

(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  
2020年2月13日(13.02.2020)



(10) 国際公開番号

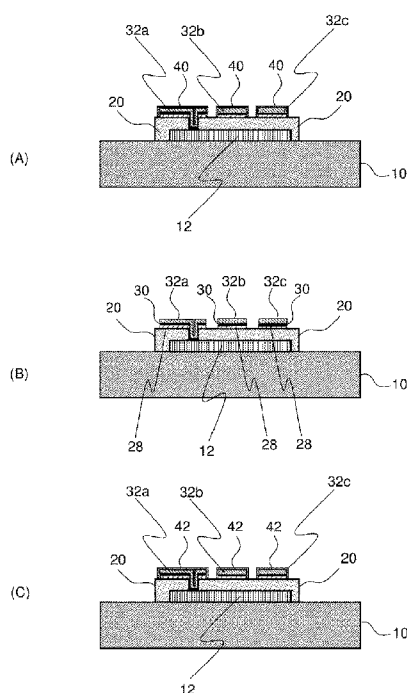
WO 2020/031404 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 21/336* (2006.01)    *H01L 21/288* (2006.01)  
*H01L 21/28* (2006.01)    *H01L 29/786* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/006697
- (22) 国際出願日: 2019年2月22日(22.02.2019)
- (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 2018-148987 2018年8月8日(08.08.2018) JP
- (71) 出願人: 株式会社ニコン (NIKON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1086290 東京都港区港南二丁目15番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小泉 翔平 (KOIZUMI Shohei); 〒1086290 東京都港区港南二丁目15番3号 株式会社ニコン内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 湘洋内外特許事務所 (SHOYO INTELLECTUAL PROPERTY FIRM); 〒2200004 神奈川県横浜市西区北幸二丁目15番1号 東武横浜第2ビル6階 Kanagawa (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING TRANSISTOR

(54) 発明の名称: トランジスタの製造方法

図6



(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing a bottom-gate transistor, the method including: a step for forming a first metal layer 32 on an insulator layer 20 provided on a substrate 10 having a gate electrode; a step for applying a resist on the first metal layer 32 and patterning the first metal layer 32 by photolithography; an oxide film removal step for removing an oxide film 26 formed on the patterned first metal layer 32; and a step for forming a source electrode and a drain electrode by forming a second metal layer 42 on the first metal layer 32.

(57) 要約: ボトムゲート型のトランジスタの製造方法であって、ゲート電極を有する基板10に設けられた絶縁体層20上に、第一の金属層32を形成する工程と、第一の金属層32上にレジストを塗布し、フォトリソグラフィ法によって第一の金属層32をパターニングする工程と、パターニングされた第一の金属層32上に形成されている酸化膜26を除去する酸化膜除去工程と、第一の金属層32の上に第二の金属層42を形成することで、ソース電極及びドレイン電極を形成する工程と、を含む、トランジスタの製造方法の提供。

WO 2020/031404 A1

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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

**発明の名称**：トランジスタの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、トランジスタの製造方法に関する。本発明は2018年8月8日に出願された日本国特許の出願番号2018-148987の優先権を主張し、文献の参照による織り込みが認められる指定国については、その出願に記載された内容は参照により本出願に織り込まれる。

### 背景技術

[0002] トランジスタは、半導体素子の一種として使用されている。トランジスタは、その構造面から、ゲート電極が半導体層の下側に配置される構造であるボトムゲート型、ゲート電極が半導体層の上側に配置される構造であるトップゲート型等に分類することができる。

[0003] これに関する技術として、特許文献1には、ボトムゲート型の薄膜トランジスタであって、基板と、ゲート電極配線と、ゲート絶縁膜と、チャンネルとなる第1の半導体層と、第1及び第2のコンタクト層となる第2の半導体層と、ソース又はドレイン電極配線とを有し、ソース又はドレイン電極配線に対して露出する第2の半導体層の露出部に、絶縁性半導体層が形成されている構成が開示されている。良好なトランジスタ性能を得るため、例えば、半導体層とソース・ドレイン電極との間の接触抵抗は低いことが好ましい。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-105873号公報

#### 発明の概要

[0005] 本発明の第一の態様は、ボトムゲート型のトランジスタの製造方法であって、ゲート電極を有する基板に設けられた絶縁体層上、又は、ゲート電極と絶縁体層を有する基板に設けられた半導体層上に、第一の金属層を形成する工程と、第一の金属層上にレジストを塗布し、フォトリソグラフィ法によっ

て第一の金属層をパターニングする工程と、パターニングされた第一の金属層上に形成されている酸化膜を除去する酸化膜除去工程と、第一の金属層の上に第二の金属層を形成することによって、ソース電極及びドレイン電極を形成する工程と、を含む、トランジスタの製造方法である。

[0006] 本発明の第二の態様は、トップゲート型のトランジスタの製造方法であって、基板上、又は、基板に設けられた半導体層上に、第一の金属層を形成する工程と、第一の金属層上にレジストを塗布し、フォトリソグラフィ法によって第一の金属層をパターニングする工程と、パターニングされた第一の金属層上に形成されている酸化膜を除去する酸化膜除去工程と、第一の金属層の上に第二の金属層を形成することによって、ソース電極及びドレイン電極を形成する工程と、を含む、トランジスタの製造方法である。

### 図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1 (A) ~ (D) は、本実施形態に係るボトムゲート型のトランジスタの製造方法の説明に供する概念図であり、基板上にゲート電極を形成する工程を示す概念図である。

[図2]図2 (A) ~ (C) は、本実施形態に係るボトムゲート型のトランジスタの製造方法の説明に供する概念図であり、基板上に絶縁体層を形成する工程を示す概念図である。

[図3]図3 (A) ~ (C) は、本実施形態に係るボトムゲート型のトランジスタの製造方法の説明に供する概念図であり、酸化膜を除去する工程を示す概念図である。

[図4]図4 (A)、(B) は、本実施形態に係るボトムゲート型のトランジスタの製造方法の説明に供する概念図であり、無電解めっきを行う工程を示す概念図である。

[図5]図5 (A) ~ (C) は、本実施形態に係るボトムゲート型のトランジスタの製造方法の説明に供する概念図であり、フォトリソグラフィを行う工程を示す概念図である。

[図6]図6 (A) ~ (C) は、本実施形態に係るボトムゲート型のトランジスタ

タの製造方法の説明に供する概念図であり、無電解金めっきを行う工程を示す概念図である。

[図7]図7(A)、(B)は、本実施形態に係るボトムゲート型のトランジスタの製造方法の説明に供する概念図であり、半導体層のパターニングを行う工程を示す概念図である。

[図8]図8(A)、(B)は、本実施形態に係るボトムゲート型のトランジスタの製造方法の説明に供する概念図であり、半導体層のパターニングを行う工程を示す概念図である。

[図9]図9(A)～(C)は、本実施形態に係るトップゲート型のトランジスタの製造方法の説明に供する概念図であり、無電解めっきを行う工程を示す概念図である。

[図10]図10(A)～(C)は、本実施形態に係るトップゲート型のトランジスタの製造方法の説明に供する概念図であり、フォトリソグラフィを行う工程を示す概念図である。

[図11]図11(A)～(C)は、本実施形態に係るトップゲート型のトランジスタの製造方法の説明に供する概念図であり、基板上に半導体層を形成する工程を示す概念図である。

[図12]図12(A)、(B)は、本実施形態に係るトップゲート型のトランジスタの製造方法の説明に供する概念図であり、フォトリソグラフィを行う工程を示す概念図である。

[図13]図13(A)、(B)は、本実施形態に係るトップゲート型のトランジスタの製造方法の説明に供する概念図であり、基板上に金属膜を形成する工程を示す概念図である。

[図14]図14は、実施例のトランジスタの伝達特性を示すグラフである。

[図15]図15は、実施例のトランジスタの出力特性を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための

例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。また、以下の実施形態においては便宜上その必要があるときは、各実施形態に分割して説明するが、特に明示した場合を除き、それらは互いに無関係なものではなく、一方は他方の一部又は全部の変形例、詳細、補足説明等の関係にある。

[0009] また、以下の実施形態において、要素の数等（個数、数値、量、範囲等を含む。）に言及する場合、特に明示した場合及び原理的に明らかに特定の数に限定される場合等を除き、その特定の数に限定されるものではなく、特定の数以上でも以下でもよい。さらに、以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む。）は、特に明示した場合及び原理的に明らかに必須であると考えられる場合等を除き、必ずしも必須のものではないことはいうまでもない。

[0010] 同様に、以下の実施形態において、構成要素等の形状、位置関係等に言及するときは、特に明示した場合及び原理的に明らかにそうではないと考えられる場合等を除き、実質的にその形状等に近似又は類似するもの等を含むものとする。このことは、上記数値及び範囲についても同様である。

[0011] さらに、実施形態を説明するための全図において、同一の部材には原則として同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。また、図面をわかりやすくするために平面図であってもハッチングを付す場合がある。

[0012] <ボトムゲート型のトランジスタの製造方法>

- 第1の実施形態は、ボトムゲート型のトランジスタの製造方法であり、
- (1) ゲート電極を有する基板に設けられた絶縁体層上、又は、ゲート電極（G電極）と絶縁体層を有する基板に設けられた半導体層上に、第一の金属層を形成する工程と、
  - (2) 第一の金属層上にレジストを塗布し、フォトリソグラフィ法によって第一の金属層をパターニングする工程と、
  - (3) パターニングされた第一の金属層上に形成されている酸化膜を除去する酸化膜除去工程と、
  - (4) 酸化膜除去工程の後、第一の金属層の上に第二の金属層を形成するこ

とによって、ソース電極（S電極）及びドレイン電極（D電極）を形成する工程と、

を含むものである。

[0013] 以下は、（１）工程について、ゲート電極を有する基板に設けられた絶縁体層上に、第一の金属層として、金属膜１２を形成させる場合（ボトムゲートボトムコンタクト型トランジスタ）を一例として説明するが、以下に示す方法に準拠して、ゲート電極と絶縁体層を有する基板に設けられた半導体層上に、第一の金属層を形成する場合（ボトムゲートトップコンタクト型トランジスタ）も実施することができる。

[0014] 図１～図８は、本実施形態に係るボトムゲート型のトランジスタの製造方法の説明に供する概念図である。

[0015] 図１（Ａ）～（Ｄ）は、基板１０上にゲート電極を形成する工程を示す概念図である。

[0016] （（１）工程）

まず、基板１０上に、後にゲート電極を構成する金属膜１２を形成する。基板１０は、光透過性を有するものでもよいし、光透過性を有しないものでもよい。基板１０の材料としては、例えば、ガラス、石英ガラス、シリコン、窒化ケイ素、ステンレス鋼等の無機物や、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリブチレンテレフタレート（PBT）やポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレンビニル共重合体樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、酢酸ビニル樹脂等の有機物が挙げられる。

[0017] また、いわゆるロール・ツー・ロールプロセスに対応する可撓性の基板を用いる場合、基板１０の厚みや剛性（ヤング率）は、露光装置等の搬送路を通る際に、基板１０に座屈による折れ目や非可逆的なシワが生じないような範囲であればよく、基板１０の材料として、PET、PEN、ポリイミド等

が好ましい。そして、基板10の厚みは、 $25\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0018] 基板10は、これに施される処理において熱を受ける場合があるため、熱膨張係数が顕著に大きくない材質からなるものを選定することが好ましい。例えば、無機フィラーを樹脂フィルムに混合することによって熱膨張係数を抑えることができる。無機フィラーは、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナ、酸化ケイ素等でもよい。

[0019] また、基板10は、フロート法等で製造された厚さ $100\mu\text{m}$ 程度の極薄ガラスの単層体であってもよいし、この極薄ガラスに上記の樹脂フィルム、箔等を貼り合わせた積層体であってもよい。

[0020] 金属膜12の材料としては、基板10上に形成可能な材料であればよく、例えば、銅、金、ニッケル、アルミニウム等が挙げられる。基板10上への形成は、特に限定されず、例えば、蒸着、めっき、スパッタ等の方法によって行うことができる(図1(A)参照)。金属膜12をめっきにより形成させる場合、無電解めっきで行うことができる。金属膜12は、後述するゲート電極を構成するものとなる。

[0021] (2) 工程)

次に、図1(B)に示すように、金属膜12の上にポジ型のレジスト14を形成する。レジスト14は、金属膜12上にフォトリソ材料を塗布して、プリベークすることで形成することができる。続いて、レジスト14の上に、所定のパターンに対応して開口部18が形成されたマスク16を配置する。このとき、マスク16はレジスト14に接触して配置してよいし、レジスト14に接触させず所定の空隙を設けて配置してもよい。そして、マスク16を介して紫外線光(UV光)を照射することでレジスト14を露光する。

[0022] そして、現像液(例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)等)に浸漬することで、図1(C)に示すように、UV光が照射された部分(露光された部分)のレジスト14が溶解除去される。

[0023] その後、金属膜 12 にエッチング液を接触させることで、レジスト 14 が形成されていない部分の金属膜 12 を除去する。そして、残っているレジスト 14 に UV 光を照射し、再び現像液に接触させることで基板上からレジスト 14 を除去する。これにより、図 1 (D) に示すように、ゲート電極に応じた所定のパターンとなるよう形成された金属膜 12 が得られる。なお、レジスト 14 を除去した後は、残存する現像液を除去するための乾燥工程行ってもよい。なお、この乾燥工程は、熱処理による乾燥であってよいし、自然乾燥であってよい。

[0024] 図 2 (A) ~ (C) は、基板 10 上に絶縁体層 20 を形成する工程を示す概念図である。

[0025] 続いて、図 2 (A) に示すように、絶縁体層 20 を基板 10 上に形成する。絶縁体層 20 は、例えば、絶縁性を有する光硬化型樹脂から構成される。このような光硬化型樹脂としては、例えば、UV 光硬化型アクリル樹脂、UV 光硬化型エポキシ樹脂、UV 光硬化型エン・チオール樹脂、UV 光硬化型シリコン樹脂等が挙げられる。光硬化型樹脂を用いることで、UV 光の照射によって絶縁体層 20 のパターンニングを行うこともできる。なお、絶縁体層 20 の材料として、光硬化型樹脂に限らず熱硬化型樹脂を用いてもよいし、樹脂材料に限らず、酸化膜等を用いてもよいが、以降、光硬化型樹脂を用いて絶縁体層 20 を形成する場合について説明する。

[0026] その後、図 2 (B) に示すように、絶縁体層 20 上に、所定のパターンが形成されたマスク 22 (絶縁体層 20 を形成したい領域に開口部 24 を対応させたマスク) を介して絶縁体層 20 に UV 光を照射する。その結果、UV 光が照射された領域 (絶縁体層 20 を形成したい領域) の絶縁体層 20 が硬化する。このようなマスクを用いることで、絶縁体層 20 を選択的に硬化させることができるが、直描型の露光装置により、UV 光を選択的に直接照射することで絶縁体層 20 を硬化させてもよい。なお、UV 光を照射した後、UV 光が照射された領域の化学反応を促進させるための熱処理を加えると一層好適である。

[0027] そして、図2(C)に示すように、UV光が照射されていない部分を現像液で溶解除去することで、マスク開口部24に対応したパターンの絶縁体層20が形成される。つまり、UV光が照射されて硬化した部分の絶縁体層20が残る。現像後は、必要に応じてさらに熱処理（ポストベーク）を行ってもよい。これにより現像液の残存を抑制することができ、絶縁体層20の性能を安定化することができる。

[0028] 以上の工程により、ゲート電極となる金属膜12上に絶縁体層20を形成することができる。なお、ゲート電極（G電極）とソース・ドレイン電極（SD電極）との間での電流のリークを抑制する観点から、絶縁体層20の厚みは、数100nmであることが好ましい。絶縁体層20の厚みは、樹脂の濃度や塗布条件により制御することができる。また、絶縁体層20を、光硬化型樹脂や熱硬化型樹脂等の材料を印刷法等のパターニングによって形成することも可能である。そのため、絶縁性を有している塗布可能な材料であれば適用可能である。

[0029] 図3(A)～(C)は、酸化膜を除去する工程を示す概念図である。

[0030] ((3)工程)

ここで、図3(A)に示すように、酸化膜26が絶縁体層20の開口部等に形成される場合がある。そこで、図3(B)に示すように、絶縁体層20及び基板10の表面にめっき下地膜28を形成した後に、図3(C)に示すように、酸化膜26を除去する。

[0031] まず、絶縁体層20及び基板10の表面にめっき下地膜28を形成する。めっき下地膜28は、後述する無電解めっき工程を容易にするものである。めっき下地膜28は、例えば、1級アミノ基又は2級アミノ基を有するシランカップリング剤（アミン分子）に溶媒を加えたアミン溶液を塗布することによって、形成することができる。すなわち、この場合のめっき下地膜28は、アミン系シランカップリング剤を含むものである。このようなめっき下地膜28は、後述するめっき触媒を良好に捕捉することができる。

[0032] 塗布の方法としては、スピコート、ディップコート、スプレーコート、

ロールコート、刷毛塗り、フレキソ印刷、スクリーン印刷等の通常知られた方法を用いることができる。塗布後、熱処理により溶媒を揮発させてめっき下地膜 28 を形成する。

[0033] 続いて、酸化膜 26 を除去する。酸化膜 26 は、上述した金属膜 12 の酸化膜であり、開口部等の表面に形成されてしまうものである。例えば、金属膜 12 として銅膜を用いた場合、開口部等に酸化銅が形成されてしまう。通常の製造工程において、ポストバークや、めっき処理後や洗浄後の乾燥処理等を行うことがあるが、こういった処理での加熱によって酸化膜 26 が形成されると考えられる。そのため、上述した工程においては、図 2 (C) で絶縁体層 20 を形成した後のポストバークによって酸化膜 26 が生成しうる。

[0034] かかる酸化膜 26 は、金属のイオン化を難化させるものであり、後述するめっき工程においてめっきを妨げる原因となる。そこで、酸化膜 26 を予め除去しておくことで、良好なめっきの析出が可能となり、動作安定性に優れたトランジスタを得ることができる。なお、本実施形態における酸化膜 26 には、いわゆる不導態被膜等も包含され、このような被膜も酸化膜除去工程の対象となりうる。

[0035] 酸化膜 26 の除去は、例えば、酸洗浄等の化学的手法により除去する方法、研磨等の物理的手法により除去する方法等を採用することができる。これらの中でも、化学的手法により除去する方法が好ましく、酸洗浄による方法がより好ましい。酸洗浄の場合、目的とする酸化膜を溶解し、かつ、他の基板上成分を浸食しないものを洗浄液として用いることが好ましい。

[0036] 酸化膜 26 を除去する酸洗浄工程は、例えば、基板 10 を脱脂洗浄や水洗いした後、酸洗浄液に浸漬させ、その後に水洗い、中和処理、乾燥処理等を行うことで実施できる。酸洗浄液としては、ペルオキソ二硫酸アンモニウム水溶液、硫酸等の酸性溶液等を使用できる。これらの中でも、溶解性の観点から、ペルオキソ二硫酸アンモニウム水溶液が好ましい。図 3 (C) に示すように、酸化膜 26 を除去すると、酸化膜 26 の上に形成されていためっき下地膜も同時に除去される。

- [0037] 図4 (A)、(B)は、無電解めっきを行う工程を示す概念図である。
- [0038] まず、図4 (A)に示すように、めっき下地膜28の上にめっき触媒30を付与する。めっき触媒30は、無電解めっきに用いる触媒であり、例えば、パラジウム(Pd)等を用いることができる。例えば、めっき触媒30としてパラジウムを用いる場合、パラジウムを含む触媒溶液をめっき触媒30としてめっき下地膜28の上に付与することができる。
- [0039] 続いて、図4 (B)に示すように、めっき触媒30の上に、第一の金属層として無電解めっき膜32を形成する。無電解めっき膜32の具体例としては、無電解ニッケルめっき、無電解銅めっき等が挙げられる。無電解ニッケルめっきを行う場合、ニッケルーリン(Ni-P)めっき、ニッケルボラン(Ni-B)めっき、その他複合めっき等を採用できる。例えば、ニッケルーリン等の無電解めっき液に基板全体を浸漬することにより、めっき触媒30の表面に金属イオンを還元して析出させることができる。図4 (B)に示すように無電解めっき膜32を形成した後は、残存している無電解めっき液を乾燥させるための熱処理を行ってもよい。
- [0040] なお、上述したとおり、酸化膜26の除去にともない、酸化膜26の上に形成されていためっき下地膜も同時に除去されている。したがって、めっき触媒30の付与は、金属膜12(例えば、銅膜)の露出部分にめっき下地膜がない状態で行われる。しかし、例えば、めっき触媒30としてパラジウム(Pd)を用いる場合、接触する銅(Cu)がパラジウム(Pd)よりもイオン化傾向が大きく、銅膜上にパラジウムを良好に付着させることができるので、めっき下地膜がなくとも露出した金属膜12上にめっき触媒30を付与可能である。したがって、続く無電解めっき工程において、金属膜12の露出部分にも無電解めっき膜32を良好に形成することができる。また、金属膜12がめっき触媒よりもイオン化傾向が小さい材質の場合、金属膜12の露出部分にめっき下地膜28を形成しなければめっき触媒30の付与が困難となるが、そのような材料(例えば、金)を用いると、熱処理が行われたとしても金属膜12上に酸化膜26は形成されないため、ここでの酸化膜除

去工程は不要である。したがって、金等の材料で金属膜 1 2 が形成されている場合は、全面にめっき触媒 3 0 が付与された後、そのまま無電解めっき工程を行えばよい。

[0041] 図 5 (A) ~ (C) は、フォトリソグラフィを行う工程を示す概念図である。

[0042] まず、図 5 (A) に示すように無電解めっき膜 3 2 の上に、ポジ型のレジスト 3 4 を形成し、その上に、所定のパターンに対応して開口部 3 8 が形成されたマスク 3 6 (無電解めっき膜 3 2 を形成したい領域にマスク 3 6 を対応させたマスク) を介して UV 光を照射する。その結果、UV 光が照射された領域 (無電解めっき膜 3 2 を除去したい領域) のレジスト 3 4 が現像液に対して可溶となる。

[0043] そして、図 5 (B) に示すように、UV 光が照射された部分を現像液で溶解除去することで、マスク 3 6 に応じた所定のパターンが形成されたレジスト 3 4 が形成される。

[0044] 次に、無電解めっき膜 3 2 にエッチング液を接触させることで、レジスト 3 4 が形成されていない部分の無電解めっき膜 3 2 を除去する。そして、残っているレジスト 3 4 に UV 光を照射し、再び現像液に接触させることで基板上からレジスト 3 4 を除去する。これにより、図 5 (C) に示すように、ゲート電極に電圧を印加する配線、ソース電極、ドレイン電極のそれぞれに対応する無電解めっき膜 3 2 a、3 2 b、3 2 c を得ることができる。なお、レジスト 3 4 を除去した後は、残存する現像液を乾燥させるための熱処理を行ってもよい。

[0045] 以上の工程により、ゲート電極に電圧を印加する配線と、ソース・ドレイン電極を基板 1 0 の上に形成することができる。フォトリソグラフィにおいては、光硬化型樹脂や熱硬化型樹脂等の材料を印刷法等のパターニングによって形成することも可能である。

[0046] 図 6 (A) ~ (C) は、無電解めっき膜 3 2 a、3 2 b、3 2 c に無電解金めっきを行う工程を示す概念図である。

[0047] 図6 (A) に示すように、めっき無電解めっき膜32 a、32 b、32 cの表面には酸化膜40が形成されている。酸化膜40は、上述の図4 (B)において無電解めっき膜32を形成した後、残存している無電解めっき液を乾燥させるための熱処理を行った場合に形成されうる。また、酸化膜40は、図5 (C)において、レジスト34を除去した後、残存している現像液を乾燥させるための熱処理を行った場合に形成されうる。酸化膜40は、無電解金めっきを妨げる原因となるため、図6 (B) に示すように、酸化膜40を除去する。

[0048] 酸化膜40の除去は、上述した酸化膜26の除去と同様の手法を用いることができる。すなわち、酸洗浄等の化学的手法や砥石研磨等の物理的手法を採用できる。これらの中でも、化学的手法が好ましく、酸洗浄がより好ましい。酸洗浄の場合、目的とする酸化膜を溶解し、かつ、他の基板上成分を浸食しないものを洗浄液として用いることが好ましい。

[0049] 酸化膜40を除去する酸洗浄工程は、上述した酸化膜26の除去と同様に、脱脂洗浄、水洗い、酸洗浄液への浸漬、その後の水洗い、中和処理、乾燥処理等によって行うことができる。酸化膜40の除去に用いる酸洗浄液としては、ペルオキソ二硫酸アンモニウム水溶液、硫酸等が好ましい。

[0050] ( (4) 工程)

続いて、基板10を置換金めっき浴に浸漬させた後、還元金めっき浴に浸漬させることで、図6 (C) に示すように、無電解めっき膜32 a、32 b、32 cの表面を無電解金めっき膜42で被覆する。すなわち、ソース電極は無電解めっき膜32 bとその上に形成された無電解金めっき膜42とで構成され、ドレイン電極は無電解めっき膜32 cとその上に形成された無電解金めっき膜42とで構成される。

[0051] 第二の金属層（無電解金めっき膜42）に用いる金属材料の仕事関数と、半導体層44の形成材料において電子移動に用いる分子軌道のエネルギー準位とのエネルギー準位差は、第一の金属層（無電解めっき膜32）に用いる金属材料の仕事関数と、分子軌道のエネルギー準位とのエネルギー準位差よ

りも小さいことが好ましい。

- [0052] 電極を構成する金属材料の仕事関数と、有機半導体等の半導体のHOMO (Highest Occupied Molecular Orbital: 最高占有軌道) (またはLUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: 最低非占有軌道) 準位との差から、半導体を金属配線との間の接触抵抗(ショットキー抵抗)を生じるところ、上述した条件を満たすことで、かかる接触抵抗を抑制することができる。
- [0053] ここで、特に断りがない限り、本明細書において「半導体層の形成材料において電子移動に用いる分子軌道のエネルギー準位」とは、半導体層がp型半導体である場合は、HOMOのエネルギー準位であり、半導体層がn型半導体である場合は、LUMOのエネルギー準位を指すものとする。
- [0054] 上述の観点からの好適例としては、例えば、ペンタセン等のHOMO準位の高い有機半導体層をソース・ドレイン電極の表面に形成する場合は、表面が金で被覆されたソース電極及びドレイン電極を用いることが挙げられる。ここでは、一例として、金で被覆する場合を例示したが、有機半導体材料のHOMO/LUMO準位に適した仕事関数を持つ金属材料で被覆すればよい。
- [0055] 以上の工程により、ソース・ドレイン電極を形成する。この方法によれば、トランジスタ作製途中の熱処理工程で形成されうる金属上の酸化膜を除去することができるため、当該金属上に良好に無電解めっきを行うことができる。
- [0056] なお、上述の態様では、工程上、無電解めっき膜32a(ゲート電極に電圧を印加する配線)にも無電解金めっき膜42が形成されているが、無電解金めっき膜42は、ソース・ドレイン電極と半導体層との接触抵抗を下げるために設けられた構成であり、必ずしも無電解めっき膜32a上に設けられなくともよい。
- [0057] 図7(A)、(B)、図8(A)、(B)は、半導体層のパターニングを行う工程を示す概念図である。
- [0058] (半導体層44の形成)

まず、図7(A)に示すように、金属膜12(ゲート電極)、絶縁体層20、無電解めっき膜32(ソース・ドレイン電極)が形成された基板10上に、半導体層44を形成する。

[0059] 半導体層44は、有機半導体であってよいし、無機半導体であってもよい。半導体層44が有機半導体層である場合、例えば、銅フタロシアニン(CuPc)、ペンタセン、ルブレン、テトラセン、6,13-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセン(TIPSペンタセン)等の可溶性ペンタセン、ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)(P3HT)等の有機半導体ポリマー、C<sub>60</sub>等のフラーレン類等を材料として用いることができる。

[0060] これらの中でも、トルエンのような有機溶媒に可溶であり、湿式工程で有機半導体層を形成可能である観点から、TIPSペンタセン等の可溶性ペンタセンや、P3HT等の有機半導体ポリマーが好ましい。これらの有機半導体の材料を有機溶媒(トルエン等)に溶解した有機半導体溶液を、基板10上に塗布した後、加熱して溶媒を蒸発(揮発)させることにより、容易に有機半導体層を形成することができる。有機半導体層の形成は、湿式法、昇華法、転写法等を採用できる。以下、半導体層44として有機半導体を用いた場合の態様について説明する。

[0061] (感光性水溶樹脂層46の形成)

続いて、感光性水溶樹脂層46を半導体層44の上に形成する。ここで、感光性水溶樹脂層46の形成工程の一例を説明する。まず、第1の樹脂と、第1の樹脂をUV光によって硬化させる光重合開始剤(第1の光重合開始剤)と、第1の樹脂及び光重合開始剤を溶解する第1の溶媒とを含む第1保護層溶液(第1の溶液)を塗布し、半導体層44の表面に感光性水溶樹脂層46を形成する。

[0062] 半導体層44が有機半導体層である場合、そのパターン形成において有機溶媒を使用すると有機半導体層も有機溶媒に侵されてしまう場合がある。なぜなら、有機半導体層を構成する有機半導体ポリマー等は有機溶媒等に可溶

であるためである。このような観点から、パターン形成においては、上述した感光性水溶樹脂層46を用いることが好ましい。感光性水溶樹脂層46は水溶性であるため、光照射後のパターン除去を、有機溶媒ではなく、水溶性溶媒（例えば、上述の第一の溶媒参照）を用いて行うことができるため、有機半導体層が侵されることを防ぐことができ、精密なパターン形成が可能となる。また、同様の観点から、フッ素系溶媒に対する溶解性を有する感光性樹脂を用いることもできる。したがって、第1の樹脂としては、例えば、水又はフッ素系溶媒に対する溶解性を有する樹脂（水溶性樹脂、フッ素系溶媒溶解性樹脂）を用いることができ、第1の溶媒としては、例えば、水、フッ素系溶媒等を用いることができる。

[0063] 第1の樹脂として水溶性樹脂、第1の溶媒として水を用いた場合の感光性水溶樹脂層46の水接触角は、例えば、62度である。なお、第1の樹脂又は第1の溶媒が光重合開始剤の性質を有する場合は、感光性水溶樹脂層46を形成する溶液は、光重合開始剤を含まなくてもよい。

[0064] そして、図7（B）に示すように、所定のパターンに対応して開口50が形成されたマスク48を介して、感光性水溶樹脂層46にUV光を照射する。その結果、UV光が照射された領域（半導体層44を残したい領域）の感光性水溶樹脂層46が硬化する。上述のマスクを用いることで、感光性水溶樹脂層46を選択的に硬化させることができるが、直描型の露光装置により、UV光を選択的に直接照射することで感光性水溶樹脂層を硬化させてもよい。

[0065] 次いで、図8（A）に示すように、UV光が照射されていない部分を第1の溶媒（水、フッ素系溶媒等）で溶解させて除去することで、所定のパターンの感光性水溶樹脂層46が形成される。つまり、UV光が照射されて硬化した部分の感光性水溶樹脂層46が残る。感光性水溶樹脂層46を残す領域は、ソース電極とドレイン電極と間の領域を含む。

[0066] この感光性水溶樹脂層46を構成する材料としては、例えば、東洋合成工業社製の「BIOSURFINE（登録商標）-AWP-MRH」を水で3

w t %に希釈したものをを用いることができる。

[0067] (半導体層44のパターニング形成)

次いで、所定のパターンを有する感光性水溶樹脂層46が形成された基板10を、半導体層44が溶解可能な有機溶媒（例えば、有機半導体層の材料としてTIPSペンタセンを用いた場合は、トルエン等）に浸漬させることで、図8（B）に示すように、感光性水溶樹脂層46をマスクとして、感光性水溶樹脂層46で覆われていない部分、つまり、露出部分の半導体層44を溶解除去する。これにより、ソース電極とドレイン電極との間に半導体層44が形成された状態となり、目的とする半導体層44を得ることができる。

[0068] 残っている感光性水溶樹脂層46は、トランジスタのパッシベーション層として機能する。図示はしないが、パッシベーションの機能を向上させるため、さらに必要に応じて、半導体層44と感光性水溶樹脂層46を覆うように保護層を設けてもよい。なお、露出している部分の半導体層44を溶解させた有機溶媒から、溶媒留去によって有機半導体成分を回収することで、有機半導体の材料として再利用することもできる。

[0069] なお、ここでは感光性水溶樹脂層46を用いて半導体層44をパターニングする方法について説明したが、半導体層44をパターニングする方法はこれに限られず、公知の方法を用いてよい。例えば、図6（C）に示すようにソース電極及びドレイン電極を形成した後、レジスト層を設けてもよい。そして、フォトリソ工程により、半導体層を形成したい部分に対応させてレジスト層に開口部を形成し、当該開口部に半導体層形成し、レジスト層を除去することで所望のパターンに形成された半導体層を得てもよい。

[0070] 本実施形態に係る製造方法では、上述したように、酸化膜26、40等を除去する工程（酸化膜除去工程）を行うことで、基板10への部品形成やめっき工程での不具合発生を抑制することができるものである。この観点から、本実施形態に係る製造方法は、サブトラクティブ法によるトランジスタの製造方法に好適に適用できる。なぜなら、サブトラクティブ法は、フォトリ

ソグラフィにより基板上に形成された金属膜のうち不要領域を除去することで、所望の金属配線を達成するものであり、被処理物を現像液やエッチング液等の溶液に浸漬させる工程が多いからである。被処理物を当該溶液に浸漬させた後は、残存した溶液を乾燥させるための熱処理が行われ、このときの熱処理に由来して金属上に酸化膜が形成されうるが、本実施形態の製造方法ではこれらの酸化膜を酸化膜除去工程によって除去することができるため、サブトラクティブ法でパターニングされた金属上であっても、続けて良好にめっきを行うことができる。

[0071] 以上、ボトムゲート型トランジスタの一例として、ボトムゲートーボトムコンタクト型のトランジスタの製造例を中心に説明したが、本実施形態によれば、上述した手法に準拠して、ボトムゲートートップコンタクト型のトランジスタを製造することもできることはいうまでもない。

[0072] <トップゲート型のトランジスタ>

本実施形態に係るトップゲート型のトランジスタの製造方法は、

(1) 基板上、又は、基板に設けられた半導体層上に、第一の金属層を形成する工程と、

(2) 第一の金属層上にレジストを塗布し、フォトリソグラフィ法によって第一の金属層をパターニングする工程と、

(3) パターニングされた第一の金属層上に形成されている酸化膜を除去する酸化膜除去工程と、

(4) 酸化膜除去工程の後、第一の金属層の上に第二の金属層を形成することによって、ソース電極（S電極）及びドレイン電極（D電極）を形成する工程と、を含むものである。

[0073] 以下は、(1)工程について、基板上に、第一の金属層として、無電解めっき膜56を形成する場合（トップゲートーボトムコンタクト型トランジスタを製造する場合）を一例として説明するが、以下に示す方法に準拠して、基板に設けられた半導体層上に、第一の金属層を形成する場合（トップゲートートップコンタクト型トランジスタを製造する場合）も実施することがで

きる。なお、第一の実施形態において説明した内容と重複するものについては、説明を割愛し、特に断りがない限り、第一の実施形態の内容を適宜に採用することができることはいうまでもない。

[0074] 図9～図13は、本実施形態に係るトップゲート型のトランジスタの製造方法の説明に供する概念図である。

[0075] 図9(A)～(C)は、無電解めっきを行う工程を示す概念図である。

[0076] ((1)工程)

まず、図9(A)に示すように、基板10上にめっき下地膜52を形成する。めっき下地膜52は、無電解めっきを容易にするものであり、上述しためっき下地膜28と同様のものを用いることができる。例えば、シランカップリング剤に溶媒を加えたアミン溶液等を塗布することによって、形成させることができる。

[0077] そして、図9(B)に示すように、めっき下地膜52の上にめっき触媒54を形成する。めっき触媒54は、無電解めっきに用いるものであり、上述しためっき触媒30と同様のものを用いることができる。例えば、パラジウム等を用いることができる。

[0078] 続いて、図9(C)に示すように、その上に、第一の金属層として無電解めっき膜56を形成する。無電解めっき膜56は、無電解めっきによって形成することができ、上述した無電解めっき膜32と同様のものを用いることができる。例えば、ニッケルーリン等の無電解めっき液に基板全体を浸漬することにより、めっき触媒54の表面に金属イオンを還元して析出させることができる。この析出した金属がパターニングされてソース・ドレイン電極(SD電極)となる。

[0079] 図10(A)～(C)、図11(A)～(C)は、フォトリソグラフィを行う工程によりソース電極及びドレイン電極を形成し、さらに半導体層を形成するまでの工程を示す概念図である。

[0080] ((2)工程)

まず、図10(A)に示すように無電解めっき膜56の上に、ポジ型のレ

ジスト58を形成し、その上に、所定のパターンに対応して開口部62が形成されたマスク60（無電解めっき膜56を除去したい領域に開口部62を対応させたマスク）を介してUV光を照射する。その結果、UV光が照射された領域（無電解めっき膜56を除去したい領域）のレジスト58が現像液に対して可溶となる。

[0081] そして、現像液（例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）等）に浸漬することで、図10（B）に示すように、UV光が照射された部分（露光された部分）のレジスト58が溶解除去される。

[0082] その後、無電解めっき膜56にエッチング液を接触させることで、レジスト58が形成されていない部分の無電解めっき膜56を除去する。そして、残っているレジスト58にUV光を照射し、再び現像液に接触させることで基板上からレジスト58を除去する。

これにより、ソース電極、及びドレイン電極に応じた所定のパターンとなるよう形成された無電解めっき膜56a、56bが得られる。なお、レジスト58を除去した後は、残存する現像液を除去するための乾燥工程を行ってもよい。この乾燥工程は、熱処理による乾燥あってもよいし、自然乾燥であってもよい。

[0083] フォトリソグラフィにおいては、光硬化型樹脂や熱硬化型樹脂等の材料を印刷法等のパターニングによって形成することも可能である。

[0084] （（3）工程）

そして、残存する現像液を除去するための熱処理を行った場合、図10（C）に示すように、酸化膜64が無電解めっき膜56a、56bの表面に形成されてしまう。そこで、酸化膜40の除去と同様の手法にて、酸化膜64を除去する（図11（A）参照）。

[0085] （（4）工程）

続いて、基板10を置換金めっき浴に浸漬させた後、還元金めっき浴に浸漬させることで、図11（B）に示すように、無電解めっき膜56a、56bの表面を無電解金めっき膜66で被覆する。これにより、無電解めっき膜

56aとその上に形成された無電解めっき膜66とで構成されたソース電極と、無電解めっき膜56bとその上に形成された無電解めっき膜66とで構成されたドレイン電極とを得ることができる。

[0086] 第二の金属層（無電解めっき膜66）に用いる金属材料の仕事関数と、後述する半導体層68の形成材料において電子移動に用いる分子軌道のエネルギー準位とのエネルギー準位差は、第一の金属層（無電解めっき膜56）に用いる金属材料の仕事関数と、分子軌道のエネルギー準位とのエネルギー準位差よりも小さいことが好ましい。

[0087] 電極を構成する金属材料の仕事関数と、有機半導体等の半導体のHOMO（Highest Occupied Molecular Orbital：最高占有軌道）（またはLUMO（Lowest Unoccupied Molecular Orbital：最低非占有軌道）準位との差から、半導体を金属配線との間の接触抵抗（ショットキー抵抗）を生じるところ、上述した条件を満たすことで、かかる接触抵抗を抑制することができる。

[0088] ペンタセン等のHOMO準位の高い有機半導体の層をソース・ドレイン電極の表面に形成する場合は、表面が金で被覆されたソース電極及びドレイン電極を用いることが望ましい。なお、本実施形態では金で被覆するようにしたが、有機半導体材料のHOMO/LUMO準位に適した仕事関数を持つ金属材料で被覆することが好ましい。

[0089] 以上の工程により、ソース・ドレイン電極を形成する。この方法によれば、トランジスタ作製途中の熱処理工程で形成されうる金属上の酸化膜を除去することができるため、当該金属上に良好に無電解めっきを行うことができる。

[0090] （半導体層68の形成）

続いて、図11（C）に示すように、半導体層68を形成する。すなわち、無電解めっき膜56a、56b（ソース・ドレイン電極）が形成された基板10上に、半導体層68を形成する。

[0091] 半導体層68は、上述した半導体層44と同様のものを採用することができる。例えば、半導体層68を有機半導体層として、TIPSペンタセン（

6, 13-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセン)に代表される可溶性ペンタセンや、P3HT(ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2, 5-ジイル))等の有機半導体ポリマー等の有機半導体を用いることができる。これらは、トルエン等の有機溶媒に可溶であるため、有機半導体が有機溶媒に溶解した有機半導体溶液を、基板10上に塗布した後、加熱して溶媒を蒸発(揮発)させることにより、容易に有機半導体層を形成することができる。半導体層68は、上述した半導体層44と同様の方法によって形成することができる。

[0092] 図12(A)～(B)は、フォトリソグラフィを行う工程を示す概念図である。

[0093] (絶縁体層70の形成)

まず、図12(A)に示すように、絶縁体層70を基板10上に形成する。絶縁体層70は、上述した絶縁体層20と同様のものを採用することができる。例えば、絶縁性を有する光硬化型樹脂として、UV光硬化型アクリル樹脂、UV光硬化型エポキシ樹脂、UV光硬化型エン・チオール樹脂、UV光硬化型シリコン樹脂等を用いることができる。

[0094] その後、図12(B)に示すように、絶縁体層70上に、所定のパターンに対応して開口部74が形成されたマスク72(絶縁体層70を形成したい領域に開口部74を対応させたマスク)を介して絶縁体層70にUV光を照射する。その結果、UV光が照射された領域(絶縁体層70を形成したい領域)の絶縁体層70が硬化する。このように、マスクを用いることで、絶縁体層70を選択的に硬化させることができるが、直描型の露光装置により、UV光を選択的に直接照射することで絶縁体層70を硬化させてもよい。なお、この際に、UV光が照射された領域の化学反応を促進させるための熱処理を加えると一層好適である。

[0095] 図13(A)～(B)は、基板上に金属膜を形成する工程を示す概念図である。

[0096] 図13(A)に示すように、絶縁体層70のUV光が照射されていない部

分を現像液で溶解除去することで、開口部 74 に対応したパターンの絶縁体層 70 が形成される。つまり、UV 光が照射されて硬化した部分の絶縁体層 70 が残る。

[0097] 以上の工程により、ソース・ソレイン電極となる無電解めっき膜 56 上に絶縁体層 70 を形成することができる。なお、ゲート電極とソース・ドレイン電極との間でのリークを抑制する観点から、絶縁体層 70 の厚みは、数 100 nm であることが好ましい。絶縁体層 70 の厚みは、樹脂の濃度や塗布条件により制御することができる。また、絶縁体層 70 を、光硬化型樹脂や熱硬化型樹脂等の材料を印刷法等のパターニングによって形成することも可能である。そのため、絶縁性を有している塗布可能な材料であれば適用可能である。

[0098] (金属膜 76 の形成)

そして、図 13 (B) に示すように、絶縁体層 70 の上に金属膜 76 を形成する。金属膜 76 は、ゲート電極を構成するものであり、上述した金属膜 12 と同様のものを採用することができる。例えば、金属膜 76 として、銅を蒸着させることで、絶縁体層 70 上に銅膜を形成することができる。

[0099] さらに、図示はしないが、必要に応じて、第一の実施形態と同様のフォトリソグラフィによって、金属膜 76 を、ゲート電極に応じた所定のパターンとなるよう形成することができる。さらには、保護層を設けてもよい。

[0100] フォトリソグラフィにおける具体例としては、例えば、金属膜 76 の上にポジ型のレジストを形成する。レジストは、金属膜 76 上にフォトレジスト材料を塗布して、プリベークすることで形成することができる。続いて、レジストの上に、所定のパターンに対応して開口部が形成されたマスクを配置する。そして、マスクを介して紫外線光 (UV 光) を照射することで露光する。なお、この際に、UV 光が照射した領域の化学反応を促進させるための熱処理を加えると一層好適である。

[0101] その後、現像液 (例えば、TMAH 等) に浸漬することで、UV 光が照射された部分 (露光された部分) のレジストを溶解除去する。これにより、金

属膜76を、ゲート電極に応じた所定のパターンとなるよう形成することができる。

[0102] 以上、トップゲート型トランジスタの一例として、トップゲートーボトムコンタクト型のトランジスタの製造例を説明したが、本実施形態によれば、上述した手法に準拠して、トップゲートートップコンタクト型のトランジスタを製造することもできることはいうまでもない。

## 実施例

[0103] 次に、本発明の実施例及び比較例について説明する。本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下の手法に基づきボトムゲート型の有機トランジスタ（図1～図8参照）を作製し、その特性を評価した。

[0104] <サブトラクティブ法による有機トランジスタの作製>

[0105] (ゲート電極の形成)

基板には、ポリエチレンテレフタレート（PET；「コスモシャシンA4100」（平滑面）、東洋紡績社製）を用いた。基板全面にCuを厚さ150nmとなるように蒸着した後、105℃で30分間熱処理を行った。そして、基板全面に「スミレジスト（PFI-34A6）」溶液をディップコートにより塗布した後、105℃で5分間プリベークを行った。

[0106] 続いて、フォトマスクを介してi線を320mJ/cm<sup>2</sup>基板に照射した後、105℃で5分間ポストエクスポージャーベーク（PEB）を行った。その後、2.38%TMAH水溶液に基板を60秒浸漬させ、レジストを現像した。水洗した後、基板をエッチング液に60秒間浸漬させ、Cu膜のパターニングを行った。エッチング液には10wt%ペルオキソ二硫酸アンモニウム水溶液を用いた。次いで、基板全面にi線を照射強度320mJ/cm<sup>2</sup>で照射した後、エタノール及びアセトン溶媒に基板を浸漬させ、超音波処理することでレジスト剥離を行った。

[0107] そして、2-プロパノールに基板を浸漬させ、超音波処理を施した後、120℃で10分間熱処理することにより、基板上にCu膜配線（ゲート電極（G電極））を形成した。

## [0108] (絶縁体層の形成)

次に、絶縁体層の形成を行った。G電極を有する基板に、紫外線照射及びオゾン処理(UV/O<sub>3</sub>処理)を2.4分間行い、基板表面を洗浄した。そして、絶縁体層の前駆体溶液としてエポキシ樹脂系フォトレジスト溶液を準備した。具体的には、「SU-8」(日本化薬社製)の固形分が15wt%になるように「SU-8 3005」(日本化薬社製)をシクロヘキサノンで希釈し、「SU-8」固形分に対して「サーフロン651」(AGCセイミケミカル社製)を0.05wt%添加したものを用意した。この前駆体溶液を、ディップコート(引上速度1mm/s)によって基板上に塗布した。塗布後、120℃で10分間プリベークを行った。

[0109] その後、マスクを介してi線を240mJ/cm<sup>2</sup>の照射強度で照射した。露光後、120℃で1時間熱処理を行った後、プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセテート(PGMEA)溶媒に基板を浸漬させ、塗膜の現像を行った。水洗後、120℃で3時間熱処理を行い、基板上に絶縁体層(ゲート絶縁層)を形成した。

## [0110] (ソース・ドレイン電極の形成)

さらに、ソース・ドレイン電極(SD電極)及び、ゲート電極に電圧を印加する配線を形成した。まず、ゲート絶縁層を形成した基板上にUV/O<sub>3</sub>処理を3分間行い、基板表面を活性化させた。次いで、0.5wt%3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン-メチルイソブチルケトン溶液を、ディップコート(引上速度1.2mm/s)によって基板上に塗布した。

[0111] その後、120℃で15分間熱処理を行った後、基板を2.5wt%ペルオキシ二硫酸アンモニウム水溶液に浸漬させることで、露出しているCu表面の酸化膜を除去した。水洗後、基板をPd水溶液(「メルプレートアクチベータ 7331」;メルテックス社製)に1分間浸漬させた後、無電解Niめっき浴(「Ni-867」;メルテックス社製)に基板を74℃で1分間浸漬させ、基板全面に無電解Niめっき膜を形成した。水洗と乾燥(12

0°C、10分間)を行った後、「スミレジスト」をディップコート(引上速度1mm/s)によって基板上に塗布した。そして、レジスト層形成後、マスクを介してi線を200mJ/cm<sup>2</sup>の照射強度で照射した。

[0112] 次いで、2.38%TMAH水溶液に基板を60秒間浸漬させてレジストを現像した。水洗後、基板をエッチング液に60°Cで15秒間浸漬させて、無電解Niめっき膜のパターニングを行った。無電解Niめっき膜のエッチング液には、リン酸と硝酸と酢酸と水をそれぞれ10:1:1:2の質量比で混合したものをを用いた。水洗後、全面にi線を照射した後、基板をエタノール、アセトンの順に浸漬させ、レジスト剥離を行った。水洗後、120°Cで10分間熱処理を行った。その後、無電解Niめっき表面にできた酸化膜を除去するため、基板を2.5wt%ペルオキシ二硫酸アンモニウム水溶液に10秒間浸漬させた。そして、基板を置換Auめっき浴(「スーパーメックス#255」、エム・イーケムキャット社製)に72°Cで5分間、還元Auめっき浴(「スーパーメックス #880」、エム・イーケムキャット社製)に60°Cで2分間基板を浸漬させ、無電解Niめっき表面をAu被覆した。

[0113] Auめっき後、基板を水洗し、2-プロパノールに浸漬させて、超音波処理を行った。そして、120°Cで90分間熱処理を行い、基板上にSD電極及びG電極に電圧を印加する配線を形成した。

[0114] (有機半導体層の形成)

最後に、有機半導体層を基板上に形成した。まず、SD電極を有する基板上にUV/O<sub>3</sub>処理を4分間行い、基板表面を活性化させた。次いで、0.5wt%トリメトキシシランフェニルシラン トルエン溶液を、ディップコート(引上速度1mm/s)によって基板上に塗布した。塗布後、105°Cで10分間熱処理を行った後、1wt%ペンタフルオロベンゼンチオール エタノール溶液に基板を8分間浸漬させ、SD電極表面の修飾を行った。

[0115] 次いで、ディップコートにより、基板全面に有機半導体溶液を塗布した。有機半導体溶液は、TIPSペンタセン1.0wt%、ポリスチレン0.5

w t %となるよう、トルエンで希釈した溶液を用いた。ディップコートにおいては、引上速度30 mm / sで1 mm引上げて10秒間保持することを繰り返し行い、半導体溶液を塗布した。

[0116] この塗布後、基板全面に4 w t % 「B I O S U R F I N E (登録商標) - A W P」 (東洋合成社製) 水溶液をスピコートした。スピコートは、回転速度1500 r p mで30秒間行った。次いで、マスクを介してi線を80 m J / c m<sup>2</sup>の照射強度で照射した。露光後、基板を純水に浸漬させ、かつ、超音波を加えることにより、「B I O S U R F I N E (登録商標) - A W P」膜の現像を行った。続いて、基板をトルエンに浸漬させ、半導体層のパターニングを行った。最後に105℃で28時間熱処理を行うことにより、有機トランジスタを得た。

[0117] <有機トランジスタの特性評価>

得られた有機トランジスタのチャネル幅は500 μ m、チャネル長は40 μ mであり、基板上の各部材について外観上の不具合は確認されなかった。また、ゲート電極とソース・ドレイン電極との間の導通をテスターで計測したところ、リーク電流は確認されなかった。

[0118] 次に、得られた有機トランジスタ特性について、半導体パラメータアナライザー (4145 B、横河・ヒューレット・パッカード社製) を用いて評価した。図14は、有機トランジスタの伝達特性を示すグラフであり、図15は、有機トランジスタの出力特性を示すグラフである。有機トランジスタのゲート電極に0~40 Vのゲート電圧を印加し、ソース・ドレイン間に0~50 Vの電圧を印加して電流を流した。有機トランジスタの移動度は0.4 c m<sup>2</sup> / V sであった。なお、図14の中の横向き矢印は、図中の実線ラインと点線ラインが、それぞれどちらの縦軸を基準としているかを示すものである。図14、15の結果から、本実施例で作製したトランジスタが良好に動作することが分かった。

### 符号の説明

[0119] 10…基板、12, 76…金属膜 (ゲート電極)、14, 34, 58…レジ

スト、16、22、36、48、60、72…マスク、18、24、38、  
50、62、74…開口部、20、70…絶縁体層、26、40、64…酸化膜、  
28、52…めっき下地膜、30、54…めっき触媒、32、32a  
、32b、32c、56、56a、56b…無電解めっき膜（第一の金属層）  
）、42、66…無電解金めっき膜（第二の金属層）、44、68…半導体  
層、46…感光性水溶樹脂層

## 請求の範囲

- [請求項1] ボトムゲート型のトランジスタの製造方法であって、  
ゲート電極を有する基板に設けられた絶縁体層上、又は、ゲート電極と絶縁体層を有する基板に設けられた半導体層上に、第一の金属層を形成する工程と、  
前記第一の金属層上にレジストを塗布し、フォトリソグラフィ法によって前記第一の金属層をパターニングする工程と、  
パターニングされた前記第一の金属層上に形成されている酸化膜を除去する酸化膜除去工程と、  
酸化膜除去工程の後、前記第一の金属層の上に第二の金属層を形成することによって、ソース電極及びドレイン電極を形成する工程と、  
を含む、トランジスタの製造方法。
- [請求項2] 前記第一の金属層をパターニングする工程の後に、前記基板を乾燥させる乾燥工程を行い、  
前記乾燥工程の後に、前記酸化膜除去工程を行う、  
請求項1に記載のトランジスタの製造方法。
- [請求項3] 前記第一の金属層は、第一の無電解めっきにより形成する、  
請求項1又は2に記載のトランジスタの製造方法。
- [請求項4] 前記第二の金属層は、第二の無電解めっきにより形成する、  
請求項1～3のいずれか一項に記載のトランジスタの製造方法。
- [請求項5] 前記第一の金属層の金属材料が、ニッケルーリンである、  
請求項1～4のいずれか一項に記載のトランジスタの製造方法。
- [請求項6] 前記第二の金属層の金属材料が、金である、  
請求項1～5のいずれか一項に記載のトランジスタの製造方法。
- [請求項7] 前記第二の金属層に用いる金属材料の仕事関数と、前記半導体層の形成材料において電子移動に用いる分子軌道のエネルギー準位とのエネルギー準位差は、前記第一の金属層に用いる金属材料の仕事関数と、前記分子軌道のエネルギー準位とのエネルギー準位差よりも小さい

、  
請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のトランジスタの製造方法。

[請求項8] 前記酸化膜除去工程において、パターニングされた前記第一の金属層を酸性溶液に接触させることで前記酸化膜を除去する、  
請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のトランジスタの製造方法。

[請求項9] 前記半導体層が有機半導体からなる、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載のトランジスタの製造方法。

[請求項10] トップゲート型のトランジスタの製造方法であって、  
基板上、又は、基板に設けられた半導体層上に、第一の金属層を形成する工程と、  
前記第一の金属層上にレジストを塗布し、フォトリソグラフィ法によって前記第一の金属層をパターニングする工程と、  
パターニングされた前記第一の金属層上に形成されている酸化膜を除去する酸化膜除去工程と、  
前記酸化膜除去工程の後、前記第一の金属層の上に第二の金属層を形成することによって、ソース電極及びドレイン電極を形成する工程と、  
を含む、トランジスタの製造方法。

[請求項11] 前記第一の金属層をパターニングする工程の後に、前記基板を乾燥させる乾燥工程を行い、  
前記乾燥工程の後に、前記酸化膜を除去する工程を行う、  
請求項 10 に記載のトランジスタの製造方法。

[請求項12] 前記第一の金属層は、第一の無電解めっきにより形成する、  
請求項 10 又は 11 に記載のトランジスタの製造方法。

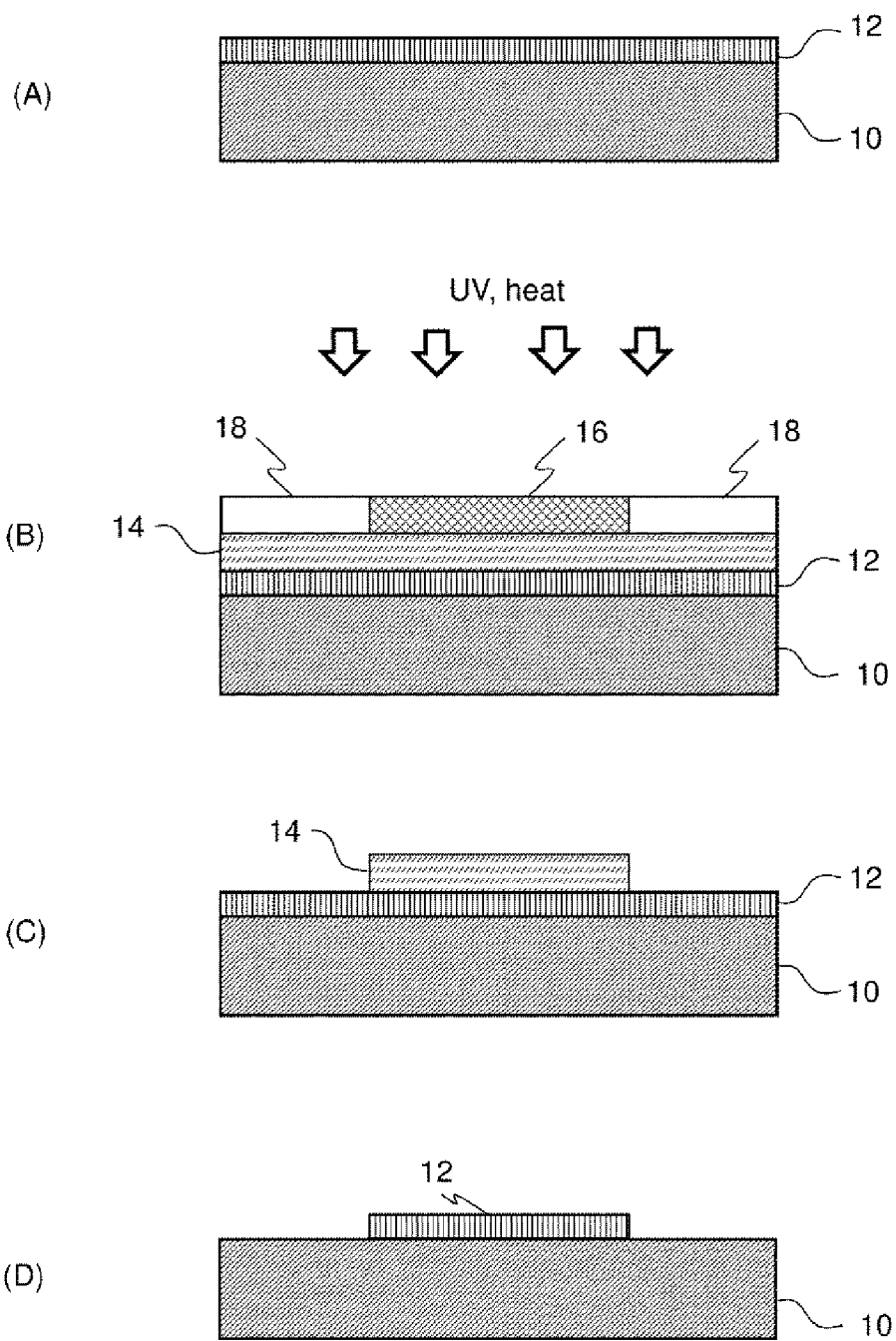
[請求項13] 前記第二の金属層は、第二の無電解めっきにより形成する、  
請求項 10 ～ 12 のいずれか一項に記載のトランジスタの製造方法。

[請求項14] 前記第一の金属層の金属材料が、ニッケルーリンである、  
請求項 10 ～ 13 のいずれか一項に記載のトランジスタの製造方法。

- [請求項15] 前記第二の金属層の金属材料が、金である、  
請求項10～14のいずれか一項に記載のトランジスタの製造方法。
- [請求項16] 前記第二の金属層に用いる金属材料の仕事関数と、前記半導体層の形成材料において電子移動に用いる分子軌道のエネルギー準位とのエネルギー準位差は、前記第一の金属層に用いる金属材料の仕事関数と、前記分子軌道のエネルギー準位とのエネルギー準位差よりも小さい、  
請求項10～15のいずれか一項に記載のトランジスタの製造方法。
- [請求項17] 前記酸化膜除去工程において、パターニングされた前記第一の金属層を酸性溶液に接触させることで前記酸化膜を除去する、  
請求項10～16のいずれか一項に記載のトランジスタの製造方法。
- [請求項18] 前記半導体層が有機半導体からなる、請求項10～17のいずれか一項に記載のトランジスタの製造方法。

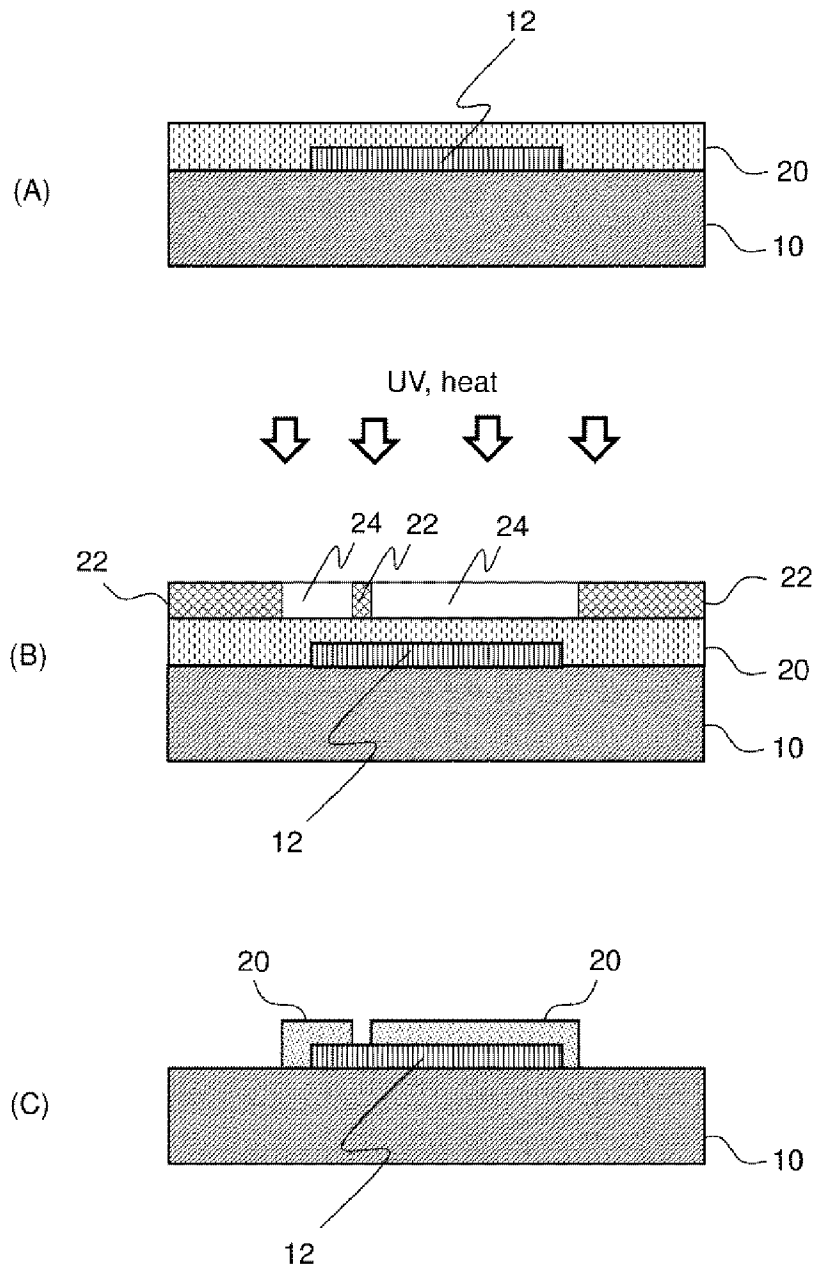
[図1]

図1



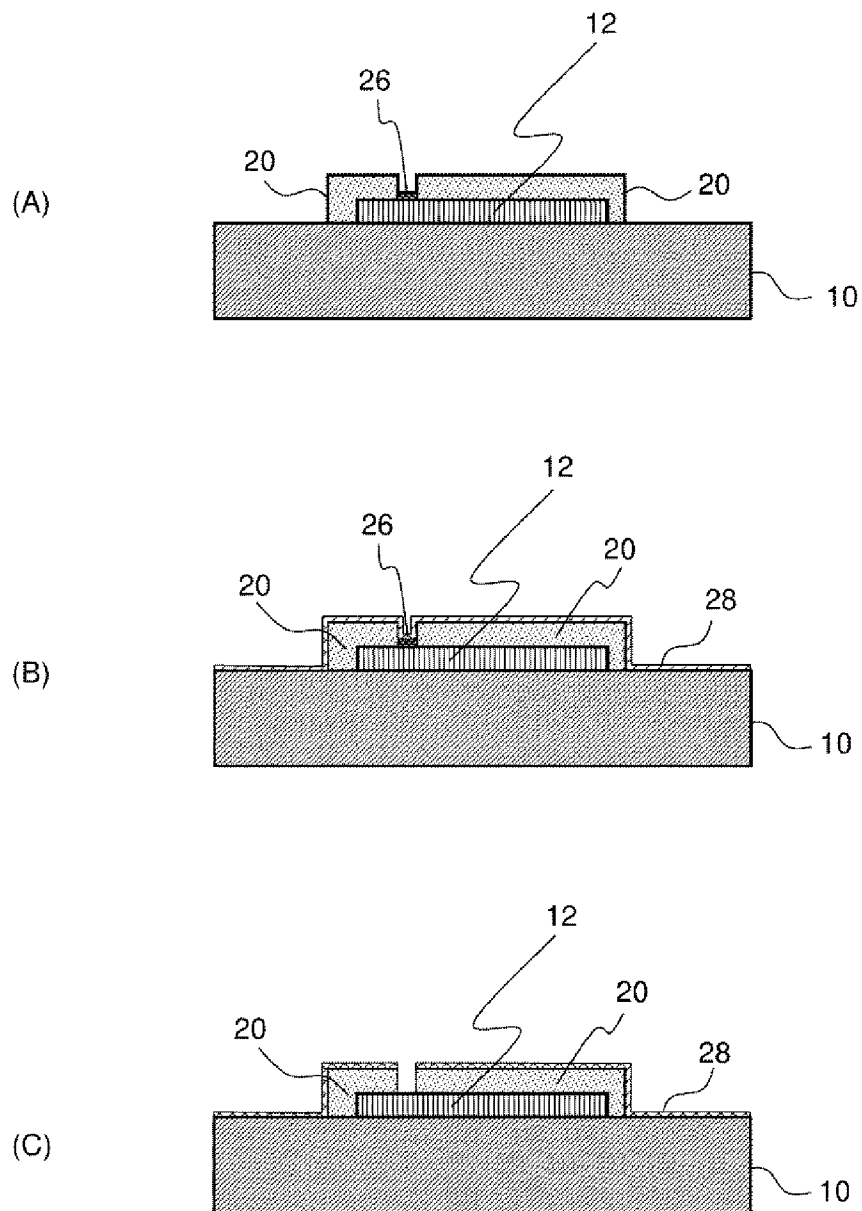
[図2]

図2



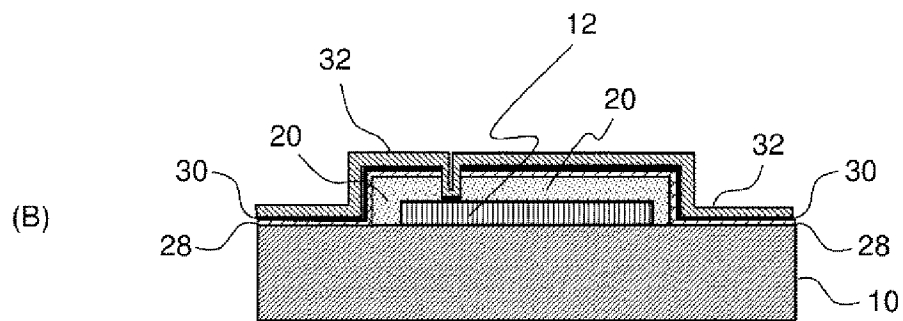
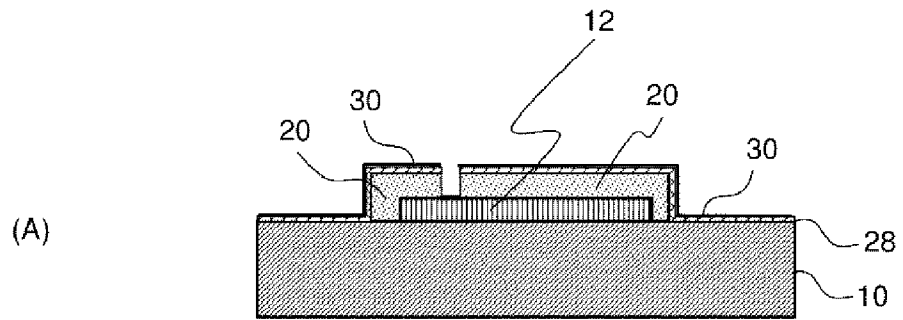
[図3]

図3



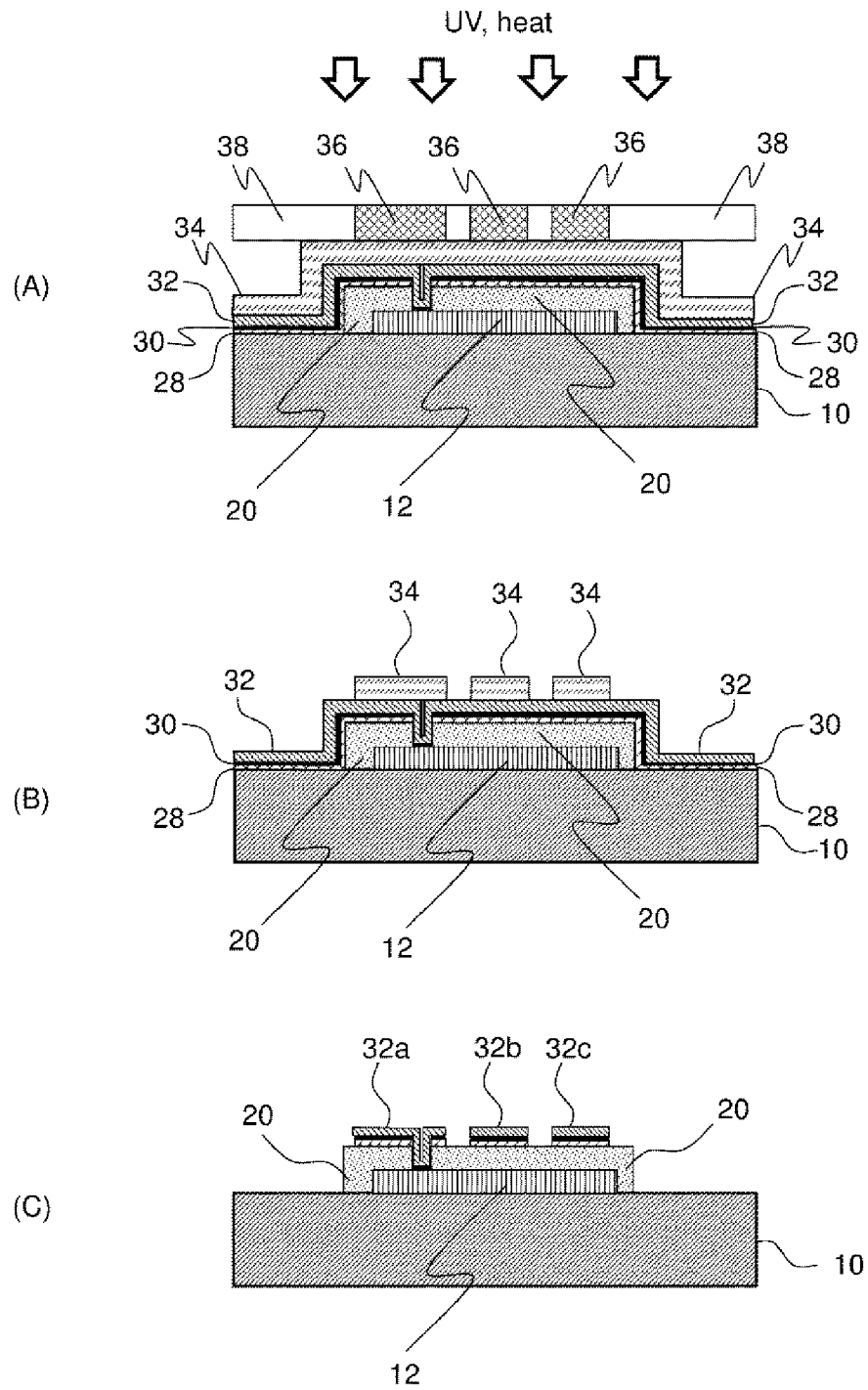
[図4]

図4



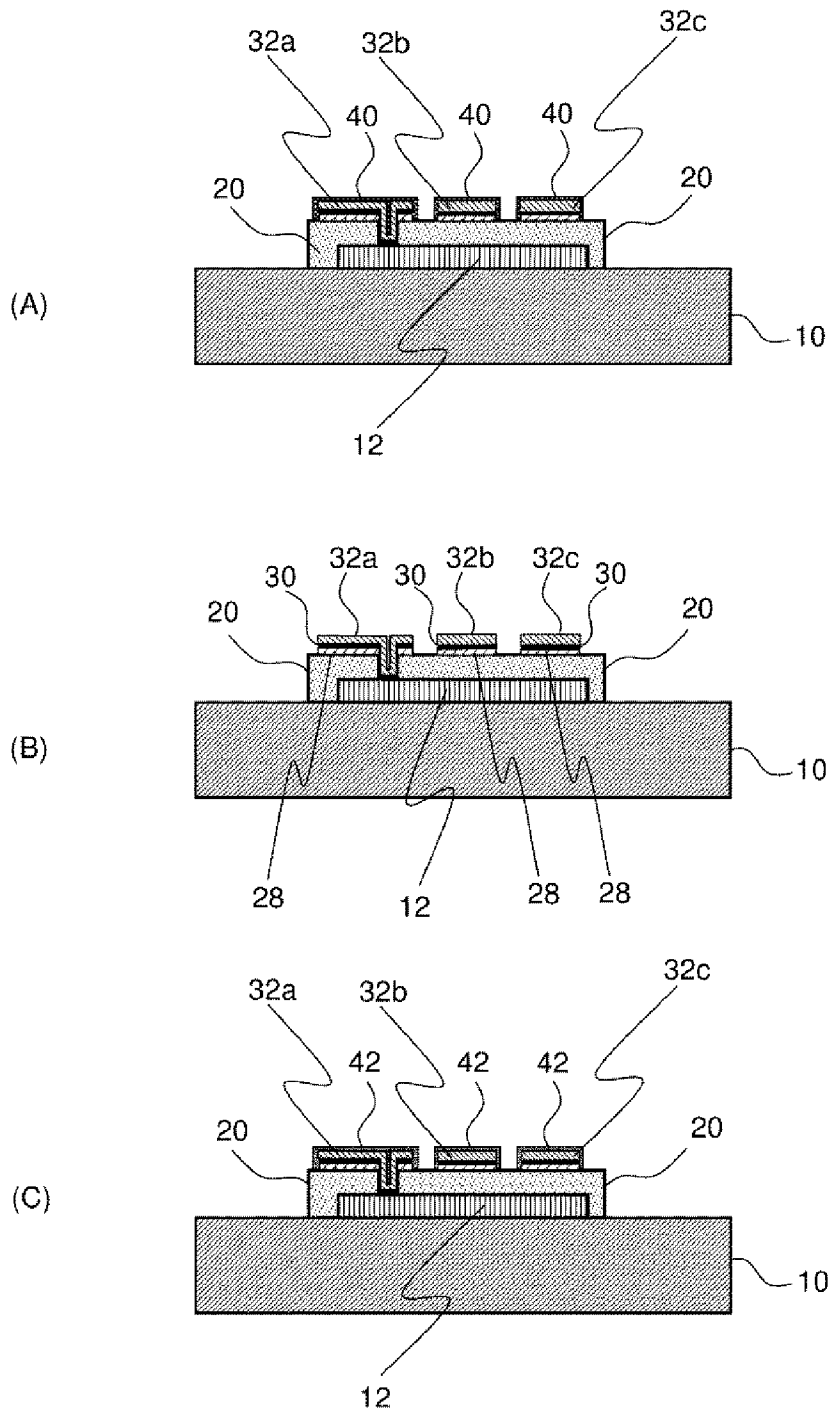
[図5]

図5



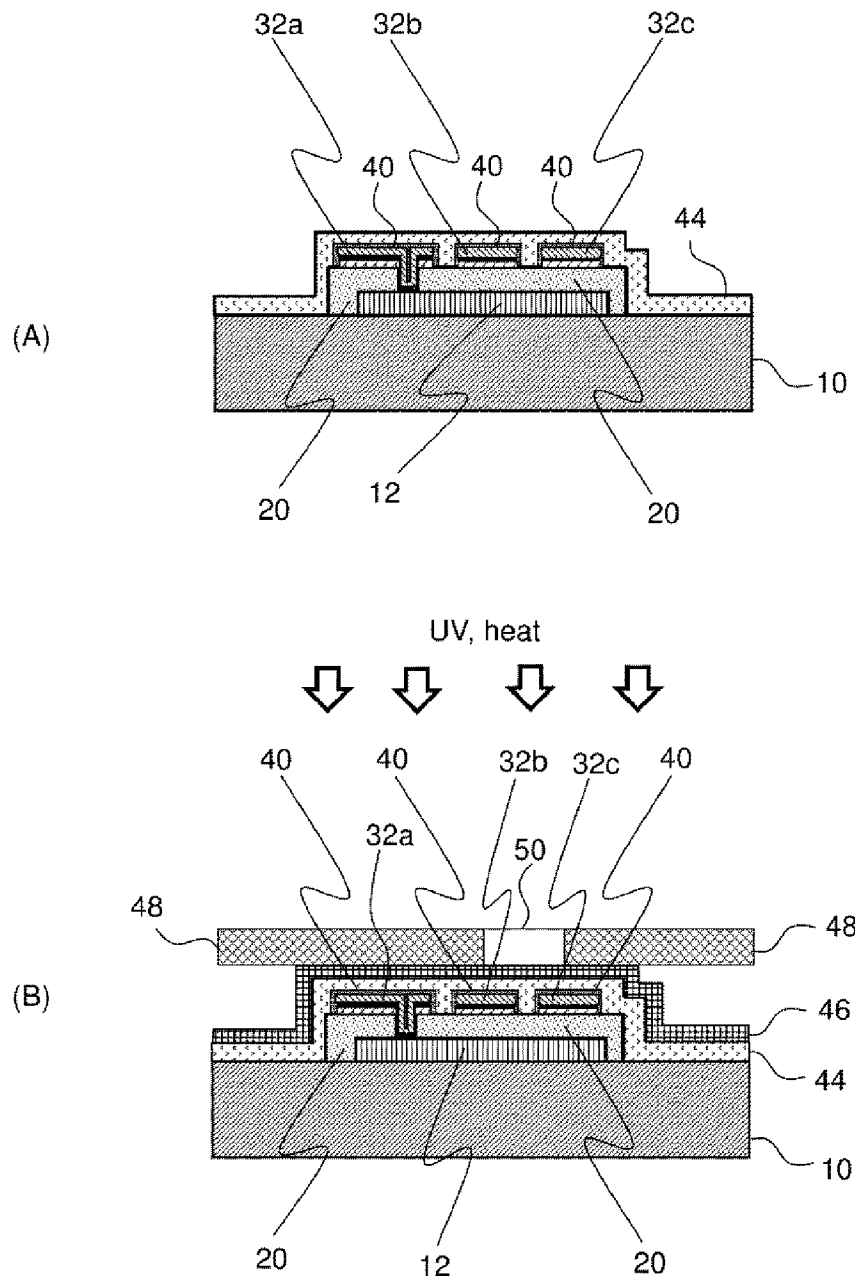
[図6]

図6



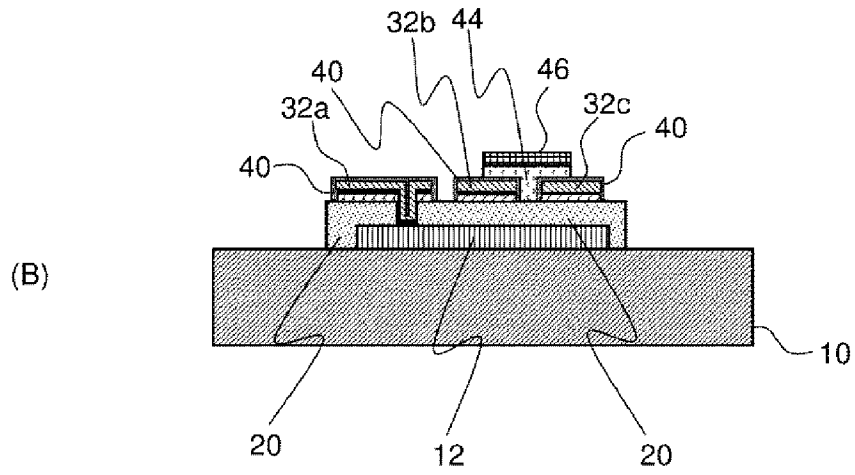
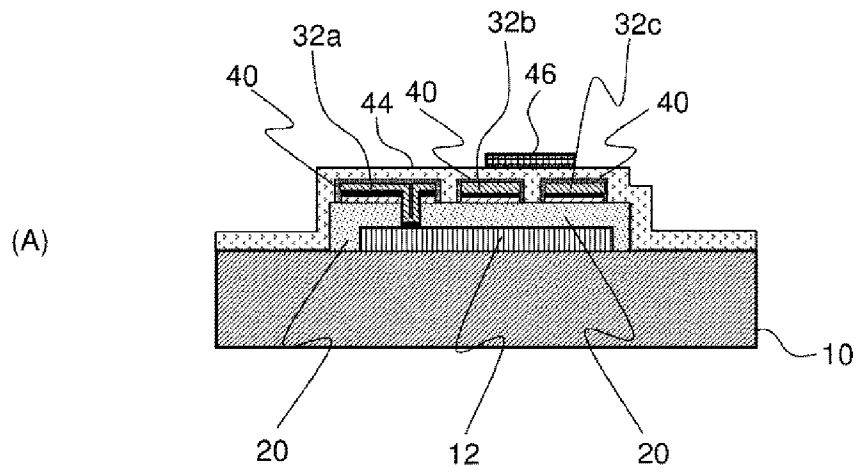
[図7]

図7



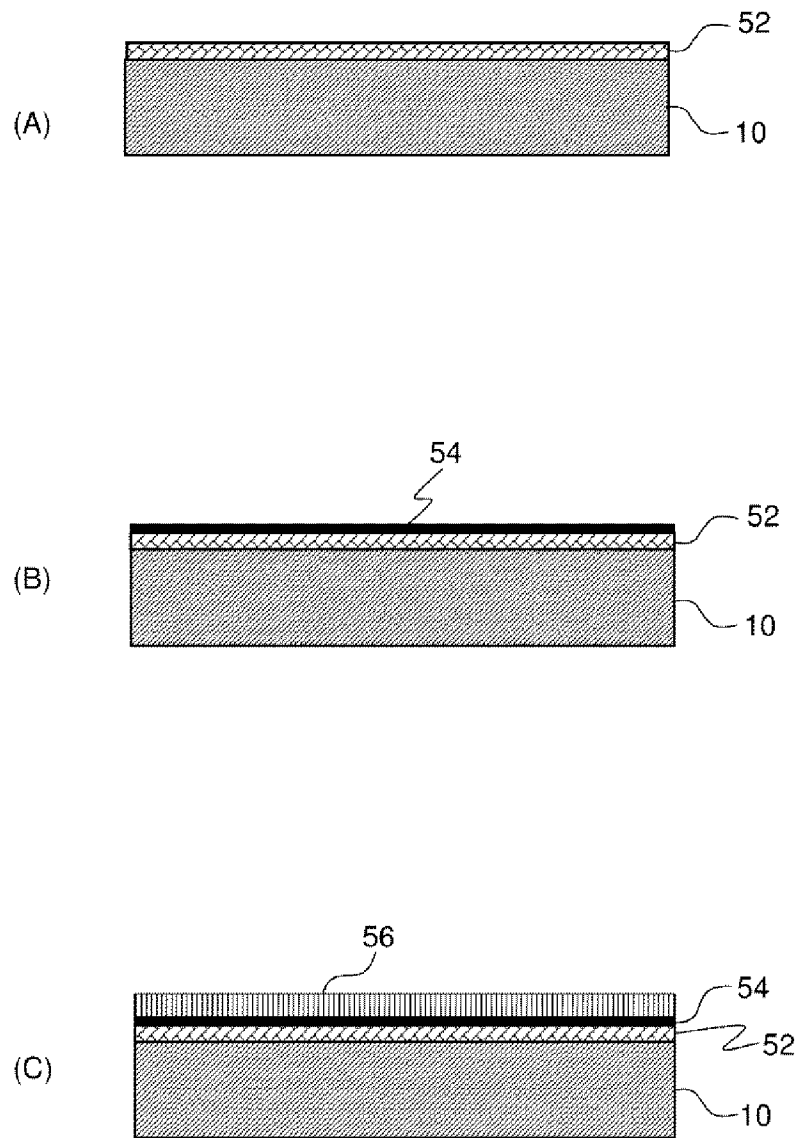
[図8]

図8



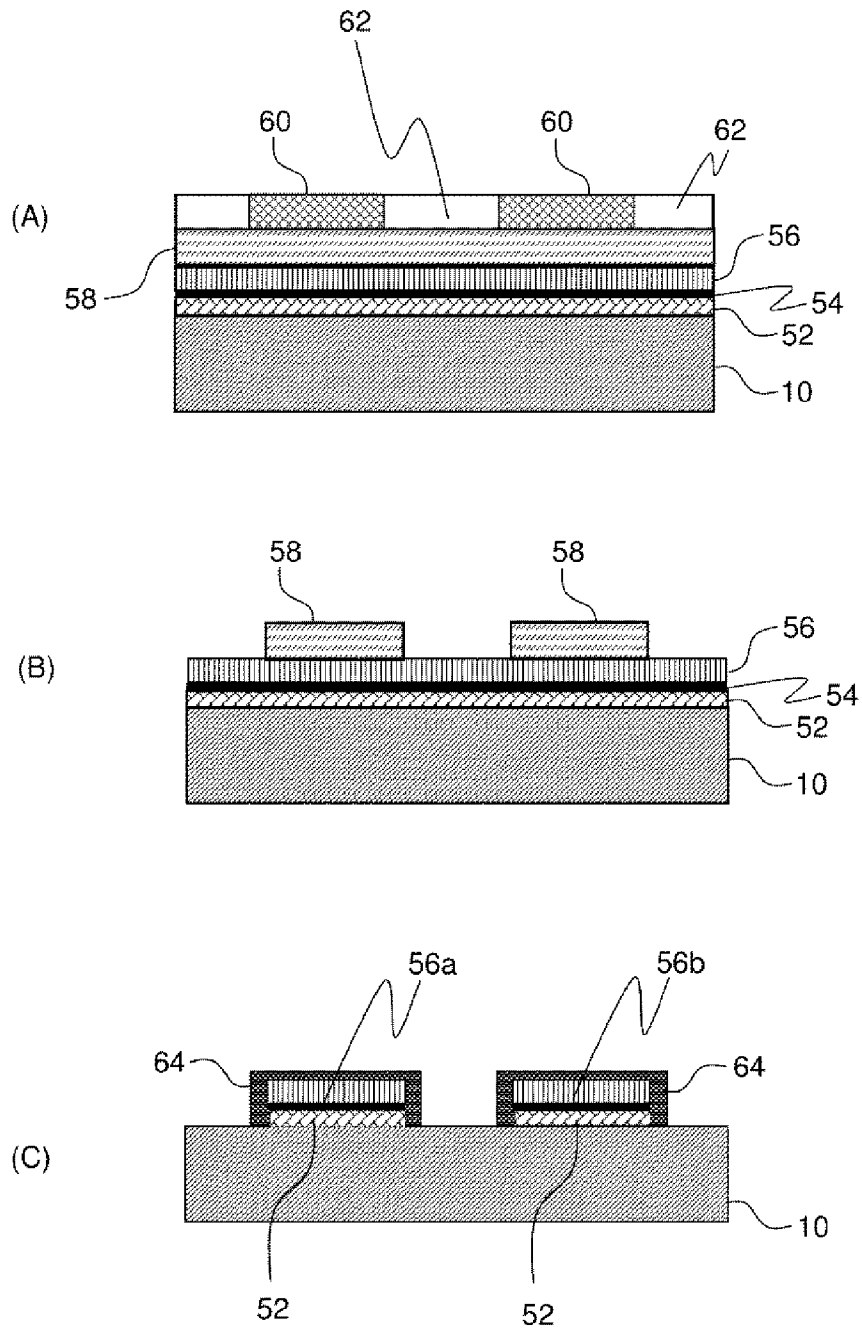
[図9]

図9



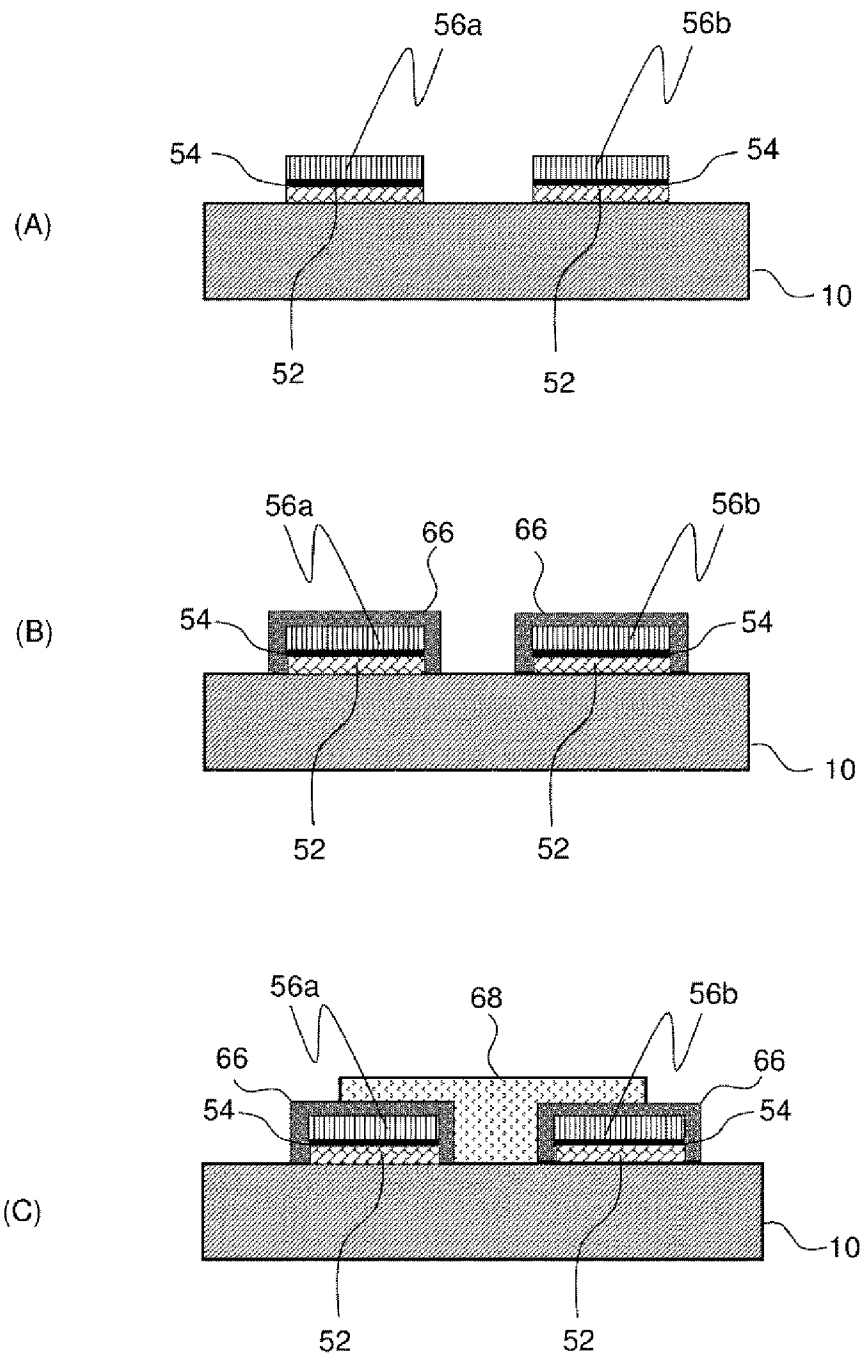
[図10]

図10



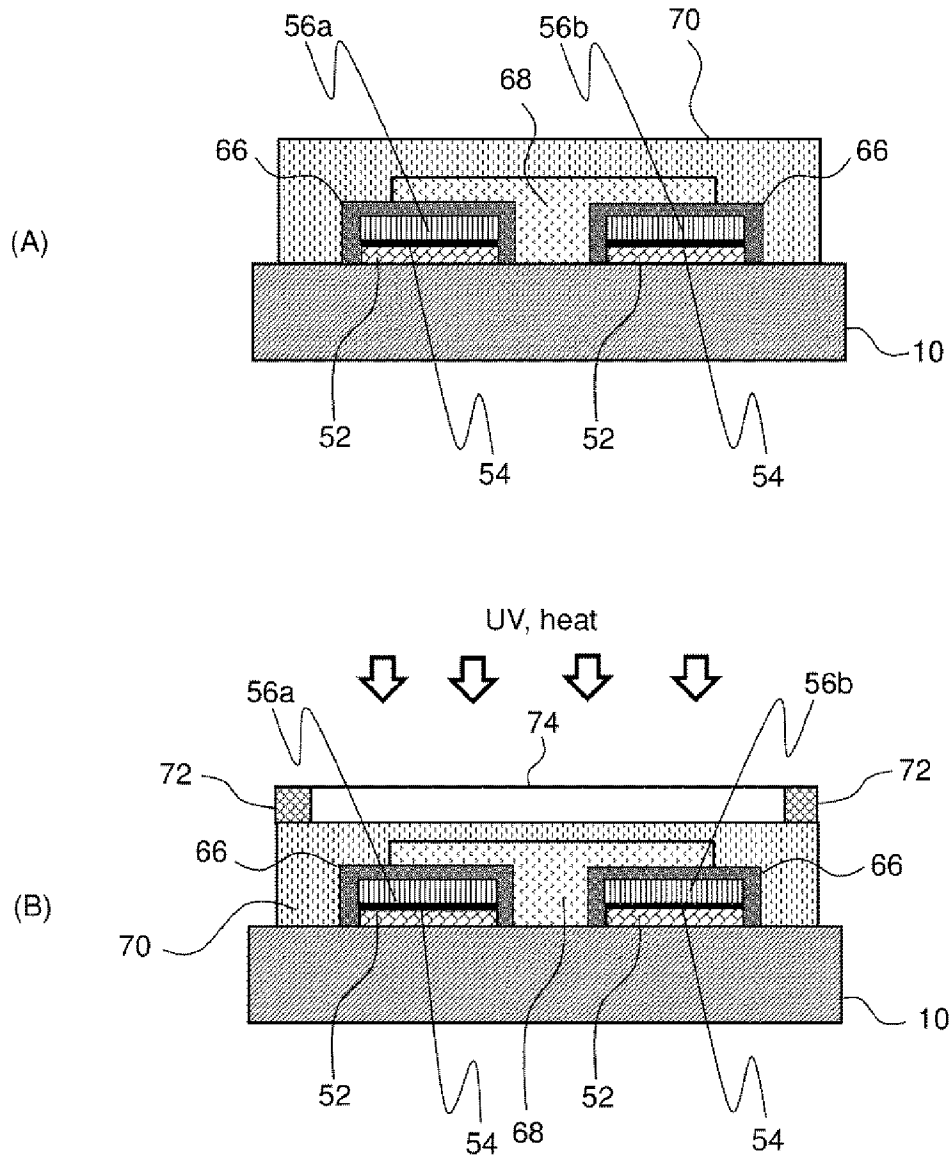
[図11]

図11



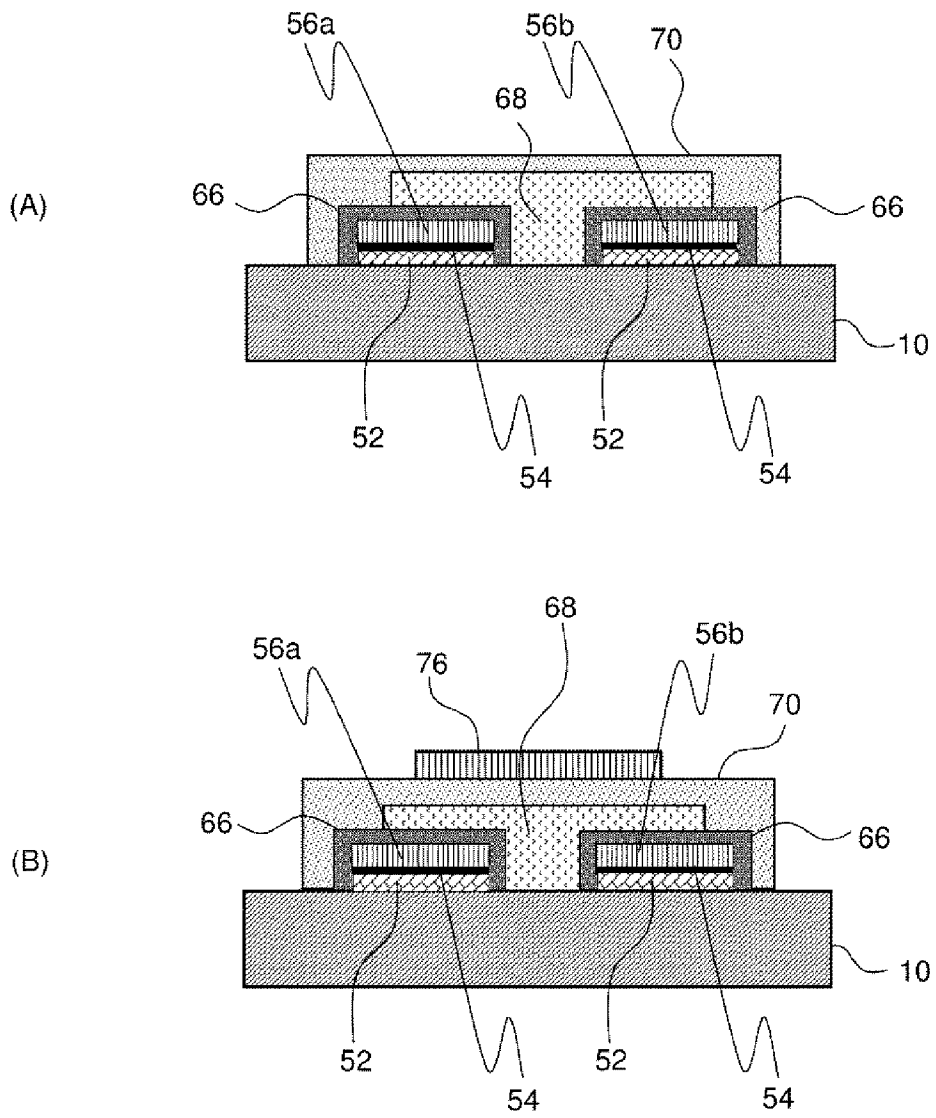
[図12]

図12



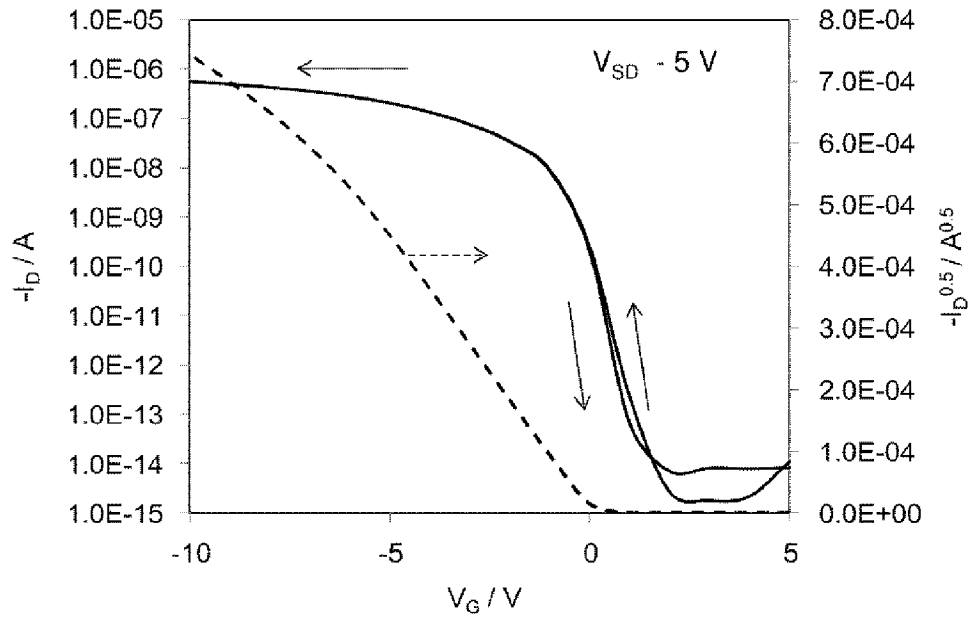
[図13]

図13



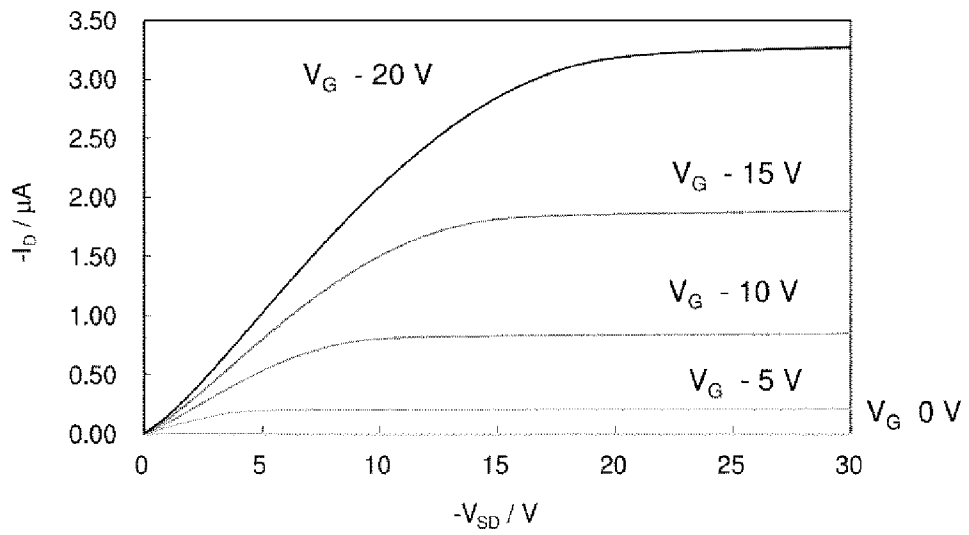
[圖14]

圖14



[圖15]

圖15



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/006697

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. H01L21/336(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i,  
H01L29/786(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)

Int.Cl. H01L21/336, H01L21/28, H01L21/288, H01L29/786

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-40897 A (SONY CORP.) 18 February 2010, paragraphs [0017]-[0061], fig. 2, 4 & US 2010/0032660 A1, paragraphs [0027]-[0070], fig. 2, 4 & CN 101645488 A & KR 10-2010-0019375 A & TW 201014005 A	1-18
Y	WO 2012/086609 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 28 June 2012, paragraphs [0035]-[0037], [0045], fig. 1 & US 2013/0277661 A1, paragraphs [0042]-[0045], [0058], fig. 1 & EP 2657960 A1 & CN 103270581 A	1-18

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search  
13 May 2019 (13.05.2019)

Date of mailing of the international search report  
21 May 2019 (21.05.2019)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
  
Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/006697

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-324368 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 30 November 2006, paragraph [0037], fig. 3(I) (Family: none)	2-9, 11-18
Y	JP 2002-64101 A (CASIO COMPUTER CO., LTD.) 28 February 2002, paragraphs [0013]-[0015], fig. 1 (Family: none)	2-9, 11-18
Y	WO 2007/063991 A1 (KOBE STEEL, LTD.) 07 June 2007, paragraphs [0049]-[0060], fig. 4-11 & US 2009/0134393 A1, paragraphs [0111]-[0122], fig. 4-11 & CN 101253447 A & KR 10-2008-0063869 A & TW 200735190 A	2-9, 11-18
Y	WO 2013/176247 A1 (NIKON CORP.) 28 November 2013, paragraphs [0034]-[0036], fig. 1 (Family: none)	5-9, 14-18
A	JP 2012-516560 A (CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LIMITED) 19 July 2012 & US 2012/0037907 A1 & GB 2467357 A & WO 2010/086594 A1 & KR 10-2011-0122693 A & CN 102388476 A	1-18
A	US 2015/0053988 A1 (BOE TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.) 26 February 2015 & EP 2863435 A1 & CN 103441129 A	1-18
A	JP 2010-80954 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 08 April 2010 & US 2010/0055832 A1 & KR 10-2010-0027069 A & TW 201027750 A	1-18
A	JP 2013-534 726 A (MERCK PATENT GMBH) 05 September 2013 & US 2013/0161602 A1 & EP 2586075 A1 & TW 201203654 A & CN 102959756 A & KR 10-2013-0037238 A	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/336(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i, H01L29/786(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 (IPC))

Int.Cl. H01L21/336, H01L21/28, H01L21/288, H01L29/786

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-40897 A (ソニー株式会社) 2010.02.18, 段落 0017-0061, 図 2, 4 & US 2010/0032660 A1, 段落 0027-0070, 図 2, 4 & CN 101645488 A & KR 10-2010-0019375 A & TW 201014005 A	1-18
Y	WO 2012/086609 A1 (三菱化学株式会社) 2012.06.28, 段落 0035-0037, 0045, 図 1 & US 2013/0277661 A1, 段落 0042-0045, 0058, 図 1 & EP 2657960 A1 & CN 103270581 A	1-18

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

13.05.2019

国際調査報告の発送日

21.05.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

脇水 佳弘

5 F

1592

電話番号 03-3581-1101 内線 3516

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 2006-324368 A (大日本印刷株式会社) 2006. 11. 30, 段落 0037, 図 3(I) (ファミリーなし)	2-9, 11-18
Y	JP 2002-64101 A (カシオ計算機株式会社) 2002. 02. 28, 段落 0013-0015, 図 1 (ファミリーなし)	2-9, 11-18
Y	WO 2007/063991 A1 (株式会社神戸製鋼所) 2007. 06. 07, 段落 0049-0060, 図 4-11 & US 2009/0134393 A1, 段落 0111-0122, 図 4-11 & CN 101253447 A & KR 10-2008-0063869 A & TW 200735190 A	2-9, 11-18
Y	WO 2013/176247 A1 (株式会社ニコン) 2013. 11. 28, 段落 0034-0036, 図 1 (ファミリーなし)	5-9, 14-18
A	JP 2012-516560 A (ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リ ミテッド) 2012. 07. 19, & US 2012/0037907 A1 & GB 2467357 A & WO 2010/086594 A1 & KR 10-2011-0122693 A & CN 102388476 A	1-18
A	US 2015/0053988 A1 (BOE TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.) 2015. 02. 26, & EP 2863435 A1 & CN 103441129 A	1-18
A	JP 2010-80954 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2010. 04. 08, & US 2010/0055832 A1 & KR 10-2010-0027069 A & TW 201027750 A	1-18
A	JP 2013-534726 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフツング) 2013. 09. 05, & US 2013/0161602 A1 & EP 2586075 A1 & TW 201203654 A & CN 102959756 A & KR 10-2013-0037238 A	1-18