

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4972728号  
(P4972728)

(45) 発行日 平成24年7月11日 (2012. 7. 11)

(24) 登録日 平成24年4月20日 (2012. 4. 20)

(51) Int. Cl.

F I

H O 5 B 33/10 (2006. 01)

H O 1 L 29/786 (2006. 01)

H O 1 L 21/336 (2006. 01)

H O 1 L 51/05 (2006. 01)

H O 1 L 51/40 (2006. 01)

H O 5 B 33/10

H O 1 L 29/78 6 1 8 B

H O 1 L 29/78 6 2 7 C

H O 1 L 29/28 1 0 0 A

H O 1 L 29/28 3 1 0 K

請求項の数 5 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-249550 (P2005-249550)  
 (22) 出願日 平成17年8月30日 (2005. 8. 30)  
 (65) 公開番号 特開2007-66626 (P2007-66626A)  
 (43) 公開日 平成19年3月15日 (2007. 3. 15)  
 審査請求日 平成20年7月15日 (2008. 7. 15)

(73) 特許権者 000004226  
 日本電信電話株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目3番1号  
 (73) 特許権者 000116024  
 ローム株式会社  
 京都府京都市右京区西院溝崎町21番地  
 (74) 代理人 100087701  
 弁理士 稲岡 耕作  
 (74) 代理人 100101328  
 弁理士 川崎 実夫  
 (72) 発明者 菅沼 直俊  
 京都府京都市左京区吉田本町 国立大学法  
 人京都大学 国際融合創造センター内  
 審査官 東松 修太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機材料層形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に有機材料層のパターンを形成するための有機材料層形成方法であって、  
 前記基板上に、形成すべき有機材料層パターンの反転パターンのレジストを形成する工程と、

前記基板表面において前記レジストから露出した露出部に対して、有機材料との密着性を強化するための表面処理を施す工程と、

前記基板上のすべての前記レジストを露光して、このレジストを有機材料とレジストとで選択比のある水溶液に可溶性性質に化学変化させる全レジスト露光工程と、

前記全レジスト露光工程の後に、前記レジスト上および露出部上に有機材料層を形成する工程と、

前記水溶液で前記レジストを選択的に溶解させ、前記レジスト上の前記有機材料層を前記レジストとともにリフトオフする工程とを含むことを特徴とする有機材料層形成方法。

【請求項 2】

前記有機材料層を形成する工程において、複数種類の有機材料層が形成され、

前記リフトオフする工程において、前記複数種類の有機材料層が前記レジストとともにリフトオフされることを特徴とする請求項 1 記載の有機材料層形成方法。

【請求項 3】

前記水溶液は、アルカリ性水溶液であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機材料層形成方法。

10

20

## 【請求項 4】

前記露出部には、酸化シリコン、アルミナおよび酸化窒化シリコンのうちの一つ以上が前記レジストから露出しており、

前記表面処理が、シランカップリング剤を用いた表面処理を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の有機材料層形成方法。

## 【請求項 5】

前記露出部には、金が露出しており、

前記表面処理が、チオール化合物を用いた表面処理を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の有機材料層形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

10

## 【技術分野】

## 【0001】

この発明は、基板上に有機半導体材料等の有機材料を含む層のパターンを形成する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

半導体活性層に有機物層を用いた有機半導体装置の製造工程では、ガラス基板やシリコン基板などの基板上に有機材料の薄膜が形成される。この薄膜の形成には、一般に真空蒸着法が適用される。

より具体的には、真空チャンバ内に蒸着源が配置され、これに対向するように薄膜を形成すべき基板が配置される。さらに、この基板と蒸着源との間にシャドウマスクが配置される。シャドウマスクには、基板に形成すべき薄膜のパターンに対応した微細な開口が形成されている。蒸着源において蒸発し、基板に向かって飛来する材料分子は、シャドウマスクの開口を通して、基板表面に達して付着し、有機材料の薄膜のパターンを形成する。

20

【特許文献 1】特開 2004 - 214015 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 37233 号公報

【特許文献 3】特開平 6 - 37117 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

30

しかし、シャドウマスクを用いた前述の方法では、極微細な有機材料層のパターンを形成することができず、数  $\mu\text{m}$  オーダーのパターンが微細化の限界である。したがって、有機材料を用いた素子の微細化および高集積化には、必ずしも適した方法であるとは言えない。

一方、有機材料層のパターニングのために、基板上のレジストとともに不要な膜部分を除去するリフトオフ法を適用することが考えられるかもしれない。

## 【0004】

しかし、一般のリフトオフ法は、レジストを溶解させる最終工程において、有機溶媒を使用する。この有機溶媒は、基板上の有機材料層を浸食し、その電気的特性を損なわせるおそれがある。たとえば、有機材料層が有機溶媒に対して難溶性のものであったとしても、有機溶媒は、とくに微細なパターンのある有機材料層の電気特性に無視できない影響を及ぼす。

40

## 【0005】

そこで、この発明の目的は、有機材料層の電気的特性を維持しながら、極微細パターン（好ましくは、1 マイクロメートル以下のサブミクロンオーダーのパターン）の形成を実現する有機材料層形成方法を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

上記の目的を達成するための請求項 1 記載の発明は、基板上に有機材料層のパターンを形成するための有機材料層形成方法であって、前記基板上に、形成すべき有機材料層パタ

50

ーンの反転パターンのレジストを形成する工程と、前記基板表面において前記レジストから露出した露出部に対して、有機材料との密着性を強化するための表面処理を施す工程と、前記基板上のすべての前記レジストを露光して、このレジストを有機材料とレジストとで選択比のある水溶液に可溶性性質に化学変化させる全レジスト露光工程と、前記全レジスト露光工程の後に、前記レジスト上および露出部に有機材料層を形成する工程と、前記水溶液で前記レジストを選択的に溶解させ、前記レジスト上の前記有機材料層を前記レジストとともにリフトオフする工程とを含むことを特徴とする有機材料層形成方法である。「基板」は、表面に絶縁膜、金属膜その他の膜が形成された状態のものであってもよい。この場合の「基板表面」とは、膜が形成された基板の最表面をいう。

【0007】

10

この方法によれば、有機材料とレジストとで選択比のある水溶液を用いてレジストを選択的に溶解させることによって、有機材料層のリフトオフが行われる。水溶液による有機材料層の浸食は、無視できるほど小さく、したがって、有機材料層を極微細パターン（たとえば、1マイクロメートル以下のサブミクロンオーダーのパターン）にパターン化する場合でも、その電気的特性への影響は無視できる。また、有機材料層形成前の表面処理により、レジストからの露出部における基板と有機材料層との密着力が強化されるので、リフトオフ時に有機材料層の必要部分が基板から剥離してしまうことを抑制できる。このようにして、有機材料層の精密なパターンを基板上に形成することができる。

【0008】

また、この発明では、前記リフトオフ工程より前（より具体的には、有機材料層形成工程の前）に、前記基板上のすべての前記レジストを露光して、このレジストを前記水溶液に可溶性性質に化学変化させる全レジスト露光工程が行われる。リフトオフ工程前にレジストの全面露光が行われることによって、リフトオフ時に使用する水溶液に対して、有機材料層とレジストとの間で可溶／不溶の選択比を大きくとることができる。これにより、より精密な有機材料層のパターンを形成することができる。

20

【0009】

請求項2記載の発明は、前記有機材料層を形成する工程において、複数種類の有機材料層が形成され、前記リフトオフする工程において、前記複数種類の有機材料層が前記レジストとともにリフトオフされることを特徴とする請求項1記載の有機材料層形成方法である。

30

このように、基板上に複数種類の有機材料層を形成するような場合に、全レジスト露光工程を行うことによって、その複数種類の有機材料層とレジストとの選択比を確保することが容易になる。そのため、複数種類の有機材料層を一気にリフトオフしたりすることが可能となる。

請求項3記載の発明は、前記水溶液は、アルカリ性水溶液（好ましくは、アルカリ現像液）であることを特徴とする請求項1または2記載の有機材料層形成方法である。

【0010】

一般に、レジストは、アルカリ水溶液に可溶であるように設計され、露光後の現像工程では、アルカリ現像液が用いられることが多い。したがって、リフトオフ工程においてアルカリ水溶液を用いることによって、有機材料層に対するレジストの選択比を大きくとることができ、精密なリフトオフが可能になる。

40

請求項4記載の発明は、前記露出部には、酸化シリコン、アルミナおよび酸化窒化シリコンのうち一種以上が前記レジストから露出しており、前記表面処理が、シランカップリング剤を用いた表面処理を含むことを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の有機材料層形成方法である。

【0011】

この方法によれば、酸化シリコン、アルミナおよび酸化窒化シリコンのうち一種以上がレジストから露出しており、これらの物質が露出した露出部に対してシランカップリング剤を用いた表面処理（密着強化処理）が施される。この表面処理の後に有機材料層を形成すると、この有機材料層は当該露出部に強固に密着することになる。したがって、その

50

後のリフトオフ工程において、有機材料層の必要部分が剥離されることを効果的に防止できる。

【0012】

前記シランカップリング剤の例としては、HMDS（ヘキサメチルジシラザン）およびOTS（オクタデシルトリクロロシラン）を挙げることができる。

請求項5記載の発明は、前記露出部には、金が露出しており、前記表面処理が、チオール化合物を用いた表面処理を含むことを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の有機材料層形成方法である。

【0013】

この方法によれば、チオール化合物を用いた表面処理によって、露出部において露出している金部分に対してその後形成される有機材料層が強固に密着する。これにより、その後のリフトオフ工程において、金部分の表面の有機材料層が剥離することを抑制または防止できる。

10

たとえば、前記露出部から、酸化シリコン、アルミナおよび酸化窒化シリコンのうちの一種以上とともに、金が露出している場合には、前記表面処理は、シランカップリング剤を用いた表面処理（密着強化処理）と、チオール化合物を用いた表面処理（密着強化処理）との両方を含むことが好ましい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下では、この発明の実施の形態を、添付図面を参照して詳細に説明する。

20

図1は、この発明の第1実施形態に係る方法が適用される有機半導体発光素子の構成を図解的に示す断面図である。この有機半導体発光素子は、FET（電界効果型トランジスタ）としての基本構造を有する素子である。この有機半導体発光素子は、シリコン基板の表層部に高濃度にN型不純物を導入して形成された不純物拡散層からなるゲート電極1と、このゲート電極1上に積層された絶縁膜としての酸化シリコン膜2と、この酸化シリコン膜2上に所定の間隔（たとえば、 $10\mu\text{m}$ ）を開けて形成された一対の電極3、4と、この一対の電極3、4に接するように配置された有機半導体部5とを備えている。

【0015】

一対の電極3、4の一方は有機半導体部5に電子を注入する電子注入電極3であり、他方は有機半導体部5に正孔を注入する正孔注入電極4である。

30

有機半導体部5は、電子注入電極3から注入される電子と正孔注入電極4から注入される正孔とを再結合させて発光を生じさせる。より詳細には、有機半導体部5は、電子注入電極3に接して形成されたN型有機半導体材料層6（N型有機材料層）と、正孔注入電極4に接して形成されたP型有機半導体材料層7（P型有機材料層）と、これらの間に介在された有機発光材料層8とを有している。P型有機半導体材料層7は、正孔注入電極4の上面および電子注入電極3に対向する側面を覆い、さらに電極3、4間の酸化シリコン膜2上を電子注入電極3に向かって延びて形成されていて、その先端部は、電極3、4間の電極間領域10（チャネル）の中間部11に至っている。有機発光材料層8は、P型有機半導体材料層7を覆い、さらに、電極間領域10の中間部11よりも電子注入電極3側の領域において、酸化シリコン膜2に接し、その先端は電子注入電極3に至っている。そして、N型有機半導体材料層6は、電子注入電極3の上面および正孔注入電極4に対向する側面を覆い、さらに、有機発光材料層8を覆うように正孔注入電極4に向かって延びている。したがって、N型有機半導体材料層6およびP型有機半導体材料層7は、電極間領域10において、中間部11から正孔注入電極4に至る領域にPN接合域12を有している。なお、図1では、電子注入電極3と正孔注入電極4との間の midpoint 位置を中間部11として図示しているが、一般に、「中間部11」とは、電子注入電極3と正孔注入電極4との間の midpoint 位置を中心とし、電極間領域10の $1/2$ の幅の範囲内のいずれかの位置を指すものとする。以下、他の実施形態においても同様である。

40

【0016】

N型有機半導体材料層6は、少なくとも中間部11付近まで電子を輸送することができ

50

る電子輸送層として機能する。P型有機半導体材料層7は、少なくとも中間部11付近まで正孔を輸送することができる正孔輸送層として機能する。有機発光材料層8は、N型有機半導体材料層6から電子の供給を受け、P型有機半導体材料層7から正孔の供給を受けて、これらを再結合させて発光を生じさせる。有機発光材料層8は、キャリア輸送能力を有している必要はないが、N型有機半導体材料層6およびP型有機半導体材料層7よりも発光量子効率の高い有機半導体材料からなるものであることが好ましい。

#### 【0017】

ゲート電極1は、少なくとも電極間領域10において、酸化シリコン膜2を介して有機半導体部5に対向するように一体的に形成されている。発光動作時には、たとえば、ゲート電極1に対してゲート制御回路15から負のゲート制御電圧 $V_g$ が印加され、電極3, 4間には、バイアス印加回路16から、正孔注入電極4側が正となるバイアス電圧 $V_d$ が印加される。これにより、電子注入電極3からN型有機半導体材料層6に電子が注入され、正孔注入電極4からP型有機半導体材料層7に正孔が注入される。N型有機半導体材料層6内では正孔注入電極4側に向かって電子が輸送され、P型有機半導体材料層7内では電子注入電極3に向かって正孔が輸送される。

#### 【0018】

このとき、P型有機半導体材料層7は、電極間領域10の中間部11までしか形成されていないため、その電子注入電極3側の先端縁7aにおいて、正孔が堰き止められて蓄積される。そのため、中間部11付近において、有機半導体発光層7内での正孔および電子の再結合が集中的に生じ、効率的な発光が生じる。すなわち、PN接合域12のうち、中間部11の近傍の部分が、発光に実質的に寄与する。

#### 【0019】

このように、この実施形態によれば、N型有機半導体材料層6によって電極間領域10（チャンネル）の中間部11まで電子を輸送し、P型有機半導体材料層7によって電極間領域10の中間部11まで正孔を輸送して、これらを中間部11付近の有機発光材料層8内で再結合させる構成としている。したがって、電子および正孔をいずれも効率的に輸送することができ、かつ、それらを高効率で再結合させることができる。しかも、N型有機半導体材料層6およびP型有機半導体材料層7の材料を適切に選択することによって、容易に、キャリアの注入バランスを適正化することができる。そのうえ、必要に応じて、電子注入電極3の材料としてN型有機半導体材料層6に対する電子注入効率の高いものを選択し、正孔注入電極4の材料としてP型有機半導体材料層7に対する正孔注入効率の高いものを選択するができ、このような材料の選択に困難を伴うこともない。そのため、全体として、極めて効率の高い発光を実現することができる。

#### 【0020】

電子注入電極3および正孔注入電極4は、たとえば、いずれもAu電極で構成することができる。また、N型有機半導体材料層6は、たとえば $C_6$ -NTC層（たとえば、層厚50nmで構成することができる他、次のようなN型有機材料のなかから任意に選択したものを構成材料として用いることができる。

NTCDI、 $C_6$ -NTC、 $C_8$ -NTC、 $F_{15}$ -octyl-NTC、 $F_3$ -MeBn-NTC等のNTCDI系材料。PTCDI、 $C_6$ -PTC、 $C_8$ -PTC、 $C_{12}$ -PTC、 $C_{13}$ -PTC、Bu-PTC、 $F_7$ Bu-PTC、Ph-PTC、 $F_5$ Ph-PTC等のPTCDI系材料。その他、TCNQ、 $C_{60}$ フラーレン、 $F_{16}$ -CuPc、 $F_{14}$ -Pentacene等。

#### 【0021】

さらに、P型有機半導体材料層7は、たとえば、ペンタセン層（たとえば、層厚50nm）で構成することができる他、次のようなP型有機材料のなかから任意に選択したものを構成材料として用いることができる。

Pentacene、Tetracene、Anthracene等のアセン系材料。Copper Phthalocyanine等のフタロシアニン系材料。 $\alpha$ -sexithiophene、 $\alpha$ ,  $\omega$ -Dihexyl-sexithiophene、dihexyl-anthradithiophene、Bis(dithienothiophene)、 $\alpha$ ,  $\omega$ -Dihexyl-quinquethiophene等のオリゴチオフェン材料。poly(3-hexylthiophene)、poly(3-butylthiophene)等のポリチオフェン材料。その他、oligophenylene、oligophenylenevinylene、TPD、 $\alpha$ -NPD、m-MTDATA、TPA

C、TCTA 等の低分子材料や、poly(phenylenevinylene)、poly(thienylenevinylene)、polyacetylene、poly(vinylcarbazole)等の高分子材料。

【 0 0 2 2 】

そして、有機発光材料層 8 は、N 型有機半導体材料層 6 および P 型有機半導体材料層 7 よりも発光量子効率の高い有機半導体材料からなる層をいう。より具体的には、N 型有機半導体材料層 6 および P 型有機半導体材料層 7 よりも、HOMO-LUMOギャップが狭く、電荷を閉じ込めることができる電気的特性を有する材料からなる層をいう。たとえば、TPD 膜（たとえば、膜厚 15 nm）および Alq<sub>3</sub> 膜（N 型有機半導体材料層 6 側に配置される電子注入材料層。たとえば膜厚 15 nm）を積層した積層構造膜で構成することができる。より一般的には、有機発光材料層 8 は、たとえば、Tris(8-hydroxyquinolino)aluminum(III) (Alq<sub>3</sub>) など蛍光を示す金属錯体系材料膜、このような金属錯体系材料に DCM2、Rubrene、Coumaline、Perylene などの他の蛍光色素をドーブした膜、および 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl (CBP) に fac-tris(2-phenylpyridine) iridium (Ir(ppy)<sub>3</sub>) などのりん光発光色素をドーブした膜のうち、少なくとも一つを含む単層または複合層（複数層の積層膜）とすることが好ましい。

10

【 0 0 2 3 】

さらに、有機発光材料層 8 は、P 型有機半導体材料層 7 との間に介在された正孔輸送材料層を有していてもよく、また、正孔輸送材料と発光性材料とを混合成膜した構造としたりしてもよい。このような構造とすれば、発光領域に供給されるキャリアの量を調整したり、発光領域を電荷がリッチな P 型材料および N 型材料から離して電荷による発光減衰を防止したりすることができる。正孔輸送材料としては、a-NPD、TPD を始めとするジアミン系材料を挙げることができる。

20

【 0 0 2 4 】

同様の目的で、有機発光材料層 8 は、N 型有機半導体材料層 6（m-TDATA など）との間に介在された電子輸送層を有していてもよく、また、電子輸送材料と発光性材料とを混合成膜した構造としたりしてもよい。電子輸送材料としては、PBD を初めとするオキサジアゾール系材料や、TAZ を初めとするトリアゾール系材料、4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline (Bathophenanthroline) などを挙げることができる。

【 0 0 2 5 】

さらに、P 型有機半導体材料層 7 から有機発光材料層 8 への正孔の注入を容易にするために、両者の間に、正孔注入層として、Copper Phthalocyanine、m-MTDATA などの層（たとえば、層厚は 1 nm 以下）を介装してもよい。さらに、N 型有機半導体材料層 6 から有機発光材料層 8 への電子の注入を容易にするために、両者間に、電子注入層を介装する構造としてもよい。電子注入層としては、Alq<sub>3</sub> や Bathophenanthroline などの電子輸送性有機半導体にリチウム(Li)、セシウム(Cs)などのアルカリ金属をドーブした層、フッ化リチウム(LiF)を始めとするアルカリ金属・アルカリ土類金属フッ化物、酸化ゲルマニウム(GeO<sub>2</sub>)、酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)などの層を例示できる。

30

【 0 0 2 6 】

電子注入電極 3 および正孔注入電極 4 は、たとえば、基部と、この基部から延び出た互いに平行な複数の線状部とを含む櫛形電極であってもよい。そして、いずれも櫛形電極として形成された電子注入電極 3 および正孔注入電極 4 の線状部が、微小なギャップ（たとえば 10 μm 程度）を開けて噛み合うように基板上に形成されていてもよい。

40

図 2 は、図 1 の有機半導体発光素子の動作特性例を示すグラフである。横軸に電極間バイアス電圧 V<sub>d</sub>（ボルト）がとられ、縦軸には発光強度（任意単位）がとられていて、種々のゲート電圧 V<sub>g</sub>（ボルト）に関して特性を測定した結果が示されている。この図 2 から、ゲート電圧 V<sub>g</sub> に応じて発光強度の変調が可能であり、適切に電圧値を選択すれば、発光のオン/オフの制御が可能であることがわかる。

【 0 0 2 7 】

図 3 A ~ 3 F は、前記有機半導体発光素子の製造方法を工程順に示す図解的な断面図である。まず、図 3 A に示すように、表面に高濃度に N 型不純物を導入して不純物拡散層が

50

らなるゲート電極 1 が形成されたシリコン基板上に、酸化シリコン膜 2 が形成され、この酸化シリコン膜 2 上に所定パターンの電子注入電極 3 および正孔注入電極 4 が間隔を開けて形成される。そして、この状態で、電子注入電極 3 から正孔注入電極 4 に至る領域にフォトレジスト 20 が塗布される。この状態の基板の上方にフォトマスク 21 が配置され、フォトレジスト 20 が選択的に露光される。すなわち、フォトマスク 21 には、P 型有機半導体材料層 7 に対応する形状の開口 21a が形成されていて、この開口 21a に対応する領域のフォトレジスト 20 が選択的に紫外線露光される。フォトレジスト 20 は、紫外線露光を受けることにより、アルカリ現像液に対して可溶性に化学変化するものである。

#### 【0028】

10

次に、図 3B に示すように、アルカリ現像液を用いてフォトレジスト 20 を現像することにより、正孔注入電極 4 が露出させられる。このとき、フォトレジスト 20 は、P 型有機半導体材料層 7 のパターンを反転したパターン（反転パターン）に現像されることになる。この後、さらに、次に形成される P 型有機半導体材料層 7 と酸化シリコン膜 2 との密着力を強化するための表面処理として、HMDS（ヘキサメチルジシラザン（シランカップリング剤）：密着性向上塗布剤）処理が行われ、さらに、P 型有機半導体材料層 7 と正孔注入電極 4（たとえば Au からなるもの）との密着力を強化するために、チオール（Thiol）化合物を用いた表面処理が行われる。

#### 【0029】

その後、図 3C に示すように、全面が紫外線露光され、基板上のすべてのフォトレジスト 20 が紫外線によって露光される。

20

次いで、図 3D に示すように、全面に P 型有機半導体材料層 7 が蒸着され、さらに、図 3E に示すように、アルカリ現像液を用いて、フォトレジスト 20 が溶解させられる。これにより、P 型有機半導体材料層 7 の不要部分がリフトオフされる。フォトレジスト 20 は、図 3C の工程において予め紫外線に露光されているため、アルカリ現像液に容易に溶解する。また、P 型有機半導体材料層 7 の形成前に HMDS 処理およびチオール化合物による表面処理を行っているため、リフトオフ時にも P 型有機半導体材料層 7 と酸化シリコン膜 2 および正孔注入電極 4 との結合が強固に保持される。こうして、正孔注入電極 4 から電極間領域 10 の中間部 11 に至る領域に P 型有機半導体材料層 7 を形成することができる。

30

#### 【0030】

その後は、図 3F に示すように、全面に有機発光材料層 8 および N 型有機半導体材料層 6 が順に蒸着されて、有機半導体発光素子が完成する。

図 3F の構成では、有機発光材料層 8 が電子注入電極 3 と N 型有機半導体材料層 6 との間に介在しているが、電子は、有機発光材料層 8 を通り抜けて、電子注入電極 3 から N 型有機半導体材料層 6 へと注入されるので、動作上の問題はない。むしろ、図 1 に示すように、有機発光材料層 8 を電子注入電極 3 の上面には形成しないようにしてもよい。

#### 【0031】

図 4 は、この発明の第 2 の実施形態に係る方法が適用される有機半導体発光素子の構成を説明するための図解的な断面図である。この図 4 において前述の図 1 に示された各部に対応する部分には、図 1 の場合と同一の参照符号を付して示す。

40

この有機半導体発光素子では、有機発光材料層が設けられておらず、P 型有機半導体材料層 7 と N 型有機半導体材料層 6 とが、電極間領域 10 の中間部 11 で直接接合して、PN 接合域 12 を形成している。また、N 型有機半導体材料層 6 は、前記中間部 11 にその先端縁が位置していて、正孔注入電極 4 にまでは及んでいない。すなわち、この実施形態では、N 型有機半導体材料層 6 と P 型有機半導体材料層 7 とは、上下に積層された積層箇所を実質的に有していない。

#### 【0032】

この構成により、正孔注入電極 4 によって P 型有機半導体材料層 7 に注入された正孔は、中間部 11 付近の先端縁に蓄積され、電子注入電極 3 によって N 型有機半導体材料層 6

50

に注入された電子は中間部 11 付近の先端縁に蓄積される。これにより、PN 接合域 12 における正孔および電子の再結合により、高効率な発光が可能になる。

図 5 A ~ 5 H は、図 4 の有機半導体発光素子の製造方法を工程順に示す図解的な断面図である。図 5 A ~ 5 D の工程は、図 3 A ~ 3 E の工程と同様である。その後、図 5 E に示すように、全面にフォトレジスト 23 が塗布され、フォトマスク 24 をマスクとして紫外線露光が行われる。フォトマスク 24 には、N 型有機半導体材料層 6 に対応する領域に開口 24 a が形成されており、この開口 24 a に対応する領域が紫外線露光を受けることになる。フォトレジスト 23 は、紫外線露光を受けることによって、アルカリ現像液に可溶性に化学変化するものである。

【0033】

次に、図 5 F に示すように、フォトレジスト 23 がアルカリ現像液によって現像される。これにより、電子注入電極 3 から中間部 11 に至る領域のフォトレジスト 23 が剥離され、電子注入電極 3 および酸化シリコン膜 2 の電子注入電極 3 側の領域が露出する。このとき、フォトレジスト 23 は、N 型有機半導体材料層 6 のパターンの反転パターンに現像されることになる。

【0034】

この現像の後には、次に形成される N 型有機半導体材料層 6 と酸化シリコン膜 2 との密着力を強化するための表面処理として、HMDS を用いた密着強化処理が行われ、さらに、N 型有機半導体材料層 6 と電子注入電極 3 (たとえば Au からなるもの) との密着力を強化するために、チオール化合物を用いた表面処理が行われる。この後、全面が紫外線露光される。これにより、フォトレジスト 23 全体が紫外線に露光されることになる。

【0035】

次いで、図 5 G に示すように、全面に N 型有機半導体材料層 6 が蒸着させられ、その後、図 5 H に示すように、アルカリ現像液を用いてフォトレジスト 23 が溶解させられる。これにより、N 型有機半導体材料層 6 の不要部分がリフトオフされ、図 4 の構成の有機半導体発光素子が得られる。このリフトオフ工程では、基板上に N 型有機半導体材料層 6 および P 型有機半導体材料層 7 の 2 種類の有機半導体材料層が形成されているが、前述の全面紫外線露光工程を経ているため、当該 2 種類の有機半導体材料層 6, 7 のいずれに対しても、フォトレジスト 23 の選択比を大きくとることができる。したがって、有機半導体材料層 6, 7 に実質的な損傷を与えることなく、フォトレジスト 23 を溶解させて、N 型有機半導体材料層 6 をリフトオフできる。

【0036】

図 6 は、この発明の第 3 実施形態に係る方法が適用される有機半導体発光素子の構成を示す図解的な断面図である。この図 6 において、前述の図 1 に示された各部に対応する部分には、図 1 の場合と同一の参照符号を付して示す。

この有機半導体発光素子では、電極間領域 10 を二分するように、その中間部 11 に、酸化シリコン膜 2 に接する有機発光材料層 8 が配置されている。そして、この有機発光材料層 8 の両側に、P 型有機半導体材料層 7 および N 型有機半導体材料層 6 の積層構造膜が形成されている。したがって、正孔注入電極 4 および電子注入電極 3 のいずれにも P 型有機半導体材料層 7 が接している。また、有機発光材料層 8 の近傍の領域が、正孔注入電極 4 側の P 型有機半導体材料層 7 と電子注入電極 3 側の N 型有機半導体材料層 6 との間の PN 接合域 12 となる。

【0037】

有機発光材料層 8 は、キャリア移動度は低い、発光量子効率の高い材料である。そのため、正孔注入電極 4 から、これに接する P 型有機半導体材料層 7 に注入された正孔は、有機発光材料層 8 で堰き止められ、その先端縁に蓄積される。一方、N 型有機半導体材料層 6 には、電子注入電極 3 側の P 型有機半導体材料層 7 を通り抜けて電子が注入される。この電子は、正孔注入電極 4 側へと向かうが、有機発光材料層 8 で堰き止められ、その先端縁に蓄積される。こうして、有機発光材料層 8 を挟んで、正孔注入電極 4 側には正孔が豊富に蓄えられ、電子注入電極 3 側には電子が豊富に蓄えられる。これらが、発光量子効

10

20

30

40

50

率の高い有機発光材料層 8 で再結合することにより、高効率な発光が可能となる。

【 0 0 3 8 】

図 7 A ~ 7 E は、図 6 の有機半導体発光素子の製造方法を工程順に示す図解的な断面図である。まず、図 7 A に示すように、表面に高濃度に N 型不純物を導入して不純物拡散層からなるゲート電極 1 が形成されたシリコン基板上に、酸化シリコン膜 2 が形成され、この酸化シリコン膜 2 上に所定パターンの電子注入電極 3 および正孔注入電極 4 が間隔を開けて形成される。そして、この状態で、電子注入電極 3 から正孔注入電極 4 に至る領域にフォトレジスト 3 3 が塗布される。この状態の基板の上方にフォトマスク 3 4 が配置され、フォトレジスト 3 3 が選択的に露光される。すなわち、フォトマスク 3 4 には、P 型有機半導体材料層 7 に対応する形状の開口 3 4 a および N 型有機半導体材料層 6 に対応する開口 3 4 b が形成されていて、これらの開口 3 4 a , 3 4 b に対応する領域のフォトレジスト 3 3 が選択的に紫外線露光される。フォトレジスト 3 3 は、紫外線で露光されることによって、アルカリ現像液に可溶性性質に化学変化するものである。

10

【 0 0 3 9 】

次に、図 7 B に示すように、アルカリ現像液でフォトレジスト 3 3 を現像することにより、正孔注入電極 4 および電子注入電極 3 が露出させられる。このとき、電極間領域 1 0 の中間部 1 1 に、N 型有機半導体材料層 6 および P 型有機半導体材料層 7 の積層構造膜の反転パターンに対応したフォトレジスト 3 3 が残り、その両側では、電子注入電極 3 および正孔注入電極 4 との間の領域において、酸化シリコン膜 2 が露出する。

【 0 0 4 0 】

20

この後、さらに、次に形成される P 型有機半導体材料層 7 と酸化シリコン膜 2 との密着力を強化するための表面処理として、HMDS 処理が行われ、さらに、P 型有機半導体材料層 7 と正孔注入電極 4 および電子注入電極 3 (たとえば、いずれも Au からなるもの) との密着力を強化するために、チオール化合物を用いた表面処理が行われる。その後は、全面が紫外線露光される。

【 0 0 4 1 】

次いで、図 7 C に示すように、全面に P 型有機半導体材料層 7 および N 型有機半導体材料層 6 が順に積層形成され、さらに、図 7 D に示すように、アルカリ現像液を用いて、フォトレジスト 3 3 が溶解させられる。これにより、P 型有機半導体材料層 7 および N 型有機半導体材料層 6 の不要部分がリフトオフされる。こうして、電極間領域 1 0 の中間部 1 1 にギャップ 3 5 を有する積層構造膜 (有機半導体材料層 6 , 7 を積層した膜) が得られる。

30

【 0 0 4 2 】

リフトオフ工程では、基板上に N 型有機半導体材料層 6 および P 型有機半導体材料層 7 の 2 種類の有機半導体材料層が形成されているが、前述の全面紫外線露光工程を経ているため、当該 2 種類の有機半導体材料層 6 , 7 のいずれに対しても、フォトレジスト 2 3 の選択比を大きくとることができる。したがって、有機半導体材料層 6 , 7 に実質的な損傷を与えることなく、フォトレジスト 2 3 を溶解させて、2 種類の有機半導体材料層 6 , 7 を一括してリフトオフできる。

【 0 0 4 3 】

40

この後は、図 7 E に示すように、全面に有機発光材料層 8 を蒸着すると、ギャップ 3 5 内に有機発光材料層 8 が入り込み、図 6 の有機半導体発光素子と同等の構成が得られる。

図 8 は、この発明の第 4 の実施形態の方法が適用される有機半導体集積回路素子の図解的な断面図である。この有機半導体集積回路素子は、基板 4 0 (たとえば、ガラス基板またはシリコン基板) 上に複数の有機半導体トランジスタ 4 1 を形成して構成されている。個々の有機半導体トランジスタ 4 1 は、基板 4 0 上に形成されたゲート電極 4 2 と、このゲート電極 4 2 にゲート絶縁膜 4 3 (たとえば酸化シリコンからなるもの) を介して対向配置された有機半導体材料層 4 5 と、この有機半導体材料層 4 5 に接する一対の電極 4 6 , 4 7 (ソース電極およびドレイン電極) とを備えている。電極 4 6 , 4 7 は、有機半導体材料層 4 5 においてゲート電極 4 2 に対向している所定のチャンネル領域 4 8 を挟んで離

50

隔対向配置されている。

【 0 0 4 4 】

個々の有機半導体トランジスタ 4 1 を電氣的に分離する素子分離の目的で、隣り合う有機半導体トランジスタ 4 1 の有機半導体材料層 4 5 は、互いに間隔 D を開けて分離されている。この間隔 D は、たとえば、1 マイクロメートルのオーダーであり、これにより、サブミクロンルール of 有機半導体集積回路素子が構成されている。

図 9 A ~ 9 E は、図 8 の有機半導体集積回路素子における有機半導体材料層 4 5 の形成工程を工程順に示す図解的な断面図である。まず、図 9 A に示すように、ゲート電極 4 2、ゲート絶縁膜 4 3 および電極 4 6、4 7 が形成された基板 4 0 の表面（正確には、ゲート絶縁膜 4 3 および電極 4 6、4 7 の表面）の全面に、フォトレジスト 5 0 が塗布される。この状態の基板 4 0 の上方にフォトマスク 5 1 が配置され、フォトレジスト 5 0 が選択的に露光される。すなわち、フォトマスク 5 1 には、有機半導体材料層 4 5 に対応する形状の開口 5 1 a が形成されていて、この開口 5 1 a に対応する領域のフォトレジスト 5 0 が選択的に紫外線露光される。フォトレジスト 5 0 は、紫外線露光を受けることにより、アルカリ現像液に対して可溶性に化学変化するものである。

10

【 0 0 4 5 】

次に、図 9 B に示すように、アルカリ現像液を用いてフォトレジスト 5 0 を現像することにより、電極 4 6、4 7 の各一部が露出させられる。このとき、フォトレジスト 5 0 は、形成すべき有機半導体材料層 4 5 のパターンを反転したパターン（反転パターン）に現像されることになる。この後、さらに、次に形成される有機半導体材料層 4 5 とゲート絶縁膜 4 3 との密着力を強化するための表面処理として、HMD S 処理が行われ、さらに、有機半導体材料層 4 5 と電極 4 6、4 7（たとえば Au からなるもの）との密着力を強化するために、チオール化合物を用いた表面処理が行われる。

20

【 0 0 4 6 】

その後、図 9 C に示すように、全面が紫外線露光され、基板 4 0 上のすべてのフォトレジスト 5 0 が紫外線によって露光される。

次いで、図 9 D に示すように、全面に有機半導体材料層 4 5 が蒸着され、さらに、図 9 E に示すように、アルカリ現像液を用いて、フォトレジスト 5 0 が溶解させられる。これにより、有機半導体材料層 4 5 の不要部分がリフトオフされる。フォトレジスト 5 0 は、図 9 C の工程において予め紫外線に露光されているため、アルカリ現像液に容易に溶解し、有機半導体材料層 4 5 に対して高い選択比で除去される。また、有機半導体材料層 4 5 の形成前に HMD S 処理およびチオール化合物による表面処理を行っているため、リフトオフ時にも有機半導体材料層 4 5 とゲート絶縁膜 4 3 および電極 4 6、4 7 との結合が強固に保持される。こうして、個々の有機半導体トランジスタ 4 1 の電極 4 6、4 7 間に渡る領域に、これらの電極 4 6、4 7 に接する有機半導体材料層 4 5 を形成することができる。

30

【 0 0 4 7 】

図 1 0 A および図 1 0 B ならびに図 1 1 A および図 1 1 B は、この発明の第 5 の実施形態に係る方法を説明するための図解的な断面図である。図 1 0 A に示すように基板 6 0 上に断面がほぼ矩形のレジスト膜 6 1 のパターンを形成し、その上に有機材料層 6 2 を堆積してリフトオフを行うと、図 1 0 B に示すように、パターン化された有機材料層 6 2 のエッジ部に突起 6 3 が形成される場合がある。これが問題となる場合には、図 1 1 A に示すように、レジスト膜 6 1 を断面がほぼ逆台形形状となるように形成すると好ましい。これにより、図 1 1 B に示すように、リフトオフ後の有機材料層 6 2 は、エッジ部に突起のない良好な断面形状を有することができる。逆台形断面のレジスト膜 6 1 の形成には、たとえば、特許文献 2 または特許文献 3 に示されているような公知の方法を用いることができる。

40

【 0 0 4 8 】

有機材料層 6 2 のエッジ部の突起を抑制または防止する他の方法は、図 1 2 に示すように、形成しようとする有機材料層 6 2 の層厚に比較して、レジスト膜 6 1 を厚く（たとえ

50

ば、有機材料層 6 2 に対する層厚比で 1 0 以上) 形成することである。この場合、レジスト膜 6 1 のパターンの側壁 6 4 に付着する有機材料層部分の層厚は極めて薄くなるため、この有機材料層部分は、リフトオフ工程において、レジスト膜 6 1 とともに除去される。こうして、突起の形成を抑制または防止できる。

【 0 0 4 9 】

以上、この発明の実施形態について説明したが、この発明はさらに他の形態で実施することが可能であり、特許請求の範囲に記載された事項の範囲で種々の設計変更を施すことが可能である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 0 】

10

【図 1】この発明の第 1 実施形態に係る方法が適用される有機半導体発光素子の構成を図解的に示す断面図である。

【図 2】図 1 の有機半導体発光素子の動作特性例を示すグラフである。

【図 3】図 3 A ~ 3 F は、前記有機半導体発光素子の製造方法を工程順に示す図解的な断面図である。

【図 4】この発明の第 2 の実施形態に係る方法が適用される有機半導体発光素子の構成を説明するための図解的な断面図である。

【図 5】図 5 A ~ 5 H は、図 4 の有機半導体発光素子の製造方法を工程順に示す図解的な断面図である。

【図 6】この発明の第 3 実施形態に係る方法が適用される有機半導体発光素子の構成を示す図解的な断面図である。

20

【図 7】図 7 A ~ 7 E は、図 6 の有機半導体発光素子の製造方法を工程順に示す図解的な断面図である。

【図 8】この発明の第 4 実施形態に係る方法が適用される有機半導体発光素子の構成を示す図解的な断面図である。

【図 9】図 9 A ~ 9 E は、図 8 の有機半導体発光素子の製造方法を工程順に示す図解的な断面図である。

【図 1 0】有機材料層のエッジ部に突起が形成される問題を説明するための図解的な断面図である。

【図 1 1】図 1 1 A および図 1 1 B は、有機材料層のエッジ部の突起を抑制するための方法を説明するための図解的な断面図である。

30

【図 1 2】有機材料層のエッジ部の突起を抑制するための他の方法を説明するための図解的な断面図である。

【符号の説明】

【 0 0 5 1 】

- 1      ゲート電極
- 2      酸化シリコン膜
- 3      電子注入電極
- 4      正孔注入電極
- 5      有機半導体部
- 6      N 型有機半導体材料層
- 7      P 型有機半導体材料層
- 8      有機発光材料層
- 1 0    電極間領域
- 1 1    中間部
- 1 2    P N 接合域
- 1 5    ゲート制御回路
- 1 6    バイアス印加回路
- 2 0    フォトレジスト
- 2 1    フォトマスク

40

50

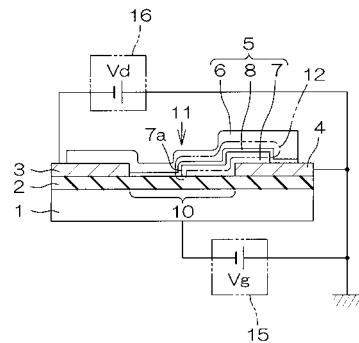
- 2 1 a 開口
- 2 3 フォトレジスト
- 2 4 フォトマスク
- 2 4 a 開口
- 3 3 フォトレジスト
- 3 4 フォトマスク
- 3 4 a 開口
- 3 4 b 開口
- 3 5 ギャップ
- 4 0 基板
- 4 1 有機半導体トランジスタ
- 4 2 ゲート電極
- 4 3 ゲート絶縁膜
- 4 5 有機半導体材料層
- 4 6 電極
- 4 7 電極
- 4 8 チャンネル領域
- 5 0 フォトレジスト
- 5 1 フォトマスク
- 5 1 a 開口
- 6 0 基板
- 6 1 レジスト膜
- 6 2 有機材料層
- 6 3 突起
- 6 4 側壁

10

20

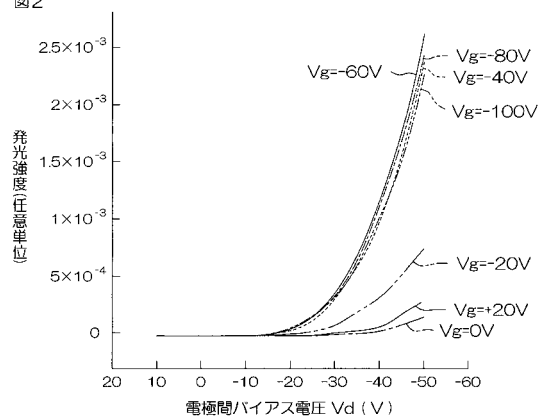
【図 1】

図1

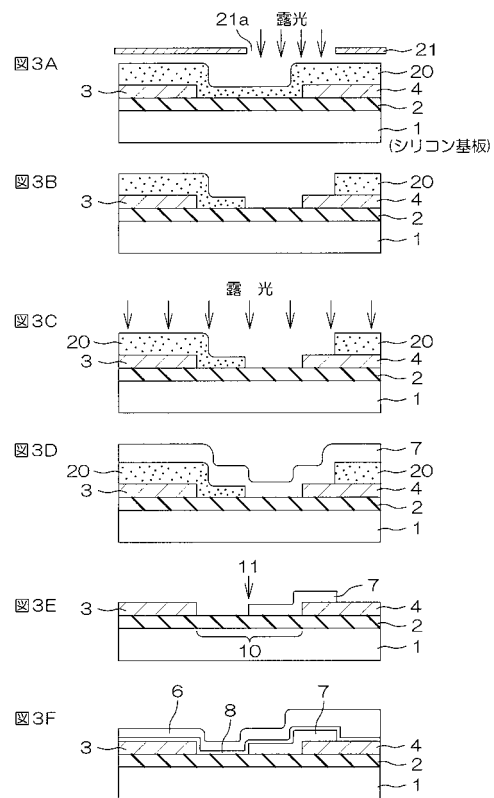


【図 2】

図2

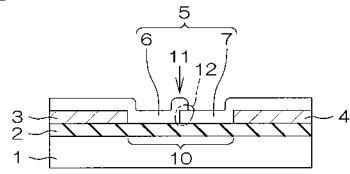


【図 3】

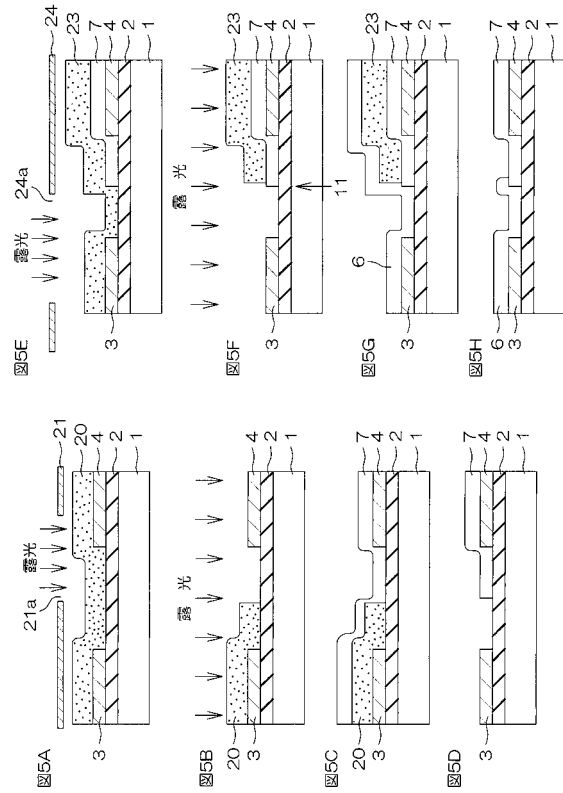


【図4】

図4

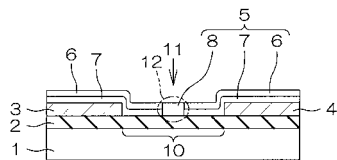


【図5】

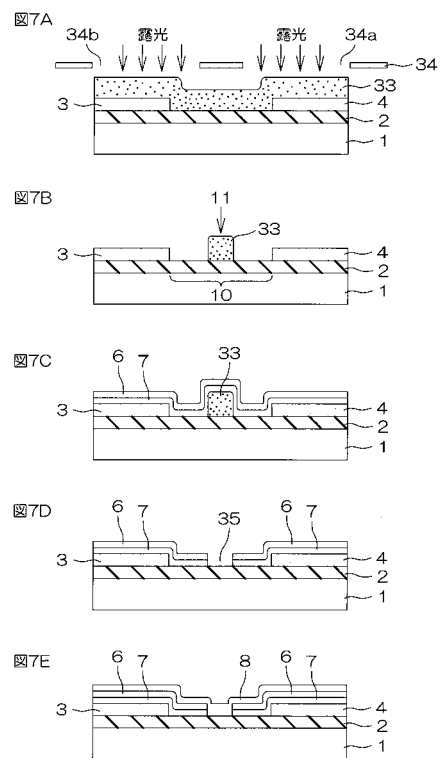


【図6】

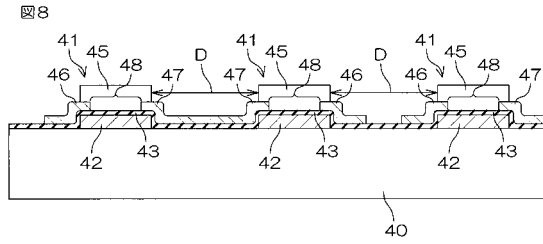
図6



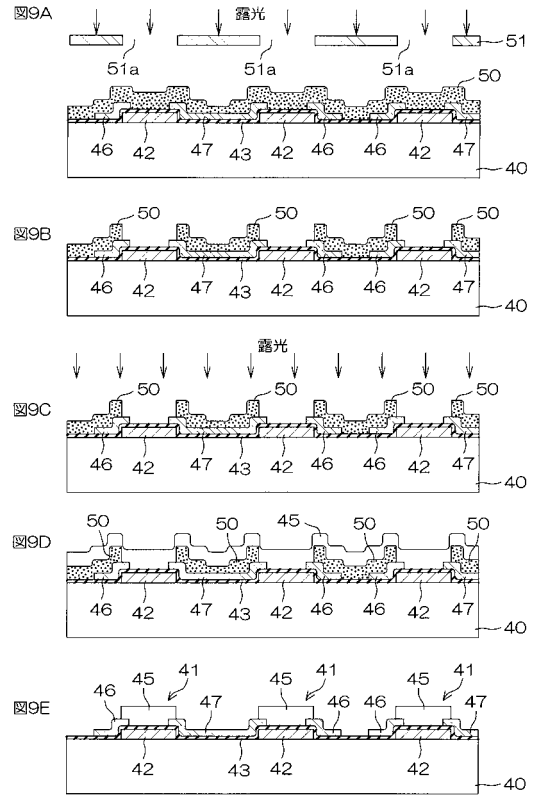
【図7】



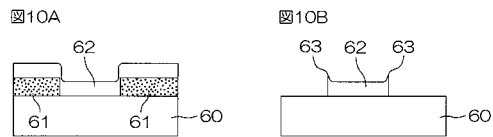
【図 8】



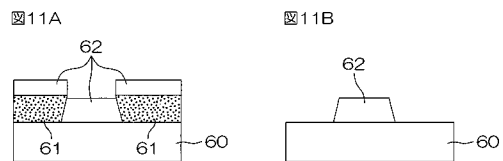
【図 9】



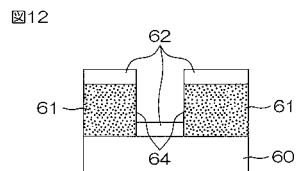
【図 10】



【図 11】



【図 12】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 L 51/50 (2006.01) H 0 5 B 33/14 A

(56)参考文献 特開平 0 8 - 2 8 8 0 6 4 ( J P , A )  
特開平 0 5 - 0 6 2 5 2 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 2 1 6 6 7 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 L 5 1 / 0 0 - 5 1 / 5 6  
H 0 5 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 2 8  
H 0 1 L 2 9 / 7 8 6  
H 0 1 L 2 1 / 3 3 6

|                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |         |            |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 有机材料层形成方法                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JP4972728B2</a>                                                                                                                                                                                                                                                                               | 公开(公告)日 | 2012-07-11 |
| 申请号            | JP2005249550                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 申请日     | 2005-08-30 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 国立大学法人京都大学<br>日本电信电话株式会社<br>日本先锋公司<br>株式会社日立制作所<br>三菱化学株式会社<br>罗姆股份有限公司                                                                                                                                                                                                                                   |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 国立大学法人京都大学<br>日本电信电话株式会社<br>先锋公司<br>株式会社日立制作所<br>三菱化学株式会社<br>ROHM株式会社                                                                                                                                                                                                                                     |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | 日本电信电话株式会社<br>ROHM株式会社                                                                                                                                                                                                                                                                                    |         |            |
| [标]发明人         | 菅沼直俊                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |         |            |
| 发明人            | 菅沼 直俊                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |         |            |
| IPC分类号         | H05B33/10 H01L29/786 H01L21/336 H01L51/05 H01L51/40 H01L51/50                                                                                                                                                                                                                                             |         |            |
| CPC分类号         | H01L51/0016 G03F7/40 H01L51/52 H01L51/5203 H01L51/56                                                                                                                                                                                                                                                      |         |            |
| FI分类号          | H05B33/10 H01L29/78.618.B H01L29/78.627.C H01L29/28.100.A H01L29/28.310.K H05B33/14.A                                                                                                                                                                                                                     |         |            |
| F-TERM分类号      | 3K007/AB18 3K007/BA06 3K007/DB03 3K007/FA00 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/CC45 3K107/           /GG00 3K107/GG11 3K107/GG15 3K107/GG23 5F110/AA04 5F110/BB20 5F110/CC03 5F110/DD05           5F110/DD13 5F110/EE08 5F110/FF02 5F110/GG05 5F110/GG19 5F110/GG28 5F110/HK02 5F110/           /HK17 5F110/QQ14 |         |            |
| 其他公开文献         | JP2007066626A                                                                                                                                                                                                                                                                                             |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                                                                                                                                                                 |         |            |

#### 摘要(译)

要解决的问题：提供一种形成有机材料层的方法，该方法实现形成具有保持层的电特性的极精细图案。ŽSOLUTION：该有机半导体发光元件包括电子注入电极3，空穴注入电极4，有机半导体部分5，氧化硅膜2和栅电极1，栅电极1与硅半导体部分5相对放置半导体部分5包括P型有机半导体材料层7，N型有机半导体材料层6和有机发光材料层8.形成时，反向形成抗蚀剂20然后，使用HMDS（HexaMethylDiSilazane）和硫醇化合物进行表面处理，然后暴露整个表面的P型有机半导体层7的图案。随后，在整个表面上形成P型有机半导体层7，并将抗蚀剂20溶解在碱性显影剂溶液中，然后通过剥离工艺将P型有机半导体层图案化。Ž

