AU 782040 B2 AU 6015901 A BR 0109209 A CA 2403080 A1 CN 1418152 A WO 0168384 A1 EP 1263612 A1 JP 2003526529 T MX PA02009003 A NZ 521048 A	30-06-2005 24-09-2001 17-12-2002 20-09-2001 14-05-2003 20-09-2001 11-12-2002 09-09-2003 12-02-2003 26-11-2004
US 4581753	A	08-04-1986	NONE	
GB 2125248	A	29-02-1984	DE 3230073 A1 FR 2530904 A1	16-02-1984 27-01-1984
US 2002162088	A1	31-10-2002	NONE	
US 3906769	A	23-09-1975	NONE	
JP 10172912	A	26-06-1998	NONE	
US 2003151118	A1	14-08-2003	AU 2003209312 A1 CN 1633515 A EP 1474542 A1 JP 2005518478 T WO 03069014 A1 US 2006057857 A1	04-09-2003 29-06-2005 10-11-2004 23-06-2005 21-08-2003 16-03-2006
US 2003150384	A1	14-08-2003	AU 2003209328 A1 CN 1633518 A EP 1481111 A2 JP 2005519187 T WO 03069015 A2 US 2005191572 A1	04-09-2003 29-06-2005 01-12-2004 30-06-2005 21-08-2003 01-09-2005
US 6821348	B2	23-11-2004	AU 2003210596 A1 CN 1633517 A EP 1474543 A2 JP 2005517810 T WO 03069016 A2 US 2003152691 A1 US 2005042365 A1	04-09-2003 29-06-2005 10-11-2004 16-06-2005 21-08-2003 14-08-2003 24-02-2005
WO 9954786	A	28-10-1999	CA 2329412 A1 EP 1080394 A1 JP 2002512124 T	28-10-1999 07-03-2001 23-04-2002
JP 2003151960	A	23-05-2003	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2005/042307

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004222412 A1	11-11-2004	EP 1620885 A1 US 2005019592 A1 WO 2004102652 A1	01-02-2006 27-01-2005 25-11-2004
US 2003087530 A1	08-05-2003	EP 1451861 A1 JP 2005509257 T WO 03041146 A1 US 2004200802 A1	01-09-2004 07-04-2005 15-05-2003 14-10-2004
GB 2285411 A	12-07-1995	US 6139675 A	31-10-2000
WO 2006043848 A	27-04-2006	NONE	
WO 2005020646 A	03-03-2005	US 2005061782 A1	24-03-2005

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 L 21/288 Z
H 0 1 L 21/88 B

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 タイス, スティーブン ディー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 ドウンバー, ティモシー ディー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

F ターム(参考) 4M104 AA03 AA06 AA08 AA09 AA10 BB04 BB36 CC01 DD22 DD51
EE03 EE16 EE17 EE18 GG09
5F033 GG00 GG03 GG04 HH00 PP26 VV15
5F110 AA30 DD01 DD02 EE01 FF01 FF02 FF03 FF09 GG01 GG02
GG04 GG05 GG13 GG15 GG28 GG42 GG57 HK01 HK32 HK41
QQ01