



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월16일
 (11) 등록번호 10-1849446
 (24) 등록일자 2018년04월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 5/14 (2006.01) *C09D 11/03* (2014.01)
C09D 11/52 (2014.01) *H01B 1/22* (2006.01)
H01L 29/49 (2006.01) *H01L 29/786* (2006.01)
H05K 1/09 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01B 5/14 (2013.01)
C09C 1/62 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7034234
- (22) 출원일자(국제) 2014년07월22일
 심사청구일자 2015년12월01일
- (85) 번역문제출일자 2015년12월01일
- (65) 공개번호 10-2016-0003840
- (43) 공개일자 2016년01월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/069321
- (87) 국제공개번호 WO 2015/012264
 국제공개일자 2015년01월29일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2013-152799 2013년07월23일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 W02013073200 A1*
 JP2010129790 A*
 KR1020100014950 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 아사히 가세이 가부시카가이사
 일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치
- (72) 발명자
 오가와 심페이
 일본 101801 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1-105
 오노 에이이치
 일본 101801 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1-105
 츠루타 마사노리
 일본 101801 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1-105
- (74) 대리인
 김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 11 항

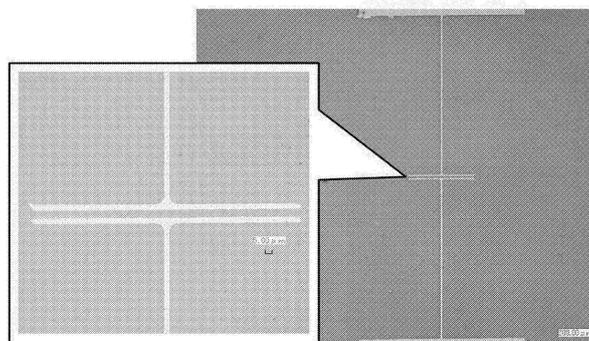
심사관 : 김은경

(54) 발명의 명칭 구리 및/또는 구리 산화물 분산체, 및 이 분산체를 이용하여 형성된 도전막

(57) 요약

본 발명은 경시 변화에 대하여 우수한 안정성을 나타내고, 또한, 미세한 패턴형의 도전막을 형성할 수 있는 구리 및/또는 구리 산화물 분산체, 이러한 구리 및/또는 구리 산화물 분산체를 이용하여 제조하는 도전막을 적층한 도전막 적층체, 및 도전막 트랜지스터의 제공한다. 상기 구리 및/또는 구리 산화물 분산체는, 구리 및/또는 구리 (뒷면에 계속)

대표도



산화물 미립자 0.50 질량% 이상 60 질량% 이하와, 하기 (1)~(4): (1) 표면 에너지 조정제, (2) 인산기를 갖는 유기 화합물, (3) 20℃에 있어서의 증기압 0.010 Pa 이상 20 Pa 미만인 용매 0.050 질량% 이상 10 질량% 이하, 및 (4) 20℃에 있어서의 증기압 20 Pa 이상 150 hPa 이하인 용매를 함유하고, 그리고 상기 도전막 적층체는, 구리를 함유하는 도전막을 기판 상에 적층한 것이다.

(52) CPC특허분류

C09C 1/627 (2013.01)

C09D 11/03 (2013.01)

C09D 11/52 (2013.01)

H01B 1/22 (2013.01)

H01L 29/4908 (2013.01)

H01L 29/7869 (2013.01)

H05K 1/092 (2013.01)

C01P 2004/03 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

도전막 적층체의 도전막의 형성에 이용하기 위한, 구리 산화물의 분산체로서, 상기 분산체는, 구리 산화물 미립자 0.50 질량% 이상 60 질량% 이하와, 하기 (1)~(4)를 함유하는 분산체:

- (1) 표면 에너지 조정제,
- (2) 수평균 분자량 300 ~ 30000의 인산기를 갖는 유기 화합물,
- (3) 20℃에 있어서의 증기압 0.010 Pa 이상 20 Pa 미만인 용매 0.050 질량% 이상 10 질량% 이하, 및
- (4) 20℃에 있어서의 증기압 20 Pa 이상 150 hPa 이하인 용매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (1) 표면 에너지 조정제는, 함불소 계면 활성제인 분산체.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 함불소 계면 활성제의 함유량은, 0.10 질량% 이상 2.0 질량% 이하인 분산체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (2) 인산기를 갖는 유기 화합물의 함유량은, 0.10 질량% 이상 20 질량% 이하인 분산체.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (3) 20℃에 있어서의 증기압 0.010 Pa 이상 20 Pa 미만인 용매는, 탄소수 10 이하의 다가 알콜인 분산체.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (4) 20℃에 있어서의 증기압 20 Pa 이상 150 hPa 이하인 용매는, 탄소수 10 이하의 모노알콜인 분산체.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구리 산화물은, 산화제1구리 또는 산화제2구리인 분산체.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 구리 산화물은, 산화제1구리인 분산체.

청구항 9

게이트 전극, 소스 전극, 드레인 전극, 절연층 및 반도체층을 포함하는 트랜지스터로서, 상기 게이트 전극, 상기 소스 전극 및 상기 드레인 전극 중 적어도 하나의 전극이, 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 분산체의 반전 인쇄에 의해 형성된 도전막인 트랜지스터.

청구항 10

구리 산화물 미립자 0.50 질량% 이상 60.0 질량% 이하와, 하기 (1)~(4)를 함유하는, 구리 산화물의 분산체:

- (1) 함불소 계면 활성제 0.10 질량% 이상 2.0 질량% 이하,
- (2) 수평균 분자량 300 ~ 30000의 인산기를 갖는 유기 화합물 0.10 질량% 이상 20 질량% 이하,

- (3) 탄소수 10 이하의 다가 알콜 0.050 질량% 이상 10 질량% 이하, 및
- (4) 탄소수 10 이하의 모노알콜.

청구항 11

제10항에 기재된 분산체의 도포에 의해 형성되는 도전막.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 경시적으로 안정된 구리 및/또는 구리 산화물 분산체, 및 이 분산체를 이용하여 형성된 도전막을 적층한 도전막 적층체, 및 이 도전막을 전극으로서 포함하는 트랜지스터에 관한 것이다. 본 발명의 분산체는, 도료로서 이용하는 것이 가능하고, 또한, 구리 및/또는 구리 산화물 미립자는 용이하게 환원하여 금속 구리를 부여하기 때문에, 도전 재료 전구체로서 이용할 수 있다.

배경 기술

[0002] 기관 상에 도전성의 배선을 설비한 종래의 회로 기관은, 금속박을 접합한 기관 상에 포토레지스트 등을 도포하여, 원하는 회로 패턴을 노광하고, 케미컬 에칭에 의해 패턴을 형성하여, 제조하고 있었다. 이 종래의 회로 기관의 제조 방법에서는, 고성능의 도전성 기관을 제조할 수 있다. 그러나, 종래의 회로 기관의 제조 방법은, 공정수가 많아, 번잡하며, 포토레지스트 재료를 요하는 등의 결점이 있다.

[0003] 이에 대하여, 금속이나 금속 산화물을 분산시킨 도료로 패턴을 직접 기관에 인쇄하는 방법이 주목받고 있다. 이러한, 기관에 직접 패턴을 인쇄하는 방법은, 포토레지스트 등을 이용할 필요가 없어, 매우 생산성이 높은 방법이다.

[0004] 이하의 특허문헌 1에는, 평균 2차 입경이 80 nm 이하인 산화제1구리 미립자 및 탄소수 10 이하의 다가 알콜을 함유하는 산화제1구리 분산체가 제안되어 있다. 특허문헌 1에 따르면, 이 산화제1구리 분산체는 안정성이 높고, 기관 상에 도포하여 소성함으로써 구리 박막을 형성하는 것을 가능하게 하고 있다. 구체적으로는, 산화제1구리 미립자를 폴리에틸렌글리콜과 함께, 분산매인 디에틸렌글리콜에 분산시킨 산화제1구리 분산체는, 하룻밤 방치하여도 분산성은 손상되어 있지 않다. 또한, 이 분산체를, 유리판 상에 도포하여, 두께 2.5 μm, 체적 저항률 $8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 구리 박막을 형성하고 있다(특허문헌 1, 실시예 3 및 6 참조).

[0005] 또한, 이하의 특허문헌 2에는, 평균 1차 입경이 20 nm~100 nm인 금속 산화물 미립자, 분산매, 및 분산제를 포함하는 금속 산화물 분산체가 제안되어 있다. 특허문헌 2에 따르면, 이 분산체는 고농도로 분산성이 높고, 저점도이기 때문에 잉크젯 적성도 부여할 수 있다.

[0006] 그러나, 한층 더 고성능인 도전성 기관을 효율적으로 제조하는 기술은 아직 확립되어 있지 않다. 그 때문에, 전극, 반도체 및 절연막을 기관에 직접 패턴 인쇄하여 트랜지스터를 효율적으로 제조하는 기술도 아직 확립되어 있지 않다. 트랜지스터의 전극 패턴의 형성을 위해, 보다 미세한 패턴형의 도전막을 형성할 수 있는 인쇄 기술 및 그 인쇄 기술에 적용 가능한 구리 및/또는 구리 산화물 분산체의 개발이 요구되고 있다. 특히, 반전 인쇄법

은 미세한 패턴의 형성에 적합하지만, 반전 인쇄법에 필요한 분산성과 도공성을 갖는 구리 및/또는 구리 산화물 분산체는 실용화되어 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2005-15628호 공보
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 공개 제2012-216425호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 경시 변화에 대하여 우수한 안정성을 나타내고, 또한, 미세한 패턴형의 도전막을 형성할 수 있는 구리 및/또는 구리 산화물 분산체, 이러한 구리 및/또는 구리 산화물 분산체를 이용하여 제조하는 도전막을 적층한 도전막 적층체, 및 이 도전막을 전극으로서 포함하는 도전막 트랜지스터를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명자들은, 상기 과제를 달성하기 위해 예의 연구하여 실험을 거듭한 결과, 분산매를 소정의 조성 및 성분 농도로 한 구리 및/또는 구리 산화물 분산체로 하는 것과, 이 구리 및/또는 구리 산화물 분산체를 인쇄함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 이러한 지견에 기초하여, 본 발명을 완성한 것이다.
- [0010] 즉, 본 발명은 이하와 같은 것이다.
- [0011] [1] 구리를 함유하는 도전막을 기판 상에 적층한 도전막 적층체로서, 도전막 적층체의 면적이 원 환산으로 직경 7인치 이상인 상기 도전막 적층체.
- [0012] [2] 상기 도전막이, 구리 및/또는 구리 산화물의 분산체의 인쇄에 의해 형성되는, 상기 [1]에 기재된 도전막 적층체.
- [0013] [3] 상기 인쇄가 반전 인쇄인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 도전막 적층체.
- [0014] [4] 상기 도전막의 최소 선폭이 0.10 μm 이상 30 μm 이하이며, 또한, 최소 스페이스폭이 0.10 μm 이상 30 μm 이하인, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 도전막 적층체.
- [0015] [5] 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 도전막 적층체의 도전막의 형성에 이용하기 위한, 구리 및/또는 구리 산화물의 분산체로서, 상기 분산체는, 구리 및/또는 구리 산화물 미립자 0.50 질량% 이상 60 질량% 이하와, 하기 (1)~(4):
- [0016] (1) 표면 에너지 조정제,
- [0017] (2) 인산기를 갖는 유기 화합물,
- [0018] (3) 20℃에 있어서의 증기압 0.010 Pa 이상 20 Pa 미만인 용매 0.050 질량% 이상 10 질량% 이하, 및
- [0019] (4) 20℃에 있어서의 증기압 20 Pa 이상 150 hPa 이하인 용매
- [0020] 를 함유하는, 상기 분산체.
- [0021] [6] 상기 (1) 표면 에너지 조정제는, 함불소 계면 활성제인, 상기 [5]에 기재된 분산체.
- [0022] [7] 상기 함불소 계면 활성제의 함유량은, 0.10 질량% 이상 2.0 질량% 이하인, 상기 [6]에 기재된 분산체.
- [0023] [8] 상기 (2) 인산기를 갖는 유기 화합물의 함유량은, 0.10 질량% 이상 20 질량% 이하인, 상기 [5]~[7] 중 어느 하나에 기재된 분산체.
- [0024] [9] 상기 (3) 20℃에 있어서의 증기압 0.010 Pa 이상 20 Pa 미만인 용매는, 탄소수 10 이하의 다가 알콜인, 상

기 [5]~[8] 중 어느 하나에 기재된 분산체.

- [0025] [10] 상기 (4) 20℃에 있어서의 증기압 20 Pa 이상 150 hPa 이하인 용매는, 탄소수 10 이하의 모노알콜인, 상기 [5]~[9] 중 어느 하나에 기재된 분산체.
- [0026] [11] 상기 구리 및/또는 구리 산화물은, 산화제1구리 또는 산화제2구리인, 상기 [5]~[10] 중 어느 하나에 기재된 분산체.
- [0027] [12] 상기 구리 및/또는 구리 산화물은, 산화제1구리인, 상기 [11]에 기재된 분산체.
- [0028] [13] 게이트 전극, 소스 전극, 드레인 전극, 절연층 및 반도체층을 포함하는 트랜지스터로서, 상기 게이트 전극, 상기 소스 전극 및 상기 드레인 전극 중 적어도 하나의 전극이, 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 도전막, 또는 상기 [5]~[12] 중 어느 하나에 기재된 분산체의 반전 인쇄에 의해 형성된 도전막인 상기 트랜지스터.
- [0029] [14] 구리 및/또는 구리 산화물 미립자 0.50 질량% 이상 60.0 질량% 이하와, 하기 (1)~(4)
- [0030] (1) 함불소 계면 활성제 0.10 질량% 이상 2.0 질량% 이하,
- [0031] (2) 인산기를 갖는 유기 화합물 0.10 질량% 이상 20 질량% 이하,
- [0032] (3) 탄소수 10 이하의 다가 알콜 0.050 질량% 이상 10 질량% 이하, 및
- [0033] (4) 탄소수 10 이하의 모노알콜
- [0034] 을 함유하는, 구리 및/또는 구리 산화물의 분산체.

발명의 효과

- [0035] 본 발명에 따른 구리 및/또는 구리 산화물 분산체는, 분산 안정성이 우수하고, 또한, 도공성이 우수하기 때문에, 반전 인쇄에 적용 가능하며, 기판 상에 미세한 패턴형의 도포막을 형성할 수 있다. 그 때문에, 본 발명에 따른 구리 및/또는 구리 산화물 분산체는, 도료, 금속 배선 재료, 도전 재료 등의 용도에 적합하게 이용된다. 또한, 본 발명에 따른 도전막 트랜지스터는, 구리 및/또는 구리 산화물 분산체의 인쇄 공정에 의해 형성된 미세한 패턴형의 전극(고정밀 구리 전극)을 갖기 때문에, 고성능의 전자 디바이스 등의 용도에 적합하게 이용된다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 소스 전극 및 드레인 전극의 개요도이다.
- 도 2는 블랭킷 상에 평활하게 분산체 도막을 형성할 수 없었던 예를 나타내는, 도면을 대신하는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 우선, 본 발명의 구리 및/또는 구리 산화물 분산체에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0038] [구리 및/또는 구리 산화물 분산체]
- [0039] 본 실시형태의 분산체는, 분산매 중에, 구리 및/또는 구리 산화물 미립자를 0.50 질량% 이상 60 질량% 이하로 함유하고, 더욱 적어도 하기 (1)~(4):
- [0040] (1) 표면 에너지 조정제,
- [0041] (2) 인산기를 갖는 유기 화합물,
- [0042] (3) 20℃에 있어서의 증기압 0.010 Pa 이상 20 Pa 미만인 용매 0.050 질량% 이상 10 질량% 이하,
- [0043] (4) 20℃에 있어서의 증기압 20 Pa 이상 150 hPa 이하인 용매
- [0044] 를 함유한다. 즉, 본 실시형태의 분산체는, 적어도 구리 및/또는 구리 산화물 미립자, 표면 에너지 조정제, 인산기를 갖는 유기 화합물, 및 분산매를 함유하고 있는 것을 특징으로 한다.
- [0045] 본 실시형태의 분산체의 25℃에 있어서의 점도에는 특별히 제한은 없지만, 콘·플레이트형 회전 점도계를 이용하여 측정된 전단 속도가 $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1} \sim 1 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ 인 영역에 있어서, 바람직하게는 100 mPa·s 이하, 보다 바람직

하계는 30 mPa · s 이하이다. 25℃에 있어서의 점도는 인쇄 시의 균질한 도포막의 형성 용이로부터, 100 mPa · s 이하가 바람직하다.

[0046] 본 실시형태의 분산체의 25℃에 있어서의 표면 자유 에너지에 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 40 mN/m 이하, 보다 바람직하게는 35 mN/m 이하, 더욱 바람직하게는 30 mN/m 이하이다. 후술하는 반전 인쇄에 있어서, 분산체의 블랭킷에 대한 습윤성의 점에서, 25℃에 있어서의 표면 자유 에너지는 40 mN/m 이하가 바람직하다. 표면 자유 에너지는 접촉각계를 이용하여 측정할 수 있다.

[0047] [(1) 표면 에너지 조정제]

[0048] 본 실시형태의 구리 및/또는 구리 산화물 분산체는, 도공성을 향상시키기 위해, 표면 에너지 조정제를 포함한다. 이에 의해, 블랭킷에의 분산체 도막을 형성할 때, 도포된 분산체 도막의 평활성이 향상하여, 보다 균일한 도막이 얻어진다.

[0049] 표면 에너지 조정제의 구체예로서는, Triton X-45, Triton X-100, Triton X, Triton A-20, Triton X-15, Triton X-114, Triton X-405, Tween #20, Tween #40, Tween #60, Tween #80, Tween #85, Pluronic F-68, Pluronic F-127, Span 20, Span 40, Span 60, Span 80, Span 83, Span 85, AGC 세이미케미컬 제조의 「서프론 S-211」, 「서프론 S-221」, 「서프론 S-231」, 「서프론 S-232」, 「서프론 S-233」, 「서프론 S-242」, 「서프론 S-243」, 「서프론 S-611」, 쓰리엠 제조의 「Novec FC-4430」, 「Novec FC-4432」, DIC 제조의 「메가팍 F-444」, 「메가팍 F-558」을 들 수 있다. 그 중에서도 함불소 계면 활성제가 특히 바람직하고, AGC 세이미케미컬 제조의 「서프론 S-211」, 「서프론 S-221」, 「서프론 S-231」, 「서프론 S-232」, 「서프론 S-233」, 「서프론 S-242」, 「서프론 S-243」, 「서프론 S-611」, 쓰리엠 제조의 「Novec FC-4430」, 「Novec FC-4432」, DIC 제조의 「메가팍 F-444」, 「메가팍 F-558」이 적합하게 이용된다. 이들은 단독으로 이용하여도 좋고, 복수를 혼합하여 이용하여도 좋다.

[0050] 표면 에너지 조정제의 첨가량은, 특별히 제한은 없지만, 전체 분산체 중, 바람직하게는 0.010 질량% 이상 2.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.10 질량% ~ 1.5 질량%이다. 0.010 질량% 이상인 편이, 분산체 도막이 균일하고, 얼룩이 생기기 어려운 경향이 있다. 또한, 분산체 도막이 균일하며 얼룩을 발생시키는 일없이, 소성하여 얻어지는 도전막에 있어서 표면 에너지 조정제 유래의 잔사가 없으며, 도전성도 양호하게 하기 위해 첨가량은 2.0 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0051] [(2) 인산기를 갖는 유기 화합물(분산제)]

[0052] 본 실시형태의 분산체에 포함되는 분산제는 인산기를 갖는 유기 화합물이다. 인산기가 구리 및/또는 구리 산화물 미립자에 흡착하여, 입체 장애 효과에 의해 응집을 억제한다.

[0053] 분산제의 수평균 분자량은, 특별히 제한은 없지만, 300~30000인 것이 바람직하다. 300 이상인 편이, 얻어지는 분산체의 분산 안정성이 증가하는 경향이 있고, 또한, 30000 이하인 편이, 소성을 하기 쉽다.

[0054] 분산제의 구체예로서는, 비크케미사 제조의 「Disperbyk-142」, 「Disperbyk-145」, 「Disperbyk-110」, 「Disperbyk-111」, 「Disperbyk-180」, 「Byk-9076」, 다이이치코교세이야쿠 제조의 「플라이서프 M208F」, 「플라이서프 DBS」를 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용하여도 좋고, 복수를 혼합하여 이용하여도 좋다.

[0055] 본 실시형태의 분산체에 포함되는 인산기를 갖는 유기 화합물의 전체 분산체에 대한 함유율은 0.10 질량% 이상 20 질량% 이하이며, 바람직하게는 0.20 질량% 이상 15 질량% 이하, 보다 바람직하게는 1.0 질량% 이상 8.0 질량% 이하이다. 상기 함유율이 20 질량%를 넘으면, 소성하여 얻어지는 도전막에 있어서 분산체 유래의 잔사가 많아져 도전성이 나빠지는 경향이 있다. 또한, 구리 및/또는 구리 산화물 미립자가 응집하지 않아, 충분한 분산성을 얻기 위해서는 0.10 질량% 이상인 것이 바람직하다.

[0056] [(3) 20℃에 있어서의 증기압 0.010 Pa 이상 20 Pa 미만인 용매, 및 (4) 20℃에 있어서의 증기압 20 Pa 이상 150 hPa 이하인 용매(분산매)]

[0057] 본 실시형태의 분산체에서 이용되는 분산매는, (3): 20℃에 있어서의 증기압 0.010 Pa 이상 20 Pa 미만인 용매와 (4): 20℃에 있어서의 증기압 20 Pa 이상 150 hPa 이하인 용매의 혼합물을 포함한다. 후술하는 반전 인쇄에 의해 도포막을 형성할 때, 블랭킷 상에 있어서 (3)의 일부가 남아, 분산체 도막이 반건조의 상태가 되는 것이 중요하다. 또한, (4)는 진술한 표면 에너지 조정제 및 후술하는 분산제와 더불어 이용함으로써, 분산체의 대기 중에 있어서의 분산 안정성 및 상기 블랭킷에의 도공성의 향상에 기여한다.

- [0058] 상기 (3)의 20℃에 있어서의 증기압은, 0.010 Pa 이상 20 Pa 미만이며, 바람직하게는 0.05 Pa 이상 16 Pa 미만, 보다 바람직하게는 0.1 Pa 이상 14 Pa 미만이다. 분산체 도막을 반건조의 상태로 유지하기 위해서는 상기 증기압은 20 Pa 미만인 것이 바람직하다. 후술하는 소성 처리에서 제거할 수 있고, 완전히 제거하지 못한 잔사가 도전성을 악화시키는 것을 억제하기 위해, 상기 증기압은 0.010 Pa 이상인 것이 바람직하다.
- [0059] 상기 (4)의 20℃에 있어서의 증기압은, 20 Pa 이상 150 hPa 이하이며, 바람직하게는 100 Pa 이상 100 hPa 이하, 보다 바람직하게는 300 Pa 이상 20 hPa 이하이다. 용매의 휘발 속도가 높아도, 분산체에 있어서의 구리 및/또는 구리 산화물 미립자의 함유율을 안정시키기 쉽게 하기 위해 상기 증기압은 150 hPa 이하인 것이 바람직하다. 분산체 도막을 반건조의 상태로 하기까지의 시간을 적절하게 하기 위해서는 상기 증기압은 20 Pa 이상인 것이 바람직하다.
- [0060] 본 실시형태의 분산체에 포함되는 (3)의 전체 분산체에 대한 함유율은 0.050 질량% 이상 10 질량% 이하이며, 바람직하게는 0.10 질량% 이상 9.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.20 질량% 이상 8.0 질량% 이하이다. 상기 함유율이 0.050 질량% 이상인 편이, 대기 중에 있어서 적합한 건조 속도가 되며, 인쇄 불량이 생기지 않는 경향으로 되어 바람직하다. 또한, 후술하는 소성 처리에서 제거할 수 없었던 잔사가 도전성을 악화시키지 않도록 하기 위해 10 질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0061] (3)의 구체예로서는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 3메톡시-3-메틸-부틸아세테이트, 에톡시에틸프로피오네이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜터서리부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜부틸에테르, 에틸렌글리콜에틸에테르, 에틸렌글리콜메틸에테르, 크실렌, 메틸렌, 에틸벤젠, 옥탄, 노난, 데칸, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 2-펜탄디올, 4,2-메틸펜탄-2,4-디올, 2,5-헥산디올, 2,4-헵탄디올, 2-에틸헥산-1,3-디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 헥산디올, 옥탄디올, 트리에틸렌글리콜, 트리1,2-프로필렌글리콜, 글리세롤 등을 들 수 있다. 그 중에서도 탄소수 10 이하의 다가 알콜이 보다 바람직하다. 이들 다가 알콜을 단독으로 이용하여도 좋고, 복수를 혼합하여 이용하여도 좋다. 다가 알콜의 탄소수가 10을 넘으면, 구리 및/또는 구리 산화물 미립자의 분산성이 저하하는 경우가 있다.
- [0062] (4)의 구체예로서는, 초산에틸, 초산노르말프로필, 초산이소프로필, 펜탄, 헥산, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 톨루엔, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디메틸카르보네이트, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, sec-부탄올, t-부탄올, n-펜탄올, i-펜탄올, 2-메틸부탄올, sec-펜탄올, t-펜탄올, 3-메톡시부탄올, n-헥산올, 2-메틸펜탄올, sec-헥산올, 2-에틸부탄올, sec-헵탄올, 3-헵탄올, n-옥탄올, 2-에틸헥산올, sec-옥탄올, n-노닐알콜, 2,6-디메틸-4-헵탄올, n-데칸올, 페놀, 시클로헥산올, 메틸시클로헥산올, 3,3,5-트리메틸시클로헥산올, 벤질알콜, 디아세톤알콜을 들 수 있다. 그 중에서도 탄소수 10 이하의 모노알콜이 보다 바람직하다. 탄소수 10 이하의 모노알콜 중에서도, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, sec-부탄올, t-부탄올이 분산성, 휘발성 및 점성이 특히 적합하기 때문에 보다 바람직하다. 이들 모노알콜을 단독으로 이용하여도 좋고, 복수를 혼합하여 이용하여도 좋다. 모노알콜의 탄소수가 10을 넘으면, 구리 및/또는 구리 산화물 미립자의 분산성의 저하를 억제하기 때문에 모노알콜의 탄소수는 10 이하인 것이 바람직하다.
- [0063] [구리 및/또는 구리 산화물 미립자]
- [0064] 본 실시형태의 분산체는 구리 및/또는 구리 산화물 미립자를 함유한다. 구리 및/또는 구리 산화물의 구체예로서는, 구리, 산화제1구리, 산화제2구리, 그 외의 산화수를 갖은 산화구리, 코어부가 구리이며 셸부가 산화구리인 코어/셸 구조를 갖는 입자를 들 수 있다. 이들은 소량의 불순물로서 금속염 및 금속 착체를 포함하여도 좋다. 그 중에서도 산화제1구리와 산화제2구리는 분산성이 우수한 경향이 있기 때문에 바람직하다. 산화제1구리는 저온 소결하기 쉬운 경향이 있기 때문에 특히 바람직하다. 이들을 단독으로 이용하여도 좋고, 복수를 혼합하여 이용하여도 좋다.
- [0065] 본 실시형태의 분산체에 포함되는 구리 및/또는 구리 산화물 미립자의 평균 2차 입경에는, 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 500 nm 이하, 보다 바람직하게는 200 nm 이하, 더욱 바람직하게는 80 nm 이하이다. 평균 2차 입경이란, 구리 및/또는 구리 산화물 입자의 1차 입자가 복수개 모여 형성되는 응집체를 말한다. 평균 2차 입경이 500 nm 이하이면, 기관 상에 미세 패턴을 형성하기 쉬운 경향이 있기 때문에 바람직하다.
- [0066] 2차 입자를 구성하는 1차 입자의 평균 1차 입경의 바람직한 범위는 100 nm 이하, 보다 바람직하게는 50 nm 이하, 더욱 바람직하게는 20 nm 이하이다. 평균 1차 입경이 100 nm 이하인 경우, 후술하는 소성 온도를 낮게 할 수 있는 경향이 있다. 저온 소성이 가능해지는 이유는, 금속 미립자의 입경이 작을수록, 그 표면 에너지가

커져, 용점이 저하하기 때문이라고 생각된다.

- [0067] 본 실시형태의 분산체에 있어서의 구리 및/또는 구리 산화물 입자의 함유율은, 전체 분산체 중, 0.50 질량% 이상 60 질량% 이하이며, 바람직하게는 1.0 질량%~60 질량%, 보다 바람직하게는 5.0 질량%~50 질량%이다. 함유율이 60 질량% 이하인 편이, 구리 및/또는 구리 산화물 입자의 응집을 억제하기 쉬워지는 경향이 있다. 함유율이 0.50 질량% 이상이면, 소성하여 얻어지는 도전막이 얇아지지 않고, 도전성이 양호해지는 경향이 있기 때문에 바람직하다.
- [0068] 구리 및/또는 구리 산화물 미립자는, 시판품을 이용하여도 좋고, 합성하여 이용하여도 좋다. 시판품으로서는, CIK 나노테크 제조의 평균 1차 입경 50 nm의 산화제2구리 미립자가 있다. 합성법으로서는, 다음의 방법을 들 수 있다.
- [0069] (1) 폴리올 용제 중에, 물과 구리아세틸아세토네이트 착체를 부가하여, 일단 유기 구리 화합물을 가열 용해시키고, 다음에, 반응에 필요한 물을 후첨가하며, 더욱 승온하여 유기 구리의 환원 온도에서 가열하는 가열 환원하는 방법.
- [0070] (2) 유기 구리 화합물(구리-N-니트로소페닐히드록실아민 착체)을, 헥사데실아민 등의 보호제 존재 하, 불활성 분위기 중에서, 300℃ 정도의 고온에서 가열하는 방법.
- [0071] (3) 수용액에 용해한 구리염을 히드라진으로 환원하는 방법.
- [0072] 이 중에서도, (3)의 방법은 조작이 간편하고, 또한, 입경이 작은 구리 및/또는 구리 산화물이 얻어지기 때문에 바람직하다.
- [0073] [구리 및/또는 구리 산화물 분산체의 조제]
- [0074] 구리 및/또는 구리 산화물 분산체는, 전술한 구리 및/또는 구리 산화물 미립자, 분산매, 분산제, 및 표면 에너지 조정제를, 각각 소정의 비율로 혼합하여, 예컨대, 초음파법, 믹서법, 3본롤법, 2본롤법, 아트라이트어 (attritor), 벤버리 믹서, 페인트 셰이커, 니더, 호모게나이저, 볼 밀, 샌드 밀 등을 이용하여 분산 처리함으로써, 조제할 수 있다.
- [0075] 구리 및/또는 구리 산화물 분산체를 조제할 때, 필요에 따라 첨가제를 분산체에 부가할 수 있다. 첨가제로서는 전술한 표면 에너지 조정제 외에, 환원제, 유기 바인더 등을 이용할 수 있다.
- [0076] 전술한 구리 및/또는 구리 산화물, 분산제, 분산매, 표면 에너지 조정제, 및 그 외의 첨가제의 농도에 의해, 분산체의 점도 및 표면 에너지를 조정할 수 있다.
- [0077] 다음에, 본 발명의 도전막 적층체에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0078] [도전막 적층체]
- [0079] 본 실시형태의 도전막은, 전술한 본 발명의 구리 및/또는 구리 산화물의 분산체를 이용하여 형성된 구리를 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [0080] 본 실시형태의 적층체의 두께 방향 상면에서 본 도전막 적층체의 면적은, 원 환산으로 직경 7인치 이상인 것을 특징으로 하고, 보다 바람직하게는 10인치 이상, 더욱 바람직하게는 13인치 이상이다.
- [0081] [인쇄 방법]
- [0082] 기관 상에 분산체를 인쇄하여, 도포막을 형성하는 방법으로는 특별히 제한되지 않고, 스크린 인쇄, 스프레이 코트, 스펀 코트, 슬릿 코트, 다이 코트, 바 코트, 나이프 코트, 오프셋 인쇄, 반전 인쇄, 플렉소 인쇄, 잉크젯 인쇄, 디스펜서 인쇄, 그라비아 다이렉트 인쇄, 그라비아 오프셋 인쇄 등의 방법을 이용할 수 있다. 이들 인쇄 방법 중, 보다 고정밀의 패턴링을 행할 수 있다고 하는 관점에서, 반전 인쇄가 바람직하다.
- [0083] 또한, 본 실시형태의 방법에 따르면, 기관 상에 도포액을 원하는 패턴으로 직접 인쇄할 수 있기 때문에, 종래의 포토레지스트를 이용한 방법과 비교하여, 현저히 생산성을 향상시킬 수 있다. 또한 종래의 포토리소그래피로는 제작이 곤란한 면적이 직경 7인치 이상의 도전막 적층체를, 본 실시형태의 방법에 따라 제작할 수 있다.
- [0084] [반전 인쇄]
- [0085] 본 실시형태의 분산체는, 반전 인쇄에 의해 기관 상에 패턴형의 도포막을 형성할 수 있다. 반전 인쇄법에서는, 우선, 블랭킷의 표면에 균일한 두께의 분산체 도막을 형성한다. 블랭킷의 표면 재료는 통상 실리콘 고무로 구성

되어 있고, 이 실리콘 고무에 대하여 분산체가 양호하게 부착하여, 균일한 분산체 도막이 형성될 필요가 있다. 그 때문에 분산체의 점도 및 표면 자유 에너지를 전술한 범위로 선택하는 것이 바람직하다. 이어서, 표면에 균일한 분산체 도막이 형성된 블랭킷의 표면을 불록판에 압박, 접촉시켜, 불록판의 불록부의 표면에, 블랭킷 표면상의 분산체 도막의 일부를 부착, 전이시킨다. 이에 의해 블랭킷의 표면에 남은 분산체 도막에는 인쇄 패턴이 형성된다. 이어서, 이 상태의 블랭킷을 피인쇄 기관의 표면에 압박하여, 블랭킷 상에 남은 분산체 도막을 전사하여, 패턴형의 도포막을 형성한다.

[0086] [소성 처리]

[0087] 본 실시형태의 도전막의 제조 방법에 있어서의 소성은, 금속 또는 금속 화합물 미립자가 용착하여, 금속 미립자 소결막을 형성할 수 있는 방법이면 특별히 제한은 없다. 본 발명의 도전막의 제조 방법에 있어서의 소성은, 예컨대, 소성로에서 행하여도 좋고, 플라즈마, 가열 촉매, 자외선, 진공 자외선, 전자선, 적외선 램프 어닐링, 플래시 램프 어닐링, 레이저 등을 이용하여 행하여도 좋다.

[0088] 얻어지는 소결막이 산화되기 쉬운 경우에는, 비산화성 분위기 중에 있어서 분산체 도포막을 가열 처리하는 것이 바람직하다. 분산체 내의 환원제만으로 산화물이 환원되기 어려운 경우에는, 환원성 분위기에서 소성하는 것이 바람직하다.

[0089] 비산화성 분위기관 산소 등의 산화성 가스를 포함하지 않는 분위기이며, 불활성 분위기와 환원성 분위기가 있다. 불활성 분위기관, 예컨대, 아르곤, 헬륨, 네온이나 질소 등의 불활성 가스로 채워진 분위기이다. 또한, 환원성 분위기관, 수소, 일산화탄소 등의 환원성 가스가 존재하는 분위기를 가리킨다. 이들 가스를 소성로 중에 충전하여 밀폐계로 하여 분산체 도포막을 소성하여도 좋다. 또한, 소성로를 유통계로 하여 이들 가스를 흐르게 하면서 분산체 도포막을 소성하여도 좋다. 분산체 도포막을 비산화성 분위기에서 소성하는 경우에는, 소성로 중을 일단 진공으로 하여 소성로 중의 산소를 제거하고, 비산화성 가스로 치환하는 것이 바람직하다. 또한, 소성은, 가압 분위기에서 행하여도 좋고, 감압 분위기에서 행하여도 좋다.

[0090] 소성 온도는, 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 20℃ 이상 400℃ 이하, 보다 바람직하게는 50℃ 이상 300℃ 이하, 더욱 바람직하게는 80℃ 이상 200℃ 이하이다. 400℃ 이하인 편이, 내열성이 낮은 기관을 사용할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 20℃ 이상인 편이, 소결막의 형성이 충분히 진행되어, 도전성이 양호해지는 경향이 있기 때문에 바람직하다.

[0091] 다음에, 본 실시형태의 도전막에 대해서 설명한다.

[0092] [도전 패턴]

[0093] 본 실시형태의 도전막은, 상기 기관 상에, 전술한 본 발명의 구리 또는 구리 산화물 분산체를 이용하여 패턴형의 도포막을 형성하고, 소성 처리함으로써 얻어지는 것이다. 상기 도전막의 막 두께는, 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 0.010 μm 이상 100 μm 이하, 보다 바람직하게는 0.050 μm 이상 50 μm 이하, 더욱 바람직하게는 0.10 μm 이상 20 μm 이하의 범위이다. 0.010 μm보다 작은 경우, 표면 저항이 커지는 경향이 있다.

[0094] 상기 도전막의 최소 선폭에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 0.10 μm 이상 30 μm 이하, 보다 바람직하게는 0.50 μm 이상 20 μm 이하, 더욱 바람직하게는 1.0 μm 이상 10 μm 이하이다. 0.10 μm 이상이면, 단선하기 어려운 경향이 있다.

[0095] 상기 도전막의 최소 스페이스폭에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 0.10 μm 이상 30 μm 이하, 보다 바람직하게는 0.50 μm 이상 20 μm 이하, 더욱 바람직하게는 1.0 μm 이상 10 μm이다. 0.10 μm 이상이면, 쇼트하기 어려운 경향이 있다.

[0096] 또한, 본 실시형태의 도전막의 체적 저항률은 특별히 제한은 없지만, $1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 것이 바람직하다.

[0097] 다음에, 본 실시형태의 트랜지스터에 대해서 설명한다.

[0098] [트랜지스터]

[0099] 본 실시형태의 트랜지스터는, 게이트 전극, 소스 전극, 드레인 전극, 절연층, 반도체층을 포함한다. 이들 전극 중 적어도 하나는, 전술한 구리 또는 구리 산화물 분산체의 반전 인쇄 공정에서 의해 형성된 패턴형의 도전막이다.

[0100] [전극]

- [0101] 본 실시형태의 트랜지스터에 있어서의 게이트 전극, 소스 전극 및 드레인 전극 중 적어도 하나의 전극은 전술한 도전막의 도전 패턴을 갖는다. 전극의 도전성 및 생산성의 관점에서, 전술한 구리 및/또는 구리 산화물의 분산체의 반전 인쇄에 의해 패터닝된 구리 전극이 바람직하다. 도 1에, 소스 전극 및 드레인 전극의 개요도를 나타낸다.
- [0102] 그 외의 전극에 대해서는 특별히 제한은 없다. 재료로서는 예컨대, 금, 은, 구리, 알루미늄, 몰리브덴 등의 금속 재료나 인듐 주석 산화물 등의 산화물 재료, 폴리(에틸렌디옥시티오펜)/폴리스티렌술포네이트(PEDOT/PSS)나 폴리아닐린 등의 도전성 고분자 등을 이용할 수 있다. 패터닝법으로서, 전술한 인쇄법 외에, 스퍼터링법, 펄스 레이저 퇴적법, 진공 증착법, CVD법, 포토리소그래피법, 리프트 오프법 등을 들 수 있다.
- [0103] [반도체층]
- [0104] 반도체 재료는 특별히 한정되는 것이 아니지만, 플렉시블한 기판을 이용하기 위해서는 유기 반도체 재료나 산화물 반도체 재료를 이용하는 것이 바람직하다. 특히 인쇄법을 이용하여 반도체층을 형성할 때에는, 유기 반도체 재료가 바람직하지만, 인쇄법에 의해 반도체층을 형성할 수 있으면 산화물 반도체 재료여도 좋다.
- [0105] 유기 반도체 재료로서는, 폴리티오펜, 폴리알릴아민, 플루오렌비티오펜 공중합체, 및 이들의 유도체와 같은 고분자 유기 반도체 재료, 및 펜타센, 테트라센, 구리 프탈로시아닌, 페릴렌, 및 이들의 유도체와 같은 저분자 유기 반도체 재료를 이용할 수 있다. 또한, 카본 나노 튜브 혹은 풀러렌 등의 탄소 화합물이나 반도체 나노 입자 분산체 등도 반도체층의 재료로서 이용할 수 있다. 이들 유기 반도체 재료는 톨루엔 등의 방향족계의 용매에 용해 또는 분산시켜 잉크상의 용액 또는 분산체로서 이용할 수 있다. 또한, 전술한 용매에 적당한 분산제나 안정제 등의 첨가제를 부가하여도 좋다.
- [0106] 유기 반도체의 인쇄 방법은 특별히 제한되지 않고, 스크린 인쇄, 스프레이 코트, 스핀 코트, 슬릿 코트, 다이 코트, 바 코트, 나이프 코트, 오프셋 인쇄, 반전 인쇄, 플렉소 인쇄, 잉크젯 인쇄, 디스펜서 인쇄, 그라비아 다이렉트 인쇄, 그라비아 오프셋 인쇄 등의 방법을 이용할 수 있다. 일반적으로, 상기 유기 반도체에 관해서는, 용제에 대한 용해도가 낮기 때문에, 저점도 용액의 인쇄에 알맞은 플렉소 인쇄, 반전 인쇄, 잉크젯 인쇄, 디스펜서 인쇄가 바람직하다. 특히 플렉소 인쇄는, 인쇄 시간이 짧아 잉크 사용량이 적기 때문에 가장 바람직하다.
- [0107] 산화물 반도체 재료로서는, 예컨대, 아연, 인듐, 주석, 텅스텐, 마그네슘, 갈륨 중 1종류 이상의 원소를 포함하는 산화물을 들 수 있다. 산화아연, 산화인듐, 산화인듐아연, 산화주석, 산화텅스텐, 산화아연갈륨인듐(In-Ga-Zn-O) 등 공지의 재료를 들 수 있지만, 이들 재료에 한정되는 것이 아니다. 이들 재료의 구조는 단결정, 다결정, 미결정, 결정/아몰퍼스 혼정, 나노 결정 산재 아몰퍼스, 아몰퍼스 중 어느 것이어도 상관없다.
- [0108] 산화물 반도체층의 형성 방법으로서, 스퍼터링법, 펄스 레이저 퇴적법, 진공 증착법, CVD법, 졸겔법 등의 방법을 이용하여 성막한 후에, 포토리소그래피법이나 리프트 오프법 등을 이용하여 패턴을 형성할 수 있다. 보다 바람직한 패턴 형성 방법은, 산화물 반도체 재료를 용매에 분산시킨 분산체를 인쇄법에 의해 형성하는 방법이다. 인쇄법으로서, 유기 반도체의 인쇄법에서 서술한 것과 같은 방법을 이용할 수 있다.
- [0109] [절연층]
- [0110] 게이트 절연층의 재료로서는, 특별히 한정되는 것이 아니지만, 일반적으로 이용되는 폴리비닐페놀, 폴리메타크릴산메틸, 폴리이미드, 폴리비닐알콜, 파릴렌, 불소 수지, 에폭시 수지 등의 고분자 용액, 알루미늄이나 실리카 겔 등의 입자를 분산시킨 용액, 산화실리콘, 질화실리콘, 실리콘옥시니트라이드, 산화알루미늄, 산화탄탈, 산화이트륨, 산화하프늄, 하프늄알루미늄에이트, 산화지르코니아, 산화티탄 등의 무기 재료 등이 있다. 또한, PET나 PEN, PES 등의 박막 필름을 절연막으로서 이용할 수도 있다.
- [0111] 게이트 절연층의 형성 방법으로서 특별히 한정되는 것이 아니며, 진공 증착법이나 스퍼터링법, CVD 등의 드라이빙이나 스핀 코트, 슬릿 다이 등의 웨트법, 라미네이트 등의 방법을 적절하게 이용할 수 있다.
- [0112] [기판]
- [0113] 기판은 특별히 제한되는 것이 아니며, 예컨대, 소다석회 유리, 무알칼리 유리, 붕규산 유리, 고왜점(高歪点) 유리, 석영 유리 등의 유리, 알루미늄, 실리카 등의 무기 재료를 들 수 있고, 또한 고분자 재료, 종이 등이어도 좋다. 또한, 내열성이 낮은 통상의 소다석회 유리 등도 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 기판으로서 플라스틱 등의 고분자 재료나 종이도 기판으로 할 수 있고, 특히, 수지 필름을 이용할 수 있는 점에서, 본 발명의 트랜지스터는 유용하다.

- [0114] 기판으로서 이용하는 수지 필름으로서, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트, 폴리에테르이미드, 에폭시 수지, 페놀 수지, 유리-에폭시 수지, 폴리페닐렌에테르, 아크릴 수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 액정성 고분자 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN)는 바람직하다.
- [0115] 기판의 두께에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 수지 필름 등의 플라스틱 기판의 경우에는, 통상 10 μm 이상 300 μm 이하의 범위이다. 10 μm 이상이면, 도전 패턴을 형성할 때에 기판의 변형이 억제되어, 형성되는 도전 패턴의 형상 안정성의 점에서 적합하다. 또한, 300 μm 이하이면 권취 가공을 연속하여 행하는 경우에, 유연성의 점에서 적합하다. 한편, 기판이 무기 재료인 경우에는, 통상 0.10 mm 이상 10 mm 이하 정도, 바람직하게는 0.50 mm 이상 5.0 mm 이하 정도이다.
- [0116] 또한, 본 실시형태의 트랜지스터에는, 필요에 따라 밀봉층, 차광층 등을 적합하게 마련할 수 있다. 밀봉층의 재료로서는 게이트 절연층의 재료와 동일한 재료에서 선택하여 이용할 수 있다. 차광층은 게이트 재료에 기재되어 있는 재료에 카본 블랙 등의 차광성 재료를 분산시킨 것을 이용할 수 있다. 그 때문에, 이들 형성 방법도 게이트 절연층과 동일한 방법을 이용할 수 있다.
- [0117] **실시예**
- [0118] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 이러한 실시예에 한정되는 것이 아니다.
- [0119] 또한, 분산체의 평균 2차 입경은 오오즈카덴시 제조 FPAR-1000을 이용하여 큐물란트(cumulant)법에 따라 측정하였다.
- [0120] 실시예에서 얻어진 도전막의 체적 저항률은, 미츠비시카가쿠 제조의 저저항률계 로레스타-GP를 이용하여 측정하였다.
- [0121] 실시예에서 얻어진 트랜지스터의 이동도는, 주식회사 TFF 케이스레 인스트루먼트사 제조 4200-SCS형 반도체 파라미터·애널라이저를 이용하여 측정하였다.
- [0122] [실시예 1]
- [0123] 물 800 g, 1,2-프로필렌글리콜(와코순야쿠 제조) 400 g의 혼합 용매 중에 초산구리(II)(와코순야쿠 제조) 80 g을 녹이고, 히드라진(와코순야쿠 제조) 24 g을 부가하여 교반한 후, 원심 분리로 상층액과 침전물로 분리하였다. 얻어진 침전물 43 g에, Disperbyk-145(비크케미 제조) 6.0 g 및 n-부탄올(와코순야쿠 제조) 24 g을 부가하여, 호모게나이저를 이용하여 분산하였다. 이어서, n-부탄올에 의한 회석과 농축을 반복하여, 산화제1구리 미립자 30 g, Disperbyk-145 6.0 g 및 n-부탄올 24 g을 함유하는 농축 분산체 60 g을 얻었다.
- [0124] [실시예 2]
- [0125] 실시예 1에서 얻은 농축 분산체 0.20 g에, n-부탄올 0.78 g, 1,2-프로필렌글리콜 0.010 g, 및 서프론 S-611(세이미케미컬 제조) 0.010 g을 부가하여, 호모게나이저를 이용하여 분산함으로써, 산화제1구리 분산체를 얻었다. 평균 2차 입경은 30 nm였다. 이 분산체를 PEN 기판(테이진듀퐁 제조) 상에 반전 인쇄에 의해 소스 전극 및 드레인 전극의 패턴형으로 도포하고, 마이크로파 플라즈마 소성기를 이용하여, 0.8 kW로 300초 가열 소성하여, 도전막 적층체인 소스 전극 및 드레인 전극을 얻었다. 얻어진 패턴을 도 1에 나타낸다. 도전막 적층체의 면적은 900 cm^2 였다. 상기 소스 전극 및 드레인 전극 사이의 채널부에 유기 반도체 p-BTTT-C16(MERCK 제조)을 잉크젯법으로 인쇄하여, 반도체층을 형성하였다. 이어서, 유기 반도체, 소스 전극 및 드레인 전극을 덮도록 사이통(아사히가라스사 제조)을 스핀 코트에 의해 도포하여 절연막을 형성하였다. 상기 산화제1구리 분산체를, 상기 절연막 상에 반전 인쇄에 의해 게이트 전극의 패턴형으로 도포하고, 마이크로파 플라즈마 소성기를 이용하여, 0.8 kW로 300초 가열 소성하여 게이트 전극을 형성하여, 구리 전극을 갖는 트랜지스터를 얻었다. 전극부의 막 두께는 0.10 μm , 최소 선폭은 5.0 μm , 최소 스페이스폭은 5.0 μm , 체적 저항률은 $12 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 였다. 반도체의 이동도는 $2.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 였다. 분산 및 인쇄의 결과를 이하의 표 1에 나타낸다.
- [0126] [실시예 3]
- [0127] 실시예 1에서 얻은 농축 분산체 0.80 g에, n-부탄올 0.10 g, 1,2-프로필렌글리콜 0.080 g 및 서프론 S-611 0.020 g을 부가하여, 호모게나이저를 이용하여 분산함으로써, 산화제1구리 분산체를 얻었다. 평균 2차 입경은

50 nm였다.

- [0128] 이 분산체를 이용하여, 실시예 2와 동일한 방법으로 구리 전극을 갖는 트랜지스터를 얻었다. 전극부의 막 두께는 0.40 μm , 최소 선폭은 5.0 μm , 최소 스페이스폭은 5.0 μm 였다. 전극부의 체적 저항률은 $14 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 였다. 반도체의 이동도는 $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 였다. 분산 및 인쇄의 결과를 이하의 표 1에 나타낸다.
- [0129] [실시예 4]
- [0130] 실시예 1에서 얻은 농축 분산체 0.020 g에, n-부탄올 0.97 g, 1,2-프로필렌글리콜 2.0 mg 및 서프론 S-611 6.0 mg을 부가하여, 호모게나이저를 이용하여 분산함으로써, 산화제1구리 분산체를 얻었다. 평균 2차 입경은 20 nm였다.
- [0131] 이 분산체를 이용하여, 실시예 2와 동일한 방법으로 구리 전극을 갖는 트랜지스터를 얻었다. 전극부의 막 두께는 0.030 μm , 최소 선폭은 5.0 μm , 최소 스페이스폭은 5.0 μm , 체적 저항률은 $14 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 였다. 반도체의 이동도는 $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 였다. 분산 및 인쇄의 결과를 이하의 표 1에 나타낸다.
- [0132] [실시예 5]
- [0133] 실시예 1에서 얻은 농축 분산체 0.20 g에, Disperbyk-145(비크케미 제조) 0.060 g, n-부탄올 0.72 g, 1,2-프로필렌글리콜 0.010 g, 및 서프론 S-611(세이미케미컬 제조) 0.010 g을 부가하여, 호모게나이저를 이용하여 분산함으로써, 산화제1구리 분산체를 얻었다. 평균 2차 입경은 40 nm였다.
- [0134] 이 분산체를 이용하여, 실시예 2와 동일한 방법으로 구리 전극을 갖는 트랜지스터를 얻었다. 전극부의 막 두께는 0.10 μm , 최소 선폭은 5.0 μm , 최소 스페이스폭은 5.0 μm , 체적 저항률은 $22 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 였다. 반도체의 이동도는 $6.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 였다. 분산 및 인쇄의 결과를 이하의 표 1에 나타낸다.
- [0135] [실시예 6]
- [0136] 실시예 1에서 얻은 농축 분산체 0.20 g에, Disperbyk-145(비크케미 제조) 0.13 g, n-부탄올 0.65 g, 1,2-프로필렌글리콜 0.010 g, 및 서프론 S-611(세이미케미컬 제조) 0.010 g을 부가하여, 호모게나이저를 이용하여 분산함으로써, 산화제1구리 분산체를 얻었다. 평균 2차 입경은 50 nm였다.
- [0137] 이 분산체를 이용하여, 실시예 2와 동일한 방법으로 구리 전극을 갖는 트랜지스터를 얻었다. 전극부의 막 두께는 0.10 μm , 최소 선폭은 5.0 μm , 최소 스페이스폭은 5.0 μm , 체적 저항률은 $500 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 였다. 반도체의 이동도는 $2.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 였다. 분산 및 인쇄의 결과를 이하의 표 1에 나타낸다.
- [0138] [실시예 7]
- [0139] CIK 나노테크 제조의 산화제2구리 미립자 0.30 g에, Disperbyk-145(비크케미 제조) 0.060 g, n-부탄올 0.61 g, 1,2-프로필렌글리콜 0.020 g, 및 서프론 S-611(세이미케미컬 제조) 0.010 g을 부가하여, 호모게나이저를 이용하여 분산함으로써, 산화제1구리 분산체를 얻었다. 평균 2차 입경은 200 nm였다.
- [0140] 이 분산체를 이용하여, 실시예 2와 동일한 방법으로 구리 전극을 갖는 트랜지스터를 얻었다. 전극부의 막 두께는, 최소 선폭은 5.0 μm , 최소 스페이스폭은 5.0 μm , 체적 저항률은 $32 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 였다. 반도체의 이동도는 $4.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 였다. 분산 및 인쇄의 결과를 이하의 표 1에 나타낸다.
- [0141] [실시예 8]
- [0142] CIK 나노테크 제조의 산화제2구리 미립자 0.50 g에, Disperbyk-145(비크케미 제조) 0.10 g, n-부탄올 0.33 g, 1,2-프로필렌글리콜 0.070 g, 및 서프론 S-611(세이미케미컬 제조) 1.0 mg을 부가하여, 호모게나이저를 이용하여 분산함으로써, 산화제1구리 분산체를 얻었다. 평균 2차 입경은 30 nm였다.
- [0143] 이 분산체를 이용하여, 실시예 2와 동일한 방법으로 구리 전극을 갖는 트랜지스터를 얻었다. 전극부의 막 두께는 0.50 μm , 최소 선폭은 5.0 μm , 최소 스페이스폭은 5.0 μm , 체적 저항률은 $44 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 였다. 반도체의 이동도는 $2.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 였다. 분산 및 인쇄의 결과를 이하의 표 1에 나타낸다.

- [0144] [비교예 1]
- [0145] 실시예 1과 동일한 순서로, Disperbyk-145(비크케미 제조)를 부가하지 않고, 산화제1구리 미립자 30 g 및 n-부탄올 30 g을 함유하는 농축 분산체 60 g을 얻었다. 이 농축 분산체 0.40 g에, n-부탄올 0.53 g, 1,2-프로필렌글리콜 0.060 g, 및 서프론 S-611(세이미케미컬 제조) 0.010 g을 부가하여, 호모게나이저를 이용하여 분산을 시도하였지만, 분산제 Disperbyk-145(비크케미 제조)가 함유되어 있지 않았기 때문에, 대기 중에 있어서 응집하였다. 평균 2차 입경은 900 nm이며, 반전 인쇄에는 사용할 수 없었다. 이 분산체로 기관 상에 소스 전극 및 드레인 전극을 인쇄할 수 없었기 때문에, 전극의 체적 저항률을 측정할 수 없었다.
- [0146] [비교예 2]
- [0147] 실시예 1에서 얻은 농축 분산체 0.60 g에, n-부탄올 0.32 g 및 1,2-프로필렌글리콜 0.080 g을 부가하여, 호모게나이저를 이용하여 분산함으로써, 산화제1구리 분산체를 얻었다. 평균 2차 입경은 40 nm였다.
- [0148] 이 분산체를, PEN 기관 상에 반전 인쇄에 의해 패턴형으로 도포하는 것을 시도하였지만, 표면 에너지 조정제 서프론 S-611(세이미케미컬 제조)이 함유되어 있지 않았기 때문에, 블랭킷 상에 평활한 분산체 도막을 형성할 수 없었다. 블랭킷 상에 평활히 분산체 도막을 형성할 수 없었던 예를 도 2에 나타낸다. 이 분산체로 기관 상에 소스 전극 및 드레인 전극을 인쇄할 수 없었기 때문에, 전극의 체적 저항률을 측정할 수 없었다.
- [0149] [비교예 3]
- [0150] 실시예 1에서 얻은 농축 분산체 0.20 g에, n-부탄올 0.79 g, 및 서프론 S-611(세이미케미컬 제조) 0.010 g을 부가하여, 호모게나이저를 이용하여 분산함으로써, 산화제1구리 분산체를 얻었다. 평균 2차 입경은 30 nm였다.
- [0151] 이 분산체를, PEN 기관 상에 반전 인쇄에 의해 패턴형으로 도포하는 것을 시도하였지만, 탄소수 10 이하의 다가 알콜인 1,2-프로필렌글리콜(와코준야쿠 제조)을 함유하지 않고 있었기 때문에, 인쇄 불량이 발생하여, 원하는 도전 패턴이 얻어지지 않았다. 이 분산체로 기관 상에 소스 전극 및 드레인 전극을 인쇄할 수 없었기 때문에, 전극의 체적 저항률을 측정할 수 없었다.
- [0152] [비교예 4]
- [0153] 실시예 1에서 얻은 농축 분산체 0.40 g에, n-부탄올 0.44 g, 1,2-프로필렌글리콜 0.15 g, 및 서프론 S-611(세이미케미컬 제조) 0.010 g을 부가하여, 호모게나이저를 이용하여 분산함으로써, 산화제1구리 분산체를 얻었다. 평균 2차 입경은 30 nm였다.
- [0154] 이 분산체를, PEN 기관 상에 반전 인쇄에 의해 패턴형으로 도포하는 것을 시도하였지만, 탄소수 10 이하의 다가 알콜의 함유율이 분산체 중 10.0 질량%를 넘었기 때문에, 인쇄 불량이 발생하여, 원하는 도전 패턴이 얻어지지 않았다. 이 분산체로 기관 상에 소스 전극 및 드레인 전극을 인쇄할 수 없었기 때문에, 전극의 체적 저항률을 측정할 수 없었다.
- [0155] [비교예 5]
- [0156] 실시예 1과 동일한 순서로, n-부탄올 대신에 물을 부가하여, 산화제1구리 미립자 30 g, Disperbyk-145(비크케미 제조) 6.0 g 및 물 24 g을 함유하는 농축 분산체 60 g을 얻었다. 이 농축 분산체 0.40 g에, 물 0.53 g, 1,2-프로필렌글리콜 0.060 g, 및 서프론 S-611(세이미케미컬 제조) 0.010 g을 부가하여, 호모게나이저를 이용하여 분산을 시도하였지만, 탄소수 10 이하의 모노알콜이 함유되어 있지 않았기 때문에, 대기 중에 있어서 응집하였다. 평균 2차 입경은 600 nm이며, 반전 인쇄에는 사용할 수 없었다. 이 분산체로 기관 상에 소스 전극 및 드레인 전극을 인쇄할 수 없었기 때문에, 전극의 체적 저항률을 측정할 수 없었다.
- [0157] [비교예 6]
- [0158] 실시예 1에서 얻은 농축 분산체 2.0 mg에, n-부탄올 0.99 g, 1,2-프로필렌글리콜 1.0 mg, 및 서프론 S-611(세이미케미컬 제조) 4.0 mg을 부가하여, 호모게나이저를 이용하여 분산함으로써, 산화제1구리 분산체를 얻었다. 평균 2차 입경은 20 nm였다.
- [0159] 이 분산체를, PEN 기관 상에 반전 인쇄에 의해 패턴형으로 도포하는 것을 시도하였지만, 산화제1구리 미립자의 함유율이 낮기 때문에, 인쇄 불량이 발생하여, 원하는 도전 패턴이 얻어지지 않았다. 이 분산체로 기관 상에 소스 전극 및 드레인 전극을 인쇄할 수 없었기 때문에, 전극의 체적 저항률을 측정할 수 없었다.
- [0160] [비교예 7]

[0161] CIK 나노테크 제조의 산화제2구리 미립자 0.70 g에, Disperbyk-145(비크케미 제조) 0.14 g, n-부탄올 0.15 g, 1,2-프로필렌글리콜 5.0 mg, 및 서프론 S-611(세이미케미컬 제조) 5.0 mg을 부가하여, 호모게나이저를 이용하여 분산을 시도하였지만, 산화제2구리의 함유율이 높기 때문에, 점성이 높아, 페이스트상이 되었다. 평균 2차 입경은 측정할 수 없었으며, 인쇄에는 사용할 수 없었다. 이 분산체로 기관 상에 소스 전극 및 드레인 전극을 인쇄할 수 없었기 때문에, 전극의 체적 저항률을 측정할 수 없었다.

[0162] [비교예 8]

[0163] 실시예 1에서 얻은 농축 분산체 0.54 g에, Disperbyk-145(비크케미 제조) 0.076 g, n-부탄올 0.32 g, 1,2-프로필렌글리콜 0.027 g, 및 서프론 S-611(세이미케미컬 제조) 0.027 g을 부가하여, 호모게나이저를 이용하여 분산함으로써, 산화제1구리 분산체를 얻었다. 평균 2차 입경은 30 nm였다.

[0164] 이 분산체를, PEN 기관 상에 반전 인쇄에 의해 패턴형으로 도포하는 것을 시도하였지만, 표면 에너지 조정제의 함유율이 분산체 중 2.0 질량%를 넘었기 때문에, 인쇄 불량이가 발생하여, 원하는 도전 패턴이 얻어지지 않았다. 이 분산체로 기관 상에 소스 전극 및 드레인 전극을 인쇄할 수 없었기 때문에, 전극의 체적 저항률을 측정할 수 없었다.

표 1

| | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4 | 실시예 5 | 실시예 6 | 실시예 7 | 실시예 8 | 비교예 1 | 비교예 2 | 비교예 3 | 비교예 4 | 비교예 5 | 비교예 6 | 비교예 7 | 비교예 8 |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 구리산화물 | 10 | 40 | 1.0 | 10 | 10 | 30 | 50 | 20 | 30 | 10 | 20 | 20 | 0.10 | 70 | 27 |
| BuOH | 86 | 42 | 98 | 80 | 73 | 61 | 33 | 73 | 56 | 87 | 60 | 69 | 99 | 15 | 54 |
| H ₂ O | 2.0 | 8.0 | 0.20 | 8.0 | 15 | 6.0 | 10 | 6.0 | 2.0 | 4.0 | 4.0 | 0.020 | 14 | 13 | |
| PG | 1.0 | 8.0 | 0.20 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 7.0 | 6.0 | 8.0 | 1.0 | 15 | 6.0 | 0.10 | 0.50 | 2.7 |
| S-611 | 1.0 | 2.0 | 0.60 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 0.10 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 0.40 | 0.40 | 0.50 | 2.7 | |
| 입경 | 30 | 50 | 20 | 40 | 50 | 200 | 300 | 900 | 40 | 30 | 30 | 600 | 20 | 30 | |
| 인쇄 | A | A | A | A | A | A | A | — | B | B | B | — | B | B | |
| 만 두께 | 0.1 | 0.4 | 0.03 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 0.5 | — | — | — | — | — | — | — | |
| 미지향 | 12 | 14 | 14 | 22 | 500 | 32 | 44 | — | — | — | — | — | — | — | |
| 이동도 | 2.0 | 1.0 | 1.0 | 0.60 | 0.20 | 0.40 | 0.20 | — | — | — | — | — | — | — | |

[0165]

[0166] 상기 표 중의 약호 등의 의미는 이하와 같다:

[0167] 구리 산화물: 산화제1구리 또는 산화제2구리의 함유율, 단위는 중량%

[0168] BuOH: n-부탄올의 함유율, 단위는 중량%

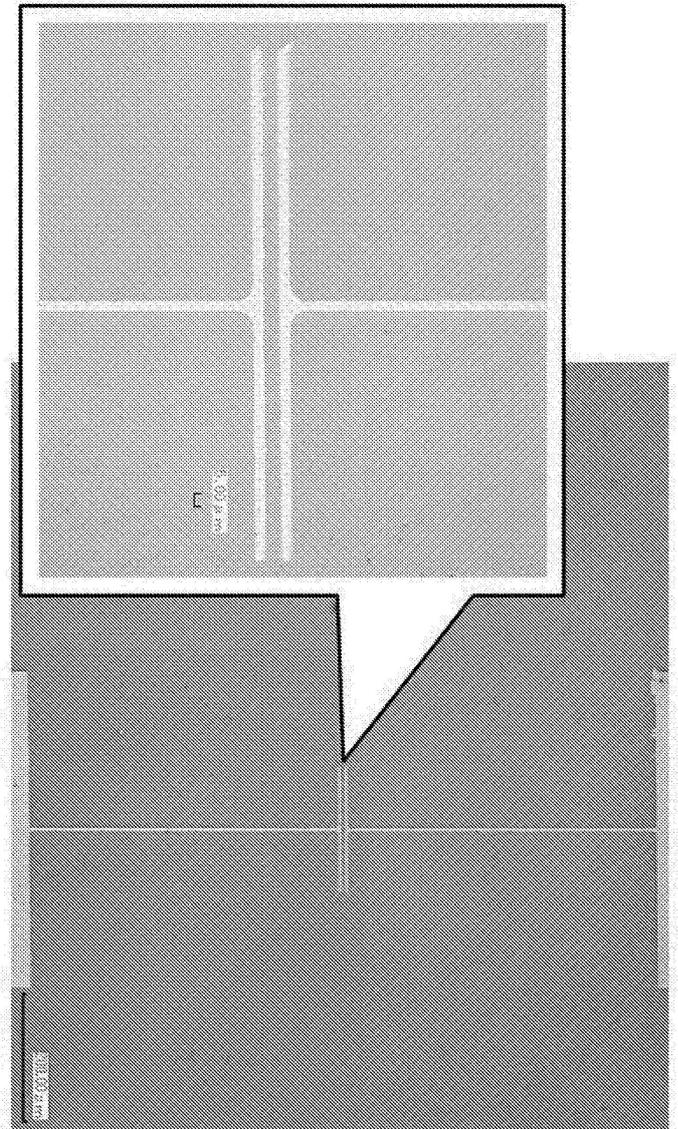
- [0169] H₂O: 물의 함유율, 단위는 중량%
- [0170] BYK: Disperbyk-145의 함유율, 단위는 중량%
- [0171] PG: 1,2-프로필렌글리콜의 함유율, 단위는 중량%
- [0172] S611: 서프론 S-611의 함유율, 단위는 중량%
- [0173] 입경: 평균 2차 입경, 단위는 nm
- [0174] 인쇄: A...인쇄 양호, B...인쇄 불량
- [0175] 막 두께: 단위는 μm
- [0176] 비저항: 체적 저항률, 단위는 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$
- [0177] 이동도: 반도체의 이동도, 단위는 $10^{-2} \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$

산업상 이용가능성

- [0178] 본 발명에 따른 트랜지스터는, 구리 또는 구리 산화물 분산체의 인쇄 공정에 의해 형성된 미세한 패턴형의 전극을 갖는다. 그 때문에, 본 발명에 따른 트랜지스터는 고성능의 전자 디바이스 등의 용도에 적합하게 이용된다.

도면

도면1



도면2

