

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5463631号
(P5463631)

(45) 発行日 平成26年4月9日(2014.4.9)

(24) 登録日 平成26年1月31日(2014.1.31)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 51/30 (2006.01)

H O 1 L 29/28 2 2 O A

H O 1 L 51/05 (2006.01)

H O 1 L 29/28 1 O O A

H O 1 L 51/40 (2006.01)

H O 1 L 29/28 2 5 O E

H O 1 L 29/786 (2006.01)

H O 1 L 29/28 3 1 O A

H O 1 L 29/28 3 1 O E

請求項の数 5 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-162814 (P2008-162814)
 (22) 出願日 平成20年6月23日(2008.6.23)
 (65) 公開番号 特開2009-33126 (P2009-33126A)
 (43) 公開日 平成21年2月12日(2009.2.12)
 審査請求日 平成23年6月8日(2011.6.8)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-175900 (P2007-175900)
 (32) 優先日 平成19年7月4日(2007.7.4)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 真多 淳二
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社 滋賀事業場内
 (72) 発明者 塚本 遵
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社 滋賀事業場内
 (72) 発明者 村瀬 清一郎
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社 滋賀事業場内
 (72) 発明者 城 由香里
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社 滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機トランジスタ材料および有機電界効果型トランジスタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

単層カーボンナノチューブおよび有機半導体材料を含む有機トランジスタ材料であって、
 前記単層カーボンナノチューブが、該単層カーボンナノチューブのみから得られる膜の波
 長 1 0 0 0 n m における吸光度 (A) に対する波長 1 2 0 0 n m における吸光度 (B) の
 比 (B / A) が 1 . 0 未満である単層カーボンナノチューブである、有機トランジスタ材
 料。

【請求項 2】

前記単層カーボンナノチューブの表面の少なくとも一部に共役系重合体が付着している請
 求項 1 に記載の有機トランジスタ材料。

【請求項 3】

前記有機半導体材料がチオフェン骨格を含有する分子量 3 0 0 0 以下の有機低分子半導体
 である請求項 1 または 2 に記載の有機トランジスタ材料。

【請求項 4】

有機半導体材料 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 ~ 3 重量部の単層カーボンナノチューブを
 含む請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の有機トランジスタ材料。

【請求項 5】

ゲート電極、絶縁層、半導体層、ソース電極およびドレイン電極を有する有機電界効果型
 トランジスタであって、前記半導体層が請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の有機トランジスタ
 材料を用いてなる有機電界効果型トランジスタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、単層カーボンナノチューブと有機半導体材料を含む有機トランジスタ材料、およびこれを半導体層とする電界効果型トランジスタに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、電界効果型トランジスタ素子（以下、FET素子と言う）は、シリコンやゲルマニウム等の無機半導体を用いており、回路パターンを形成するために、フォトリソグラフィや真空蒸着等の製造コストのかかるプロセスが何段階もわたって必要であった。このような製造方法を採用してきた半導体産業では、製造コスト削減や、表示装置における大面積化の要請が高まっている。しかし、製造装置の制約から無機半導体での低コスト化や大面積化が困難である。また、シリコン等の無機半導体を製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に限られるという課題があった。

10

【0003】

このため、成形性に優れた有機半導体を半導体層として用いた有機電界効果型トランジスタ素子が提案されている。有機半導体をインクとして利用することで、インクジェット技術やスクリーン印刷技術等により、基板上に直接回路パターンを形成することが可能になりつつある。

20

【0004】

FET素子の性能を示す重要な指標として、移動度とオンオフ比と閾値電圧が挙げられる。移動度の向上は、すなわち、オン電流を増加させることを意味する。一方、オンオフ比の向上は、オン電流を増加させるとともにオフ電流を減少させることを意味する。これらはどちらもFET素子のスイッチング特性を向上させることであり、例えば、液晶表示装置においては高階調を実現させることにつながる。例えば液晶表示装置の場合、移動度 $0.1 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上、オンオフ比 10^5 以上が求められる。閾値電圧は0Vに近いほど好ましく、小さなゲート電圧でオンとオフの制御が可能になるので低電圧駆動が可能になる。

【0005】

30

FET素子に用いる有機半導体としては、ペンタセン、テトラセンや金属フタロシアニ化合物などの有機低分子半導体が知られているが、これらは蒸着などの真空プロセスを用いることが多く、大面積化やコスト削減が困難であるという課題があった。そこで、有機溶媒に可溶で塗布形成が可能な共役系ポリマーとしてチオフェン系ポリマー（例えば、特許文献1参照）が知られている。しかしポリマーのみでは十分な移動度が得られていなかった。これに対し、十分な移動度とオンオフ比を達成できる電界効果型トランジスタとして、カーボンナノチューブ（以下、CNTと言う）とポリチオフェン系重合体を含む電界効果型トランジスタが開示されている（例えば、特許文献2～3参照）。しかしながら、この方法では閾値電圧が大きくなる課題があった。

【0006】

40

有機半導体材料を用いたトランジスタの閾値電圧を低減する方法として、有機半導体材料中の不純物として存在するイオンを捕捉する方法（例えば、特許文献4～5参照）などが開示されており、閾値電圧の低減を行っているが、高移動度化を同時に達成するものではなかった。

【0007】

また、半導体層にCNTを用いたトランジスタとして、半導体的CNTと金属的CNTとを分離して、半導体的CNTをチャネル層に用いたトランジスタが開示されている（例えば、特許文献6参照）。このトランジスタでは、半導体的CNTの分離によりオンオフ比は 10^3 程度に改善されているが、閾値電圧が大きい課題があった。

【特許文献1】特開平6-177380号公報（請求項1、実施例1）

50

【特許文献2】特開2007-76998号公報（実施例2）

【特許文献3】特開2004-266272号公報（請求項1～4）

【特許文献4】特開2006-49775号公報（実施例1、比較例1）

【特許文献5】特開2006-49776号公報（実施例1、比較例1）

【特許文献6】特開2007-31238号公報（請求項1、15、図20）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、有機FET素子の高移動度と低閾値電圧を両立することのできる有機トランジスタ材料を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を達成するために、本発明は下記の構成からなる。

（1）単層カーボンナノチューブおよび有機半導体材料を含む有機トランジスタ材料であって、前記単層カーボンナノチューブが、該単層カーボンナノチューブのみから得られる膜の波長1000nmにおける吸光度（A）に対する波長1200nmにおける吸光度（B）の比（B/A）が1.0未満である単層カーボンナノチューブである、有機トランジスタ材料。

（2）前記単層カーボンナノチューブの表面の少なくとも一部に共役系重合体が付着している上述（1）記載の有機トランジスタ材料。

20

（3）前記有機半導体材料がチオフェン骨格を含有する分子量3000以下の有機低分子半導体である上述（1）または（2）に記載の有機トランジスタ材料。

（4）有機半導体材料100重量部に対して0.01～3重量部の単層カーボンナノチューブを含む上記（1）～（3）のいずれか記載の有機トランジスタ材料。

（5）ゲート電極、絶縁層、半導体層、ソース電極およびドレイン電極を有する有機電界効果型トランジスタであって、前記半導体層が上記（1）～（4）のいずれか記載の有機トランジスタ材料を用いてなる有機電界効果型トランジスタ。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、塗布形成が可能で、有機FET素子の高移動度と低閾値電圧を両立することができる有機半導体材料を得ることができる。本発明の有機半導体材料を用いれば、塗布法等の低コストプロセスによって、移動度が高く、閾値電圧の低い有機FET素子を得ることができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の有機トランジスタ材料は、単層CNTおよび有機半導体材料を含む。ここで、CNTには1枚の炭素膜（グラフエン・シート）が円筒状に巻かれた単層CNTと、2枚のグラフエン・シートが同心円状に巻かれた2層CNTと、複数のグラフエン・シートが同心円状に巻かれた多層CNTとがある。本発明の有機トランジスタ材料は、単層CNTを含み、さらに2層CNTまたは多層CNTを含んでもかまわないが、2層CNTや多層CNTはCNT全体の50重量%以下であることが好ましい。特に単層CNTが優れた性質を持つので、単層CNTのみのものがより好ましく用いられる。

40

【0012】

単層CNTには金属的CNTと半導体的CNTがあり、単層CNTの集合体はこれら両者の混合体となっている。一般的には、合成された単層CNT集合体には、半導体的CNTが3分の2、金属的CNTが3分の1の比率で存在している。本発明においては、単層CNT集合体中の金属的CNTの比率を増やすことによって、有機FET素子の閾値電圧を低減することができる有機半導体材料を得ることができる。

【0013】

本発明における単層CNTの役割を考慮すると、金属的CNTの比率を上げることがで

50

できれば、移動度の向上、ヒステリシスの低減、閾値電圧の低減が期待される。すなわち、金属的CNTの比率を高めることにより、有機半導体の結晶子間でのキャリアのパスがスムーズになり、移動度が向上することが期待される。また、金属的CNTの比率を高めることにより、余分なキャリアを減らし、ヒステリシスの低減や閾値電圧の低減が期待される。本発明においては、金属的CNTの比率を上げることで、高移動度でありながら、特に閾値電圧の低減に効果のあることがわかった。

【0014】

金属的CNTの比率の変化は、近赤外領域の吸光度の変化によってみることができる。波長1200nmには、半導体的CNTに特有の吸収が見られる。一方、波長1000nm付近の吸収は、金属的CNTと半導体的CNTとの比率に依存しない。したがって、金属的CNTと半導体的CNTとの比率を示す指標として、波長1000nmにおける吸光度(A)に対する波長1200nmにおける吸光度(B)の比(B/A)を用いることができる。

10

【0015】

具体的には、単層CNTの膜を形成し、その膜に対して吸光度を測定すればよい。単層CNTの膜は、例えば、単層CNTを共役系重合体あるいは分散剤などと共に溶媒中に分散し、分散液を塗布することによって形成することができる。波長1000nm付近の吸光度は膜厚のみに依存するので、膜厚に比例した吸光度を知ることができる。これに対し、波長1200nmにおける吸収は半導体的CNTに特有の吸収であるから、波長1000nmにおける吸光度(A)に対する波長1200nmにおける吸光度(B)の比(B/A)を、金属的CNTと半導体的CNTとの比率を示す指標とすることができる。本発明において、B/Aの値は1.0未満であることが必要である。この値が1.0以上であると、閾値電圧が20V以上と大きくなる。B/Aの値は小さいほど好ましく、より好ましくは0.8以下である。

20

【0016】

先に記載したとおり、一般的には、合成された単層CNT集合体には、半導体的CNTが3分の2、金属的CNTが3分の1の比率で存在している。この場合、B/Aの値は1.0となる。そこで、本発明においては、B/Aの値が1.0未満となるよう、金属的CNT比率を増加させる処理を行うことが好ましい。金属的CNT比率を増加させる方法としては、金属的および半導体的CNTの集合体を過酸化水素水中で加熱処理する方法(例えば、特開2006-188380号公報参照)や、レーザーを照射して半導体的CNTを選択的に破壊する方法(例えば、特開2007-31239号公報参照)、ポルフィリンダイマーを用いて金属的CNTを選択的に取り出す方法(例えば、特開2006-265178号公報参照)、金属的CNTを電極上で電氣的に保護した状態で強酸処理を行う方法(例えば、国際公開05/041227号パンフレット参照)などがあり、いずれも好ましく用いられる。これらの中でも、過酸化水素処理が簡便に確実に処理できることから好ましく用いられる。過酸化水素処理においては、加熱攪拌することで半導体的CNTも金属的CNTも少しずつ酸化され、炭酸ガスとなって消滅していくが、半導体的CNTの方が酸化される速度が速く、処理を続けることによって結果として金属的CNTの比率の多い単層CNT集合体を得ることができる。これらの処理前後で、単層CNT集合体から得られる膜の吸光度を測定してB/Aの値の変化を調べることにより、処理による金属CNT比率の増減を知ることができる。例えば、処理によってB/Aの値が減少すれば、半導体的CNTの比率が減少し、その分だけ金属的CNTの比率が増大したことになる。

30

40

【0017】

本発明において、単層CNTはその表面の少なくとも一部に、共役系重合体が付着していることが好ましい。共役系重合体が付着していることによって、単層CNTは有機半導体中への分散性が向上し、有機トランジスタの移動度をより向上させることができる。また、溶媒中への分散性が向上するので、単層CNTを含む有機半導体材料の塗布液を調製する際に、より均一性に優れた塗布液を得ることができる。共役系重合体としては、例えば、ポリチオフェン、ポリチエニレンビニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリ-p-フ

50

エニレン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリジアセチレン、ポリピレン、ポリカルバゾール、ポリフラン、ポリインドール系などが挙げられる。中でも、ポリチオフェン系重合体が好ましく用いられ、親媒性の側鎖のある、ポリ - 3 - アルキルチオフェンが特に好ましく用いられる。これらの共役系重合体は、重量平均分子量が 8000 ~ 20000 のものが好ましく用いられるが、これ以上の高分子量のものであっても、分子量 800 ~ 8000 のオリゴマーであっても用いることができる。

【0018】

なお、共役系重合体が付着した単層 CNT の膜の吸収スペクトルには、これらの重合体に対応する吸収が、主に可視光領域に現れる。共役系の発達した重合体であっても吸収が見られるのは波長 800 nm 以下であり、本発明に用いられる単層 CNT の吸光度を測定する 1000 nm や 1200 nm では、単層 CNT と重合体の吸収が重ならないので、共重合体が付着した単層 CNT の吸収をそのまま観察することができる。

10

【0019】

本発明の有機トランジスタ材料は、後述する有機半導体材料 100 重量部に対し、単層 CNT を 0.01 ~ 3 重量部含むことが好ましい。単層 CNT の含有量を 0.01 重量部以上とすることにより、有機トランジスタの特性として、良好なオンオフ比を維持したまま移動度をより向上させることができる。より好ましくは 0.1 重量部以上である。一方、3 重量部以下とすることにより、半導体としての性質を保つことができ、良好な移動度とオンオフ比を得ることができる。より好ましくは 1 重量部以下である。1 重量部以下にすることで、良好な移動度とオンオフ比を維持しつつ、閾値電圧をより小さくすることができる。

20

【0020】

本発明において、有機半導体材料としては、共役系重合体や有機低分子半導体等を挙げることができる。

【0021】

共役系重合体は有機溶媒可溶性のものが好ましく、溶液を基板やフィルム上に塗布することで簡便に半導体層を形成することができる。共役系重合体の種類は特に限定されないが、ポリチオフェン、ポリチエニレンビニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリ - p - フェニレン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリジアセチレン、ポリピレン、ポリカルバゾール、ポリフラン、ポリインドール系などのポリマーが挙げられる。中でも半導体特性の優れたものとしてポリチオフェン系重合体、またはポリチオフェン系ユニットを含む共重合体を用いることが好ましい。ポリチオフェン系重合体とはポリチオフェン構造の骨格を持つ重合体に側鎖が付いた構造を有するポリアルキルチオフェンである。具体例としては、ポリ - 3 - メチルチオフェン、ポリ - 3 - ブチルチオフェン、ポリ - 3 - ヘキシルチオフェン、ポリ - 3 - オクチルチオフェン、ポリ - 3 - ドデシルチオフェン等のポリ - 3 - アルキルチオフェン、ポリ (3 , 3 " - ジアルキルターチオフェン) 、ポリ [5 , 5 ' - ビス (3 - アルキル - 2 - チエニル - 2 , 2 ' - ジチオフェン)] 、ポリ [2 , 5 - ビス (2 - チエニル) - 3 , 4 - ジアルキルチオフェン] 等 (アルキル基の炭素数は特に制限はないが好ましくは 1 ~ 16) 、ポリ - 3 - メトキシチオフェン、ポリ - 3 - エトキシチオフェン、ポリ - 3 - ドデシロキシチオフェン等のポリ - 3 - アルコキシチオフェン (アルコキシ基の炭素数はとくに制限はないが好ましくは 1 ~ 12) 、ポリ - 3 - メトキシ - 4 - メチルチオフェン、ポリ - 3 - ドデシロキシ - 4 - メチルチオフェン等のポリ - 3 - アルコキシ - 4 - アルキルチオフェン (アルコキシ基およびアルキル基の炭素数は特に制限はないが好ましくは 1 ~ 12) 、ポリ - 3 - チオヘキシルチオフェンやポリ - 3 - チオドデシルチオフェン等のポリ - 3 - チオアルキルチオフェン (アルキル基の炭素数は特に制限はないが好ましくは 1 ~ 12) 、ポリ - 3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン等が挙げられ、1 種もしくは 2 種以上を用いることができる。中でも、ポリ - 3 - アルキルチオフェン、ポリ (3 , 3 " - ジアルキルターチオフェン) 、ポリ [5 , 5 ' - ビス (3 - アルキル - 2 - チエニル - 2 , 2 ' - ジチオフェン)] 、ポリ - 3 - アルコキシチオフェンが好ましい。またポリチオフェン系ユニットを含む共重合体とは、

30

40

50

チオフェンユニットが並んだ間にアリーレンユニット、チエニルチアゾールユニット、フルオレンユニット、カルバゾールユニットや、フタロシアニンユニット、または上記のユニットの誘導体をはさんだポリマー等が挙げられ、共役系の連続するものであれば好ましく用いることができる。ここでいう重合体とは、分子量 3 0 0 0 を超えるものを指し、通常 1 0 0 0 0 程度以下である。

【 0 0 2 2 】

本発明において用いられる上記のポリチオフェン系重合体の側鎖の結合様式は、レジオレギュラーな構造を有するものが好ましく、少なくとも 8 0 % 以上のレジオレギュラリティーを有するものが好ましく用いられる。レジオレギュラリティーとは、複数並んだモノマーユニットにおいて、側鎖の方向がどれだけ一方向に規則正しく並んで連結しているかを表す指標である。レジオレギュラリティーは核磁気共鳴分光装置 (N M R) によって定量することが可能であり、レジオレギュラーの割合が高いほど良好な半導体特性を得ることができる。本発明では以上のように共役系重合体の主鎖の立体構造や側鎖置換基の配列を制御してもよい。

【 0 0 2 3 】

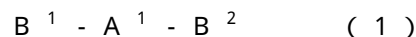
有機低分子半導体としては、半導体性を示す材料であれば用いることができ、特にキャリア移動度の高い材料が好ましい。また、有機溶媒可溶性のものが好ましい。ここで、本発明における有機低分子半導体とは、分子量 3 0 0 0 以下で分子量分布のない単一の化合物として単離・同定できるものである。有機低分子半導体はカラム精製や再結晶、昇華精製などの方法により精製することができるため、高純度化が可能であり、しかも単一の分子のものを得ることができるので、高移動度の有機 F E T 素子を作製することができる。さらに、分子量を 3 0 0 0 以下にすることによって有機半導体分子の共役長を抑えることができるので、酸化に対する安定性が向上し、大気中においても高いオンオフ比を維持することもできる。分子量が 3 0 0 0 以下であれば、高純度な有機半導体材料を簡便に高収率で合成することも可能となる。なお、分子量は一般に使用されている質量分析装置で測定できる。

【 0 0 2 4 】

有機低分子半導体としては、例えば、ピリジン、キノリン、フェナントロリン、オキサゾール、オキサジアゾールなどの含窒素芳香環を構成単位とするポリヘテロアリール類、アントラセン、ピレン、ナフタセン、ペンタセン、ヘキサセン、ルブレンなどの縮合多環芳香族化合物、フラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、ピリジン、キノリン、フェナントロリン、オキサゾール、オキサジアゾールなどが 4 個以上連結された化合物、4, 4' - ビス (N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニルアミノ) ビフェニルに代表される芳香族アミン誘導体、ビス (N - アリルカルバゾール) またはビス (N - アルキルカルバゾール) などのビスカルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、銅フタロシアニンなどの金属フタロシアニン類、銅ポルフィリンなどの金属ポルフィリン類、ジスチリルベンゼン誘導体、アミノスチリル誘導体、芳香族アセチレン誘導体、ナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸ジイミド、ペリレン - 3, 4, 9, 10 - テトラカルボン酸ジイミドなどの縮合環テトラカルボン酸ジイミド類、メロシアニン、フェノキサジン、ローダミンなどの有機色素などが例として挙げられる。これらの中でも、チオフェン骨格を有するものが好ましい。チオフェン骨格を有することにより分子の配向性が向上し、移動度がより向上する。

【 0 0 2 5 】

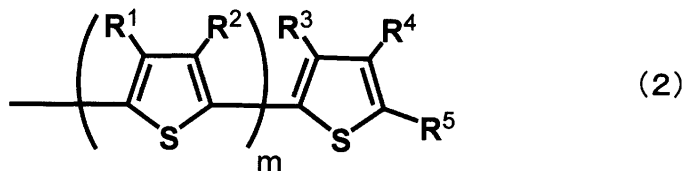
チオフェン骨格を有する有機低分子半導体として、下記一般式 (1) で表されるチオフェン化合物が好ましく用いられる。



上記一般式 (1) 中、 B^1 および B^2 は同じでも異なってもよく、それぞれ、下記一般式 (2) で表される基を示す。 A^1 は下記一般式 (3) ~ (11) のいずれかで表される 2 価の連結基を示す。

【 0 0 2 6 】

【化 1】

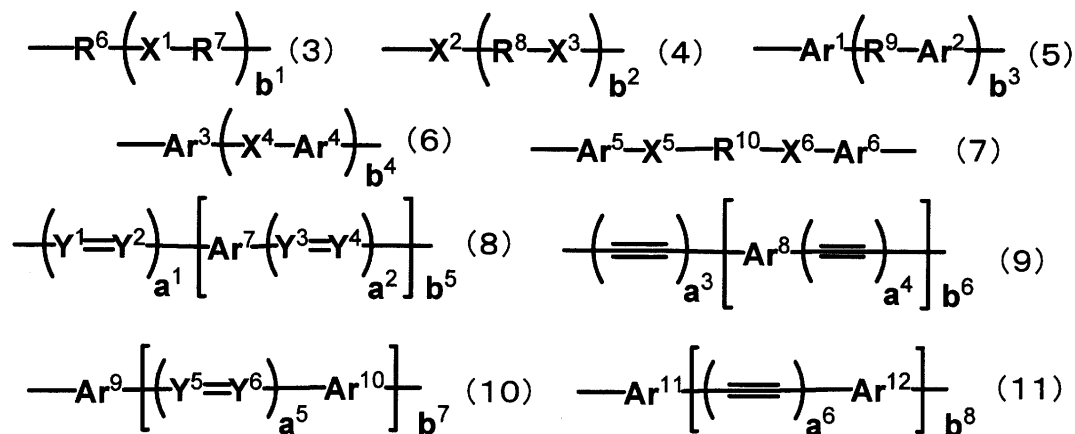


【 0 0 2 7 】

上記一般式(2)中、 $R^1 \sim R^5$ は同じでも異なっているもよく、それぞれ、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ホルミル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、カルバモイル基、アミノ基およびシリル基からなる群から選ばれる。 $R^1 \sim R^5$ は隣接する置換基同士で環を形成してもよい。 A は下記に挙げる群から選択される少なくとも1種の2価の連結基を表す。 m は0～11の整数である。 m が2以上の場合、それぞれの R^1 、 R^2 は同じでも異なっているもよい。

【 0 0 2 8 】

【化 2】



【 0 0 2 9 】

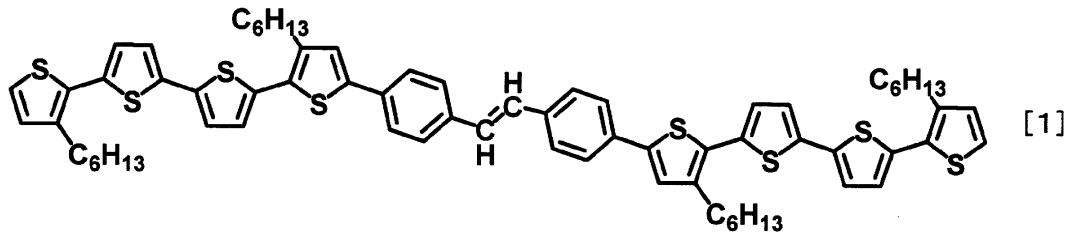
ここで $R^6 \sim R^{10}$ は同じでも異なっているもよく、それぞれ、アルキレン基、シクロアルキレン基、2価の複素環基、カルボニル基、オキシカルボニル基およびカルボニルオキシ基からなる群から選ばれる。 $Ar^1 \sim Ar^{12}$ は同じでも異なっているもよく、アリーレン基またはヘテロアリーレン基である。 $X^1 \sim X^6$ は同じでも異なっているもよく、それぞれ、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{11}-$ または $-SiR^{12}R^{13}-$ を示す。 $Y^1 \sim Y^6$ は同じでも異なっているもよく、それぞれ、 $-CR^{14}-$ または $-N-$ を表す。なお、 $R^{11} \sim R^{14}$ は上記 $R^1 \sim R^5$ と同様の群から選択される。 $a^1 \sim a^6$ は同じでも異なっているもよく、1または2である。 $b^1 \sim b^8$ は同じでも異なっているもよく、0～4の整数である。但し、 b^3 、 b^4 、 b^7 、 b^8 が0の場合、 Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^9 および Ar^{11} は、それぞれ、アリーレン基、窒素原子を少なくとも一つ含むヘテロアリーレン基または縮合ヘテロアリーレン基を示す。

【 0 0 3 0 】

上記の一般式(1)で表される有機低分子半導体として、具体的に好ましい例として下記の【1】が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

【化 3】



【 0 0 3 2 】

本発明の有機トランジスタ材料には、上述の複数種の有機半導体材料を含んでもよい。

【 0 0 3 3 】

次に、本発明の有機トランジスタ材料を製造する方法について説明する。

【 0 0 3 4 】

本発明に用いられる単層CNTは、アーク放電法、化学気相成長法（以下CVD法とする）、レーザー・アブレーション法等によって作製されるが、本発明に使用されるCNTはいずれの方法によって得られたものであってもよい。

【 0 0 3 5 】

単層CNT集合体に対して金属的CNTの比率を増やす処理を行う場合には、事前にCNTを精製しておくことが好ましい。単層CNT集合体中に含まれる金属触媒やアモルファスカーボンなどの不純物が5重量%以下の場合には特に精製を行う必要はないが、不純物がそれ以上に存在していると、上述のFET特性向上効果が小さくなる上に、金属的CNT比率を増やす処理の効率が低下する場合がある。単層CNTの精製は公知の方法を用いることができ、硝酸、硫酸などによる酸処理や、大気雰囲気下での加熱処理などが用いられる。

【 0 0 3 6 】

本発明に用いる単層CNTは、有機FET素子の電極間の短絡を防ぐために、素子電極間の距離よりも短い単層CNTを使用することが望ましい。単層CNTは一般には紐状で生成されるので、短繊維状で使用するためにカット、あるいはフィルターを用いて長い成分のCNTを除去して、素子電極間の距離よりも短い単層CNTを得ることができる。短繊維へのカットには、硝酸、硫酸などによる酸処理とともに超音波処理が有効であり、またフィルターによる分離を併用することは、純度を向上させる上でもさらに好ましい。なお、カットした単層CNTだけではなく、あらかじめ短繊維状に作製した単層CNTも、本発明により好ましく使用される。このような短繊維状単層CNTは、基板上に鉄、コバルトなどの触媒金属を形成し、その表面にCVD法により700～900℃で炭素化合物を熱分解して単層CNTを気相成長させることによって、基板表面に垂直方向に配向した形状で得られる。このようにして作製された短繊維状単層CNTを基板から剥ぎ取るなどの方法で取り出すことができる。また、短繊維状単層CNTはポラスシリコンのようなポラスな支持体や、アルミナの陽極酸化膜上に触媒金属を担持させ、その表面に単層CNTをCVD法にて成長させることもできる。触媒金属を分子内に含む鉄フタロシアニンのような分子を原料とし、アルゴン/水素のガス流中でCVDを行うことによって基板上に単層CNTを作製する方法でも、配向した短繊維状の単層CNTを作製することができる。さらには、SiC単結晶表面にエピタキシャル成長法によって配向した短繊維状単層CNTを得ることもできる。

【 0 0 3 7 】

本発明に用いる単層CNTは有機半導体材料中に分散させて用いられるが、有機半導体材料中に添加する前に、溶媒中に均一分散しておくことが好ましい。単層CNTは通常、数十本以上から成る束状の構造をしており、金属的CNT比率を増やす処理を行ったあとも束状の構造である。しかし、これを数本以下にほどこすことで、より良好なFET特性を得ることができるので、束状構造をほどこし、かつ溶媒中に均一分散していることが好ま

10

20

30

40

50

しい。単層CNTを溶媒中に分散する方法としては、単層CNTと共役系重合体を溶媒に混合した後、超音波照射して分散する方法が好ましく用いられる。超音波照射は、超音波洗浄機あるいは超音波ホモジナイザーなどを用いて行うことができる。短時間で高効率に分散を行う場合には超音波ホモジナイザーが好ましく用いられる。

【0038】

単層CNTと共役系重合体を溶媒に混合する際、単層CNT濃度は0.001~1g/lの範囲が好ましい。また、単層CNTに対する共役系重合体の量は0.5~10倍程度であることが好ましい。より好ましくは1~2倍である。この範囲にあることで高い分散性を維持しつつ、余剰の共役系重合体が少ない状態が得られ、良好な単層CNT分散液を得ることができる。

10

【0039】

超音波の照射出力は、超音波ホモジナイザーなどを用いて直接照射装置する場合は100~500Wであることが好ましい。バッチ式で分散処理を行う場合は100~500Wが好ましく、100~300Wがさらに好ましく、連続フロー式で分散処理を行う場合は200~750Wが好ましく、200~500Wがさらに好ましい。この範囲にあることで、分散液の超音波照射による液温上昇を適度に制御しながら良好なCNT分散液を得ることができる。また、超音波洗浄機などを用いて間接照射する場合の超音波の出力は、10~1000Wが好ましい。通常市販されている超音波洗浄機は、超音波の出力と洗浄槽の大きさがほぼ比例するように設計されているので、単層CNT分散液の処理量にあわせて出力と洗浄槽の大きさを選定すればよく、出力約100W/洗浄槽約2リットルから、出力300W/洗浄槽10リットル程度のものを用いることが好ましい。超音波の周波数は20~100kHzであることが好ましい。なお、超音波の照射を終了する直前に共役系重合体を、上述の配合比の範囲内で追加してもよく、こうすることで単層CNTの再凝集を抑制し分散安定性を向上させることができる。

20

【0040】

上述の方法で溶媒中に均一分散した単層CNTは、共役系重合体と単層CNTから構成されるが、両者は単なる混合体ではなく、共役系重合体が単層CNTの少なくとも一部、あるいは全部に付着した状態であると考えられる。共役系重合体がCNTに付着できるのは、それぞれの共役系構造に由来する電子雲が重なることによって相互作用が生じるためと推測される。共役系重合体がCNTに付着しているか否かは、共役系重合体が付着したCNTの反射色が、共役系重合体の色に近づくことで判別できる。定量的には元素分析やX線光電子分光法(XPS)などによって付着物の存在とCNTに対する付着物の重量比を同定することができる。また、CNTに付着させる共役系重合体は、共役系重合体であれば、分子量、分子量分布や構造に関わらず用いることができる。

30

【0041】

本発明では、単層CNT分散液、あるいは単層CNTを含有する有機半導体材料の溶液をフィルターによって濾過する工程を設けることが好ましい。フィルター孔径よりも小さい単層CNTを濾液から得ることで、ソース電極とドレイン電極間の距離よりも短いCNTを効率よく得られることができる。

【0042】

濾過に用いるフィルターは、チャンネル長よりも小さい孔径を有するフィルターであれば、メンブレンフィルター、セルロース濾紙、ガラス繊維濾紙など何れの種類のフィルターも用いることができる。中でもメンブレンフィルターは、濾紙内部で吸着されるCNTの量を減らすことができるので、濾液から収率よく単層CNTを回収できるので好ましく用いることができる。

40

【0043】

濾過に用いるフィルターの孔径は、チャンネル長よりも小さければよく、例えばチャンネル長が20μmの場合は、孔径10μmのフィルターを用いることで電極間の短絡を確実に防ぐことができる。実際には孔径0.5~10μmのフィルターを好ましく用いることができ、チャンネル長に応じて使い分けることができる。

50

【 0 0 4 4 】

本発明に用いられる有機半導体材料は、合成過程で使用した原料や副生成物などの不純物をできるだけ除去しておくことが好ましい。その精製方法は特に限定されないが、再沈殿法、ソクスレー抽出法、濾過法、イオン交換法、キレート法等を用いることができる。中でも重合中に使用したモノマーやその副生成物、重合中に失活したダイマー等の不純物を除去する場合には、再沈殿法やソクスレー抽出法が好ましく用いられ、金属成分の除去には、再沈殿法やキレート法、イオン交換法が好ましく用いられる。これらの方法のうち、1種を単独で用いるか、あるいは複数を組み合わせてもよい。

【 0 0 4 5 】

本発明の有機トランジスタ材料は、例えば、前記単層CNTと前記有機トランジスタ材料とを、好ましくは溶媒中で混合することにより得ることができる。より具体的には、単層CNT分散液と有機半導体材料を混合する方法や、単層CNT分散液と有機半導体材料溶液とを混合する方法などが好ましく用いられる。これらを混合した後、マグネチックスターラーや攪拌羽根を用いた攪拌や、超音波照射による振動攪拌によって溶解・分散することが好ましい。

【 0 0 4 6 】

単層CNTや有機半導体材料を溶解させる溶媒、およびCNT分散液に用いる溶媒としては、メタノール、エタノール、ブタノール、トルエン、キシレン、o-クロロフェノール、アセトン、酢酸エチル、エチレングリコール、クロロホルム、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられるが、これらに限定されず必要に応じて溶媒を選ぶことができる。

【 0 0 4 7 】

単層CNT分散液中の単層CNTの分散性や形状、または有機トランジスタ材料の単層CNTの分散性や形状は、単層CNT分散液または有機トランジスタ材料溶液を基板上に塗布し、塗布された膜を原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察することで評価できる。例えば、単層CNT分散液を希釈せずにそのまま塗布すれば膜中の単層CNTの分散性が観察でき、溶媒で2~100倍に希釈して基板上に塗布すれば、単層CNT同士の重なりが少なくなり、単層CNTの太さや形状を観察して評価することができる。AFMによるCNT観察では装置の特性上、単層CNTの幅方向の太さは実際の単層CNT太さよりも大きく観察されてしまうが、高さ方向の値は実際の数値を表すので、高さの値を単層CNTの太さとして評価することができる。このようにして、単層CNTがどの程度、凝集が解かれているかを評価することができる。具体的には単層CNTが1~10本程度の束にまで解かれていることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

次に、本発明の有機FET素子について説明する。図1および図2は、本発明の有機FET素子の例を示す模式断面図である。絶縁層3で覆われたゲート電極2を有する基板1上に、図1では金等のソース電極5およびドレイン電極6が形成された後、半導体層4がこの順に形成されている。一方、図2では前記基板1上に半導体層4が形成された後、金等のソース電極5およびドレイン電極6が形成されている。本発明の有機トランジスタ材料を半導体層4に用いることにより、閾値電圧の低い有機FET素子を得ることができる。なお、閾値電圧とは、トランジスタのソースとドレイン間に流れる電流がオフからオンに立ち上がる場所のゲート電圧をいう。従来、半導体層が有機半導体材料のみで形成される場合は閾値電圧が0~10Vであるのに対し、単層CNTを含有することにより移動度が1~2桁向上した有機FET素子においては、20V以上になってしまうという課題があった。しかし、上述の通り金属的CNTの比率の増えた単層CNTを用いることで閾値電圧を20V以下にすることができ、低電圧駆動が可能で高性能な有機FET素子を得ることができる。本発明においては、半導体特性は主に有機半導体材料が担い、単層CNTは有機半導体材料の結晶子間でのキャリアのパスをスムーズにすることを担っている。そのため、単層CNT中の金属的CNTの比率は高いほど良い。

【 0 0 4 9 】

基板 1 に用いる材料としては、例えば、シリコンウエハ、ガラス、アルミナ焼結体等の無機材料、ポリイミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリパラキシレン等の有機材料が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

ゲート電極 2、ソース電極 5 およびドレイン電極 6 としては、例えば、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム (ITO) などの導電性金属酸化物、あるいは白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウム、マグネシウム、パラジウム、モリブデン、アモルファスシリコンやポリシリコンなどの金属やこれらの合金、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、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、ヨウ素などのドーピングによって導電率を向上させた導電性ポリマーなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの電極材料は、単独で用いてもよいが、複数の材料を積層または混合して用いてもよい。

10

【 0 0 5 1 】

上記ゲート電極 2、ソース電極 5 およびドレイン電極 6 の形成方法としては、抵抗加熱蒸着、電子線ビーム、スパッタリング、メッキ、CVD、イオンプレーティングコーティング、インクジェットおよび印刷などが挙げられるが、導通を取ることができれば特に制限されない。またパターン形成方法としては、インクジェット技術やスクリーン印刷技術で直接パターンを形成することができ、また、フォトレジストを用いたリフトオフ法、電極成分や半導体層成分に感光性を付与してフォトリソグラフィーを用いる方法、膜をパターンエッチングする方法、フォトレジストを用いて基板表面に親水性面と撥水性面を形成してパターン形成する方法、全面塗布したのちに除去部分を拭き取りや掻き取りによってパターン形成する方法、あるいは電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターン形成する方法など、何れの方法も用いることができる。

20

【 0 0 5 2 】

絶縁層 3 (ゲート絶縁膜) に用いる材料としては特に限定されないが、具体的には酸化シリコン、アルミナ等の無機材料、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルクロライド、ポリエチレンテレフタレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリパラキシレン等の有機高分子材料、あるいは無機材料粉末と有機高分子材料の混合物を用いることができる。上記絶縁層の形成方法としては、特に限定されないが、抵抗加熱蒸着、電子線ビーム、スパッタリング、CVD、イオンプレーティング、スピンコート法、キャスト法、ディップ法、バーコーター法、滴下法、スプレー法、ブレードコート法、スリットダイコート法、スクリーン印刷法、鋳型塗布法、印刷転写法、浸漬引き上げ法、インクジェット法などが挙げられ、材料に応じて使用できる。

30

【 0 0 5 3 】

絶縁層 3 の膜厚は特に制限されないが、一般的には $50 \text{ nm} \sim 3 \mu\text{m}$ 、好ましくは $100 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ である。絶縁層は単層、もしくは複数層で構成されていてよく、単層の場合は複数の絶縁性材料を混合して形成してもよく、また複数層の場合は複数の絶縁性材料を積層して形成しても構わない。

40

【 0 0 5 4 】

半導体層 4 の形成方法としては、スピンコート法、ブレードコート法、スリットダイコート法、スクリーン印刷法、バーコーター法、鋳型法、印刷転写法、浸漬引き上げ法、インクジェット法、ディスペンス法など何れの方法でも用いることができ、塗膜厚み制御や配向制御など、得ようとする塗膜特性に応じて塗布方法を選択できる。例えばスピンコート塗布を行う場合には有機半導体材料の溶液の濃度は $1 \sim 20 \text{ g/l}$ であると、厚み $5 \sim 200 \text{ nm}$ の塗膜を得ることができる。形成した塗膜に対して、大気下、減圧下または不活性ガス雰囲気下 (窒素やアルゴン雰囲気下) でアニーリング処理を行ってもよい。

【 0 0 5 5 】

50

半導体層 4 の膜厚は 5 nm 以上 100 nm 以下が好ましい。この範囲の膜厚にすることにより、均一な薄膜形成が容易になり、さらにゲート電圧によって制御できないソース・ドレイン間電流を抑制し、有機 FET 素子のオンオフ比をより高くすることができる。膜厚は通常、原子間力顕微鏡やエリプソメトリ法などにより測定できる。半導体層は単層でも複数層でもよく、単層の場合は複数の有機半導体材料を混合して形成してもよく、複数層の場合は複数の有機半導体材料を積層して形成してもかまわない。

【0056】

また、絶縁層 3 と半導体層 4 の間に配向性層を設けることもできる。配向性層には、シラン化合物、チタン化合物、有機酸、ヘテロ有機酸など、公知の材料を用いることができ、シラン化合物が好適に用いられる。シラン化合物では、シラン残基の一部または全部が絶縁層表面と反応し、化学結合することで薄膜を形成する。反応を円滑に進めるために、シラン残基が、ハロゲン原子、水酸基またはアルコキシ基を有していることが好ましい。配向性層は、絶縁層表面の濡れ性を改善し、半導体層の膜形成能を向上させるだけではなく、有機トランジスタ材料の配向性を高め、移動度をより向上させる効果もある。

【0057】

このようにして形成された有機 FET 素子は、ソース電極とドレイン電極との間に流れる電流をゲート電圧を変化させることによって制御することができる。有機 FET 素子の移動度は、下記の (a) 式を用いて算出することができる。

【0058】

$$\mu = (I_d / V_g) L \cdot D / (W \cdot \epsilon_r \cdot V_{sd}) \quad (a)$$

ただし I_d はソース・ドレイン間の電流 (A)、 V_{sd} はソース・ドレイン間の電圧 (V)、 V_g はゲート電圧 (V)、 D は絶縁層の厚み (m)、 L はチャネル長 (m)、 W はチャネル幅 (m)、 ϵ_r は絶縁層の比誘電率 (ここでは SiO_2 の 3.9 を使用)、 ϵ_0 は真空の誘電率 ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$) である。

【0059】

また、あるマイナスのゲート電圧における I_d (オン電流) の値と、あるプラスのゲート電圧における I_d (オフ電流) の値の比からオンオフ比を求めることができる。

【0060】

さらに、ドレイン電流の絶対値の平方根と、ゲート電圧の関係からドレイン電流 $I_d = 0$ に外挿することにより閾値電圧を求めることができる。

【実施例】

【0061】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明する。ただし、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0062】

実施例 1

はじめに、半導体的 CNT 比率を減らして金属的 CNT 比率を増やす処理を行った。CNT は単層カーボンナノチューブ (サイエンスラボラトリーズ社から購入した HiPCo 法の CNT、純度 95%) を精製せずにそのまま用いた。CNT 5 mg と 30% 過酸化水素水 2 ml をフラスコに入れ、攪拌しながら 90 のオイルバスで 3 時間加熱処理を行った。処理後の CNT を、吸引濾過器を用いて孔径 0.45 μm のメンブレンフィルター上に捕集し、水洗した後、真空乾燥して酸化処理 CNT 1.1 mg (収率 22%) を得た。

【0063】

次に、ポリ-3-ヘキシルチオフェン (以下、P3HT と略す) (アルドリッチ社製、レジオレギュラー) を再沈殿法により精製した。P3HT 20 mg にクロロホルム 5 ml を加えて溶解し、孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターによってろ過を行い、ろ液をメタノール 15 ml と 0.1 規定塩酸 15 ml の混合液の中に滴下し、沈澱した P3HT を、ろ別によって孔径 0.45 μm のメンブレンフィルター上に捕集し、真空乾燥により溶媒を除去した。この操作を 2 回繰り返して精製した。

【0064】

10

20

30

40

50

ついで、上記方法で精製した P 3 H T を用いて C N T 分散液を作製した。酸化処理 C N T 1 . 5 m g と精製した P 3 H T 1 . 5 m g と、クロロホルム 3 0 m l を 5 0 m l のサンプル管に入れ、C N T 混合液を調製し、超音波ホモジナイザー（東京理化器械（株）製 V C X - 5 0 2、出力 2 5 0 W、直接照射）を用いて超音波照射した。超音波ホモジナイザーは、超音波照射用のプローブに直径 1 3 m m のチタン合金製のものを用い、プローブ表面を予め目の細かいサンドペーパーで研磨しておき、表面粗さ R a が 1 μ m 以下になるようにして使用した。超音波照射を 3 0 分行った時点で一度照射を停止し、精製した P 3 H T を 1 . 5 m g 追加し、さらに 1 分間超音波照射して、表面に共役系重合体が付着した C N T 分散液 a（溶媒に対する C N T の濃度 0 . 0 5 g / l、溶媒に対する P 3 H T の濃度 0 . 1 g / l）を得た。

10

【 0 0 6 5 】

ここで、C N T 分散液 a 中の C N T の表面に共役系重合体が付着していることを、次の方法で確認した。C N T 分散液 a 3 m l を、孔径 0 . 1 μ m、直径 1 3 m m のメンブレンフィルターを用いてろ過を行い、クロロホルム 3 m l で 2 回洗浄し、フィルター上に C N T 膜を形成した。次いで、C N T 膜を 3 c m 角の清浄なシリコンウエハ上に押しつけて転写し、真空乾燥した。該 C N T 膜を X 線電子分光法（X P S）によって解析を行ったところ、P 3 H T に含まれる硫黄元素が検出され、C N T の表面に共役系重合体が付着していることがわかった。

【 0 0 6 6 】

次いで、C N T 分散液 a（C N T 濃度 0 . 0 5 g / l）を 3 c m 角のガラス基板上に塗布して単層 C N T 膜を形成し、分光光度計（日立製作所製 U 3 4 1 0）を用いて波長 1 0 0 0 n m および 1 2 0 0 n m での吸光度を測定した。塗布はスピンコーターを用い、塗布を 1 0 回繰り返して、厚み 3 5 n m の単層 C N T 膜を形成した。半導体的 C N T に固有の吸収が表れる波長 1 2 0 0 n m の吸光度を測定したところ 0 . 0 2 7 であった。また膜厚にのみ依存する波長 1 0 0 0 n m での吸光度は 0 . 0 3 6 であった。すなわち、B / A の値は 0 . 7 5 であった。

20

【 0 0 6 7 】

次いで半導体層用の塗布液を調製した。上述の分散液 a にクロロホルムを加えて 0 . 0 2 g / l に希釈し、メンブレンフィルター（孔径 1 0 μ m、直径 2 5 m m、ミリポア社製オムニポアメンブレン）を用いてろ過を行い、長さ 1 0 μ m 以上の C N T を除去した。ろ液には大半の C N T が含まれていた。得られたろ液を C N T 分散液 c とした。C N T 分散液 c 0 . 6 m l と、クロロホルム 0 . 4 m l と、精製した P 3 H T 3 m g を容積 1 0 m l のサンプル管に入れ、超音波洗浄機（井内盛栄堂（株）製 U S - 2、出力 1 2 0 W、間接照射）を用いて 3 0 分間超音波撹拌することにより、半導体層用の塗布液（溶媒に対する P 3 H T の濃度 3 g / l、溶媒に対する C N T の濃度約 0 . 0 1 2 g / l、P 3 H T 1 0 0 重量部に対する C N T の重量が 0 . 4 重量部）を得た。

30

【 0 0 6 8 】

次いで、有機電界効果型トランジスタを以下の要領で作製した。この有機 F E T 素子の構造を図 1 に示した。

【 0 0 6 9 】

40

有機 F E T 素子の基板には熱酸化による S i O ₂ 膜（膜厚 3 0 0 n m）付きのアンチモンドープシリコンウエハ（抵抗率 0 . 0 2 Ω c m 以下）を用いた。ここで、シリコンウエハは基板 1 であると同時に、ゲート電極 2 であり、熱酸化膜は絶縁層 3 となる。次に以下の手順に基づき、金のソース電極 5 およびドレイン電極 6 を形成した。熱酸化膜付きのシリコンウエハ上にポジ型レジスト溶液を滴下し、スピナーを用いて塗布した後、9 0 のホットプレートで乾燥し、レジスト膜を形成した。次いで露光機を用いて、フォトリソを介した紫外線照射を行った。次いでレジスト膜の付いたウエハをアルカリ水溶液に浸漬し、紫外線照射部を除去し、櫛形電極が抜けた形状のレジスト膜を得た。前述のレジスト膜付きのウエハ上に、クロムを厚み 5 n m になるよう真空蒸着し、次いで金を厚み 4 5 n m になるよう真空蒸着した。次いで、金 / クロムとレジストの付いたウエハをアセトン

50

中に浸漬し、超音波洗浄機で超音波照射することによって、レジスト上の金／クロムを除去した。このようにして、ウエハ上に金の両櫛形電極を形成した。これら両電極の幅（チャンネル幅）は0.5 cm、両電極の間隔（チャンネル長）は20 μ m、電極高さは50 nmとした。

【0070】

次いで、上述のソース電極、ドレイン電極により形成されたチャンネルの上に半導体層用の塗布液0.05 mlを滴下し、スピコート法（回転速度1000 rpm、0.3秒）で膜厚25 nmの薄膜を形成した。このとき、ソース電極、ドレイン電極はいずれも、重合体コンポジット溶液に含まれるクロロホルムによる溶出や浸食はしておらず、もとの形状を維持していることが光学顕微鏡観察から確認された。ソース電極、ドレイン電極に銀線と銀ペーストを用いてリード線を取りつけた後、110 の真空乾燥機中に2時間静置し、50 以下になるまで徐冷して乾燥機から取り出した。こうして有機FET素子を作製した。

10

【0071】

得られた有機FET素子を測定ボックスに移動させ、真空にして18時間静置した後、電流電圧特性を測定し、FET特性を調べた。測定装置にはケースレインスツルメンツ社製半導体特性評価システム4200-SCSを用い、測定ボックスは1 torr以下の減圧状態を保持しておいた。

【0072】

有機FET素子のゲート電圧（ V_g ）を変えたときのソース・ドレイン間電流（ I_{sd} ）- ソース・ドレイン間電圧（ V_{sd} ）を測定しFET特性を求めたところ、移動度が $3.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 、オンオフ比が 8.5×10^4 、閾値電圧が11 Vと非常に良好な値が得られた。

20

【0073】

実施例2

CNTの過酸化水素処理を3時間から1時間に換えた以外は実施例1と同様の操作を行った。酸化処理後のCNTの収量は3 mg（収率6%）であった。厚み35 nmの単層CNT膜の吸光度を波長1000 nmおよび1200 nmで測定したところ、それぞれ0.036、0.029であり、B/Aの値は0.81であった。

【0074】

該CNTを用いて半導体層用の塗布液を調製し、有機FET素子を作製した。有機FET素子のゲート電圧（ V_g ）を変えたときのソース・ドレイン間電流（ I_{sd} ）- ソース・ドレイン間電圧（ V_{sd} ）を測定しFET特性を求めたところ、移動度が $3.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 、オンオフ比が 2.2×10^4 、閾値電圧が17 Vと良好な値が得られた。

30

【0075】

実施例3

CNTの過酸化水素処理を3時間から5時間に換えた以外は実施例1と同様の操作を行った。酸化処理後のCNTの収量は0.3 mg（収率6%）であった。厚み35 nmの単層CNT膜の吸光度を波長1000 nmおよび1200 nmで測定したところ、それぞれ0.036、0.022であり、B/Aの値は0.61であった。

40

【0076】

該CNTを用いて半導体層用の塗布液を調製し、有機FET素子を作製した。有機FET素子のゲート電圧（ V_g ）を変えたときのソース・ドレイン間電流（ I_{sd} ）- ソース・ドレイン間電圧（ V_{sd} ）を測定しFET特性を求めたところ、移動度が $2.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 、オンオフ比が 8.0×10^4 、閾値電圧が10 Vと良好な値が得られた。

【0077】

実施例4

上述の実施例1で処理したCNTを用い、P3HT100重量部に対するCNTの重量

50

を 0.4 重量部から 0.1 重量部に換えた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。有機 FET 素子を作製し、有機 FET 素子のゲート電圧 (V_g) を変えたときのソース・ドレイン間電流 (I_{sd}) - ソース・ドレイン間電圧 (V_{sd}) を測定し、FET 特性を求めたところ、移動度が $1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 、オンオフ比が 1.0×10^5 、閾値電圧が 9 V と良好な値が得られた。

【0078】

実施例 5

上述の実施例 1 で処理した CNT を用い、P3HT 100 重量部に対する CNT の重量を 0.4 重量部から 1.0 重量部に換えた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。有機 FET 素子を作製し、有機 FET 素子のゲート電圧 (V_g) を変えたときのソース・ドレイン間電流 (I_{sd}) - ソース・ドレイン間電圧 (V_{sd}) を測定し、FET 特性を求めたところ、移動度が $5.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 、オンオフ比が 1.1×10^4 、閾値電圧が 15 V と良好な値が得られた。

【0079】

実施例 6

上述の実施例 1 で処理した CNT を用い、P3HT 100 重量部に対する CNT の重量を 0.4 重量部から 2.0 重量部に換えた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。有機 FET 素子を作製し、有機 FET 素子のゲート電圧 (V_g) を変えたときのソース・ドレイン間電流 (I_{sd}) - ソース・ドレイン間電圧 (V_{sd}) を測定し、FET 特性を求めたところ、移動度が $9.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 、オンオフ比が 1.1×10^3 、閾値電圧が 19 V であった。

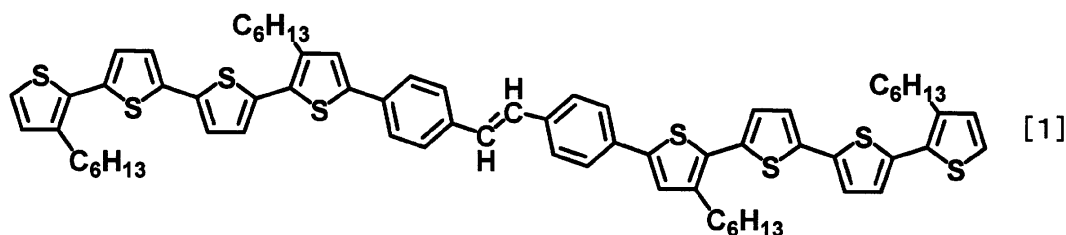
【0080】

実施例 7

一般式 (1) で表される化合物として下記化合物 [1] を次の方法で合成した。なお、合成化合物同定のための ^1H -NMR は超伝導 FT-NMR 「EX-270」(日本電子(株)製)を用い、重クロロホルム溶液にて測定を行った。

【0081】

【化 4】



【0082】

3-n-ヘキシルチオフエン 60 g をジメチルホルムアミド 400 ml に溶解し、N-ブロモスクシンイミド 50 g を加え、窒素雰囲気下、室温で 4 時間攪拌した。得られた溶液に水 200 ml とヘキサン 200 ml を加え、有機層を分取した。水 200 ml で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた溶液からロータリーエバポレーターを用いて溶媒を減圧留去し、2-ブロモ-3-n-ヘキシルチオフエン 60 g を得た。

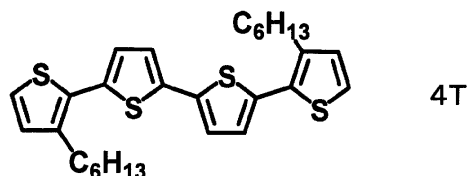
【0083】

次に、マグネシウム粉末 4.3 g とヨウ素 10 mg をテトラヒドロフラン 100 ml に加え、窒素雰囲気下で 30 分攪拌した。ここへ、上記 2-ブロモ-3-n-ヘキシルチオフエン 42 g とテトラヒドロフラン 100 ml の混合溶液を滴下し、1 時間加熱還流した。室温に冷却後、5,5'-ジブロモ-2,2'-ピチオフエン 20 g とテトラヒドロフラン 200 ml の混合溶液を加え、さらにジフェニルホスフィノプロパンニッケル(II)ジクロライド 0.48 g を少しずつ加え、窒素雰囲気下で 3 時間加熱還流した。得られた溶液に 1 N 塩化アンモニウム水溶液 800 ml とヘキサン 600 ml を加え、有機層を分

取した。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 200 ml と水 200 ml で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた溶液をロータリーエバポレーターで濃縮した後、カラムクロマトグラフィー（充填材：シリカゲル、溶離液：ヘキサン）で精製し、下記式に示す 4T を 28 g 得た。

【0084】

【化5】



10

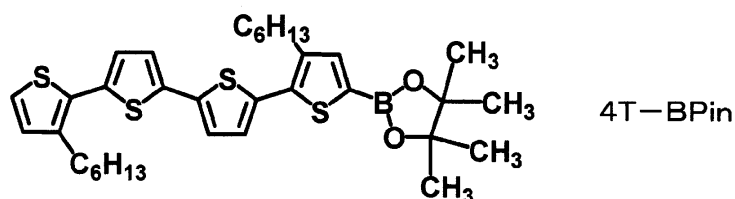
【0085】

16.3 g の上記 4T とテトラヒドロフラン 20 ml の混合溶液を -30℃ に冷却した後、n-ブチルリチウム溶液（1.6 mol/l のヘキサン溶液）21 ml を滴下し、室温で 1 時間撹拌した。混合溶液を -10℃ に冷却し、2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン 5.7 g を加え、室温で 3 時間撹拌した。得られた溶液に 1N 塩酸水溶液 33 ml、水 200 ml およびジクロロメタン 200 ml を加え、有機層を分取した。水 100 ml で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた溶液をロータリーエバポレーターで濃縮した後、カラムクロマトグラフィー（充填材：シリカゲル、溶離液：ヘキサン/ジクロロメタン）で精製し、下記式に示す 4T-BPin を 11 g 得た。

20

【0086】

【化6】



30

【0087】

1.6 g の上記 4T-BPin と 4,4'-ジプロモスチルベン 0.30 g、トルエン 50 ml の混合溶液に、エタノール 10 ml と 2N の炭酸ナトリウム水溶液 15 ml、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 31 mg を加え、窒素気流下 110℃ で 9 時間還流した。得られた溶液中に析出した固体をろ取り、水 20 ml、エタノール 20 ml、トルエン 20 ml で洗浄後、トルエンから再結晶した。真空乾燥した後、橙色粉末 0.90 g を得た。得られた粉末の ¹H-NMR 分析結果は次の通りであり、化合物 [1] であることを確認した。

¹H-NMR (CDCl₃ (δ=ppm)) : 0.89-0.93(t, 12H), 1.26-1.42(m, 24H), 1.57-1.68(m, 8H), 2.74-2.82(m, 8H), 6.93-6.96(m, 6H), 7.02(d, 2H), 7.06(d, 2H), 7.13-7.24(m, 8H), 7.52-7.63(dd, 8H)

40

半導体層を P3HT から化合物 [1] に換えた以外は実施例 3 と同様の操作を行って半導体層用の塗布液を調製し、有機 FET 素子を作製した。CNT は、過酸化水素処理 5 時間行ったものを用い、厚み 35 nm の単層 CNT 膜の波長 1000 nm および 1200 nm で吸光度が、それぞれ 0.036、0.022 で、B/A の値が 0.61 のものを用いた。有機 FET 素子のゲート電圧 (V_g) を変えたときのソース・ドレイン間電流 (I_{sd}) - ソース・ドレイン間電圧 (V_{sd}) を測定し FET 特性を求めたところ、移動度が 4.7 × 10⁻² cm²/V·sec、オンオフ比が 8.5 × 10⁴、閾値電圧が 11 V と良好な値が得られた。

【0088】

50

比較例 1

CNTの過酸化水素処理を行わなかった以外は実施例1と同様の操作を行った。過酸化水素処理を行わなかったCNTを用い、上述の分散方法で調製したCNT分散液b(CNT濃度0.05g/l)をガラス基板上に塗布し、得られた厚み35nmの単層CNT膜について吸光度を波長1200nmおよび1000nmで測定したところ、それぞれ0.037、0.037であり、B/Aの値は1.0であった。

【0089】

該CNTを用いて半導体層用の塗布液を調製し、有機FET素子を作製した。有機FET素子のゲート電圧(V_g)を変えたときのソース・ドレイン間電流(I_{sd}) - ソース・ドレイン間電圧(V_{sd})を測定しFET特性を求めたところ、移動度は $4.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 、オンオフ比は 3.0×10^4 と良好な値であったが、閾値電圧が25Vと大きかった。

10

【0090】

比較例 2

半導体層をP3HTから化合物[1]に換えた以外は比較例1と同様の操作を行って半導体層用の塗布液を調製し、有機FET素子を作製した。CNTは過酸化水素処理を行わなかったものを用い、厚み35nmのCNT膜の波長1200nmおよび1000nmの吸光度が、それぞれ0.037、0.037で、B/Aの値が1.0のものを用いた。有機FET素子のゲート電圧(V_g)を変えたときのソース・ドレイン間電流(I_{sd}) - ソース・ドレイン間電圧(V_{sd})を測定しFET特性を求めたところ、移動度は $6.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 、オンオフ比は 4.0×10^4 と良好な値であったが、閾値電圧が27Vと大きかった。

20

【0091】

各実施例および比較例の評価結果を表1に示す。

【0092】

【表 1】

	有機半導 体材料	単層CNT含有量 (対P3HT100重量部)	過酸化水素 処理時間	B/A	閾値電圧 (V)	移動度 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)	オンオフ比
実施例1	P3HT	0.4重量部	3h	0.75	11	$3.0\text{E}-02$	$8.5\text{E}+04$
実施例2	P3HT	0.4重量部	1h	0.81	17	$3.6\text{E}-02$	$2.2\text{E}+04$
実施例3	P3HT	0.4重量部	5h	0.61	10	$2.3\text{E}-02$	$8.0\text{E}+04$
実施例4	P3HT	0.1重量部	3h	0.75	9	$1.1\text{E}-02$	$1.0\text{E}+05$
実施例5	P3HT	1.0重量部	3h	0.75	15	$5.2\text{E}-02$	$1.1\text{E}+04$
実施例6	P3HT	2.0重量部	3h	0.75	19	$9.2\text{E}-02$	$1.1\text{E}+03$
実施例7	化合物[1]	0.4重量部	5h	0.61	11	$4.7\text{E}-02$	$8.5\text{E}+04$
比較例1	P3HT	0.4重量部	なし	1.0	25	$4.3\text{E}-02$	$3.0\text{E}+04$
比較例2	化合物[1]	0.4重量部	なし	1.0	27	$6.5\text{E}-02$	$4.0\text{E}+04$

【産業上の利用可能性】

【0093】

本発明の有機FET素子は、塗布法などの低コストプロセスを用いて作製でき、高移動度かつ低閾値電圧といった優れた特性を有するので、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネッセンス(EL)ディスプレイ、電子ペーパーディスプレイなどの薄膜トランジスタに用いられる。スマートカード、セキュリティタグのトランジスタなどにも用いられる。

【図面の簡単な説明】

【0094】

10

20

30

40

50

【図 1】本発明の一態様である有機 F E T 素子を示した模式断面図

【図 2】本発明の別の態様である有機 F E T 素子を示した模式断面図

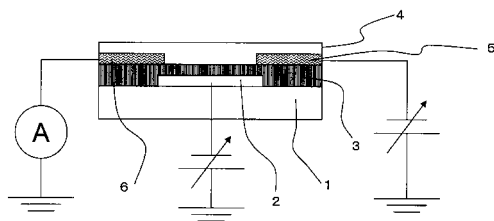
【符号の説明】

【 0 0 9 5 】

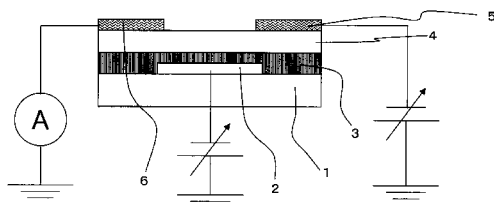
- 1 基板
- 2 ゲート電極
- 3 絶縁層
- 4 半導体層
- 5 ソース電極
- 6 ドレイン電極

10

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 29/78 6 1 8 B

審査官 鈴木 聡一郎

(56)参考文献 特表2010-502548(JP,A)
特表2008-531460(JP,A)
特開2007-103625(JP,A)
特開2007-031238(JP,A)
特開2007-031239(JP,A)
国際公開第2005/045946(WO,A1)
特開2004-311733(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 L 21/336
H 0 1 L 27/28
H 0 1 L 29/786
H 0 1 L 51/00
H 0 1 L 51/05 - 51/40
JSTPlus(JDreamIII)
JST7580(JDreamIII)