

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6071925号
(P6071925)

(45) 発行日 平成29年2月1日(2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日(2017.1.13)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 L 21/368 (2006.01)

HO 1 L 51/05 (2006.01)

HO 1 L 51/40 (2006.01)

HO 1 L 21/368 L

HO 1 L 29/28 1 O O A

HO 1 L 29/28 3 1 O J

請求項の数 12 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2014-40349 (P2014-40349)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成26年3月3日 (2014.3.3)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2015-165538 (P2015-165538A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成27年9月17日 (2015.9.17)	(74) 代理人	100080159
審査請求日	平成28年3月1日 (2016.3.1)		弁理士 渡辺 望穂
		(74) 代理人	100090217
			弁理士 三和 晴子
		(74) 代理人	100152984
			弁理士 伊東 秀明
		(74) 代理人	100148080
			弁理士 三橋 史生
		(72) 発明者	高橋 弘毅
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機半導体膜の形成方法および有機半導体膜の形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機半導体材料および溶媒を含む溶液を用いて、基材の少なくとも一部に有機半導体膜を形成するに際し、

前記溶液を覆うための遮蔽部材を用いるものであり、

ステージに前記基材を載置する工程と、

前記基材表面の所定位置に前記溶液を塗布して、前記溶液に接触し、かつ、前記基材と離間して、前記遮蔽部材を基材と平行に位置する工程、もしくは、前記基材上の所定位置に、前記遮蔽部材を、前記基材と平行で、かつ、前記基材と離間して位置し、前記遮蔽部材に接触して、前記遮蔽部材と基材との間に、前記溶液を充填する工程と、

前記遮蔽部材と基材との間に溶液が存在する状態から、前記ステージを、前記遮蔽部材に対し、ステージ面に平行な所定の一方方向に相対的に移動させる、または、前記遮蔽部材を、前記ステージに対し、ステージ面に平行な所定の一方方向に相対的に移動させる工程とを有することを特徴とする有機半導体膜の形成方法。

【請求項2】

前記遮蔽部材の溶液と接触する面が、前記溶液に対して撥液性である請求項1に記載の有機半導体膜の形成方法。

【請求項3】

前記遮蔽部材の表面エネルギーが基材よりも低い請求項1または2に記載の有機半導体膜の形成方法。

【請求項 4】

前記遮蔽部材およびステージの少なくとも一方の温度調節を行う請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の有機半導体膜の形成方法。

【請求項 5】

前記遮蔽部材とステージとの相対移動によって遮蔽部材から露出した溶液中の有機半導体材料を、強制的に析出させる請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の有機半導体膜の形成方法。

【請求項 6】

前記有機半導体材料の強制的な析出を、前記溶液への送風で行う請求項 5 に記載の有機半導体膜の形成方法。

【請求項 7】

前記基材の表面を水平にして前記ステージに載置する請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の有機半導体膜の形成方法。

【請求項 8】

基材を載置するステージと、
有機半導体材料および溶媒を含む溶液を覆うための遮蔽部材と、
前記ステージに載置された基材の所定位置に、前記溶液を供給する溶液供給手段と、
前記ステージの基材載置面に対する所定位置に、前記ステージと離間し、かつ、前記ステージの基材載置面と平行に、前記遮蔽部材を位置させる位置制御手段と、
前記ステージを、前記遮蔽部材に対し、ステージ面に平行な所定の一方向に相対的に移動させる、または、前記遮蔽部材を、前記ステージに対し、ステージ面に平行な所定の方向に相対的に移動させる相対移動手段とを有することを特徴とする有機半導体膜の形成装置。

【請求項 9】

前記ステージの温度調節手段、および、前記遮蔽部材の温度調節手段の少なくとも一方を有する請求項 8 に記載の有機半導体膜の形成装置。

【請求項 10】

前記溶液から有機半導体材料を強制析出させる析出手段を有する請求項 8 または 9 に記載の有機半導体膜の形成装置。

【請求項 11】

前記析出手段が送風手段である請求項 10 に記載の有機半導体膜の形成装置。

【請求項 12】

前記ステージ表面の角度調節手段を有する請求項 8～11 のいずれか 1 項に記載の有機半導体膜の形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機半導体材料を用いた薄膜トランジスタの製造などに用いられる、有機半導体膜の形成方法および形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

軽量化、低コスト化、柔軟化が可能であることから、液晶ディスプレイや有機 EL ディスプレイに用いられる TFT（薄膜トランジスタ）、RFID（RF タグ）やメモリなどの論理回路を用いる装置等に、有機半導体材料からなる有機半導体膜（有機半導体層）を有する有機半導体素子が利用されている。

【0003】

有機半導体素子の製造において、有機半導体膜の形成方法の 1 つとして、塗布法などの湿式プロセスが知られている。

湿式プロセスによる有機半導体膜の形成は、一例として、有機半導体材料を溶媒に溶解した溶液を、スピコート等で基材上に塗布し、この溶液から溶媒を蒸発することで、基

10

20

30

40

50

材上に有機半導体材料を析出させて、有機半導体膜を形成する。

【0004】

また、移動度の高い有機半導体膜を得るためには、有機半導体膜の結晶性を向上することが重要である。そのため、湿式プロセスによる有機半導体膜の形成においても、有機半導体膜の結晶性を向上する方法が、各種、提案されている。

加えて、近年では、生産性の向上等を目的として、結晶性の良好な有機半導体膜を、大きな面積に、均一に形成することも望まれている。

【0005】

このような課題に対して、結晶性の良好な有機半導体膜を大面積で形成できる方法として、特許文献1に記載される方法（薄膜形成方法）が知られている。

10

特許文献1に記載される方法では、容器に、有機半導体材料を溶媒に溶解してなる溶液を入れて、加熱する。この溶液に、所定間隔離間して平行に配置された基材（基板）と補助板とを浸漬し、平行を保った状態で基材を溶液から引き揚げる。この際に、溶液は、基材と補助板との間に表面張力によって吸い上げられ、基材と補助板との間の溶液は、常に容器の中の溶液と液層で連続している。基材に付着した溶液は、引き揚げに伴って次第に温度が低下し、基材表面に有機半導体材料が析出して、有機半導体膜が形成される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2006-66662号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

この製造方法によれば、基材の全面に有機半導体膜を形成できるので、基材のサイズに応じた、大面積の有機半導体膜を形成できる。

しかも、基材上において先に引き揚げられた位置から有機半導体材料の析出が始まり、引き揚げ方向に沿って進行するので、結晶性の良好な有機半導体膜が得られる。

【0008】

その半面、特許文献1に記載される方法では、基材の全面に有機半導体膜が形成されてしまい、基材上の所望の位置のみに有機半導体膜を形成することはできない。また、有機半導体膜の形状（平面形状）も、基材の形状によって決まってしまう。

30

すなわち、この方法では、結晶性の良好な有機半導体膜を大面積で形成できるものの、基材の所望の位置に、所望の形状の有機半導体膜を形成することができない。そのため、その後の工程で、基材上の不要な有機半導体膜を除去する必要があるが有り、また、有機半導体材料の無駄も生じてしまう。

【0009】

また、近年では、より移動度の高い有機半導体膜を得るために、有機半導体膜を形成するための溶液に対して撥液性の基材に有機半導体膜を形成することも要求される。

しかしながら、特許文献1に記載される方法では、基材を斜めにして、溶液を入れた容器から引き揚げる必要があるため、撥液性を有する基材への有機半導体膜の形成に対応することは、困難である。

40

【0010】

本発明の目的は、このような従来技術の問題点を解決することにより、大面積に対応して、基材の所望の位置に、所望の形状の、結晶性の良好な有機半導体膜を形成できる有機半導体膜の形成方法、および、この有機半導体膜の形成方法を実施する有機半導体膜の形成装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

このような目的を達成するために、本発明の有機半導体膜の形成方法は、有機半導体材料および溶媒を含む溶液を用いて、基材の少なくとも一部に有機半導体膜を形成するに際

50

し、

溶液を覆うための遮蔽部材を用いるものであり、

ステージに基材を載置する工程と、

基材表面の所定位置に溶液を塗布して、溶液に接触し、かつ、基材と離間して、遮蔽部材を基材と平行に位置する工程、もしくは、基材上の所定位置に、遮蔽部材を、基材と平行で、かつ、基材と離間して位置し、遮蔽部材に接触して、遮蔽部材と基材との間に、溶液を充填する工程と、

遮蔽部材と基材との間に溶液が存在する状態から、遮蔽部材とステージとを、所定の一方方向に相対的に平行移動する工程とを有することを特徴とする有機半導体膜の形成方法を提供する。

10

【0012】

このような本発明の有機半導体膜の形成方法において、遮蔽部材の溶液と接触する面が、溶液に対して撥液性であるのが好ましい。

また、遮蔽部材の表面エネルギーが基材よりも低いのが好ましい。

また、遮蔽部材およびステージの少なくとも一方の温度調節を行うのが好ましい。

また、遮蔽部材とステージとの相対移動によって遮蔽部材から露出した溶液中の有機半導体材料を、強制的に析出させるのが好ましい。

また、有機半導体材料の強制的な析出を、溶液への送風で行うのが好ましい。

さらに、基材の表面を水平にしてステージに載置するのが好ましい。

20

【0013】

また、本発明の有機半導体膜の形成装置は、基材を載置するステージと、

有機半導体材料および溶媒を含む溶液を覆うための遮蔽部材と、

ステージに載置された基材の所定位置に、溶液を供給する溶液供給手段と、

ステージの基材載置面に対する所定位置に、ステージと離間し、かつ、ステージの基材載置面と平行に、遮蔽部材を位置させる位置制御手段と、

遮蔽部材およびステージを、所定の一方方向に相対的に平行移動する相対移動手段とを有することを特徴とする有機半導体膜の形成装置を提供する。

【0014】

このような本発明の有機半導体膜の形成装置において、ステージの温度調節手段、および、遮蔽部材の温度調節手段の少なくとも一方を有するのが好ましい。

30

また、溶液から有機半導体材料を強制析出させる析出手段を有するのが好ましい。

また、析出手段が送風手段であるのが好ましい。

さらに、ステージ表面の角度調節手段を有するのが好ましい。

【発明の効果】

【0015】

このような本発明によれば、大面積に対応して、基材の所望の位置に、所望の形状を有する、結晶性の良好な有機半導体膜を形成できる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の有機半導体膜の形成方法を実施する本発明の有機半導体膜の形成装置の一例を概念的に示す図で、(A)は正面図、(B)は平面図である。

40

【図2】(A)～(D)は、図1に示す有機半導体膜の形成装置の作用を説明するための概念図である。

【図3】本発明の有機半導体膜の形成方法を実施する本発明の有機半導体膜の形成装置の別の例を概念的に示す平面図である。

【図4】(A)および(B)は、本発明の有機半導体膜の形成方法を実施する本発明の有機半導体膜の形成装置に用いられる遮蔽板の別の例を概念的に示す平面図である。

【図5】(A)および(B)は、本発明の実施例で作製した有機半導体膜を撮影した画像を処理して出力した画像である。

【図6】(A)および(B)は、本発明の比較例で作製した有機半導体膜を撮影した画像

50

を処理して出力した画像である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

図1に、本発明の有機半導体膜の形成方法を実施する、本発明の有機半導体膜の形成装置の一例を概念的に示す。図1において、(A)は正面図(成膜を行う基材の面方向に見た図)であり、(B)は平面図(成膜を行う基材の面方向と直交する方向に見た図(上面図))である。

【0018】

図1に示す形成装置10は、有機半導体材料および溶媒を含む溶液Lを用いて、基材Sの表面に有機半導体膜F(有機半導体材料を主成分とする膜 図2(D)参照)を形成するものである。図示例において、形成装置10は、基本的に、ステージ12と、遮蔽板14と、移動手段16と、塗布手段18と、送風手段20とを有して構成される。

なお、形成装置10は、図示した部材以外にも、各種のセンサ、温度検出手段等の必要な部材を有してもよい。

【0019】

本発明において、基材Sは、溶液Lを塗布して、有機半導体膜Fを形成可能なものであれば、金属、セラミック、ガラス、プラスチックなど、各種の材料からなる板状物(シート状物/フィルム)が利用可能である。

【0020】

また、基材Sとしては、プラスチックフィルムも、好適に利用できる。

基材Sに用いるプラスチックフィルムの素材としては、具体的には、例えば、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、メタクリル酸-マレイン酸共重合体、ポリスチレン樹脂、弗素樹脂、ポリイミド、弗素化ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、セルロースアシレート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、脂環式ポリオレフィン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、シクロオレフィレンコポリマー、フルオレン環変性ポリカーボネート樹脂、脂環変性ポリカーボネート樹脂、フルオレン環変性ポリエステル樹脂、アクリロイル化合物などの熱可塑性樹脂が挙げられる。

【0021】

特に、プラスチックフィルムは、耐熱性を有する素材からなることが好ましい。

具体的には、ガラス転移温度(T_g)が 100°C 以上、および、線熱膨張係数が $40\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下の少なくとも一方の物性を満たす耐熱性を有するのが好ましい。さらに、光に対して高い透明性を有する素材により成形されるのも好ましい。プラスチックフィルムの T_g や線熱膨張係数は、添加剤などによって調整することができる。

このような耐熱性に優れる熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレンナフタレート(PEN: 120°C)、ポリカーボネート(PC: 140°C)、脂環式ポリオレフィン(例えば日本ゼオン製 ゼオノア1600: 160°C)、ポリアリレート(PAr: 210°C)、ポリエーテルスルホン(PES: 220°C)、ポリスルホン(PSF: 190°C)、シクロオレフィレンコポリマー(COC: 特開2001-150584号公報の化合物: 162°C)、フルオレン環変性ポリカーボネート(BCF-PC: 特開2000-227603号公報の化合物: 225°C)、脂環変性ポリカーボネート(IP-PC: 特開2000-227603号公報の化合物: 205°C)、アクリロイル化合物(特開2002-80616号公報の化合物: 300°C 以上)、ポリイミド等が例示される。なお、以上の熱可塑性樹脂において、括弧内は各素材の T_g を示す。これらの耐熱性に優れる熱可塑性樹脂からなるプラスチックフィルムは、本発明における基材Sとして好適である。

【0022】

さらに、有機半導体膜を形成する基材Sは、図示例のような単純な板状物以外にも、有機半導体素子の製造における、各種の構成の物が利用可能である。

一例として、基材Sは、支持体(半導体素子の基材)の表面の全面あるいは一部に絶縁層が形成された物でもよく、支持体の上にゲート電極を形成して、支持体およびゲート電

10

20

30

40

50

極を覆って絶縁層を形成した物でもよく、ゲート電極となる支持体の表面に絶縁層を形成して、その上にソース電極およびドレイン電極を形成した物でもよい。

すなわち、本発明は、ボトムゲートーボトムコンタクト型、トップゲートーボトムコンタクト型、ボトムゲートートップコンタクト型、トップゲートートップコンタクト型など、公知の各種の有機半導体素子の製造工程における、有機半導体膜（有機半導体層）の形成に利用可能である。

なお、これらの基材の支持体としては、前述の基材 S で例示したものが、各種、利用可能である。

【0023】

また、基材 S は、有機半導体膜 F となる溶液 L に対して、撥液性であってもよい。

10

溶液 L の組成等にもよるが、塗布法を用いる有機半導体膜 F の形成においては、有機半導体膜 F となる溶液 L に対して撥液性を有する基材 S を用いることで、有機半導体材料の分子の配列を適正にして、高い移動度が得られる場合があることが知られている。従って、溶液 L が含有する有機半導体材料や溶媒の種類によっては、溶液 L に対して撥液性の基材 S を用いる方が、好ましい場合も多い。

【0024】

ここで、前述の特許文献 1 に示される方法では、溶液を入れた容器から、基材および補助板を斜めに引き上げる必要があるため、溶液に対して撥液性の基材（および／または補助板）を用いることができない。

これに対し、本発明においては、好ましくはステージ 12 の上面に載置した基材 S の表面を水平にして（ステージ 12 の上面を水平にして）、基材 S の表面に溶液 L を塗布して有機半導体膜 F を形成する。そのため、このような溶液 L に対して撥液性を有する基材 S であっても、基材 S 上に溶液 L を好適に維持して、有機半導体膜 F を形成できる。

20

【0025】

ステージ 12 は、このような基材 S を載置するものである。ステージ 12 は、その上面に、基材 S を安定して載置可能な平面を有するものであれば、各種の材料からなる各種の形状のものが利用可能である。

図示例においてステージ 12 は、一例として、直方体形状を有する筐体である。

【0026】

ステージ 12 は、下面の四隅に、高さ（長さ）が調節可能な脚部 12a を有する。従って、脚部 12a の高さを調節することにより、ステージ 12 の上面の角度を調節して、ステージ 12 の上面に載置した基材 S の表面（ステージ 12 の上面）を水平にできる。

30

なお、脚部 12a の高さ調節は、ネジを用いる方法等、公知の方法が利用可能である。

【0027】

また、ステージ 12 は、好ましい態様として、上面の温度を調節（上面を加熱／冷却）する温度調節手段を内蔵している。

ステージ 12 が温度調節手段を内蔵することにより、後述する溶液 L の乾燥、すなわち、有機半導体材料の析出による有機半導体膜 F の形成を、適宜、コントロールすることが可能になる。

【0028】

40

なお、本発明において、ステージ 12 の温度調節手段は、ステージ 12 に内蔵される以外にも、ステージ 12 の外部から温度を調節するものであってもよい。また、ステージ 12 が内蔵する温度調節手段と、外部に設けられた温度調節手段とを、併用してもよい。

【0029】

ステージ 12 の上面の温度調節手段としては、各種のヒータ、温度調節媒体の循環、ペルチェ素子等、公知の温度制御手段が、各種、利用可能である。

【0030】

遮蔽板 14 は、溶液 L を覆って、基材 S と共に溶液 L を挟み込む部材である。

図示例において、遮蔽板 14 は、下面をステージ 12 の上面と平行にして、後述する移動手段 16 によって保持される。また、遮蔽板 14 は、移動手段 16 によって、ステージ

50

1 2 上面の面方向における x 方向（横方向）、同面方向において x 方向と直交する y 方向、および、x-y 方向と直交する z 方向（高さ方向）に、3 次元的に移動される。

後に詳述するが、本発明は、このような遮蔽板 1 4 および移動手段 1 6（位置制御手段ならびに相対移動手段）を有することにより、大面積の基材 S に対応して、基材 S 上の所望の位置に、所望の形状の所望の大きさの有機半導体膜 F を高い結晶性で形成できる。

【0031】

図示例において、遮蔽板 1 4 は、平板状の部材である。しかしながら、遮蔽板 1 4（遮蔽部材）は、ステージ 1 2 の上面と平行にできる平面を有するものであれば、筐体状、平面を有する半球状など、各種の形状が利用可能である。

また、遮蔽板 1 4 の形成材料も、ステージ 1 2 の上面と平行にできる平面を形成可能なものであれば、金属、ガラス、セラミックス、プラスチック等、各種の材料が利用可能である。

【0032】

ここで、遮蔽板 1 4 は、少なくともステージ 1 2 と対向する面（すなわち、溶液 L を覆う面＝基材 S と対向する面）が、溶液 L に対して撥液性であるのが好ましい。

後述するが、本発明においては、遮蔽板 1 4 と基材 S とで溶液 L を挟み込んだ後、遮蔽板 1 4 を y 方向の移動手段 1 6 側に、ステージ 1 2（基材 S）の上面に対して平行移動することで、有機半導体膜 F を形成する。

従って、遮蔽板 1 4 のステージ 1 2 との対向面を、溶液 L に対して撥液性とすることにより、この平行移動の際に遮蔽板 1 4 が溶液 L を引っ張って、遮蔽板 1 4 に溶液 L が付着して有機半導体材料が析出する無駄を、防止できる。また、遮蔽板 1 4 を移動する際の溶液 L の形状も安定にできる。

【0033】

また、遮蔽板 1 4 は、少なくともステージ 1 2 と対向する面の表面エネルギーが、基材 S よりも低いのが好ましい。特に、前述のように、基材 S が溶液 L に対して撥液性である場合には、少なくとも遮蔽板 1 4 のステージ 1 2 との対向面は、表面エネルギーが基材 S よりも低いのが好ましい。

これにより、例えば基材 S が溶液 L に対して撥液性である場合でも、遮蔽板 1 4 が溶液 L を引っ張ることなく、安定して、遮蔽板 1 4 を平行移動できる。

【0034】

遮蔽板 1 4 のステージ 1 2 との対向面における溶液 L に対する撥液性は、公知の方法で達成すればよい。例えば、溶液 L に対する撥液性を有する材料で遮蔽板 1 4 を形成する方法、遮蔽板 1 4 のステージ 1 2 と対向する面にポリテトラフルオロエチレンをコーティングするフッ素処理などの撥液処理を施す方法等が例示される。

【0035】

遮蔽板 1 4 は、好ましい態様として、ステージ 1 2 との対向面の温度を調節する温度調節手段を内蔵している。遮蔽板 1 4 が温度調節手段を内蔵することにより、先のステージ 1 2 と同様、有機半導体材料の析出による有機半導体膜 F の形成を、適宜、コントロールすることが可能になる。

【0036】

なお、ステージと同様、遮蔽板 1 4 の温度調節手段は、外部から遮蔽板 1 4 の温度を調節するものであってもよく、内蔵する温度調節手段と、外部に設けられた温度調節手段とを、併用してもよい。

また、遮蔽板 1 4 の温度調節手段も、ステージ 1 2 の上面の温度調節手段と同様、公知の温度制御手段が、各種、利用可能である。

【0037】

本発明において、ステージ 1 2 の温度調節手段および遮蔽板 1 4 の温度調節手段は、無くても良いが、いずれか一方を有するのが好ましく、両者を有するのがより好ましい。

【0038】

形成装置 1 0 は、遮蔽板 1 4（遮蔽部材）を、1 種のみ、有するものであっても良く、

10

20

30

40

50

あるいは、形状（平面形状）が異なる複数種の遮蔽板 14 を用意しておき、形成する有機半導体素子等に応じて、適宜、交換できるようにしてもよい。

この点に関しては、図 3 に示す、複数の遮蔽板 30 を同時に用いて有機半導体膜 F を形成する場合も、同様である。また、この際には、1 回の有機半導体膜の形成で、異なる種類の遮蔽板を用いて、形状が異なる複数の有機半導体膜を形成してもよい。

【0039】

移動手段 16 は、遮蔽板 14 の下面をステージ 12 の上面と平行にして遮蔽板 14 を保持し（遮蔽板 14 を装着され）、かつ、保持した遮蔽板 14 を $x-y-z$ の三次元方向に移動するものである。

具体的には、移動手段 16 は、遮蔽板 14 を上昇して後述する塗布手段 18 による基材 S への溶液 L の塗布を可能にし、降下することで、遮蔽板 14 と基材 S とで溶液 L を挟み込む。また、移動手段 16 は、遮蔽板 14 を x 方向および／または y 方向に移動することにより、遮蔽板 14 を基材 S（ステージ 12）の面方向の所望の位置（すなわち、有機半導体膜 F の形成位置）に移動する。後述するが、遮蔽板 14 を $x-y$ 方向に移動することによって、基材 S の所望する位置に有機半導体膜 F を形成できる。

さらに、移動手段 16 は、遮蔽板 14 を、 y 方向の移動手段 16 側（図中左側）に、ステージ 12 の上面に対して平行移動することで、遮蔽板 14 とステージ 12（基材 S）とを y 方向に相対移動する。

【0040】

すなわち、図示例の形成装置 10 において、移動手段 16 は、ステージ 12 の上面に対する所定位置に、ステージ 12 と離間し、かつ、ステージ 12 の上面と平行に、遮蔽板 14 を位置させる位置制御手段と、遮蔽板 14 とステージ 12 とを、所定の一方方向に相対的に平行移動する相対移動手段とを兼ねるものである。

【0041】

このような移動手段 16 は、例えば、板状物を二次元方向に移動する移動装置と、この移動装置を昇降する昇降装置との組み合わせ、板状物を昇降する昇降装置と、この昇降装置を二次元方向に移動する移動装置との組み合わせ、産業用ロボットを利用する板状物の移動装置など、板状物を 3 次元方向に移動する、公知の板状物の移動手段が、各種、利用可能である。

【0042】

なお、図示例においては、遮蔽板 14 を三次元方向に移動する移動手段 16 によって、本発明における位置制御手段および相対移動手段を構成しているが、本発明は、これ以外にも、各種の構成が利用可能である。

例えば、移動手段 16 は遮蔽板 14 の三次元的な移動を行うのみ（位置制御手段）とし、ステージ 12 を y 方向に移動することで遮蔽板 14 とステージ 12 とを平行に相対移動（相対移動手段）してもよい。あるいは、遮蔽板 14 を $x-y$ 方向に移動する移動手段と、ステージ 12 を z 方向に昇降する昇降手段とで、本発明における位置制御手段および相対移動手段を構成してもよい。あるいは、遮蔽板 14 を z 方向に昇降する昇降手段と、ステージ 12 を $x-y$ 方向に移動する移動手段とで、本発明における位置制御手段および相対移動手段を構成してもよい。あるいは、遮蔽板 14 を x 方向に移動し、かつ、 z 方向に昇降する移動昇降手段と、ステージ 12 を y 方向に移動する移動手段とで、本発明における位置制御手段および相対移動手段を構成してもよい。あるいは、ステージ 12 を $x-y-z$ の三次元方向に移動する移動手段によって、本発明における位置制御手段および相対移動手段を構成してもよい。あるいは、遮蔽板 14 を昇降する昇降手段と、ステージ 12 を y 方向に移動する移動手段とで、本発明における位置制御手段および相対移動手段を構成してもよい。

【0043】

本発明において、移動手段 16 は、複数の遮蔽板 14 を保持して、移動するものであってもよい（図 3 参照）。

また、移動手段 16 は、保持する遮蔽板 14 の数（すなわち移動する遮蔽板 14 の数）

を変更できるものであってもよい。

【0044】

塗布手段18は、基材Sの表面の所望の位置（すなわち、目的とする有機半導体膜Fの形成位置）に、溶液Lを塗布する。

前述のように、溶液Lは、有機半導体材料および溶媒を含む溶液（塗料／塗布液）である。

【0045】

本発明において、有機半導体材料は、有機半導体素子の製造において、塗布法などの、いわゆる湿式プロセス（ウェットプロセス）で形成される有機半導体膜に利用される公知の材料が、各種、利用可能である。

具体的には、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）等のペンタセン誘導体、5, 11-ビス（トリエチルシリルエチニル）アントラジチオフェン（TES-ADT）等のアントラジチオフェン誘導体、ベンゾジチオフェン（BDT）誘導体、ベンゾチエノベンゾチオフェン（BTBT）誘導体、ジナフトチエノチオフェン（DNNT）誘導体、6, 12-ジオキサアンタントレン（ペリキサテノキサテン）誘導体、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド（NTCDI）誘導体、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド（PTCDI）誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリ（2, 5-ビス（チオフェン-2-イル）チエノ〔3, 2-b〕チオフェン）（PBTTT）誘導体、テトラシアノキノジメタン（TCNQ）誘導体、オリゴチオフェン類、フタロシアニン類、フラーレン類等が例示される。

【0046】

また、溶液Lに含有される溶媒は、用いる有機半導体材料を溶解できるものであれば、各種の溶媒（溶媒）が利用可能である。

例えば、有機半導体材料がTIPSペンタセンやTES-ADT等である場合には、トルエン、キシレン、メシチレン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン（テトラリン）、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、アニソール等の芳香族化合物が好適に例示される。

【0047】

なお、この溶液Lの濃度は、用いる有機半導体材料や溶媒、形成する有機半導体膜の厚さ等に応じて、適宜、設定すればよい。

また、溶液Lは、有機半導体材料および溶媒以外にも、必要に応じて、増粘剤、結晶化剤、酸化防止剤等を含有してもよい。

【0048】

塗布手段18は、基材S（ステージ12）の表面の所望の位置に、目的とする量の溶液Lを塗布できるものであれば、各種の塗布手段が利用可能である。

一例として、インクジェットプリンタ、ディスペンサ（ディスペンサロボット）、シリンジポンプ等が例示される。

【0049】

また、塗布手段18は、必要に応じて、x方向および／またはy方向に移動する移動手段（走査手段）を有してもよい。あるいは、塗布手段18は、必要に応じて、x方向および／またはy方向に移動する移動手段に搭載されてもよい。

【0050】

送風手段20は、好ましい態様として設けられるもので、基材Sと共に溶液Lを挟み込んだ遮蔽板14のy方向への移動（相対移動）によって露出した溶液Lに送風することにより、溶液Lの乾燥を促進して、溶液L中の有機半導体材料を析出させるものである。

すなわち、送風手段20は、本発明における、溶液Lから有機半導体材料を強制的に析出させる析出手段である。このような析出手段を有することにより、基材Sが溶液Lに対して撥液性であっても、好適に、有機半導体材料を析出させて、有機半導体膜Fを形成できる。

【0051】

送風手段20は、ファン、ブロー等公知の各種送風手段が利用可能である。

【0052】

送風手段20が送風する気体は、溶液Lや有機半導体膜Fに悪影響を与えなければ、各種の気体利用可能である。

一例として、空気、窒素ガス、アルゴンガス等が例示される。

【0053】

また、送風手段20の風速や風量は、溶液Lを乱すことなく、溶液Lを乾燥できる風速や風量を、溶液Lの大きさ(x方向の長さ)、溶液Lの膜厚、溶液Lが含有する溶媒の沸点等に応じて、適宜、設定すればよい。

具体的には、風速は0.1~15m/secが好ましく、0.1~10m/secがより好ましく、0.1~1m/secがさらに好ましい。

10

【0054】

なお、溶液Lから有機半導体材料を強制的に析出させる析出手段は、送風手段20以外にも、溶液Lから有機半導体材料を強制的に析出させられるものであれば、各種のものが利用可能である。

具体的には、溶液Lの蒸発を促進する加熱手段、溶液Lを冷却することで溶解度を低下して有機半導体材料を析出させる冷却手段、貧溶媒を滴下することで溶解度を低下して有機半導体材料を析出させる手段等が例示される。

【0055】

以下、図2を参照して、本発明の有機半導体膜の形成方法および形成方法について、より詳細に説明する。

20

まず、図2(A)に概念的に示すように、移動手段16によって遮蔽板14を上昇して、ステージ12の上面の所定位置に、基材Sを載置する。この際には、基材Sの表面が水平になるように、ステージ12の脚部12aの高さを調節するのが好ましい。これにより、溶液Lに対して撥液性の基材Sを用いる場合でも、好適に、基材Sの表面に有機半導体膜Fを形成できる。

【0056】

また、移動手段16によって遮蔽板14のx-y方向の位置を、基材S上における所望の位置すなわち目的とする有機半導体膜Fの形成位置に移動する。

なお、装置構成によっては、この基材S上における有機半導体膜Fの形成位置への遮蔽板14の移動を、ステージ12の移動で行ってもよいのは、前述のとおりである。

30

【0057】

次いで、塗布手段18によって、所望の位置、すなわち目的とする有機半導体膜Fの形成位置(その中心(中心近傍))に、溶液Lを塗布(滴下)する。

ここで、この溶液Lの塗布量は、目的とする溶液Lの膜厚(すなわち、遮蔽板14と基材Sとの間隙)、および、目的とする有機半導体膜Fの面積(すなわち、遮蔽板14の面積)に応じて、遮蔽板14と基材Sとの間の全域に、過不足なく溶液Lが充填される量を、適宜、設定する。

【0058】

次いで、図2(B)に概念的に示すように、基材S(ステージ12)との間隔が所定間隔となるまで、遮蔽板14を降下して、遮蔽板14を溶液Lに接触して、遮蔽板14と基材Sとで溶液Lを挟み込む。なお、遮蔽板14と基材S(ステージ12の表面)とは、平行であるのは、前述のとおりである。

40

これにより、溶液Lが遮蔽板14と基材Sとに挟まれて平板状になる。ここで、溶液Lの基材Sの面方向の形状は、表面張力および毛細管現象によって、遮蔽板14と(略)同形状となる。すなわち、本発明によれば、遮蔽板14の形状および大きさを、適宜、設定することにより、所望の形状を有する、所望の大きさの有機半導体膜Fを形成できる。また、基材Sへの溶液Lの塗布位置と、遮蔽板14のx-y方向の位置を、適宜、設定することにより、基材Sの所望の位置に、有機半導体膜Fを形成できる。

【0059】

50

なお、遮蔽板 1 4 の下面は、溶液 L に対して撥液性であるのが好ましいのは、前述のとおりである。

また、基材 S も、溶液 L に対して撥液性であってもよく、この際には、遮蔽板 1 4 の表面エネルギーが基材 S よりも小さいのが好ましいのも、前述の通りである。

【0060】

遮蔽板 1 4 と基材 S とで溶液 L を挟み込んだ状態における、溶液 L の膜厚、すなわち、遮蔽板 1 4 と基材 S との z 方向の間隙は、溶液 L の濃度等に応じて、目的とする有機半導体膜 F の膜厚が得られる膜厚を、適宜、設定すればよい。

本発明者の検討によれば、遮蔽板 1 4 と基材 S とで溶液 L を挟み込んだ状態における、溶液 L の膜厚は、有機半導体膜 F の膜厚が $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ となる膜厚が好ましく、有機半導体膜 F の膜厚が $1 \sim 100\text{ nm}$ となる膜厚がより好ましく、有機半導体膜 F の膜厚が $1 \sim 50\text{ nm}$ となる膜厚がさらに好ましい。

溶液 L の膜厚を、この範囲とすることにより、移動度の高い有機半導体素子を形成できる等の点で好ましい。

【0061】

ここで、遮蔽板 1 4 と基材 S とで溶液 L を挟み込んだら、必要に応じて、ステージ 1 2 および／または遮蔽板 1 4 の温度調節手段を駆動する。

なお、ステージ 1 2 および／または遮蔽板 1 4 の温度調節手段を駆動するタイミングは、遮蔽板 1 4 と基材 S とで溶液 L を挟み込んだ時点に限定はされず、溶液 L が含有する有機半導体材料および／または溶媒の種類、溶液 L の濃度、溶液 L が含有する溶媒の沸点等に応じて、好適な有機半導体材料の析出が好適に行えるタイミングを、適宜、設定すればよい。

【0062】

また、ステージ 1 2 および遮蔽板 1 4 の温度調節も、様々な態様が利用可能である。

すなわち、ステージ 1 2 のみの加熱または冷却であってもよく、遮蔽板 1 4 のみの加熱または冷却であってもよく、ステージ 1 2 および遮蔽板 1 4 を共に加熱してもよく、ステージ 1 2 および遮蔽板 1 4 を共に冷却してもよく、ステージ 1 2 を加熱して遮蔽板 1 4 を冷却してもよく、ステージ 1 2 を冷却して遮蔽板 1 4 を加熱してもよい。

これらの温度調節の方法は、溶液 L が含有する有機半導体材料および／または溶媒の種類、溶液 L の濃度、製造する有機半導体素子の種類（トップコンタクトかボトムコンタクトかなど）、形成したい有機半導体膜 F の膜厚等に応じて、適宜、設定すればよい。

【0063】

例えば、溶液 L において溶媒に対する有機半導体材料の溶解度が低い場合、ステージ 1 2 のみを加熱、あるいは、ステージ 1 2 および遮蔽板 1 4 を加熱することにより、遮蔽板 1 4 と基材 S とで挟まれた溶液 L の中での有機半導体材料の余分な析出を防ぎ、所望の位置でのみ有機半導体材料を析出させることが可能となる。

【0064】

遮蔽板 1 4 と基材 S とで溶液 L を挟み込んだら、図 2 (C) に概念的に示すように、移動手段 1 6 によって、遮蔽板 1 4 を、y 方向の移動手段 1 6 側に、ステージ 1 2 の上面に対して平行移動する。この遮蔽板 1 4 の移動によって、溶液 L の露出された部分（遮蔽板 1 4 で覆われなくなった部分）から、溶液 L が乾燥（溶媒が蒸発）して、有機半導体材料の析出が開始され、有機半導体膜 F が形成される。

また、この際には、好ましくは、送風手段 2 0 を駆動して、露出された溶液 L に送風することで、有機半導体材料の析出を促進する（強制的に析出させる）。この送風を行うことで、基材 S が溶液 L に対して撥液性であっても、好適に、有機半導体材料を析出させて、有機半導体膜 F を形成できる。

【0065】

この際において、遮蔽板 1 4 の移動速度（ステージ 1 2 との相対的な移動速度）は、溶液 L が含有する有機半導体材料および溶媒の種類、溶液 L の膜厚、溶液 L の濃度、溶液 L の温度、形成する有機半導体膜 F の面積（遮蔽板 1 4 の面積）、有機半導体材料の析出速

度、ステージ 1 2 および／または遮蔽板 1 4 の温度、基材 S の種類等に応じて、適宜、設定すればよい。

本発明者の検討によれば、遮蔽板 1 4 の移動速度は、 $1\ \mu\text{m}/\text{sec} \sim 1\text{m}/\text{sec}$ が好ましく、 $1\ \mu\text{m}/\text{sec} \sim 1\text{mm}/\text{sec}$ がより好ましく、 $1 \sim 100\ \mu\text{m}/\text{sec}$ がさらに好ましい。

遮蔽板 1 4 の移動速度を、この範囲とすることにより、連続性の良い有機半導体膜 F を得ることができる等の点で好ましい。

【0066】

さらに、遮蔽板 1 4 の移動によって、図 2 (D) に概念的に示すように、遮蔽板 1 4 が溶液 L を全く覆わなくなり、基材 S の上に、有機半導体膜 F が形成される。

10

【0067】

以上の説明より明らかなように、本発明によれば、遮蔽板 1 4 の位置、形状およびサイズを、適宜、設定することにより、大面積の基材 S の所望の位置に、所望する形状（例えば、矩形場合の縦横のアスペクト比等）の、所望する大きさの有機半導体膜 F を形成できる。例えば、基材 S の全面に有機半導体膜 F を形成したい場合には、基材 S と同形状の遮蔽板を、基材 S に完全に重ねればよい。あるいは、基材 S の 1 角部に矩形の有機半導体膜 F を形成したい場合には、目的とする形状の矩形の遮蔽板 1 4 を、基材 S の有機半導体膜 F を形成する角部に位置させればよい。

また、本発明では、遮蔽板 1 4 をステージ 1 2 と相対的に一方向に移動することで、遮蔽板 1 4 と基材 S とで挟み込んだ溶液 L を端部から徐々に露出する。その結果、溶液 L の露出された領域から溶媒の蒸発が進行して、有機半導体材料が析出される。そのため、有機半導体材料の結晶化を一方向に進めることができ、大きな面積でも、結晶性の良好な有機半導体膜 F を形成できる。

20

【0068】

本発明においては、この有機半導体膜 F の形成の際に、基材 S 周辺の蒸気圧を、溶液 L が含有する溶媒によって高くするのが好ましく、飽和蒸気圧とするのがより好ましい。

本発明においては、遮蔽板 1 4 の移動によって、有機半導体材料の析出方向を制御できる。しかしながら、遮蔽板 1 4 および基材 S に挟み込まれた溶液 L は、x 方向の端部が開放しており、此处から、溶媒が蒸発して有機半導体材料の析出が生じてしまい、その結果、結晶性が低下してしまう。

30

これに対して、基材 S 周辺の蒸気圧を高くし、特に、飽和蒸気圧とすることにより、この x 方向の端部からの溶媒の蒸発を防止して、より、結晶性の良好な有機半導体膜 F を形成することができる。

【0069】

基材 S 周辺の蒸気圧を高くする方法としては、一例として、有機半導体膜 F を基材 S する基材をドーム状の部材で覆い内部を溶媒の蒸気で満たす方法、基材 S の x 方向の両端部に溶媒の蒸気を流す方法等が例示される。

【0070】

図 1 および図 2 に示される例では、遮蔽板 1 4 を 1 枚のみ用いているが、本発明では、複数枚の遮蔽板を用いて、基材 S の複数箇所に有機半導体膜 F を形成してもよい。

40

例えば、図 3 に概念的に示すように、4 枚の遮蔽板 3 0 を保持して x-y-z 方向に移動する移動手段 3 2 と、4 枚の遮蔽板 3 0 を用いて、基材 S の表面の 4 箇所に分散して、有機半導体膜を形成してもよい。この際には、異なる平面形状の複数種の遮蔽板を用いてもよく、また、遮蔽板を交換可能にしてもよいのは、前述のとおりである。さらに、移動手段 3 2 が保持／移動する遮蔽板 3 0 の数を変更可能にしてもよい。

すなわち、本発明によれば、大きな面積の基材 S に対応じて、所望の複数箇所に、所望の形状かつ所望の大きさの有機半導体膜を形成することもできる。

【0071】

なお、以上の例は、基材 S の上に溶液 L を塗布した後に、遮蔽板 1 4 を降下して、遮蔽板 1 4 と基材 S とで溶液 L を挟み込んでいる。

50

しかしながら、本発明は、これ以外にも、基材Sと所定の間隙を有して遮蔽板14を配置した後に、遮蔽板14と基材Sとの間に溶液Lを充填して、遮蔽板14と基材Sとで溶液Lを挟み込んでもよい。

この方法でも、同様に、大面積の基材Sに対応して、基材Sの所望の複数箇所に、所望する形状かつ所望する大きさの、結晶性が良好な有機半導体膜を形成できる。

【0072】

図1～図3に示す例は、遮蔽板14は矩形であったが、本発明においては、遮蔽板は、各種の形状が利用可能である。

例えば、図4(A)に概念的に示すように、y方向の一方の端部が三角形状になっている遮蔽板38が例示される。このような遮蔽板38によれば、三角形と逆方向に遮蔽板38とステージ12とを相対移動することにより、狭い三角形の先端から、有機半導体材料の析出が始まるので、より好適に、有機半導体材料の析出方向を一方向にして、結晶性の良好な有機半導体膜を形成できる。

また、同様の理由で、図4(B)に概念的に示すように、y方向の一方の端部が複数の三角形でギザギザになっているような形状の遮蔽板40も、利用可能である。

【0073】

以上、本発明の有機半導体膜の形成方法および有機半導体膜の形成装置について詳細に説明したが、本発明は、上述の例に限定はされず、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、各種の改良や変更を行ってもよいのは、もちろんである。

【実施例】

【0074】

以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明の有機半導体膜の形成方法および形成装置について、より詳細に説明する。

【0075】

[実施例1]

有機半導体材料(TIPS-ペンタセン(Aldrich製))0.0531gをトルエン3mlに溶かし、2wt%溶液とし、溶液Lを調製した。

有機半導体膜を形成する基材Sとして、熱酸化膜付きシリコン板を用いた。その基材Sには、気相でトリメトキシ(2-フェニチル)シランのSAM膜を形成した。

遮蔽板はガラス板を用いた。遮蔽板は、DURASURF HD-1101Z(HARVES(株)製)に浸漬し、ブロー乾燥させて撥液処理を施した。

基材Sを金属製の筐体状のステージに載置し、基材Sに溶液Lを2ml滴下した。次いで、遮蔽板を液滴上部に設置し、下面を基材表面と平行にして、溶液Lに接触するまで近づけ、基材Sと離間する位置に保持し、基材と遮蔽板との間を溶液Lで満たした。

次いで、基材Sを載置したステージを、遮蔽板と平行方向に20μm/secの速度で移動させ、遮蔽板から外れた液端側から有機膜の形成を開始した。遮蔽板が基材Sから外れ切った時点で、基材の移動を停止させた。

その結果、基材S上には図5(A)および(B)に示すような有機半導体膜Fが形成できた。

【0076】

[比較例1]

基材と遮蔽板との間を溶液Lで満たした後、遮蔽板を取り外し、基材Sに滴下した溶液Lを自然乾燥した以外は、実施例1と同様に有機半導体膜Fを形成した。

その結果、基材S上に形成された有機半導体膜は、図6(A)および(B)に示すような、不均一なものとなった。

【0077】

[比較例2]

遮蔽板に変えて、直径1cmのバーを溶液Lに接触させて、基材Sに対して平行移動した以外は、実施例1と同様に有機半導体膜Fを形成した。

その結果、基材上にできた有機膜は、比較例1と同様な不均一なものとなった。

以上の結果より、本発明の効果は明らかである。

【産業上の利用可能性】

【0078】

TFT等の有機半導体材料を用いる有機半導体素子の製造に、好適に利用可能である。

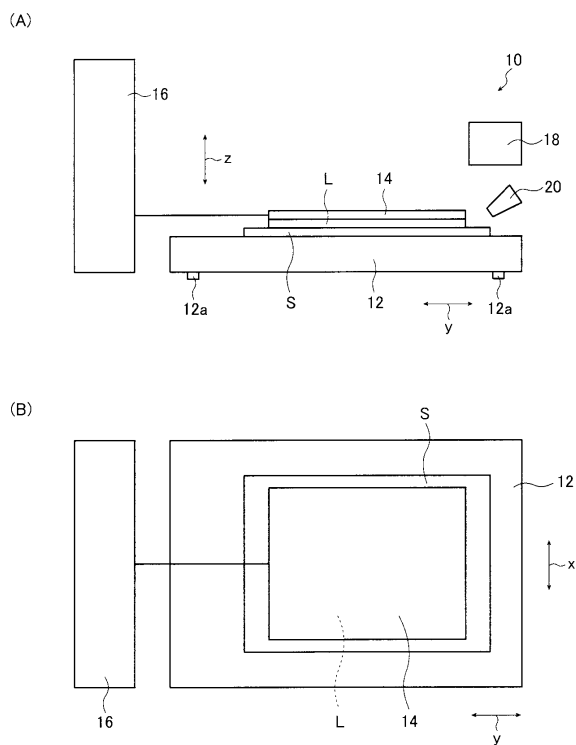
【符号の説明】

【0079】

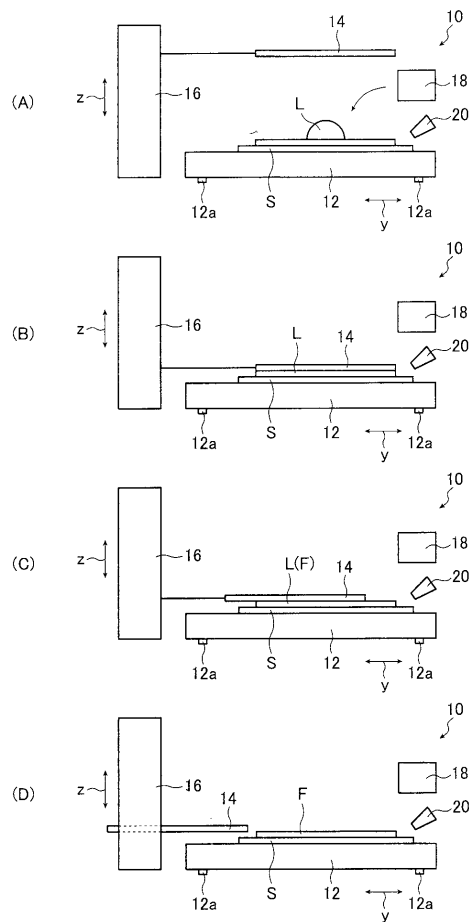
- 10 形成装置
- 12 ステージ
- 14, 30, 38, 40 遮蔽板
- 16, 32 移動手段
- 18 塗布手段
- 20 送風手段

10

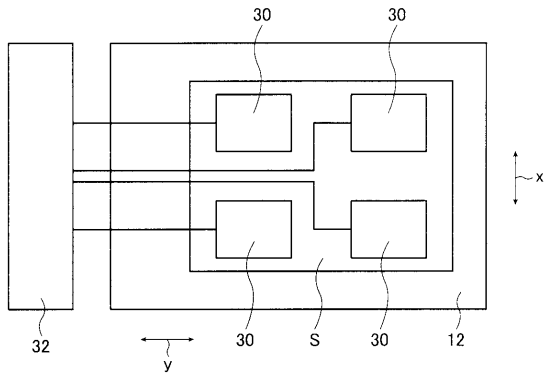
【図1】



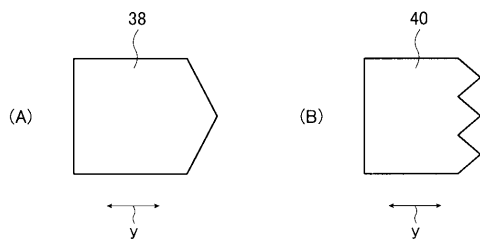
【図2】



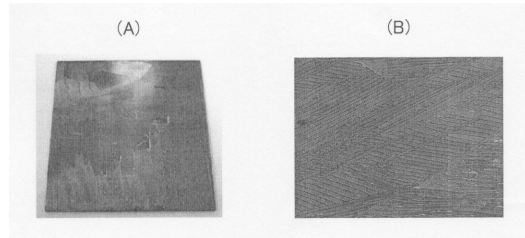
【図 3】



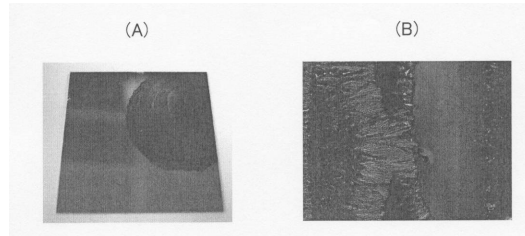
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 宇佐美 由久
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

審査官 正山 旭

(56)参考文献 特開2011-181724 (JP, A)
特開2012-209370 (JP, A)
特開2013-207085 (JP, A)
国際公開第2011/040155 (WO, A1)
特表2011-508410 (JP, A)
特表2010-517809 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21/368
H01L 51/05
H01L 51/40