

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6492523号  
(P6492523)

(45) 発行日 平成31年4月3日(2019.4.3)

(24) 登録日 平成31年3月15日(2019.3.15)

(51) Int. Cl.	F I				
HO 1 L 29/786 (2006.01)	HO 1 L	29/78	6 1 6 T		
HO 1 L 21/336 (2006.01)	HO 1 L	29/78	6 1 6 K		
HO 1 L 51/05 (2006.01)	HO 1 L	29/78	6 1 8 B		
HO 1 L 21/28 (2006.01)	HO 1 L	29/78	6 1 6 V		
HO 1 L 29/41 (2006.01)	HO 1 L	29/28	1 0 0 A		
請求項の数 3 (全 10 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願2014-214412 (P2014-214412)  
 (22) 出願日 平成26年10月21日(2014.10.21)  
 (65) 公開番号 特開2016-82154 (P2016-82154A)  
 (43) 公開日 平成28年5月16日(2016.5.16)  
 審査請求日 平成29年9月22日(2017.9.22)

(出願人による申告)平成23年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「次世代プリンテッドエレクトロニクス材料・プロセス基盤技術開発」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(73) 特許権者 000003193  
 凸版印刷株式会社  
 東京都台東区台東1丁目5番1号  
 (72) 発明者 田中 幸一  
 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

審査官 棚田 一也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機半導体薄膜トランジスタ素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

絶縁基板上にゲート電極、ゲート絶縁層、ソース電極およびドレイン電極、および有機半導体層をこの順に備えた有機半導体薄膜トランジスタ素子において、前記ソース電極と前記ドレイン電極の少なくともチャネル側の端部にコーヒーステイン形状のテーパ部を持ち、前記有機半導体層が、前記ソース電極及び前記ドレイン電極の前記チャネル側コーヒーステイン形状のテーパ部の少なくとも一部を覆うことを特徴とする有機半導体薄膜トランジスタ素子。

【請求項2】

前記ソース電極及び前記ドレイン電極は、銀、銅、金から選ばれる一種以上の低抵抗金属から構成されることを特徴とする請求項1に記載の有機半導体薄膜トランジスタ素子。

【請求項3】

前記コーヒーステイン形状の中央部と端部の膜厚比が9：10であることを特徴とする請求項1または2に記載の有機半導体薄膜トランジスタ素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機半導体をチャンネル層とした薄膜トランジスタとその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

現在、一般的な平面薄型画像表示装置は非晶質シリコンや多結晶シリコンを半導体層に用いた薄膜トランジスタのアクティブマトリックスにより駆動されている。一方、平面薄型画像表示装置のさらなる薄型化、軽量化、耐破損性の向上を求めて、ガラス基板の代わりに、樹脂基板を用いる試みが近年なされている。

## 【0003】

しかし、上述のシリコンを用いる薄膜トランジスタの製造は、比較的高温の熱工程を要し、一般的に耐熱性の低い樹脂基板上に直接形成することは困難である。そこで、低温形成が可能な有機半導体を用いた薄膜トランジスタの開発が活発に行われている。

10

## 【0004】

また、有機半導体は印刷法によってパターニングが可能であるという長所を有する。さらに、有機半導体を用いた薄膜トランジスタは半導体層だけでなく、電極やゲート絶縁層も印刷法によって形成可能な材料を選択することにより、薄膜トランジスタを構成する層を全て印刷により形成することも可能である。

## 【0005】

また印刷法を用いることにより、真空成膜・フォトリソグラフィーにより製造されるシリコン系薄膜トランジスタと比較して製造コストの大幅な削減が期待される。有機半導体薄膜トランジスタの電極材料としては銀が用いられることが最も一般的である（非特許文献1、2）。しかし、有機半導体材料を銀電極上へ塗布した際に、有機半導体材料と銀電極のパターン端部における接触界面での膜切れ16（図4）による、有機半導体材料と銀電極との接続抵抗の増加が問題となっている。有機半導体材料と銀電極との接続抵抗が増加すると、薄膜トランジスタのオン電流が減少し、薄膜トランジスタを動作させる上で所望の特性が得られないこととなる。

20

## 【0006】

そこで問題解決の為に、銀電極、特にソース電極とドレイン電極にテーパ部を設けることは有効な方法である。例えば、インクジェット法によるソース電極とドレイン電極のチャンネル側にテーパ部を有した構造が開示されている（特許文献1）。しかしながら、インクジェット法を用いて、ソース電極とドレイン電極のテーパ部を製造する場合、液滴だれ（インクの液滴が着弾後、周囲に濡れ広がる現象）等の問題があり、所望のテーパ形状を製造することが難しいという欠点がある。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献1】特開2008-66510号公報

## 【非特許文献】

## 【0008】

【非特許文献1】Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America Vol. 15 No. 13, 4976 (2008)

40

【非特許文献2】Applied Physics Letters 95, 253302 (2009)

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

上記の問題点を解決するため、本発明は、印刷法により製造する有機半導体を用いた薄膜トランジスタ素子とその製造方法において、チャンネル側にテーパ形状を持ったソース電極とドレイン電極を容易に形成することができる有機半導体薄膜トランジスタ素子の製造方法および有機半導体薄膜トランジスタ素子を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

50

## 【 0 0 1 0 】

上記の課題を解決する手段として、本発明の請求項 1 に記載の発明は、絶縁基板上にゲート電極、ゲート絶縁層、ソース電極およびドレイン電極、および有機半導体層をこの順に備えた有機半導体薄膜トランジスタ素子において、ソース電極とドレイン電極の少なくともチャンネル側の端部にコーヒーステイン形状のテーパ部を持ち、前記有機半導体層が、前記ソース電極及び前記ドレイン電極の前記チャンネル側コーヒーステイン形状のテーパ部の少なくとも一部を覆うことを特徴とする有機半導体薄膜トランジスタ素子である。

## 【 0 0 1 1 】

また、請求項 2 に記載の発明は、前記ソース電極及びドレイン電極は、銀、銅、金から選ばれる一種以上の低抵抗金属から構成されることを特徴とする請求項 1 に記載の有機半導体薄膜トランジスタ素子である。

10

## 【 0 0 1 2 】

また、請求項 3 に記載の発明は、前記コーヒーステイン形状の中央部と端部の膜厚比が 9 : 1 0 であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機半導体薄膜トランジスタ素子である。

## 【発明の効果】

20

## 【 0 0 1 5 】

本発明により、絶縁基板上にゲート電極、ゲート絶縁層、ソース電極およびドレイン電極、有機半導体層をこの順に備えた有機半導体薄膜トランジスタ素子において、ソース電極とドレイン電極の少なくともチャンネル側にコーヒーステイン形状を持たせることにより、それらの電極のチャンネル側に膜切れが生じなくなるため、有機半導体層とソース電極およびドレイン電極との接続抵抗が増加せず、そのことにより有機半導体薄膜トランジスタ素子のオン電流が減少する問題を回避することができる。また、本発明の有機半導体薄膜トランジスタ素子の製造方法により、容易にオン電流が減少する問題を回避することができる有機半導体薄膜トランジスタ素子を製造する事が可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

30

## 【 0 0 1 6 】

【図 1】本発明の有機半導体薄膜トランジスタ素子の一例の断面構造を示す概略断面図である。

【図 2】本発明のインキング手段としてインクジェット装置を用いた凹版印刷装置の一例を示す概略図である。

【図 3】本発明の有機半導体薄膜トランジスタ素子の  $I_{ds} - V_{gs}$  特性の一例を示すグラフ

【図 4】従来の有機半導体薄膜トランジスタ素子の断面構造の一例を示す概略断面図

【図 5】従来の有機半導体薄膜トランジスタ素子の  $I_{ds} - V_{gs}$  特性の一例を示すグラフ

## 【発明を実施するための形態】

40

## 【 0 0 1 7 】

以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しつつ説明する。実施の形態において、同一構成要素には同一符号を付け、実施の形態間において重複する説明は省略する。

## 【 0 0 1 8 】

図 1 に本発明の有機半導体薄膜トランジスタ素子の一例を示す。絶縁基板 1 0 上にゲート電極 1 1、ゲート絶縁層 1 2、ソース電極 1 3 およびドレイン電極 1 4、有機半導体層 1 5 をこの順に備えたボトムゲート - ボトムコンタクト構造の薄膜トランジスタ素子である。

## 【 0 0 1 9 】

本発明の絶縁基板 1 0 としてガラス基板または樹脂基板を用いることができる。樹脂基板の場合、例えば、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカ

50

ーボネート、ポリスチレン、ポリエチレンサルファイド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート（PEN）、シクロオレフィンポリマー、ポリエーテルサルフェン、トリアセチルセルロース、ポリビニルフルオライドフィルム、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合樹脂、ガラス繊維強化アクリル樹脂フィルム、ガラス繊維強化ポリカーボネート、フッ素系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂等を使用することができる。これらの基板は単独で使用することもでき、二種以上を積層した複合基板を使用することもできる。

#### 【0020】

本発明のゲート電極11には、Ag、Cu、Auなどの低抵抗金属材料をインキ状、ペースト状にしたものを、インキング手段としてインクジェット装置を用いた凹版印刷装置で絶縁基板10上に印刷し、焼成することにより形成したものを使用することができる。PEDOT（ポリエチレンジオキシチフェン）等の導電性有機材料を用いることもできる。

10

#### 【0021】

ここで、インキング手段としてインクジェット装置を用いた凹版印刷装置とは、凹版印刷装置における凹版へのインキング手段としてインクジェット装置を使用した凹版印刷装置を指す。インキング手段にインクジェット装置を使用したことにより、微小領域である凹版の凹部に定量性良くインキングできるだけでなく、インクジェット装置で直接印刷した場合に発生する液滴だれ（インキの液滴が基板に着弾することにより、その周囲にインキの液滴が濡れ拡がる現象）を無くす事が可能となる。このことにより、液滴だれの無いコーヒーステイン形状のテーパ部をパターン端部に形成することが可能となる。ここで、コーヒーステイン形状とは、コーヒーの液滴が乾燥する際に、その液滴の周縁部が厚くなり、それ以外は薄くなる現象であり、インキパターンにおいても、インキの組成によって、乾燥によりインキパターンの周縁部の膜厚が厚くなり、それ以外は薄くなる形状を意味する。

20

#### 【0022】

本発明のゲート絶縁層12としては、例えば、ポリビニルフェノール、ポリメタクリル酸メチル、ポリイミド、ポリビニルアルコール、パリレン、フッ素樹脂、エポキシ樹脂などの高分子溶液、アルミナやシリカゲル等の粒子を分散させた溶液、または酸化シリコン、窒化シリコン、シリコンオキシナイトライド、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化イットリウム、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン等の無機材料の前駆体溶液を使用することができる。これらの溶液をスピンコート法やスリットダイコート法等を用いてゲート電極11が形成された絶縁基板10上に塗布し、焼成することにより、絶縁基板10上にゲート電極11が形成され、更にその上にゲート絶縁層12が形成された構造を形成することができる。また、ゲート絶縁層12の形成方法としては、各種の印刷方法を採用することができる。

30

#### 【0023】

本発明のソース電極13及びドレイン電極14としては、Ag、Cu、Auなどの低抵抗金属から一種以上を含む材料をインキ状、ペースト状にしたものを、インキング手段としてインクジェット装置を用いた凹版印刷装置でゲート絶縁層12上に印刷し、焼成することにより形成することができるが、特にAgをインキ状またはペースト状にしたものが、低抵抗および低コストという観点から好ましい。液滴だれの無いコーヒーステイン形状のテーパ部は、インキング手段としてインクジェット装置を用いた凹版印刷装置により形成する。テーパ部の所望の形状は、インキング手段としてインクジェット装置を用いた凹版印刷装置で用いる凹版の深さと幅で調整することができる。

40

また、ソース電極13及びドレイン電極14の膜厚としては、0.01 $\mu$ m以上1 $\mu$ m以下が好ましい。また、コーヒーステイン形状の中央部（凹部）と端部（凸部）の膜厚の比としては、9:10程度が好ましい。

#### 【0024】

本発明の有機半導体層15の材料としては、ポリチオフェン、フルオレンピチオフェン

50

共重合体、およびそれらの誘導体のような高分子有機半導体材料、およびペンタセン、テトラセン、銅フタロシアニン、およびそれらの誘導体のような低分子有機半導体材料を用いることができる。また、カーボンナノチューブあるいはフラーレンなどの炭素化合物や半導体ナノ粒子分散液なども有機半導体層 15 の材料として用いることができるが、これらに限定されるものではない。これらの有機半導体材料は、トルエンなどの芳香族系の溶媒に溶解又は分散させてインキ状の溶液又は分散液として用いることができる。溶媒に適当な分散剤や安定剤等の添加剤を加えてもよい。

【0025】

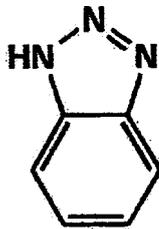
本発明の有機半導体層 15 は、金属イオンと結合する化合物を含有する。例えばベンゾトリアール系またはトリアジン系の化合物が挙げられる。ベンゾトリアゾール系は、化学式 (1) に示されるベンゾトリアールが基本形であり、他にメタノールの付加物である 1H-ベンゾトリアゾール-1-メタノール (化学式 (2)) や、トリアゾール側にアルキル基を付加したもの (化学式 (3)) や、ベンゼン側にアルキル基を付加したものが挙げられる (化学式 (4))。

10

【0026】

トリアジンの基本骨格は化学式 (5) に示されるものであり、例えば化学式 (6) に示される 2,4-ジアミノ-6-ビニル-5-トリアジン等が挙げられる。

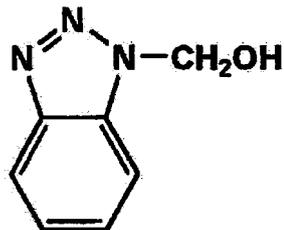
【化1】



(1)

20

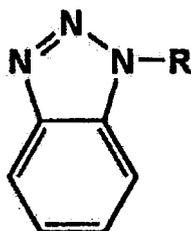
【化2】



(2)

30

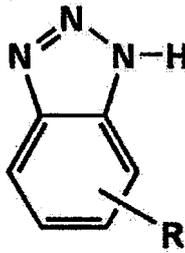
【化3】



(3)

40

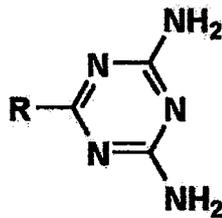
【化 4】



(4)

10

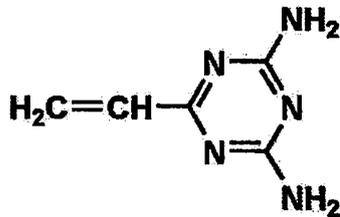
【化 5】



(5)

20

【化 6】



(6)

30

ただし、化学式(3)~(5)に於けるRはアルキル基である。

【0027】

有機半導体層15の形成方法としては、グラビア印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷およびインクジェット法など、公知の印刷方法や各種の塗布方法を用いることができる。一般に、上記の有機半導体に関しては、溶剤に対する溶解度が低いため、低粘度溶液の印刷に適したフレキソ印刷、転写印刷、インクジェット法、ディスペンサを用いることが望ましい。

【0028】

以下、本発明に係る有機半導体薄膜トランジスタ素子の具体的な実施例について説明する。なお、本発明は各実施例に限るものではない。

40

【実施例】

【0029】

次に、本発明の実施例について説明する。

&lt;実施例&gt;

実施例では図1に示すような有機半導体薄膜トランジスタ素子17を作製する。

絶縁基板10としてポリエチレンナフタレート(PEN)フィルムを使用し、その上に、ゲート電極11としてナノ銀インキを使用し、転写印刷法を用いて幅200μm、長さ30μmゲート電極11のパターンを形成し、180℃で1時間ベーク後、膜厚200nmのゲート電極11を作製する。次に、ゲート絶縁層12となるポリビニルフェノールを含む溶液を、ゲート電極11を含む絶縁基板10上にスピコート法により塗布し、18

50

0 で1時間ベーク後、膜厚  $1 \mu\text{m}$  のゲート絶縁層 12 を得る。続いて、ゲート絶縁層 12 上に、図 2 に概略図示したインキング手段としてインクジェット装置を用いた凹版印刷装置により、ナノ銀インキを用いて液滴だれの無いコーヒーステイン形状のテーパ部を設けたソース電極 13 及びドレイン電極 14 を形成する。テーパ部の所望の形状は、インキング手段としてインクジェット装置を用いた凹版印刷装置で用いる凹版の深さと幅で調整することができる。本実施例の場合は、ソース電極 13 及びドレイン電極 14 のパターンエッジから  $3 \mu\text{m}$  内側で最大の厚さになり、 $5 \mu\text{m}$  内側で最大の厚さの 90% の厚さになるように調整する。次いで、180 で1時間ベーク後、膜厚  $200 \text{nm}$  のソース電極 13 及びドレイン電極 14 を得る。さらにソース電極 13 及びドレイン電極 14 上にペンタフルオロチオフェノールをイソプロピルアルコールで 1 重量% に希釈した溶液に 30 分浸漬させ、自己組織化単分子膜を形成する。最後に有機半導体材料である 6、13-ピス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセンをテトラリンで 2 重量% になるように溶解させた溶液に、ベンゾトリアゾール系化合物を半導体材料(固形分)と重量比 1.5:1 として添加したインキを、凸版印刷法を用いて、ソース電極 13 及びドレイン電極 14 上の一部を覆うようにしてソース電極とドレイン電極間に印刷し、100 で60分乾燥させて、膜厚  $50 \text{nm}$  の有機半導体層 15 を形成する。

10

作製したトランジスタのチャンネル長は  $20 \mu\text{m}$ 、チャンネル幅は  $180 \mu\text{m}$  である。

このようにして作製した有機半導体薄膜トランジスタ素子の電流 ( $I_{ds}$ ) - 電圧特性 ( $V_{gs}$ ) 特性を測定した結果を図 3 に示した。ここで、 $I_{ds}$  は、ソース電極 - ドレイン電極間電流であり、 $V_{gs}$  は、ソース電極を基準としてゲート電極に印加した電圧である。このグラフから、ON 電流は、 $V_{gs}$  が  $-20 \text{V}$  で  $10^{-6} \text{A}$  (アンペア) 程度であることが分る。

20

【0030】

< 比較例 >

【0031】

比較例として、図 4 に示したような有機半導体薄膜トランジスタ素子を作製する。

作製方法としては、実施例に示した作製方法のうち、ゲート絶縁層 12' の上に形成するソース電極 13' とドレイン電極' の形成を、銀ナノインキを全面に塗布・乾燥した後、フォトリソ方式でパターンニングする以外は、同じ作製方法と同じ条件になるように作製する。この場合のソース電極 13' とドレイン電極' のパターン端部の絶縁基板 10' に近い部位の断面形状は、表面にほぼ直交する切り立った断面形状となり、またパターン端部の電極の表面に近い部位の断面も、電極の表面にほぼ直交する断面形状となる。そのため、図 4 に模式的に示したように、ソース電極 13' とドレイン電極' の有機半導体薄膜トランジスタ素子 17' のチャンネル側の端部には、有機半導体薄膜 15' が薄くなった部位に膜切れ 16 が発生する。この有機半導体薄膜トランジスタ素子 17' の電流 ( $I_{ds}$ ) - 電圧特性 ( $V_{gs}$ ) 特性を測定した結果を図 5 に示した。このグラフから、オン電流は、 $V_{gs}$  が  $-20 \text{V}$  で  $10^{-7} \text{A}$  (アンペア) 程度であることが分る。

30

【0032】

以上の結果から、本発明の有機半導体薄膜トランジスタ素子のオン電流は、従来の方法で作製する有機半導体薄膜トランジスタ素子より 1 桁近く大きい値が得られることが分る。これは、本発明の有機半導体薄膜トランジスタ素子においては、有機半導体薄膜がソース電極およびドレイン電極の端部において膜切れを起こさないため、有機半導体薄膜と電極との接続抵抗が小さくなるためであると考えられる。

40

【符号の説明】

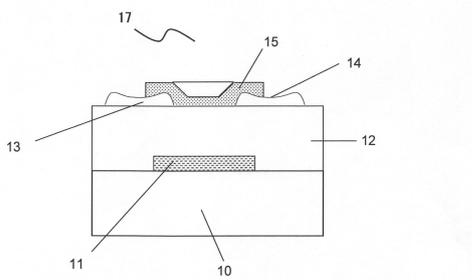
【0033】

- 1 インクジェットヘッド
- 2 インク
- 3 インキング
- 4 凹版
- 5 版胴

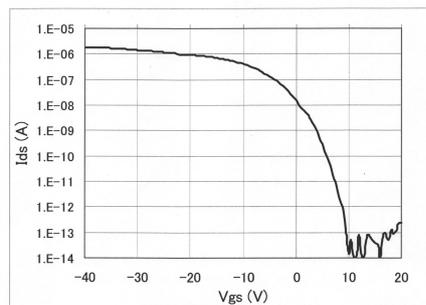
50

- 6 転写
- 7 基材
- 8 溝
- 9 コーヒーカップ形状パターン
- 10、10' 絶縁基板
- 11、11' ゲート電極
- 12、12' ゲート絶縁層
- 13、13' ソース電極
- 14、14' ドレイン電極
- 15、15' 有機半導体層
- 16 膜切れ
- 17、17' 有機半導体薄膜トランジスタ素子

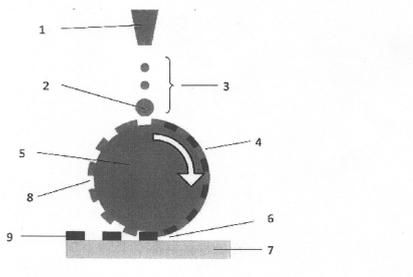
【図1】



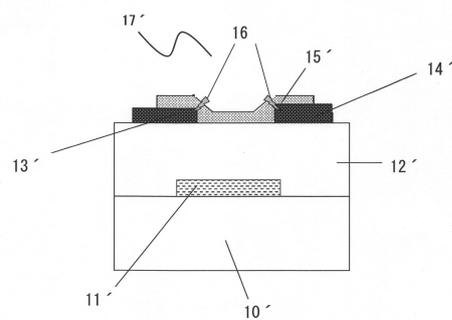
【図3】



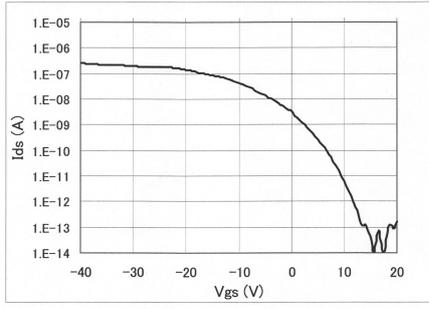
【図2】



【図4】



【 5 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
H 0 1 L	29/417	(2006.01)	H 0 1 L	21/28 3 0 1 B
H 0 1 L	51/40	(2006.01)	H 0 1 L	21/28 3 0 1 R
H 0 1 L	21/288	(2006.01)	H 0 1 L	29/44 S
G 0 9 F	9/30	(2006.01)	H 0 1 L	29/50 M
			H 0 1 L	29/28 3 7 0
			H 0 1 L	21/288 Z
			G 0 9 F	9/30 3 3 8

- (56)参考文献 特開2012-169404(JP,A)  
 特開2010-062391(JP,A)  
 特開2013-074041(JP,A)  
 特開2006-013433(JP,A)  
 特開2010-135772(JP,A)  
 特開2014-175448(JP,A)  
 国際公開第2010/117021(WO,A1)  
 特開2010-283190(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 9 F 9 / 3 0  
 H 0 1 L 2 1 / 2 8  
 H 0 1 L 2 1 / 2 8 8  
 H 0 1 L 2 1 / 3 3 6  
 H 0 1 L 2 9 / 4 1  
 H 0 1 L 2 9 / 4 1 7  
 H 0 1 L 2 9 / 7 8 6  
 H 0 1 L 5 1 / 0 5  
 H 0 1 L 5 1 / 4 0