

(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2004-288880

(P2004-288880A)

(43) 公開日 平成16年10月14日(2004.10.14)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 29/786	HO 1 L 29/78 6 1 8 B	5 F 1 1 0
HO 1 L 21/336	HO 1 L 29/78 6 1 6 K	
HO 1 L 51/00	HO 1 L 29/28	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2003-79239 (P2003-79239)	(71) 出願人	000001270 コニカミノルタホールディングス株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
(22) 出願日	平成15年3月24日 (2003.3.24)	(72) 発明者	平井 桂 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社 社内
		Fターム(参考)	5F110 AA30 CC01 CC07 DD01 DD12 DD13 DD14 EE01 EE02 EE03 EE07 FF01 FF02 FF03 FF09 FF24 FF27 FF28 FF29 GG05 GG24 GG42 HK01 HK02 HK03 HK07 HK32 NN12 NN13 NN27 NN33 NN72 NN73

(54) 【発明の名称】 薄膜トランジスタ及び薄膜トランジスタの作製方法

## (57) 【要約】

【課題】真空系やフォトリソを用いなくとも、精度の高い有機薄膜トランジスタを、簡易、且つ、効率的に製造する方法を提供する。

【解決手段】支持体上に、少なくともゲート電極、半導体層、ソース電極及びドレイン電極を有する薄膜トランジスタにおいて、電極材料反発性を有する絶縁性領域を形成する工程、次いで、該絶縁性領域に流動性電極材料を供給して、該流動性電極材料が前記絶縁性領域で分断されることにより、該ソース電極及び該ドレイン電極の各々が形成される工程を経て、製造されたことを特徴とする薄膜トランジスタ。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持体上に、少なくともゲート電極、半導体層、ソース電極及びドレイン電極を有する薄膜トランジスタにおいて、

電極材料反発性を有する絶縁性領域を形成する工程、次いで、該絶縁性領域に流動性電極材料を供給して、該流動性電極材料が前記絶縁性領域で分断されることにより、該ソース電極及び該ドレイン電極の各々が形成される工程を経て、製造されたことを特徴とする薄膜トランジスタ。

## 【請求項 2】

前記絶縁性領域がシリコンゴムを含有することを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜トランジスタ。 10

## 【請求項 3】

前記絶縁性領域が、絶縁性領域形成用材料を受容層に供給する工程により形成されたことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の薄膜トランジスタ。

## 【請求項 4】

前記ソース電極及び前記ドレイン電極が、流動性電極材料を受容層に供給する工程により形成されたことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の薄膜トランジスタ。

## 【請求項 5】

前記半導体層上に前記絶縁性領域が形成される工程を有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の薄膜トランジスタ。 20

## 【請求項 6】

前記絶縁性領域と半導体層との間に中間層が設けられることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の薄膜トランジスタ。

## 【請求項 7】

前記半導体層が有機半導体材料を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の薄膜トランジスタ。

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の薄膜トランジスタを製造するに当たり、インクジェット法により前記絶縁性領域が形成されることを特徴とする薄膜トランジスタの作製方法。 30

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の薄膜トランジスタを製造するに当たり、インクジェット法により、ソース電極及びドレイン電極が形成されることを特徴とする薄膜トランジスタの作製方法。

## 【請求項 10】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の薄膜トランジスタを製造するに当たり、インクジェット法により前記絶縁性領域、ソース電極及びドレイン電極が形成されることを特徴とする薄膜トランジスタの作製方法。

## 【請求項 11】

前記ソース電極及びドレイン電極の形成に用いるインクジェットの吐出液の溶媒または分散媒が水を 50 質量%以上含むことを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の薄膜トランジスタの作製方法。 40

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は薄膜トランジスタ及び薄膜トランジスタの作製方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

情報端末の普及に伴い、コンピュータ用のディスプレイとしてフラットパネルディスプレイに対するニーズが高まっている。またさらに情報化の進展に伴い、従来紙媒体で提供さ 50

れていた情報が電子化されて提供される機会が増え、薄くて軽い、手軽に持ち運びが可能なモバイル用表示媒体として、電子ペーパーあるいはデジタルペーパーへのニーズも高まりつつある。

【0003】

一般に平板型のディスプレイ装置においては液晶、有機EL、電気泳動などを利用した素子を用いて表示媒体を形成している。またこうした表示媒体では画面輝度の均一性や画面書き換え速度などを確保するために、画像駆動素子として薄膜トランジスタ(TFT)により構成されたアクティブ駆動素子を用いる技術が主流になっている。

【0004】

ここでTFT素子は、通常、ガラス基板上に、主にa-Si(アモルファスシリコン)、p-Si(ポリシリコン)などの半導体薄膜や、ソース、ドレイン、ゲート電極などの金属薄膜を基板上に順次形成していくことで製造される。このTFTを用いるフラットパネルディスプレイの製造には通常、CVD、スパッタリングなどの真空系設備や高温処理工程を要する薄膜形成工程に加え、精度の高いフォトリソグラフ工程が必要とされ、設備コスト、ランニングコストの負荷が非常に大きい。さらに、近年のディスプレイの大画面化のニーズに伴い、それらのコストは非常に膨大なものとなっている。

【0005】

近年、従来のTFT素子のデメリットを補う技術として、有機半導体材料を用いた有機TFT素子の研究開発が盛んに進められている(特許文献1、非特許文献1等参照)。この有機TFT素子は低温プロセスで製造可能であるため、軽く、割れにくい樹脂基板を用いることができ、さらに、樹脂フィルムを支持体として用いたフレキシブルなディスプレイが実現できると言われている(非特許文献2参照)。また、大気圧下で、印刷や塗布などのウェットプロセスで製造できる有機半導体材料を用いることで、生産性に優れ、非常に低コストのディスプレイが実現できる。

【0006】

また、電極形成にインクジェットを用いた有機TFTの技術が開示されており(例えば、特許文献2参照)、真空系を用いないプロセスが可能と成るが、ソース、ドレイン電極の間のチャンネル領域に、依然フォトリソグラフで形成したポリイミド皮膜を用いている。

【0007】

これらは、フォトリソグラフを用いるため、煩雑な工程が必要になり製造コストも高くなりやすく、チャンネル形成の精度が、フォトリソグラフの精度やインクジェット描画の位置精度に依存するため、素子の性能ばらつきも大きくなりやすいという問題点があり、更にまた、SD電極の形成に液体材料を、吐出しているため、それらがショートしやすく、ショートした場合は素子が形成されないという問題がある。

【0008】

【特許文献1】

特開平10-190001号公報

【0009】

【特許文献2】

国際公開第01/47043号パンフレット

【0010】

【非特許文献1】

Advanced Material誌 2002年 第2号 99頁(レビュー)

【0011】

【非特許文献2】

SID'02 Digest p57

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、真空系やフォトリソを用いなくとも、精度の高い有機薄膜トランジスタを、簡易、且つ、効率的に製造する方法を提供することであり、本発明の第2の目的は、

10

20

30

40

50

素子の性能バラツキを低減して製造安定性の高い有機薄膜トランジスタの作製方法を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は下記の構成1～11により達成された。

【0014】

1．支持体上に、少なくともゲート電極、半導体層、ソース電極及びドレイン電極を有する薄膜トランジスタにおいて、電極材料反発性を有する絶縁性領域を形成する工程、次いで、該絶縁性領域に流動性電極材料を供給して、該流動性電極材料が前記絶縁性領域で分断されることにより、該ソース電極及び該ドレイン電極の各々が形成される工程を経て、製造されたことを特徴とする薄膜トランジスタ。

10

【0015】

2．前記絶縁性領域がシリコンゴムを含有することを特徴とする前記1に記載の薄膜トランジスタ。

【0016】

3．前記絶縁性領域が、絶縁性領域形成用材料を受容層に供給する工程により形成されたことを特徴とする前記1または2に記載の薄膜トランジスタ。

【0017】

4．前記ソース電極及び前記ドレイン電極が、流動性電極材料を受容層に供給する工程により形成されたことを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の薄膜トランジスタ。

20

【0018】

5．前記半導体層上に前記絶縁性領域が形成される工程を有することを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載の薄膜トランジスタ。

【0019】

6．前記絶縁性領域と半導体層との間に中間層が設けられることを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の薄膜トランジスタ。

【0020】

7．前記半導体層が有機半導体材料を含むことを特徴とする前記1～6のいずれか1項に記載の薄膜トランジスタ。

30

【0021】

8．前記1～7のいずれか1項に記載の薄膜トランジスタを製造するに当たり、インクジェット法により前記絶縁性領域が形成されることを特徴とする薄膜トランジスタの作製方法。

【0022】

9．前記1～7のいずれか1項に記載の薄膜トランジスタを製造するに当たり、インクジェット法により、ソース電極及びドレイン電極が形成されることを特徴とする薄膜トランジスタの作製方法。

【0023】

10．前記1～7のいずれか1項に記載の薄膜トランジスタを製造するに当たり、インクジェット法により前記絶縁性領域、ソース電極及びドレイン電極が形成されることを特徴とする薄膜トランジスタの作製方法。

40

【0024】

11．前記ソース電極及びドレイン電極の形成に用いるインクジェットの吐出液の溶媒または分散媒が水を50質量%以上含むことを特徴とする前記9または10に記載の薄膜トランジスタの作製方法。

【0025】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者等は、上記記載の問題点を種々検討した結果、薄膜トランジスタを製造するに当たり、電極材料反発性を有する絶縁性領域を形成する工程、次いで、該絶縁性領域に流動

50

性電極材料を供給して、該ソース電極及び該ドレイン電極を各々形成させる薄膜トランジスタの作製方法は、従来公知の作製方法のように、高度な真空系設備や複雑な処理工程が必要なフォトリソを用いなくとも、精度の高い有機薄膜トランジスタを、簡易、且つ、効率的に製造することができることで画期的な方法である。

【0026】

また、本発明の作製方法で得られた薄膜トランジスタは性能バラツキが少なく、生産性のみならず製造安定性も併せて高い作製方法であることが判る。

【0027】

【発明の実施の形態】

以下、図面により本発明の薄膜トランジスタの一態様である、有機薄膜トランジスタを例にとり、その実施形態について述べる。 10

【0028】

本発明の有機薄膜トランジスタは、ボトムゲート型とトップゲート型に大別される。ボトムゲート型とは、支持体上に、直接または下引き層等のその他の層を介して、ゲート電極が設けられ、次いで、ゲート絶縁層を介して有機半導体層で連結されたソース電極とドレイン電極からなる層構成を有する。また、トップゲート型とは、支持体上に有機半導体層に接したソース電極とドレイン電極を有し、その上にゲート絶縁層を介してゲート電極が設けられた層構成を有する。

【0029】

本発明の有機薄膜トランジスタの具体的な層構成を図1(a)~(d)により説明する。 20

【0030】

図1(a)~(c)は各々ボトムゲート型の層構成例の一例である。

図1(a)では、支持体1上にゲート電極2、該ゲート電極2上にゲート絶縁層2aを設け、該ゲート絶縁層2a上に、有機半導体層3、電極材料反発性を有する絶縁性領域6が設けられ、該絶縁性領域6の両側にソース電極5とドレイン電極4が各々設けられている。

【0031】

図面では省略しているが、支持体1とゲート電極2との間には、下引き層が設けられており、前記ゲート電極2上にゲート絶縁層2aが設けられる前に、陽極酸化処理を行い陽極酸化被膜形成がゲート電極2に施されている。 30

【0032】

図1(b)も、ボトムゲート型の層構成の別の一例を示す。有機半導体層3上に受容層7(例えば、インク受容層等である)が設けられ、該受容層7中に、電極材料反発性を有する絶縁性領域6が設けられ、該絶縁性領域6の両側にソース電極5とドレイン電極4が各々設けられている。

【0033】

詳細は実施例にて説明するが、有機半導体層3上に設けられた受容層7としては、インクジェット用記録媒体に用いられる空隙層が好ましく用いられ、絶縁性領域6の形成材料や、ソース電極5、ドレイン電極4の形成用材料等をインクジェットノズル等の吐出手段により供給される流動性材料(電極を形成する場合には、流動性電極材料という)を層中に保持し、次いで乾燥手段により乾燥することにより、絶縁性領域6、ソース電極5、ドレイン電極4を所定の大きさに調整しながら作製することが出来る。 40

【0034】

図1(c)も、ボトムゲート型の層構成の別の一例を示す。有機半導体層3と絶縁性領域6との間に有機半導体保護層3aが設けられていることを除けば、図1(a)に示されている構成と同一構成である。ここで、有機半導体保護層3aは、絶縁性領域6を形成する材料(図示していない)からの化学的、物理的な影響を低減させるために設けられる。

【0035】

また、従来のディスプレイ用のTFT素子として一般的で利用価値の高い、ボトムゲート型構成にて、半導体層を形成後に、ソース電極およびドレイン電極をフォトリソグラフィ法 50

(エッチング法、リフトオフ法を含む)により、有機TFTを作製した場合、フォトレジスト材料の塗設工程や、フォトレジスト層の現像工程、電極のエッチング工程において、使用される塗布溶媒、現像液成分、エッチング液成分などの影響により、有機半導体層が劣化してしまう問題がある。しかし、本発明では有機半導体層の劣化を防止でき、画期的である。

【0036】

図1(d)は、トップゲート型の層構成例を示す。支持体1上に絶縁性領域6が設けられ、該絶縁性領域6の両側にソース電極5、ドレイン電極4が各々設けられ、次いで、有機半導体層3が該ソース電極5、該ドレイン電極4と各々連結されるように設けられ、該有機半導体層3上にゲート絶縁層2a、ゲート電極2が設けられている。

10

【0037】

図2は、本発明の薄膜トランジスタ素子が複数配置された、薄膜トランジスタ素子シートの一態様を示す等価回路図である。

【0038】

薄膜トランジスタ素子シート10はマトリクス配置された多数の薄膜トランジスタ素子14を有する。11は各薄膜トランジスタ素子14のゲート電極のゲートバスラインであり、12は各薄膜トランジスタ素子14のソース電極のソースバスラインである。各有機トランジスタ素子14のドレイン電極には、出力素子16が接続され、この出力素子16は例えば液晶、電気泳動素子等であり、表示装置における画素を構成する。図示の例では、出力素子16として液晶が、抵抗とコンデンサからなる等価回路で示されている。15は蓄積コンデンサ、17は垂直駆動回路、18は水平駆動回路である。

20

【0039】

この様な、フレキシブルな樹脂支持体上にTFT素子を2次元的に配列したシートにおける、支持体とTFT構成層との接着性を高め、機械的強度に優れて支持体の曲がりにも強い耐性を持たせることができる。

【0040】

《電極材料反発性を有する絶縁性領域》

本発明に係る絶縁性領域(絶縁性領域層ともいう)について説明する。

【0041】

本発明において、電極材料反発性を有する絶縁性領域とは、電極(具体的には、ソース電極やドレイン電極である)となる電極材料と反発する性能を有している領域(層ともいう)であり、薄膜トランジスタがボトムゲート型の場合には、有機半導体層上に形成され、トップゲート型の場合には、支持体上に直接またはその他の層(下引き層等)上に、パターンニングを行ない形成される。

30

【0042】

本発明では、パターンニングを行う手段としては、パターンニングを行うことができるものであればどのようなものを用いても構わないが、有機半導体層への影響を最小限に抑制する観点から、印刷などのウェットプロセスが好ましく、中でも、特に好ましいのはインクジェット法である。

【0043】

また、インクジェット法としては、ピエゾ方式など公知のインクジェットを用いることができるが、微小なパターンを描画できる観点から、静電吸引方式のインクジェットが好ましい。

40

【0044】

ここで、インクジェット法により絶縁性領域を形成する場合、インク吐出による形成領域を適正な大きさに調整する観点から、インク受容層を設けることが好ましい。インク受容層に液滴が吸収され、保持された後に乾燥または硬化させることで、液滴の広がりを抑えることができる。

【0045】

インク受容層としては、従来公知のインクジェット記録媒体に用いられている空隙型の受

50

容層が好ましく用いられる。

【0046】

電極材料反発性を有する絶縁性領域(層)としては、電極材料と反発する性能を有するものであればどのようなものを用いても構わないが、特開平9-292703号公報、特開平9-319075号公報、特開平10-244773号公報、特公昭54-26923号公報、特公昭56-23150号公報、特公昭61-614号公報、特開平8-82921号公報、特開平10-319579号公報、特開2000-275824号公報、特開2000-330268号公報、特開2001-201849号公報、特開2001-249445号公報、特開2001-324800号公報、特開2002-229189号公報、特開平4-324865号公報、特開平5-53318号公報、特開平5-257269号公報、特開平6-89023号公報、特開平7-199454号公報、特開平8-328240号公報、特開平9-62001号公報、特開平9-120157号公報、特開平11-30852号公報、特開2001-188339号公報、特開2001-343741号公報、特開2002-131894号公報、特開2002-268216号公報に記載されるいわゆる水なし平板のインキ反発性層等の形成材料を用いることができ、より好ましくはシリコンゴム層等の使用が好ましい。またはシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、シリコンポリマー系の接着剤等を用いてもよい。そのほか、水を主成分とする溶媒を用いた電極材料を使用する場合は、フェノール樹脂やエポキシ樹脂などの親油性の材料を使用してもよい。

10

【0047】

また、SCIENCE誌、299巻、1377頁等に示される様な超撥水性の材料も用いることができる。

20

【0048】

本発明に係る絶縁性領域は、光透過率が10%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1%以下である。これにより、有機半導体層の光による特性の劣化を抑えることができる。

【0049】

ここで、光透過率とは有機半導体層に光発生キャリアを発生させることのできる波長域における平均透過率を示す。一般的に350~750nmの光に対して遮光する性能を有していることが好ましい。

30

【0050】

また、この技術は有機半導体層の光による劣化を抑えるために有機半導体層に到達する光を抑えようとするものであることから、絶縁性領域で光透過率を低減させるだけでなく、有機半導体層上に形成され得る、中間層、受容層等、その他の層(多層の場合はすべての層)で光透過率が10%以下となるようにしてもよく、1%以下とすることがさらに好ましい。

【0051】

層の光透過率を下げるためには、層中に顔料や染料等の色材や紫外線吸収剤を含有させるといった手法を用いることができる。

【0052】

《流動性電極材料：ソース電極、ドレイン電極等の構成材料》

本発明の薄膜トランジスタの製造では、上記の絶縁性領域に下記に示す流動性電極材料を供給し、流動性電極材料が絶縁性領域で分断されることにより、絶縁性領域の両側に、各々ソース電極、ドレイン電極が形成される。

40

【0053】

本発明に係る流動性電極材料とは、具体的には、下記に示す導電性材料を含む、溶液、ペースト、インク、金属薄膜前駆体材料、液状分散物等であり、流動性電極材料を上記の絶縁性領域上に供給して、ソース電極、ドレイン電極を形成する方法としては、後述する有機半導体層の作製に用いられる種々の手段が適用可能であるが、中でも特に好ましく用いられるのは、インクジェット法である。

50

## 【0054】

ここで、インクジェット法により流動性電極材料を含むインクを絶縁性領域上に吐出してソース電極、ドレイン電極を形成する場合、インク吐出による電極形成領域を適正な大きさに調製する観点から、インク受容層を設けることが好ましい。インク受容層としては、従来公知のインクジェット記録媒体に用いられている空隙型の受容層が好ましく用いられる。

## 【0055】

インクジェット法を用いて流動性電極材料を絶縁性領域に吐出する場合、導電性材料を含むインクを調製するが、前記インクに用いられる溶媒や分散媒体が、有機半導体（有機半導体層）へのダメージの極力小さい材料を選択することが好ましい。また、ダメージは半導体材料にもよるが、例えば、ペンタセンを用いる場合は、水を50質量%以上含有することが好ましく、更に好ましくは、60質量%以上であり、特に好ましくは、90質量%以上含有する溶媒または分散媒体である。

10

## 【0056】

また、上記材料から形成された、透明導電膜等も使用することが出来る。

ここで、透明とは、光透過率（光としては、紫外光～可視光）が少なくとも50%以上のものであり、好ましくは80%以上である。

## 【0057】

（導電性材料）

導電性材料としては、電極として実用可能なレベルでの導電性があればよく、特に限定されず、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、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、酸化スズ・アンチモン、酸化インジウム・スズ（ITO）、フッ素ドーパ酸化亜鉛、亜鉛、炭素、グラファイト、グラッシーカーボン、銀ペーストおよびカーボンペースト、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガン、ジルコニウム、ガリウム、ニオブ、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム混合物、リチウム/アルミニウム混合物等が用いられるが、特に、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、ITOおよび炭素が好ましい。

20

30

## 【0058】

また、導電性材料としては、導電性ポリマーや金属微粒子などを好適に用いることができる。金属微粒子を含有する分散物としては、たとえば公知の導電性ペーストなどを用いても良いが、好ましくは、粒子径が1nm～50nm、好ましくは1nm～10nmの金属微粒子を含有する分散物である。

## 【0059】

金属微粒子の材料としては白金、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、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、亜鉛等を用いることができる。

40

## 【0060】

これらの金属からなる微粒子を、主に有機材料からなる分散安定剤を用いて、水や任意の有機溶剤である分散媒中に分散した分散物を用いて電極を形成するのが好ましい。

## 【0061】

このような金属微粒子の分散物の作製方法として、ガス中蒸発法、スパッタリング法、金属蒸気合成法などの物理的生成法や、コロイド法、共沈法などの、液相で金属イオンを還元して金属微粒子を生成する化学的生成法が挙げられるが、好ましくは、特開平11-76800号公報、同11-80647号公報、同11-319538号公報、特開2000-239853号公報等に示されたコロイド法、特開2001-254185号公報、同2001-53028号公報、同2001-35255号公報、同2000-1241

50



57号公報、同2000-123634号公報などに記載されたガス中蒸発法により製造された金属微粒子の分散物である。これらの金属微粒子分散物を用いて前記電極や前記回路を成形し、溶媒を乾燥させた後、必要に応じて100～300、好ましくは150～200の範囲で形状様に加熱することにより、金属微粒子を熱融着させ、目的の形状を有する電極パターン、回路パターンを形成するものである。

【0062】

さらに、ソース電極、ドレイン電極としては、ドーピング等で導電率を向上させた公知の導電性ポリマーを用いることも好ましく、例えば、導電性ポリアニリン、導電性ポリピロール、導電性ポリチオフェン、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なども好適に用いられる。これによりソース電極とドレイン電極と有機半導体層との接触抵抗を低減することができる。

10

【0063】

本発明において、上記のソース電極、ドレイン電極等のパターンニング方法は、電極材料反発性を有する絶縁性領域に流動性電極材料を供給して、ソース電極、ドレイン電極のパターンニングが可能なものであればどのようなものを用いても構わない。

【0064】

《ゲート電極の構成材料》

本発明に係るゲート電極の構成材料は、上記ソース電極、ドレイン電極の構成材料と同様な材料を使用することができる。

【0065】

《インク受容層》

本発明に係るインク受容層について説明する。

20

【0066】

本発明に係る電極材料反発性を有する絶縁性領域や前記絶縁性領域に流動性電極材料をインクジェットノズルを用いて吐出し、絶縁性領域上で分断された流動性電極材料により形成されるソース電極、ドレイン電極の形成方法としては、絶縁性領域形成用素材や、ソース電極、ドレイン電極形成用素材を含有する溶液あるいは分散液等を直接インクジェット法によりインク受容層にパターンニングして形成することが好ましい。

【0067】

ここで、インク受容層としては、空隙型が好ましく、空隙型は、微粒子及び水溶性バインダーを混合して塗布したものである。

30

【0068】

インク受容層に用いることのできる微粒子としては、無機微粒子や有機微粒子を挙げることができるが、特に、微粒子が容易に得やすいことから無機微粒子が好ましい。そのような無機微粒子としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。上記無機微粒子は、1次粒子のまま用いても、また、2次凝集粒子を形成した状態で使用することもできる。

40

【0069】

無機微粒子としては、アルミナ、擬ペーマイト、コロイダルシリカもしくは気相法により合成された微粒子シリカが好ましく、気相法で合成された微粒子シリカが、特に好ましい。この気相法で合成されたシリカは、表面がA1で修飾されたものであっても良い。表面がA1で修飾された気相法シリカのA1含有率は、シリカに対して質量比で0.05%～5%のものが好ましい。

【0070】

上記無機微粒子の粒径は、いかなる粒径のものも用いることができるが、平均粒径が1μ

50

m以下のものが好ましく、更に好ましくは、0.2 μm以下であり、特に好ましくは、0.1 μm以下である。

【0071】

ここで、粒径の下限は特に限定されないが、無機微粒子の製造上の観点から、概ね0.003 μm以上であることが好ましく、特に好ましくは、0.005 μm以上である。

【0072】

上記無機微粒子の平均粒径は、多孔質層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、100個の任意の粒子の粒径を求めて、その単純平均値(個数平均)として求められる。ここで、個々の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。

【0073】

上記微粒子は、1次粒子のまま、あるいは2次粒子もしくはそれ以上の高次凝集粒子で多孔質皮膜中に存在していても良いが、上記の平均粒径は、電子顕微鏡で観察したときに多孔質層中で独立の粒子を形成しているものの粒径を言う。

【0074】

上記微粒子の水溶性塗布液における含有量は、5質量%~40質量%が好ましく、特に好ましくは、7質量%~30質量%である。

【0075】

空隙型の受容層に含有される親水性バインダーとしては、特に制限はなく、従来公知の親水性バインダーを用いることができ、例えば、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等を用いることができるが、ポリビニルアルコールが特に好ましい。

【0076】

ポリビニルアルコールは、無機微粒子との相互作用を有しており、無機微粒子に対する保持力が特に高く、更に、吸湿性の湿度依存性が比較的小さなポリマーである。本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコールとしては、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

【0077】

酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールは、平均重合度が300以上のものが好ましく用いられ、特に平均重合度が1000~5000のものが好ましく用いられる。ケン化度は、70%~100%のものが好ましく、80%~99.5%のものが特に好ましい。

【0078】

カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭61-10483号公報に記載されているような、第1~3級アミノ基や第4級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、これらはカチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【0079】

カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、トリメチル-(2-アクリルアミド-2,2-ジメチルエチル)アンモニウムクロライド、トリメチル-(3-アクリルアミド-3,3-ジメチルプロピル)アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチル-(3-メタクリルアミドプロピル)アンモニウムクロライド、N-(1,1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド等が挙げられる。

【0080】

カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1モル%~10モル%、好ましくは0.2モル%~5モル%である。

10

20

30

40

50

## 【0081】

アニオン変性ポリビニルアルコールは、例えば、特開平1-206088号公報に記載されているアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号公報、および同63-307979号公報に記載されているビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体、及び特開平7-285265号公報に記載されている水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

## 【0082】

また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平7-9758号公報に記載されているポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号公報に記載されている疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。

10

## 【0083】

ポリビニルアルコールは、重合度や変性の種類違いなどの2種類以上を併用することもできる。特に、重合度が2000以上のポリビニルアルコールを使用する場合には、予め、無機微粒子分散液に重合度が1000以下のポリビニルアルコールを無機微粒子に対して0.05質量%~10質量%、好ましくは0.1質量%~5質量%添加してから、重合度が2000以上のポリビニルアルコールを添加すると、著しい増粘が無く好ましい。

## 【0084】

空隙型の受容層の親水性バインダーに対する微粒子の比率は、多孔質層の空隙率を適正に保ち、十分な空隙容量を保持しながら、過剰の親水性バインダーがインクジェット記録時に膨潤して空隙を塞ぐことを防止し、導電性ポリマーの吸収速度を適正に保ち、且つ、多孔質層のひび割れを防止する観点から、質量比で2倍~20倍であることが好ましく、更に好ましくは、2.5倍~12倍であり、特に好ましくは、3倍~10倍である。

20

## 【0085】

## 《半導体層》

本発明に係る半導体層は、従来公知のアモルファスシリコン、ポリシリコン等の無機または有機の半導体材料を含むことが出来るが、本発明では、有機半導体材料を含むことが好ましい。

## 【0086】

## 《有機半導体材料》

本発明に係る有機半導体材料としては、共役系材料が用いられ、例えばポリピロール、ポリ(N-置換ピロール)、ポリ(3-置換ピロール)、ポリ(3,4-二置換ピロール)などのポリピロール類、ポリチオフェン、ポリ(3-置換チオフェン)、ポリ(3,4-二置換チオフェン)、ポリベンゾチオフェンなどのポリチオフェン類、ポリイソチアナフテンなどのポリイソチアナフテン類、ポリチェニレンピニレンなどのポリチェニレンピニレン類、ポリ(p-フェニレンピニレン)などのポリ(p-フェニレンピニレン)類、ポリアニリン、ポリ(N-置換アニリン)、ポリ(3-置換アニリン)、ポリ(2,3-置換アニリン)などのポリアニリン類、ポリアセチレンなどのポリアセチレン類、ポリジアセチレンなどのポリジアセチレン類、ポリアズレンなどのポリアズレン類、ポリピレンなどのポリピレン類、ポリカルバゾール、ポリ(N-置換カルバゾール)などのポリカルバゾール類、ポリセレノフェンなどのポリセレノフェン類、ポリフラン、ポリベンゾフランなどのポリフラン類、ポリ(p-フェニレン)などのポリ(p-フェニレン)類、ポリインドールなどのポリインドール類、ポリピリダジンなどのポリピリダジン類、ナフタセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、ジベンゾペンタセン、テトラベンゾペンタセン、ピレン、ジベンゾピレン、クリセン、ペリレン、コロネン、テリレン、オバレン、クオテリレン、サーカムアントラセンなどのポリアセン類およびポリアセン類の炭素の一部をN、S、Oなどの原子、カルボニル基などの官能基に置換した誘導体(トリフェノジオキサジン、トリフェノジチアジン、ヘキサセン-6,15-キノンなど)、ポリビニルカルバゾール、ポリフェニレンスルフィド、ポリビニレンスルフィドなどのポリマーや特開平11-195790に記載された多環縮合体などを用いることができる。

30

40

50

## 【0087】

また、これらのポリマーと同じ繰返し単位を有するたとえばチオフェン6量体である - セクシチオフェン、 - ジヘキシル - - セクシチオフェン、 - ジヘキシル - - キンケチオフェン、 - ビス(3-プトキシプロピル) - - セクシチオフェン、スチリルベンゼン誘導体などのオリゴマーも好適に用いることができる。

## 【0088】

さらに銅フタロシアニンや特開平11-251601号公報に記載のフッ素置換銅フタロシアニンなどの金属フタロシアニン類、ナフタレン1,4,5,8-テトラカルボン酸ジイミド、N,N'-ビス(4-トリフルオロメチルベンジル)ナフタレン1,4,5,8-テトラカルボン酸ジイミドとともに、N,N'-ビス(1H,1H-ペルフルオロオクチル)、N,N'-ビス(1H,1H-ペルフルオロブチル)及びN,N'-ジオクチルナフタレン1,4,5,8-テトラカルボン酸ジイミド誘導体、ナフタレン2,3,6,7-テトラカルボン酸ジイミドなどのナフタレンテトラカルボン酸ジイミド類、及びアントラセン2,3,6,7-テトラカルボン酸ジイミドなどのアントラセンテトラカルボン酸ジイミド類などの縮合環テトラカルボン酸ジイミド類、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>76</sub>、C<sub>78</sub>、C<sub>84</sub>等フラーレン類、SWNTなどのカーボンナノチューブ、メロシアニン色素類、ヘミシアニン色素類などの色素などがあげられる。

## 【0089】

これらの共役系材料のうちでも、チオフェン、ピニレン、チェニレンピニレン、フェニレンピニレン、p-フェニレン、これらの置換体またはこれらの2種以上を繰返し単位とし、かつ該繰返し単位の数nが4~10であるオリゴマーもしくは該繰返し単位の数nが20以上であるポリマー、ペンタセンなどの縮合多環芳香族化合物、フラーレン類、縮合環テトラカルボン酸ジイミド類、金属フタロシアニンよりなる群から選ばれた少なくとも1種が好ましい。

## 【0090】

また、その他の有機半導体材料としては、テトラチアフルバレン(TTF)-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯体、ビスエチレンテトラチアフルバレン(BEDTTF)-過塩素酸錯体、BEDTTF-ヨウ素錯体、TCNQ-ヨウ素錯体、などの有機分子錯体も用いることができる。さらにポリシラン、ポリゲルマンなどの共役系ポリマーや特開2000-260999に記載の有機・無機混成材料も用いることができる。

## 【0091】

本発明においては、有機半導体層に、たとえば、アクリル酸、アセトアミド、ジメチルアミノ基、シアノ基、カルボキシル基、ニトロ基などの官能基を有する材料や、ベンゾキノ誘導体、テトラシアノエチレンおよびテトラシアノキノジメタンやそれらの誘導体などのように電子を受容するアクセプターとなる材料や、たとえばアミノ基、トリフェニル基、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、フェニル基などの官能基を有する材料、フェニレンジアミンなどの置換アミン類、アントラセン、ベンゾアントラセン、置換ベンゾアントラセン類、ピレン、置換ピレン、カルバゾールおよびその誘導体、テトラチアフルバレンとその誘導体などのように電子の供与体であるドナーとなるような材料を含有させ、いわゆるドーピング処理を施してもよい。

## 【0092】

前記ドーピングとは電子授与性分子(アクセプター)または電子供与性分子(ドナー)をドーパントとして該薄膜に導入することを意味する。従って、ドーピングが施された薄膜は、前記の縮合多環芳香族化合物とドーパントを含有する薄膜である。本発明に用いるドーパントとしては公知のものを採用することができる。

## 【0093】

(有機半導体層の作製方法)

これら有機半導体層の作製方法としては、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法、スパッタリング法、プラズマ重合法、電解重合法、化学重合法、スプレーコート法

10

20

30

40

50

、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、パーコート法、ダイコート法、インクジェット法およびLB法等が挙げられ、材料に応じて使用できる。ただし、この中で生産性の点で、有機半導体の溶液を用いて簡単かつ精密に薄膜が形成できるスピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、ロールコート法、パーコート法、ダイコート法、インクジェット法等が好まれる。

【0094】

尚、Advanced Material誌 1999年 第6号、p480~483に記載の様に、ペンタセン等前駆体が溶媒に可溶であるものは、塗布により形成した前駆体の膜を熱処理して目的とする有機材料の薄膜を形成しても良い。

【0095】

これら有機半導体材料からなる有機半導体層の膜厚としては、特に制限はないが、得られたトランジスタの特性は、有機半導体層の膜厚に大きく左右される場合が多く、その膜厚は、有機半導体材料の種類にもよるが、一般に1 $\mu$ m以下、特に10nm~300nmが好ましい。

【0096】

《中間層》

本発明の薄膜トランジスタの好ましい一態様である、有機薄膜トランジスタは、有機半導体層に接して中間層を有することが好ましい。有機半導体層に接して中間層を設けることにより、有機半導体層の空気や水による劣化を抑えることができる。さらに、中間層を設けることにより、折れ曲がり等による耐久性も向上し、これによりトランジスタとしての特性の低下を抑えることができる。

【0097】

また、有機半導体材料や、インク反撥性の絶縁性領域を形成する材料やその溶媒の種類にもよるが、絶縁性領域を形成する際に有機半導体層に与えるダメージを抑制する効果を得ることができる。

【0098】

中間層としては、有機半導体トランジスタの製造過程や製造後に、有機半導体層へ影響を与えない材料を選択する。

【0099】

そのような材料としては、半導体材料の種類にもよるが、ポリビニルフェノールやノボラック樹脂等のフェノール樹脂、エポキシ樹脂、親水性ポリマー等を用いることができる。

【0100】

親水性ポリマーは、水、または酸性水溶液、アルカリ性水溶液、アルコール水溶液、各種の界面活性剤の水溶液に対して、溶解性または分散性を有するポリマーである。たとえばポリビニルアルコールや、HEMA、アクリル酸、アクリルアミドなどの成分からなるホモポリマー、コポリマーを好適に用いることができる。またその他の材料として、無機酸化物、無機窒化物を含有する材料も、有機半導体への影響を与えず、その他塗布工程での影響を与えないので好ましい。さらに後述するゲート絶縁層の材料も用いることができる。

【0101】

無機酸化物または無機窒化物を含有する中間層は、大気圧プラズマ法で形成されるのが好ましい。

【0102】

大気圧下でのプラズマ法による薄膜の形成方法は、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電し、反応性ガスをプラズマ励起し、基材上に薄膜を形成する処理で、その方法については特開平11-61406号公報、同11-133205号公報、特開2000-121804号公報、同2000-147209号公報、同2000-185362号公報等に記載されている(以下、大気圧プラズマ法とも称する)。これによって高機能性の薄膜を、生産性高く形成することができる。

【0103】

10

20

30

40

50

## 《ゲート絶縁層》

本発明の薄膜トランジスタのゲート絶縁層としては種々の絶縁膜を用いることができるが、特に、比誘電率の高い無機酸化物皮膜が好ましい。無機酸化物としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化スズ、酸化バナジウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコニウム酸チタン酸バリウム、ジルコニウム酸チタン酸鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、フッ化バリウムマグネシウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ニオブ酸ビスマス、トリオキサイドイットリウムなどが挙げられる。それらのうち好ましいのは、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタンである。窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の無機窒化物も好適に用いることができる。

10

## 【0104】

上記皮膜の形成方法としては、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法、スパッタリング法、大気圧プラズマ法などのドライプロセスや、スプレーコート法、スピニングコート法、ブレードコート法、デ IPP コート法、キャスト法、ロールコート法、パーコート法、ダイコート法などの塗布による方法、印刷やインクジェットなどのパターンニングによる方法などのウェットプロセスが挙げられ、材料に応じて使用できる。

## 【0105】

ウェットプロセスは、無機酸化物の微粒子を、任意の有機溶剤あるいは水に必要なに応じて界面活性剤などの分散補助剤を用いて分散した液を塗布、乾燥する方法や、酸化物前駆体、例えばアルコキシド体の溶液を塗布、乾燥する、いわゆるゾルゲル法が用いられる。

20

## 【0106】

これらのうち好ましいのは、上述した大気圧プラズマ法による製膜または陽極酸化法である。

## 【0107】

ゲート絶縁層が陽極酸化膜または該陽極酸化膜と絶縁膜とで構成されることも好ましい。陽極酸化膜は封孔処理されることが望ましい。陽極酸化膜は、陽極酸化が可能な金属を公知の方法により陽極酸化することにより形成される。

## 【0108】

陽極酸化処理可能な金属としては、アルミニウムまたはタンタルを挙げることができ、陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理を行なうことにより、酸化被膜が形成される。陽極酸化処理に用いられる電解液としては、多孔質酸化皮膜を形成することができるものならばいかなるものでも使用でき、一般には、硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸、ホウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはこれらを2種類以上組み合わせた混酸あるいはそれらの塩が用いられる。陽極酸化の処理条件は使用する電解液により種々変化するので一概に特定し得ないが、一般的には、電解液の濃度が1質量%~80質量%、電解液の温度5~70、電流密度0.5 A/dm<sup>2</sup>~60 A/dm<sup>2</sup>、電圧1V~100V、電解時間10秒~5分の範囲が適当である。好ましい陽極酸化処理は、電解液として硫酸、リン酸、ホウ酸、酒石酸等やそれらの塩の水溶液を用い、直流電流で処理する方法であるが、交流電流を用いることもできる。これらの酸の濃度は5質量%~45質量%であることが好ましく、電解液の温度20~50、電流密度0.5 A/dm<sup>2</sup>~20 A/dm<sup>2</sup>で20秒~250秒間電解処理するのが好ましい。

30

40

## 【0109】

また有機化合物皮膜としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、光ラジカル重合系、光カチオン重合系の光硬化性樹脂、あるいはアクリロニトリル成分を含有する共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ノボラック樹脂、およびシアノエチルプルラン等を用いることもできる。

## 【0110】

50

有機化合物皮膜の形成法としては、前記ウェットプロセスが好ましい。

無機酸化物皮膜と有機酸化物皮膜は積層して併用することができる。またこれら絶縁膜の膜厚としては、一般に50nm~3μm、好ましくは、100nm~1μmである。

【0111】

ゲート絶縁層と有機半導体層の間に、任意の配向処理を施してもよい。シランカップリング剤、たとえばオクタデシルトリクロロシラン、トリクロロメチルシラザンや、アルカン燐酸、アルカンスルホン酸、アルカンカルボン酸などの自己組織化配向膜が好適に用いられる。

【0112】

《支持体》

本発明に係る支持体について説明する。

【0113】

本発明において支持体は樹脂からなり、例えばプラスチックフィルムシートを用いることができる。前記プラスチックフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート(PE T)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート(PC)、セルローストリアセテート(TAC)、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)等からなるフィルム等が挙げられる。このように、プラスチックフィルムを用いることで、ガラス基板を用いる場合に比べて軽量化を図ることができ、可搬性を高めることができるとともに、衝撃に対する耐性を向上できる。

【0114】

また本発明の有機薄膜トランジスタ上には封止膜を設けることも可能である。封止膜としては前述した無機酸化物または無機窒化物等が挙げられ、上述した大気圧プラズマ法で形成するのが好ましい。これにより、有機薄膜トランジスタの耐久性が向上する。

【0115】

《下引き層》

本発明の薄膜トランジスタは、無機酸化物及び無機窒化物から選ばれる化合物を含有する下引き層及びポリマーを含む下引き層の少なくとも一方を有することが好ましい。

【0116】

下引き層に含有される無機酸化物としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化スズ、酸化バナジウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコニウム酸チタン酸バリウム、ジルコニウム酸チタン酸鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、フッ化バリウムマグネシウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ニオブ酸ビスマス、トリオキサイドリウム等が挙げられる。また無機窒化物としては窒化ケイ素、窒化アルミニウム等が挙げられる。

【0117】

それらのうち好ましいのは、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、窒化ケイ素である。

【0118】

本発明において、無機酸化物及び無機窒化物から選ばれる化合物を含有する下引き層は上述した大気圧プラズマ法で形成されるのが好ましい。

【0119】

ポリマーを含む下引き層に用いるポリマーとしては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、セルロース樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノキシ樹脂、ノルボルネン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニルとビニルアルコールの共重合体、部分加水分解した塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、エチレン-ビニ

10

20

30

40

50

ルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール、塩素化ポリ塩化ビニル、エチレン - 塩化ビニル共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体、ポリアミド樹脂、エチレン - ブタジエン樹脂、ブタジエン - アクリロニトリル樹脂等のゴム系樹脂、シリコーン樹脂、フッ素系樹脂等を挙げることができる。

【0120】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0121】

実施例 1

《薄膜トランジスタ 1 の作製》：ボトムゲート型

以下に記載のようにして、図 1 ( a ) に記載のような層構成を有する薄膜トランジスタ 1 を作製した。また、薄膜トランジスタ 1 の作製手順を図 3 の ( 1 ) ~ ( 6 ) を参照しながら、工程 ( 1 ) ~ 工程 ( 3 ) として説明する。尚、図 1 ( a ) と図 3 の ( 6 ) は同一構成を示す図面である。

【0122】

《薄膜トランジスタ 1 の作製》

工程 ( 1 ) : 図 3 の ( 1 )

支持体 1 上へ、ゲート電極 2、有機半導体層 3 を下記に記載のようにして行ない、図 3 の ( 1 ) に示すような層構成を得た。

【0123】

( 支持体の作製 )

厚さ 200  $\mu\text{m}$  の P E S フィルムからなる支持体 1 の表面に 50 W /  $\text{m}^2$  / 分の条件でコロナ放電処理を施し、下記組成の塗布液を乾燥膜厚 2  $\mu\text{m}$  になるように塗布し、90 で 5 分間乾燥した後、60 W /  $\text{cm}$  の高圧水銀灯下 10  $\text{cm}$  の距離から 4 秒間硬化させた。

【0124】

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体	60 g	
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 2 量体	20 g	
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 3 量体以上の成分	20 g	
ジエトキシベンゾフェノン UV 開始剤	2 g	
シリコーン系界面活性剤	1 g	30
メチルエチルケトン	75 g	
メチルプロピレングリコール	75 g	

さらにその層の上に下記条件で連続的に大気圧プラズマ処理して厚さ 50  $\text{nm}$  の酸化ケイ素膜を設け、下引き層 ( 図示していない ) とした。

【0125】

( 使用ガス )

不活性ガス：ヘリウム 98 . 25 体積 %

反応性ガス：酸素ガス 1 . 5 体積 %

反応性ガス：テトラエトキシシラン蒸気 ( ヘリウムガスにてバブリング ) 0 . 25 体積 %

( 放電条件 )

放電出力：10 W /  $\text{cm}^2$

( 電極条件 )

電極は、冷却水による冷却手段を有するステンレス製ジャケットロール母材に対して、セラミック溶射によるアルミナを 1  $\text{mm}$  被覆し、その後、テトラメトキシシランを酢酸エチルで希釈した溶液を塗布乾燥後、紫外線照射により封孔処理を行い、表面を平滑にして、J I S B 0601 に規定の表面粗さ ( R m a x ) が 5  $\mu\text{m}$  になるように調整した誘電体 ( 比誘電率 10 ) を有するロール電極であり、アースされている。一方、印加電極としては、中空の角型のステンレスパイプに対し、上記同様の誘電体を同条件にて被覆した。

【0126】

( ゲート電極形成工程 )

10

20

30

40

50



上記の下引き層上に、下記組成の光感応性樹脂 1 を塗布し、100 にて1分間乾燥させることで、厚さ2 μmの光感応性樹脂層を形成した。

(光感応性樹脂 1)

色素 A

7 部

ノボラック樹脂 (フェノールと m -、p - 混合クレゾールとホルムアルデヒドを共縮合させたノボラック樹脂 (Mw = 4000、フェノール / m - クレゾール / p - クレゾールのモル比がそれぞれ 5 / 57 / 38))

90 部

クリスタルバイオレット

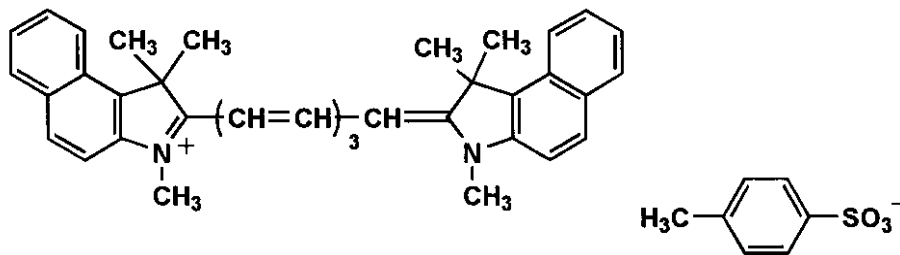
3 部

【0127】

【化1】

10

### 色素A



20

【0128】

発振波長 830 nm、出力 100 mW の半導体レーザーで 200 mJ / cm<sup>2</sup> のエネルギー密度でゲートラインおよびゲート電極のパターンを露光した後、アルカリ水溶液で現像し、レジスト像を得た。

【0129】

さらにその上に、スパッタ法により、厚さ 300 nm のアルミニウム皮膜を一面に成膜した後、MEK で上記光感応性樹脂層の残存部を除去することで、ゲートラインおよびゲート電極 2 を作製した。

30

【0130】

(陽極酸化皮膜形成工程)

以上のフィルム基板をよく洗浄した後、50 g / L のホウ酸アンモニウム水溶液中で、5 分間、100 V の定電圧電源から供給される直流を用いて、陽極酸化皮膜の厚さが 120 nm になるように陽極酸化皮膜 (図示していない) を作製し、超純水でよく洗浄した。

【0131】

(ゲート絶縁層形成工程)

さらにフィルム温度 200 にて、上述した大気圧プラズマ法の使用ガスを下記に変更し、厚さ 30 nm の酸化ケイ素層であるゲート絶縁層 2 a を設けた。

【0132】

(使用ガス)

不活性ガス：ヘリウム 98 . 25 体積%

反応性ガス：酸素ガス 1 . 5 体積%

反応性ガス：テトラエトキシシラン蒸気 (ヘリウムガスにてバブリング) 0 . 25 体積%

(有機半導体層形成工程)

次に、ゲート絶縁層 2 a の上に、下記化合物 C のクロロホルム溶液を、ピエゾ方式のインクジェット法を用いて、チャンネルを形成すべき領域に吐出し、窒素ガス中で、50 で 3 分乾燥し、200 で 10 分の熱処理を行ったところ、厚さ 50 nm のペンタセン薄膜である有機半導体層 3 を形成した。

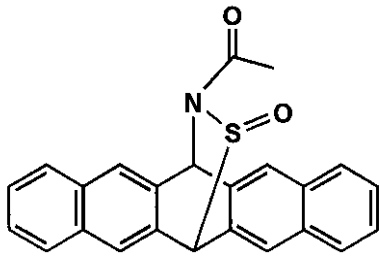
【0133】

40

50

## 【化 2】

## 化合物C



10

## 【0134】

工程(2)：図3の(2)～(3)、絶縁性領域6の形成

図3の(3)に示すように、有機半導体層3上にスクリーン印刷法により、シリコーン接着剤(東レダウコーニングシリコーン(株)製、SE9185)を付着させ、50℃にて硬化させ、幅20μm、厚さ3μmのシリコーンゴムから成る絶縁性領域層6を形成した。

## 【0135】

工程(3)：図3の(4)～(6)：ソース電極5、ドレイン電極4形成

図3の(4)に示すように示すように、上記の絶縁性領域6の表面に、電極形成材料である、ポリスチレンスルホン酸とポリ(エチレンジオキシチオフェン)の水分散液(バイエル製 Baytron P)をインクジェット法によりインク液滴8として吐出し、図3(5)に示すように、絶縁性領域6の両側にインク液滴8a、8bが分断されたところで、60℃で乾燥させ、図3の(6)に示すように、ソース電極5、ドレイン電極6を各々作製した。

20

## 【0136】

ここで、図3の(4)、図3の(5)で示される工程を支持体1の上方から見た平面図として、各々図5の(a)、図5の(b)として示す。

30

## 【0137】

図5(a)では吐出直後の電極形成材料はインク液滴8として絶縁性領域6と有機半導体層3上の両方に存在しているが、所定の時間経過後には、図5の(b)に示すように、絶縁性領域6の電極材料反発性により、該領域6の両側にインク液滴8a、インク液滴8bが分断される。最終的に、前記インク液滴8aは、ソース電極5にインク液滴8bはドレイン電極4を形成する。

## 【0138】

ここで、図5(a)では、インク液滴8が絶縁性領域6と有機半導体層3上の両方に存在しているが、インクジェットノズルの調整により、図6の(a)、(b)に示すように、インク液滴を予め、絶縁性領域6の両側にインク液滴8として吐出し、インク液滴8a、インク液滴8bを各々形成することも出来る。

40

## 【0139】

以上のようにして、本発明の有機薄膜トランジスタ1を製造した。

得られた薄膜トランジスタはpチャネルエンハンスメント型FETの良好な動作特性を示し、飽和領域のキャリア移動度は0.2であった。また、 $V_d$ (ソース・ドレインバイアス)が-50Vの時、 $V_g$ (ゲートバイアス)が-30V、0Vにおけるドレイン電流値の比(on/off比)は50万であった。

## 【0140】

実施例2

実施例1にて、絶縁性領域6の材料に、実施例1のシリコーン接着剤とカーボンブラック

50

を質量比 2 : 1 の比率でよく混練した組成物を用いた以外は、同様にして薄膜トランジスタ 2 を作製し、評価した。

【 0 1 4 1 】

得られた薄膜トランジスタ 2 は、実施例 1 の薄膜トランジスタ 1 と同様に良好な動作特性を示した。また、このトランジスタの絶縁性領域 6 における白色光の光透過率は 0 . 1 % であり、トランジスタを 3 0 0 0 L u x の蛍光灯下で動作させても、特性に変化は見られなかった。

【 0 1 4 2 】

実施例 3

実施例 1 の薄膜トランジスタ 1 の作製において、下記のような変更を加えた以外は同様に 10  
して、薄膜トランジスタ 3 を作製した。

【 0 1 4 3 】

( 1 ) 有機半導体層 3 の形成を下記のように変更

Zn および Ni の含有量が 1 0 p p m 以下になるよう良く精製した、ポリ ( 3 - ヘキシルチオフェン ) の r e g i o r e g u l a r 体 ( アルドリッチ社製 ) のクロロホルム溶液を調製した。この溶液を、ピエゾ型のインクジェットを用いて吐出しパターンニングし、室温で乾燥させた後、N<sub>2</sub> ガス置換雰囲気中で、5 0 、 3 0 分間の熱処理を施した。このとき、ポリ ( 3 - ヘキシルチオフェン ) の膜厚は 3 0 n m であった。

【 0 1 4 4 】

( 2 ) ソース電極 5、ドレイン電極 4 の作製工程を下記に変更 20

市販の銀ペースト ( 藤倉化成製、ドータイト D - 5 5 0 ) を用い、実施例 1 と同様に形成したシリコンゴムから成る絶縁性領域層 6 の上に塗工し、乾燥させることで、ソース電極 5、ドレイン電極 6 を各々形成した。

【 0 1 4 5 】

得られた薄膜トランジスタ 3 は p チャネルエンハンスメント型 F E T の良好な動作特性を示し、飽和領域のキャリア移動度は、0 . 0 3 であった。また、V<sub>d</sub> ( ソース・ドレインバイアス ) が - 5 0 V の時、V<sub>g</sub> ( ゲートバイアス ) が - 3 0 V、+ 1 0 V におけるドレイン電流値の比 ( o n / o f f 比 ) は 2 7 万であった。

【 0 1 4 6 】

実施例 4 30

《 薄膜トランジスタ 4 の作製 》

薄膜トランジスタ 1 の作製において、図 7 の ( 2 ) に記載の受容層 7 ( インク受容層ともいう ) を有機半導体層 3 上に設け、次いで、絶縁性領域 6 の形成を下記のように変更し、ソース電極 5、ドレイン電極 4 が各々、前記受容層 7 中に設けられた以外は同様にして、図 7 の ( 1 ) ~ ( 7 ) に示すようにして、図 1 ( b ) に示される薄膜トランジスタ 4 を製造した。

【 0 1 4 7 】

《 絶縁性領域 6 の形成 》

図 3 の ( 2 ) に示すように、有機半導体層 3 上に下記の組成物 2 をアイソパー E ” ( イソパラフィン系炭化水素、エクソン化学 ( 株 ) 製 ) 単独溶媒で固形分濃度 1 0 . 3 質量 % に 40  
希釈した液体を、インクジェット法により図 4 に示すようにインク液滴 6 a を吐出した後、乾燥して、図 3 ( 3 ) に示すような、厚さ 0 . 4 μ m のシリコンゴム層からなる絶縁性領域 ( 層 ) 6 を形成した。

【 0 1 4 8 】

( 組成物 2 の組成 )

， - ジビニルポリジメチルシロキサン

( 分子量約 6 0 , 0 0 0 )

1 0 0 部

H M S - 5 0 1 ( 両末端メチル ( メチルハイドロジェンシロキサン )

( ジメチルシロキサン ) 共重合体、S i H 基数 / 分子量 =

0 . 6 9 モル / g、チッソ ( 株 ) 製 )

7 部

50

ビニルトリス（メチルエチルケトキシイミノ）シラン 3部  
 S R X - 2 1 2（白金触媒、東レ・ダウコーニングシリコーン  
 （株）製、） 5部

尚、図1（b）と図7の（7）は同一構成である。

【0149】

尚、受容層7を形成するための塗工液の調製方法は下記の通りである。

（インク受容層の塗工液の調製）

コロイダルシリカ（日産化学工業（株）製：1次粒子径10nm～20nm、20%水分  
 分散液）3kg中に、気相法シリカである日本アエロジル社製A E R O S I L 3 0 0（1次  
 粒子径7nm）0.6kgを吸引分散した後、純水を加え7Lの分散液を調製した。さら  
 にホウ酸27gとホウ砂23gを含有する水溶液0.7Lを添加し、消泡剤（S N 3 8 1  
 ：サンノブコ社製）を1g添加した。

【0150】

高压ホモジナイザーで $2.45 \times 10^7$  Paの圧力で2回分散し、シリカ混合水分散液を  
 調製した。このシリカ混合水分散液1Lに、40 で攪拌しながら、ポリビニルアルコー  
 ルの5%水溶液1Lを混合し、インク受容層の塗工液を調製した。有機半導体層の表面に  
 、インクジェット法により上記の塗工液を吐出し、窒素ガス中で100 にて乾燥し、厚  
 さ2 $\mu$ mのインク受容層を形成した。

【0151】

実施例5

《薄膜トランジスタ5の作製》

薄膜トランジスタ1の作製において、図8の（5）に記載のように、有機半導体層3と絶  
 縁性領域6との間に中間層3aが設けられていることを除けば、同様にして薄膜トランジ  
 スタ5を作製した。

【0152】

実施例1と同様に、有機半導体層の形成まで行った後、有機半導体層の表面に、PVAの  
 超純水水溶液をダイコーターで塗布し、乾燥させ、厚さ0.5 $\mu$ mのPVA皮膜が形成さ  
 れた。さらに実施例4と同様に、絶縁性領域6を形成し、硬化させた後、超純水でよくす  
 すぎながら、絶縁性領域以外のPVA皮膜を除去した。さらに実施例1と同じ方法で、ソ  
 ース電極5、ドレイン電極6を各々形成した。得られた薄膜トランジスタは、pチャネル  
 エンハンスメント型FETの良好な動作特性を示し、実施例1同様の特性値を得た。

【0153】

尚、図8の（8）と図1（c）で示される構成は同一構成である。

実施例6

実施例5にて、PVAと等量の水分散性のカーボンブラックを添加し、これを塗布、乾燥  
 することで、厚さ1 $\mu$ mの中間層を形成した以外は、実施例5と同様に薄膜トランジスタ  
 6を作製した。得られた薄膜トランジスタ6は、pチャネルエンハンスメント型FETの  
 良好な動作特性を示し、実施例1同様の特性値を得た。また、この素子の絶縁性領域6の  
 部分の光透過率は0.2%であり、2000cdの蛍光灯下でも動作に影響はなかった。

【0154】

実施例1～実施例6で得られた、本発明の薄膜トランジスタ1～6は、各々、従来のような  
 ソース電極、ドレイン電極をフォトリソのような高度に複雑な工程を経ずに簡便に作製  
 でき、且つ、ソース電極とドレイン電極間の短絡（ショート）も発生せず、また、得られ  
 た薄膜トランジスタは、各々pチャネルエンハンスメント型FETの良好な動作特性を示  
 すことがわかった。

【0155】

上記から、本発明の薄膜トランジスタの製造方法では、ソース電極、ドレイン電極等が形  
 成されるパターン部は電極材料反発性を有する絶縁性領域を跨ぐようにパターン形成する  
 だけでよく、例えば、図4～図8で示したように、インクジェット法により吐出された流  
 動性電極材料は、絶縁性領域上で自動的に分断されて、所定の領域に供給され、ソース電

10

20

30

40

50

極、ドレイン電極が形成される。

【0156】

このように、従来公知のような極めて高い位置精度（パターン精度）が要求される、ソース電極、ドレイン電極の形成手段と比べて、電極材料形成の為のパターン精度が低くとも、電極材料反発性を有する絶縁性領域を跨ぐ条件さえ、満たされれば、薄膜トランジスタが形成できることが判る。

【0157】

本発明の薄膜トランジスタの製造方法では、TFTのチャネル長は形成した皮膜の幅、すなわち、インクジェットの液滴の容量や吐出量（描き込み密度）で一意に制御でき、ソース電極、ドレイン電極（SD電極ともいう）がショートすることが効果的に防止でき、且つ、極めて簡単な方法で、精度が高く信頼性の高いTFT素子を、安定的に作製できることがわかった。

10

【0158】

【発明の効果】

本発明により、真空系やフォトリソを用いなくとも、精度の高い有機薄膜トランジスタを、簡易、且つ、効率的に製造する方法を提供することであり、本発明の第2の目的は、素子の性能バラツキを低減して製造安定性の高い有機薄膜トランジスタの作製方法を提供することが出来た。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(c)は各々ボトムゲート型の層構成例の一例を示し、(d)は、トップゲート型の層構成例を示す。

20

【図2】本発明の薄膜トランジスタ素子が複数配置された、薄膜トランジスタ素子シートの一態様を示す等価回路図である。

【図3】本発明の薄膜トランジスタの製造方法を説明するための図である。

【図4】インクジェット法により有機半導体層上に絶縁性領域を形成する一例を示す模式図である。

【図5】インクジェット法で吐出された流動性電極材料が絶縁性領域の両側に分断される過程を示す模式図である。

【図6】インクジェット法で吐出された流動性電極材料が絶縁性領域の両側に分断される別の過程を示す模式図である。

30

【図7】本発明の薄膜トランジスタの製造方法を説明するための図である。

【図8】本発明の薄膜トランジスタの製造方法を説明するための図である。

【符号の説明】

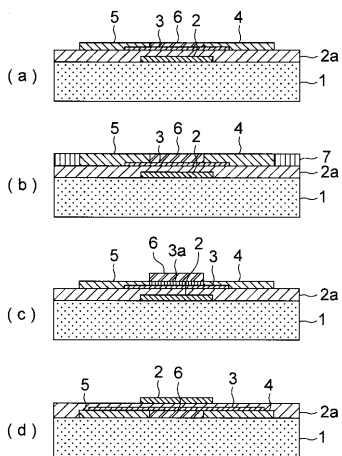
- 1 支持体
- 2 ゲート電極
- 2 a ゲート
- 3 有機半導体層
- 3 a 中間層
- 4 ドレイン電極
- 5 ソース電極
- 6 絶縁性領域（層）
- 7 受容層
- 8、8 a、8 b インク液滴
- 10 薄膜トランジスタシート
- 11 ゲートバスライン
- 12 ソースバスライン
- 14 薄膜トランジスタ素子
- 15 蓄積コンデンサ
- 16 出力素子
- 17 垂直駆動回路

40

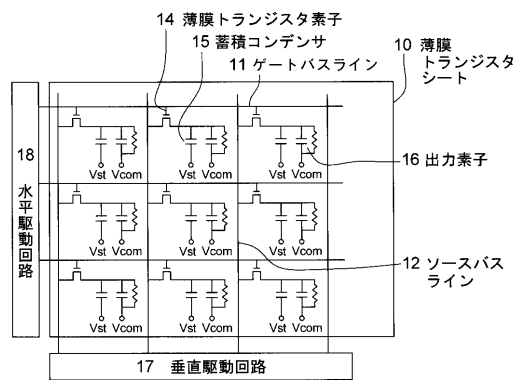
50

1 8 水平駆動回路

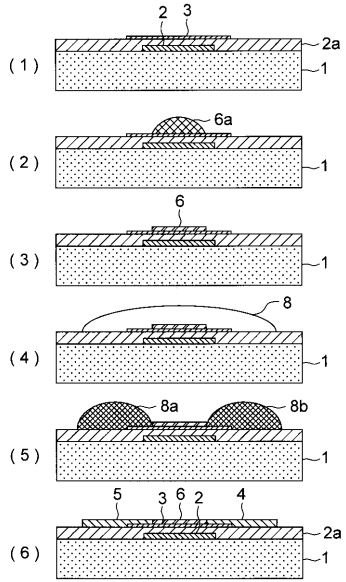
【 図 1 】



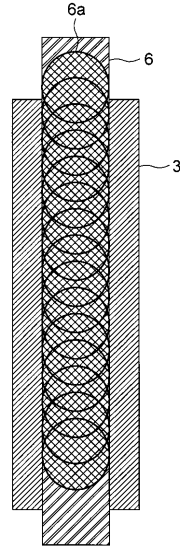
【 図 2 】



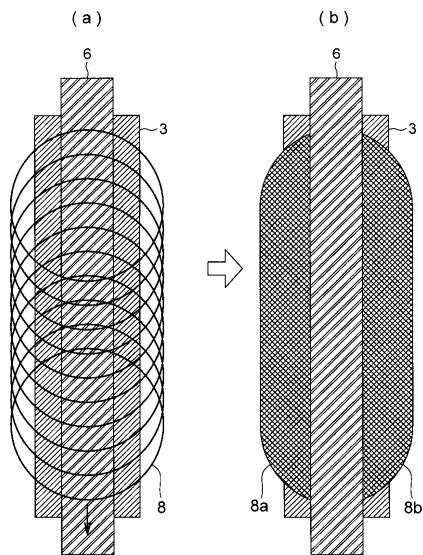
【 図 3 】



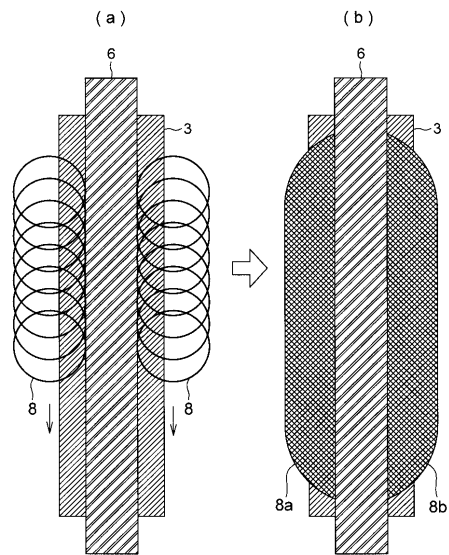
【 図 4 】



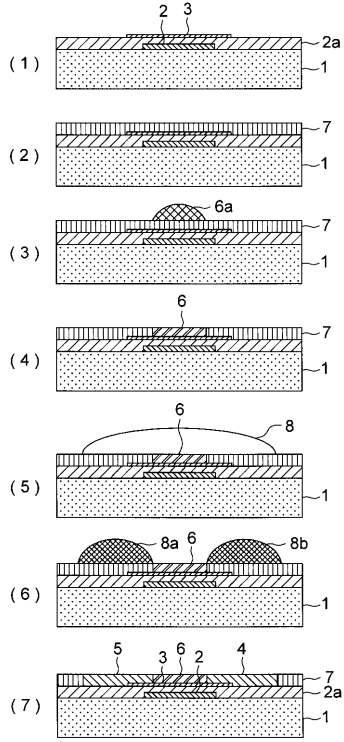
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】

