

(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
2011 年 3 月 24 日(24.03.2011)

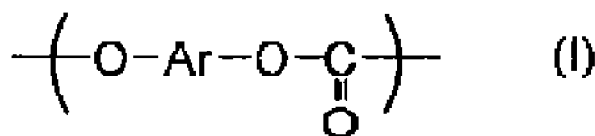
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/033749 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 29/786 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
H01L 21/312 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
H01L 21/336 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/005548
- (22) 国際出願日: 2010 年 9 月 10 日(10.09.2010)
- (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 2009-218082 2009 年 9 月 18 日(18.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 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): 菅原孝宜 (KAMBARA, Takayoshi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 中村浩昭 (NAKAMURA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 齊藤雅俊 (SAITO, Masatoshi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 彦坂高明 (HIKOSAKA, Takaaki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 渡辺喜平, 外 (WATANABE, Kihei et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビル 3 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

(54) Title: THIN-FILM TRANSISTOR

(54) 発明の名称: 薄膜トランジスタ



(57) Abstract: Disclosed is a thin-film transistor wherein at least three terminals, namely a gate electrode, source electrode and drain electrode, an insulator layer, and a semiconductor layer are provided on a substrate, and the current between the source and drain is controlled by application of voltage to the gate electrode. The insulating layer is a layer which has been laminated by means of a coating method and which contains polycarbonate that has solubility with respect to at least one solvent selected from tetrahydrofuran, cyclohexanone and toluene of at least 5 wt%, and that comprises repeating units represented by formula (I).

(57) 要約: 少なくとも基板上にゲート電極、ソース電極及びドレイン電極の 3 端子、絶縁体層並びに半導体層が設けられ、ソースドレイン間電流をゲート電極に電圧を印加することによって制御する薄膜トランジスタにおいて、前記絶縁体層が、塗布法により積層された層であり、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン及びトルエンから選択される少なくとも 1 つの溶媒に対する溶解度が 5 重量%以上であって、下記式 (I) で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートを含有する薄膜トランジスタ。

WO 2011/033749 A1

明 細 書

発明の名称： 薄膜トランジスタ

技術分野

[0001] 本発明は、薄膜トランジスタに関する。さらに詳しくは、特定の材料を含有する絶縁体層を有する有機薄膜トランジスタに関する。

背景技術

[0002] 薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）は、液晶表示装置等の表示用のスイッチング素子として広く用いられている。

従来、このＴＦＴは、アモルファスや多結晶のシリコンを用いて作製されていたが、シリコンを用いたＴＦＴの作製に用いられるＣＶＤ（Chemical Vapor Deposition）装置は、非常に高額であり、ＴＦＴを用いた表示装置等の大型化は、製造コストの大幅な増加を伴うという問題点があった。また、アモルファスや多結晶のシリコンを成膜するプロセスは非常に高い温度下で行われるため、基板として使用可能な材料の種類が限られ、軽量の樹脂基板等は使用できないという問題があった。

[0003] 上記問題を解決するため、アモルファス及び多結晶のシリコンに替えて、有機物を用いたＴＦＴが提案されている。有機物を用いてＴＦＴを形成する際の成膜方法としては、真空蒸着法及び塗布法で成膜可能なことが知られており、特に塗布法を用いることにより、製造コストの上昇を抑えつつ素子の大型化が実現可能になり、成膜時に必要となるプロセス温度を比較的低温にすることができる。このため、有機物を用いたＴＦＴでは、基板に用いることができる材料の選択の制限が少ないといった利点がある。

有機物を用いたＴＦＴについては、盛んに報告がなされ（例えば非特許文献１及び２）、その実用化が期待されている。

[0004] ＴＦＴにおける電気伝導は、絶縁膜界面に電場誘起された電荷が担うため、電気伝導は、絶縁膜の影響を強く受ける。

非特許文献３は、クロロホルム溶液のスピンコートによってビスフェノ

ールAを原料とするポリカーボネート層をゲート絶縁体層として用いることで、隣接する有機半導体薄膜における有機分子が基板に対して垂直に配向したと開示している。特許文献1は、支持基板に対しポリカーボネート等の適切な絶縁膜を選ぶことで可撓性を有し高移動度で高いオンオフ比を有する有機トランジスタを実現できたと開示しており、実施例ではポリカーボネートのクロロホルム溶液を用いて、スピンコートプロセスにより絶縁膜を形成している。

[0005] 従来知られているビスフェノールA型ポリカーボネートは、ハロゲン系溶媒への溶解性は良好であるが、テトラヒドロフラン（THF）等の非ハロゲン系溶媒への溶解度は十分でなかった。また、ハロゲン系溶媒を用いて作製した素子には、溶媒由来のハロゲン原子が残存しているため、これがトランジスタ性能に悪影響を与え、作製された素子の使用段階での特性劣化を誘発する問題があった。

[0006] 加えて、ハロゲン系溶媒は環境及び人体への負荷が大きいという問題がある。特許文献1、非特許文献3等が開示するビスフェノールAを原料とするポリカーボネートは、非ハロゲン系の溶剤に対して溶解度が低く、非ハロゲン系溶媒を用いた塗布プロセスに適用できない問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2004-128469号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：G. Dimitrakopoulosら、Advanced Materials 14巻、99頁 2002年

非特許文献2：A. Facchettiら、Advanced Materials 17巻、1705頁 2005年

非特許文献3：Q. Zhangら 真空（J. Vac. Soc. Jpn）, 49（2006） 446

発明の概要

[0009] 本発明の目的は、非ハロゲン溶媒を用いた塗布法により積層可能な絶縁体層を有し、応答速度（駆動速度）が早く、オン／オフ比が大きい、優れたトランジスタ特性を有する薄膜トランジスタを提供することである。

また、本発明の目的は、経時劣化を低減し、及び環境負荷の軽減可能な薄膜トランジスタを提供することである。

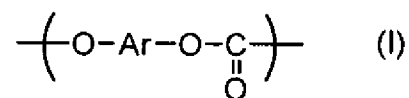
[0010] 本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、特定の構造を有するポリカーボネート樹脂層が非ハロゲン系溶媒を用いた塗布プロセスにより形成することができ、それをゲート絶縁体層に用いた薄膜トランジスタは、応答速度（駆動速度）が高速で、高いオン／オフ比を有することを見出し、本発明を完成させた。

[0011] 本発明によれば、以下の薄膜トランジスタが提供される。

1. 少なくとも基板上にゲート電極、ソース電極及びドレイン電極の3端子、絶縁体層並びに半導体層が設けられ、ソースドレイン間電流をゲート電極に電圧を印加することによって制御する薄膜トランジスタにおいて、

前記絶縁体層が、塗布法により積層された層であり、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン及びトルエンから選択される少なくとも1つの溶媒に対する溶解度が5重量%以上であって、下記式（I）で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートを含む薄膜トランジスタ。

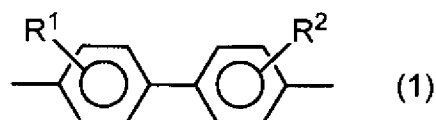
[化1]



（式中、A r は2価の芳香族基である。）

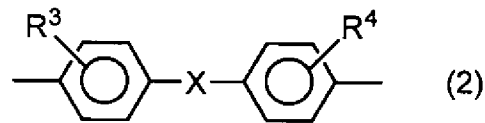
2. 前記式（I）のA r が、下記式（1）又は（2）で表される結合基である1に記載の薄膜トランジスタ。

[化2]



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子又は炭素数1～3のアルキル基である。)

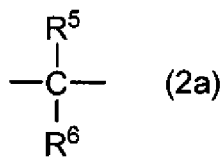
[化3]



(式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン原子である。)

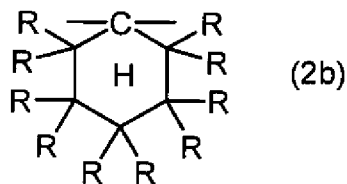
Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、9,9-フルオレニリデン基、下記式(2a)、(2b)、(2c)、又は(2d)で表される結合基である。)

[化4]



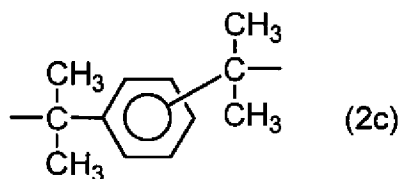
(式中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、又は炭素数6～12のアリール基であり、 R^5 及び R^6 は、互いに結合して炭素数4～12のシクロアルキリデン基を形成してもよい。)

[化5]



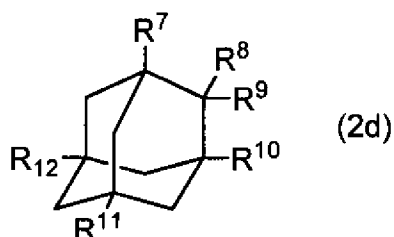
(式中、Rは、それぞれ水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、Rのうち、少なくとも1つが炭素数1～3のアルキル基である。)

[化6]



(式(2c)で表される結合基は、o-、m-、p-のいずれでもよい。)

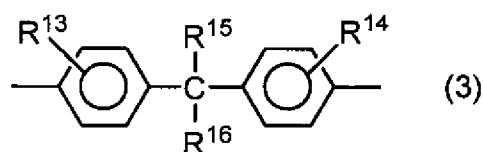
[化7]



(式中、 $R^7 \sim R^{12}$ のうち2つが結合基であり、結合基である $R^7 \sim R^{12}$ は、それぞれ単結合又はアルキレン基であり、結合基ではない $R^7 \sim R^{12}$ は、それぞれ水素原子、又は炭素数1～4のアルキル基である。)

3. 前記式(I)のArが、非対称構造を有する下記式(3)で表される結合基である1又は2に記載の薄膜トランジスタ。

[化8]



(式中、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン原子である。

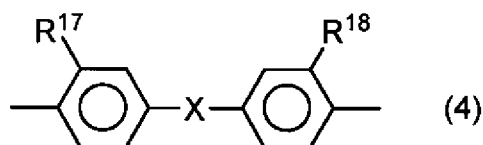
R^{15} 及び R^{16} は、互いに異なる置換基であり、それぞれ水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、又は炭素数6～12のアリール基である。)

4. 前記式(I)のArが、前記式(2)で表される結合基であって、Xが前記式(2a)で表される結合基であり、 R^5 及び R^6 が互いに結合した炭素数4～12のシクロアルキリデン基である2に記載の薄膜トランジスタ。

5. 前記式(I)のArが、下記式(4)で表される結合基である1又は2

に記載の薄膜トランジスタ。

[化9]

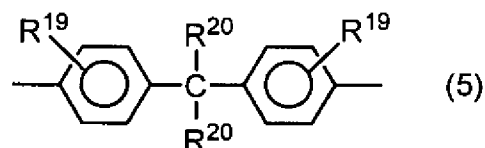


(式中、Xは前記式(2)と同様である。

R¹⁷及びR¹⁸は、それぞれ炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン原子である。)

6. 前記式(I)のA_rが、下記式(5)で表される結合基である1に記載の薄膜トランジスタ。

[化10]

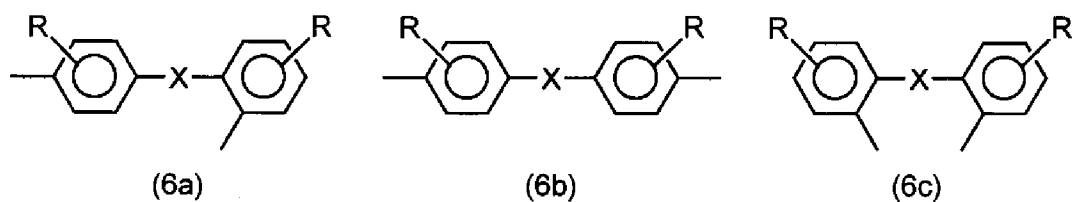


(式中、R¹⁹は、水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン原子である

R²⁰は、それぞれ炭素数6～12のアリール基、炭素数4～12の脂肪族炭化水素基である。)

7. 前記式(I)のA_rが下記式(6a)、(6b)及び(6c)で表される結合基を有し、これら結合基の個数が(6a+6c)/(6a+6b+6c)=0.05～0.95を満たす1に記載の薄膜トランジスタ。

[化11]



(式中、Xは前記式(2)と同様である。

Rは、水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12のア

リール基、又はハロゲン原子である。)

8. 少なくとも基板上にゲート電極、ソース電極及びドレイン電極の3端子、絶縁体層並びに半導体層が設けられ、ソースドレイン間電流をゲート電極に電圧を印加することによって制御する薄膜トランジスタにおいて、

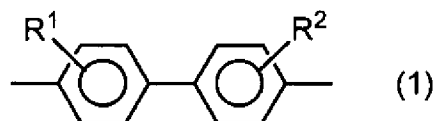
前記絶縁体層が、塗布法により積層された層であり、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン及びトルエンから選択される少なくとも1つの溶媒に対する溶解度が5重量%以上であって、下記式(II)で表される繰り返し単位及び下記式(III)で表される繰り返し単位との共重合体からなるポリカーボネートを含む薄膜トランジスタ。

[化12]



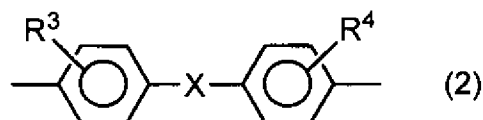
(式中、 Ar^2 及び Ar^3 は、それぞれ下記式(1)又は(2)で表される結合基であって、 Ar^2 及び Ar^3 は互いに異なる結合基である。)

[化13]



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子又は炭素数1～3のアルキル基である。)

[化14]

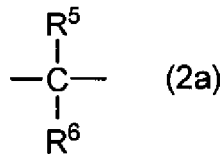


(式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン原子である。)

Xは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、9,9-フルオレニリデン基、下記式(2a)、(2b)、(2c)、又は(2d)で表さ

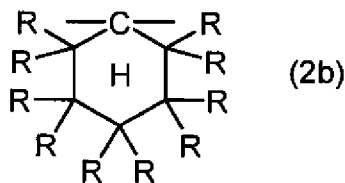
れる結合基である。)

[化15]



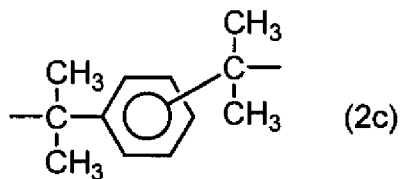
(式中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、又は炭素数6～12のアリール基であり、 R^5 及び R^6 は、互いに結合して炭素数4～12のシクロアルキリデン基を形成してもよい。)

[化16]



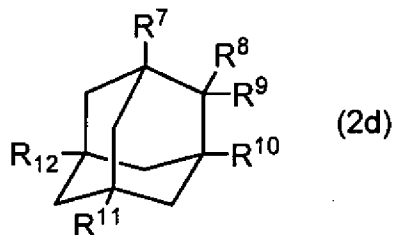
(式中、Rは、それぞれ水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、Rのうち、少なくとも1つが炭素数1～3のアルキル基である。)

[化17]



(式(2c)で表される結合基は、o-、m-、p-のいずれでもよい。)

[化18]



(式中、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{12}$ のうち2つが結合基であり、結合基である $\text{R}^7 \sim \text{R}^{12}$ は、それぞれ単結合又はアルキレン基であり、結合基ではない $\text{R}^7 \sim \text{R}^{12}$ は、それ

ぞれ水素原子、又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基である。)

9. 前記ポリカーボネートのテトラヒドロフランに対する溶解度が 7 重量%以上である 1 ～ 8 のいずれかに記載の薄膜トランジスタ。

10. 前記半導体層が有機半導体である 1 ～ 9 のいずれかに記載の有機薄膜トランジスタ。

[0012] 本発明によれば、非ハロゲン溶媒を用いた塗布法により積層可能な絶縁体層を有し、応答速度（駆動速度）が早く、オン／オフ比が大きい、優れたトランジスタ特性を有する薄膜トランジスタが提供できる。

また、本発明によれば、経時劣化を低減し、及び環境負荷の軽減可能な薄膜トランジスタが提供できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の薄膜トランジスタの一実施形態を示す図である。

[図2]本発明の薄膜トランジスタの他の実施形態を示す図である。

[図3]本発明の薄膜トランジスタの他の実施形態を示す図である。

[図4]本発明の薄膜トランジスタの他の実施形態を示す図である。

[図5]本発明の薄膜トランジスタの他の実施形態を示す図である。

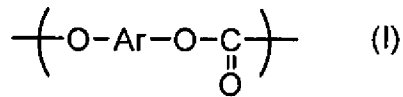
[図6]本発明の薄膜トランジスタの他の実施形態を示す図である。

[図7]基板兼ゲート電極の Si 基板及びリード線接続用電極を有する本発明の薄膜トランジスタの一実施形態を示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の薄膜トランジスタは、少なくとも基板上にゲート電極、ソース電極及びドレイン電極の 3 端子、絶縁体層並びに有機半導体層が設けられ、ソースドレイン間電流をゲート電極に電圧を印加することによって制御し、絶縁体層が、塗布法により積層された層であり、テトラヒドロフラン、シクロヘキサンノン及びトルエンから選択される少なくとも 1 つの非ハロゲン溶媒に対する溶解度が 5 重量%以上であって、下記式 (I) で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートを含有する。

[化19]



(式中、A_rは2価の芳香族基である。)

[0015] 本発明の薄膜トランジスタの絶縁体層は、式（I）で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートを含む。

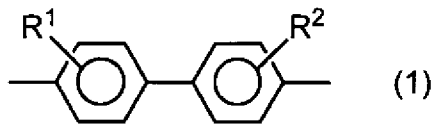
本発明の薄膜トランジスタの絶縁体層が含むポリカーボネート（以下、単に本発明のポリカーボネートという場合がある）は、非ハロゲン溶媒に対する溶解度（室温・常圧）が5重量%以上であり、好ましくは7重量%以上であり、より好ましくは10重量%以上である。尚、溶解度の上限は高いほど好ましいが、実質的な溶解度の上限は40重量%である。

[0016] 本発明のポリカーボネートは、非ハロゲン溶媒に対する溶解度が5重量%以上であるので、本発明の薄膜トランジスタの絶縁体層を積層する際に、本発明のポリカーボネートを非ハロゲン溶媒に溶解させて、当該絶縁体層を塗布法で積層することができる。非ハロゲン溶媒は、環境破壊及び素子性能劣化の原因となるハロゲン原子を含まないので、本発明の薄膜トランジスタは、素子作製時の環境負荷が小さく、経時劣化も低減することができる。

[0017] 上記非ハロゲン溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール、酢酸エチル、エチルセルソルブ等のエステル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン等のエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチルホルムアミド等を挙げることができる。

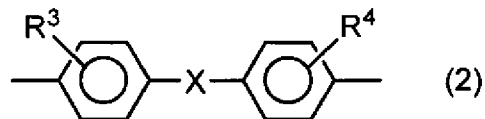
[0018] 本発明のポリカーボネートは、好ましくは式（I）のA_rが、下記式（1）又は（2）で表される結合基であり、これらの結合基の中でより好ましくは式（I）のA_rが、式（2）で表される結合基であって、Xが式（2a）で表される結合基であり、R⁵及びR⁶が互いに結合した炭素数4～12のシクロアルキリデン基である結合基である。

[化20]



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子又は炭素数1～3のアルキル基である。)

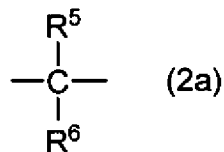
[化21]



(式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン原子である。)

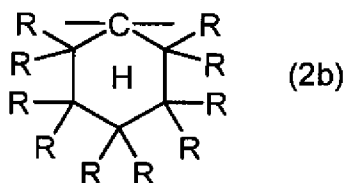
Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、9, 9-フルオレニリデン基、下記式(2a)、(2b)、(2c)、又は(2d)で表される結合基である。)

[化22]



(式中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、又は炭素数6～12のアリール基であり、 R^5 及び R^6 は、互いに結合して炭素数4～12のシクロアルキリデン基を形成してもよい。)

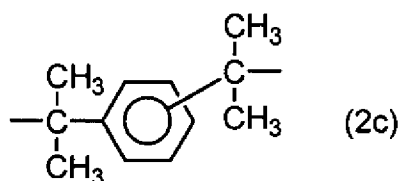
[化23]



(式中、Rは、それぞれ水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、R

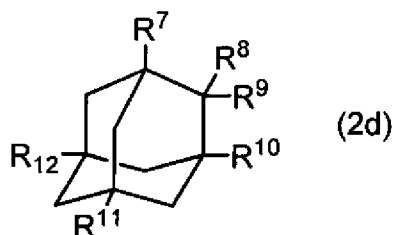
のうち、少なくとも1つが炭素数1～3のアルキル基であり、好ましくは少なくとも3つが炭素数1～3のアルキル基である。)

[化24]



(式(2c)で表される結合基は、o-、m-、p-のいずれでもよい。)

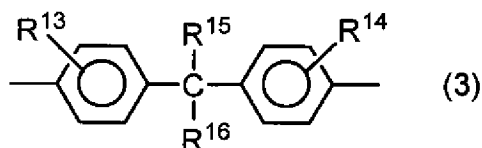
[化25]



(式中、 $R^7 \sim R^{12}$ のうち2つが結合基であり、結合基である $R^7 \sim R^{12}$ は、それぞれ単結合又はアルキレン基であり、結合基ではない $R^7 \sim R^{12}$ は、それぞれ水素原子、又は炭素数1～4のアルキル基である。)

[0019] 本発明のポリカーボネートは、好ましくは式(I)のArが、非対称構造を有する下記式(3)で表される結合基、下記式(4)で表される結合基、又は下記式(5)で表される結合基である。

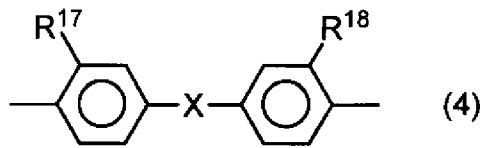
[化26]



(式中、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン原子である。

R^{15} 及び R^{16} は、互いに異なる置換基であり、それぞれ水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、又は炭素数6～12のアリール基である。)

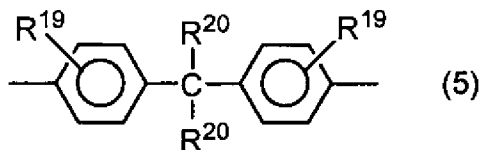
[化27]



(式中、Xは前記式(2)と同様である。

R¹⁷及びR¹⁸は、それぞれ炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン原子である。)

[化28]

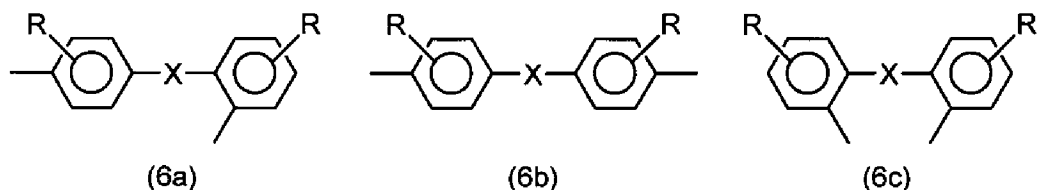


(式中、R¹⁹は、水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン原子である

R²⁰は、それぞれ炭素数6～12のアリール基、炭素数4～12の脂肪族炭化水素基である。)

[0020] また、本発明のポリカーボネートは、好ましくは式(1)のArが下記式(6a)、(6b)及び(6c)で表される結合基を有し、これら結合基の個数が $(6a + 6c) / (6a + 6b + 6c) = 0.05 \sim 0.95$ を満たす。

[化29]



(式中、Xは前記式(2)と同様である。

Rは、それぞれ水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン原子である。)

[0021] 上記式 $(6a + 6c) / (6a + 6b + 6c)$ において、6aは式(6a

）で表される結合基の個数であり、6 bは式（6 b）で表される結合基の個数であり、6 cは式（6 c）で表される結合基の個数である。

[0022] 上記（6 a + 6 c）／（6 a + 6 b + 6 c）は、より好ましくは0.1～0.7であり、さらに好ましくは0.2～0.5である。

（6 a + 6 c）／（6 a + 6 b + 6 c）が0.05未満の場合、ポリカーボネートが非ハロゲン溶剤に不溶となるおそれがある。

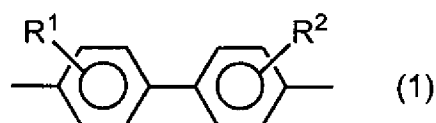
[0023] 本発明のポリカーボネートとして、上記式（I）で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートの代わりに、下記式（II）で表される繰り返し単位及び下記式（III）で表される繰り返し単位との共重合体からなるポリカーボネートを用いることができる。

[化30]



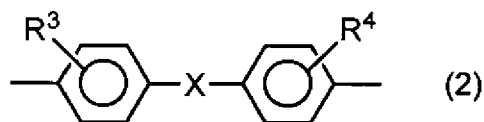
（式中、 Ar^2 及び Ar^3 は、それぞれ下記式（1）又は（2）で表される結合基であって、 Ar^2 及び Ar^3 は互いに異なる結合基である。）

[化31]



（式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子又は炭素数1～3のアルキル基である。）

[化32]



（式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン原子である。

Xは、—O—、—S—、—SO—、—SO₂—、—CO—、9,9-フルオ

レニリデン基、上記式（2 a）、（2 b）、（2 c）、又は（2 d）で表される結合基である。）

[0024] 上記式（II）で表される繰り返し単位及び上記式（III）で表される繰り返し単位との共重合体からなるポリカーボネートにおいて、式（II）で表される繰り返し単位及び式（III）で表される繰り返し単位の比率が、好ましくは $(II) / ((II) + (III)) = 0.05 \sim 0.95$ である。

$(II) / ((II) + (III))$ が 0.05 未満又は 0.95 超の場合、例えばポリカーボネートがビスフェノール A の様な結晶性の高い骨格を有する場合、その特性が強く発現して、非ハロゲン溶剤に対する溶解性が低下するおそれがある。

[0025] 上記式（II）で表される繰り返し単位及び上記式（III）で表される繰り返し単位との共重合体からなるポリカーボネートは、式（I）で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートと同様に、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン及びトルエンから選択される少なくとも 1 つの非ハロゲン溶媒に対する溶解度が 5 重量%以上である。従って、上記式（II）で表される繰り返し単位及び上記式（III）で表される繰り返し単位との共重合体からなるポリカーボネートを非ハロゲン溶媒に溶解し、当該溶液を用いて、塗布法で本発明の薄膜トランジスタの絶縁体層を積層することができる。

[0026] 式（I）で表される繰り返し単位からなるポリカーボネート、及び式（II）で表される繰り返し単位及び式（III）で表される繰り返し単位との共重合体からなるポリカーボネートは、20℃における塩化メチレンを溶媒とする濃度 0.5 g/dl の溶液の還元粘度 $[\eta_{sp}/C]$ が、好ましくは 0.1 ~ 5 dl/g であり、より好ましくは 0.3 ~ 3 dl/g、特に好ましくは 0.5 ~ 2.5 dl/g である。

還元粘度 $[\eta_{sp}/C]$ が、0.1 g/dl 未満の場合、塗布膜の強度不十分であり、剥離、割れ等の不具合が発生するおそれがある。一方、還元粘度 $[\eta_{sp}/C]$ が 5 dl/g を超の場合、塗工液から膜を成形するときに、塗工粘度が高くなりすぎて、生産性の低下、及び膜厚にむらが発生するおそれがある。

ある。

[0027] ポリカーボネートの還元粘度を上記範囲にするには、例えば、反応条件の選択、分岐剤及び分子量調節剤の使用量を調整等を行うことによってなすことができる。また、得られたポリカーボネートに適宜物理的処理（混合、分画等）及び／又は化学的処理（ポリマー反応、架橋処理、部分分解処理等）を施すことで、所定の還元粘度 $[\eta_{sp}/c]$ のポリカーボネートとすることもできる。

[0028] R^1 、 R^2 及び式（2b）のRの炭素数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基が好ましい。

$R^7 \sim R^{12}$ の炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、2-ブチル基、*t*-ブチル基、イソブチル基が好ましい。

$R^7 \sim R^{12}$ のアルキレン基としては、1, 7-ヘプチレン基、1, 8-オクチレン基、1, 10-デシレン基、1, 12-ドデシレン基が好ましい。

$R^3 \sim R^6$ 、 $R^{13} \sim R^{19}$ 、及び式（6a）、（6b）、（6c）のRの炭素数1～6の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、2-ブチル基、*t*-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が好ましい。

$R^3 \sim R^6$ 、 $R^{13} \sim R^{20}$ 、及び式（6a）、（6b）、（6c）のRの炭素数6～12のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基が好ましい。

R^5 及び R^6 の炭素数4～12のシクロアルキリデン基としては、1, 1-シクロペンチリデン基、1, 1-シクロヘキシリデン基、1, 1-シクロオクチリデン基、1, 1-シクロドデシリデン基が好ましい。

R^{20} の炭素数4～12の脂肪族炭化水素基としては、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基が好ましい。

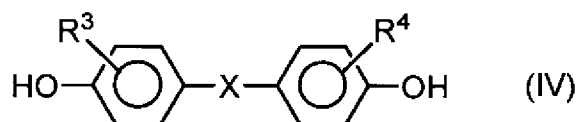
[0029] 本発明のポリカーボネートは、上記繰り返し単位のみから構成されていて

もよいし、非ハロゲン溶媒に対する溶解度が5 w t %以上であれば、本発明の目的に支障のない範囲で上記以外の他の繰り返し単位を有していてもよい。

[0030] また、本発明の薄膜トランジスタの絶縁体層は、本発明のポリカーボネートのみから構成されていてもよいし、他のポリカーボネート成分、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、光ラジカル重合系、光カチオン重合系の光硬化性樹脂、アクリロニトリル成分を含有する共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ノボラック樹脂、及びシアノエチルプルラン、ワックス、ポリエチレン、ポリクロロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリオキシメチレン、ポリビニルクロライド、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリサルホン、ポリカーボネート、ポリイミドシアノエチルプルラン、ポリ（ビニルフェノール）（PVP）、ポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）、ポリスチレン（PS）、ポリオレフィン、ポリアクリルアミド、ポリ（アクリル酸）、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリイミド、ポリキシリレン、エポキシ樹脂に加え、プルラン等のポリマー、及び添加物を適宜さらに含んでもよい。

[0031] 本発明のポリカーボネートは、二価フェノールと炭酸エステル形成化合物とを反応させることにより製造でき、例えば、下記式（IV）で表される二価フェノール（IV）及び／又は二価フェノール（IV）とは別の構造を有する二価フェノールとを炭酸エステル形成性化合物と反応させることにより、製造することができる。

[化33]



（式中、 R^3 、 R^4 及びXは、式（2）と同様である。）

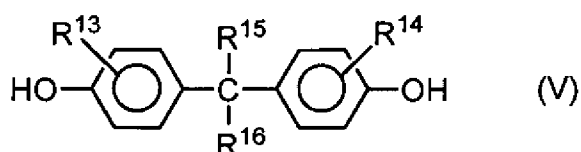
[0032] 式（IV）で表される二価フェノールの具体例としては、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、2, 2-ビス（4-ヒドロ

キシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) オクタン、4, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘプタン、3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、4, 4'-ジヒドロキシテトラフェニルメタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、2, 2-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2- (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -2- (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、2, 2-ビス (2-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス (2-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ブタン、1, 1-ビス (2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) エタン、1, 1-ビス (2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロパン、1, 1-ビス (2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ブタン、1, 1-ビス (2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) イソブタン、1, 1-ビス (2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ヘプタン、1, 1-ビス (2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) -1-フェニルメタン、1, 1-ビス (2-tert-アミル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ブタン、ビス (3-クロ

ロー4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-ブロモ-4-ヒドロキシ-5-クロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1-フェニル-1, 1-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、1, 1-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジシクロヘキシルビフェニル、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン等が挙げられる。

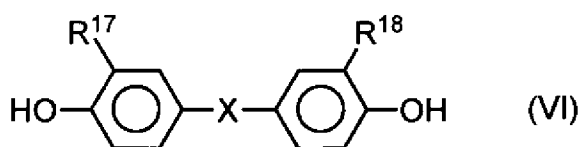
[0033] 式(IV)で表される2価フェノールは、好ましくは下記式(V)で表される非対称構造を有する2価フェノール、又は下記式(VI)で表される各ベンゼン環のオルト位に置換基を有する2価フェノール、下記式(VII)で表される R^5 及び R^6 が互いに結合して炭素数4～12のシクロアルキリデン基を形成した2価フェノール、下記式(VIII)で表される2価フェノール、又は下記式(IX)で表される $(6a+6c)/(6a+6b+6c)$ が0.05～0.95を満たす2価フェノールである。

[化34]



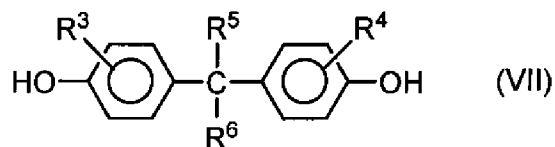
(式中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、式(3)と同様である。)

[化35]



(式中、X、 R^{17} 及び R^{18} は、式(4)と同様である。)

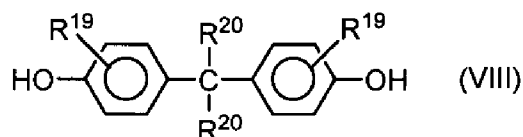
[化36]



(式中、 R^3 、 R^4 は、式(2)と同様である。

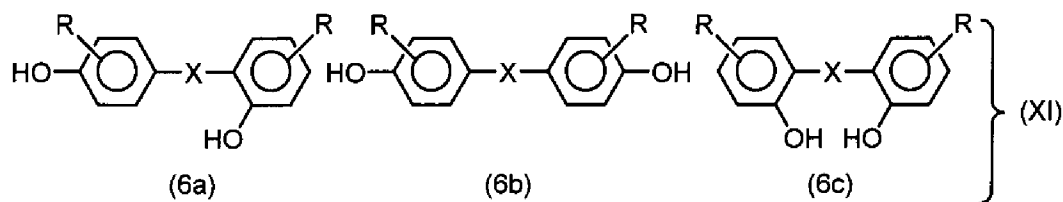
R^5 及び R^6 は、互いに結合した炭素数4～12のシクロアルキリデン基である。)

[化37]



(式中、 R^{19} 、 R^{20} は、式(5)と同様である。)

[化38]



(式中、Xは前記式(2)と同様である。)

Rは、それぞれ水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン原子である。)

[0034] 式(V)で表される2価フェノール、及び式(VI)で表される2価フェノールの具体例としては、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン及び2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 6-ジメチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、9, 9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンが挙げられる。

[0035] 上記本発明のポリカーボネートの製造は、炭酸エステル形成化合物として、ホスゲンをはじめとするジハロゲン化カルボニル、クロロホルメート化合物等のハロホルメート類又は炭酸エステル化合物等を用いて、適当な酸結合剤の存在下での重縮合反応によって行うことができる。

炭酸エステル形成化合物としてジハロゲン化カルボニル、ハロホルメート類、炭酸エステル化合物等を用いた、酸結合剤の存在下での重縮合反応は、通常溶媒中又は無溶媒で行われる。

[0036] 炭酸エステル形成化合物であるジハロゲン化カルボニルとしては、ホスゲンが挙げられる。

炭酸エステル形成化合物であるハロホルメート類としては、クロロホルメートが挙げられる。

炭酸エステル化合物としては、ジメチルカーボネート、ジフェニルカーボネートが挙げられる。

[0037] 炭酸エステル形成化合物の使用割合は、反応の化学量論比（当量）を考慮して適宜調整すればよい。また、炭酸エステル形成化合物がホスゲン等のガス状である場合、当該ガスを反応系に吹き込む方法を好適に採用できる。

[0038] 酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、ピリジン等の有機塩基、又はこれらの混合物等を用いることができる。

[0039] 酸結合剤の使用割合は、反応の化学量論比（当量）を考慮して適宜定めればよく、好ましくは、使用する二価フェノールのモル数（通常1モルは2当量に相当）に対して2当量、若しくは2当量より過剰量である。

[0040] 溶媒としては、ポリカーボネートの製造に使用できる公知の溶媒等を1種単独で又は混合溶媒として使用すればよく、溶媒の具体例としては、トルエン、キシレン等の炭化水素溶媒、塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒等が挙げられる。

尚、溶媒として互いに混ざり合わない2種の溶媒を用いて、界面重縮合反応を行なってもよく、特に、アルカリ水溶液及び水と実質的に混ざり合わない有機溶剤を用いて、界面重縮合反応を行うことが望ましい。

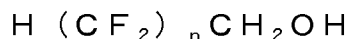
[0041] 重縮合反応を促進するために、トリエチルアミンのような第三級アミン又は第四級アンモニウム塩等の触媒を添加することが望ましい。また、所望に応じ、亜硫酸ナトリウム、ヒドロサルファイド等の酸化防止剤を少量添加してもよい。

[0042] 重縮合反応は、通常0～150℃、好ましくは5～40℃の範囲の温度で行なわれる。反応圧力は、減圧、常圧、加圧のいずれでも可能であるが、通

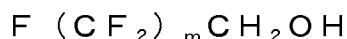
常は、常圧若しくは反応系の自圧程度で好適に行ない得る。反応時間は、反応温度等によって左右されるが、通常0.5分間～10時間、好ましくは1分間～2時間程度である。

[0043] 重縮合反応は、必要に応じて末端停止剤及び／又は分岐剤の存在下で行われる。

[0044] 上記末端停止剤としては、1価のカルボン酸及びその誘導体、並びに1価のフェノールを用いることができ、例えばp-tert-ブチルフェノール、p-フェニルフェノール、p-クミルフェノール、p-パーフルオロニルフェノール、p-パーフルオロオクチルフェノール、p-パーフルオロヘキシルフェノール、p-(パーフルオロニルフェニル)フェノール、p-(パーフルオロオキシフェニル)フェノール、p-tert-パーフルオロブチルフェノール、1-(p-ヒドロキシベンジル)パーフルオロデカン、p-[2-(1H, 1H-パーフルオロトリドデシルオキシ)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]フェノール、3, 5-ビス(パーフルオロヘキシルオキシカルボニル)フェノール、p-ヒドロキシ安息香酸パーフルオロドデシル、p-(1H, 1H-パーフルオロオクチルオキシ)フェノール、2H, 2H, 9H-パーフルオロノナン酸、1, 1, 1, 3, 3, 3-テトラフロロ-2-プロパノール、又は下記式で示されるアルコール等が好適に用いられる。



(式中、nは1～12の整数)



(式中、mは1～12の整数)

[0045] 末端停止剤の添加割合は、共重合組成比(末端停止剤のモル数／(ポリカーボネート主鎖モノマー単位のモル数+末端モル数))で好ましくは0.05～30モル%、さらに好ましくは0.1～10モル%である。添加割合が30モル%超の場合、機械的強度の低下を招くおそれがあり、0.05モル%未満の場合、塗工液の粘度が高くなりすぎるため、膜厚にむらが発生したり

成形性の低下を招くおそれがある。

[0046] 分岐剤としては、フロログリシン、ピロガロール、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプテン、2, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-3-ヘプテン、2, 4-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2-ビス[4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル]プロパン、2, 4-ビス[2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェノール、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)プロパン、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、テトラキス[4-(4-ヒドロキシフェニルイソプロピル)フェノキシ]メタン、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、トリメシン酸、シアヌル酸、3, 3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2, 3-ジヒドロインドール、3, 3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール、5-クロロイサチン、5, 7-ジクロロイサチン、5-ブロモイサチン等が挙げられる。

[0047] 分岐剤の添加割合は、共重合組成比(分岐剤のモル数/(ポリカーボネート主鎖モノマー単位のモル数+分岐剤のモル数))で30モル%以下、好ましくは5モル%以下である。添加割合が30モル%を超える場合、塗工液の粘度が高くなりすぎるため、膜厚にむらが発生したり成形性の低下を招くおそれがある。

[0048] 本発明のポリカーボネートの製造は、炭酸エステル形成化合物としてビスアリールカーボネート類を用いたエステル交換反応によっても行うことができる。

[0049] 炭酸エステル形成化合物であるビスアリールカーボネート類としては、例

例えばジフェニルカーボネート、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル-p-トリルカーボネート、ジ-p-クロロフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート等が挙げられる。

[0050] エステル交換反応の反応形式としては、溶融重縮合法、固相重縮合法等が好適である。

溶融重縮合法を行なう場合は、減圧下で、高温において溶融状態で反応を行うことができる。反応は、通常150～350℃、好ましくは200～300℃の範囲の温度において行なわれる。一方、固相重縮合法を行なう場合は、固相状態のまま、生成ポリカーボネートの融点以下の温度に加熱して反応（重縮合）を行なうことができる。

[0051] 溶融重縮合法及び固相重縮合法のいずれの場合においても、反応の最終段階で減圧度を好ましくは1mmHg以下にし、エステル交換反応により生成した上記ビスアリールカーボネート類に由来するフェノール類を系外へ留去させる。反応時間は、反応温度、減圧度等によって左右されるが、通常1～4時間程度である。反応は、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましく、所望に応じて酸化防止剤等を添加して反応を行なってもよい。

得られた反応生成物（粗生成物）は、公知の分離精製法等の各種の後処理を施して、所望の純度（精製度）のポリカーボネートとして回収することができる。

[0052] 本発明の薄膜トランジスタは、電極の位置、層の積層順序等により、いくつかの構成をとることができ、電界効果トランジスタ（FET: Field Effect Transistor）構造を有する。

[0053] 図1は、本発明の薄膜トランジスタの一実施形態を示す図である。

薄膜トランジスタ1は、基板10上にゲート電極20が積層しており、絶縁体層30がゲート電極20を覆うようにして基板10上に積層している。絶縁体層30上には、ソース電極40及びドレイン電極50が、所定の間隔を空けて、それぞれ並列に積層している。半導体層60は、ソース電極40

及びドレイン電極 50 間の空隙を充填して、絶縁体層 30、ソース電極 40 及びドレイン電極 50 上に積層している。

半導体層 60 は、チャネル領域を形成し、ゲート電極 20 に印加される電圧でソース電極 40 とドレイン電極 50 の間に流れる電流が制御されることによってオン／オフ動作する。

[0054] 図 2 は、本発明の薄膜トランジスタの他の実施形態を示す図である。

薄膜トランジスタ 2 は、絶縁体層 30 上に半導体層 60 が積層しており、当該半導体層 60 上にソース電極 40 及びドレイン電極 50 が、所定の間隔を空けて、それぞれ並列に積層している他は薄膜トランジスタ 1 と同様の構造を有する。

[0055] 図 3 は、本発明の薄膜トランジスタの他の実施形態を示す図である。

薄膜トランジスタ 3 は、基板 10 上にソース電極 40 及びドレイン電極 50 が、所定の間隔を空けて、それぞれ並列に積層しており、半導体層 60 がソース電極 40 及びドレイン電極 50 間の空隙を充填して、基板 10、ソース電極 40 及びドレイン電極 50 上に積層している。半導体層 60 上には絶縁体層 30 が積層しており、当該絶縁体層 30 上にゲート電極 20 が積層している。

[0056] 図 4 は、本発明の薄膜トランジスタの他の実施形態を示す図である。

薄膜トランジスタ 4 は、基板 10 上に半導体層 60 が積層しており、半導体層 60 上にソース電極 40 及びドレイン電極 50 が、所定の間隔を空けて、それぞれ並列に積層している。絶縁体層 30 は、ソース電極 40、ドレイン電極 50 及び半導体層 60 上に、ソース電極 40 及びドレイン電極 50 間の空隙を充填して積層しており、絶縁体層 30 上にはゲート電極 20 が積層している。

半導体層の材料として無機半導体を用いる場合は、絶縁体層であるポリカーボネート層に損傷を与えないために、図 3 及び図 4 に示すトップゲート型と呼ばれる素子構成であることが好ましい。

[0057] 本発明の薄膜トランジスタは、有機半導体層（有機化合物層）もしくは無

機半導体層と、相互に所定の間隔をあけて対向するように形成されたソース電極及びドレイン電極と、ソース電極、ドレイン電極からそれぞれ所定の距離をあけて形成されたゲート電極とを有し、ゲート電極に電圧を印加することによってソースドレイン電極間に流れる電流を制御する。

[0058] 本発明の薄膜トランジスタは、ゲート電極に印加される電圧でソース電極とドレイン電極の間に流れる電流が制御されることによって、オン／オフ動作、増幅等の効果が発現する仕組みを有するのであればよく、上記素子構成に限定されない。

本発明の薄膜トランジスタは、例えば産業技術総合研究所の吉田らにより第49回応用物理学関係連合講演会講演予稿集27a-M-3(2002年3月)において提案されたトップアンドボトムコンタクト型有機薄膜トランジスタ(図5参照)、及び千葉大学の工藤らにより電気学会論文誌118-A(1998)1440頁において提案された縦形の有機薄膜トランジスタ(図6参照)のような素子構成を有してもよい。

[0059] 以下、本発明の薄膜トランジスタの各構成部材について説明する。

本発明の薄膜トランジスタの絶縁体層は、塗布法により積層された層であり、本発明のポリカーボネートを含む層である。

一般にポリカーボネートは比誘電率が低いため、薄膜トランジスタの駆動電圧を低下させるためには可能な限り薄いほうがよいが、逆に薄膜化に伴いソースゲート間のリーク電流が大きくなるので、適切な膜厚を選ぶ必要がある。絶縁体層の厚さは、通常10nm～5μm、好ましくは50nm～2μm、さらに好ましくは100nm～1μmである。

[0060] 絶縁体層は、本発明のポリカーボネートを非ハロゲン溶媒に溶解した溶液を、例えばディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法で塗布し、塗布層をベーキング、エレクトロポリマライゼーション、溶液からのセルフ・アセンブリ、又はこれらの組合せによって積層できる。

[0061] 絶縁体層は、本発明のポリカーボネートを含む層のみでもよく、さらに他

の材料からなる絶縁体層を含む2層以上の積層体でもよい。絶縁体層が、本発明のポリカーボネートを含む層のみであっても、絶縁性が高いため、十分薄い膜厚にすることで高性能な有機薄膜トランジスタが作製できるが、誘電率の高い他の絶縁体層と組み合わせることで、より容易に低閾値電圧化できる。

[0062] 一般に表面エネルギーの小さいポリマーは、比誘電率が低く薄膜トランジスタの閾値電圧が大きくなる。特開2005-72569号公報及び特開2005-013468号公報は、比誘電率の高い絶縁体層と液相の低誘電率ポリマーを組み合わせることで高移動度且つ低い閾値電圧の有機薄膜トランジスタを開示している。本発明では、2層以上の絶縁体層の積層体を使用する場合、半導体に直接接する第1絶縁体層が本発明のポリカーボネートを含めば、ゲート電極に接する第2絶縁体層の材料及び形成方法は特に限定されない。

[0063] 第1絶縁体層は、本発明のポリカーボネートを含み、塗布法で積層される層である。その膜厚は連続膜を形成できれば薄いほど良く、例えば0.5 nm~100 nm、好ましくは1 nm~20 nm、さらに好ましくは1 nm~10 nmである。

[0064] 第2絶縁体層を形成する材料は、金属酸化物（珪素の酸化物を含む）、金属窒化物（珪素の窒化物を含む）、高分子、有機低分子等の室温（例えば20~25℃）での電気抵抗率が10 Ω cm以上の材料を用いることができ、特に比誘電率が3より高い材料が好ましい。

第2絶縁体層を上記材料で形成することにより、半導体層中に蓄積層が発生しやすくなり、トランジスタ動作の閾値電圧を低減することができる。

[0065] 第2絶縁体層を形成する上記金属酸化物及び金属窒化物等としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化スズ、酸化バナジウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコニウム酸チタン酸バリウム、ジルコニウム酸チタン酸鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、フッ化バリウムマグネシウム、ランタン酸化物

、フッ素酸化物、マグネシウム酸化物、ビスマス酸化物、チタン酸ビスマス、ニオブ酸化物、チタン酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ストロンチウムビスマス、五酸化タンタル、タンタル酸ニオブ酸ビスマス、トリオキサイドイットリウム及びこれらを組合せたものが挙げられ、好ましくは酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタンである。

また、窒化ケイ素 (Si_3N_4 、 Si_xN_y 、 SiON_x ($x, y > 0$))、窒化アルミニウム等の無機窒化物も好適に用いることができる。 Si_3N_4 、 Si_xN_y 、 SiON_x ($x, y > 0$) 等の窒化ケイ素で絶縁体層を形成することにより、蓄積層がいっそう発生しやすくなり、トランジスタ動作の閾値電圧をさらに低減させることができる。

[0066] 第2絶縁体層は、アルコキシド金属を含む前駆物質で形成されていてもよい。

上記アルコキシド金属の金属としては、例えば、遷移金属、ランタノイド、又は主族元素から選択され、具体的には、バリウム (Ba)、ストロンチウム (Sr)、チタン (Ti)、ビスマス (Bi)、タンタル (Ta)、ジルコン (Zr)、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、鉛 (Pb)、ランタン (La)、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs)、フランシウム (Fr)、ベリリウム (Be)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ニオブ (Nb)、タリウム (Tl)、水銀 (Hg)、銅 (Cu)、コバルト (Co)、ロジウム (Rh)、スカンジウム (Sc) 及びイットリウム (Y) 等が挙げられる。

[0067] 上記アルコキシド金属のアルコキシドとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール等を含むアルコール類、メトキシエタノール、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、ブトキシエタノール、ペントキシエタノール、ヘプトキシエタノール、メトキシプロパノール、エトキシプロパノール、プロポキシプロパノール、ブトキシプロパノール、ペントキシプロパノール、ヘプトキシ

プロパノールを含むアルコキシアルコール類等から誘導されるアルコキシドが挙げられる。

[0068] 第2絶縁体層は、有機化合物で形成されてもよい。

上記有機化合物としては、例えばポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、光ラジカル重合系、光カチオン重合系の光硬化性樹脂、アクリロニトリル成分を含有する共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ノボラック樹脂、及びシアノエチルプルラン等を用いることができる。

[0069] 上記有機化合物の他、ワックス、ポリエチレン、ポリクロロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリオキシメチレン、ポリビニルクロライド、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリサルホン、ポリイミドシアノエチルプルラン、ポリ（ビニルフェノール）（PVP）、ポリ（メチルメタクレート）（PMMA）、ポリカーボネート（PC）、ポリスチレン（PS）、ポリオレフィン、ポリアクリルアミド、ポリ（アクリル酸）、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリイミド、ポリキシリレン、エポキシ樹脂、プルラン等の高い誘電率を有する高分子材料を使用することもできる。

[0070] 第2絶縁体層は、上述の無機化合物材料又は有機化合物材料を複数用いた混合層であってもよく、これら材料単独からなる層の積層体であってもよい。第2絶縁体層は、必要に応じて誘電率の高い材料と撥水性を有する材料の混合層、又はこれら材料単独からなる層の積層体であってもよい。

[0071] 第2絶縁体層は、陽極酸化膜でもよく、又は該陽極酸化膜を構成としてさらに含んでもよい。この場合、第2絶縁体層と陽極酸化膜が積層された態様であってもよい。

陽極酸化膜は、陽極酸化が可能な金属を公知の方法により陽極酸化することにより形成され、好ましくはさらに封孔処理される。

[0072] 陽極酸化処理可能な金属としては、アルミニウム又はタンタルを挙げることができる。

陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができ

る。陽極酸化処理を行なうことにより、酸化被膜が形成される。陽極酸化処理に用いられる電解液としては、多孔質酸化皮膜を形成することができる電解液であれば特に限定されず、一般には、硫酸、磷酸、砒酸、クロム酸、ホウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはこれらを2種類以上組み合わせた混酸又はそれらの塩が用いられる。

[0073] 陽極酸化の処理条件は、使用する電解液によって異なるが、一般的には、電解液の濃度が1～80質量%、電解液の温度5～70℃、電流密度0.5～60A/cm²、電圧1～100ボルト、電解時間10秒～5分の範囲が適当である。好ましい陽極酸化処理は、電解液として硫酸、リン酸又はホウ酸の水溶液を用い、直流電流で処理する方法であり、交流電流を用いることもできる。電解液の酸の濃度は、5～45質量%であることが好ましく、電解液の温度20～50℃、電流密度0.5～20A/cm²で20～250秒間電解処理するのが好ましい。

[0074] 第2絶縁体層は、その層の厚さが薄いと有機半導体に印加される実効電圧が大きくなるので、デバイス自体の駆動電圧、閾電圧を下げることができるが、逆にソースゲート間のリーク電流が大きくなるので、適切な膜厚を選ぶ必要がある。第2絶縁体層の厚さは、通常10nm～5μm、好ましくは50nm～2μm、さらに好ましくは100nm～1μmである。

[0075] 第2絶縁体層の形成方法は特に限定されず、気相成膜でも液相成膜でも利用でき、例えば真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法、スパッタリング法、特開平11-61406号公報、同11-133205号公報、特開2000-121804号公報、同2000-147209号公報、同2000-185362号公報に記載の大気圧プラズマ法等の気相成膜；及びスプレーコート法、スピコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法、印刷やインクジェット等の液相成膜を材料に応じて使用できる。

[0076] 第2絶縁体層の積層において、ウェットプロセスは、無機酸化物の微粒子

を、任意の有機溶剤又は水に必要な応じて界面活性剤等の分散補助剤を用いて分散した液を塗布、乾燥する方法や、酸化物前駆体、例えば、アルコキシド体の溶液を塗布及び乾燥する、いわゆるゾルゲル法を用いることができる。例えば第2絶縁体層を、アルコキシド金属を含む前駆物質で形成する場合、当該前駆物質の溶液を、基板に被覆し、被覆層を熱処理を含む化学溶液処理をすることにより絶縁体層を形成できる。

[0077] 基板は、薄膜トランジスタの構造を支持する役目を担うものであり、材料としてはガラスの他、金属酸化物や窒化物等の無機化合物、プラスチックフィルム（PET、PES、PC）や金属基板又はこれら複合体や積層体等も用いることが可能である。また、基板以外の構成要素により薄膜トランジスタの構造を十分に支持し得る場合には、基板を使用しないことも可能である。

また、基板の材料としてはシリコン（Si）ウエハが用いられることが多い。この場合、Si自体をゲート電極兼基板として用いることができる。また、Siの表面を酸化し、SiO₂を形成して絶縁層として活用することも可能である。この場合、図7に示すように、基板兼ゲート電極のSi基板12にリード線接続用の電極70として、Au等の金属層を成膜する場合もある。尚、図7において、12は高濃度ドーパSi基板（ゲート電極）、32はSiO₂層（絶縁層）、42はAu電極（ソース電極）、52はAu電極（ドレイン電極）、60は半導体層、70はリード線接続用電極、72はAu金属層、74はCr金属層を示す。

図7の薄膜トランジスタにおいて、本発明のポリカーボネートは、SiO₂層（絶縁層）と半導体層の間に設置される第1絶縁体層に使用される。

[0078] 半導体層に用いる半導体は、有機であるか無機であるかに関して特に限定されず、例えば有機半導体を用いて有機半導体層を形成する場合、Chemical Review、107巻、1066頁 2007年に記載の有機半導体材料等を用いることができる。

有機半導体層は、上記有機半導体材料から選ばれる複数の材料を組み合わせ

せて、複数の材料の混合物からなる層、又はこれら材料単独からなる層の積層体でもよい。

[0079] 有機半導体層の材料の具体例としては、ペンタセン、ナフタセン、アントラセン、ヘプタセン、ヘキサセン、C₆O、C₇O、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、コロネン、ルブレン、フタロシアニン類、ポルフィリン類等の低分子材料及びその誘導体；ジスチリルベンゼン、オリゴアセチレン、オリゴチオフェン、オリゴセレノフェン等のオリゴマー類及びその誘導体；ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリ（3-ヘキシルチオフェン）、ポリ（9,9-ジオクチルフルオレン-コ-ビチフェン）、ポリフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン等の π 共役系高分子類及びその誘導体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0080] また、半導体層として、無機半導体を用いる例としては、非晶質シリコン、多結晶シリコン、微結晶（マイクロクリスタル）シリコン等に代表される非単結晶半導体膜や結晶シリコン、さらに、ZnO、 α -InGaZnO、SiGe、GaAs等の化合物半導体又は酸化物半導体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0081] 半導体層の膜厚は、特に制限されることはないが、通常、0.5 nm～1 μ mであり、好ましくは2 nm～250 nmである。

[0082] 半導体層の形成方法は特に限定されることはなく公知の方法を適用できる。

例えば図1及び図2の有機薄膜トランジスタ1及び2のような素子構成の場合、好ましくはポリカーボネート絶縁体層の形成後、大気に曝すことなく有機半導体層の成膜を行う。当該成膜は、分子線蒸着法（MBE法）、真空蒸着法、化学蒸着法、分子ビーム蒸着、スパッタ等の気相成膜が望ましい。当該成膜方法の他、材料を溶媒に溶かした溶液のディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法等の印刷・塗布法で塗布層を形成し、当該塗布層をベーキング、エレクトロポリマライゼーション、溶液からのセルフ・アセンブリ、及びこれらの組合せた手

段にて成膜することも望ましい。

有機半導体層形成は上記成膜方法の2つ以上を組み合わせてもよい。

[0083] また、図3及び図4の有機薄膜トランジスタ3及び4のような素子構成の場合、有機半導体層を成膜後、大気に曝すことなくポリカーボネート層（絶縁体層）を形成することが望ましい。この場合、有機半導体層の積層は特に限定されず、上記成膜方法を適用できるが、好ましくは気相成膜である。

[0084] 本発明の半導体層の形成方法は、公知の方法によればよく、望ましくは上記に示したように半導体及び絶縁膜層形成の工程は大気に暴露せず連続して行うことが好ましい。但し、半導体層としてp型有機半導体材料を選んだ場合、大気に暴露することで性能が向上する半導体材料については、半導体—絶縁体層形成工程以降の工程において大気暴露することが望ましい。

[0085] 半導体層の結晶性を向上させることにより、電界効果移動度を向上させることができるため、有機半導体層の成膜に、気相成膜（蒸着、スパッタ等）を用いる場合は、成膜中の基板温度を高温で保持することが望ましい。その温度は50～250℃が好ましく、70～150℃であるとさらに好ましい。また、成膜方法に関わらず成膜後にアニーリングを実施すると高性能デバイスが得られるため好ましい。アニーリングの温度は50～200℃が好ましく、70～200℃であるとさらに好ましく、時間は10分～12時間が好ましく、1～10時間であるとさらに好ましい。

[0086] ゲート電極、ソース電極及びドレイン電極の材料は、導電性材料であれば特に限定されず、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン、タンタル、インジウム、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、酸化スズ・アンチモン、酸化インジウム・スズ（ITO）、フッ素ドーパ酸化亜鉛、亜鉛、炭素、グラファイト、グラッシーカーボン、銀ペースト及びカーボンペースト、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガン、ジルコニウム、ガリウム、ニオブ、ナトリウム—カリウム合金、アルミニウム、マグネシウム／

銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム混合物、リチウム／アルミニウム混合物等を用いることができる。

[0087] ゲート電極、ソース電極及びドレイン電極の膜厚は、電流の導通さえあれば特に制限はないが、好ましくは $0.2\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $4\text{ nm}\sim 300\text{ nm}$ の範囲である。電極の膜厚が上記範囲内であれば、膜厚が薄いことにより抵抗が高くなり電圧降下を生じることがなく、及び厚すぎないため膜形成に時間がかからず、保護層や有機半導体層等他の層を積層する場合に、段差が生じることが無く積層膜が円滑にできる。

また、ソース電極及びドレイン電極は、例えば所定の間隔を空けて積層されるが、当該間隔は薄膜トランジスタの用途によって決定され、通常は $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 1\text{ mm}$ 、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ である。

[0088] ソース電極及びドレイン電極は、上記の導電性材料を含む、溶液、ペースト、インク、分散液等の流動性電極材料、好ましくは導電性ポリマー、又は白金、金、銀又は銅を含有する金属微粒子を含む流動性電極材料を用いて形成することができる。

[0089] 上記流動性電極材料の溶媒又は分散媒体としては、有機半導体へのダメージを抑制するため、水を60質量%以上、好ましくは90質量%以上含有する溶媒又は分散媒体であることが好ましい。

金属微粒子を含有する分散物としては、例えば、公知の導電性ペースト等を用いてもよいが、通常粒子径が $0.5\text{ nm}\sim 50\text{ nm}$ 、好ましくは $1\text{ nm}\sim 10\text{ nm}$ の金属微粒子を含有する分散物であると好ましい。この金属微粒子は、例えば白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン鉛、タンタル、インジウム、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、亜鉛等を用いることができる。

[0090] これら金属微粒子を、主に有機材料からなる分散安定剤を用いて、水や任

意の有機溶剤である分散媒中に分散した分散物を用いて電極を形成するのが好ましい。

上記金属微粒子の分散物の製造方法としては、ガス中蒸発法、スパッタリング法、金属蒸気合成法等の物理的生成法、コロイド法、共沈法等の液相で金属イオンを還元して金属微粒子を生成する化学的生成法が挙げられ、好ましくは特開平 11-76800 号公報、同 11-80647 号公報、同 11-319538 号公報、特開 2000-239853 号公報等 に示されたコロイド法、特開 2001-254185 号公報、同 2001-53028 号公報、同 2001-35255 号公報、同 2000-124157 号公報、同 2000-123634 号公報等に記載されたガス中蒸発法により製造された金属微粒子の分散物である。

[0091] 金属微粒子分散物を用いての電極の形成は、具体的には金属微粒子分散物の溶媒を乾燥させた後、必要に応じて $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $150^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲で形状様に加熱することにより、金属微粒子を熱融着させることにより、目的の形状を有する電極パターンを形成することができる。

[0092] 特にソース電極及びドレイン電極を形成する材料は、好ましくは半導体層との接触面において電気抵抗が少ない材料である。当該電気抵抗は、即ち電流制御デバイスを作製したとき電界効果移動度と対応しており、大きな移動度を得る為には出来るだけ抵抗が小さいことが必要である。これは一般に電極材料の仕事関数と有機半導体層のエネルギー準位との大小関係で決まる。

[0093] 電極材料の仕事関数 (W) を a 、有機半導体層のイオン化ポテンシャル (I_p) を b 、有機半導体層の電子親和力 (A_f) を c とすると、以下の関係式を満たすことが好ましい。ここで、 a 、 b 及び c はいずれも真空準位を基準とする正の値である。

p 型有機薄膜トランジスタの場合には、 $b - a < 1.5 \text{ eV}$ (式 (A)) であることが好ましく、さらに好ましくは $b - a < 1.0 \text{ eV}$ である。有機半導体層との関係において上記関係が維持できれば高性能なデバイスを得る

ことができるが、特に電極材料の仕事関数はできるだけ大きいことを選ぶことが好ましく、仕事関数 4.0 eV 以上であることが好ましく、さらに好ましくは仕事関数 4.2 eV 以上である。

[0094] 金属の仕事関数の値は、例えば化学便覧 基礎編 I I-493 頁（改訂 3 版 日本化学会編 丸善株式会社発行 1983 年）に記載されている 4.0 eV 又はそれ以上の仕事関数をもつ有効金属の前記リストから選別すればよい。

高仕事関数金属は、主として Ag (4.26 、 4.52 、 4.64 、 4.74 eV)、Al (4.06 、 4.24 、 4.41 eV)、Au (5.1 、 5.37 、 5.47 eV)、Be (4.98 eV)、Bi (4.34 eV)、Cd (4.08 eV)、Co (5.0 eV)、Cu (4.65 eV)、Fe (4.5 、 4.67 、 4.81 eV)、Ga (4.3 eV)、Hg (4.4 eV)、Ir (5.42 、 5.76 eV)、Mn (4.1 eV)、Mo (4.53 、 4.55 、 4.95 eV)、Nb (4.02 、 4.36 、 4.87 eV)、Ni (5.04 、 5.22 、 5.35 eV)、Os (5.93 eV)、Pb (4.25 eV)、Pt (5.64 eV)、Pd (5.55 eV)、Re (4.72 eV)、Ru (4.71 eV)、Sb (4.55 、 4.7 eV)、Sn (4.42 eV)、Ta (4.0 、 4.15 、 4.8 eV)、Ti (4.33 eV)、V (4.3 eV)、W (4.47 、 4.63 、 5.25 eV)、Zr (4.05 eV) である。これらの中でも、貴金属 (Ag、Au、Cu、Pt)、Ni、Co、Os、Fe、Ga、Ir、Mn、Mo、Pd、Re、Ru、V、W が好ましい。

金属以外では、ITO、ポリアニリンや PEDOT:PSS のような導電性ポリマー及び炭素が好ましい。電極材料としてはこれらの高仕事関数の物質を 1 種又は複数含んでいても、仕事関数が前記式 (A) を満たせば特に制限を受けるものではない。

[0095] n 型有機薄膜トランジスタの場合には $a-c < 1.5 \text{ eV}$ (式 (B)) であることが好ましく、さらに好ましくは $a-c < 1.0 \text{ eV}$ である。有機半

導体層との関係において上記関係が維持できれば高性能なデバイスを得ることができるが、特に電極材料の仕事関数はできるだけ小さいものを選ぶことが好ましく、仕事関数4.3 eV以下であることが好ましく、さらに好ましくは仕事関数3.7 eV以下である。

[0096] 低仕事関数金属の具体例としては、例えば化学便覧基礎編II-493頁（改訂3版 日本化学会編 丸善株式会社発行1983年）に記載されている4.3 eV又はそれ以上の仕事関数をもつ有効金属の前記リストから選別すればよい。

低仕事関数金属としては、Ag（4.26 eV）、Al（4.06、4.28 eV）、Ba（2.52 eV）、Ca（2.9 eV）、Ce（2.9 eV）、Cs（1.95 eV）、Er（2.97 eV）、Eu（2.5 eV）、Gd（3.1 eV）、Hf（3.9 eV）、In（4.09 eV）、K（2.28）、La（3.5 eV）、Li（2.93 eV）、Mg（3.66 eV）、Na（2.36 eV）、Nd（3.2 eV）、Rb（4.25 eV）、Sc（3.5 eV）、Sm（2.7 eV）、Ta（4.0、4.15 eV）、Y（3.1 eV）、Yb（2.6 eV）、Zn（3.63 eV）等が挙げられる。これらの中でも、Ba、Ca、Cs、Er、Eu、Gd、Hf、K、La、Li、Mg、Na、Nd、Rb、Y、Yb、Znが好ましい。

[0097] 電極材料としては、これらの低仕事関数の物質を1種又は複数含んでいても、仕事関数が前記式（B）を満たせば特に制限を受けるものではない。但し、低仕事関数金属は、大気中の水分や酸素に触れると容易に劣化してしまうので、必要に応じてAg及びAuのような空気中で安定な金属で被覆することが望ましい。被覆に必要な膜厚は10 nm以上必要であり、膜厚が熱くなるほど酸素や水から保護することができるが、実用上、生産性を上げる等の理由から1 μm以下にすることが望ましい。

[0098] ソース電極及びドレイン電極の形成方法としては、例えば蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、大気圧プラズマ法、イオンプレーティング、化学気相蒸着、電着、無電解メッキ、スピコーティング、印刷又はインクジェ

ット等により形成できる。また、必要に応じて行うパターニング方法としては、上記の方法を用いて形成した導電性薄膜を、公知のフォトリソグラフィ法やリフトオフ法を用いて電極形成する方法、アルミニウムや銅等の金属箔上に熱転写、インクジェット等により、レジストを形成しエッチングする方法がある。

[0099] また、ソース電極及びドレイン電極は、上述したように導電性ポリマーの溶液あるいは分散液、金属微粒子を含有する分散液等を直接インクジェット法によりパターニングして形成してもよく、塗工膜からリソグラフィやレーザーアブレーション等により形成してもよい。さらに導電性ポリマーや金属微粒子を含有する導電性インク、導電性ペースト等を凸版、凹版、平版、スクリーン印刷等の印刷法でパターニングして形成する方法も用いることができる。

[0100] 上記電極材料の他、ゲート電極、ソース電極及びドレイン電極の電極材料として、ドーピング等で導電率を向上させた公知の導電性ポリマーを用いることも好ましい。例えば、導電性ポリアニリン、導電性ポリピロール、導電性ポリチオフェン（ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の錯体等）、ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）とポリスチレンスルホン酸の錯体等も好適に用いられる。これら材料によりソース電極とドレイン電極の半導体層との接触抵抗を低減することができる。

[0101] 本発明の薄膜トランジスタでは、注入効率を向上させる目的で、例えば有機半導体層とソース電極及びドレイン電極との間に、バッファ層を設けてもよい。

n型有機薄膜トランジスタに設けるバッファ層は、有機エレクトロルミネッセンス素子の陰極に用いられるLiF、Li₂O、CsF、NaCO₃、KCl、MgF₂、CaCO₃等のアルカリ金属、アルカリ土類金属イオン結合を持つ化合物が望ましい。

p型有機薄膜トランジスタに設けるバッファ層は、FeCl₃、TCNQ、F₄-TCNQ、HAT等のシアノ化合物；CF_xやGeO₂、SiO₂、Mo

O_3 、 V_2O_5 、 VO_2 、 V_2O_3 、 MnO 、 Mn_3O_4 、 ZrO_2 、 WO_3 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 ZnO 、 NiO 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 ReO_3 、 PbO_2 等のアルカリ金属；アルカリ土類金属以外の金属酸化物、 ZnS 、 ZnSe 等の無機化合物が望ましい。これらの酸化物は多くの場合、酸素欠損を起こし、これが正孔注入に好適である。さらにはTPDやNPD等のアミン系化合物やCuPc等の有機EL素子において正孔注入層、正孔輸送層として用いられる化合物でもよい。また、上記の化合物2種類以上からなるものが望ましい。

[0102] 本発明の薄膜トランジスタでは、例えば大気中に含まれる酸素、水等の半導体層に対する影響を考慮し、素子の外周面の全面又は一部に、ガスバリア層を形成してもよい。

ガスバリア層を形成する材料としては、公知の材料を使用でき、例えば、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリクロロトリフロロエチレン等が挙げられる。さらに、絶縁体層の材料として例示した絶縁性を有する無機物及び有機物も使用できる。

実施例

[0103] 合成例 1

1, 1ービス(4ービドロキシフェニル)エタン0.2kgを12重量%の水酸化ナトリウム水溶液1.2kgに溶解した溶液と、塩化メチレン1.0kgとを混合して攪拌しながら、冷却下、液中にホスゲンガスを1L/分の割合でpHが9以下になるまで吹き込んだ。次いで、この反応液を静置分離して、有機層に重合度が2～6であり、分子末端にクロロホルメート基を有するオリゴマー(PCOE)の塩化メチレン溶液を得た。

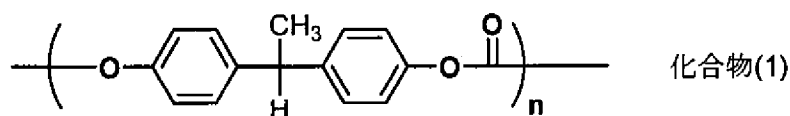
[0104] 反応容器に、メカニカルスターラー、攪拌羽根、邪魔板を装着し、上記オリゴマー(310mL)に塩化メチレン(140mL)を添加した。これに末端停止剤としてp-tert-ブチルフェノール(2.9g)を添加し、十分に混合されるように攪拌した。この溶液に、別途調製したモノマー溶液

を全量添加し、引続き 1 時間攪拌を継続した。

尚、モノマー溶液は、2 N の水酸化ナトリウム水溶液 1 8 5 m L を調製し、室温以下に冷却した後、ハイドロサルファイトを 0. 1 g、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(B i s-E) 1 6. 7 g を添加し、完全に溶解させることで調製した。

[0105] 得られた反応混合物を塩化メチレン 2 L 及び水 1 L で希釈し、洗浄を行った。下層を分離し、さらに水 1 L で 1 回、0. 0 1 N 塩酸 1 L で 1 回、水 1 L で 3 回の順で洗浄を行った。得られた塩化メチレン溶液を、イソプロピルアルコールを含む温水(7 0 °C)中に滴下投入し、得られた析出物をろ過、乾燥することにより化合物(1)を得た。

[化39]



[0106] 化合物(1)の構造は、¹H-NMRスペクトルにより確認した。

また、濃度が0. 5 g / d l である化合物(1)の塩化メチレン溶液の2 0 °Cにおける還元粘度[η_{sp}/C]は、0. 5 0 d l / gであった。

[0107] 実施例 1

2 5 × 2 0 × 1. 1 mmのサイズのガラスを基板として用い、この基板上にITO膜を1 0 0 n mの厚さで成膜し、フォトリソグラフィー法を用いてパターニングし、透明ゲート電極とした(以下、ITO膜を備える基板を透明支持基板という)。この透明支持基板をイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄した後、純水で5分間洗浄し、さらにイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄した後に乾燥N₂ガスを吹き付け乾燥した。そして最後に、UVオゾン洗浄装置[(株)サムコインターナショナル製]で3 0分間洗浄した。

調製した化合物(1) 0. 2 5 g を5 g のT H Fに加え、市販の超音波洗浄機に3 0分かけることで5 w t %ポリカーボネート溶液を調製した。このポリカーボネート溶液を0. 2 ミクロンのP T F Eメンブレンフィルターに

よりろ過した後、上記透明支持基板上に滴下し、1500rpmで30秒間スピコートすることで膜厚710nmのゲート絶縁体層を形成した。

[0108] 絶縁体層形成後、市販の真空蒸着装置〔ULVAC（株）製〕の基板ホルダーに固定し、一連の真空環境下で以下の要領で有機半導体層及び金属電極の形成を実施した。

ポリカーボネート層を成膜した透明支持基板を真空蒸着装置の中に固定し、 1×10^{-4} Pa以下にまで真空排気した。ペンタセン入りのタングステンボートを通電加熱して蒸着源を400℃に加熱し、積層構造体の外表面に蒸着速度0.05nm/sで膜厚50nmのペンタセン薄膜（半導体層）を設けた。最後に金属マスクを通して金を50nmの膜厚で成膜することにより、互いに接しないソース電極及びドレイン電極を、間隔（チャンネル長L）が75μmになるように形成した。そのときソース電極とドレイン電極の幅（チャンネル幅W）は5mmとなるように成膜して、図2の構成を有する薄膜トランジスタを作製した。

[0109] 有機半導体層及び金属電極の膜厚及び蒸着速度は、真空チャンバー内に配置されている水晶振動式膜厚計〔ULVAC（株）製〕により蒸着膜の膜厚をモニターしながら制御した。また、得られた各層の膜厚は触針式膜厚計で測定し、水晶振動式膜厚計の読みと一致することを確認した。

[0110] 得られた薄膜トランジスタのゲート電極に0～100Vのゲート電圧を印加し、ソースドレイン間に5～100Vの電圧を印加して電流を流し、オン／オフ比、閾値電圧及び電界効果移動度 μ を評価した。その結果、電流飽和領域でのソースドレイン電極間の電流のオン／オフ比は 9.3×10^5 、閾値電圧は-23V、電界効果移動度 μ は $1.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。各電圧の印加及びソースドレイン電極間電流の測定は、半導体特性評価システム（ケースレーインスツルメンツ（株）製 4200SCS）を用いて行った。

[0111] 尚、得られた薄膜トランジスタは、電子が有機半導体層のチャンネル領域（ソースドレイン間）に誘起され、p型トランジスタとして動作した。また

、電界効果移動度 μ は、下記式 (A) を用いて算出した。

$$I_D = (W/2L) \cdot C\mu \cdot (V_G - V_T)^2 \quad (A)$$

(式中、 I_D はソースドレイン間電流、 W はチャンネル幅、 L はチャンネル長、 C はゲート絶縁体層の単位面積あたりの電気容量、 V_T はゲート閾値電圧、 V_G はゲート電圧である。)

[0112] また、薄膜トランジスタの絶縁体層に用いた化合物 (1) の THF 溶解性を評価した。具体的には、密栓可能なサンプル瓶に 1 g の化合物 (1) 及び THF 19 g を加え、室温下 (23°C)、常圧条件で 24 時間を上限として溶解するまで振盪させた後、目視でサンプル瓶中の不溶物の有無を評価した。結果を表 1 に示す。尚、THF 溶解性は、不溶物が無い場合を「○」と評価した。また、明らかに不溶物が確認できた場合、及び細かい埃のような不溶物が確認できた場合は、最終的に均一な絶縁体層が形成できないため「×」と評価した。また、樹脂の形状 (ペレット、フレーク等) の違いで溶解性に差が有る場合、溶解性が悪い方を判断基準とした。

[0113] 化合物 (1) の溶解が確認できたので、化合物 (1) の THF 溶液が入ったサンプル瓶をさらに 1 週間静置し、ゲル化の有無を上記と同様に目視で確認し、THF 溶解安定性を評価した。結果を表 1 に示す。尚、THF 溶解安定性は、ゲル化が確認できなかった場合を「○」と評価し、ゲル化が確認できた場合を「×」と評価した。

さらに THF 溶解性の評価と同様にして、シクロヘキサノン及びトルエン溶解性の評価も実施した。結果を表 1 に示す。

[0114] 実施例 2

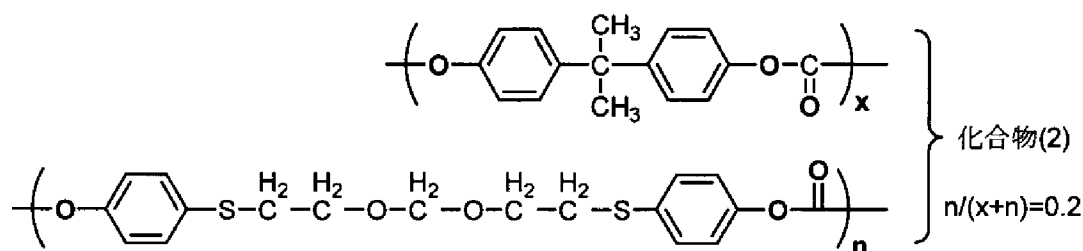
2, 2-ビス (4-ビドロキシフェニル) プロパン 0.2 kg を 10 重量 % の水酸化ナトリウム水溶液 1.3 kg に溶解した溶液と、塩化メチレン 1.0 kg とを混合して攪拌しながら、冷却下、液中にホスゲンガスを 1 L / 分の割合で pH が 9 以下になるまで吹き込んだ。次いで、この反応液を静置分離し、有機層に重合度が 2 ~ 6 であり、分子末端にクロロホルメート基を有するオリゴマー (PCO-A) の塩化メチレン溶液を得た。

[0115] 反応容器に、メカニカルスターラー、攪拌羽根、邪魔板を装着し、上記オリゴマー（310 mL）に塩化メチレン（160 mL）を添加した。これに末端停止剤として *p*-tert-ブチルフェノール（2.3 g）を添加し、十分に混合されるように攪拌した。この溶液に、別途調製したモノマー溶液を全量添加し、引続き1時間攪拌を継続した。

尚、モノマー溶液は、2 Nの水酸化ナトリウム水溶液195 mLを調製し、室温以下に冷却した後、ハイドロサルファイトを0.1 g、ビス（2-チオ（4-ヒドロキシフェニル）エチルオキシ）ーメタン29 gを添加し、完全に溶解させることで調製した。

[0116] 得られた反応混合物を塩化メチレン2 L及び水1 Lで希釈し、洗浄を行った。下層を分離し、さらに水1 Lで1回、0.01 N塩酸1 Lで1回、水1 Lで3回の順で洗浄を行った。得られた塩化メチレン溶液を、イソプロピルアルコールを含む温水（70℃）中に滴下投入し、得られた析出物をろ過、乾燥することにより共重合体である下記化合物（2）を得た。

[化40]



[0117] 化合物（2）の構造は、¹H-NMRスペクトルにより確認した。

また、濃度が0.5 g/dlである化合物（2）の塩化メチレン溶液の20℃における還元粘度 [η_{sp}/C] は、0.51 dl/gであった。

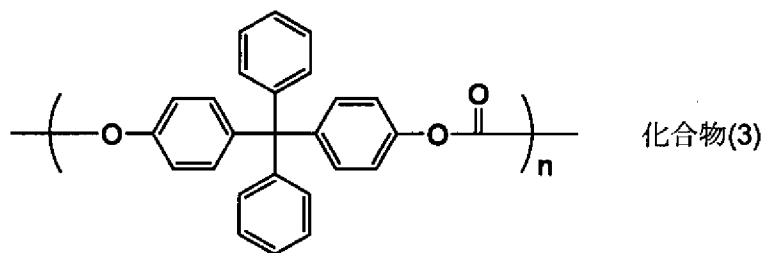
[0118] 化合物（1）の代わりに下記化合物（2）を用いて絶縁体層を積層した他は実施例1と同様にして薄膜トランジスタを作製し、評価した。また、化合物（2）のTHF、シクロヘキサノン及びトルエン溶解性を実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

[0119] 実施例3

化合物（１）の代わりに下記化合物（３）を用いて絶縁体層を積層した他は実施例１と同様にして薄膜トランジスタを作製し、評価した。また、化合物（３）のＴＨＦ、シクロヘキサノン及びトルエン溶解性を実施例１と同様に評価した。結果を表１に示す。

尚、濃度が０．５ｇ／ｄｌである化合物（３）の塩化メチレン溶液の２０℃における還元粘度 $[\eta_{sp}/C]$ は、１．３ｄｌ／ｇであった。

[化41]

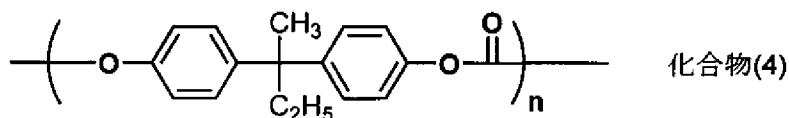


[0120] 実施例 4

化合物（１）の代わりに下記化合物（４）を用いて絶縁体層を積層した他は実施例１と同様にして薄膜トランジスタを作製し、評価した。また、化合物（４）のＴＨＦ、シクロヘキサノン及びトルエン溶解性を実施例１と同様に評価した。結果を表１に示す。

尚、濃度が０．５ｇ／ｄｌである化合物（４）の塩化メチレン溶液の２０℃における還元粘度 $[\eta_{sp}/C]$ は、０．７０ｄｌ／ｇであった。

[化42]



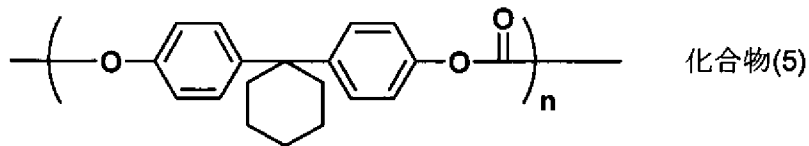
[0121] 実施例 5

化合物（１）の代わりに下記化合物（５）を用いて絶縁体層を積層した他は実施例１と同様にして薄膜トランジスタを作製し、評価した。また、化合物（５）のＴＨＦ、シクロヘキサノン及びトルエン溶解性を実施例１と同様に評価した。結果を表１に示す。

尚、濃度が０．５ｇ／ｄｌである化合物（５）の塩化メチレン溶液の２０

°Cにおける還元粘度 $[\eta_{sp}/C]$ は、 0.50 dl/g であった。

[化43]

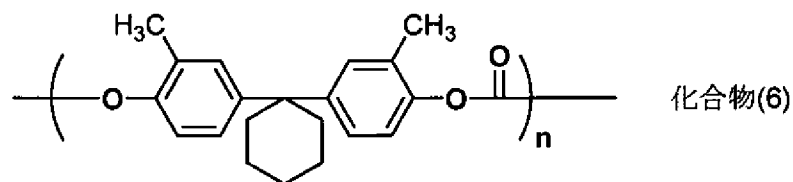


[0122] 実施例 6

化合物（１）の代わりに下記化合物（６）を用いて絶縁体層を積層した他は実施例１と同様にして薄膜トランジスタを作製し、評価した。また、化合物（６）のＴＨＦ、シクロヘキサノン及びトルエン溶解性を実施例１と同様に評価した。結果を表１に示す。

尚、濃度が 0.5 g/dl である化合物（６）の塩化メチレン溶液の 20°C における還元粘度 $[\eta_{sp}/C]$ は、 1.7 dl/g であった。

[化44]

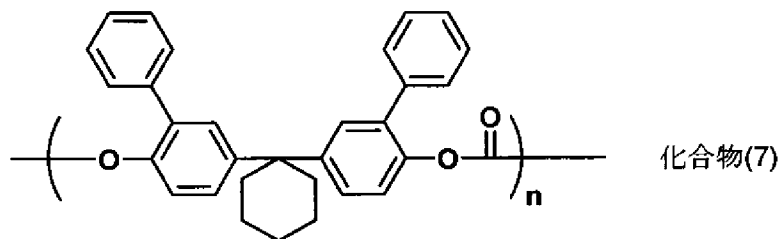


[0123] 実施例 7

化合物（１）の代わりに下記化合物（７）を用いて絶縁体層を積層した他は実施例１と同様にして薄膜トランジスタを作製し、評価した。また、化合物（７）のＴＨＦ、シクロヘキサノン及びトルエン溶解性を実施例１と同様に評価した。結果を表１に示す。

尚、濃度が 0.5 g/dl である化合物（７）の塩化メチレン溶液の 20°C における還元粘度 $[\eta_{sp}/C]$ は、 0.50 dl/g であった。

[化45]

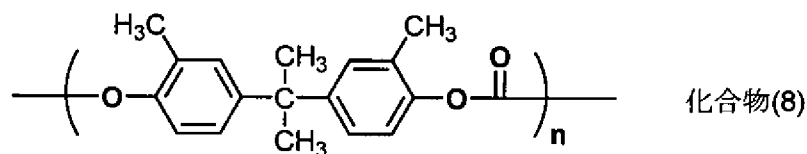


[0124] 実施例 8

化合物（１）の代わりに下記化合物（８）を用いて絶縁体層を積層した他は実施例１と同様にして薄膜トランジスタを作製し、評価した。また、化合物（８）のＴＨＦ、シクロヘキサノン及びトルエン溶解性を実施例１と同様に評価した。結果を表１に示す。

尚、濃度が０．５ｇ／ｄｌである化合物（８）の塩化メチレン溶液の２０℃における還元粘度 $[\eta_{sp}/C]$ は、０．５０ｄｌ／ｇであった。

[化46]

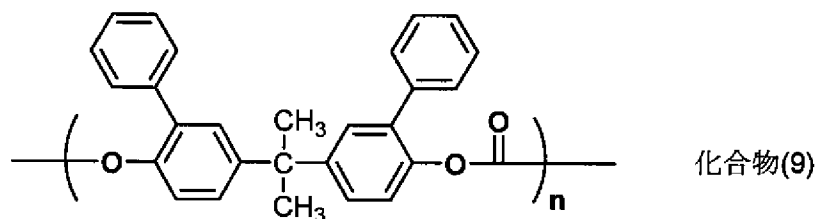


[0125] 実施例 9

化合物（１）の代わりに下記化合物（９）を用いて絶縁体層を積層した他は実施例１と同様にして薄膜トランジスタを作製し、評価した。また、化合物（９）のＴＨＦ、シクロヘキサノン及びトルエン溶解性を実施例１と同様に評価した。結果を表１に示す。

尚、濃度が０．５ｇ／ｄｌである化合物（９）の塩化メチレン溶液の２０℃における還元粘度 $[\eta_{sp}/C]$ は、０．５０ｄｌ／ｇであった。

[化47]

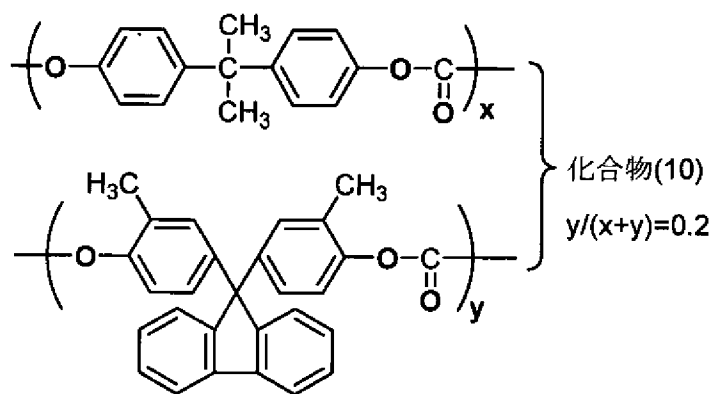


[0126] 実施例 10

化合物(1)の代わりに下記化合物(10)を用いて絶縁体層を積層した他は実施例1と同様にして薄膜トランジスタを作製し、評価した。また、化合物(10)のTHF、シクロヘキサノン及びトルエン溶解性を実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

尚、濃度が0.5 g/dlである化合物(10)の塩化メチレン溶液の20℃における還元粘度 $[\eta_{sp}/C]$ は、0.40 dl/gであった。

[化48]

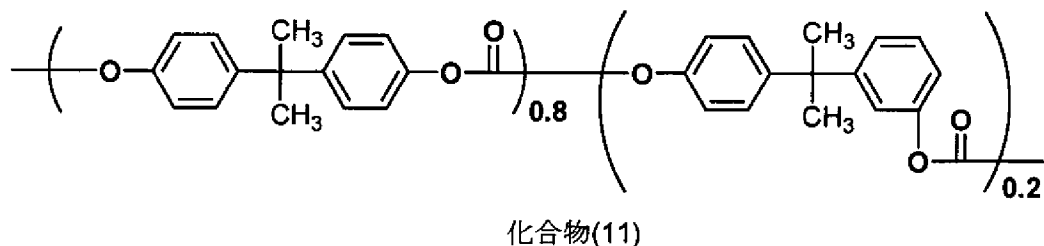


[0127] 実施例 11

化合物(1)の代わりに下記化合物(11)を用いて絶縁体層を積層した他は実施例1と同様にして薄膜トランジスタを作製し、評価した。また、化合物(11)のTHF、シクロヘキサノン及びトルエン溶解性を実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

尚、濃度が0.5 g/dlである化合物(11)の塩化メチレン溶液の20℃における還元粘度 $[\eta_{sp}/C]$ は、0.50 dl/gであった。

[化49]

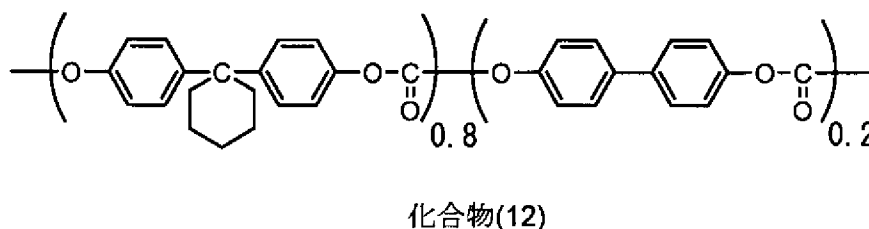


[0128] 実施例 1 2

化合物（１）の代わりに下記化合物（１２）を用いて絶縁体層を積層した他は実施例１と同様にして薄膜トランジスタを作製し、評価した。また、化合物（１２）のＴＨＦ、シクロヘキサノン及びトルエン溶解性を実施例１と同様に評価した。結果を表１に示す。

尚、濃度が０．５ｇ／ｄｌである化合物（１２）の塩化メチレン溶液の２０℃における還元粘度〔 η_{sp}/C 〕は、０．５０ｄｌ／ｇであった。

[化50]

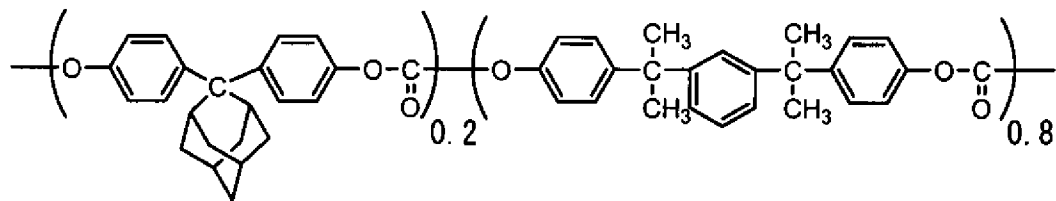


[0129] 実施例 1 3

化合物（１）の代わりに下記化合物（１３）を用いて絶縁体層を積層した他は実施例１と同様にして薄膜トランジスタを作製し、評価した。また、化合物（１３）のＴＨＦ、シクロヘキサノン及びトルエン溶解性を実施例１と同様に評価した。結果を表１に示す。

尚、濃度が０．５ｇ／ｄｌである化合物（１３）の塩化メチレン溶液の２０℃における還元粘度〔 η_{sp}/C 〕は、０．５０ｄｌ／ｇであった。

[化51]



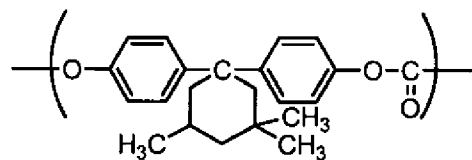
化合物(13)

[0130] 実施例 1 4

化合物（１）の代わりに下記化合物（１４）を用いて絶縁体層を積層した他は実施例１と同様にして薄膜トランジスタを作製し、評価した。また、化合物（１４）のＴＨＦ、シクロヘキサノン及びトルエン溶解性を実施例１と同様に評価した。結果を表１に示す。

尚、濃度が０．５ｇ／ｄｌである化合物（１４）の塩化メチレン溶液の２０℃における還元粘度 $[\eta_{sp}/C]$ は、０．５０ｄｌ／ｇであった。

[化52]



化合物(14)

[0131] 比較例 1

化合物（１）の代わりにビスフェノールＡ型ポリカーボネート樹脂（出光興産株式会社製、タフロンＡ２２００）を用いて絶縁体層を積層した他は実施例１と同様にして薄膜トランジスタを作製し、評価した。しかし、ｂｉｓ－Ａ型ポリカーボネート樹脂はＴＨＦへの溶解度が低く、均一な絶縁体層を形成することはできなかった。そのため、作製したトランジスタは、ＦＥＴ特性を得ることはできなかった。

また、ｂｉｓ－ＡのＴＨＦ、シクロヘキサノン及びトルエン溶解性を実施例１と同様に評価した。結果を表１に示す。

[0132]

[表1]

	化合物	移動度 [cm ² /Vs]	閾値電圧 [V]	オン/オフ比 [-]	THF溶解性	THF溶解安定性	シクロヘキサン溶解性	トルエン溶解性
実施例1	化合物(1)	0.84	-13	1.5×10^7	○	○	○	×
実施例2	化合物(2)	0.017	-20	9.1×10^4	○	○	○	○
実施例3	化合物(3)	0.77	-39	7.3×10^6	○	○	○	○
実施例4	化合物(4)	1.4	-27	1.0×10^7	○	○	○	○
実施例5	化合物(5)	0.1	-23	9.3×10^6	○	○	○	○
実施例6	化合物(6)	0.46	-14	4.8×10^6	○	○	○	○
実施例7	化合物(7)	0.67	-22	3.5×10^7	○	○	○	○
実施例8	化合物(8)	0.54	-14	1.0×10^7	○	○	○	○
実施例9	化合物(9)	0.81	-28	8.3×10^6	○	○	○	○
実施例10	化合物(10)	0.52	-15	8.9×10^6	○	○	○	○
実施例11	化合物(11)	0.60	-20	9.8×10^6	○	○	○	○
実施例12	化合物(12)	0.23	-20	9.0×10^6	○	○	○	○
実施例13	化合物(13)	0.11	-21	8.5×10^6	○	○	○	○
実施例14	化合物(14)	0.092	-24	8.7×10^6	○	○	○	○
比較例1	bis-A	-	-	-	×	×	×	×

[0133] 表1から分かるように、本発明のポリカーボネートである化合物(1)～

(14)は、THF溶媒に対して十分な溶解性を有することが確認できた。また、THFへの溶解度が高いポリカーボネート材料は、その他の非ハロゲン溶媒に対しても概ね薄膜トランジスタ用絶縁体層を成膜するのに十分な溶解性を有することが確認できた。

[0134] ところで、有機TFEを構成する絶縁体層と有機半導体層の界面の状態が、移動度や閾値電圧やオン／オフ比に影響することが知られている（「応用物理」第77巻第4号（2008）432－437）。本発明の有機TFEにおける絶縁体層と有機半導体層の界面の状態は解明されていないが、例えば、有機半導体の配向に影響する絶縁体層の表面エネルギー、オフ電流に影響する絶縁体層の表面清浄性、絶縁体層の連続性（クラック等の発生が少ないこと）や、有機半導体層との密着性等に影響する平滑性が、有機TFEの性能に影響している可能性がある。

[0135] 一方、表1に示された各実施例の、移動度、閾値電圧、オン／オフ比には、差が認められ、式(I)の A_r が、非対称構造を有する式(3)で表される結合基であるポリカーボネートや、式(4)で表される結合基であるポリカーボネートを用いた有機TFEで、より優れた性能が示されている。

[0136] また、式(II)と式(III)の繰り返し単位で構成されるポリカーボネート共重合体において、 A_r^2 と A_r^3 が共に式(2)で示される結合基であり、溶解性を高めるために導入される繰り返し単位が、9,9-フルオレニリデン基や式(6a)の場合に、より優れた性能が示されている。

[0137] 一方、式(I)の A_r が、式(2)で表される結合基であって、Xが式(2a)で表される結合基であり、 R^3 と R^4 が水素原子であり、 R^5 と R^6 が互いに結合したシクロアルキリデン基である結合基であるポリカーボネートや、これと類似する構造の式(2b)で表される結合基であるポリカーボネートの場合、優れた性能ではあるが、移動度が小さい傾向を示している。この理由として、上記した界面の状態が反映されている可能性がある。

[0138] 本発明のポリカーボネートを絶縁体層に含む薄膜トランジスタは、電子ペーパーや液晶ディスプレイ等の応用に十分な性能を発揮することが確認でき

た。

[0139] 尚、本願実施例では、THF溶解性を評価しているが、THF溶解性は「非ハロゲン系溶媒への溶解度」を評価する基準に過ぎない。本発明のポリカーボネートを用いていれば、その塗工溶媒はTHFに限定されることはない。

THF以外の非ハロゲン溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、シクロヘキサノン等のケトン、ジオキサン等のエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチルホルムアミド等のアミドがある。本発明のポリカーボネートは、これら溶媒いずれかに溶解可能である事から、絶縁体層を塗布法で成膜することができる。

産業上の利用可能性

[0140] 本発明の薄膜トランジスタは、例えば電子ペーパーや液晶ディスプレイ等の駆動回路、各種センサーおよび認証タグ等に好適に使用することができる。

[0141] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

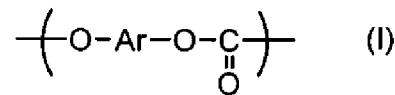
この明細書に記載の文献の内容を全てここに援用する。

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも基板上にゲート電極、ソース電極及びドレイン電極の3端子、絶縁体層並びに半導体層が設けられ、ソースドレイン間電流をゲート電極に電圧を印加することによって制御する薄膜トランジスタにおいて、

前記絶縁体層が、塗布法により積層された層であり、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン及びトルエンから選択される少なくとも1つの溶媒に対する溶解度が5重量%以上であって、下記式(I)で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートを含む薄膜トランジスタ。

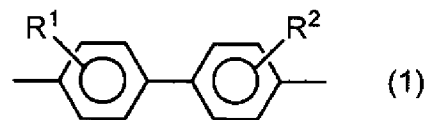
[化53]



(式中、Arは2価の芳香族基である。)

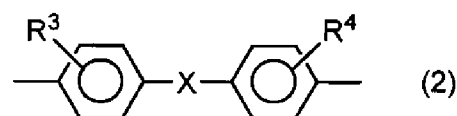
[請求項2] 前記式(I)のArが、下記式(1)又は(2)で表される結合基である請求項1に記載の薄膜トランジスタ。

[化54]



(式中、R¹及びR²は、それぞれ水素原子又は炭素数1～3のアルキル基である。)

[化55]

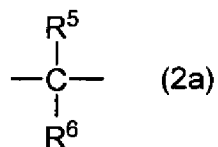


(式中、R³及びR⁴は、それぞれ水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン原子である)

○

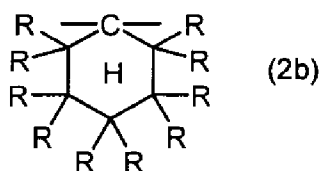
Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、9, 9-フルオレニリデン基、下記式(2 a)、(2 b)、(2 c)、又は(2 d)で表される結合基である。)

[1756]



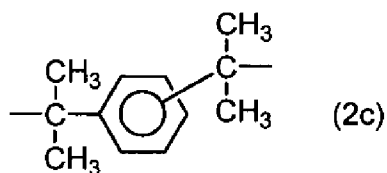
(式中、R⁵及びR⁶は、それぞれ水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、又は炭素数6～12のアリール基であり、R⁵及びR⁶は、互いに結合して炭素数4～12のシクロアルキリデン基を形成してもよい。)

[1457]



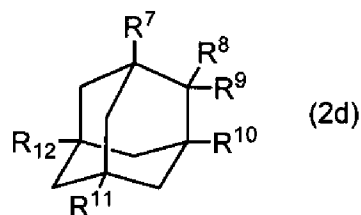
(式中、Rは、それぞれ水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、Rのうち、少なくとも1つが炭素数1～3のアルキル基である。)

[1458]



(式(2c)で表される結合基は、o-、m-、p-のいずれでもよい。)

[化59]

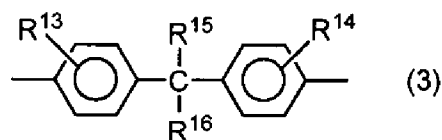


(式中、 $R^7 \sim R^{12}$ のうち2つが結合基であり、結合基である $R^7 \sim R^{12}$ は、それぞれ単結合又はアルキレン基であり、結合基ではない $R^7 \sim R^{12}$ は、それぞれ水素原子、又は炭素数1～4のアルキル基である。)

[請求項3]

前記式(1)の A_r が、非対称構造を有する下記式(3)で表される結合基である請求項1又は2に記載の薄膜トランジスタ。

[化60]



(式中、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン原子である。

R^{15} 及び R^{16} は、互いに異なる置換基であり、それぞれ水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、又は炭素数6～12のアリール基である。)

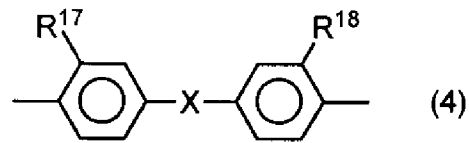
[請求項4]

前記式(1)の A_r が、前記式(2)で表される結合基であって、 X が前記式(2a)で表される結合基であり、 R^5 及び R^6 が互いに結合した炭素数4～12のシクロアルキリデン基である請求項2に記載の薄膜トランジスタ。

[請求項5]

前記式(1)の A_r が、下記式(4)で表される結合基である請求項1又は2に記載の薄膜トランジスタ。

[化61]



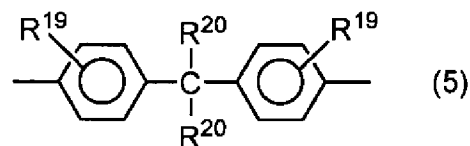
(式中、Xは前記式(2)と同様である。

R¹⁷及びR¹⁸は、それぞれ炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン原子である。)

[請求項6]

前記式(I)のA_rが、下記式(5)で表される結合基である請求項1に記載の薄膜トランジスタ。

[化62]



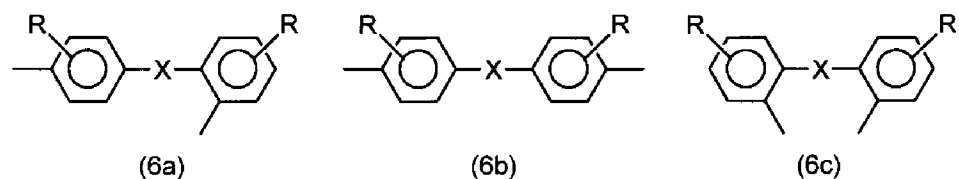
(式中、R¹⁹は、水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン原子である

R²⁰は、それぞれ炭素数6～12のアリール基、炭素数4～12の脂肪族炭化水素基である。)

[請求項7]

前記式(I)のA_rが下記式(6a)、(6b)及び(6c)で表される結合基を有し、これら結合基の個数が(6a+6c)/(6a+6b+6c)=0.05～0.95を満たす請求項1に記載の薄膜トランジスタ。

[化63]



(式中、Xは前記式(2)と同様である。

Rは、水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン原子である。)

2のアリール基、又はハロゲン原子である。)

[請求項8]

少なくとも基板上にゲート電極、ソース電極及びドレイン電極の3端子、絶縁体層並びに半導体層が設けられ、ソースドレイン間電流をゲート電極に電圧を印加することによって制御する薄膜トランジスタにおいて、

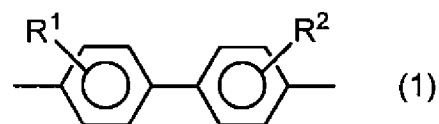
前記絶縁体層が、塗布法により積層された層であり、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン及びトルエンから選択される少なくとも1つの溶媒に対する溶解度が5重量%以上であって、下記式(II)で表される繰り返し単位及び下記式(III)で表される繰り返し単位との共重合体からなるポリカーボネートを含む薄膜トランジスタ。

[化64]



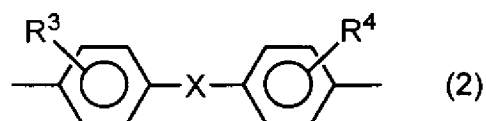
(式中、 Ar^2 及び Ar^3 は、それぞれ下記式(1)又は(2)で表される結合基であって、 Ar^2 及び Ar^3 は互いに異なる結合基である。)

[化65]



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子又は炭素数1～3のアルキル基である。)

[化66]

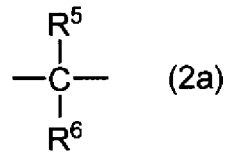


(式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン原子である。)

。

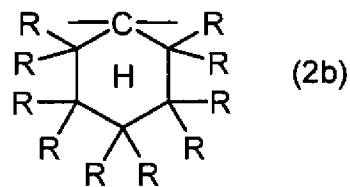
Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、9, 9-フルオレニリデン基、下記式(2a)、(2b)、(2c)、又は(2d)で表される結合基である。)

[化67]



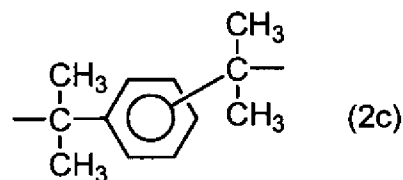
(式中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ水素原子、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、又は炭素数6～12のアリール基であり、 R^5 及び R^6 は、互いに結合して炭素数4～12のシクロアルキリデン基を形成してもよい。)

[化68]



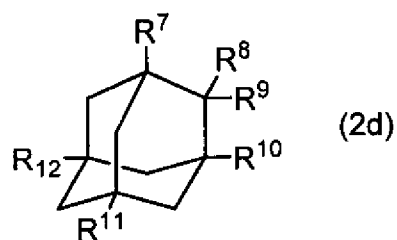
(式中、Rは、それぞれ水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、Rのうち、少なくとも1つが炭素数1～3のアルキル基である。)

[化69]



(式(2c)で表される結合基は、o-、m-、p-のいずれでもよい。)

[化70]

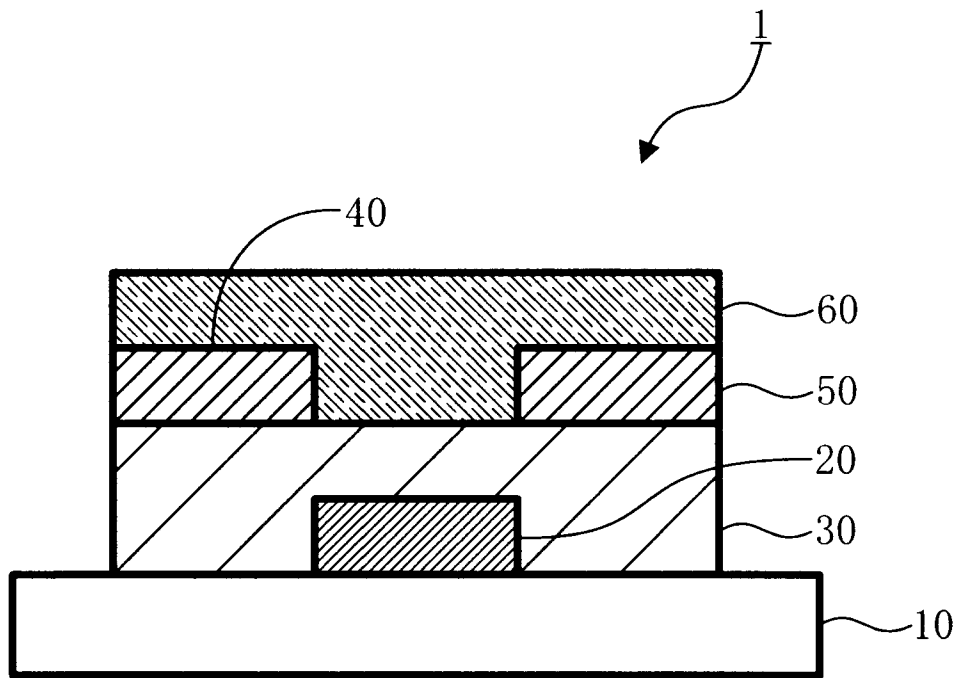


(式中、 $R^7 \sim R^{12}$ のうち2つが結合基であり、結合基である $R^7 \sim R^{12}$ は、それぞれ単結合又はアルキレン基であり、結合基ではない $R^7 \sim R^{12}$ は、それぞれ水素原子、又は炭素数1～4のアルキル基である。)

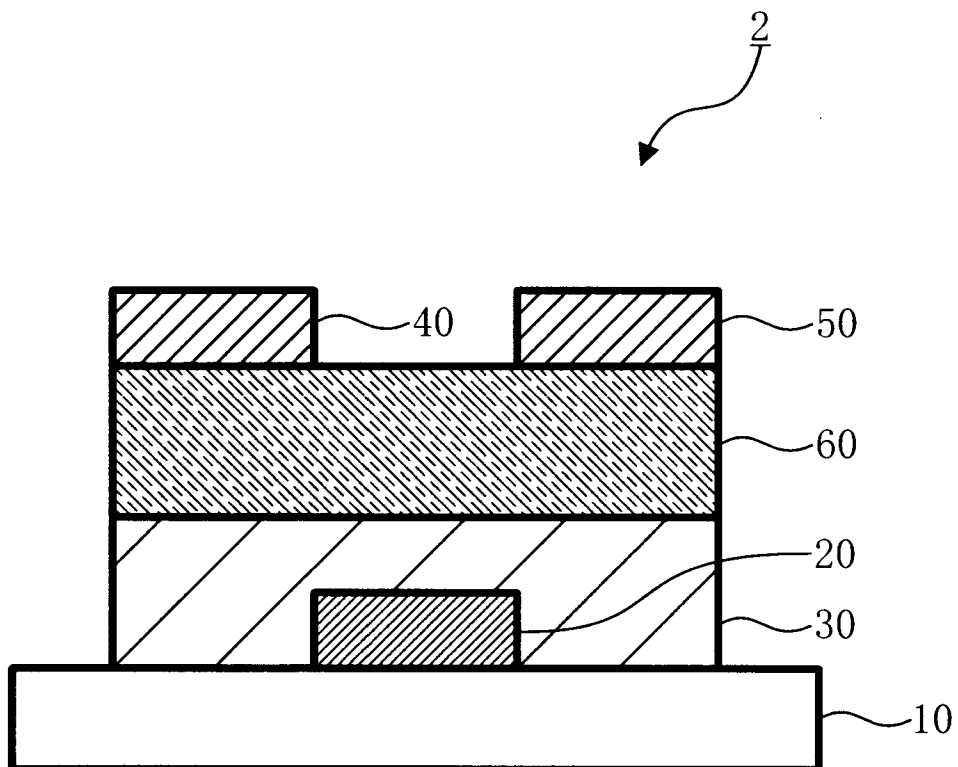
[請求項9] 前記ポリカーボネートのテトラヒドロフランに対する溶解度が7重量%以上である請求項1～8のいずれかに記載の薄膜トランジスタ。

[請求項10] 前記半導体層が有機半導体である請求項1～9のいずれかに記載の有機薄膜トランジスタ。

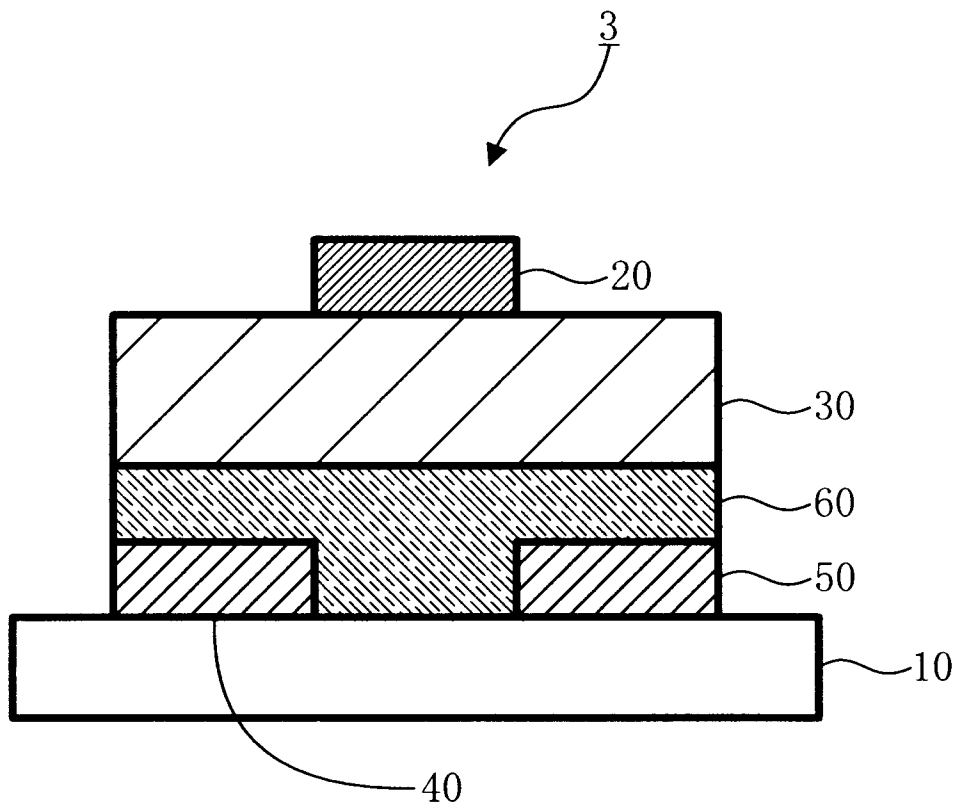
[図1]



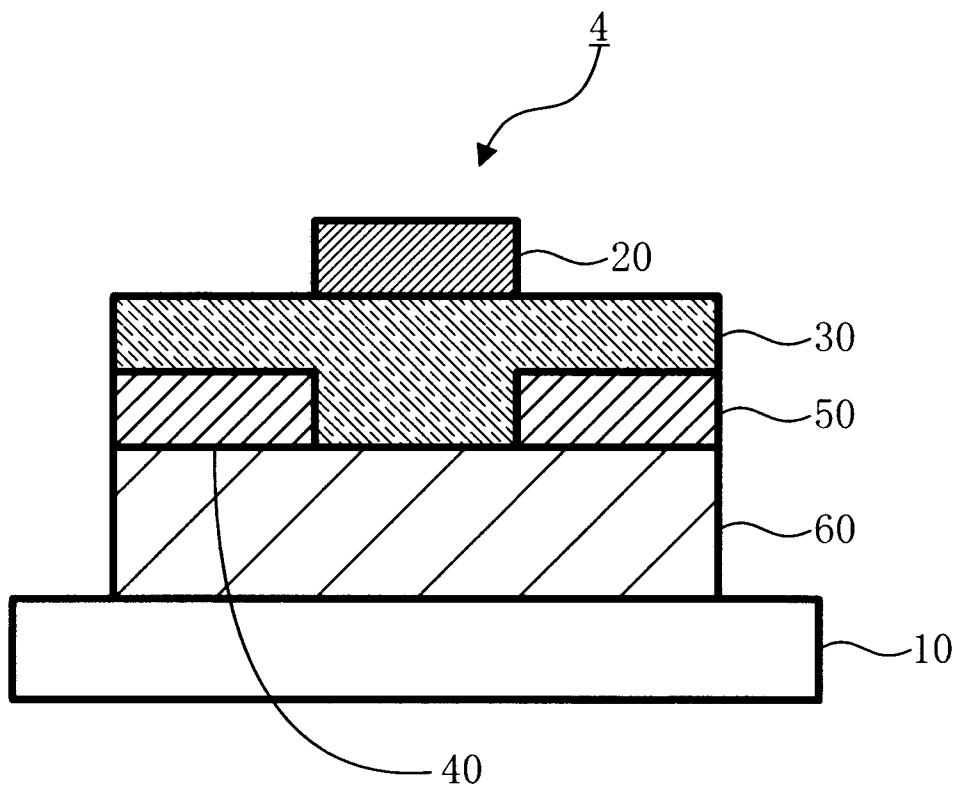
[図2]



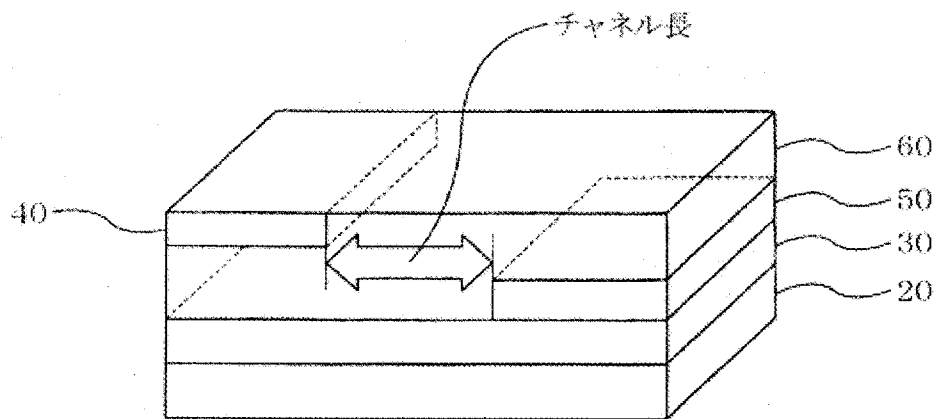
[図3]



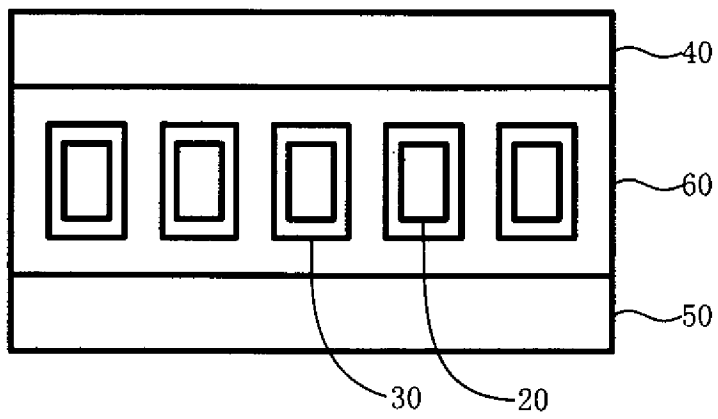
[図4]



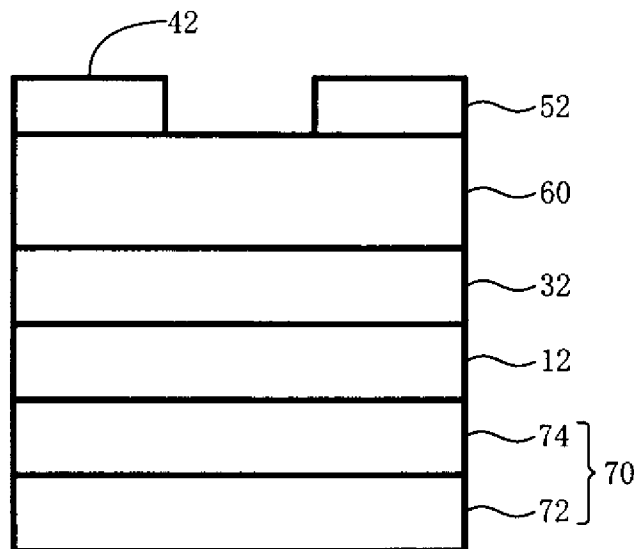
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/005548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L29/786(2006.01)i, H01L21/312(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i,
H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(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)

H01L29/786, H01L21/312, H01L21/336, H01L51/05, H01L51/30

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
A	Qiang ZHANG et al., Orientation of Metalphthalocyanine Molecule Deposited on Polycarbonate Thin Film, Journal of the Vacuum Society of Japan, 2006.07.20, Vol. 49, No. 7, pp. 446-448	1-10
A	Shizuyasu OCHIAI et al., "Improvement and Performance of Organic Field Effect Transistor Constructed with a Polymer Gate Dielectric layer", IEICE Technical Report. OME, Yuki Electronics, 105(576), 20 January 2006 (20.01.2006), pages 25 to 29	1-10
A	JP 2004-128469 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 22 April 2004 (22.04.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-10

☒ 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
29 September, 2010 (29.09.10)

Date of mailing of the international search report
12 October, 2010 (12.10.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/005548

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-232936 A (Ricoh Co., Ltd.), 07 September 2006 (07.09.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L29/786(2006.01)i, H01L21/312(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(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. H01L29/786, H01L21/312, H01L21/336, H01L51/05, H01L51/30

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 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
A	Qiang ZHANG et al., Orientation of Metalphthalocyanine Molecule Deposited on Polycarbonate Thin Film, 真空, 2006.07.20, Vol. 49, No. 7, pp. 446-448	1-10
A	落合 鎮康ら, 高分子ゲート絶縁膜を用いた有機電界効果トランジスタの作製とその性能評価および改善, 電子情報通信学会技術研究報告. OME, 有機エレクトロニクス, 105(576),, 2006.01.20, pp. 25-29	1-10

☒ 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

2 9 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 2 . 1 0 . 2 0 1 0

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)

小出 輝

4 M

3 6 4 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 2

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
A	JP 2004-128469 A (三菱化学株式会社) 2004. 04. 22, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2006-232936 A (株式会社リコー) 2006. 09. 07, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-10