

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009 年 1 月 8 日 (08.01.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/004690 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/10 (2006.01) *H05B 33/04* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/063146
- (22) 国際出願日: 2007 年 6 月 29 日 (29.06.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): パイオニア株式会社 (PIONEER CORPORATION) [JP/JP]; 〒1538654 東京都目黒区目黒一丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉澤達矢 (YOSHIZAWA, Tatsuya) [JP/JP]; 〒3502288 埼玉県鶴ヶ島市富士見六丁目 1 番 2 号 パイオニア株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 畠山拓也 (HATAKEYAMA, Takuya) [JP/JP]; 〒3502288 埼玉県鶴ヶ島市富士見六丁目 1 番 2 号 パイオニア株式

社 総合研究所内 Saitama (JP). 田中洋平 (TANAKA, Yohei) [JP/JP]; 〒3502288 埼玉県鶴ヶ島市富士見六丁目 1 番 2 号 パイオニア株式会社 総合研究所内 Saitama (JP).

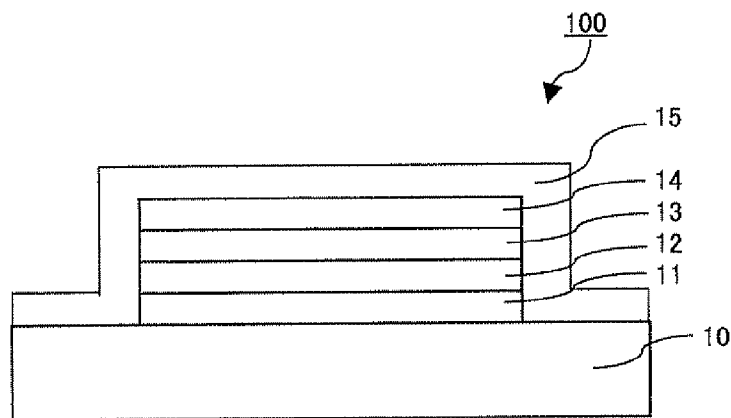
- (74) 代理人: 石川泰男, 外 (ISHIKAWA, Yasuo et al.); 〒1050014 東京都港区芝二丁目 1 7 番 1 1 号 パーク芝ビル 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,

/ 続葉有 /

(54) Title: ORGANIC SEMICONDUCTOR DEVICE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 有機半導体デバイスおよび有機半導体デバイスの製造方法

[図1]



(57) Abstract: An organic semiconductor device that by being provided with a hydrogen adsorption layer for adsorbing of hydrogen or hydrogen ion and not releasing of adsorbed hydrogen or hydrogen ion, is capable of preventing invasion of hydrogen or hydrogen ion into the device, thereby realizing high long-term reliability; and a process for producing such an organic semiconductor device. The organic semiconductor device comprises at least substrate (10), first electrode (11), organic functional element (12), second electrode (13) and hydrogen adsorption layer (14) for adsorbing of hydrogen or hydrogen ion and not releasing of adsorbed hydrogen or hydrogen ion.

/ 続葉有 /

WO 2009/004690 A1



SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: 水素または水素イオンを吸着し、かつ吸着した水素または水素イオンを放出しないための水素吸着層を設けることで、デバイスへの水素および水素イオンの侵入を防止することが可能であり、長期に信頼性の高い有機半導体デバイス、および有機半導体デバイスの製造方法を提供すること。本願の有機半導体デバイスは、少なくとも基板 10 と、第一電極 11 と、有機機能体 12 と、第二電極 13 と、水素または水素イオンを吸着し、かつ吸着した水素または水素イオンを放出しないための水素吸着層 14 とから構成される。

明 細 書

有機半導体デバイスおよび有機半導体デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は有機半導体デバイスおよび有機半導体デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に半導体デバイスにおいては、デバイス製造時における熱や、プラズマ成膜中のイオン脱離の影響により生ずる水素および水素イオンが、半導体デバイスの長期信頼性に影響を与えることが知られている。また、デバイス製造後においても、外乱により生ずる水素、水素イオン、酸素および水が、半導体デバイスの長期信頼性に影響を与えることが知られている。

[0003] 特に水素は軽元素のため、半導体デバイス内(例えば第一電極、有機機能層、第二電極)に容易に達しデバイスの長期信頼性に悪影響を及ぼす。例えば有機EL素子にあっては、水素または水素イオンの影響により素子特性の低下、素子寿命の低下のほか、ダークスポットの成長により、有機EL素子が発光する光の光量が、時間の経過と共に小さくなる非発光の進行という問題が生じている。

[0004] さらに、アクティブ有機ELにおいては、水素進入がTFTのVTH変動などの悪影響を及ぼすことも問題となっている。

[0005] このような現状において、特許文献1には、ガラス形成材質にガラス修飾材質である酸化物、硫化物をドーピングさせることで、ガラス形成材質のみからなるガラスよりも密な構造のガラスを形成し、これを保護層とすることで酸素や水の浸入を防ぐ技術について開示がされている。また、特許文献2には、シリコンデバイスにおいて、シリコン抵抗層をTi(チタン)系バリアメタル膜で被覆することで、シリコン抵抗層中に存在する水素を吸収することについて開示がされている。

特許文献1:特開平11-097169号公報

特許文献2:特開2001-168287号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に開示された保護層は、ガラス形成材質のみからなるガラスよりも密な構造のガラスを形成し、これを保護層とすることで、デバイス内への酸素や水の進入を防ぐものであり、酸素や水の浸入を防ぐことはできるが、デバイス内への水素や水素イオンの侵入を防ぐことはできない。

[0007] 一方、特許文献2ではTi系バリアメタル膜を用いることで、水素を吸着し、デバイス内への水素侵入を一時的に防ぐことはできるが、水素とTiとの結合エネルギーは弱く、一度吸着した水素を切り離し再び放出してしまう。そうすると再び放出された水素がデバイス内へ侵入してしまいデバイスへの水素侵入を完全に防ぐことはできない。

[0008] 本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、水素または水素イオンがデバイスを構成する各層へ侵入することを防止することが可能であり、長期にわたって信頼性の高い有機半導体デバイス、およびこのような有機半導体デバイスの製造方法を提供することを主たる課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 請求項1に記載の有機半導体デバイスは、少なくとも、基板と、第一電極と、有機機能体と、第二電極とを、この順で積層してなる有機半導体デバイスであって、前記第二電極上には、水素または水素イオンを吸着し、かつ吸着した水素または水素イオンを放出することのない水素吸着層が設けられていることを特徴とする。

[0010] また、請求項9に記載の有機半導体デバイスの製造方法は、基板上に、第一電極を介して有機機能体を形成する第一工程と、前記有機機能体上に、所定の形状の第二電極を形成する第二工程と、エッチング後に残存させるべき有機機能体に対応する部分に、水素または水素イオンを吸着し、かつ吸着した水素または水素イオンを放出することのない水素吸着層を形成する第三工程と、前記第三工程後、前記水素吸着層の上部からエッチングすることにより、前記第三工程において前記水素吸着層が形成されていない部分の有機機能体をエッチングする第四工程と、を含むことを特徴とする。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]水素吸着層を有する半導体デバイスの一例を示す断面図である。

[図2]水素吸着層を有する半導体デバイスを隔壁つきパネルに適用した図である。

[図3]本願の製造方法を簡単に説明するための工程図である。

符号の説明

[0012] 100、200…有機半導体デバイス

10、30…基材

11、31…第一電極

12、32…有機機能体

13、33…第二電極

14、34…水素吸着層

16…隔壁

15、35…保護層

発明を実施するための最良の形態

[0013] まずはじめに、本願の有機半導体デバイスについて、図面を用いて具体的に説明する。

[0014] (1)本願有機半導体デバイスの第1の実施形態

図1は本願の水素吸着層を有する有機半導体デバイスの一例を示す断面図である。

[0015] 図1に示すように本願の水素吸着層を有する有機半導体デバイス100は、少なくとも基板10と、第一電極11と、有機機能体12と、第二電極13とを、この順で積層してなる有機半導体デバイスであって、前記第二電極13上に水素または水素イオンを吸着し、かつ吸着した水素または水素イオンを放出することのない水素吸着層14が設けられていることに特徴がある。このように水素または水素イオンを吸着し、吸着したこれらを放出することがない水素吸着層14を、有機半導体デバイスを構成する層として設けることで、デバイス製造時における熱や、後述するプラズマ成膜中のイオン脱離の影響により生ずる水素または水素イオン、また、デバイス製造後に生ずる水素または水素イオンが有機半導体デバイスを構成する各層へ侵入することを防止することができる。

[0016] 以下に、本願の有機半導体デバイス100を構成する各層について順次説明する。

[0017] (基板)

図1に示すように、本願の有機半導体デバイス100における基板10は、以下で説明する有機半導体デバイスを構成する種々の薄層等を積層するための土台となるものである。

[0018] ここで、基板10の材質としては特に限定されることはなく、上述の如く土台としての機能を奏することができればよく、有機半導体デバイスの用途等に応じて任意に選択可能である。具体的には、ガラス、酸化ケイ素、さらには各種樹脂などを挙げることができる。

[0019] また、基板10は、必ずしも単層である必要はなく(図1は単層構造の基板)、これらの材質を適宜積層して形成してもよい。基板10の厚さについても特に限定されることはない。

[0020] 本願の有機半導体デバイス100に用いられる基板10の形成方法についても本願は特に限定することはなく、従来公知の方法を適宜選択することができる。

[0021] (第一電極)

図1に示すように、本願の有機半導体デバイス100における第一電極11は、上記で説明した基板10上に形成されるものであり、この上に積層される有機機能体12に以下で説明する第二電極13と共に電位をかけるためのものである。

[0022] ここで、第一電極11の材質としては特に限定されることはなく、上記機能を奏することが可能な材質であれば任意に選択可能である。具体的には、各種金属(合金を含む)を挙げることができ、さらに具体的には、Ag(銀)、Al(アルミニウム)、ITO(インジウム錫酸化物)、IZO(インジウム亜鉛酸化物)、その他の低抵抗材質を挙げることができる。

[0023] 該第一電極11は、有機半導体デバイス100の用途に応じて、有色であっても無色透明であってもよく、その厚さは、例えば10nm～1000nmが好ましい。

[0024] このような第一電極11の形成方法については、本願は特に限定することはなく、従来公知の方法を用いることができる。具体的には、例えばフォトリソパターニング法などを挙げることができる。

[0025] (有機機能体)

図1に示すように、本願の有機半導体デバイス100における有機機能体12は、当

該有機半導体デバイスを実際に機能させるために不可欠なものであり、当該有機半導体デバイスの種類に応じてその構成も任意に選択可能である。

[0026] 該有機機能体12は、種々の薄層を積層して形成されるのが一般的であり、必ずしも単層(図1は単層構造の有機機能体)である必要はない。例えば高分子有機機能層と低分子有機機能層とを積層して構成してもよく、また本願の有機半導体デバイス100を有機EL素子として用いる場合には、高分子有機機能層、正孔輸送層、有機発光層、電子注入層などを順次積層することにより構成してもよい。

[0027] ここで、有機機能体12を構成する有機機能層の材質としては特に限定されることはなく、上記機能を奏することが可能な材質であれば任意に選択可能である。

[0028] このような有機機能体12を構成する有機機能層の形成方法については、本願は特に限定することではなく、従来公知の方法を用いることができる。具体的には、高分子有機機能層を形成する場合には、スピコート法、スプレー法、インクジェット法などの湿式法塗布を挙げることができ、低分子有機機能層を形成する場合には真空蒸着法などを用いてもよい。また、高分子有機機能層、正孔輸送層、有機発光層、電子注入層などを順次積層する場合には抵抗過熱蒸着法などが挙げられる。

[0029] (第二電極)

図1に示すように、本願の有機半導体デバイス100における第二電極13は、上記で説明した有機機能体12上に形成されるものであり、前記第一電極11と共に有機機能体12に電位をかけるためのものである。

[0030] ここで、第二電極13の材質としては特に限定されることはなく、上記機能を奏することが可能な材質であれば任意に選択可能である。具体的には、前記第一電極11と同様の各種金属(合金を含む)、低抵抗材質などを挙げることができる。

[0031] 該第二電極13は、有機半導体デバイスの用途に応じて、有色であっても無色透明であってもよく、その厚さは、例えば10nm～1000nmが好ましい。

[0032] このような第二電極13の形成方法については、本願は特に限定することではなく、従来公知の方法を用いることができる。具体的には、例えばアルミニウムを用いる場合にはアルミニウム抵抗加熱蒸着などが挙げられる。

[0033] (水素吸着層)

図1に示すように、本願の有機半導体デバイス100における水素吸着層14は、上記で説明した第二電極13上に形成されるものであり、有機半導体デバイス製造時または製造後に生じる水素または水素イオンを吸着し、かつ吸着した水素または水素イオンを放出させないために設けられるものである。

[0034] 前記機能を奏するための水素吸着層を形成するにあつて、本願発明者は、以下の点を考慮して、当該水素吸着層の材質の選定を行った。

[0035] つまり、(1)水素吸着層14の材質を、水素または水素イオンと吸着し、吸着したこれらを再び放出することがない物質、または、(2)水素または水素イオンとの吸着力が高く、一度吸着した水素等を放出することがあったとしても、直ぐに再吸着が可能な物質を選定した。

[0036] 上記(1)(2)何れかの特徴を有する物質を用いて水素吸着層を形成すれば、何れの場合においても、全体としては水素または水素イオンを当該水素吸着層中に保持しておくことが可能となり、有機半導体デバイスを構成する各層に悪影響を及ぼすことがない。

[0037] ここで、まずはじめに、上記(1)水素吸着層14の材質を、水素または水素イオンと吸着し、吸着したこれらを再び放出することがない材質について以下に説明する。

[0038] 一般的に、水素吸着層14が水素または水素イオンを吸着した際には、水素吸着層14を構成する材質と水素または水素イオンとが反応し水素化物が生成される。

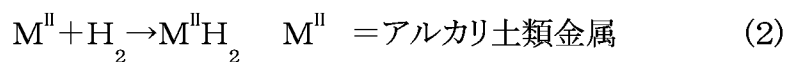
[0039] ここで、水素吸着層14を構成する材質と水素または水素イオンとから生成される水素化物は、その水素化物の結合エネルギーが高いほど水素吸着層14に吸着した水素または水素イオンの放出はしにくい。以上のことから、本願有機半導体デバイスを構成する水素吸着層14は、水素吸着層14と水素または水素イオンとが吸着した場合に生成される水素化物の結合エネルギーが高くなるような層であることが好ましく、具体的には水素吸着層14は該水素化物の結合エネルギーが高くなるような材質で形成されていることが好ましい。

[0040] このような機能を奏することができる水素吸着層14の材質としては、金属または金属化合物が好ましく、該金属または金属化合物は、水素または水素イオンとイオン結合して水素化物を生成するものであり、生成される水素化物がイオン結合性水素化

物となるような金属または金属化合物であることが更に好ましい。

[0041] イオン結合により生成されるイオン結合性水素化物は、結合エネルギーが高いことから該水素化物は安定となり高温領域まで水素を保持することができる。従って、水素吸着層14に一度吸着した水素または水素イオンを放出することがない。

[0042] このような、水素または水素イオンとイオン結合し、イオン結合性水素化物を生成する金属または金属化合物として、具体的にアルカリ金属やアルカリ土類金属、またはこれら金属を構成成分として含む金属化合物が挙げられる。これら金属は下式(1)(2)に示すように水素とイオン結合し、イオン結合性水素化物を生成する。



アルカリ金属として、例えば、Li(リチウム)、Na(ナトリウム)、K(カリウム)、Rb(ルビジウム)、Cs(セシウム)などが挙げられ、アルカリ土類金属として、例えばBe(ベリリウム)、Mg(マグネシウム)、Ca(カルシウム)、Sr(ストロンチウム)、Ba(バリウム)などが挙げられる。また、これら金属を含む金属化合物として、例えばLiF(フッ化リチウム)、LiO₂(酸化リチウム)、CaO(酸化カリウム)、BaO(酸化バリウム)、BaF(フッ化バリウム)、CaF(フッ化カリウム)などが挙げられる。

[0044] さらに、前記水素化物の結合エネルギーは、水素化物の生成熱(標準生成エンタルピー) ΔHにより支配され、ΔHの値が低いほど水素化物の結合エネルギーは高くなる。

[0045] 従って、該水素吸着層14は、水素または水素イオンを吸着し、水素化物を生成した場合の、該水素化物の生成熱(標準生成エンタルピー) ΔHが低くなるような材質で形成されていることが好ましい。さらに具体的には、該水素吸着層14は、水素化物の生成熱(標準生成エンタルピー) ΔHが−90kJ/mol以下となるような、材質で構成されていることが好ましい。

[0046] このような生成熱(標準生成エンタルピー) ΔHとなる、水素吸着層を構成する材質としては、例えば、Li(リチウム)、Ba(バリウム)、Ca(カルシウム)などが挙げられる。これら金属を構成成分として含む金属化合物として、例えばLiF(フッ化リチウム)、LiO₂(酸化リチウム)、CaO(酸化カリウム)、BaO(酸化バリウム)、BaF(フッ化バリウム)、C

aF(フッ化カリウム)などが挙げられる。

[0047] このような水素吸着層を構成する材質と水素または水素イオンとが結合した場合には、生成熱(標準生成エンタルピー) ΔH が -90kJ/mol 以下となる、LiH(水素化リチウム)、 BaH_2 (水素化バリウム)、 CaH_2 (水素化カルシウム)などの水素化物が生成される。

[0048] 次に、上記(2)水素または水素イオンとの吸着力が高く、一度吸着したこれらを放出することがあったとしても、直ぐに再吸着が可能な材質について以下に説明する。

[0049] このような機能を奏することができる水素吸着層14の材質としては、金属または金属化合物であることが好ましく、金属または金属化合物は水素と親和性の高い金属であることがさらに好ましい。このような水素との親和性の高い金属として、例えばPd(パラジウム)、Fe(鉄)、Mn(マンガン)、La(ランタン)、Zr(ジルコニウム)、Sc(スカンジウム)、Y(イットリウム)などが挙げられ、これらの金属を構成成分として含む金属化合物としては、例えば MnO_2 (二酸化マンガン)、FeO(酸化鉄)、 La_2O_3 (酸化ランタン)などが挙げられる。このような金属または金属化合物は、水素または水素イオンとの親和性が高いことから、水素または水素イオンを容易に吸着し、吸着したこれらとの間で金属結合し金属水素化物を生成する。従って、水素または水素との親和性の高い金属または金属化合物を水素吸着層14に用いることで、一旦水素を放出した場合であっても、直ぐに再吸着が可能であり、水素または水素イオンを当該水素吸着層14内に保持しておくことができる。

[0050] ここで上記(1)、(2)いずれかの材質を用いた場合であっても、水素吸着層14の形状については特に限定されることはなく、有機半導体デバイスを構成する各層の機能を妨害することなく、効率よく水素または水素イオンを吸着可能な部位であれば任意に設けることができる。

[0051] ここで、有機機能体デバイス100においては、図1に示すように、第一電極11、有機機能体12、第二電極13を順次積層してなる構成を有しており、このような構成の場合、水素または水素イオンは、その表面側(つまり第二電極表面)もしくは側面側から侵入する場合が多い。特に、第二電極13上にピンホールなどがある場合には、当該ピンホールから侵入することが考えられる。従って、水素吸着層14を形成するに

あつては、第二電極表面のピンホールを埋めるように、さらにまた、積層構造の側面側を覆うように設けることが好ましい。

このように、水素吸着層を、第二電極13表面のみならず、当該第二電極13よりも大きい面積となるように、つまりその側面側をも覆うように設けることにより、有機半導体デバイスの製造過程において、プラズマエッチング等を行う場合であっても、当該プラズマが積層構造の側面側に回り込んだ場合における、プラズマ中の水素や水素イオンの影響を効率よく防止することができる。

[0052] ここでさらに、上記で挙げた材質からなる水素吸着層14は、プラズマエッチング処理を行う場合におけるマスクとしても機能させることができる。前記のように、金属や金属化合物からなる水素吸着層14は、有機半導体デバイス100を構成する他の薄層（例えば有機機能体12）に比べ、プラズマに対する耐久性があるからである。このようにプラズマエッチング処理を行う場合のマスクとしても機能させるためには、当該プラズマエッチング処理により除去すべき部分以外の部分（つまり、残存させるべき部分）に水素吸着層14を設ける必要がある。

[0053] 水素吸着層14の膜厚は、上記(1)(2)いずれかの材質を用いた場合であっても、水素または水素イオンを吸着し、吸着したこれらを放出しない機能を妨害することがない範囲で適宜設定することができる。

[0054] 一方、水素吸着層14がプラズマエッチング処理を行う場合のマスクとしても用いられる場合にあっては、エッチングが終了するまでの間マスクとして残存しえる程度の膜厚を有し、かつエッチング後に残存する水素吸着層14が水素または水素イオンを吸着し、吸着したこれらを放出することがない範囲で設定することが必要である。

[0055] また水素吸着層14の形成方法は、上記(1)(2)いずれかの材質を用いた場合であっても特に限定されることはなく、従来公知の方法を用いることができる。具体的には、プラズマCVD法、スパッタ法、真空蒸着法などが挙げられる。

(保護層)

図1に示すように、本願の有機半導体デバイス100における保護層15は、本願有機半導体デバイス100を構成する必須の層ではないが、上記有機半導体デバイス100上に形成され、外乱から有機半導体デバイスを構成する各層を保護するためのもの

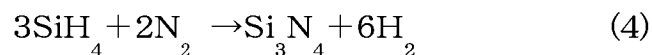
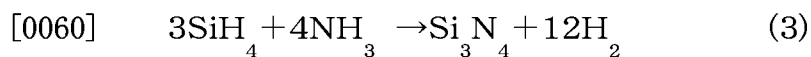
である。

[0056] ここで、保護層15の材質としては特に限定されることはなく、上記機能を奏することが可能な材質であれば任意に選択可能である。具体的には各種絶縁膜を挙げることができ、さらに具体的には、SiN(窒化珪素)膜、SiON(酸化窒化珪素)膜、ガラス、SiO₂(酸化ケイ素)などを挙げることができる。

[0057] 本願の有機半導体デバイスにおける保護層15の形状についても特に限定されることはなく、図1に示すように有機半導体デバイス100全体を覆ってもよいし、有機半導体デバイス100の一部を覆ってもよい。また、有機半導体デバイスを構成する各層と隔離した状態(封止缶タイプ)で形成してもよい。

[0058] 保護層15の厚さについても、本願では特に限定されることはなく、上記効果を奏することができる範囲で任意に選択することができる。例えば100nm～10μmが一般的である。

[0059] このような保護層15の代表的な形成方法として、プラズマCVD法が挙げられる。プラズマCVD法はデバイスの保護膜の形成として一般的に用いられており、プラズマ成膜中において発生する水素のデバイスへの進入を防止するために、特に低温条件(200℃以下)において、膜中水素量を低減できるプロセスが求められている。しかしながら、モノシラン、アンモニア用いたプラズマCVDでは、式(3)に、モノシラン、窒素を用いたプラズマCVDでは、(4)に示すように、熱やプラズマ成膜中のイオン脱離が原因で水素が発生し、発生した水素が容易にデバイス内部に侵入してしまう。



本願における水素吸着層14は、このようにプラズマCVD法による保護層成膜中に水素が発生した場合であっても発生した水素を水素吸着層に吸着し、かつこれらを放出することのない機能を果たすことから、発生した水素がデバイス内部に侵入することはない。さらには水素吸着層14は該保護層15を形成する際のバッファ層(応力緩和層としての機能をも果たすことになる。

[0061] ここでは保護膜の成膜法としてプラズマCVDを代表例に挙げたが、この方法に限定されることはなく、他のCVD法、例えば熱CVD、Cat-CVD(触媒)、LPCVD(減

圧)、光CVD、APCVD(常圧)、ALCVD(Atomic layer)、レーザーCVD、RTPCVD(Rapid Thermal Processor)なども含まれる。さらには封止缶タイプの保護層を形成してもよい。封止缶タイプの保護層を形成した場合には、水素吸着層14は保護層形成後に封止缶内に存在する水素または水素イオンを吸着する機能を果たす。

[0062] (2)本願有機半導体デバイスの別の実施形態

図2は、本願の有機半導体デバイス200を隔壁16つきパネルに適用した例を示す図である。

[0063] 図2の実施形態における有機半導体デバイス200を構成する各層は前述した図1に示す半導体デバイスを構成する層に対応しており、詳細な説明は省略する。

[0064] 図2に示すように、前記水素吸着層14を有機半導体デバイス200の隔壁16つきパネルに用いることも可能であり、この場合であっても水素吸着層14は水素または水素イオンを吸着し、吸着したこれらを放出することのない機能のほか、水素吸着層14によりプラズマダメージをなくし、アウトガスの発生を防止する機能を奏することができる。

[0065] また、本願の有機半導体デバイスは隔壁16つきパネルとして用いることができるほか、様々な用途に用いることができる。具体的には有機EL、有機ELディスプレイ、有機太陽電池、有機トランジスタ、半導体レーザーなどを挙げることができる。

[0066] また、本願の有機半導体デバイスが有機ELトップエミッション(上方光取り出し)構造の場合、水素吸着層における可視光透過率は高いほうが好ましい。具体的には水素吸着層の可視光透過率は、80%以上であることが好ましい。

[0067] 次に本願有機半導体デバイスの製造方法について図面を用いて具体的に説明する。

[0068] (3)本願有機半導体デバイス製造方法

図3は、本願有機半導体デバイスの製造方法の一例を示す工程図である。

[0069] 図3に示すように、本願の水素吸着層を有する有機半導体デバイスの製造方法は、基板30上に、第一電極31を介して有機機能体32を形成する第一工程S1と、前記有機機能体32上に、所定の形状の第二電極33を形成する第二工程S2と、エッチン

グ後に残存させるべき有機機能層32に対応する部分に、水素吸着層34を形成する第三工程S3と、前記第三工程後、水素吸着層34の上部からエッチングすることにより、前記第三工程において前記水素吸着層34が形成されていない部分の有機機能体32をエッチングする第四工程とから構成される。

[0070] 以下に各工程について詳細に説明する。

[0071] また、各工程における有機半導体デバイスを構成する各層については、前記と同様であり説明は省略する。

[0072] <第一工程>

本工程は図3(a)に示すように、基板30上に、第一電極31を介して有機機能体32を形成し、さらに、第一電極31上に有機機能体32を形成する工程S1である。

[0073] <第二工程>

本工程は図3(b)に示すように、前記有機機能体32上に、所定の形状の第二電極33を形成する工程S2である。

[0074] <第三工程>

本工程は、図3(c)に示すように、後述するエッチング後に残存させるべき有機機能体32に対応する部分に、水素吸着層34を形成する工程である。水素吸着層34を形成することで、水素吸着層34が水素または水素イオンを吸着し、吸着したこれらを放出することがなく水素または水素イオンの有機半導体デバイスを構成する各層への侵入を防ぐことができる。

[0075] <第四工程>

本工程は、図3(d)に示すように、前記第三工程S3後、水素吸着層34の上部からエッチングすることにより、前記水素吸着層34が形成されていない部分の有機機能体32をエッチングする工程S4である。

[0076] 具体的には、本工程S4は有機半導体デバイスにおいて有機機能体32が不要な部分、より具体的には、例えば電極引き出し部に対応する有機機能体32などをエッチングする工程である。

[0077] このように、水素吸着層34は、水素または水素イオンを吸着し、吸着したこれらを放出しない機能のほか、金属または金属化合物からなる水素吸着層34は、有機機能

体32に比べプラズマに対する耐久性を有することから、有機機能体32を所定の形状に形成する際の保護マスクとしても機能させることもできる。

[0078] 該工程により、水素吸着層34が形成されていない部分に位置する有機機能体32が徐々に選択的にエッチング除去され、有機機能体32を目的形状にパターニングすることができる。

[0079] 本願の方法におけるエッチング方法については、水素吸着層をエッチングすることなく有機機能体をエッチングすることができれば、特に限定されることはなく、従来公知の方法を用いることができる。このようなエッチング方法の具体例として、例えば、酸素に希ガス(ArやKr)を添加した混合ガスを用い、RF放電により酸素プラズマを生成してエッチングを行う方法が挙げられる。上記方法のように酸素に希ガス(ArやKr)を添加した混合ガスを用いてもよいが、酸素のみの単独ガスを用いてもよく、希ガスのみの単独ガスを用いてもよい。またプラズマ放電は、容量結合型のアノードカップリングあるいはカソードカップリングで行ってもよい。この場合においても、ガス種、プラズマ放電方式は特に限定されるものではなく、従来公知の方法を用いることができる。

[0080] なお、水素吸着層34は、エッチング後においても水素または水素イオンを吸着し、吸着したこれらを放出することのない機能を有していることが必要である。そのため、水素吸着層34は有機機能体32のエッチングが終了するまでの間、マスクとして残存し、さらにエッチング後においても水素吸着層34が水素または水素イオンを吸着し、吸着したこれらを放出することのない機能を妨害することのない膜厚として残存していることが必要となる。従って、該水素吸着層34の膜厚は、エッチングの対象物である有機機能体32の種類や膜厚等により適宜変更することが可能である。

[0081] <第五工程>

本工程は前記第四工程S4後、有機半導体デバイスを覆うように保護層35を設ける工程S5である。保護層35を設ける場合にあっては、前記第四工程において用いた水素吸着層は、水素または水素イオンを吸着し、吸着したこれらを放出することのない機能のほか、当該保護層を形成する際のバッファ層(応力緩和層、プラズマダメージ保護層)としての機能を奏することができる。

請求の範囲

- [1] 少なくとも、基板と、第一電極と、有機機能体と、第二電極とを、この順で積層してなる有機半導体デバイスであって、
- 前記第二電極上には、水素または水素イオンを吸着し、かつ吸着した水素または水素イオンを放出することのない水素吸着層が設けられていることを特徴とする、有機半導体デバイス。
- [2] 前記水素吸着層が、金属又は金属化合物からなる層であることを特徴とする、請求項1に記載の有機半導体デバイス。
- [3] 前記金属または前記金属化合物が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、水素との親和性の高い金属、またはこれら金属を構成成分として含む金属化合物であることを特徴とする、請求項2に記載の有機半導体デバイス。
- [4] 前記有機半導体デバイスの少なくとも一部が、保護層で覆われていることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の有機半導体デバイス。
- [5] 前記保護層が、プラズマCVD法によって形成されることを特徴とする、請求項4に記載の有機半導体デバイス。
- [6] 前記有機半導体デバイスが、有機EL、有機太陽電池、有機トランジスタ、半導体レーザーのいずれかであることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の有機半導体デバイス。
- [7] 前記水素吸着層は、該水素吸着層に水素または水素イオンが吸着した場合に、該水素吸着層と水素または水素イオンとから生成される水素化物の生成熱(標準生成エンタルピー) ΔH が -90kJ/mol 以下となる層であることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の有機半導体デバイス。
- [8] 前記水素吸着層の可視光領域での平均透過率が、80%以上であることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載の有機半導体デバイス。
- [9] 基板上に、第一電極を介して有機機能体を形成する第一工程と、
- 前記有機機能体上に、所定の形状の第二電極を形成する第二工程と、
- エッチング後に残存させるべき有機機能体に対応する部分に、水素または水素イオンを吸着し、かつ吸着した水素または水素イオンを放出することのない水素吸着層

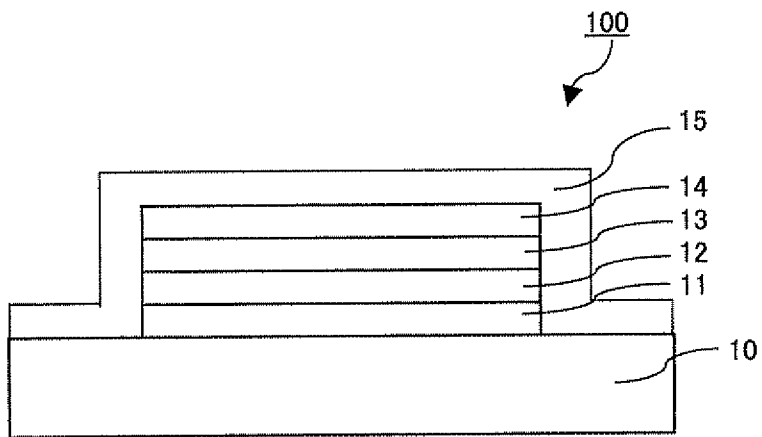
を形成する第三工程と、

前記第三工程後、前記水素吸着層の上部からエッチングすることにより、前記第三工程において前記水素吸着層が形成されていない部分の有機機能体をエッチングする第四工程と、

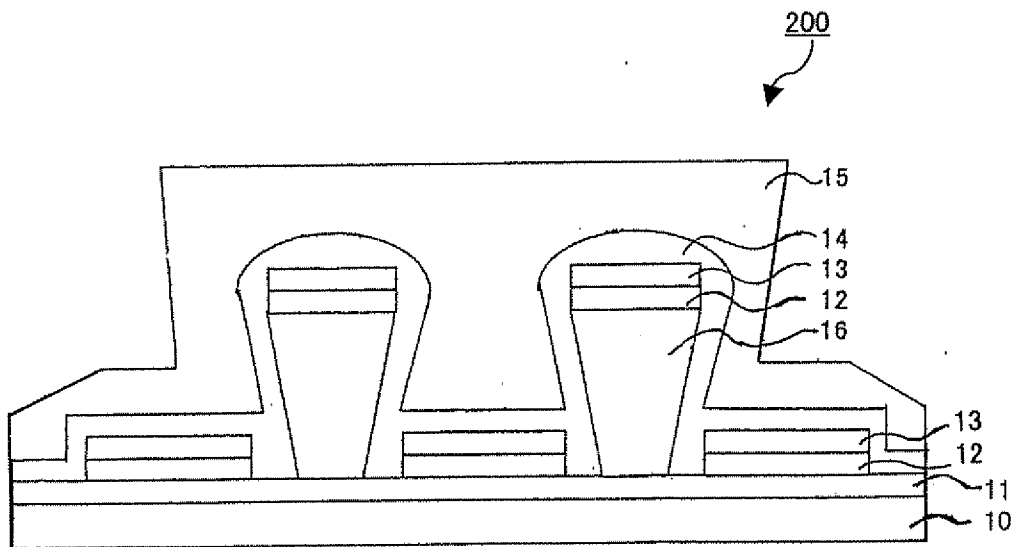
を含むことを特徴とする、有機半導体デバイスの製造方法。

- [10] 前記第三工程において形成される水素吸着層が、金属または金属化合物からなる層であることを特徴とする、請求項9に記載の有機半導体デバイスの製造方法。
- [11] 前記金属または前記金属化合物が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、水素との親和性の高い金属、またはこれら金属を構成成分として含む金属化合物であることを特徴とする、請求項10に記載の有機半導体デバイスの製造方法。
- [12] 前記第四工程後に、保護層を形成する第五工程を含むことを特徴とする、請求項9～11のいずれか1項に記載の有機半導体デバイスの製造方法。
- [13] 前記第五工程で形成される保護層が、プラズマCVD法によって形成されることを特徴とする、請求項12に記載の有機半導体デバイスの製造方法。
- [14] 前記第三工程で形成される水素吸着層は、該水素吸着層に水素または水素イオンが吸着した場合に、該水素吸着層と水素または水素イオンとから生成される水素化物の生成熱(標準生成エンタルピー) ΔH が -90kJ/mol 以下となる層であることを特徴とする、請求項9～13のいずれか1項に記載の有機半導体デバイスの製造方法。
- [15] 前記第三工程で形成される水素吸着層の可視光領域での平均透過率が、80%以上であることを特徴とする、請求項9～14のいずれか1項に記載の有機半導体デバイスの製造方法。

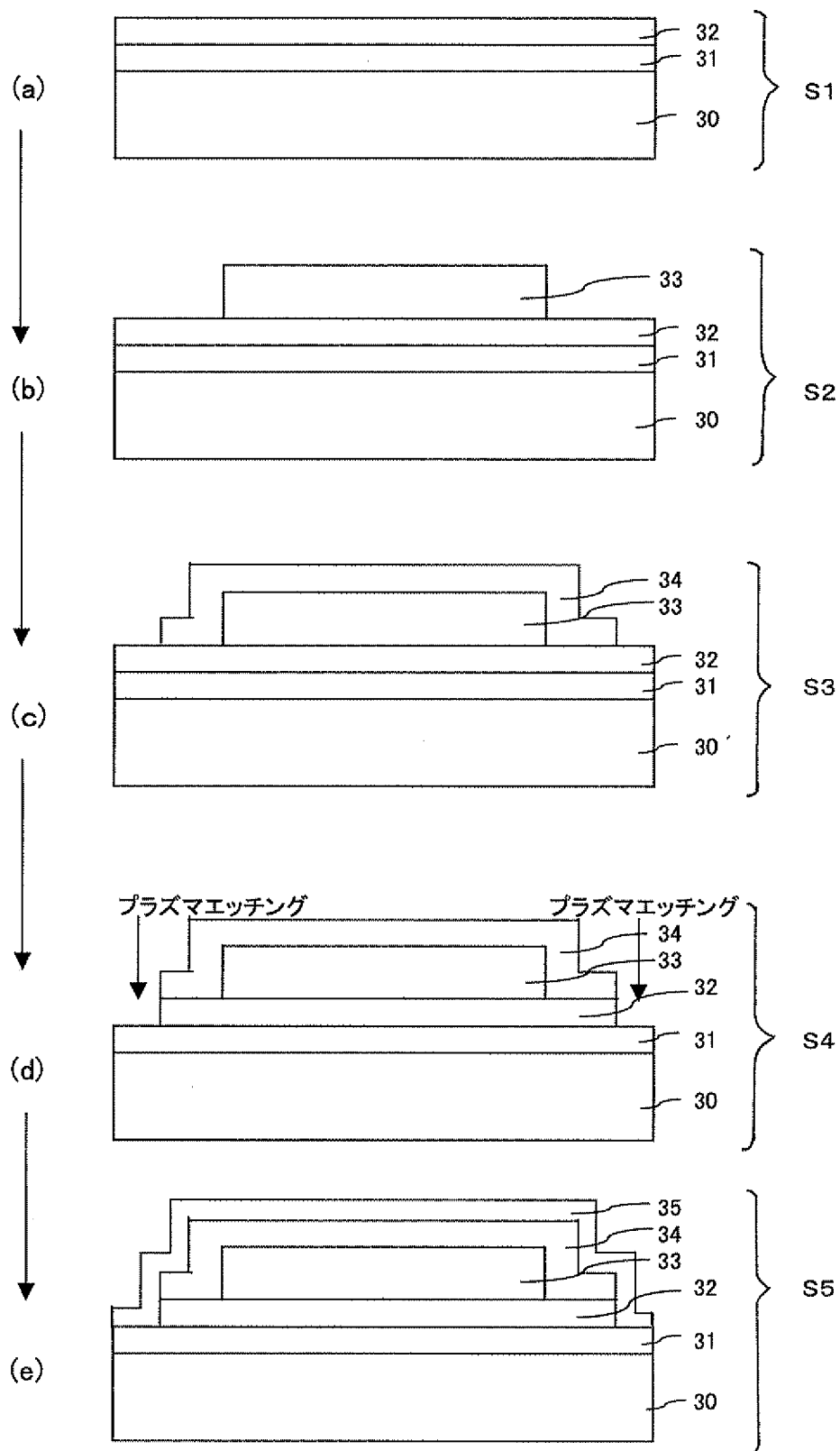
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/10(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(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)

H05B33/10, H01L51/50, H05B33/04

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
X Y	JP 2007-157606 A (Seiko Epson Corp.), 21 June, 2007 (21.06.07), Par. Nos. [0033] to [0036], [0043] to [0044], [0048] to [0057], [0080] to [0081]; Figs. 1 to 11 (Family: none)	1-8 9-15
X Y	JP 2002-134270 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 10 May, 2002 (10.05.02), Claims; Par. Nos. [0031], [0033] to [0043]; Figs. 2 to 4 (Family: none)	1-7 9-14

☒ 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
31 July, 2007 (31.07.07)

Date of mailing of the international search report
07 August, 2007 (07.08.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063146

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-184569 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 28 June, 2002 (28.06.02), Par. Nos. [0047] to [0065], [0113] to [0127]; Figs. 2, 7 & US 6924594 B2 & US 2005/0260337 A1	1-4, 6-7 9-12, 14
Y	WO 2004/110105 A1 (Pioneer Electronic Corp.), 16 December, 2004 (16.12.04), Claims; page 3, lines 12 to 34; page 4, line 13 to page 9, line 23; Figs. 2, 10 to 11 (Family: none)	9-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063146

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 invention of claim 1 and the invention of claims 9-15 have the common technical feature of "an organic semiconductor device comprising a substrate, a first electrode, an organic functional element and a second electrode disposed in this order, wherein a hydrogen adsorption layer for adsorbing of hydrogen or hydrogen ion and not releasing of adsorbed hydrogen or hydrogen ion is superimposed on the second electrode." However, this technical feature is not contributory over the prior art in view of the contents disclosed in references (1-3). Thus, it cannot be stated as being a special technical feature. Further, there are no other identical or corresponding special technical features.

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 an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
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.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H05B33/10(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(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. H05B33/10, H01L51/50, H05B33/04

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 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 請求の範囲の番号
X	JP 2 0 0 7 - 1 5 7 6 0 6 A (セイコーエプソン株式会社) 2 0 0 7.06.21, 0 0 3 3 - 0 0 3 6、0 0 4 3 - 0 0 4 4、0 0 4	1 - 8
Y	8 - 0 0 5 7、0 0 8 0 - 0 0 8 1 及び、図 1 - 1 1 ファミリーなし	9 - 1 5
X	JP 2 0 0 2 - 1 3 4 2 7 0 A (松下電工株式会社) 2 0 0 2.05.10, 特許請求の範囲、段落番号 0 0 3 1, 0 0 3 3 - 0 0 4 3 及び、図 2 - 4 ファミリーなし	1 - 7
Y		9 - 1 4

☒ 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

3 1 . 0 7 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 8 . 2 0 0 7

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)

松田 憲之

2 0

3 4 9 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

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 請求の範囲の番号
X	JP 2002-184569 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2002.06.28, 段落番号0047-0065、0113-0127及び、図2, 7 & US 6924594 B2 & US 2005/0260337 A1	1-4, 6-7
Y		9-12, 14
Y		9-15
	WO 2004/110105 A1 (パイオニア株式会社) 2004.12.16, 特許請求の範囲、第3頁第12行-第34行、第4頁第13行-第9頁第23行及び、図2、10-11 ファミリーなし	

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（P C T 17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. ☐ 請求の範囲 _____ 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. ☐ 請求の範囲 _____ 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. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってP C T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。

請求の範囲1に係る発明と、請求の範囲9－15に係る発明とは、「基板と、第一電極と、有機機能体と、第二電極とを、この順で積層してなる有機半導体デバイスであって、前記第二電極上には、水素または水素イオンを吸着し、かつ吸着した水素または水素イオンを放出することのない水素吸着層が設けられている」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1－3の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、ほかに同一の又は対応する特別な技術的特徴が存在しない。

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の範囲について作成した。
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の範囲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ので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲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ので、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の範囲について作成した。

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を伴う異議申立てがなかった。