

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-109403

(P2015-109403A)

(43) 公開日 平成27年6月11日 (2015.6.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 51/30 (2006.01)	H O 1 L 29/28 2 2 O A	4 M 1 O 4
H O 1 L 51/05 (2006.01)	H O 1 L 29/28 1 O O A	5 F O 3 3
H O 1 L 29/786 (2006.01)	H O 1 L 29/28 2 5 O H	5 F 1 1 O
H O 1 L 21/28 (2006.01)	H O 1 L 29/78 6 1 8 B	
H O 1 L 29/417 (2006.01)	H O 1 L 29/78 6 1 6 V	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2013-271901 (P2013-271901)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成25年12月27日 (2013.12.27)		富士フイルム株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2013-221275 (P2013-221275)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(32) 優先日	平成25年10月24日 (2013.10.24)	(74) 代理人	100080159
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 渡辺 望穂
		(74) 代理人	100090217
			弁理士 三和 晴子
		(74) 代理人	100152984
			弁理士 伊東 秀明
		(74) 代理人	100148080
			弁理士 三橋 史生
		(72) 発明者	松下 泰明
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 導電膜形成用組成物、導電膜、有機薄膜トランジスタ、電子ペーパー、ディスプレイデバイスおよび配線板

(57) 【要約】

【課題】優れた絶縁信頼性および高い移動度を示す有機薄膜トランジスタを得られる、導電膜形成用組成物ならびにこれを用いた導電膜、有機薄膜トランジスタ、電子ペーパー、ディスプレイデバイスおよび配線板を提供する。

【解決手段】導電性粒子 (A) と、還元電位が -2.60 V より高い有機オニウム塩 (B) とを含有する、導電膜形成用組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性粒子 (A) と、還元電位が -2.60 V より高い有機オニウム塩 (B) とを含有する、導電膜形成用組成物。

【請求項 2】

前記有機オニウム塩 (B) が、下記一般式 (I) で表される化合物である、請求項 1 に記載の導電膜形成用組成物。

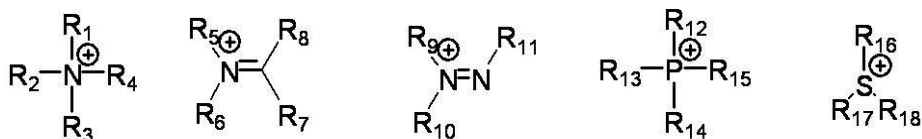
$c\text{ C}^{n+} a\text{ A}^{m-}$ 一般式 (I)

(一般式 (I) 中、 C^{n+} は、 n 価のカチオンを表す。 n は、 $1 \sim 6$ の整数を表す。 n が 1 の場合、 C^{n+} は、下記一般式 (A) $\sim$ (E) からなる群より選択されるカチオンを表す。 n が $2 \sim 6$ の場合、 C^{n+} は、下記一般式 (A) $\sim$ (E) からなる群より選択されるカチオンを同一カチオン分子内に部分構造として n 個有するカチオンを表す。

A^{m-} は、 m 価のアニオンを表す。 m は $1 \sim 3$ の整数を表す。

c は $1 \sim 3$ の整数を表し、 a は $1 \sim 6$ の整数を表し、 c 、 n 、 a および m は、 $c \times n = a \times m$ の関係式を満たす。)

【化 1】



10

20

一般式(A) 一般式(B) 一般式(C) 一般式(D) 一般式(E)

(一般式 (A) 中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換基を有してもよい炭化水素基 (ただし、ヒドロキシアルキル基を除く) を表す。ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ の全てが同時に水素原子であることはない。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ の少なくとも 1 つは、芳香族炭化水素基である。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。)

(一般式 (B) 中、 R_5 は、置換基を有してもよい炭化水素基、 $-\text{NR}_{19}\text{R}_{20}$ 、 $-\text{N}=\text{CR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{CR}_{23}=\text{NR}_{24}$ 、または、 $-\text{CR}_{B1}\text{R}_{B2}-\text{NR}_{B3}\text{R}_{B4}$ を表す。ここで、 $\text{R}_{19} \sim \text{R}_{24}$ および $\text{R}_{B1} \sim \text{R}_{B4}$ は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換基を有してもよい炭化水素基を表す。 R_{19} および R_{20} は、互いに結合して環構造を形成してもよい。

30

R_6 は、水素原子、または、置換基を有してもよい炭化水素基を表す。

R_7 は、水素原子、置換基を有してもよい炭化水素基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、または、 $-\text{NR}_{25}\text{R}_{26}$ を表す。ここで、 R_{25} および R_{26} は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換基を有してもよい炭化水素基を表し、互いに結合して環構造を形成してもよい。

R_8 は、水素原子、置換基を有してもよい炭化水素基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、 $-\text{NR}_{27}\text{R}_{28}$ 、 $-\text{N}=\text{CR}_{29}\text{R}_{30}$ 、または、 $-\text{CR}_{31}=\text{NR}_{32}$ を表す。ここで、 $\text{R}_{27} \sim \text{R}_{32}$ は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換基を有してもよい炭化水素基を表す。 R_{27} および R_{28} は、互いに結合して環構造を形成してもよい。

40

ただし、 R_7 および R_8 の両方が同時にアルコキシ基、ヒドロキシ基、アルキルチオ基またはメルカプト基であることはなく、 R_5 、 R_7 および R_8 の全てが同時に $-\text{NR}_{19}\text{R}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{25}\text{R}_{26}$ または $-\text{NR}_{27}\text{R}_{28}$ であることはない。

$\text{R}_5 \sim \text{R}_8$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。)

(一般式 (C) 中、 R_9 は、置換基を有してもよい炭化水素基、または、 $-\text{NR}_{C1}\text{R}_{C2}$ を表す。ここで、 R_{C1} および R_{C2} は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換基を有してもよい炭化水素基を表す。

R_{10} は、水素原子、または、置換基を有してもよい炭化水素基を表す。

R_{11} は、置換基を有してもよい炭化水素、 $-\text{CR}_{33}=\text{NR}_{34}$ 、または、 $-\text{NR}_{C3}\text{R}_{C4}$ を表す。ここで、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{C3} および R_{C4} は、それぞれ独立に、水素原子、または、置

50

換基を有してもよい炭化水素基を表す。

$R_9 \sim R_{11}$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。）

（一般式（D）中、 $R_{12} \sim R_{15}$ は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換基を有してもよい炭化水素基を表す。ただし、 $R_{12} \sim R_{15}$ の全てが同時に水素原子であることはない。 $R_{12} \sim R_{15}$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。）

（一般式（E）中、 $R_{16} \sim R_{18}$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭化水素基を表す。 $R_{16} \sim R_{18}$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。）

【請求項 3】

前記導電性粒子（A）が、Ag、Cu、Al、NiおよびTaからなる群より選択される金属の粒子である、請求項 1 または 2 に記載の導電膜形成用組成物。

10

【請求項 4】

前記一般式（I）中、 A^{m-} が、 SO_4^{2-} 、 $R_{A2}SO_4^-$ 、 $R_{A3}SO_3^-$ 、 PO_4^{3-} 、 $R_{A4}PO_4^{2-}$ 、 $(R_{A5})_2PO_4^-$ 、 PO_3^{3-} 、 $R_{A6}PO_3^{2-}$ 、 $(R_{A7})_2PO_3^-$ 、 $[BF_4]^-$ 、 $[B(CN)_4]^-$ 、 $[B(C_6H_5)_4]^-$ 、 CN^- 、 OCN^- 、 SCN^- 、 $[R_{A8}-COO]^-$ 、 $[(R_{A9}-SO_2)_2N]^-$ および $N(CN)_2^-$ からなる群より選択されるアニオン（ここで、 $R_{A2} \sim R_{A9}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有してもよい炭化水素基を表す）である、請求項 2 または 3 に記載の導電膜形成用組成物。

【請求項 5】

前記一般式（I）中、 A^{m-} が、 SO_4^{2-} 、 $R_{A2}SO_4^-$ および $R_{A3}SO_3^-$ からなる群より選択されるアニオン（ここで、 R_{A2} および R_{A3} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有してもよい炭化水素基を表す）である、請求項 2 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の導電膜形成用組成物。

20

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の導電膜形成用組成物を用いて形成された導電膜。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の導電膜形成用組成物を用いて形成された電極を備える、有機薄膜トランジスタ。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の有機薄膜トランジスタを使用した、電子ペーパー。

【請求項 9】

請求項 7 に記載の有機薄膜トランジスタを使用した、ディスプレイデバイス。

30

【請求項 10】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の導電膜形成用組成物を用いて形成された配線を備える、配線板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電膜形成用組成物ならびにこれを用いた導電膜、有機薄膜トランジスタ、電子ペーパー、ディスプレイデバイスおよび配線板に関する。

【背景技術】

40

【0002】

軽量化、低コスト化、柔軟化が可能であることから、液晶ディスプレイや有機ELディスプレイに用いられるFET（電界効果トランジスタ）、RFID（RFタグ）やメモリなどの論理回路を用いる装置等に、有機薄膜トランジスタ（有機TFT）が利用されている。

【0003】

通常、有機薄膜トランジスタは、基板とゲート絶縁膜と有機半導体層と3つの電極（ゲート電極、ソース電極およびドレイン電極）とを備える。

ここで、基板や絶縁膜などに電極や配線などの導電膜を形成する方法としては、導電性粒子（例えば、銀粒子）の分散体を塗布し、焼結することによって導電膜を形成する方法

50

が知られている。上記方法は、従来の高熱・真空プロセス（スパッタ）やめっき処理による形成方法に比べて、簡便・省エネルギー・省資源であることから次世代エレクトロニクス開発において大きな期待を集めている。

【0004】

例えば、特許文献1には、導電性粒子とテトラ-*n*-ブチルアンモニウムクロライドとを含有する導電性インクが開示され（実施例7）、配線パターンの材料として用いることができる旨が記載されている（段落[0044]）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2006-335995号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

昨今、有機薄膜トランジスタの小型化や高性能化が進められるなか、有機薄膜トランジスタに対して、優れた移動度（特に電界効果移動度）および安定性（例えば、絶縁信頼性）が求められている。

このようななか、本発明者らが特許文献1を参考にして、導電性粒子とテトラ-*n*-ブチルアンモニウムクロライドとを含有する組成物を用いて電極を形成し、有機薄膜トランジスタを作製したところ、得られた有機薄膜トランジスタの移動度は昨今求められるレベルを満たさないことが明らかとなった。また、得られた有機薄膜トランジスタについて寿命試験を行ったところ、ソース電極とドレイン電極との間で導電性物質のエレクトロケミカルマイグレーションが顕著に発生し、得られた有機薄膜トランジスタの絶縁信頼性は昨今求められるレベルを満たさないことが明らかとなった。

そこで、本発明は、上記実情を鑑みて、優れた絶縁信頼性および高い移動度を示す有機薄膜トランジスタを得られる、導電膜形成用組成物ならびにこれを用いた導電膜、有機薄膜トランジスタ、電子ペーパー、ディスプレイデバイスおよび配線板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、導電性粒子と特定の還元電位を有する有機オニウム塩とを含有する導電膜形成用組成物を用いて電極を形成することで、優れた絶縁信頼性および高い移動度を示す有機薄膜トランジスタを得られることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

【0008】

(1) 導電性粒子(A)と、還元電位が-2.60Vより高い有機オニウム塩(B)とを含有する、導電膜形成用組成物。

(2) 上記有機オニウム塩(B)が、後述する一般式(I)で表される化合物である、上記(1)に記載の導電膜形成用組成物。

(3) 上記導電性粒子(A)が、Ag、Cu、Al、NiおよびTaからなる群より選択される金属の粒子である、上記(1)または(2)に記載の導電膜形成用組成物。

(4) 後述する一般式(I)中、 A^{m+} が、 SO_4^{2-} 、 $R_{A2}SO_4^-$ 、 $R_{A3}SO_3^-$ 、 PO_4^{3-} 、 $R_{A4}PO_4^{2-}$ 、 $(R_{A5})_2PO_4^-$ 、 PO_3^{3-} 、 $R_{A6}PO_3^{2-}$ 、 $(R_{A7})_2PO_3^-$ 、 $[BF_4]^-$ 、 $[B(CN)_4]^-$ 、 $[B(C_6H_5)_4]^-$ 、 CN^- 、 OCN^- 、 SCN^- 、 $[R_{A8}-COO]^-$ 、 $[(R_{A9}-SO_2)_2N]^-$ および $N(CN)_2^-$ からなる群より選択されるアニオン（ここで、 $R_{A2} \sim R_{A9}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有してもよい炭化水素基を表す）である、上記(2)または(3)に記載の導電膜形成用組成物。

(5) 後述する一般式(I)中、 A^{m+} が、 SO_4^{2-} 、 $R_{A2}SO_4^-$ および $R_{A3}SO_3^-$ からなる群より選択されるアニオン（ここで、 R_{A2} および R_{A3} は、それぞれ独立に、水素原子

10

20

30

40

50

または置換基を有してもよい炭化水素基を表す)である、上記(2)～(4)のいずれかに記載の導電膜形成用組成物。

(6) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の導電膜形成用組成物を用いて形成された導電膜。

(7) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の導電膜形成用組成物を用いて形成された電極を備える、有機薄膜トランジスタ。

(8) 上記(7)に記載の有機薄膜トランジスタを使用した、電子ペーパー。

(9) 上記(7)に記載の有機薄膜トランジスタを使用した、ディスプレイデバイス。

(10) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の導電膜形成用組成物を用いて形成された配線を備える、配線板。

【発明の効果】

【0009】

以下に示すように、本発明によれば、優れた絶縁信頼性および高い移動度を示す有機薄膜トランジスタを得られる、導電膜形成用組成物ならびにこれを用いた導電膜、有機薄膜トランジスタ、電子ペーパー、ディスプレイデバイスおよび配線板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の有機薄膜トランジスタの一態様の断面模式図である。

【図2】本発明の有機薄膜トランジスタの別の態様の断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下に、本発明の導電膜形成用組成物およびこれを用いた有機薄膜トランジスタなどについて説明する。

なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

【0012】

〔導電膜形成用組成物〕

本発明の導電膜形成用組成物(以下、本発明の組成物とも言う)は、導電性粒子(A)と、還元電位が -2.60V より高い有機オニウム塩(B)とを含有する。

本発明の組成物はこのような構成をとるため、所望の効果が得られるものと考えられる。

【0013】

その理由は明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

有機薄膜トランジスタの電極に電圧を印加すると、電界の作用により電極中の金属などの導電性物質がイオン化して、イオンと電子が生じることがある。そして、生じたイオンは有機薄膜トランジスタの有機半導体層中を高電位側から低電位側に移動し、同時に、生じた電子は低電位側から高電位側へと移動することがある。このようなイオンおよび電子の移動(マイグレーション)が生じると、ソース/ドレイン電極間の絶縁性が低下してしまう。すなわち、絶縁信頼性が低下する。

本発明の組成物を用いて電極(導電膜)を形成した場合、電極中には、特定の還元電位を有する有機オニウム塩(B)が含有される。そのため、上述のように金属などの導電性物質がイオン化してイオンと電子が生じた場合、有機オニウム塩(B)中のアニオンがイオンをトラップし、同時に、有機オニウム塩(B)中のカチオンが電子をトラップし、マイグレーションを防止する。すなわち、有機オニウム塩(B)は優れたマイグレーション抑制剤(マイグレーション防止剤)として働く。結果として、本発明の組成物を用いて電極を形成した有機薄膜トランジスタは優れた絶縁信頼性を示すものと考えられる。なお、上記効果は、有機オニウム塩(B)中のアニオンおよびカチオンが電極中のイオンおよび電子とそれぞれ高い親和性を有することに起因すると考えられるが、特に、有機オニウム塩(B)中の特定の還元電位を有するカチオンがイオン化により生じた電子と極めて高い

親和性を有することに起因すると考えられる。

また、上述のとおり、有機オニウム塩（B）中のアニオンおよびカチオンは電極中のイオンや電子と高い親和性を有するため、有機オニウム塩（B）は電極中での安定性が高く、隣接する有機半導体層などに遊離し難い。結果として、有機薄膜トランジスタの移動度への悪影響がほとんどなく、高い移動度を示すものと考えられる。

【0014】

以下、本発明の組成物に含有される各成分について詳述する。

【0015】

〔導電性粒子（A）〕

本発明の組成物に含有される導電性粒子（A）は、粒子状の導電性物質であれば特に制限されない。

粒子状とは小さい粒状を指し、その具体例としては、球状、楕円体状などが挙げられる。完全な球や楕円体である必要は無く、一部が歪んでいてもよい。

【0016】

上記導電性粒子（A）は、Ag（銀）、Cu（銅）、Al（アルミニウム）、Ni（ニッケル）およびTa（タンタル）からなる群より選択される金属の粒子であることが好ましく、銀粒子または銅粒子であることがより好ましく、銀粒子であることがさらに好ましい。

【0017】

上記導電性粒子（A）は、導電性ナノ粒子であることが好ましい。

上記導電性粒子（A）が銀ナノ粒子である場合、その調製方法は特に制限されないが、例えば、硝酸銀などの銀塩の水溶液に分散剤存在下、N，N－ジエチルヒドロキシルアミンなどの還元剤の水溶液を滴下し、銀塩を還元剤で還元することにより調製することができる。

【0018】

導電性粒子（A）の平均粒子径は特に制限されないが、200nm以下であることが好ましく、100nm以下であることがより好ましい。下限も特に制限されないが、5nm以上が好ましい。

なお、本発明における平均粒子径は、平均一次粒径のことを指す。平均粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）観察により、少なくとも50個以上の導電性粒子の粒子径（直径）を測定し、それらを算術平均して求める。なお、観察図中、導電性粒子の形状が真円状でない場合、長径を直径として測定する。

【0019】

本発明の組成物において、導電性粒子（A）の含有量は特に制限されないが、組成物全体に対して、5.0～80.0質量%であることが好ましく、10.0～60.0質量%であることがより好ましい。

【0020】

〔有機オニウム塩（B）〕

有機オニウム塩（B）は、還元電位が－2.60Vより高い有機オニウム塩であれば特に制限されない。ここで、有機オニウム塩とは「ルイス塩基がその非結合電子対を用いて配位結合を作り、原子価を拡大して生成する有機塩」であり、例えば、アンモニウム塩（第1～4級アンモニウム塩）、イミダゾリウム塩、ピリジニウム塩、ピロリジニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ピリリウム塩、チオピリリウム塩などが挙げられる。

【0021】

<還元電位>

上述のとおり、有機オニウム塩（B）は、還元電位が－2.60Vより高い有機オニウム塩である。ここで、有機オニウム塩（B）の還元電位とは、有機オニウム塩を構成するカチオンが還元される電位を指す。

上記還元電位は、得られる有機薄膜トランジスタがより高い移動度を示す理由から、－2.50V以上であることが好ましく、なかでも、得られる有機薄膜トランジスタがより

10

20

30

40

50

優れた絶縁信頼性を示す理由から、 -2.00 V 以上であることがより好ましく、 -1.50 V 以上であることがさらに好ましい。還元電位の上限は特に制限されないが、 0.00 V 以下であることが好ましく、 -0.50 V 以下であることがより好ましい。

【0022】

還元電位が -2.60 V より高い還元電位を有する有機オニウム塩を得る方法は特に制限されないが、例えば、カチオン化される元素に直接芳香族炭化水素基を導入する方法、芳香族性複素環化合物(イミダゾール、ピリジン他)をルイス塩基として使用する方法、シッフ塩基をルイス塩基として使用する方法等が挙げられる。また、公知の有機オニウム塩について後述する方法で還元電位を測定し、還元電位が -2.60 V より大きい有機オニウム塩を選択してもよい。

10

【0023】

なお、本明細書において還元電位とは、アルゴン下で蒸留したアセトニトリルに有機オニウム塩を溶解させた溶液(有機オニウム塩の濃度: 0.1 M)について、電気化学アナライザーVMP3(Bio-Logic Science Instruments社製)を用いてサイクリックボルタモメトリー法(以下条件)により測定される還元電位(電流値が $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ になったときの電位)を指す。

- ・作用電極：グラッシーカーボン電極(ビーエーエス社製)
- ・対極：白金電極
- ・参照電極： Ag/Ag^+ 電極(ビーエーエス社製、型番RE-7)
- ・測定温度： 25°C
- ・走査速度： 5 mV

20

【0024】

<好適な態様>

有機オニウム塩(B)は、下記一般式(I)で表される化合物であることが好ましい。すなわち、下記一般式(I)で表される化合物のうち、還元電位が -2.60 V より高い有機オニウム塩であることが好ましい。なお、下記一般式(I)で表される化合物の中から、還元電位が -2.60 V より高いものを選択する方法は、上述した還元電位が -2.60 V より高い還元電位を有する有機オニウム塩を得る方法と同様である。

$\text{c C}^{n+} \text{ a A}^{m-}$ 一般式(I)

【0025】

(カチオン)

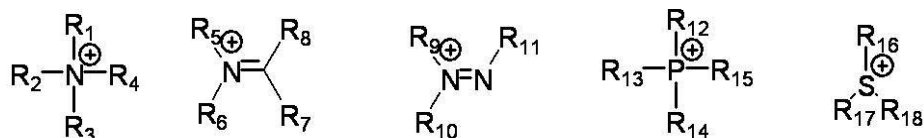
一般式(I)中、 C^{n+} は、 n 価のカチオンを表す。ここで、 n は $1\sim 6$ の整数を表す。すなわち、 C^{n+} は、 $1\sim 6$ 価のカチオンである。

一般式(I)中の n が1の場合(すなわち、 C^{n+} が1価のカチオンの場合)、上記 C^{n+} は、下記一般式(A)～(E)からなる群より選択されるカチオンを表す。なかでも、一般式(A)で表されるカチオンであることが好ましく、そのなかでも、得られる有機薄膜トランジスタがより優れた絶縁信頼性を示す理由から、ピリジニウムイオンであることがより好ましい。

【0026】

【化1】

40



一般式(A) 一般式(B) 一般式(C) 一般式(D) 一般式(E)

【0027】

一般式(A)中、 $\text{R}_1\sim\text{R}_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換基を有してもよい炭化水素基(ただし、ヒドロキシアルキル基を除く)を表す。ただし、 $\text{R}_1\sim\text{R}_4$ の全てが同時に水素原子であることはない。

50

【0028】

上記炭化水素基は特に制限されないが、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、またはこれらを組み合わせた基などが挙げられる。

上記脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。上記脂肪族炭化水素基の炭素数は特に制限されないが、1～12であることが好ましい。上記脂肪族炭化水素基の具体例としては、アルキル基、アルケニル基およびアルキニル基などが挙げられる。

上記芳香族炭化水素基の炭素数は特に制限されないが、6～18であることが好ましい。上記芳香族炭化水素基の具体例としては、アリール基（フェニル基、トリル基、キシリル基など）、ナフチル基などが挙げられる。

10

【0029】

上記置換基としては、例えば、後述する置換基Qなどが挙げられる。

上記置換基は、得られる有機薄膜トランジスタの移動度がより優れる理由から、ヒドロキシ基以外の置換基であることが好ましい。

【0030】

上記 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは、芳香族炭化水素基である。

【0031】

上述のとおり、一般式(A)中の $R_1 \sim R_4$ は、ヒドロキシアルキル基ではない。ここで、ヒドロキシアルキル基は、ヒドロキシ基を有するアルキル基であり、例えば、ヒドロキシエチル基($-C_2H_4-OH$)などが挙げられる。

20

上記 $R_1 \sim R_4$ のいずれかがヒドロキシアルキル基である場合、電極間を移動するキャリアをトラップする事になり、結果として、得られる有機薄膜トランジスタの移動度が低下する。

【0032】

また、上述のとおり、一般式(A)中の $R_1 \sim R_4$ の全てが同時に水素原子であることはない。すなわち、 C^{n+} は NH_4^+ ではない。 C^{n+} が NH_4^+ である場合、遊離したアンモニアが揮発しやすいため、熱安定性が低下し、焼結などにより導電膜(電極)を形成したときに有機オニウム塩(B)が分解しやすくなる。結果として、得られる有機薄膜トランジスタの絶縁信頼性が低下する。

【0033】

30

一般式(A)中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。すなわち、 $R_1 \sim R_4$ からなる群より選択される2以上の基は互いに結合して環構造を形成してもよい。なお、本明細書において、互いに結合して環構造を形成するとは、2以上の基が任意の位置で単結合、二重結合、三重結合または2価の連結基を介して結合し、環構造を形成することを表す。

上記2価の連結基は特に制限されないが、例えば、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR-$ (R:置換基(例えば、後述する置換基Q))、 $-O-$ 、 $-S-$ 、またはこれらを組み合わせた基などが挙げられる。

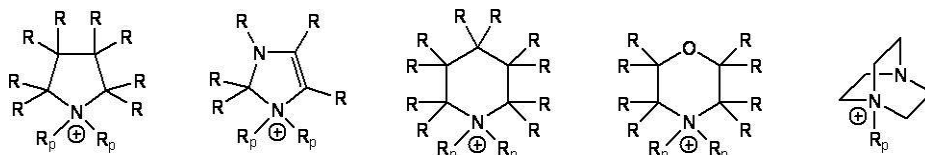
【0034】

以下に一般式(A)で表されるカチオンの好適な態様を示す。ここで、 R_p は、それぞれ独立に、上述した $R_1 \sim R_4$ で表される基を表す。複数ある R_p は同一であっても異なってもよい。Rは、それぞれ独立に、水素原子または置換基(例えば、後述する置換基Q)を表す。

40

【0035】

【化2】



【0036】

50

一般式 (B) 中、 R_5 は、置換基を有してもよい炭化水素基、 $-NR_{19}R_{20}$ 、 $-N=C R_{21}R_{22}$ 、 $-C R_{23}=NR_{24}$ 、または、 $-C R_{B1}R_{B2}-NR_{B3}R_{B4}$ を表す。上記置換基を有してもよい炭化水素基の具体例および好適な態様は上述した一般式 (A) 中の $R_1 \sim R_4$ と同じである。

上記 $R_{19} \sim R_{24}$ および $R_{B1} \sim R_{B4}$ は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換基を有してもよい炭化水素基を表す。上記置換基を有してもよい炭化水素基の具体例および好適な態様は上述した一般式 (A) 中の $R_1 \sim R_4$ と同じである。 R_{19} および R_{20} は、互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0037】

一般式 (B) 中、 R_6 は、水素原子、または、置換基を有してもよい炭化水素基を表す。上記置換基を有してもよい炭化水素基の具体例および好適な態様は上述した一般式 (A) 中の $R_1 \sim R_4$ と同じである。

R_6 は、有機オニウム塩 (B) の還元電位がより高くなり、結果として、得られる有機薄膜トランジスタがより優れた絶縁信頼性を示す理由から、水素原子であることが好ましい。

【0038】

一般式 (B) 中、 R_7 は、水素原子、置換基を有してもよい炭化水素基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、または、 $-NR_{25}R_{26}$ を表す。上記置換基を有してもよい炭化水素基の具体例および好適な態様は上述した一般式 (A) 中の $R_1 \sim R_4$ と同じである。

上記 R_{25} および R_{26} は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換基を有してもよい炭化水素基を表し、互いに結合して環構造を形成してもよい。上記置換基を有してもよい炭化水素基の具体例および好適な態様は上述した一般式 (A) 中の $R_1 \sim R_4$ と同じである。

【0039】

一般式 (B) 中、 R_8 は、水素原子、置換基を有してもよい炭化水素基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、 $-NR_{27}R_{28}$ 、 $-N=C R_{29}R_{30}$ 、または、 $-C R_{31}=NR_{32}$ を表す。上記置換基を有してもよい炭化水素基の具体例および好適な態様は上述した一般式 (A) 中の $R_1 \sim R_4$ と同じである。

上記 $R_{27} \sim R_{32}$ は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換基を有してもよい炭化水素基を表す。上記置換基を有してもよい炭化水素基の具体例および好適な態様は上述した一般式 (A) 中の $R_1 \sim R_4$ と同じである。 R_{27} および R_{28} は、互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0040】

ただし、一般式 (B) 中の R_7 および R_8 の両方が同時にアルコキシ基、ヒドロキシ基、アルキルチオ基またはメルカプト基であることはない。

また、一般式 (B) 中の R_5 、 R_7 および R_8 の全てが同時に上記 $-NR_{19}R_{20}$ 、上記 $-NR_{25}R_{26}$ または上記 $-NR_{27}R_{28}$ であることはない。すなわち、 R_5 が上記 $-NR_{19}R_{20}$ であり、同時に R_7 が上記 $-NR_{25}R_{26}$ であり、同時に R_8 が上記 $-NR_{27}R_{28}$ であることはない。

【0041】

一般式 (B) 中、 $R_5 \sim R_8$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。すなわち、 $R_5 \sim R_8$ からなる群より選択される 2 以上の基は互いに結合して環構造を形成してもよい。

$R_5 \sim R_8$ からなる群より選択される 2 以上の基は互いに結合して環構造を形成するのが好ましい。

【0042】

R_5 が環構造を形成する場合、環構造中の R_5 に由来する 2 個の基は、下記一般式 (a) $\sim$ (f) からなる群より選択される基であることが好ましい。

R_6 が環構造を形成する場合、環構造中の R_6 に由来する 2 個の基は、下記一般式 (a) $\sim$ (d) からなる群より選択される 2 個の基であることが好ましい。

R_7 が環構造を形成する場合、環構造中の R_7 に由来する2価の基は、下記一般式(a)～(e)、(g)および(h)からなる群より選択される2価の基であることが好ましい。

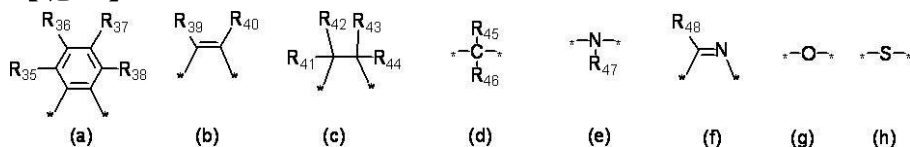
R_8 が環構造を形成する場合、環構造中の R_8 に由来する2価の基は、下記一般式(a)～(h)からなる群より選択される2価の基であることが好ましい。

【0043】

ただし、「環構造中の R_7 に由来する2価の基」および「環構造中の R_8 に由来する2価の基」の両方が同時に下記一般式(g)または(h)で表される基であることはない。また、「環構造中の R_5 に由来する2価の基」、「環構造中の R_7 に由来する2価の基」および「環構造中の R_8 に由来する2価の基」の全てが同時に下記一般式(e)で表される基であることはない。

【0044】

【化3】



【0045】

一般式(a)～(f)中、 $R_{35} \sim R_{48}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基としては、例えば、後述する置換基Qなどが挙げられる。

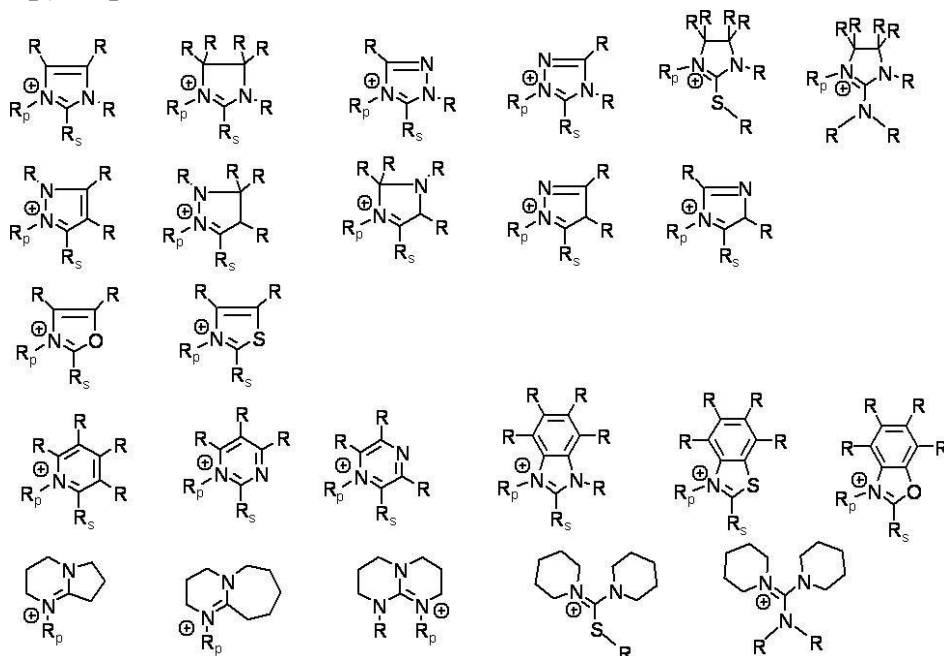
一般式(a)～(h)中、アスタリスク(星印)は結合位置を表し、2つのアスタリスクのうち一方のアスタリスクは一般式(B)における各基の結合位置を表し、他方のアスタリスクは環構造を形成するために互いに結合する際の結合位置を表す。例えば、一般式(B)中の R_5 と R_6 とが互いに結合して環構造を形成し、環構造中の R_5 に由来する2価の基が一般式(a)で表される基であり、環構造中の R_6 に由来する2価の基が一般式(b)で表される基である場合、一般式(a)および(b)中の一方のアスタリスクは一般式(B)中の N^+ との結合位置を表し、一般式(a)および(b)中の他方のアスタリスクは R_5 と R_6 とが互いに結合する際の結合位置を表す。

【0046】

以下に一般式(B)で表されるカチオンの好適な態様を示す。ここで、 R_p は、上述した R_5 または R_6 で表される基を表し、 R_s は、上述した R_7 または R_8 で表される基を表し、 R は、それぞれ独立に、水素原子または置換基(例えば、後述する置換基Q)を表す。

【0047】

【化 4】



10

【0048】

一般式 (C) 中、 R_9 は、置換基を有してもよい炭化水素基、または、 $-NR_{C1}R_{C2}$ を表す。上記置換基を有してもよい炭化水素基の具体例および好適な態様は上述した一般式 (A) 中の $R_1 \sim R_4$ と同じである。

20

上記 R_{C1} および R_{C2} は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換基を有してもよい炭化水素基を表す。上記置換基を有してもよい炭化水素基の具体例および好適な態様は上述した一般式 (A) 中の $R_1 \sim R_4$ と同じである。

【0049】

一般式 (C) 中、 R_{10} は、水素原子、または、置換基を有してもよい炭化水素基を表す。上記置換基を有してもよい炭化水素基の具体例および好適な態様は上述した一般式 (A) 中の $R_1 \sim R_4$ と同じである。

【0050】

一般式 (C) 中、 R_{11} は、置換基を有してもよい炭化水素、 $-CR_{33}=NR_{34}$ 、または、 $-NR_{C3}R_{C4}$ を表す。上記置換基を有してもよい炭化水素基の具体例および好適な態様は上述した一般式 (A) 中の $R_1 \sim R_4$ と同じである。

30

上記 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{C3} および R_{C4} は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換基を有してもよい炭化水素基を表す。上記置換基を有してもよい炭化水素基の具体例および好適な態様は上述した一般式 (A) 中の $R_1 \sim R_4$ と同じである。

【0051】

一般式 (C) 中、 $R_9 \sim R_{11}$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。すなわち、 $R_9 \sim R_{11}$ からなる群より選択される 2 以上の基は互いに結合して環構造を形成してもよい。

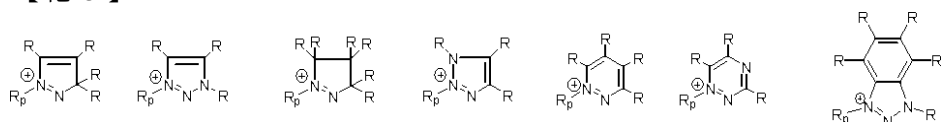
40

【0052】

以下に一般式 (C) で表されるカチオンの好適な態様を示す。ここで、 R_p は、上述した R_9 または R_{10} で表される基を表し、 R は、それぞれ独立に、水素原子または置換基（例えば、後述する置換基 Q）を表す。

【0053】

【化 5】



【0054】

50

一般式 (D) 中、 $R_{12} \sim R_{15}$ は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換基を有してもよい炭化水素基を表す。上記置換基を有してもよい炭化水素基の具体例および好適な態様は上述した一般式 (A) 中の $R_1 \sim R_4$ と同じである。

有機オニウム塩 (B) の還元電位がより高くなり、結果として、得られる有機薄膜トランジスタがより優れた絶縁信頼性を示す理由から、 $R_{12} \sim R_{15}$ の少なくとも 1 つは、芳香族炭化水素基であることが好ましい。

【0055】

ただし、一般式 (D) 中の $R_{12} \sim R_{15}$ の全てが同時に水素原子であることはない。すなわち、 C^{n+} は PH_4^+ ではない。 C^{n+} が PH_4^+ である場合、熱安定性が低下し、焼結などにより導電膜 (電極) を形成したときに有機オニウム塩 (B) が分解しやすくなる。結果として、得られる有機薄膜トランジスタの絶縁信頼性が低下する。

10

【0056】

一般式 (D) 中、 $R_{12} \sim R_{15}$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。すなわち、 $R_{12} \sim R_{15}$ からなる群より選択される 2 以上の基は互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0057】

一般式 (E) 中、 $R_{16} \sim R_{18}$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭化水素基を表す。上記置換基を有してもよい炭化水素基の具体例および好適な態様は上述した一般式 (A) 中の $R_1 \sim R_4$ と同じである。

【0058】

電極中での有機オニウム塩 (B) の安定性の点で、 $R_{16} \sim R_{18}$ の全てが同時に芳香族炭化水素基でない方が好ましい。すなわち、 $R_{16} \sim R_{18}$ のうち少なくとも 1 つは芳香族炭化水素基以外の炭化水素基であることが好ましい。

20

【0059】

一般式 (E) 中、 $R_{16} \sim R_{18}$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。すなわち、 $R_{16} \sim R_{18}$ からなる群より選択される 2 以上の基は互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0060】

なお、上記 $R_5 \sim R_{34}$ 、上記 $R_{B1} \sim R_{B4}$ および上記 $R_{C1} \sim R_{C4}$ は、ヒドロキシアルキル基であってもよい。

30

【0061】

一般式 (I) 中の n が 2 ～ 6 の場合 (すなわち、 C^{n+} が 2 ～ 6 価のカチオンの場合)、 C^{n+} は、一般式 (A) ～ (E) からなる群より選択されるカチオンを同一分子内に部分構造として n 個有するカチオンを表す。すなわち、一般式 (I) 中の n が 2 ～ 6 の場合、 C^{n+} は、一般式 (A) ～ (E) からなる群より選択されるカチオンから 1 以上の水素原子を除くことで得られる部分構造を同一分子内に n 個有するカチオンを表す。なお、1 種類の部分構造を n 個有するカチオンであっても、2 種類以上の部分構造を計 n 個有するカチオンであってもよい。

一般式 (I) 中の n が 2 ～ 6 の場合、 C^{n+} は、一般式 (A) ～ (E) からなる群より選択される n 個のカチオン同士が、任意の位置で単結合、二重結合、三重結合または 2 価の連結基を介して結合したカチオンであることが好ましい。2 価の連結基の具体例は上述のとおりである。なお、1 種類の n 個のカチオン同士が結合したカチオンであっても、2 種類以上の計 n 個のカチオン同士が結合したカチオンであってもよい。

40

【0062】

(アニオン)

一般式 (I) 中、 A^{m-} は、 m 価のアニオンを表す。ここで、 m は 1 ～ 3 の整数を表す。すなわち、 A^{m-} は、1 ～ 3 価のアニオンである。

【0063】

上記 A^{m-} は、1 ～ 3 価のアニオンであれば特に制限されない。 A^{m-} の具体例としては、 SO_4^{2-} 、 $R_{A2}SO_4^-$ 、 $R_{A3}SO_3^-$ 、 PO_4^{3-} 、 $R_{A4}PO_4^{2-}$ 、 $(R_{A5})_2PO_4^-$ 、 PO_3^{3-}

50

、 $R_{A6}PO_3^{2-}$ 、 $(R_{A7})_2PO_3^-$ 、 $[BF_4]^-$ 、 $[B(CN)_4]^-$ 、 $[B(C_6H_5)_4]^-$ 、 CN^- 、 OCN^- 、 SCN^- 、 $[R_{A8}-COO]^-$ 、 $[(R_{A9}-SO_2)_2N]^-$ 、 $N(CN)_2^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 PF_6^- 、 $R_{A1}CO_3^-$ 、 SbF_6^- 、および、 AsF_6^- などが挙げられる。

なかでも、 SO_4^{2-} 、 $R_{A2}SO_4^-$ 、 $R_{A3}SO_3^-$ 、 PO_4^{3-} 、 $R_{A4}PO_4^{2-}$ 、 $(R_{A5})_2PO_4^-$ 、 PO_3^{3-} 、 $R_{A6}PO_3^{2-}$ 、 $(R_{A7})_2PO_3^-$ 、 $[BF_4]^-$ 、 $[B(CN)_4]^-$ 、 $[B(C_6H_5)_4]^-$ 、 CN^- 、 OCN^- 、 SCN^- 、 $[R_{A8}-COO]^-$ 、 $[(R_{A9}-SO_2)_2N]^-$ および $N(CN)_2^-$ からなる群より選択されるアニオンであることが好ましく、 SO_4^{2-} 、 $R_{A2}SO_4^-$ および $R_{A3}SO_3^-$ からなる群より選択されるアニオンであることがより好ましい。

ここで、 $R_{A1} \sim R_{A9}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有してもよい炭化水素基を表す。上記置換基を有してもよい炭化水素基の具体例および好適な態様は上述した一般式(A)中の $R_1 \sim R_4$ と同じである。

上記 R_{A2} は、水素原子またはアルキル基であることが好ましい。

上記 R_{A3} は、置換基を有してもよいアルキル基（特に炭素数1～12のもの）または、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基（特に炭素数6～18のもの）であることが好ましい。

上記 R_{A4} および R_{A5} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基であることが好ましい。

【0064】

一般式(I)中、 c は1～3の整数を表し、 a は1～6の整数を表し、一般式(I)中、 c 、 n 、 a および m は、 $c \times n = a \times m$ の関係式を満たす。すなわち、有機オニウム塩(B)は、 c 個のカチオン(C^{n+})と a 個のアニオン(A^{m-})からなる電荷的に中性の塩である。

【0065】

(置換基Q)

本明細書における置換基Qとしては、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、複素環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルおよびアリールスルフィニル基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールおよび複素環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基、またはこれらの組み合わせなどが挙げられる。

【0066】

さらに詳しくは、置換基Qとしては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基〔（直鎖、分岐、環状の置換または無置換のアルキル基を表す。それらは、アルキル基（好ましくは炭素数1から30のアルキル基、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 t -ブチル、 n -オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4- n -ドデシルシクロヘキシル）、ビシクロアルキル基（好ましくは、炭素数5から30の置換または無置換のビシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ〔1.2.2〕ヘプタン-2-イル、ビシクロ〔2.2.2〕オクタン-3-

10

20

30

40

50

イル)、さらに環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基(例えばアルキルチオ基のアルキル基)もこのような概念のアルキル基を表す。〕、

【0067】

アルケニル基〔直鎖、分岐、環状の置換または無置換のアルケニル基を表す。それらは、アルケニル基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル)、シクロアルケニル基(好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル)、ビシクロアルケニル基(置換または無置換のビシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換または無置換のビシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-1-イル、ビシクロ〔2. 2. 2〕オクト-2-エン-4-イル)を包含するものである。〕、アルキニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基)、

10

【0068】

アリール基(好ましくは炭素数6から30の置換または無置換のアリール基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル)、複素環基(好ましくは5または6員の置換または無置換の、芳香族または非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、さらに好ましくは、炭素数3から30の5員または6員の芳香族の複素環基である。例えば2-フラニル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリニル)、

20

【0069】

シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ)、アリールオキシ基(好ましくは、炭素数6から30の置換または無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ)、シリルオキシ基(好ましくは、炭素数3から20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシ)、複素環オキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換の複素環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アシルオキシ基(好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換または無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換または無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N, N-ジメチルカルバモイルオキシ、N, N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N, N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、t-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数7から30の置換または無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ)、

30

40

【0070】

アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換または無置換のアニリノ基、例えば、アミノ、メチルアミ

50

ノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチルーアニリノ、ジフェニルアミノ)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換または無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3, 4, 5-トリ-*n*-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアミノカルボニルアミノ、例えば、カルバモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N, N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、*t*-ブトキシカルボニルアミノ、*n*-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチルーメトキシカルボニルアミノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数7から30の置換または無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、*p*-クロロフェノキシカルボニルアミノ、*m*-*n*-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数0から30の置換または無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-*n*-オクチルアミノスルホニルアミノ)、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換または無置換のアリールスルホニルアミノ、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、*p*-メチルフェニルスルホニルアミノ)、

10

20

【0071】

メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ、エチルチオ、*n*-ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6から30の置換または無置換のアリールチオ、例えば、フェニルチオ、*p*-クロロフェニルチオ、*m*-メトキシフェニルチオ)、複素環チオ基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換の複素環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0から30の置換または無置換のスルファモイル基、例えば、N-エチルスルファモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル、N-アセチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル)、スルホ基、アルキルおよびアリールスルフィニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、*p*-メチルフェニルスルフィニル)、

30

【0072】

アルキルおよびアリールスルホニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、*p*-メチルフェニルスルホニル)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数2から30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換または無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換または無置換の炭素原子でカルボニル基と結合している複素環カルボニル基、例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、*p*-*n*-オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ピリジルカルボニル、2-フリルカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7から30の置換または無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、*o*-クロロフェノキシカルボニル、*m*-ニトロフェノキシカルボニル、*p*-*t*-ブチルフェノキシカルボニル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*t*

40

50

ーブトキシカルボニル、*n*-オクタデシルオキシカルボニル)、

【0073】

カルバモイル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、*N*-メチルカルバモイル、*N*、*N*-ジメチルカルバモイル、*N*、*N*-ジ-*n*-オクチルカルバモイル、*N*-(メチルスルホニル)カルバモイル)、アリールおよび複素環アゾ基(好ましくは炭素数6から30の置換または無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換または無置換の複素環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、*p*-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ)、イミド基(好ましくは、*N*-スクシンイミド、*N*-フタルイミド)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジエトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ)、シリル基(好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル、*t*-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)などが挙げられる。

10

【0074】

本発明の組成物において、有機オニウム塩(B)の含有量は特に制限されないが、導電性粒子(A)の含有量に対する有機オニウム塩(B)の含有量の割合は、0.1~20.0質量%であることが好ましく、得られる有機薄膜トランジスタがより優れた絶縁性を示し、また、より高い移動度を示す理由から、1.0~10.0質量%であることがより好ましく、3.0~8.0質量%であることがさらに好ましい。

20

また、組成物全体に対する有機オニウム塩(B)の含有量は特に制限されないが、0.01~15質量%であることが好ましく、0.5~5.0質量%であることがより好ましく、なかでも、得られる有機薄膜トランジスタがより優れた絶縁性を示し、また、より高い移動度を示す理由から、1.0~4.0質量%であることがさらに好ましい。

【0075】

<任意成分>

(溶媒)

本発明の組成物は、粘度調節のし易さ、および、塗布性の観点から、溶媒を含有するのが好ましい。溶媒は、導電性粒子(A)の分散媒として機能する。

溶媒の種類は特に制限されないが、例えば、水や、アルコール類、エーテル類、エステル類などの有機溶媒などを使用することができる。なかでも、水が好ましい。

溶媒の含有量は特に制限されないが、粘度の上昇が抑制され、取扱い性により優れる点から、組成物全体に対して、20~90質量%であることが好ましい。

【0076】

(その他の成分)

本発明の組成物には、上記各成分以外の成分が含有されていてもよい。例えば、本発明の組成物には、分散剤や界面活性剤などが含有されていてもよい。

【0077】

<導電膜形成用組成物の調製方法>

本発明の組成物の調製方法は特に制限されず、公知の方法を採用できる。例えば、上記溶媒中に上記導電性粒子(A)および上記有機オニウム塩(B)を添加した後、超音波法(例えば、超音波ホモジナイザーによる処理)、ミキサー法、3本ロール法、ボールミル法などの公知の手段により拡販するによって、組成物を得ることができる。

【0078】

本発明の組成物は電界効果トランジスタ(特に有機薄膜トランジスタ)の電極を形成す

30

40

50

るための導電膜形成用組成物として有用である。電極は、ソース電極、ドレイン電極およびゲート電極のいずれであってもよいが、特に、ソース電極およびドレイン電極に有用である。

また、上述のとおり、本発明の組成物に含有される有機オニウム塩（B）は優れたマイグレーション抑制剤として働き、結果として、優れた絶縁信頼性をもたらすため、配線板（例えば、プリント配線板）などの配線を形成するための導電膜形成用組成物としても有用である。

【0079】

[有機薄膜トランジスタ]

本発明の有機薄膜トランジスタは、上述した本発明の組成物を用いて形成された電極（特に、ソース電極およびドレイン電極）を備える有機薄膜トランジスタである。有機薄膜トランジスタは、ボトムコンタクト型（ボトムゲートーボトムコンタクト型、トップゲートーボトムコンタクト型）であっても、トップコンタクト型（ボトムゲートートップコンタクト型、トップゲートートップコンタクト型）であってもよい。

【0080】

本発明の有機薄膜トランジスタの一態様について図面を参照して説明する。

図1は、本発明の有機薄膜トランジスタの一態様の断面模式図である。

図1において、有機薄膜トランジスタ100は、基板10と、ゲート電極20と、ゲート絶縁膜30と、ソース電極40と、ドレイン電極42と、有機半導体層50と、封止層60を備える。ここで、ソース電極40およびドレイン電極42は、上述した本発明の組成物を用いて形成されたものである。有機薄膜トランジスタ100は、ボトムコンタクト型の有機薄膜トランジスタである。

【0081】

以下、基板、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極、有機半導体層および封止層並びにそれぞれの形成方法について詳述する。

【0082】

<基板>

基板は、後述するゲート電極、ソース電極、ドレイン電極などを支持する役割を果たす。

基板の種類は特に制限されず、例えば、プラスチック基板、ガラス基板、セラミック基板などが挙げられる。なかでも、各デバイスへの適用性およびコストの観点から、ガラス基板またはプラスチック基板であることが好ましい。

プラスチック基板の材料としては、熱硬化性樹脂（例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂（例えばPET、PEN）など）または熱可塑性樹脂（例えば、フェノキシ樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニレンスルホンなど）が挙げられる。

セラミック基板の材料としては、例えば、アルミナ、窒化アルミニウム、ジルコニア、シリコン、窒化シリコン、シリコンカーバイドなどが挙げられる。

ガラス基板の材料としては、例えば、ソーダガラス、カリガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラス、アルミケイ酸ガラス、鉛ガラスなどが挙げられる。

【0083】

<ゲート電極>

ゲート電極の材料としては、例えば、金（Au）、銀、アルミニウム（Al）、銅、クロム、ニッケル、コバルト、チタン、白金、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ナトリウム等の金属； InO_2 、 SnO_2 、ITO等の導電性の酸化物；ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリジアセチレン等の導電性高分子；シリコン、ゲルマニウム、ガリウム砒素等の半導体；フラーレン、カーボンナノチューブ、グラファイト等の炭素材料などが挙げられる。なかでも、金属であることが好ましく、銀、アルミニウムであることがより好ましい。

ゲート電極の厚みは特に制限されないが、20～200nmであることが好ましい。

【0084】

ゲート電極を形成する方法は特に制限されないが、例えば、基板上に、電極材料を真空蒸着またはスパッタする方法、電極形成用組成物を塗布または印刷する方法などが挙げられる。また、電極をパターンニングする場合、パターンニングする方法としては、例えば、フォトリソグラフィ法；インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法；マスク蒸着法などが挙げられる。

【0085】

＜ゲート絶縁膜＞

ゲート絶縁膜の材料としては、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリビニルフェノール、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリベンゾキサゾール、ポリシルセスキオキサン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等のポリマー；二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン等の酸化物；窒化珪素等の窒化物などが挙げられる。これらの材料のうち、有機半導体層との相性から、ポリマーであることが好ましい。

ゲート絶縁膜の材料としてポリマーを用いる場合、架橋剤（例えば、メラミン）を併用するのが好ましい。架橋剤を併用することで、ポリマーが架橋されて、形成されるゲート絶縁膜の耐久性が向上する。

ゲート絶縁膜の膜厚は特に制限されないが、100～1000nmであることが好ましい。

【0086】

ゲート絶縁膜を形成する方法は特に制限されないが、例えば、ゲート電極が形成された基板上に、ゲート絶縁膜形成用組成物を塗布する方法、ゲート絶縁膜材料を蒸着またはスパッタする方法などが挙げられる。ゲート絶縁膜形成用組成物を塗布する方法は特に制限されず、公知の方法（バーコート法、スピンコート法、ナイフコート法、ドクターブレード法）を使用することができる。

ゲート絶縁膜形成用組成物を塗布してゲート絶縁膜を形成する場合、溶媒除去、架橋などを目的として、塗布後に加熱（ベーク）してもよい。

【0087】

＜ソース電極、ドレイン電極＞

上述のとおり、ソース電極およびドレイン電極は、上述した本発明の組成物を用いて形成されたものである。

ソース電極およびドレイン電極のチャンネル長は特に制限されないが、5～100μmであることが好ましい。

ソース電極およびドレイン電極のチャンネル幅は特に制限されないが、50～500μmであることが好ましい。

【0088】

ソース電極およびドレイン電極を形成する方法は特に制限されないが、例えば、塗膜形成工程と焼結工程とを備える方法が挙げられる。以下に、それぞれの工程について説明する。

【0089】

（塗膜形成工程）

本工程は、ゲート電極とゲート絶縁膜とが形成された基板上に、上述した本発明の組成物を塗布する工程である。

本発明の組成物を基板上に塗布して、塗膜を形成する方法は特に制限されず、公知の方法を採用できる。

塗布の方法としては、例えば、ダブルロールコータ、スリットコータ、エアナイフコータ、ワイヤーバーコータ、スライドホッパー、スプレーコータ、ブレードコータ、ドクターコータ、スクイズコータ、リバーロールコータ、トランスファーロールコータ、エクストロージョンコータ、カーテンコータ、ディップコーター、ダイコータ、グラビアロールによる塗工法、スクリーン印刷法、ディップコーティング法、スプレー塗布法、スピン

10

20

30

40

50

コーティング法、インクジェット法などが挙げられる。

なお、基板上に本発明の組成物を塗布した後、必要に応じて、溶媒を除去するために乾燥処理を施してもよい。乾燥処理の方法としては従来公知の方法を使用することができる。

【0090】

（焼結工程）

本工程は、上記塗膜形成工程で形成された塗膜に対して加熱熱や光照射などのエネルギー付与を行い、組成物中の導電性粒子（A）を焼結し、導電膜を形成する工程である。

加熱の条件は特に制限されないが、加熱温度は100～300℃が好ましく、加熱時間は10～60分がより好ましい。

加熱手段は特に制限されず、オーブン、ホットプレート等公知の加熱手段を用いることができる。

光照射処理で使用される光源は特に制限されないが、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノン（Xe）ランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯などが挙げられる。

【0091】

＜有機半導体層＞

有機半導体層を構成する有機半導体材料としては特に制限されず、有機半導体トランジスタの有機半導体層として利用される公知の材料が利用可能である。具体的には、6, 13-ビス（トリイソプロピルシリルエチニル）ペンタセン（TIPSペンタセン）、テトラメチルペンタセン、パーフルオロペンタセン等のペンタセン類、TES-ADT、diF-TES-ADT（2, 8-ジフルオロ-5, 11-ビス（トリエチルシリルエチニル）アントラジチオフェン）等のアントラジチオフェン類、DPh-BTBT、Cn-BTBT等のベンゾチエノベンゾチオフェン類、Cn-DNTT等のジナフトチエノチオフェン類、ペリキサントキノキサントエン等のジオキサアントラントレン類、ルブレン類、C60、PCBM等のフラーレン類、銅フタロシアニン、フッ素化銅フタロシアニン等のフタロシアニン類、P3RT、PQT、P3HT、PQT等のポリチオフェン類、ポリ〔2, 5-ビス（3-ドデシルチオフェン-2-イル）チエノ〔3, 2-b〕チオフェン〕（PBTTT）等のポリチエノチオフェン類等が例示される。

有機半導体層の厚みは特に制限されないが、10～200nmであることが好ましい。

【0092】

有機半導体層を形成する方法は特に制限されないが、例えば、ゲート電極とゲート絶縁膜とソース電極とドレイン電極とが形成された基板上に、有機半導体材料を溶媒に溶解させた有機半導体用組成物を塗布する方法などが挙げられる。有機半導体用組成物を塗布する方法の具体例は、ゲート絶縁膜形成用組成物を塗布する方法と同じである。有機半導体用組成物を塗布して有機半導体層を形成する場合、溶媒除去、架橋などを目的として、塗布後に加熱（バーク）してもよい。

【0093】

＜封止層＞

本発明の有機薄膜トランジスタは、耐久性の観点から、最外層に封止層を備えるのが好ましい。封止層には公知の封止剤を用いることができる。

封止層の厚みは特に制限されないが、0.2～10μmであることが好ましい。

【0094】

封止層を形成する方法は特に制限されないが、例えば、ゲート電極とゲート絶縁膜とソース電極とドレイン電極と有機半導体層とが形成された基板上に、封止層形成用組成物を塗布する方法などが挙げられる。封止層形成用組成物を塗布する方法の具体例は、ゲート絶縁膜形成用組成物を塗布する方法と同じである。封止層形成用組成物を塗布して有機半導体層を形成する場合、溶媒除去、架橋などを目的として、塗布後に加熱（バーク）してもよい。

【0095】

また、図 2 は、本発明の有機薄膜トランジスタの別の態様の断面模式図である。

図 2 において、有機薄膜トランジスタ 200 は、基板 10 と、ゲート電極 20 と、ゲート絶縁膜 30 と、ソース電極 40 と、ドレイン電極 42 と、有機半導体層 50 と、封止層 60 を備える。ここで、ソース電極 40 およびドレイン電極 42 は、上述した本発明の組成物を用いて形成されたものである。有機薄膜トランジスタ 200 は、トップコンタクト型の有機薄膜トランジスタである。

基板、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極、有機半導体層および封止層については上述のとおりである。

【実施例】

【0096】

以下に実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0097】

<銀インク A 1 の調製>

分散剤として Disperbyk-190（ビックケミー社製）（不揮発物として 7.36 g）を水（100 mL）に溶解させた（溶液 a）。次に、硝酸銀 50.00 g（294.3 mmol）を水（200 mL）に溶解させた（溶液 b）。溶液 a と溶液 b とを混合し、攪拌した。得られた混合物に、85 質量% N，N-ジエチルヒドロキシルアミン水溶液（78.71 g）（N，N-ジエチルヒドロキシルアミンとして 750.5 mmol）を室温でゆっくり滴下した。さらに、Disperbyk-190（7.36 g）を水（1000 mL）に溶解させた溶液を室温でゆっくり滴下した。得られた懸濁液を限外濾過ユニット（ザルトリウス・ステディム社製ビバフロー 50、分画分子量：10 万、ユニット数：4 個）に通し、限外濾過ユニットから約 5 L の滲出液がでるまで精製水を通して精製した。精製水の供給を止め、濃縮し、50 g の銀ナノ粒子の分散液（銀インク A 1）を得た。この銀インク A 1 中の固形分の含有量は 32 質量%であった。また、固形分中の銀の含有量を TGA にて測定した所、97.0 質量%であった。

【0098】

<実施例 1～8、比較例 1～3>

溶液 a と溶液 b とを混合するときに、溶液 a および溶液 b に加えて、第 1 表に示すマイグレーション抑制剤を、第 1 表に示す「銀インク全量に対するマイグレーション抑制剤の含有量の割合」となるように配合した以外は、銀インク A 1 の調製と同様の手順に従って、銀インク A 2～A 9（実施例 1～8 の導電膜形成用組成物）および銀インク A 10～A 12（比較例 1～3 の導電膜形成用組成物）を調製した。

【0099】

<絶縁信頼性の評価>

FR4 ガラエポ板に ABF-GX13（味の素ファインテクノ社製）をラミネートした基板上へ銀インク A 1 を焼結後の膜厚が 200 nm になる様に STS-200（ワイディメカトロソリューションズ社製）を用いてスプレーコーティング法により塗布した。その後、オーブンを用いて焼結し（210℃、1 時間）、基板上に銀膜を形成した。形成された銀膜をフォトリソグラフィ法により L/S=40/40 μm の楕形にエッチングし、楕形状の銀膜（銀配線）を形成した。この時ドライフィルムレジストにはフォテック H-7025（日立化成社製）、銀エッチング液にはアグリップ 940（メルテックス社製）を用いた。さらに、銀配線上に Cytop CTL107MK（AGC 社製）を乾燥後の膜厚が 1 μm になる様にスピンコートし、その後オーブンで 140℃、20 分間乾燥させ、封止層を形成して、絶縁信頼性評価用の配線基板を作製した。

【0100】

得られた配線基板について、湿度 85%、温度 85℃、圧力 1.0 atm、電圧 70 V の条件で寿命試験（使用装置：エスベック社製、EHS-221MD）を行った。具体的には、上記環境下で、隣り合った銀配線に上記電圧を印加した。そして、エレクトロケミカルマイグレーションによって銀配線間が短絡するまでの時間（銀配線間の抵抗値が $1 \times 10^5 \Omega$ になるまでの時間 T）を測定した。銀インク A 1 を用いた場合の時間 T を T1（

10

20

30

40

50

基準)とする。

次に、マイグレーション抑制剤を添加した銀インクA2～A12（実施例および比較例の導電膜形成用組成物）を用いて、銀インクA1と同様に、絶縁信頼性評価用の配線基板を作製し、寿命測定を行った。銀インクAn（n＝2～12）を用いた場合の時間TをTnとする。

銀インクA2～A12（実施例および比較例の導電膜形成用組成物）について、 T_n / T_1 を算出し、以下の基準にしたがって、絶縁信頼性を評価した。結果を第1表に示す。実用上、A～Cであることが好ましく、AまたはBであることがより好ましく、Aであることがさらに好ましい。

「A」： $T_n / T_1 \geq 5$ の場合

「B」： $5 > T_n / T_1 \geq 2$ の場合

「C」： $2 > T_n / T_1 > 1$ の場合

「D」： $1 \geq T_n / T_1$ の場合

【0101】

<移動度の評価>

ガラス基板（イーグルXG：コーニング社製）上に、ゲート電極となるA1を蒸着した（厚み：50nm）。その上にゲート絶縁膜形成用組成物（ポリビニルフェノール／メラミン＝1質量部／1質量部（w/w）のPGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）溶液（固形分濃度：2質量%））をスピスコートし、その後、150℃で60分間ベークを行い、膜厚400nmのゲート絶縁膜を形成した。その上に銀インクA1をインクジェット装置DMP-2831（富士フイルムダイマティクス社製）を用いてソース電極およびドレイン電極状（チャンネル長40μm、チャンネル幅200μm）に描画した。その後オープンにて180℃、30分ベークを行い、焼結して、ソース電極およびドレイン電極を形成した。その上に2，8-ジフルオロ-5，11-ビス（トリエチルシリルエチニル）アントラジチオフェン（ALDRICH社製）のトルエン溶液をスピスコートし、140℃で15分間ベークを行い、厚み100nmの有機半導体層を形成した。その上にCytop CTL-107MK（AGC社製）をスピスコートし、140℃で20分間ベークを行い、厚み2μmの封止層（最上層）を形成して、有機薄膜トランジスタ（ボトムコンタクト型）を作製した。

【0102】

得られた有機薄膜トランジスタの各電極と、半導体パラメータ・アナライザ（4155C、Agilent Technologies社製）に接続されたマニュアルプローブの各端子とを接続して、電界効果トランジスタ（FET）の評価を行なった。具体的には、ドレイン電流－ゲート電圧（ $I_d - V_g$ ）特性を測定することにより電界効果移動度（ $[cm^2/V \cdot sec]$ ）を算出した。同様に計5つの有機薄膜トランジスタを作製し、電界効果移動度を算出した。ソース電極およびドレイン電極に銀インクA1を用いた5つの有機薄膜トランジスタの電界効果移動度の平均値を μ_1 とする。

【0103】

次に、マイグレーション抑制剤を添加した銀インクA2～A12（実施例および比較例の導電膜形成用組成物）を用いて、銀インクA1と同様に、有機薄膜トランジスタを作製し、電界効果移動度の平均値を算出した。銀インクAn（n＝2～12）を用いた場合の電界効果移動度の平均値を μ_n とする。

銀インクA2～A12（実施例および比較例の導電膜形成用組成物）について、 μ_n / μ_1 を算出し、以下の基準にしたがって、移動度を評価した。結果を第1表に示す。実用上、A～Cであることが好ましく、AまたはBであることがより好ましく、Aであることがさらに好ましい。

「A」： $\mu_n / \mu_1 \geq 0.8$

「B」： $0.8 > \mu_n / \mu_1 \geq 0.5$

「C」： $0.5 > \mu_n / \mu_1 \geq 0.1$

「D」： $0.1 > \mu_n / \mu_1$

【0104】

<還元電位の測定>

第1表に示す各マイグレーション抑制剤(M1~M9)について還元電位を測定した。

具体的には、アルゴン下で蒸留したアセトニトリルにマイグレーション抑制剤を溶解させた溶液(有機オニウム塩の濃度: 0.1 M)について、電気化学アナライザーVMP3(Bio-Logic Science Instruments社製)を用いてサイクリックボルタモメトリー法(以下条件)により還元電位(電流値が1 mA/cm²になったときの電位)を測定した。結果を第1表に示す。

- ・作用電極: グラッシーカーボン電極(ビーエーエス社製)
- ・対極: 白金電極
- ・参照電極: Ag/Ag⁺電極(ビーエーエス社製、型番RE-7)
- ・測定温度: 25℃
- ・走査速度: 5 mV

10

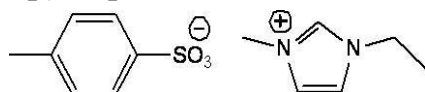
なお、M7~M9の還元電位はアセトニトリルの電位窓(-3.2 V以上)から外れていた。すなわち、M7~M9の還元電位は-3.2 V未満であった。

【0105】

第1表中のマイグレーション抑制剤の詳細は以下のとおりである。

- ・M1: トシル酸1-エチル-3-メチルイミダゾリニウム塩

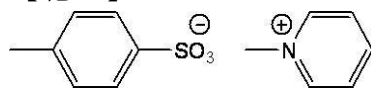
【化6】



20

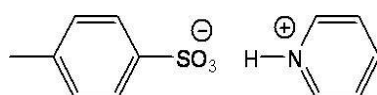
- ・M2: トシル酸N-メチルピリジニウム塩

【化7】



- ・M3: トシル酸ピリジニウム塩

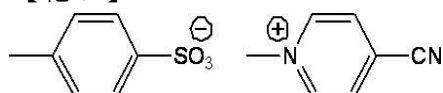
【化8】



30

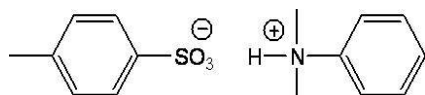
- ・M4: トシル酸N-メチル4-シアノピリジニウム塩

【化9】



- ・M5: トシル酸ジメチルフェニルアンモニウム塩

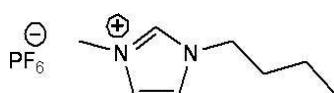
【化10】



40

- ・M6: 1-ブチル-3-メチルイミダゾリニウムヘキサフルオロフォスフェート

【化11】



- ・M7: テトラ-n-ブチルアンモニウムクロライド
- ・M8: テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド
- ・M9: テトラメチルアンモニウムヘキサフルオロフォスフェート

【0106】

50

【表 1】

第1表(その1)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
銀インク	A2	A3	A4	A5
マイグレーション抑制剤	M1	M1	M2	M2
銀インク全量に対する マイグレーション抑制剤 の含有量の割合(質量%)	2	5	0.5	2
マイグレーション抑制剤 の還元電位(V)	-2.42	-2.42	-1.52	-1.52
絶縁信頼性	C	B	C	B
移動度	A	B	A	A

10

【0107】

【表 2】

第1表(その2)	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
銀インク	A6	A7	A8	A9
マイグレーション抑制剤	M3	M4	M5	M6
銀インク全量に対する マイグレーション抑制剤 の含有量の割合(質量%)	2	2	2	2
マイグレーション抑制剤 の還元電位(V)	-1.13	-1.01	-1.22	-2.53
絶縁信頼性	A	A	A	C
移動度	A	A	A	B

20

30

【0108】

【表 3】

第1表(その3)	比較例1	比較例2	比較例3
銀インク	A10	A11	A12
マイグレーション抑制剤	M7	M8	M9
銀インク全量に対する マイグレーション抑制剤 の含有量の割合(質量%)	2	2	0.5
マイグレーション抑制剤 の還元電位(V)	<-3.2	<-3.2	<-3.2
絶縁信頼性	D	D	C
移動度	D	D	D

40

【0109】

第1表から分かるように、有機オニウム塩（B）を含有する実施例1～8の導電膜形成用組成物を用いて電極を形成した有機薄膜トランジスタはいずれも優れた絶縁信頼性およ

50

び高い移動度を示した。

実施例 3 と 4 との対比から、組成物全体に対する有機オニウム塩 (B) の含有量の割合 (銀インク全量に対するマイグレーション抑制剤の含有量の割合) が 1.0 質量% 以上である実施例 4 の方がより優れた絶縁信頼性を示した。

また、実施例 1 と 2 との対比から、組成物全体に対する有機オニウム塩 (B) の含有量の割合 (銀インク全量に対するマイグレーション抑制剤の含有量の割合) が 4.0 質量% 以下である実施例 1 の方がより高い移動度を示した。

また、実施例 1 と 4 ～ 8 との対比から、有機オニウム塩 (B) の還元電位が -2.50 V 以上である実施例 1 および 4 ～ 7 の方がより高い移動度を示した。なかでも、有機オニウム塩 (B) の還元電位が -2.00 V 以上である実施例 4 ～ 7 はより優れた絶縁信頼性を示した。そのなかでも、有機オニウム塩 (B) の還元電位が -1.50 V 以上である実施例 5 ～ 7 はさらに優れた絶縁信頼性を示した。

10

また、実施例 1 および 4 ～ 8 の対比から、有機オニウム塩 (B) が一般式 (I) で表される化合物であり、かつ、一般式 (I) 中の A^{m-} が SO_4^{2-} 、 $R_{A2}SO_4^-$ および $R_{A3}SO_3^-$ からなる群より選択されるアニオンである実施例 1 および 4 ～ 7 の方がより高い移動度を示した。

また、実施例 1 と 4 ～ 6 との対比から、有機オニウム塩 (B) が一般式 (I) で表される化合物であり、かつ、一般式 (I) 中の C^{n+} が一般式 (B) で表されるカチオンであり、かつ、一般式 (B) で表されるカチオンがピリジニウムイオンである実施例 4 ～ 6 の方がより優れた絶縁信頼性を示した。なかでも、一般式 (B) 中の R_6 が水素原子である実施例 5 および 6 の方がさらに優れた絶縁信頼性を示した。

20

【0110】

一方、有機オニウム塩 (B) を含有しない比較例 1 ～ 3 の導電膜形成用組成物を用いて電極を形成した有機薄膜トランジスタは絶縁信頼性および／または移動度が不十分であった。

【符号の説明】

【0111】

10：基板

20：ゲート電極

30：ゲート絶縁膜

40：ソース電極

42：ドレイン電極

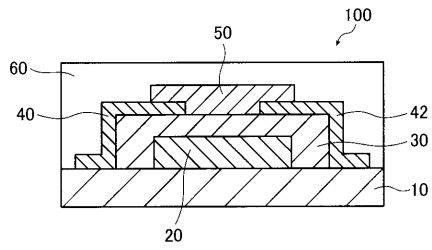
50：有機半導体層

60：封止層

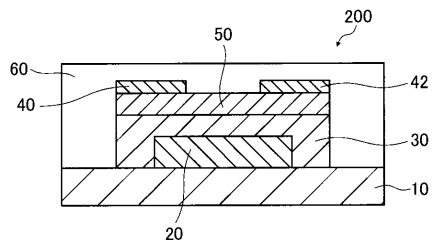
100、200：有機薄膜トランジスタ

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)		
H O 1 L 29/423 (2006.01)	H O 1 L	29/78	6 1 7 T			
H O 1 L 29/49 (2006.01)	H O 1 L	21/28	3 0 1 B			
H O 1 L 21/3205 (2006.01)	H O 1 L	29/50	M			
H O 1 L 21/768 (2006.01)	H O 1 L	29/58	G			
H O 1 L 23/532 (2006.01)	H O 1 L	21/88	M			

(72)発明者 松村 季彦

神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内

F ターム (参考) 4M104 AA09 AA10 BB01 BB02 BB04 BB05 BB06 BB08 BB09 BB13
BB14 BB17 BB36 BB37 BB39 CC01 CC05 DD34 DD37 DD51
DD63 DD64 DD79 DD80 EE03 EE06 FF01 FF02 FF06 FF09
FF26 GG04 GG09 HH01 HH14
5F033 GG03 GG04 HH04 HH07 HH08 HH11 HH13 HH14 HH15 HH17
HH18 HH21 HH35 LL01 LL08 PP15 PP19 PP26 QQ08 QQ19
QQ73 QQ74 QQ82 RR03 RR04 RR06 RR21 SS08 SS10 SS21
SS22 VV15 WW04 WW08 XX03 XX05
5F110 AA03 AA14 BB01 CC01 CC03 CC05 CC07 DD01 DD02 EE01
EE02 EE03 EE04 EE07 EE08 EE42 EE43 EE44 EE48 FF01
FF02 FF03 FF27 FF36 GG05 GG06 GG24 GG28 GG29 GG42
GG58 HK01 HK02 HK03 HK04 HK32 HK42 HM04 NN02 NN04
NN27 NN33 NN40