

(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2010-70596

(P2010-70596A)

(43) 公開日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 17/00 (2006.01)	C09D 17/00	4 J 0 3 7
H01L 51/40 (2006.01)	H01L 29/28 3 1 0 J	5 F 0 5 3
H01L 51/05 (2006.01)	H01L 29/28 1 0 0 A	5 F 1 1 0
H01L 51/30 (2006.01)	H01L 29/28 2 5 0 H	
H01L 29/786 (2006.01)	H01L 29/28 2 5 0 F	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-236803 (P2008-236803)	(71) 出願人	000006747
(22) 出願日	平成20年9月16日 (2008.9.16)		株式会社リコー
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
		(74) 代理人	100090527
			弁理士 館野 千恵子
		(72) 発明者	有賀 保
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	堀内 保
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	生野 弘
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
			会社リコー内
		最終頁に続く	

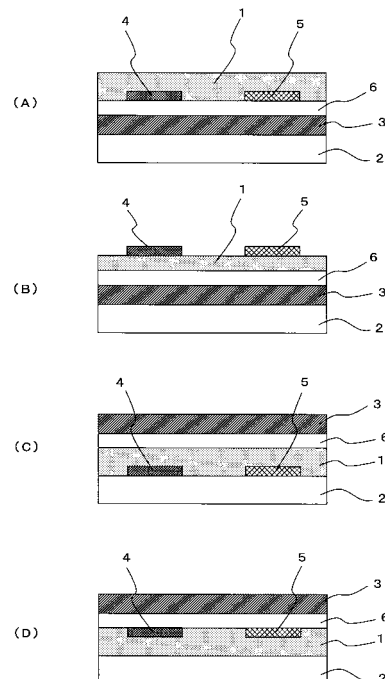
(54) 【発明の名称】 有機顔料分散液、有機半導体層の形成方法、有機トランジスタの製造方法および有機トランジスタ

(57) 【要約】

【課題】 湿式塗布法により形成可能で、有機溶媒に対して耐性を有する有機半導体層を提供する。

【解決手段】 有機顔料分散液は、有機溶媒と、この有機溶媒中に分散した有機顔料と、を含有し、有機トランジスタにおける有機半導体層を湿式塗布法によって形成する際の塗布液として用いられる。湿式塗布には、スピコート法や、有機顔料分散液を微小液滴として吐出してドットまたは層を作製する液滴吐出法を採用できる。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機トランジスタにおける有機半導体層を湿式塗布法によって形成する際の塗布液として用いられる有機顔料分散液であって、

少なくとも有機溶媒と、この有機溶媒中に分散した有機顔料と、を含有することを特徴とする有機顔料分散液。

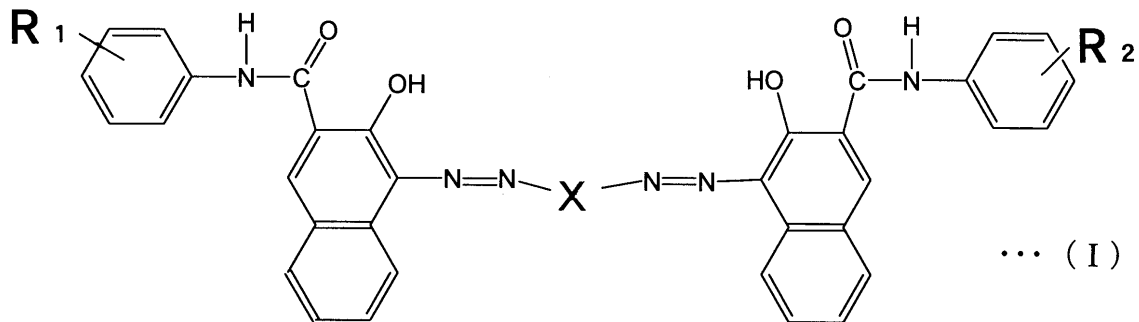
【請求項 2】

前記有機顔料が、アゾ系またはフタロシアニン系の有機顔料であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機顔料分散液。

【請求項 3】

前記アゾ系の有機顔料が下記一般式 (I) で表されるアゾ顔料であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機顔料分散液。

【化 1】



[式 (I) 中、X は置換あるいは無置換の、芳香環内にヘテロ原子を有していてもよい芳香族基であり、 R_1 、 R_2 は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、アミノ基のいずれかを意味する。ただし、 R_1 、 R_2 はそれぞれ同一のベンゼン環に複数結合していてもよい。]

【請求項 4】

前記有機顔料が、フタロシアニンであることを特徴とする請求項 1 に記載の有機顔料分散液。

【請求項 5】

有機トランジスタにおける有機半導体層の形成方法であって、

有機溶媒と、この有機溶媒中に分散したアゾ系またはフタロシアニン系の有機顔料と、を含有する有機顔料分散液を下地層の上に湿式塗布することを特徴とする有機半導体層の形成方法。

【請求項 6】

前記湿式塗布をスピンコート法によって行うことを特徴とする請求項 5 に記載の有機半導体層の形成方法。

【請求項 7】

前記湿式塗布を、前記有機顔料分散液を微小液滴として吐出して前記下地層の上にドットまたは層を作製する液滴吐出法によって行うことを特徴とする請求項 5 に記載の有機半導体層の形成方法。

【請求項 8】

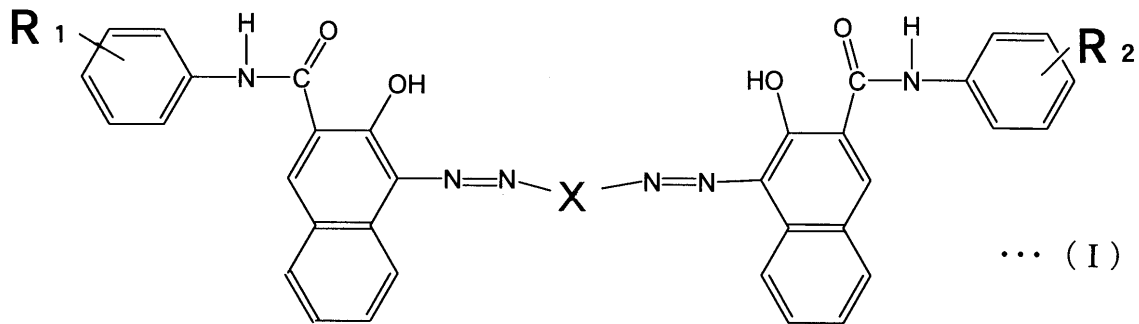
請求項 5 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の有機半導体層の形成方法により有機半導体層を形成する工程と、

前記有機半導体層の上層に、有機溶媒で樹脂を溶解もしくは分散させた液を付着させることにより、絶縁層または保護層を形成する工程と、を備えたことを特徴とする有機トランジスタの製造方法。

【請求項 9】

下記一般式（I）で表される物質を電子輸送材として含有する層を備えたことを特徴とする有機トランジスタ。

【化 2】



〔式（I）中、Xは置換あるいは無置換の、芳香環内にヘテロ原子を有していてもよい芳香族基であり、R₁、R₂は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、アミノ基のいずれかを意味する。ただし、R₁、R₂はそれぞれ同一のベンゼン環に複数結合していてもよい。〕

20

【請求項 10】

前記一般式（I）中、Xは電子吸引性能を有する2価の芳香族基であることを特徴とする請求項9に記載の有機トランジスタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機半導体層を備えた有機トランジスタの製造に使用される有機顔料分散液、それを用いた有機半導体層の形成方法および有機トランジスタの製造方法、並びに有機トランジスタに関する。

【背景技術】

【0002】

有機活性層を備えた薄膜トランジスタ（TFT）は、キャリアの移動度などのデバイス特性の観点からは、シリコンなどの無機半導体材料には及ばないものの、軽量化、大面積化が可能であること、フレキシビリティが高いこと、湿式法で印刷によって形成可能であること、などの利点があることから、近年大きな注目を集めている。

【0003】

有機半導体層の形成に関する技術として、例えば、特許文献1では、有機半導体を樹脂に分散させて樹脂分散有機半導体膜を形成することが記載されている。しかし、特許文献1には、具体的な実施例は記載されておらず、実現の可能性が示唆されているに過ぎない。

40

【0004】

また、特許文献2には、有機材料層として、第1導電性を有する第1の有機材料中に第2導電性を有するペリレンなどの第2の有機材料の微粒子が分散した混合層を有する有機トランジスタが開示されている。

【0005】

【特許文献1】特開2003-101104号公報

【特許文献2】特開2005-243731号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前記のように、有機材料をトランジスタの半導体層として利用する利点は、湿式法で簡易に作成でき、形成された層がフレキシビリティを有することにある。従来、このような利点は、有機溶媒に溶解可能な低分子あるいは高分子の有機半導体材料を用いることで得られていた。しかしながら、有機半導体材料が有機溶媒に可溶であるということは、有機半導体層形成後に、上層に湿式法で保護膜あるいは絶縁層を設ける際に、溶媒の種類によって有機半導体層が溶解してしまう可能性があるということである。そのため、塗工溶媒の選択に自ずと制限があるという欠点があった。

【0007】

このため、本発明者らは、比較的粒径を小さく製造できる有機顔料粒子を溶媒中に分散させ、この分散液を有機トランジスタの半導体層製造のために、有機半導体製造液（インク）として利用することを着想した。例えば、アゾ顔料やフタロシアニン顔料を分散させた液を有機半導体層の形成に使用可能であれば、上層に有機溶媒に溶解させた材料液で保護層あるいは絶縁層を設ける場合に、有機半導体層が溶解しないで済むという利点が考えられる。しかし、塗布前に、すでに結晶化されて分散している有機顔料粒子を分散させた液を湿式法で塗布して有機トランジスタを作成する試みは、これまで具体的に実施された前例はなかった。

【0008】

従って、本発明の目的は、湿式塗布法により形成可能で、有機溶媒に対して耐性を有する有機半導体層を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、以下の（１）～（１０）に存する。

（１） 有機トランジスタにおける有機半導体層を湿式塗布法によって形成する際の塗布液として用いられる有機顔料分散液であって、有機溶媒と、この有機溶媒中に分散したアゾ系またはフタロシアニン系の有機顔料と、を含有することを特徴とする有機顔料分散液。この有機顔料分散液を用いることで、有機溶媒に溶解しにくい有機半導体層を湿式塗布法で形成することが可能になる。

【0010】

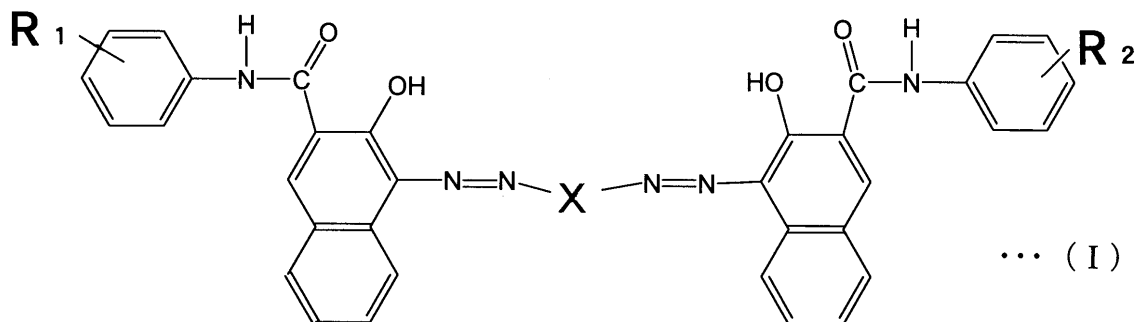
（２） 前記有機顔料が、アゾ顔料であることを特徴とする上記（１）に記載の有機顔料分散液。この特徴によれば、有機顔料がアゾ顔料であることにより、分散液から形成した有機半導体層であっても、有機トランジスタ特性を示すものとなる。

【0011】

（３） 前記アゾ顔料が下記一般式（Ⅰ）で表されるアゾ顔料であることを特徴とする上記（２）に記載の有機顔料分散液。

【0012】

【化１】



【0013】

〔式（Ⅰ）中、Xは置換あるいは無置換の、芳香環内にヘテロ原子を有していてもよい芳香族基であり、R₁、R₂は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基

、アルコキシ基、シアノ基、アミノ基のいずれかを意味する。ただし、 R_1 、 R_2 はそれぞれ同一のベンゼン環に複数結合していてもよい。]

【0014】

この特徴によれば、Xの構造を変えることにより、電子移動性にもホール移動性にもすることが可能である。

【0015】

(4) 前記有機顔料が、フタロシアニンであることを特徴とする上記(1)に記載の有機顔料分散液。

【0016】

(5) 有機トランジスタにおける有機半導体層の形成方法であって、有機溶媒と、この有機溶媒中に分散したアゾ系またはフタロシアニン系の有機顔料と、を含有する有機顔料分散液を下地層の上に湿式塗布することを特徴とする有機半導体層の形成方法。

10

【0017】

(6) 前記湿式塗布をスピンコート法によって行うことを特徴とする上記(5)に記載の有機半導体層の形成方法。

【0018】

(7) 前記湿式塗布を、前記有機顔料分散液を微小液滴として吐出して前記下地層の上にドットまたは層を作製する液滴吐出法によって行うことを特徴とする上記(5)に記載の有機半導体層の形成方法。この特徴によれば、上記液滴吐出法を採用することで、信号に応じてダイレクトに個別の個所に個別の形態で有機半導体層を作成できる。

20

【0019】

(8) 上記(5)から(7)のいずれかに記載の有機半導体層の形成方法により有機半導体層を形成する工程と、前記有機半導体層の上層に、有機溶媒で樹脂を溶解もしくは分散させた液を付着させることにより、絶縁層または保護層を形成する工程と、を備えたことを特徴とする有機トランジスタの製造方法。この特徴によれば、有機半導体層の上部に有機溶媒を使用して保護層や絶縁層を、有機半導体層を破壊せずに湿式法で製膜できる。

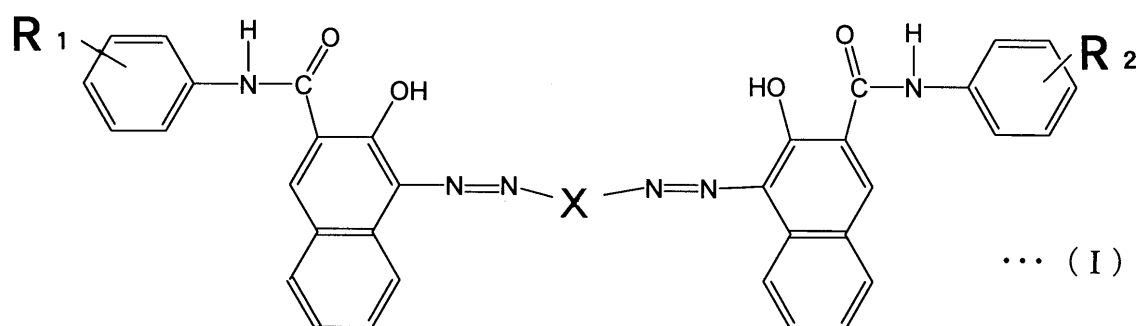
【0020】

(9) 下記一般式(I)で表される物質を電子輸送材として含有する層を備えたことを特徴とする有機トランジスタ。

30

【0021】

【化2】



40

【0022】

[式(I)中、Xは置換あるいは無置換の、芳香環内にヘテロ原子を有していてもよい芳香族基であり、 R_1 、 R_2 は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、アミノ基のいずれかを意味する。ただし、 R_1 、 R_2 はそれぞれ同一のベンゼン環に複数結合していてもよい。この特徴によれば、有機溶媒に溶解しにくい有機半導体層が湿式塗布法で形成された有機トランジスタが得られる。

【0023】

(10) 前記一般式(I)中、Xは電子吸引性能を有する2個の芳香族基であることを

50

特徴とする上記（９）に記載の有機トランジスタ。

【００２４】

この特徴によれば、一般式（Ｉ）の化合物の電子輸送機能は、製膜方法（湿式であるか、蒸着であるか）に関わらず発揮されるので、有機トランジスタに優れた電気的特性を付与できる。

【発明の効果】

【００２５】

本発明の有機顔料分散液を用いることにより、有機溶媒に溶解しにくい有機半導体層を湿式塗布法で形成することが可能になる。この有機半導体層は、キャリアの移動度を有しているため、有機薄膜トランジスタの有機半導体層として利用価値が高い。また、本発明の有機顔料分散液を用いて得られる有機半導体層は、有機溶媒難溶性のため、この有機半導体層の上層に有機溶媒を使用して絶縁層あるいは保護層を塗工することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２６】

次に、図面を参照しながら本発明の好ましい実施の形態について説明を行う。まず、図１を参照しながら、有機薄膜トランジスタ（有機ＴＦＴ）の構成とその動作について説明する。図１（Ａ）～（Ｄ）は、本発明の有機ＴＦＴの構成例である。なお、図１中、符号１は有機半導体層、符号２は基板、符号３はゲート電極、符号４はソース電極、符号５はドレイン電極、符号６は絶縁層である。このＴＦＴデバイスは、基板２より上に空間的に分離されたゲート電極３、ソース電極４、ドレイン電極５が設けられており、ゲート電極３と有機半導体層１の間には絶縁層６（ゲート絶縁膜）が設けられている。ＴＦＴデバイスはゲート電極３への電圧の印加により、ソース電極４とドレイン電極５の間の有機半導体層１内を流れる電流がコントロールされる。

【００２７】

図１（Ａ）は代表的な有機ＴＦＴの断面図であるが、材料以外の構造に関する説明を、この図１（Ａ）を参照しながら説明する。図１（Ａ）中の一対の電極（ソース電極４およびドレイン電極５）の間に電圧をかけると、有機半導体層１を通じてソース電極４とドレイン電極５の間に電流が流れる。この際、絶縁層６により有機半導体層１と隔てられたゲート電極３に電圧を印加すると、電界効果によって有機半導体層１の電導度が変化し、したがってソース・ドレイン電極間に流れる電流を変調することができる。これは絶縁層に近接する有機半導体層１内の蓄積層の幅がゲート電圧によって変化し、チャンネル断面積が変化するためであると考えられている。

【００２８】

図１（Ａ）は、絶縁層６の上にソースあるいはドレイン電極４、５があり、その上に有機半導体層１が形成されたボトムコンタクトタイプと呼ばれる。また、図１（Ｂ）は、有機半導体層１の上にソースあるいはドレイン電極４、５が形成されたトップコンタクトタイプと言われる。図１（Ｃ）および（Ｄ）は、絶縁層６およびゲート電極３を有機半導体層１の上に設けたものである。

【００２９】

本発明の有機ＴＦＴにおいて、有機半導体層１は、図１（Ａ）～（Ｄ）に示す様にいずれの構造においてもソース電極４およびドレイン電極５に挟まれるようになっている。有機半導体層１の厚みは、約１０００ｎｍ～約５ｎｍが好ましい。従って、粒径のあまり大きな顔料の分散液は好ましくない。溶液中での平均粒径は１０００ｎｍ以下が好ましく、３００ｎｍ以下がより好ましい。

【００３０】

本発明の有機ＴＦＴは、通常、例えばガラス、シリコン、プラスチック等よりなる基板２に形成される。デバイスにフレキシビリティ、軽量、安価等の特性が所望される場合、通常はプラスチック基板が用いられる。また、図１（Ａ）、（Ｂ）に示すトランジスタ構造の場合には、基板２として導電性基板を用いることにより、ゲート電極３を兼ねる事が可能である。

10

20

30

40

50

【0031】

本発明のデバイスは、3つの空間的に分離された電極（ソース電極4、ドレイン電極5、ゲート電極3）を有する。ゲート電極3は、絶縁層6と接触している。各電極は周知の従来技術を用いて基板2上に形成することができる。ソース電極4、ドレイン電極5、ゲート電極3の材質としては、導電性材料であれば特に限定されず、例えば白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン、鉛、タンタル、インジウム、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、およびこれらの合金や、インジウム・錫酸化物等の導電性金属酸化物、あるいはドーピング等で導電率を向上させた無機および有機半導体、例えばシリコン単結晶、ポリシリコン、アモルファスシリコン、ゲルマニウム、グラファイト、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチエニレンビニレン、ポリパラフェニレンビニレン等が挙げられる。ソース電極4およびドレイン電極5は、上記導電性物質の中でも有機半導体層1との接触面においてオーミックに接続されるものが好ましい。

10

【0032】

また、絶縁層6はゲート電極3及び有機半導体層1の間に配置される。好適な絶縁材料は当業者には周知である。絶縁材料としては、例えば、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化チタン等の無機系材料や、またはフレキシビリティ、軽量、安価なデバイスが所望される場合には、例えばポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール、ポリエステル、ポリエチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリパラキシリレン、ポリアクリロニトリル、シアノエチルプルラン、ポリカーボネート等をはじめとする高分子化合物や、各種絶縁性LB膜等の種々の有機系材料を挙げることができる。これらの材料は、2つ以上を組み合わせてもよい。本発明において、絶縁材料の種類は特に限定されないが、導電率が低いものが好ましい。なお、シリコンを、ゲート電極3と基板2の両方に用いる場合には、シリコンの熱酸化により得られる酸化シリコンも絶縁層3として使うことができる。

20

【0033】

絶縁層6の作製法としては特に制限はなく、例えばCVD法、プラズマCVD法、プラズマ重合法、蒸着法、スピンコーティング法、ディッピング法、印刷法、インクジェット法、LB法などが挙げられ、いずれも使用可能である。

【0034】

上記構成を有する有機TFETにおいて、有機半導体層1の材料として、有機溶媒に溶解しやすい有機半導体を使用した場合、図1（C）および（D）の構造では、有機溶媒に溶解した材料で絶縁層6を塗布すると、有機半導体層1が溶解してしまうという不都合がある。しかし、本発明のように有機溶媒に難溶の顔料を分散させたインク（有機顔料分散液）で作成した有機半導体層の場合は、有機溶媒に接触しても有機半導体層1が溶解するようなことはないため、絶縁層6を、例えばポリカーボネートなどを有機溶媒に溶解した液で作成する場合でも、有機半導体層1に影響を与えずに湿式成膜が可能となる。

30

【0035】

また、図1（A）および（B）のような構成でも、本発明のように、有機溶媒に溶解しにくい有機顔料分散液で作成した有機半導体層1は、有機溶媒による影響を受けないので、有機溶媒に溶解し易い材料と有機溶媒を使用し、保護層（図示せず）を湿式法で作成することが可能となる。

40

【0036】

〔有機顔料分散液〕

本発明の有機顔料分散液は、有機溶媒と、この有機溶媒中に分散した有機顔料と、を含有する組成物である。

【0037】

本発明において、有機顔料とは、特に可視域に吸収をもたなくてもよく、その定義としては、結晶状態の有機物粉体で、結晶内部のキャリア（電子、正孔）の移動度が高いものであればいずれの粉体も含まれる。また、本発明で使用する有機顔料は、有機溶媒に溶解

50

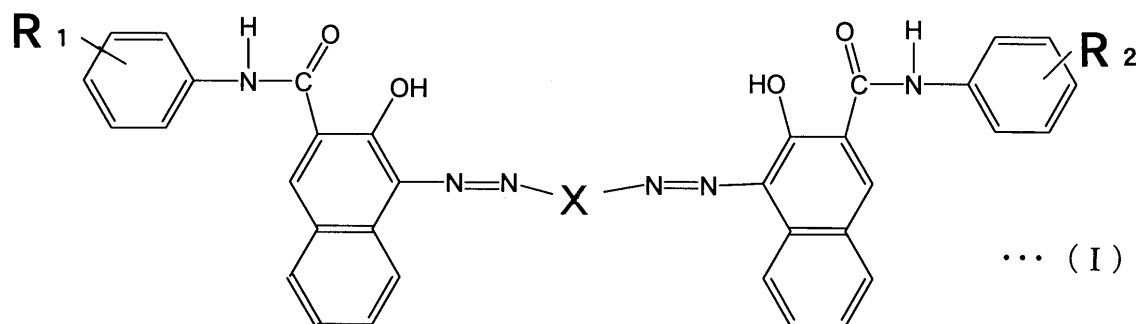
しにくい有機半導体材料が好ましく、例えばアゾ顔料、ビスアゾ顔料、ペリレン顔料、金属フタロシアニン顔料、無金属フタロシアニン顔料、アンサンスロン顔料などを挙げることができる。有機顔料としては、有機溶媒への溶解度が、0.1重量%以下ものがより好ましい。

【0038】

本発明において好ましく使用できる有機顔料の一例として以下の一般式（I）で表されるジスアゾ化合物を挙げることができる。

【0039】

【化3】



10

20

【0040】

〔式（I）中、Xは置換あるいは無置換の、芳香環内にヘテロ原子を有していてもよい芳香族基であり、R₁、R₂は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、アミノ基のいずれかを意味する。ただし、R₁、R₂はそれぞれ同一のベンゼン環に複数結合していてもよい。〕

【0041】

一般式（I）の化合物において、実験の結果、基Xとして例えばフルオレノン、アントラキノン、ベンゾフェノン、チオキサントン構造など、電子吸引性を有する2価の芳香族基を選定することにより、電子輸送性の有機トランジスタ特性を示したものが得られる。電子輸送性の材料は希少であり、これらの材料は、湿式法のみならず、蒸着によって有機半導体層を形成する場合でも有効である。

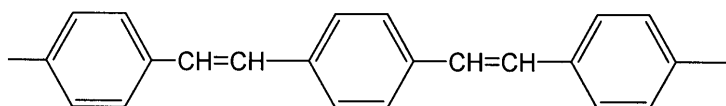
30

【0042】

また、基Xを下記構造とするとホール移動性を示した（なお、下記構造において芳香環には置換基がついていてもよい）。

【0043】

【化4】



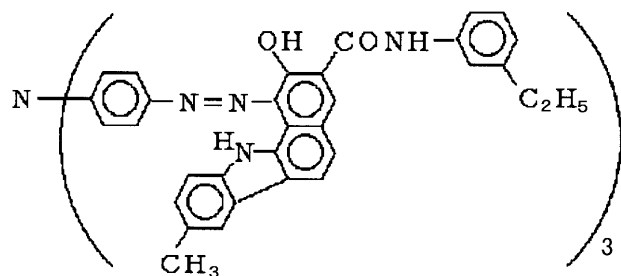
40

【0044】

また、有機顔料の別の例として、下記構造のトリスアゾ顔料でもよい。

【0045】

【化 5】



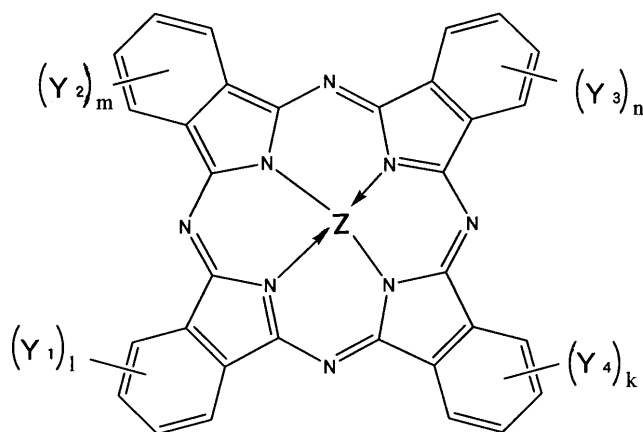
10

【0046】

さらに、有機顔料としては、下記構造のフタロシアニン顔料でもよい。

【0047】

【化 6】



20

【0048】

[式中、Zは、銅、ニッケル、鉄、チタニウムオキシドの金属原子か、または無金属原子を意味し、Y₁，Y₂，Y₃，Y₄は、ハロゲン基、アルキル基、アルキルスルホニル基を意味し、k，l，m，nは独立して0から4の数を意味する。]

30

【0049】

上記ジスアゾ顔料は、電子顕微鏡でみると、数十nm以下の糸状をしており、層は糸が折り重なった構造と思われ、溶液中の平均粒径から想定されるよりも、薄い膜を作成するのに有利である。また、フタロシアニン顔料は、粒径が大きくなりがちであるが、硫酸に溶解後、水中に滴下することにより比較的小粒径のアモルファスとすることができる。

【0050】

本発明の有機顔料分散液に含有される有機溶媒としては、有機顔料の分散が可能な溶媒であれば、いずれもよいが、有機顔料が例えばジスアゾ顔料の場合、アノン系の溶媒が好ましい。また、有機顔料がフタロシアニン顔料である場合には、例えばケトン系、エーテル系の溶媒が好ましい。

40

【0051】

本発明の有機顔料分散液には、上記有機溶媒と有機顔料のほかに、分散樹脂（導電性のものでもよい）、や、場合により、レベリング性をもたせるための界面活性剤、酸化防止剤、消泡剤等の任意成分を配合することもできる。

【0052】

また、有機顔料分散液は、例えば有機顔料と有機溶媒とを混合し、有機顔料を有機溶媒中に分散させることにより調製できる。分散の方法は問われず、例えば、ジルコニアボールなどを使用してボールミル分散をしてもよい。また、湿式分散機〔例えばダイノーミル K D L A 型（W A B 社製）〕を使用してもよい。有機顔料の粉体を有機溶媒中に分散さ

50

せる際、有機顔料の平均粒径は、有機半導体層を極力薄膜化する観点から、1000nm以下（例えば1000nm以下1nm以上）とすることが好ましく、50nm以下（例えば50nm以下1nm以上）とすることがより好ましい。また、本発明の有機顔料分散液における有機溶媒と有機顔料との配合比率は、分散性の観点から、5～200部対1部とすることが好ましい。また、場合により、製膜性の観点から、分散樹脂を有機顔料1部に対し、0～1部入れる。

【0053】

〔湿式塗布工程〕

本発明の有機顔料分散液は、湿式法にて対象物の上に塗布された後、乾燥させられる。湿式法に関しては、例えばスピンコーティング、孔版印刷、オフセット印刷、インクジェット印刷法などの周知の印刷法によって成膜することができる。スピンコーティングは、例えば回転による遠心力を用い、基板に塗膜を形成する方法である。しかしながら、スピンコーティングには、回転により、回転体（基板）と空気界面での相対的な位置変化にともなう、いわゆる風の影響により、溶媒の急激な乾燥が生じ、均一な塗布成膜ができないという問題がある。従って、カップスピン法にて成膜することが好ましい。

【0054】

カップスピン法は、次の工程（1）及び（2）によって行なわれる方法である。

（1）カップ（容器）の底面に、基板を固定し、コーティング溶液を配置させる。

（2）その後、容器を密閉し（蓋をする）、容器ごと回転し、成膜する。

上記カップスピン法の利点は、密閉空間内では、回転体と空気の相対的な位置変化が生じず、風の影響を受けない点と、溶媒の蒸気で密閉空間が飽和され、急激な乾燥を防止することができる点が挙げられる。ただし、本発明方法において有機半導体層1は、カップスピン法でなくても成膜が可能である。

【0055】

一方、インクジェットプリント技術を応用し、有機顔料分散液を微小液滴として吐出して下地層の上にドットまたは層を作製できる液滴吐出法による印刷も可能である。その場合、塗れ性をよくするために、有機顔料分散液中に、各種界面活性剤を添加してもよい。特にフッ素やシリコン系のノニオン系界面活性剤が好ましい。

【0056】

〔乾燥工程〕

湿式塗布後は、有機溶媒を除去して有機半導体層を形成するために乾燥させる。乾燥方法は特に制限はないが、加熱乾燥が好ましい。本発明の有機半導体層の形成に関しては、加熱温度がキャリアの移動度に影響を与えることから、溶媒乾燥の処理温度を余り高くすることは好ましくなく、例えば200℃以下の処理温度で乾燥させることが望ましい。

【0057】

本発明においては、後記実施例に示したように、アゾ顔料のような溶媒に溶解しない材料でも分散液として塗布することにより、有機トランジスタ特性を示すことが可能な有機半導体層を形成できることが確認された。このことから、湿式成膜技術にて簡便に、コストパフォーマンスに優れた有機薄膜トランジスタを製造できる。また、特にインクジェットプリント技術を応用した液滴吐出法で簡易に印刷可能であるという利点もある。

【0058】

なお、本発明の有機半導体層の場合、有機顔料が有機溶媒に溶解しないため、上層に絶縁層あるいは保護層を設ける場合に、有機溶媒を含有した塗工液が使用可能である。すなわち、例えば各種ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスチレン樹脂などを有機溶媒に溶解させて、塗工することが可能である。なお、この場合、塗工液中に、誘電率を調整するための無機材料を添加分散してもよい。

【0059】

次に、実施例、比較例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれによって制約されるものではない。まず、実施例等で行ったトランジスタの性能評価方法について図2及び3を用いて説明する。有機半導体の電界効果によるキャリア移動度は、以下の

式を用いて算出される。

【0060】

【数1】

$$I_{ds} = \mu C_{in} W (V_g - V_{th})^2 / 2L$$

【0061】

〔ただし、 C_{in} はゲート絶縁膜の単位面積当たりのキャパシタンス、 W はチャネル幅、 L はチャネル長、 V_g はゲート電圧、 I_{ds} はソース・ドレイン電流、 μ はキャリアの移動度、 V_{th} はチャネルが形成し始めるゲートの閾値電圧である。〕

10

【0062】

図2は、ソース・ドレイン間の電圧 $V_{ds} = -20$ [V]における有機TFETの特性を示すグラフの一例である（なお、あくまでも例示であり、本発明の有機TFETのデータではない）。

【0063】

図2に示すように、ソース・ドレイン間に -20 [V]を印加して、ゲート電圧を 10 から -20 [V]挿引した際のソース・ドレイン電流を測定する。なお、図2に示すグラフ中、 $V_g = -20$ [V]における I_{ds} 値が、有機TFETのオン電流となる。

20

【0064】

また、図3に示すように、上記条件で測定されたソース・ドレイン電流の平方根をゲート電圧に対しプロットして直線近似を行なう（図3も一例である）。近似曲線においてソース・ドレイン電流の平方根が 0 [A]になるゲート電圧値を閾値電圧 V_{th} と定義する。

【0065】

〔実施例1〕

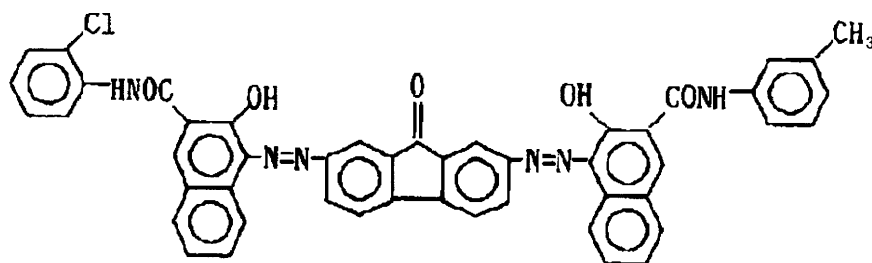
有機半導体塗工液の作成：

以下の構造式のジスアゾ顔料を合成した。なお、このジスアゾ顔料は公知化合物である（例えば特開平3-230168号公報参照）。

【0066】

30

【化7】



40

【0067】

得られた粗結晶 8.0 gを 800 mlのN,N-ジメチルホルムアミド（DMF）に分散し、 80°C で2時間攪拌洗浄する操作を3回繰り返した。その後、結晶をイオン交換水 1000 mlで2回洗浄して、減圧下 120°C で乾燥した。

【0068】

口径 6 cmのガラスポット中に、その容積のおよそ $1/2$ 量となるように、直径 5 mm YTZ（部分安定化ジルコニア）ボールを入れ、さらに、上記のジスアゾ顔料を 1.0 g、ポリビニルブチラール（ユニオンカーバイド社製 XYHL） 0.1 g、シクロヘキサノン 22.9 gを入れて4日間かけてボールミルで分散した。分散終了後、シクロヘキサノン 24 gを追加して攪拌後、ミルベース 30 gを取り出して、攪拌しながらメチルエチ

50

ルケトン／シクロヘキサノン（27.6 g／34.8 g）で滴下希釈して塗工用インクとした。この塗工用インク中の分散粒子の平均粒径は、堀場製作所製粒子径測定器CAPA-500（商品名）で測定した結果、約110 nmであった。

【0069】

基板の作成：

シリコン基板表面を熱酸化してSiO₂の絶縁膜を300 nm形成した基板を用意した。この基板を硫酸：過酸化水素＝4：1で気泡が出なくなるまで洗浄し、水洗し、ヘキサメチルジシラザンで表面処理し、110℃で乾燥した。乾燥後、この基板上に、フォトレジスト法でクロムを1オングストローム（0.1 nm）の厚み、金を500オングストローム（50 nm）の厚みでソース・ドレイン電極のパターンを形成した。チャンネル長は25 μm、チャンネル幅は7.6 mmとした。この上に前記塗工用インクをスピコート法（1500回転；30秒）で塗工した。これを120℃、15分間かけて乾燥させた。

【0070】

このように作製した有機薄膜トランジスタの特性である電界効果移動度を測定した。なお、有機薄膜トランジスタの電界効果移動度の算出には、以下の式を用いた。

【0071】

【数2】

$$I_{ds} = \mu C_{in} W (V_g - V_{th})^2 / 2L$$

【0072】

〔ただし、C_{in}はゲート絶縁膜の単位面積あたりのキャパシタンス、Wはチャンネル幅、Lはチャンネル長、V_gはゲート電圧、I_{ds}はソース・ドレイン電流、μは移動度、V_{th}はチャンネルが形成し始めるゲートの閾値電圧である。〕

【0073】

作成した薄膜トランジスタの特性を評価したところ、電界効果移動度2.7×10⁻⁵ cm²/Vs、閾値電圧7 V、オンオフ比1.2×10³の特性を示し、電子移動性を有していた。ホール移動性は小さかった。図4に作製したトランジスタのV_{ds}＝-40 Vの際の伝達特性を示し、図5に出力特性を示した。このようにジスアゾ化合物の中心骨格がフルオレノンやアントラキノンなど電子吸引性のものは良好な電子移動剤としてトランジスタに利用可能であった。なお、このジスアゾ顔料は溶媒中での平均粒径は110 nmとまだ大きめであるが、電子顕微鏡でみると構造的に径が数十nm以下の糸状を有しており、顔料分散液であっても塗工後に薄膜を形成しやすい長所があることが確認された。

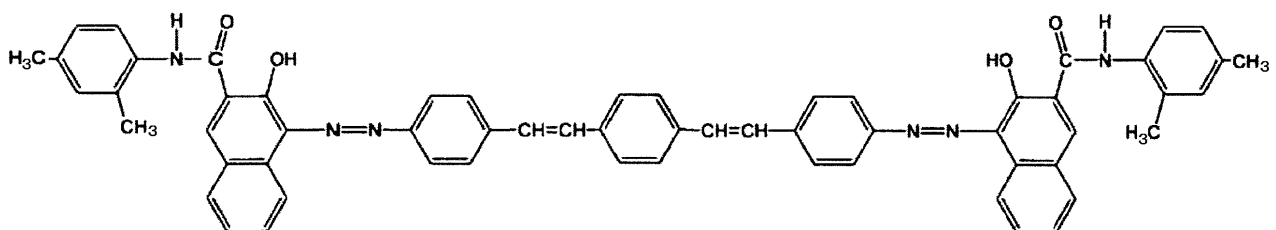
【0074】

〔実施例2〕

サンプル瓶に2 mm径のジルコニアビーズを入れて、シクロヘプタノン3重量部、メチルエチルケトン0.84重量部、下記構造のアゾ顔料0.043重量部を添加し、1時間かけてミリングした。

【0075】

【化8】



【0076】

ミリング終了後の混合物に、4%重量のブチラール樹脂（積水化学工業-商品名BM-S）の溶液（溶媒はメチルエチルケトン）0.21重量部を添加してさらに5時間ミリングした。なお、分散粒子の平均粒径は、350nmであった。これを実施例1と同様に基板にスピンコート法で塗布し、120℃で15分間乾燥させ、有機薄膜トランジスタを作製した。移動度は $1.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ でホール移動性を示した。図6に、作製したトランジスタの伝達特性を示し、図7に出力特性を示した。

【0077】

[実施例3]

オキシチタニウムフタロシアニン（CuK α を用いたX線回折における回折角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ の 27.1° に強いピークを有する）1.8重量部、ブチラール樹脂1.2重量部、メチルエチルケトン97重量部のミリング溶液を実施例1と同様にして基板にスピンコートした。分散粒子の平均粒径は、およそ1 μm であった。実施例1と同様に有機薄膜トランジスタを作製し、電気的特性を調べた。その結果、移動度は $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ でホール移動性を示した。

【0078】

[実施例4]

ポリカーボネート樹脂〔ポリカーボネートZポリカ（帝人化成社製）〕1重量部及びテトラヒドロフラン100重量部を混合溶解した後、これを実施例1で作製した有機半導体層上にスピンコートで塗布し、80℃で2分間、140℃で15分間乾燥して保護層を作成した。しかし、下層の有機顔料分散液で作成した有機半導体層が溶解することはなかった。このポリカーボネート層の上部にゲート電極を設ければ、この層は絶縁層としても利用可能である。

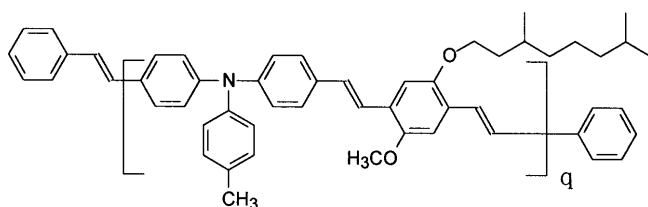
【0079】

[比較例1]

実施例1の有機顔料分散液の替りに下記構造の有機高分子半導体を塗布した層の上に実施例4のポリカーボネートを含む塗工液を塗布した。この有機高分子半導体はテトラヒドロフランに溶解してしまうため、チャンネル部は溶解破壊されてしまった。従って、このような有機半導体層の上には、有機溶媒液による湿式塗布法での絶縁層あるいは保護層の作成はできなかった。

【0080】

【化9】



【0081】

[式中、qは1～10000の数を意味する]

また、本比較例では分子量が約10万となるようなqの個数のものを用いた。

【0082】

なお、本発明は上記各実施の形態に限定されず、種々の変更が可能である。例えば、有機溶媒に溶解し易い材料で、結晶化した場合に高移動度を示すような材料においても、従来のように、有機溶媒に溶解させ、塗布し、絶縁層上で結晶化させる方法をとると、結晶がどうしても不均一にできてしまうという弊害が生じる。そのような場合も、有機溶媒を選択し、すでに結晶化している固体物を、溶解しにくい貧溶媒中で分散させ、塗工する方法もある。この場合、結晶間に粒界はできてしまうが、必ず結晶間に電荷の伝わる点が少ないから形成されるため、絶縁層上で結晶化させるときのような、幅の広い大きな断絶で

全く電流が通りにくくなるようなことはなく、トランジスタ各素子で特性を均一化させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0083】

【図1】有機薄膜トランジスタの構成例を示す図面である。

【図2】有機薄膜トランジスタのゲート電圧とソース・ドレイン電流との相関の一例を示すグラフ図である。

【図3】有機薄膜トランジスタのゲート電圧とソース・ドレイン電流との相関の近似曲線を示すグラフ図である。

【図4】実施例1で作製された薄膜トランジスタのゲート電圧とドレイン電流との関係を示すグラフ図である。

【図5】実施例1で作製された薄膜トランジスタのソース・ドレイン間電圧とドレイン電流との関係を示すグラフ図である。

【図6】実施例2で作製された薄膜トランジスタのゲート電圧とドレイン電流との関係を示すグラフ図である。

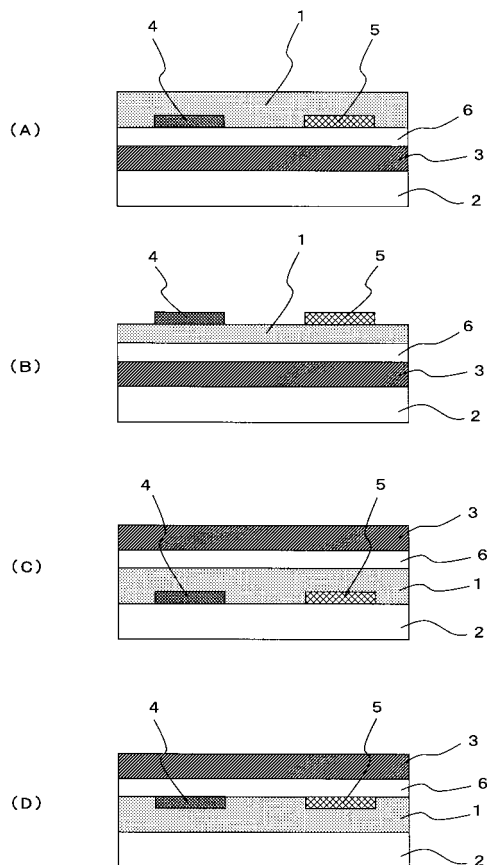
【図7】実施例2で作製された薄膜トランジスタのソース・ドレイン間電圧とドレイン電流との関係を示すグラフ図である。

【符号の説明】

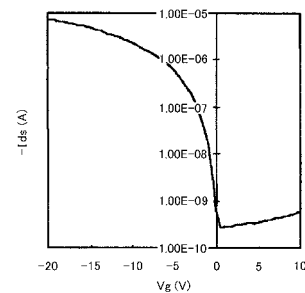
【0084】

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

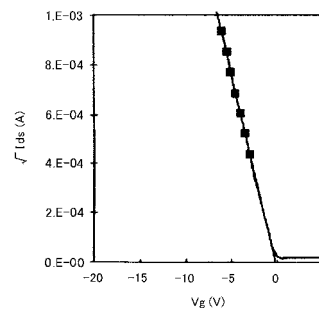
【図1】



【図2】



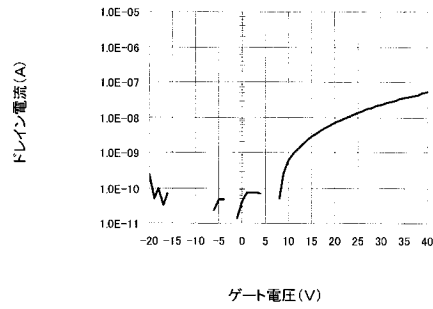
【図3】



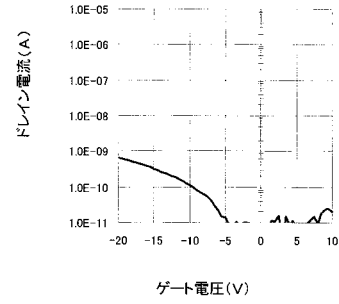
10

20

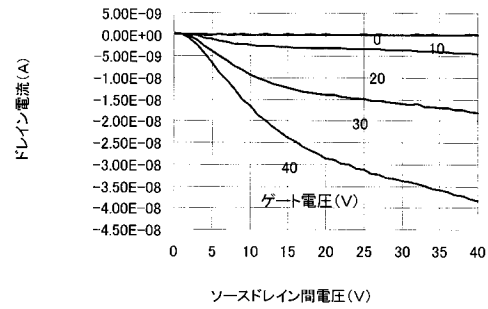
【図 4】



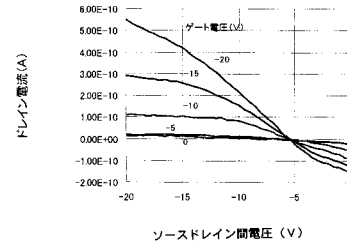
【図 6】



【図 5】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H 0 1 L 21/336 (2006.01)		H 0 1 L 29/78	6 1 8 B	
H 0 1 L 21/368 (2006.01)		H 0 1 L 29/78	6 1 8 A	
		H 0 1 L 29/78	6 1 7 V	
		H 0 1 L 29/78	6 1 9 A	
		H 0 1 L 21/368	L	

(72)発明者 加藤 拓司
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 匂坂 俊也
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 岡田 崇
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 山本 諭
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 折戸 武志
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 後藤 大輔
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 松本 真二
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 毛利 匡貴
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 鳥居 昌史
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

F ターム(参考) 4J037 DD23 EE28 EE43

5F053 AA06 AA50 DD19 HH01 LL10

5F110 AA16 AA26 CC01 CC03 CC05 CC07 DD01 DD02 DD05 EE01

EE02 EE03 EE04 EE06 EE07 EE08 EE09 FF01 FF02 FF03

FF09 FF23 FF27 FF29 FF30 GG05 GG16 GG25 GG28 GG29

GG42 HK01 HK02 HK03 HK04 HK06 HK07 HK09 HK10 HK13

HK14 HK16 NN02 NN27 NN36 QQ06