

(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  
2014 年 7 月 10 日(10.07.2014)

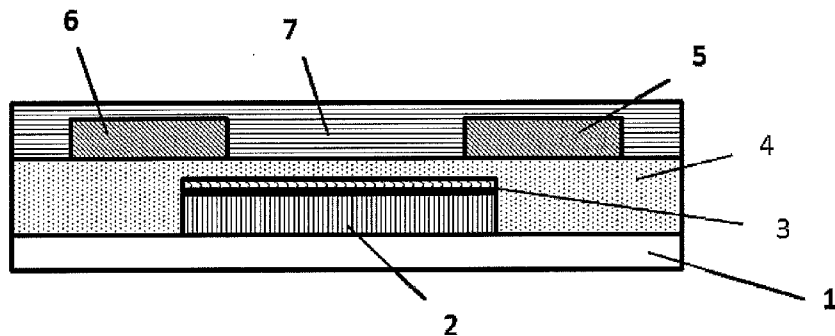


(10) 国際公開番号  
**WO 2014/106938 A1**

- (51) 国際特許分類:  
H01L 29/786 (2006.01) H01L 29/423 (2006.01)  
H01L 21/28 (2006.01) H01L 29/49 (2006.01)  
H01L 21/312 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/084619
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 25 日(25.12.2013)
- (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 2013-000466 2013 年 1 月 7 日(07.01.2013) JP
- (71) 出願人: 富士電機株式会社(FUJI ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 金井 直之(KANAI Naoyuki); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 松井 茂, 外(MATSUI Shigeru et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座八丁目 1 6 番 5 号 銀座中央ビル 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: TRANSPARENT ORGANIC THIN-FILM TRANSISTOR AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 透明有機薄膜トランジスタ及びその製造方法



(57) Abstract: Provided is an organic thin-film transistor that has superior transistor performance, can be applied to a flexible device, and has high transparency. The transparent organic thin-film transistor is provided with: a transparent support substrate (1); a first gate electrode (2) formed on the transparent support substrate (1); a second gate electrode (3) formed on the first gate electrode (2); a polymer gate insulating layer (4) formed on the second gate electrode (3); a source electrode (5) and drain electrode (6) formed on the polymer gate insulating layer (4); and an organic semiconductor layer (7) formed on the source electrode (5) and drain electrode (6).

(57) 要約: 優れたトランジスタ性能を有し、フレキシブルデバイスへの応用が可能であって、透明性の高い有機薄膜トランジスタを提供する。この透明有機薄膜トランジスタは、透明支持基板 1 と、透明支持基板 1 上に形成された第一ゲート電極 2 と、第一ゲート電極 2 上に形成された第二ゲート電極 3 と、第二ゲート電極 3 上に形成された高分子ゲート絶縁層 4 と、高分子ゲート絶縁層 4 上に形成されたソース電極 5 及びドレイン電極 6 と、ソース電極 5 及びドレイン電極 6 上形成された有機半導体層 7 とを備えている。



WO 2014/106938 A1

## 明 細 書

発明の名称：透明有機薄膜トランジスタ及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、有機半導体を用いた透明有機薄膜トランジスタ及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 有機半導体を用いる有機エレクトロニクスは、薄型、軽量で、且つフレキシブルなデバイスへの可能性を有した次世代技術として大きく注目されている。例えばすでに製品化された有機電界発光ダイオード（O L E D）に加えて、アクティブマトリクス用スイッチング素子を用途とする有機電界効果トランジスタ（O F E T）の研究開発が、近年大きく進展している。

[0003] これらの有機電界効果トランジスタの性能は、現在ディスプレイに多く使用されているアモルファスシリコン薄膜電界効果トランジスタの特性を凌駕しており、実用化に向けデバイス特性と長期安定性をさらに向上させるため技術開発が行われている。

[0004] 従来、フレキシブルな有機電界効果トランジスタを可能にする有機薄膜トランジスタのゲート絶縁層としては、例えば、下記特許文献1に、ゲート電極A I をO<sub>2</sub>プラズマ処理で酸化して形成したA I<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるゲート絶縁層が報告されている。また、下記非特許文献1には、高分子材料であるポリビニルフェノール（P V P）を有機薄膜トランジスタのゲート絶縁層に用いることが報告されている。

[0005] 一方、有機薄膜トランジスタにおいてデバイス駆動の要となる電荷輸送は、有機半導体層とゲート絶縁層との境界に沿った界面で生じる。特に、ゲート絶縁層上の水分子やヒドロキシル基などは電荷輸送のトラップになることが知られている。そのため、ゲート絶縁層上を高撥水性にする必要があり、例えば、下記特許文献2には、無機酸化物からなるゲート絶縁層を自己組織化膜によって高撥水性処理することが報告されている。また、下記非特許文

献2には、水に対する接触角が大きいフッ素系ポリマーを有機薄膜トランジスタのゲート絶縁層に用いることが報告されている。

[0006] 更に、下記特許文献3には、透明性の高い有機薄膜トランジスタを形成するために、可視領域光の吸光度が小さい有機半導体を用いることが報告されている。透明性の高い有機薄膜トランジスタを提供することによりOLEDなどの発光素子との積層が可能となり、例えば窓ガラス、車のフロントガラスなどに文字や映像など表示できる画像表示素子への応用が期待できる。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2007-214525号公報

特許文献2：特開2004-327857号公報

特許文献3：特開2009-212389号公報

### 非特許文献

[0008] 非特許文献1：Alejandro L. Briseno, Ricky J. Tseng, Mang-Mang Ling, Eduardo H. L. Falcao, Yang Yang, Fred Wudl, and Zhenan Bao 「High-Performance Organic Single-Crystal Transistors on Flexible Substrates」 Adv. Mater., 18, p2320-2324 (2006)

非特許文献2：W. L. Kalb, T. Mathis, S. Haas, A. F. Stassen, and B. Batlogg 「Organic small molecule field-effect transistors with Cytop™ gate dielectric: Eliminating gate bias stress effects」 APPLIED PHYSICS LETTERS 90, 092104(2007)

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、上記特許文献1のように、ゲート絶縁層が $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる有機薄膜トランジスタでは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が可視領域光に対する透過性に乏しく、透明性の高い有機薄膜トランジスタを得ることができないという問題があった。また、上記非特許文献1のように、ゲート絶縁層にポリビニルフェ

ノール（PVP）を用いた有機薄膜トランジスタでは、PVPの膜厚が1500nm程度と厚く、キャパシタンスが低いといった問題があった。

[0010] 更に、上記特許文献2のように、ゲート絶縁層が無機酸化物からなる有機薄膜トランジスタでは、一般に加熱酸化による無機酸化物の形成温度が500℃以上と高く、また膜厚も200nm程度と厚く、フレキシブルデバイスに適さないという問題があった。

[0011] 一方、上記非特許文献2のように、ゲート絶縁層にフッ素系ポリマーを用いた有機薄膜トランジスタでは、水に対する接触角が高く界面キャリア輸送の妨げとなる水分子などを排除できるため、デバイス特性が良いという利点はあるが、フッ素系ポリマーとゲート電極上のヒドロキシル基とが反応し密着する機構のため、金など導電性の良い電極材料であっても、不活性金属のために、そのゲート電極として用いることができないという問題があった。他方、ゲート電極にAlなどの活性金属を用いると、そのゲート電極の膜厚を10nm程度に薄く形成しても自然酸化により導電性が得られないため、20nm程度の膜厚が必要になってしまい、透明性の高い有機薄膜トランジスタが作製できないという問題があった。

[0012] このように、透明性の高い有機薄膜トランジスタの開発への要請は高いが、そのために必要なゲート電極やゲート絶縁層に関する技術には乏しいのが現状であった。

[0013] 本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、優れたトランジスタ性能を有し、フレキシブルデバイスへの応用が可能であって、透明性の高い有機薄膜トランジスタを提供することにある。また、その製造方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0014] 上記目的を達成するため、本発明の透明有機薄膜トランジスタの1つは、透明支持基板上に形成された不活性金属を用いた第一ゲート電極と、前記第一ゲート電極上に形成された活性金属を用いた第二ゲート電極と、前記第二ゲート電極上に形成されたフッ素系ポリマーを用いた高分子ゲート絶縁層と

、前記高分子ゲート絶縁層上に形成されたソース電極及びドレイン電極と、前記ソース電極及び前記ドレイン電極上に形成された有機半導体層とを備えたことを特徴とする。

[0015] また、本発明の透明有機薄膜トランジスタのもう1つは、透明支持基板上に形成された不活性金属を用いた第一ゲート電極と、前記第一ゲート電極上に形成された活性金属を用いた第二ゲート電極と、前記第二ゲート電極上に形成されたフッ素系ポリマーを用いた高分子ゲート絶縁層と、前記高分子ゲート絶縁層上に形成された有機半導体層と、前記有機半導体層上に形成されたソース電極及びドレイン電極とを備えたことを特徴とする。

[0016] 本発明の透明有機薄膜トランジスタにおいては、前記第一ゲート電極は、Au、Pt、及びAgからなる群から選ばれた1種の材質で構成されたものであり、前記第二ゲート電極は、Al、Ti、Cr、Cu、及びMgAg合金からなる群から選ばれた1種の材質で構成されたものであることが好ましい。

[0017] 一方、本発明の透明有機薄膜トランジスタの製造方法の1つは、透明支持基板上に不活性金属を用いて第一ゲート電極を形成する工程と、前記第一ゲート電極上に活性金属を用いて第二ゲート電極を形成する工程と、前記第二ゲート電極上にフッ素系ポリマーを用いて高分子ゲート絶縁層を形成する工程と、前記高分子ゲート絶縁層上にソース電極及びドレイン電極を形成する工程と、前記ソース電極及び前記ドレイン電極上に有機半導体層を形成する工程を備えたことを特徴とする。

[0018] また、本発明の透明有機薄膜トランジスタの製造方法のもう1つは、透明支持基板上に不活性金属を用いて第一ゲート電極を形成する工程と、前記第一ゲート電極上に活性金属を用いて第二ゲート電極を形成する工程と、前記第二ゲート電極上にフッ素系ポリマーを用いて高分子ゲート絶縁層を形成する工程と、前記高分子ゲート絶縁層上に有機半導体層を形成する工程と、前記有機半導体層上にソース電極及びドレイン電極を形成する工程を備えたことを特徴とする。

[0019] 本発明の透明有機薄膜トランジスタの製造方法においては、前記第一ゲート電極は、Au、Pt、及びAgからなる群から選ばれた1種の材質で構成されたものであり、前記第二ゲート電極は、Al、Ti、Cr、Cu、及びMgAg合金からなる群から選ばれた1種の材質で構成されたものであることが好ましい。

### 発明の効果

[0020] 本発明によれば、有機薄膜トランジスタのゲート電極として、透明支持基板上に不活性金属を用いた第一ゲート電極を形成し、これに活性金属を用いた第二ゲート電極を積層するという構成を採用したので、ゲート電極の透明性を確保しつつ、そのゲート電極上にフッ素系ポリマーからなるゲート絶縁層を形成することができる。これにより、優れたトランジスタ性能を有し、フレキシブルデバイスへの応用が可能であって、透明性の高い有機薄膜トランジスタを提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の透明有機薄膜トランジスタの一実施形態の概略図である。

[図2]本発明の透明有機薄膜トランジスタの別の実施形態の概略図である。

[図3]本発明の透明有機薄膜トランジスタの製造方法の一実施形態における、第一ゲート電極形成工程を示す概略図である。

[図4]本発明の透明有機薄膜トランジスタの製造方法の一実施形態における、第二ゲート電極形成工程を示す概略図である。

[図5]本発明の透明有機薄膜トランジスタの製造方法の一実施形態における、ゲート絶縁層形成工程を示す概略図である。

[図6]本発明の透明有機薄膜トランジスタの製造方法の一実施形態における、ソース・ドレイン電極形成工程を示す概略図である。

[図7]本発明の透明有機薄膜トランジスタの製造方法の一実施形態における、有機半導体層形成工程を示す概略図である。

### 発明を実施するための形態

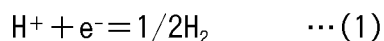
[0022] 以下、図1～7を参照しつつ、本発明の透明有機薄膜トランジスタ及びそ

の製造方法の実施形態について説明する。

[0023] 図1に示すように、この実施形態の透明有機薄膜トランジスタは、ボトムコンタクト型のデバイス構造をなしている。すなわち、透明支持基板1上に第一ゲート電極2が形成され、その第一ゲート電極2上に第二ゲート電極3が形成され、それら第一ゲート電極2及び第二ゲート電極3を覆うように高分子ゲート絶縁層4が形成されている。そして、高分子ゲート絶縁層4上にはソース電極5及びドレイン電極6が形成され、それら電極同士は所定距離のチャンネル長を構成するように所定間隔を隔てて形成されている。更に、それらソース電極5及びドレイン電極6を覆うように有機半導体層7が形成されている。

[0024] 透明支持基板1としては、透明性を有し、後述するような製膜プロセスに対する耐久性を有するものであればよく、例えば、ガラス基板、PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム、PEN（ポリエチレンナフタレート）フィルム、PC（ポリカーボネート）フィルム、PES（ポリエーテルスルホン）フィルムなどの各種フィルム基板などが挙げられる。

[0025] 第一ゲート電極2の材料としては、不活性金属を使用する。すなわち、例えば金（Au）、白金（Pt）、銀（Ag）などの導電性に優れた電極材料を使用することができる。なお、本明細書において不活性金属とは標準電極電位 $E^{\circ}$ が0.6V以上の金属をいう。ここで標準電極電位とは、電池の片方が下記式（1）の半電池反応で表される水素電極であり、もう片方が測定対象の電極であり、その電池の構成成分すべてが標準状態にあるとき、その水素電極に対してはかった電池の起電力が、測定対象の電極の半電池反応の標準電極電位と定義される。



例えば、化学便覧（改訂5版、平成16年発行、発行所；丸善株式会社）によれば、Auは1.83V、Ptは1.188V、Agは0.7991Vの $E^{\circ}$ 値をとる。

[0026] 第一ゲート電極2の厚さは、透明性を有するために薄いことが好ましい。

例えば、5～20 nmが好ましく、5～10 nmがより好ましい。20 nmを超えると、透明性が低くなる傾向にある。5 nm未満であると、電極として十分な導電性が得られない傾向にある。

[0027] 第二ゲート電極3の材料としては、活性金属を使用する。すなわち、例えばアルミニウム（Al）、チタン（Ti）、クロム（Cr）、銅（Cu）、MgAg合金などの導電性の良好な電極材料を使用することができる。なお、本明細書において活性金属とは標準電極電位 $E^{\circ}$ が0.6 V未満の金属をいう。例えば、化学便覧（改訂5版、平成16年発行、発行所；丸善株式会社）によれば、Alは-1.676 V、Tiは-1.63 V、Cuは0.52 V、Crは-0.9 Vの $E^{\circ}$ 値をとる。

[0028] 第二ゲート電極3の厚さは透明性を有するために薄いことが好ましい。たとえば、1～10 nmが好ましく、1～5 nmがより好ましい。10 nmを超えると、透明性が低くなる傾向にある。1 nm未満であると、電極として十分な導電性が得られない傾向にある。

[0029] 第二ゲート電極3に活性金属を用いる理由としては、自然酸化膜を形成することにある。すなわち、後述するように高分子ゲート絶縁層4の材料であるフッ素系ポリマーがゲート電極上のヒドロキシル基と反応して密着する機構のため、下地には金属の自然酸化膜が必要となる。この場合、積極的に活性金属を酸素プラズマなどの処理によって酸化させる方法もあるが、その分工程が増えてしまうため、好ましくない。

[0030] 高分子ゲート絶縁層4の材料としては、十分な絶縁性を有し、ポリマー主鎖もしくは側鎖にフッ素を含有してなるフッ素系ポリマーを使用する。フッ素系ポリマーは水に対する接触角が大きいので（高撥水性であるので）、ゲート絶縁層上の水分子やヒドロキシル基などが電荷輸送のトラップになることを防ぎ、それによりトランジスタ性能が向上する。その接触角としては、80°以上であることが好ましく、100°以上であることがより好ましい。

[0031] なお、水に対する接触角とは、水平な材料表面に水滴を静的に置いたとき

、水滴が材料表面と接している部分で水滴表面による接線がなす角度を意味し、材料の撥水性をあらわすひとつの指標となる。その測定は、従来公知の $\theta/2$ 法、接線法、カーブフィッティング法などの測定手法に基づき、市販の接触角計などを用いて行なうことができる。

[0032] フッ素系ポリマーとしては、例えばアモルファスフッ素樹脂を使用することができる。アモルファスフッ素樹脂は一般に透明性に優れているので、本発明に好適に用いられる。例えば、旭硝子株式会社から市販されている「Cytop」（商品名、水に対する接触角： $115^{\circ}$ ）、デュポン株式会社から市販されている「テフロン（登録商標）AF」（商品名、水に対する接触角： $105^{\circ}$ ）などを用いることができる。

[0033] 高分子ゲート絶縁層4の膜厚は、 $10\sim 200\text{ nm}$ が好ましく、 $20\sim 100\text{ nm}$ がより好ましい。膜厚が薄いと平坦な膜形成が難しくなる傾向にあり、膜厚が厚すぎると静電容量が小さくなり、後述する有機半導体層7に注入されるキャリア量が少なくなる傾向にある。

[0034] ソース電極5及びドレイン電極6の電極材料としては、電極として十分な導電性を有するものであればよく、特に制限はない。金（Au）、銀（Ag）、チタン（Ti）、ニッケル（Ni）などの各種金属材料を使用できる。

[0035] ソース電極5及びドレイン電極6の厚さは、用途により適宜調整できる。例えば、 $20\sim 100\text{ nm}$ が好ましく、 $20\sim 50\text{ nm}$ がより好ましい。 $100\text{ nm}$ を超えると、製膜に時間を要し、プロセス時間が嵩む傾向にある。 $20\text{ nm}$ 未満であると、配線抵抗が大きくなる傾向にある。

[0036] ソース電極5とドレイン電極6との間の距離（チャンネル長）Lは、例えば、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。チャンネル長を短くすることで、高速応答性や、素子の高集積化などが可能となる。ただし、一般的にチャンネル長を短くする作製プロセスは困難となる傾向にある。

[0037] 有機半導体層7の有機半導体材料としては、従来公知のものを用いることができる。例えば、ペンタセン、ルブレンなどのP型低分子有機半導体材料、ポリ-3-ヘキシルチオフェン（P3HT）などのP型高分子有機半導体

材料などを用いることができる。

[0038] 有機半導体層 7 の膜厚は、例えば 10～100 nm が好ましく、10～60 nm がより好ましく、20～40 nm が最も好ましい。100 nm を超えると、製膜に時間を要し、プロセス時間が嵩む傾向にあり、透明性も低くなる傾向にある。10 nm 未満であると、有機半導体材料がアイランド状となり膜形成ができない場合があり、また、特性が悪くなる可能性がある。

[0039] 図 2 には、本発明の透明有機薄膜トランジスタの別の実施形態を示す。この実施形態では、図 1 に示した実施形態の透明有機薄膜トランジスタの構造において、その高分子ゲート絶縁層 4 上にソース電極やドレイン電極を介さずに直接有機半導体層 7 が形成され、更にその有機半導体層 7 上にソース電極 5 及びドレイン電極 6 が形成されている。本発明はこのようなトップコンタクト構造のデバイスにも適用される。

[0040] 次に、本発明の透明有機薄膜トランジスタの製造方法の一実施形態について、図 3～7 を参照しつつ説明する。

[0041] まず、図 3 に示すように、透明支持基板 1 上に第一ゲート電極 2 を形成する（第一ゲート電極形成工程）。第一ゲート電極 2 の形成は、従来公知の方法に準じて行えばよく、例えば、上述した電極材料を用いて、抵抗加熱蒸着法、スパッタ法、電子ビーム蒸着法などの方法により行なうことができる。

[0042] 次に、図 4 に示すように、透明支持基板 1 上に形成された第一ゲート電極 2 上に第二ゲート電極 3 を積層して形成する（第二ゲート電極形成工程）。第二ゲート電極 3 の形成は、従来公知の方法に準じて行えばよく、例えば、上述した電極材料を用いて、抵抗加熱蒸着法、スパッタ法、電子ビーム蒸着法などの方法により行なうことができる。

[0043] 次に、図 5 に示すように、透明支持基板 1 上の第一ゲート電極 2 及び第二ゲート電極 3 が形成された側の面に、第一ゲート電極 2 及び第二ゲート電極 3 を覆うように高分子ゲート絶縁層 4 を形成する（ゲート絶縁層形成工程）。高分子ゲート絶縁層 4 の形成は、従来公知の方法に準じて行えばよく、例えば、上述したフッ素系ポリマーを用いて、スピンコート法、スリットコー

ト法、ディップコート法などの各種塗布方法により行なうことができる。第二ゲート電極上は自然酸化膜により親水状態となっているため、フッ素系ポリマー（ポリマー末端がシラノール基やカルボキシル基）と第二ゲート電極3表面（ヒドロキシル基が表面にある状態）とが反応することができ、水素結合や共有結合により膜形成が可能となる。一方、不活性金属を用いたゲート電極表面では親水状態ではないため、フッ素系ポリマーがゲート電極上ではじかれてしまい膜形成が難しい。

[0044] 次に、図6に示すように、高分子ゲート絶縁層4上にソース電極5及びドレイン電極6を形成する（ソース・ドレイン電極形成工程）。ソース電極5及びドレイン電極6の形成は、従来公知の方法に準じて行えばよく、例えば、上述した電極材料を用いて、マスク蒸着法（抵抗加熱蒸着法）、スパッタ法、電子ビーム蒸着法、インクジェット法、スクリーン印刷、スピンコート法などにより行なうことができる。インクジェット法、スクリーン印刷、スピンコート法などの塗布法の場合には、銀インクなどの金属ナノ粒子インクを用いることができる。また、フォトリソ法で形成してもよい。

[0045] 次に、図7に示すように、高分子ゲート絶縁層4上のソース電極5及びドレイン電極6が形成された側の面に、ソース電極5及びドレイン電極6を覆うように有機半導体層7を形成する（有機半導体層形成工程）。有機半導体層7の形成は、従来公知の方法に準じて行えばよく、例えば、上述した有機半導体材料を用いて、抵抗加熱蒸着法、インクジェット法などにより行うことができる。あるいは、PVT法（フィジカル・ベーパー・トランスポート法）で単結晶薄膜を形成し、それを高分子ゲート絶縁層4のソース電極5及びドレイン電極6が形成された側の面に配設して、有機半導体層7としてもよい。

[0046] このようにして、本発明の透明有機薄膜トランジスタを製造できる。なお、以上には、ボトムコンタクト構造のデバイス（図1参照）を例に説明したが、ソース・ドレイン電極形成工程と、有機半導体層形成工程との工程順を入れかえることにより、トップコンタクト構造のデバイス（図2参照）とす

ることができる。

## 実施例

[0047] 以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、これらの実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

### [0048] <実施例 1>

以下の工程により、ボトムコンタクト型の有機薄膜トランジスタを製造した。

[0049] 透明支持基板としては、10mm×10mm×0.7mm厚の石英ガラスを用いた。この石英ガラスを抵抗加熱蒸着装置に装着し、Auをマスク蒸着して膜厚10nmの第一ゲート電極を形成した。

次に、上記第一ゲート電極上に、同じく抵抗加熱蒸着装置により、Alを3nm蒸着して第二ゲート電極を形成した。

次に、透明支持基板上の、上記第一及び第二ゲート電極を形成した側の面に、高分子絶縁材料としてフッ素系ポリマー（商品名「Cytop」、旭硝子株式会社製）を用い、スピコート法により膜厚50nmのゲート絶縁層を形成した。なお、この時プロセス温度は120℃で行った。

次に、上記ゲート絶縁層を形成した透明支持基板を抵抗加熱蒸着装置に装着し、ゲート絶縁層の上面に膜厚20nm、チャネル長50μmのAuをマスク蒸着して、ソース電極及びドレイン電極を形成した。

次に、別途PVT法で形成した、ペンタセン（シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社製：昇華精製を二回実施）の単結晶（膜厚：60nm）を、ゲート絶縁層上に形成したソース電極及びドレイン電極の上から配設し、有機半導体層を形成した。

### [0050] <実施例 2>

実施例 1 において、AuをAgに変更した以外は実施例 1 と同様にして、有機薄膜トランジスタを製造した。

### [0051] <実施例 3>

実施例 1 において、AlをCrに変更した以外は実施例 1 と同様にして、

有機薄膜トランジスタを製造した。

[0052] <実施例 4>

実施例 1 において、A l を C u に変更した以外は実施例 1 と同様にして、有機薄膜トランジスタを製造した。

[0053] <実施例 5>

実施例 1 において、A u を A g に変更し、A l を C r に変更した以外は実施例 1 と同様にして、有機薄膜トランジスタを製造した。

[0054] <実施例 6>

実施例 1 において、A u を A g に変更し、A l を C u に変更した以外は実施例 1 と同様にして、有機薄膜トランジスタを製造した。

[0055] <実施例 7>

実施例 1 において、透明支持基板を P E N フィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製、耐熱性 1 5 0 °C）で行った以外は実施例 1 と同様にして、有機薄膜トランジスタを製造した。

[0056] <実施例 8>

以下の工程により、トップコンタクト型の有機薄膜トランジスタを製造した。

[0057] 透明支持基板としては、1 0 m m × 1 0 m m × 0 . 7 m m 厚の石英ガラスを用いた。この石英ガラスを抵抗加熱蒸着装置に装着し、A u をマスク蒸着して膜厚 1 0 n m の第一ゲート電極を形成した。

次に、上記第一ゲート電極上に、同じく抵抗加熱蒸着装置により、A l を 3 n m 蒸着して第二ゲート電極を形成した。

次に、透明支持基板上の、上記第一及び第二ゲート電極を形成した側の面に、高分子絶縁材料としてフッ素系ポリマー（商品名「C y t o p」、旭硝子株式会社製）を用い、スピンコート法により膜厚 5 0 n m のゲート絶縁層を形成した。なお、この時プロセス温度は 1 2 0 °C で行った。

次に、別途 P V T 法で形成した、ペンタセン（シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社製：昇華精製を二回実施）の単結晶（膜厚：6 0 n m）を、ゲ

ート絶縁層上に配設して、有機半導体層を形成した。

次に、上記有機半導体を形成した透明支持基板を抵抗加熱蒸着装置に装着し、有機半導体層の上面に膜厚20nm、チャンネル長50 $\mu$ mのAuをマスク蒸着して、ソース電極及びドレイン電極を形成した。

[0058] <比較例1>

実施例1において、ゲート電極としてAlを20nm蒸着したこと以外は実施例1と同様にして、有機薄膜トランジスタを製造した。

[0059] <比較例2>

実施例1において、ゲート電極としてAuを20nm蒸着したこと以外は実施例1と同様にして、有機薄膜トランジスタを製造した。

[0060] 実施例1～8、比較例1、2の有機薄膜トランジスタについて、移動度を測定した。なお、移動度は半導体パラメータ測定装置（Agilent社製）で測定されたゲート電圧ードレイン電流特性より求めた。

[0061] 結果を表1にまとめて記す。

[0062] [表1]

|                           | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 比較例1 | 比較例2  |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 移動度 (cm <sup>2</sup> /Vs) | 1.2  | 1.1  | 1.0  | 1.0  | 1.1  | 1.0  | 1.0  | 0.8  | 1.2  | 測定できず |
| 透明デバイス形成可否                | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ×    | ×     |

[0063] その結果、実施例1～8の有機薄膜トランジスタは、フレキシブルな透明デバイスであって、そのトランジスタ性能も非常に良好であった。

[0064] 一方、ゲート電極として活性金属であるAlのみを用いた場合、可視光透過率が20%以下と低く、透明な有機薄膜トランジスタを製造することができなかった（比較例1）。

[0065] また、ゲート電極として不活性金属であるAuのみを用いた場合、ゲート電極とゲート絶縁層であるフッ素系ポリマーとが反応できず膜形成ができなかった（比較例2）。

符号の説明

- [0066] 1 : 透明支持基板  
2 : 第一ゲート電極  
3 : 第二ゲート電極  
4 : 高分子ゲート絶縁層  
5 : ソース電極  
6 : ドレイン電極  
7 : 有機半導体層

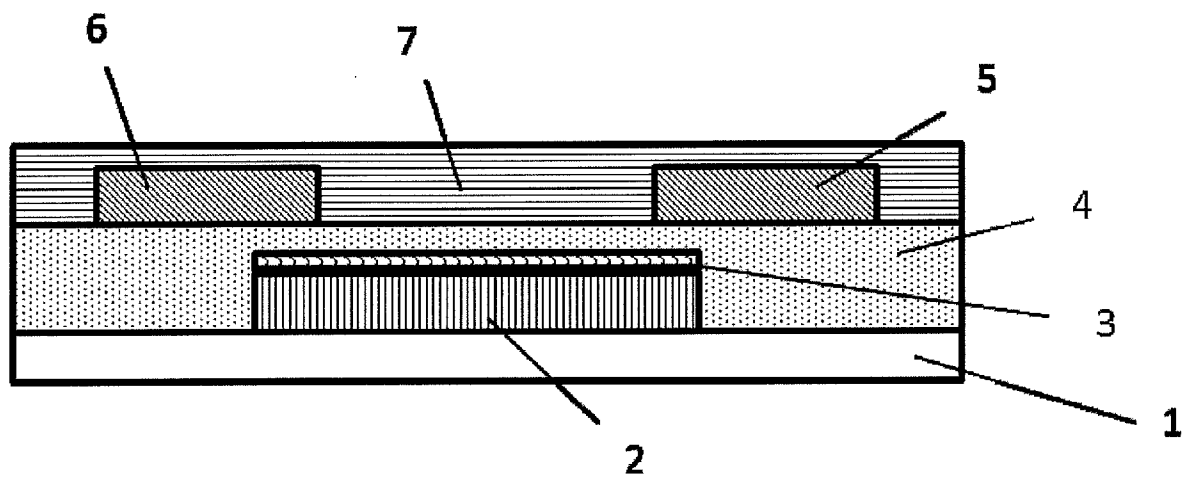
## 請求の範囲

- [請求項1] 透明支持基板上に形成された不活性金属を用いた第一ゲート電極と、前記第一ゲート電極上に形成された活性金属を用いた第二ゲート電極と、前記第二ゲート電極上に形成されたフッ素系ポリマーを用いた高分子ゲート絶縁層と、前記高分子ゲート絶縁層上に形成されたソース電極及びドレイン電極と、前記ソース電極及び前記ドレイン電極上に形成された有機半導体層とを備えたことを特徴とする透明有機薄膜トランジスタ。
- [請求項2] 透明支持基板上に形成された不活性金属を用いた第一ゲート電極と、前記第一ゲート電極上に形成された活性金属を用いた第二ゲート電極と、前記第二ゲート電極上に形成されたフッ素系ポリマーを用いた高分子ゲート絶縁層と、前記高分子ゲート絶縁層上に形成された有機半導体層と、前記有機半導体層上に形成されたソース電極及びドレイン電極とを備えたことを特徴とする透明有機薄膜トランジスタ。
- [請求項3] 前記第一ゲート電極は、Au、Pt、及びAgからなる群から選ばれた1種の材質で構成されたものであり、前記第二ゲート電極は、Al、Ti、Cr、Cu、及びMgAg合金からなる群から選ばれた1種の材質で構成されたものである、請求項1又は2記載の透明有機薄膜トランジスタ。
- [請求項4] 透明支持基板上に不活性金属を用いて第一ゲート電極を形成する工程と、前記第一ゲート電極上に活性金属を用いて第二ゲート電極を形成する工程と、前記第二ゲート電極上にフッ素系ポリマーを用いて高分子ゲート絶縁層を形成する工程と、前記高分子ゲート絶縁層上にソース電極及びドレイン電極を形成する工程と、前記ソース電極及び前記ドレイン電極上に有機半導体層を形成する工程を備えたことを特徴とする透明有機薄膜トランジスタの製造方法。
- [請求項5] 透明支持基板上に不活性金属を用いて第一ゲート電極を形成する工程と、前記第一ゲート電極上に活性金属を用いて第二ゲート電極を形

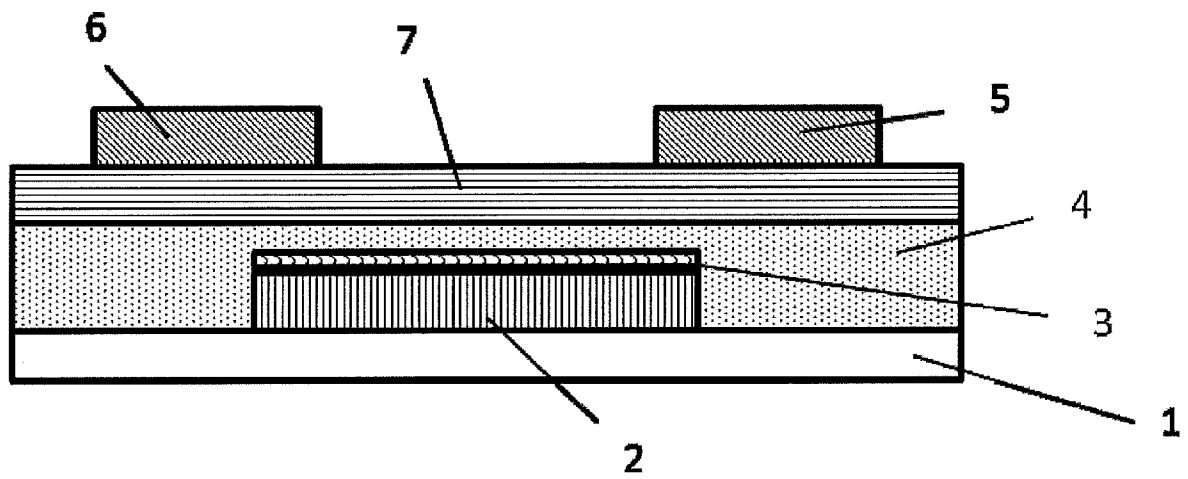
成する工程と、前記第二ゲート電極上にフッ素系ポリマーを用いて高分子ゲート絶縁層を形成する工程と、前記高分子ゲート絶縁層上に有機半導体層を形成する工程と、前記有機半導体層上にソース電極及びドレイン電極を形成する工程を備えたことを特徴とする透明有機薄膜トランジスタの製造方法。

[請求項6] 前記第一ゲート電極は、A u、P t、及びA gからなる群から選ばれた1種の材質で構成されたものであり、前記第二ゲート電極は、A l、T i、C r、C u、及びM g A g合金からなる群から選ばれた1種の材質で構成されたものである、請求項4又は5記載の透明有機薄膜トランジスタ。

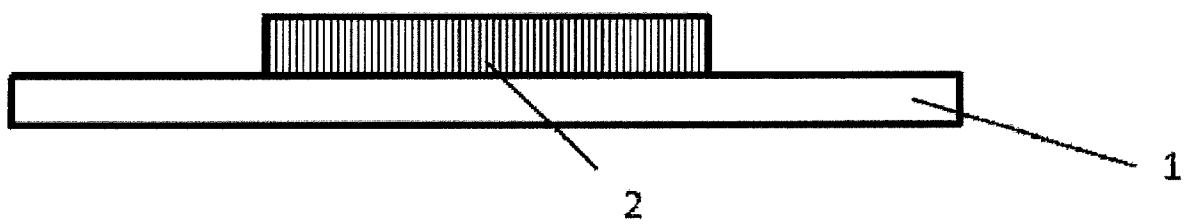
[図1]



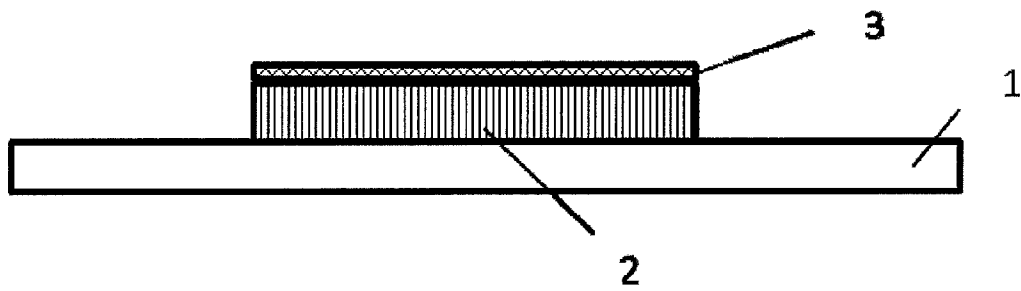
[図2]



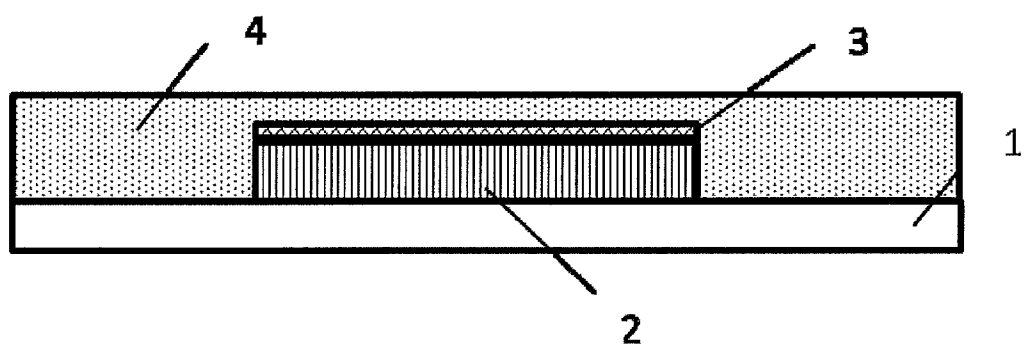
[図3]



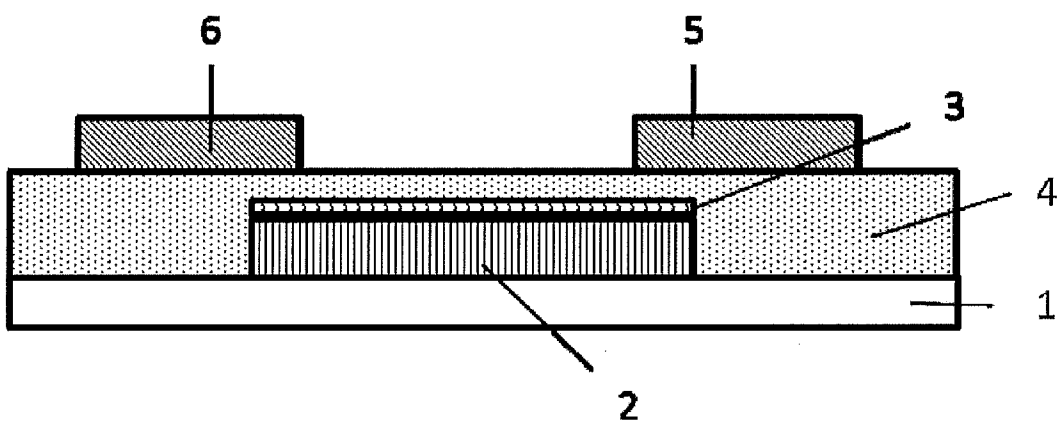
[図4]



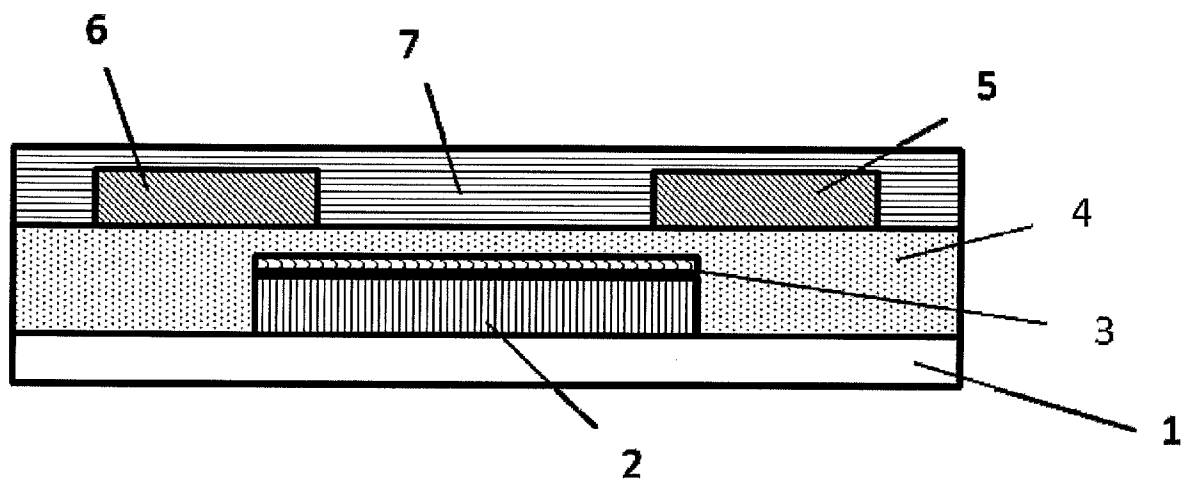
[図5]



[図6]



[図7]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084619

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L29/786(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/312(2006.01)i,  
H01L29/423(2006.01)i, H01L29/49(2006.01)i, H01L51/05(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, H01L21/28, H01L21/312, H01L29/423, H01L29/49, H01L51/05

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 | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | WO 2010/101224 A1 (Kyushu Institute of Technology),<br>10 September 2010 (10.09.2010),<br>paragraphs [0085] to [0117]; fig. 2<br>& JP 2013-107891 A & US 2012/0001162 A1<br>& EP 2405505 A1 | 1-6                   |
| Y         | JP 2010-056303 A (Epson Imaging Devices Corp.),<br>11 March 2010 (11.03.2010),<br>paragraph [0050]<br>(Family: none)                                                                        | 1-6                   |
| Y<br>A    | JP 2006-005041 A (Toshiba Corp.),<br>05 January 2006 (05.01.2006),<br>paragraphs [0013] to [0028]; fig. 4<br>& US 2005/0279996 A1 & KR 10-2006-0046460 A<br>& CN 1713407 A                  | 1, 3, 4, 6<br>2, 5    |

☒ 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  
19 March, 2014 (19.03.14)

Date of mailing of the international search report  
01 April, 2014 (01.04.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084619

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 2006-279053 A (Samsung Electronics Co., Ltd.),<br>12 October 2006 (12.10.2006),<br>paragraphs [0044], [0049]<br>& US 2006/0223222 A1 & KR 10-2006-0104092 A<br>& CN 1841759 A | 1-6                   |
| A         | JP 2006-073908 A (Sony Corp.),<br>16 March 2006 (16.03.2006),<br>paragraph [0023]<br>(Family: none)                                                                              | 1-6                   |
| A         | JP 2010-098280 A (Toppan Printing Co., Ltd.),<br>30 April 2010 (30.04.2010),<br>paragraphs [0023] to [0058]<br>& US 2009/0212291 A1                                              | 1-6                   |
| A         | JP 2012-169419 A (Nippon Hoso Kyokai),<br>06 September 2012 (06.09.2012),<br>paragraphs [0019] to [0040]<br>(Family: none)                                                       | 1-6                   |

## 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, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/312(2006.01)i, H01L29/423(2006.01)i,  
H01L29/49(2006.01)i, H01L51/05(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, H01L21/28, H01L21/312, H01L29/423, H01L29/49, H01L51/05

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 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | WO 2010/101224 A1（国立大学法人九州工業大学）2010.09.10, 段落<br>[0085]-段落[0117], 図 2 & JP 2013-107891 A & US 2012/0001162 A1<br>& EP 2405505 A1 | 1-6            |
| Y               | JP 2010-056303 A（エプソンイメージングデバイス株式会社）<br>2010.03.11, 段落[0050]（ファミリーなし）                                                            | 1-6            |

☒ 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

1 9 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 4 . 2 0 1 4

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）

棚田 一也

5 F

5 2 9 3

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

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                  |                    |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号     |
| Y<br>A                | JP 2006-005041 A (株式会社東芝) 2006. 01. 05, 段落[0013]-段落<br>[0028], 図 4 & US 2005/0279996 A1 & KR 10-2006-0046460 A & CN<br>1713407 A | 1, 3, 4, 6<br>2, 5 |
| A                     | JP 2006-279053 A (三星電子株式会社) 2006. 10. 12, 段落[0044], 段<br>落[0049] & US 2006/0223222 A1 & KR 10-2006-0104092 A & CN 1841759<br>A   | 1-6                |
| A                     | JP 2006-073908 A (ソニー株式会社) 2006. 03. 16, 段落[0023] (フ<br>ァミリーなし)                                                                  | 1-6                |
| A                     | JP 2010-098280 A (凸版印刷株式会社) 2010. 04. 30, 段落[0023]-段<br>落[0058] & US 2009/0212291 A1                                             | 1-6                |
| A                     | JP 2012-169419 A (日本放送協会) 2012. 09. 06, 段落[0019]-段落<br>[0040] (ファミリーなし)                                                          | 1-6                |