



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101553940 B

(45) 授权公告日 2010.10.13

(21) 申请号 200780042288.7

(22) 申请日 2007.11.13

(30) 优先权数据  
307870/2006 2006.11.14 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日  
2009.05.14

(86) PCT申请的申请数据  
PCT/JP2007/071967 2007.11.13

(87) PCT申请的公布数据  
W02008/059816 JA 2008.05.22

(73) 专利权人 出光兴产株式会社  
地址 日本国东京都

(72) 发明人 齐藤雅俊 中野裕基 中村浩昭

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021  
代理人 朱丹

(51) Int. Cl.  
H01L 51/30 (2006.01)

H01L 29/786 (2006.01)  
C09K 11/06 (2006.01)  
H01L 51/05 (2006.01)  
H01L 51/50 (2006.01)

(56) 对比文件  
WO 2006/113205 A2, 2006.10.26, 全文.  
WO 2005/043630 A1, 2005.05.12, 全文.  
JP 特开 2004-224786 A, 2004.08.12, 全文.

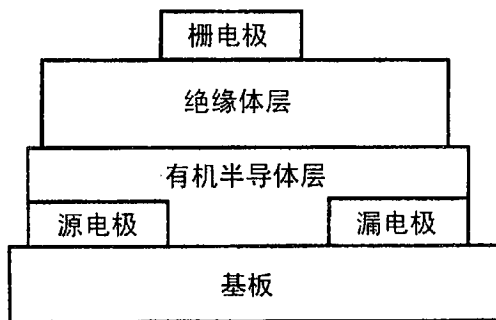
审查员 谢朝方

权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 6 页

(54) 发明名称  
有机薄膜晶体管和有机薄膜发光晶体管

(57) 摘要

本发明涉及有机薄膜晶体管,其至少在基板上设置栅电极、源电极以及漏电极这 3 个端子、绝缘体层以及有机半导体层,通过向栅电极施加电压来控制源电极-漏电极间电流,所述有机半导体层含有具有在中心有菲结构的 2 价芳香族烃基的特定有机化合物。本发明还涉及在有机薄膜晶体管中利用流过源电极-漏电极之间的电流获得发光并通过向栅电极施加电压来控制发光的有机薄膜发光晶体管,从而提供响应速度快且开/关比大的有机薄膜晶体管以及利用该有机薄膜晶体管的有机薄膜发光晶体管。

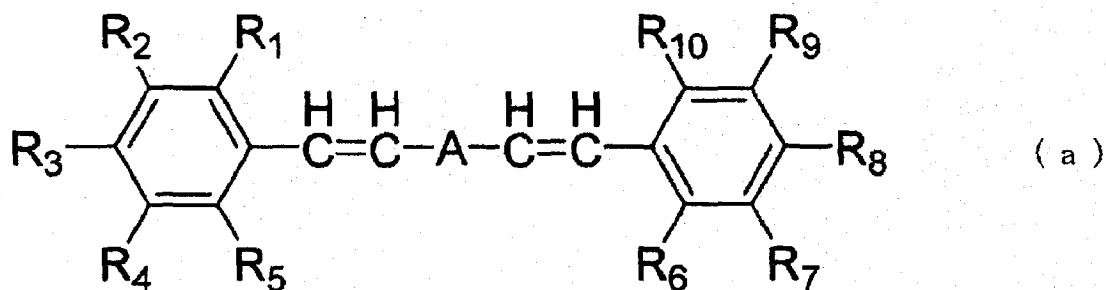


元件 A

1. 一种有机薄膜晶体管，

其为至少在基板上设置有栅电极、源电极以及漏电极这 3 个端子、绝缘体层以及有机半导体层，并且通过向栅电极施加电压来控制源电极 - 漏电极间电流，其中，

所述有机半导体层含有具有下述通式 (a) 的结构有机化合物，



式中，A 是具有菲结构的 2 价芳香族烃基， $R_1 \sim R_{10}$  分别独立地表示氢原子、卤原子、氰基、碳原子数为 1 ~ 30 的烷基、碳原子数为 1 ~ 30 的卤代烷基、碳原子数为 1 ~ 30 的烷氧基、碳原子数为 1 ~ 30 的卤代烷氧基、碳原子数为 1 ~ 30 的烷基硫基、碳原子数为 1 ~ 30 的卤代烷基硫基、碳原子数为 1 ~ 30 的烷基氨基、碳原子数为 2 ~ 60 的二烷基氨基键合、碳原子数为 1 ~ 30 的烷基磺酰基、碳原子数为 1 ~ 30 的卤代烷基磺酰基、碳原子数为 6 ~ 60 的芳香族烃基或碳原子数为 1 ~ 60 的芳香族杂环基，上述各基团可以具有取代基，也可以相互连接形成碳原子数为 6 ~ 60 的芳香族烃基或碳原子数为 1 ~ 60 的芳香族杂环基，所述碳原子数为 2 ~ 60 的二烷基氨基中的烷基可以相互键合形成含有氮原子的环结构。

2. 根据权利要求 1 所述的有机薄膜晶体管，其中，

在所述通式 (a) 中具有下述结构，A 是具有菲结构的 2 价芳香族烃基，且在相对于 A 对称的位置键合有 2 个烯烃基。

3. 根据权利要求 1 所述的有机薄膜晶体管，其中，

在所述通式 (a) 中，A 中不含蒽结构。

4. 根据权利要求 1 所述的有机薄膜晶体管，其中，

在所述通式 (a) 中，A 中不含芘或苝结构。

5. 根据权利要求 1 所述的有机薄膜晶体管，其中，

在所述通式 (a) 中，A 是 5 环以上的稠环的 2 价残基。

6. 根据权利要求 1 所述的有机薄膜晶体管，其中，

在所述通式 (a) 中，A 是菲或蒹的 2 价残基。

7. 根据权利要求 6 所述的有机薄膜晶体管，其中，

在所述通式 (a) 中，A 是蒹的 2 价残基。

8. 根据权利要求 1 所述的有机薄膜晶体管，其中，

在所述通式 (a) 中， $R_1$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  以及  $R_{10}$  分别独立地为氢原子或氟原子。

9. 根据权利要求 1 所述的有机薄膜晶体管，其中，

在所述通式 (a) 中， $R_1 \sim R_{10}$  分别独立地为氢原子或碳原子数为 1 ~ 30 的烷基。

10. 根据权利要求 1 所述的有机薄膜晶体管，其中，

在所述通式 (a) 中， $R_1 \sim R_{10}$  分别独立地为氢原子、卤原子、氰基或碳原子数为 1 ~ 30

的卤代烷基。

11. 根据权利要求 1 所述的有机薄膜晶体管,其中,  
在源电极及漏电极与有机半导体层之间具有缓冲层。

12. 一种有机薄膜发光晶体管,其中,  
在权利要求 1 所述的有机薄膜晶体管中,利用流过源电极 - 漏电极之间的电流获得发光,并通过向栅电极施加电压来控制发光。

13. 根据权利要求 12 所述的有机薄膜发光晶体管,其中,  
源电极以及漏电极中的至少一方由功函数为 4.2eV 以上的物质形成,和 / 或至少一方由功函数为 4.3eV 以下的物质形成。

14. 根据权利要求 12 所述的有机薄膜发光晶体管,其中,在源电极及漏电极与有机半导体层之间具有缓冲层。

## 有机薄膜晶体管和有机薄膜发光晶体管

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具有有机半导体层的有机薄膜晶体管和有机薄膜发光晶体管,特别涉及含有具有高迁移率的化合物且能高速动作的有机薄膜晶体管和将其用作发光元件的有机薄膜发光晶体管。

### 背景技术

[0002] 薄膜晶体管(TFT)广泛用作液晶显示装置等的显示用开关元件。图2所示为代表性的TFT的剖面结构。如该图所示,TFT中,在基板上依次具有栅电极和绝缘体层,在绝缘体层上具有间隔规定间距而形成的源电极和漏电极。在包含两电极的一部分表面且在电极间露出的绝缘体层上,形成有半导体层。在这种结构的TFT中,半导体层形成通道区域,利用施加于栅电极的电压来控制流过源电极和漏电极间的电流,进行开/关动作。

[0003] 目前,该TFT利用无定形或多结晶的硅来制作,但存在以下问题,即在这种使用硅的TFT的制作中采用的CVD装置非常昂贵,随着使用了TFT的显示装置等的大型化,生产成本会大幅增加。另外,还存在如下问题,即:由于无定形或多结晶的硅的成膜工序在非常高的温度下进行,因此能作为基板使用的材料的种类受到限制,无法使用轻量的树脂基板等。

[0004] 为了解决上述问题,有人提出了使用有机物来代替无定形或多结晶的硅的TFT。作为用有机物形成TFT时采用的成膜方法,已知有真空蒸镀法和涂布法等,采用这些成膜方法时,能抑制生产成本增加的同时实现元件的大型化,能使成膜时所需的工序温度为较低温度。因此,使用了有机物的TFT具有如下优点:即在选择基板中使用的材料时受到的限制少,期待其实用化,已有大量关于使用有机物的TFT的报道,例如可以列举非专利文献1~20等。

[0005] 作为TFT的有机化合物层中使用的有机物,就p型而言,共轭类聚合物以及噻吩等的多聚物(专利文献1~5等)、金属酞菁化合物(专利文献6等)、并五苯等缩合芳烃(专利文献7和8等)等以单质或与其他化合物的混合物的形态使用。就n型FET的材料而言,例如在专利文献9中公开了1,4,5,8-萘四酸二酐(NTCDA)、11,11,12,12-四氰基萘醌-2,6-二甲烷(TCNNQD)、1,4,5,8-萘四羧基二酰亚胺(NTCDI)等,在专利文献10中公开了氟化酞菁。

[0006] 在专利文献12中,公开了芳基乙烯取代芳香族化合物以及在有机半导体中的使用。但当对绝缘层实施了单分子膜处理后,通过边加热边形成半导体层等复杂的工序来制作有机TFT元件。

[0007] 另外,在非专利文献19中记载了苯乙炔聚合物(聚对苯乙炔(PPV))的电子迁移率,但很小,为 $10^{-4}\text{cm}^2/\text{Vs}$ ,未达到实用性能。即,在分子化合物PPV中,由于主链结构长而导致的弯折以及由于具有分子量分布而导致的晶体结构紊乱,使场效应迁移率变小。

[0008] 另一方面,作为同样使用导电的器件,有有机电致发光(EL)元件,有机EL元件通常向100nm以下的超薄膜的膜厚方向施加 $10^5\text{V}/\text{cm}$ 以上的强电场,强制电荷移动,而有机TFT则必须在 $10^5\text{V}/\text{cm}$ 以下的电场下使电荷高速移动数 $\mu\text{m}$ 以上的距离,要求有机物自身具

有更高的导电性。但是,目前的有机 TFT 中的上述化合物的场效应迁移率小,响应速度慢,作为晶体管的高速响应性存在问题。另外,开/关比也较小。这里所谓的开/关比是指施加栅电压时(开)流过源电极-漏电极间的电流除以不施加栅电压时(关)流过源电极-漏电极间的电流得到的值,开电流通常是指增加栅电压时流过源电极-漏电极间的电流达饱和时的电流值(饱和电流)。

- [0009] 专利文献 1:日本专利特开平 8-228034 号公报
- [0010] 专利文献 2:日本专利特开平 8-228035 号公报
- [0011] 专利文献 3:日本专利特开平 9-232589 号公报
- [0012] 专利文献 4:日本专利特开平 10-125924 号公报
- [0013] 专利文献 5:日本专利特开平 10-190001 号公报
- [0014] 专利文献 6:日本专利特开 2000-174277 号公报
- [0015] 专利文献 7:日本专利特开平 5-55568 号公报
- [0016] 专利文献 8:日本专利特开 2001-94107 号公报
- [0017] 专利文献 9:日本专利特开平 10-135481 号公报
- [0018] 专利文献 10:日本专利特开平 11-251601 号公报
- [0019] 专利文献 11:日本专利特开 2005-142233 号公报
- [0020] 专利文献 12:国际公开 W02006/113205 号公报
- [0021] 非专利文献 1:F. Ebisawa 等, Journal of Applied Physics, 54 卷, 3255 页, 1983 年
- [0022] 非专利文献 2:A. Assadi 等, Applied Physics Letter, 53 卷, 195 页, 1988 年
- [0023] 非专利文献 3:G. Guillaud 等, Chemical Physics Letter, 167 卷, 503 页, 1990 年
- [0024] 非专利文献 4:X. Peng 等, Applied Physics Letter, 57 卷, 2013 页, 1990 年
- [0025] 非专利文献 5:G. Horowitz 等, Synthetic Metals, 41-43 卷, 1127 页, 1991 年
- [0026] 非专利文献 6:S. Miyauchi 等, Synthetic Metals, 41-43 卷, 1991 年
- [0027] 非专利文献 7:H. Fuchigami 等, Applied Physics Letter, 63 卷, 1372 页, 1993 年
- [0028] 非专利文献 8:H. Koezuka 等, Applied Physics Letter, 62 卷, 1794 页, 1993 年
- [0029] 非专利文献 9:F. Garnier 等, Science, 265 卷, 1684 页, 1994 年
- [0030] 非专利文献 10:A. R. Brown 等, Synthetic Metals, 68 卷, 65 页, 1994 年
- [0031] 非专利文献 11:A. Dodabalapur 等, Science, 268 卷, 270 页, 1995 年
- [0032] 非专利文献 12:T. Sumimoto 等, Synthetic Metals, 86 卷, 2259 页, 1997 年
- [0033] 非专利文献 13:K. Kudo 等, Thin Solid Films, 331 卷, 51 页, 1998 年
- [0034] 非专利文献 14:K. Kudo 等, Synthetic Metals, 102 卷, 900 页, 1999 年
- [0035] 非专利文献 15:K. Kudo 等, Synthetic Metals, 111-112 卷, 11 页, 2000 年
- [0036] 非专利文献 16:Advanced Materials 13 卷, 16 号, 2001 年, 1273 页
- [0037] 非专利文献 17:Advanced Materials 15 卷, 6 号, 2003 年, 478 页
- [0038] 非专利文献 18:W. Geens 等, Synthetic Metals, 122 卷, 191 页, 2001 年
- [0039] 非专利文献 19:Lay-Lay Chua 等, Nature, 434 卷, 2005 年 3 月 10 日号, 194 页
- [0040] 非专利文献 20:Hong Meng 等, Journal of American Chemical Society, 128 卷, 9304 页, 2006 年

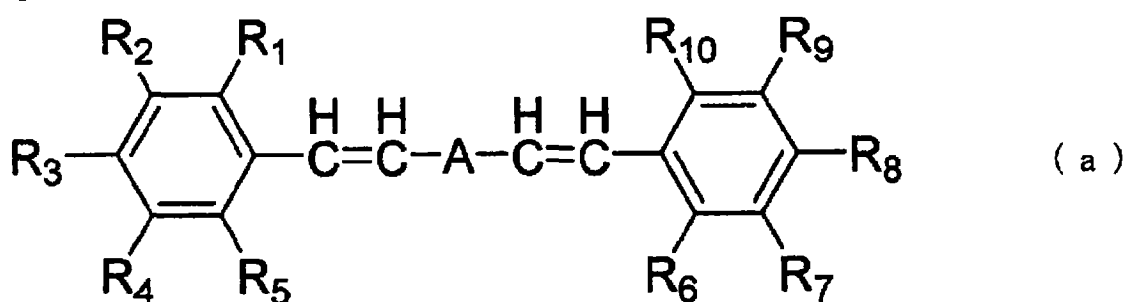
## 发明内容

[0041] 本发明是为了解决上述技术问题而完成的发明,其目的在于提供响应速度(驱动速度)快且开/关比大的有机薄膜晶体管和利用了该有机薄膜晶体管的有机薄膜发光晶体管。

[0042] 本发明者为了实现上述目的进行了潜心研究,结果发现:通过在有机薄膜晶体管的有机半导体层中使用具有下述通式(a)表示的结构有机化合物,能提高响应速度(驱动速度),从而完成了本发明。

[0043] 即,本发明提供一种有机薄膜晶体管,其至少在基板上设置有栅电极、源电极以及漏电极这3个端子、绝缘体层以及有机半导体层,并且通过向栅电极施加电压来控制源电极-漏电极间电流,上述有机半导体层含有具有下述通式(a)的结构有机化合物。

[0044]



[0045] [式中,A是具有菲结构的2价芳香族烃基, $R_1 \sim R_{10}$ 分别独立地表示氢原子、卤原子、氰基、碳原子数为1~30的烷基、碳原子数为1~30的卤代烷基、碳原子数为1~30的烷氧基、碳原子数为1~30的卤代烷氧基、碳原子数为1~30的烷硫基、碳原子数为1~30的卤代烷基硫基、碳原子数为1~30的烷基氨基、碳原子数为2~60的二烷基氨基(烷基也可以相互键合形成含有氮原子的环结构)、碳原子数为1~30的烷基磺酰基、碳原子数为1~30的卤代烷基磺酰基、碳原子数为6~60的芳香族烃基、或碳原子数为1~60的芳香族杂环基,上述各基团可以具有取代基,也可以相互连接形成碳原子数为6~60的芳香族烃基或碳原子数为1~60的芳香族杂环基。]

[0046] 本发明还提供在有机薄膜晶体管中利用流过源电极-漏电极之间的电流获得发光并通过向栅电极施加电压来控制发光的有机薄膜发光晶体管。

[0047] 本发明的有机薄膜晶体管的响应速度(驱动速度)快,且开/关比大,作为晶体管的性能高,还可以作为能发光的有机薄膜发光晶体管使用。

## 附图说明

[0048] 图1是表示本发明的有机薄膜晶体管的元件结构的一个例子的图。

[0049] 图2是表示本发明的有机薄膜晶体管的元件结构的一个例子的图。

[0050] 图3是表示本发明的有机薄膜晶体管的元件结构的一个例子的图。

[0051] 图4是表示本发明的有机薄膜晶体管的元件结构的一个例子的图。

[0052] 图5是表示本发明的有机薄膜晶体管的元件结构的一个例子的图。

[0053] 图6是表示本发明的有机薄膜晶体管的元件结构的一个例子的图。

[0054] 图7是表示本发明实施例的有机薄膜晶体管的元件结构的一个例子的图。

[0055] 图 8 是表示本发明实施例的有机薄膜晶体管的元件结构的一个例子的图。

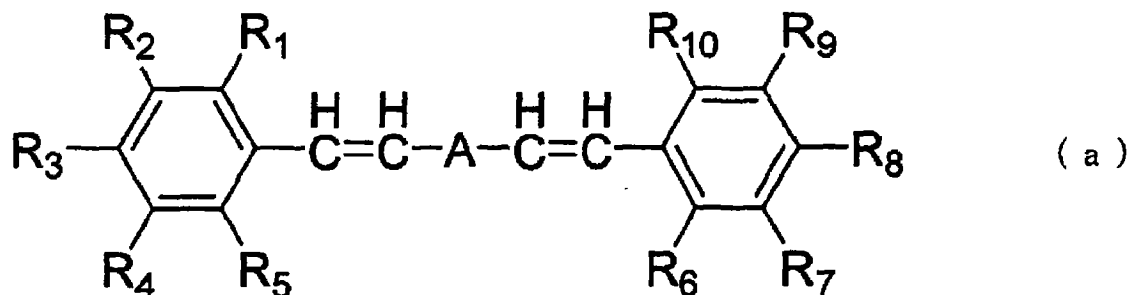
[0056] 图 9 是表示本发明实施例的有机薄膜发光晶体管的元件结构的一个例子的图。

[0057] 图 10 是表示本发明实施例的有机薄膜发光晶体管的发光谱的图。

### 具体实施方式

[0058] 本发明提供一种有机薄膜晶体管,其至少在基板上设置有栅电极、源电极以及漏电极这 3 个端子、绝缘体层以及有机半导体层,并且通过向栅电极施加电压来控制源电极-漏电极间电流,其中,上述有机半导体层含有具有下述通式 (a) 的结构有机化合物。

[0059]



[0060] 上述通式 (a) 中, A 是具有菲结构的 2 价芳香族烃基。

[0061] 作为 A 的具有菲结构的 2 价芳香族烃基的具体例子,可以列举菲、蒽、苯并菲、心环烯 (corannulene)、晕苯、六苯并苯并菲、六苯并晕苯、三环戊二烯并三亚苯基 (Sumanene) 等 2 价残基或 5 环以上的缩合环的 2 价残基,优选不含蒽结构或菲结构的 2 价残基、不含葱结构的 2 价残基或 5 环以上的缩合环的 2 价残基,更优选菲或蒽的 2 价残基,最优选蒽的 2 价残基。

[0062] 在通式 (a) 中,链烯部分的立体结构可以是混合的结构,但优选以具有共轭主链反式地配置的立体结构的链烯为主要成分。另外,优选 2 个链烯基与相对于 A 对称的位置键合的结构,优选 2 个链烯基键合于相对于 A 对称的位置的结构,更优选以由 A 与链烯基构成的结构成为平面的方式而键合的结构,进一步优选以由 A 与链烯基构成的  $\pi$  电子系变长的方式而键合的结构。由于具有这样的结构,分子的平面性提高,且分子间的相互作用变大,因而能得到高性能。

[0063] 通式 (a) 中,  $R_1 \sim R_{10}$  分别独立地表示氢原子、卤原子、氰基、碳原子数为 1 ~ 30 的烷基、碳原子数为 1 ~ 30 的卤代烷基、碳原子数为 1 ~ 30 的烷氧基、碳原子数为 1 ~ 30 的卤代烷氧基、碳原子数为 1 ~ 30 的烷硫基、碳原子数为 1 ~ 30 的卤代烷硫基、碳原子数为 1 ~ 30 的烷基氨基、碳原子数为 2 ~ 60 的二烷基氨基 (烷基可以相互键合形成含有氮原子的环结构)、碳原子数为 1 ~ 30 的烷基磺酰基、碳原子数为 1 ~ 30 的卤代烷基磺酰基、碳原子数为 6 ~ 60 的芳香族烃基、或碳原子数为 1 ~ 60 的芳香族杂环基,上述各基团可以具有取代基,也可以相互连接形成碳原子数为 6 ~ 60 的芳香族烃基或碳原子数为 1 ~ 60 的芳香族杂环基。

[0064] 通式 (a) 中,  $R_1$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  和  $R_{10}$  优选分别独立地为氢原子或氟原子。

[0065] 上述通式 (a) 中,  $R_1 \sim R_{10}$  优选分别独立地为氢原子或碳原子数为 1 ~ 30 的烷基、或分别独立地为氢原子、卤原子、氰基或碳原子数为 1 ~ 30 的卤代烷基。

[0066] 如上所述,若  $R_2 \sim R_4$  和  $R_7 \sim R_9$  为选自上述的基团,且碳原子数为 30 以下,则通式 (a) 中所占的有序性控制部位 ( $R_2 \sim R_4$  和  $R_7 \sim R_9$ ) 的比率不会过大,具有有助于电流控制的  $\pi$  电子的结构的密度变大,能控制膜的有序性,能得到高的场效应迁移率和开 / 关比。

[0067] 上述通式 (a) 中, $R_2 \sim R_4$  和  $R_7 \sim R_9$  更优选分别独立地为氢原子、卤原子、氰基、碳原子数为 1 ~ 30 的烷基或碳原子数为 1 ~ 30 的卤代烷基。

[0068] 本发明的有机薄膜晶体管中使用的具有特定结构的有机化合物基本而言为显示 p 型 (空穴传导) 和 n 型 (电子传导) 的双极性,通过与后述源电极、漏电极的组合,既可作为 p 型元件也可作为 n 型元件驱动,但根据需要适当选择上述通式 (a) 中的  $R_1 \sim R_{10}$  以及 A 的具有菲结构的 2 价芳香族烃基上的取代基,能进一步增强作为 p 型和 n 型的性能。即,通过使用受电子基作为  $R_1 \sim R_{10}$  以及 A 的具有菲结构的 2 价芳香族烃基上的取代基,能降低最低空轨道 (LUMO) 水平,使其能作为 n 型半导体起作用。优选的受电子基有氢原子、卤原子、氰基、碳原子数为 1 ~ 30 的卤代烷基、碳原子数为 1 ~ 30 的卤代烷氧基、碳原子数为 1 ~ 30 的卤代烷硫基以及碳原子数为 1 ~ 30 的卤代烷基磺酰基。另外,通过使用供电子性基作为  $R_1 \sim R_{10}$  以及 A 的具有菲结构的 2 价芳香族烃基上的取代基,能提高最高被占轨道 (HOMO) 水平,使其能作为 p 型半导体起作用。优选的供电子性基有氢原子、碳原子数为 1 ~ 30 的烷基、碳原子数为 1 ~ 30 的烷氧基、碳原子数为 1 ~ 30 的烷硫基以及碳原子数为 1 ~ 30 的烷基氨基、碳原子数为 2 ~ 60 的二烷基氨基 (烷基可以相互键合形成含有氮原子的环结构)。

[0069] 以下,说明通式 (a) 的  $R_1 \sim R_{10}$  所示的各基团的具体例子。

[0070] 作为上述卤原子,可以列举氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。

[0071] 作为烷基,可以列举甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基等。

[0072] 作为上述卤代烷基,例如可以列举氯甲基、1-氯乙基、2-氯乙基、2-氯异丁基、1,2-二氯乙基、1,3-二氯异丙基、2,3-二氯-叔丁基、1,2,3-三氯丙基、溴甲基、1-溴乙基、2-溴乙基、2-溴异丁基、1,2-二溴乙基、1,3-二溴异丙基、2,3-二溴-叔丁基、1,2,3-三溴丙基、碘甲基、1-碘乙基、2-碘乙基、2-碘异丁基、1,2-二碘乙基、1,3-二碘异丙基、2,3-二碘-叔丁基、1,2,3-三碘丙基、氟甲基、1-氟甲基、2-氟甲基、2-氟异丁基、1,2-二氟乙基、二氟甲基、三氟甲基、五氟乙基、全氟异丙基、全氟丁基、全氟环己基等。

[0073] 上述烷氧基为  $-OX^1$  表示的基团,作为  $X^1$  的例子,可以列举与上述烷基中说明的基团相同的例子,上述卤代烷氧基为  $-OX^2$  表示的基团,作为  $X^2$  的例子,可以列举与上述卤代烷氧基中说明的基团相同的例子。

[0074] 上述烷硫基为  $-SX^1$  表示的基团,作为  $X^1$  的例子,可以列举与上述烷基中说明的基团相同的例子,上述卤代烷硫基为  $-SX^2$  表示的基团,作为  $X^2$  的例子,可以列举与上述卤代烷硫基中说明的基团相同的例子。

[0075] 上述烷基氨基为  $-NHX^1$  表示的基团,二烷基氨基为  $-NX^1X^3$  表示的基团, $X^1$  和  $X^3$  分别可以列举与上述烷基中说明的基团相同的例子。另外,二烷基氨基的烷基可以相互键合形成含有氮原子的环结构,作为环结构,例如可以列举吡咯烷、哌啶等。

[0076] 上述烷基磺酰基为  $-SO_2X^1$  表示的基团,作为  $X^1$  的例子,可以列举与上述烷基中说明的基团相同的例子,上述卤代烷基磺酰基为  $-SO_2X^2$  表示的基团,作为  $X^2$  的例子,可以列举



与上述卤代烷基中说明的基团相同的例子。

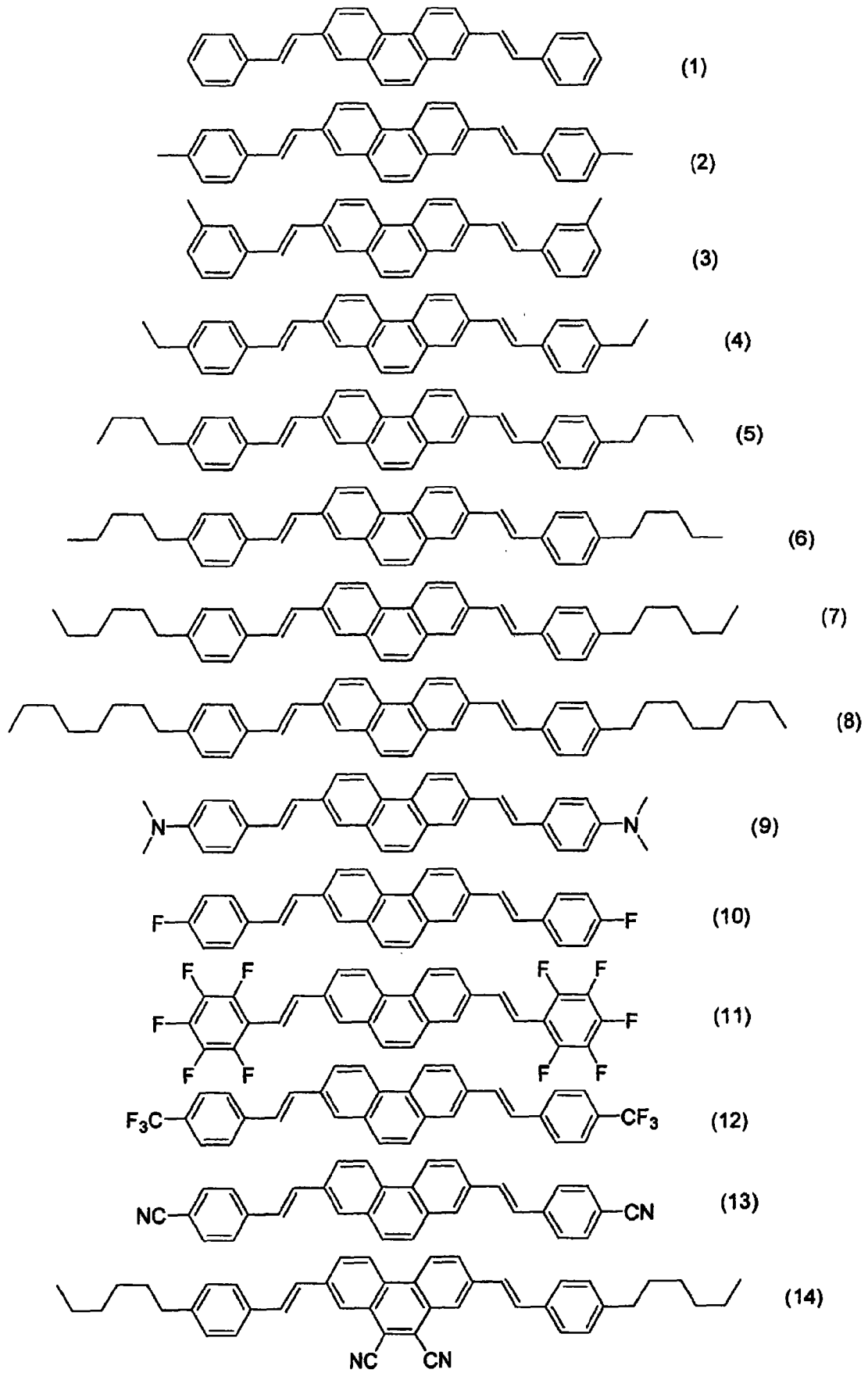
[0077] 作为芳香族烃基,例如可以列举苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茚基、并五苯基等。

[0078] 作为上述芳香族杂环基,例如可以列举呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡啶基、咪唑基、三唑基、四唑基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、噻二唑基、吡啶基、嘧啶基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、喹啉基、咪唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基等。

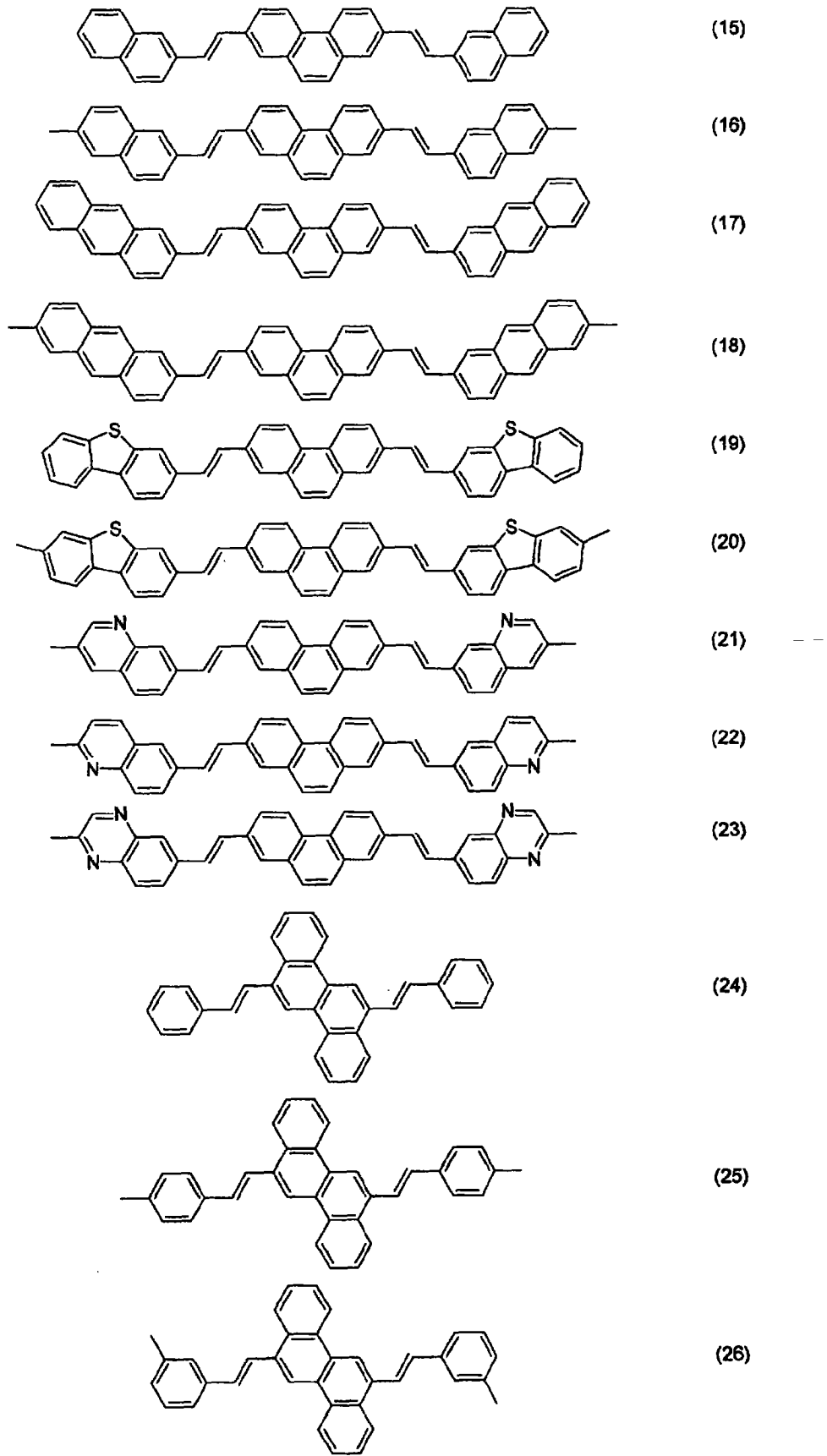
[0079] 作为可以进一步取代上述通式(a)所示的各基团的取代基,可以列举芳香族烃基、芳香族杂环基、烷基、烷氧基、芳烷基、芳氧基、芳硫基、烷氧基羰基、氨基、卤原子、氰基、硝基、羟基、羧基等。

[0080] 以下,列举在本发明的有机薄膜晶体管的有机半导体层中使用的具有特定结构的有机化合物的具体例子,但不限于这些。

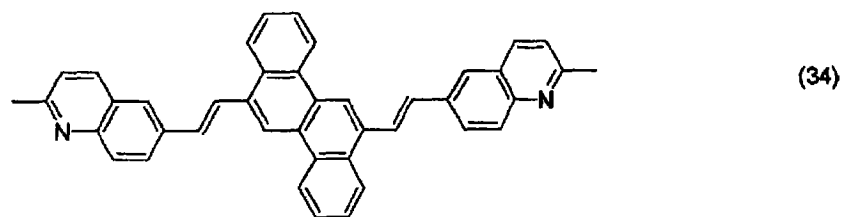
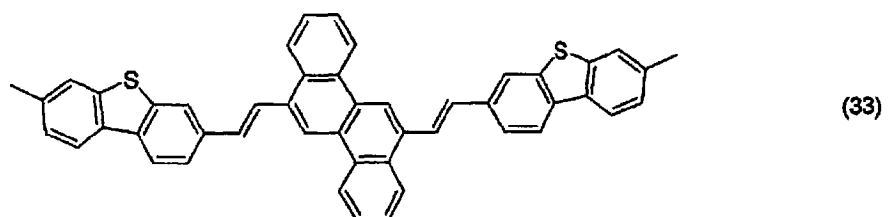
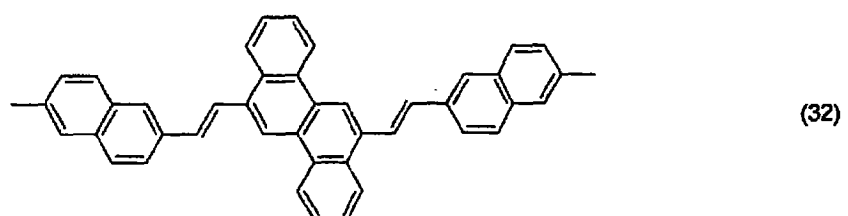
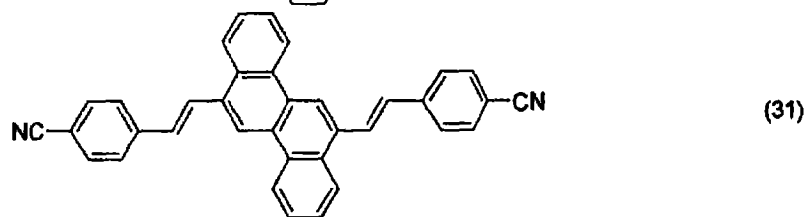
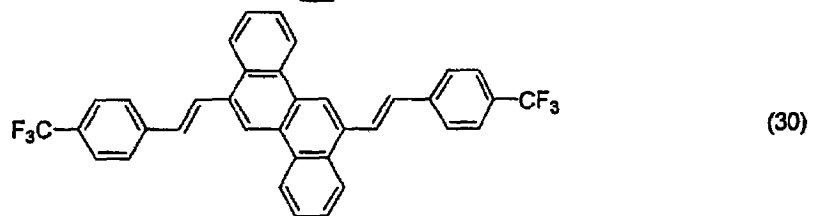
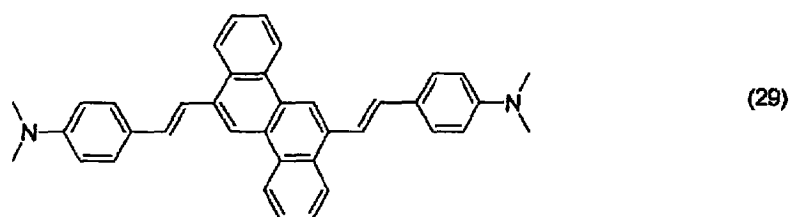
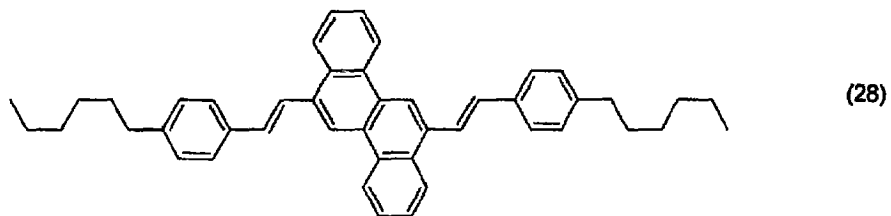
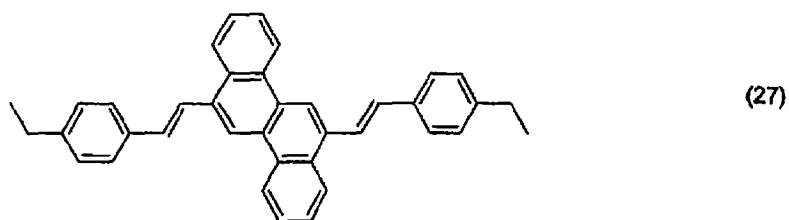
[0081]



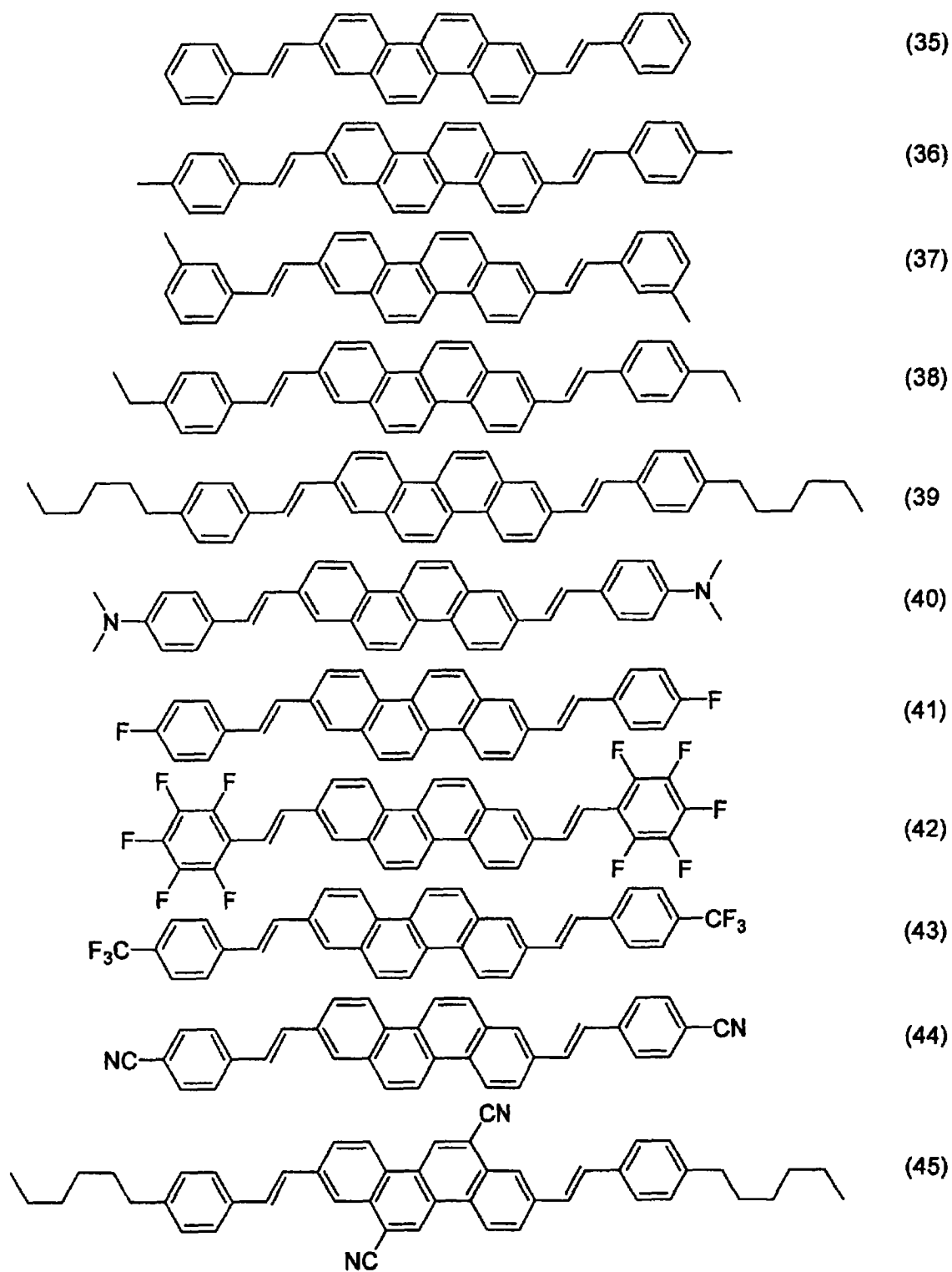
[0082]



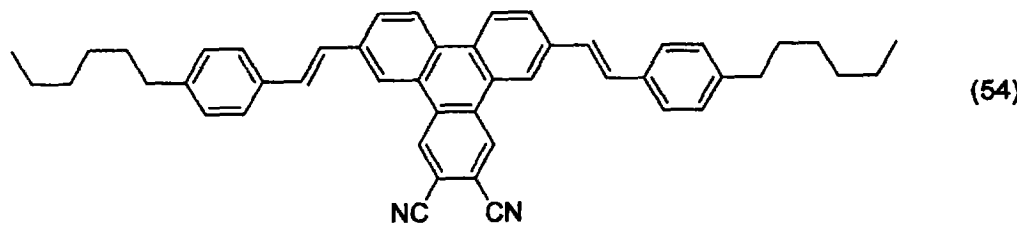
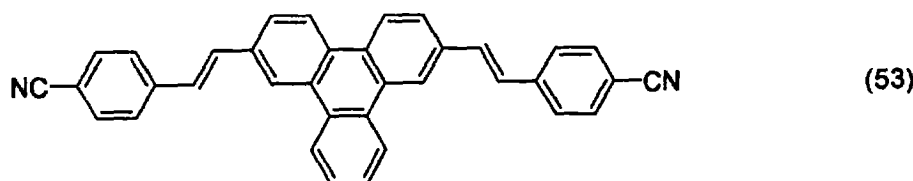
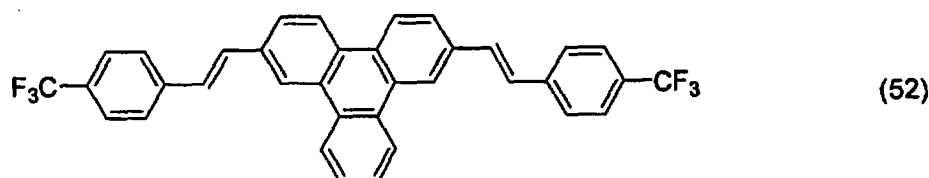
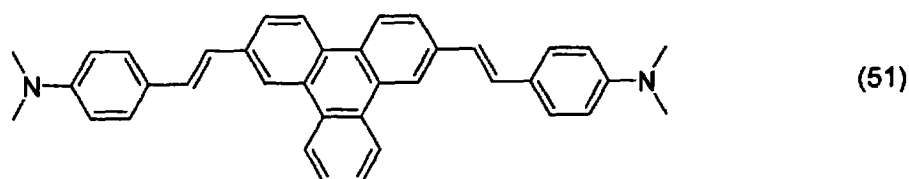
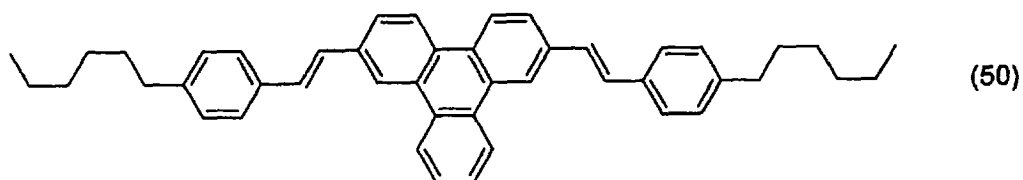
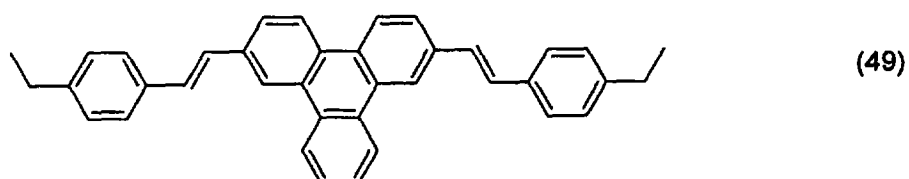
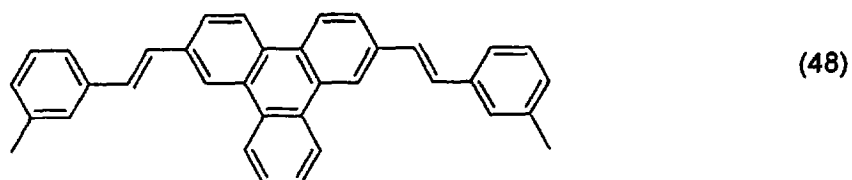
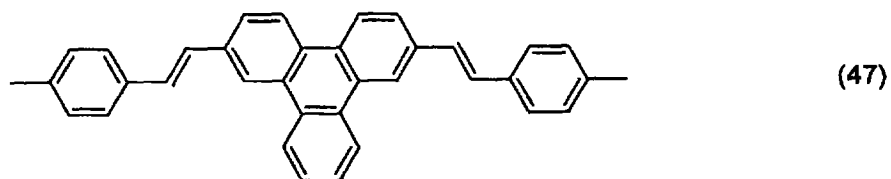
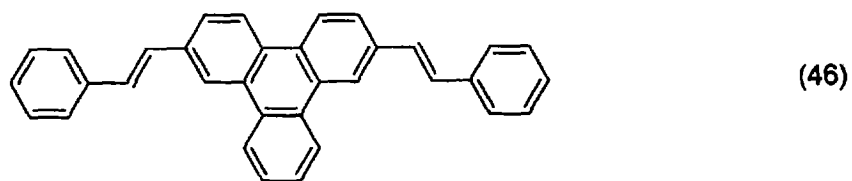
[0083]



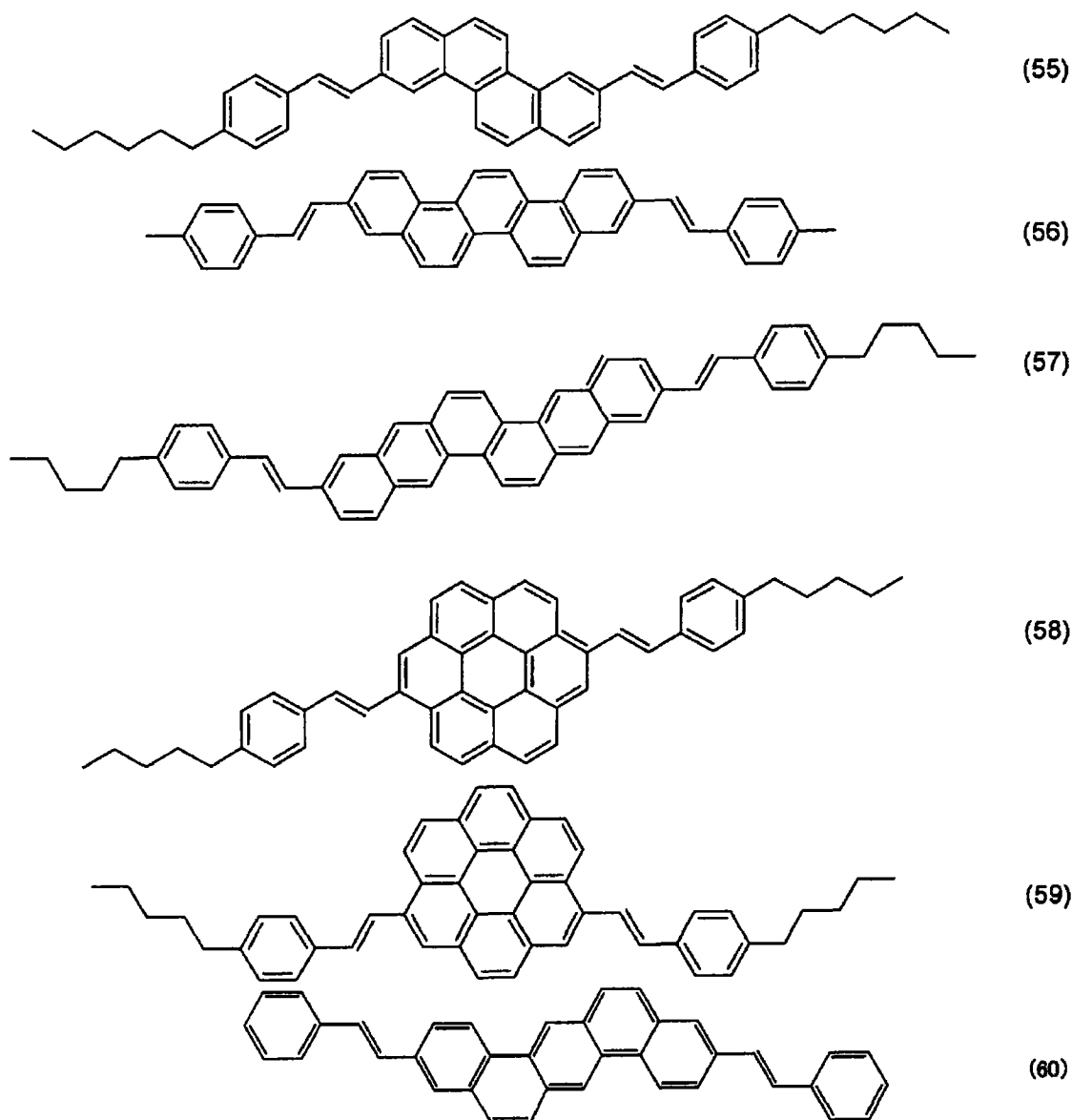
[0084]



[0085]



[0086]



[0087] 本发明的有机薄膜晶体管的有机半导体层中使用的化合物可以用各种方法来合成,例如可以利用在 Organic Reactions Volume 14.3(John Wiley& Sons, Inc.)、Organic Reactions Volume 25.2(John Wiley & Sons, Inc.)、Organic Reactions Volume 27.2(John Wiley & Sons, Inc.)、Organic Reactions Volume 50.1(John Wiley & Sons, Inc.) 的文献中记载的方法来合成。另外,可以根据需要,利用热反应、光反应、加成反应等将链烯部分的立体结构统一成单一的立体异构体。

[0088] 在晶体管这样的电子器件中,通过使用纯度高的材料,能得到场效应迁移率和开/关比高的器件。因此,根据需要,优选利用色谱法、重结晶、蒸馏、升华等方法加以精制。优选通过反复采用这些精制方法或将多种方法组合来提高纯度。此外,作为精制的最终工序,优选至少反复进行2次升华精制。优选使用经这些手法后由 HPLC 测得的纯度为90%以上的材料,更优选使用95%以上、特别优选99%以上的材料,能提高有机薄膜晶体管的场效应迁移率和开/关比,能发挥材料本身具有的性能。

[0089] 以下,对本发明的有机薄膜晶体管的元件结构进行说明。

[0090] 作为本发明的有机薄膜晶体管的元件结构,只要是至少在基板上具有栅电极、源

电极和漏电极这 3 个端子、绝缘体层以及有机半导体层且通过向栅电极施加电压来控制源电极 - 漏电极间电流的薄膜晶体管即可, 没有特殊限制, 可以是具有公知的元件结构的有机薄膜晶体管。

[0091] 其中, 代表性的有机薄膜晶体管的元件结构即元件 A ~ D 如图 1 ~ 图 4 所示。如上所述, 根据电极的位置、层的层叠顺序等, 已知有多个结构, 本发明的有机薄膜晶体管具有场效应晶体管 (FET: Field Effect Transistor) 结构。有机薄膜晶体管具有有机半导体层 (有机化合物层)、相互间隔规定间距而对置地形成的源电极和漏电极以及距离源电极和漏电极分别间隔规定距离而形成的栅电极, 通过向栅电极施加电压来控制流过源电极 - 漏电极间的电流。这里, 源电极和漏电极的间距根据使用本发明的有机薄膜晶体管的用途来确定, 通常为  $0.1 \mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ , 优选为  $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ , 更优选为  $5 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 。

[0092] 以元件 A ~ D 中图 2 的元件 B 为例进行更详细的说明, 元件 B 的有机薄膜晶体管在基板上依次具有栅电极和绝缘体层, 在绝缘体层上具有间隔规定间距而形成的一对源电极和漏电极, 在其上形成有机半导体层。有机半导体层形成通道区域, 利用施加于栅电极的电压来控制流过源电极与漏电极间的电流, 从而进行开关动作。

[0093] 本发明的有机薄膜晶体管除上述元件 A ~ D 的元件结构以外, 还提出了作为有机薄膜晶体管的各种结构, 只要是能利用施加于栅电极的电压来控制流过源电极与漏电极间的电流从而具有开关动作和增幅等效果的结构即可, 不限于上述元件结构, 例如可以具有产业技术综合研究所的吉田等在第 49 届应用物理学相关联合演讲会演讲预稿集 27a-M-3 (2002 年 3 月) 中提出的顶和底 (top and bottom) 接触型有机薄膜晶体管 (参照图 5) 以及千叶大学的工藤等在电学会论文志 118-A (1998) 1440 页中提出的纵形的有机薄膜晶体管 (参照图 6) 这样的元件结构。

[0094] (基板)

[0095] 本发明的有机薄膜晶体管中的基板具有支撑有机薄膜晶体管的结构的作用, 作为材料, 除玻璃外, 还可以使用金属氧化物或氮化物等无机化合物、塑料膜 (PET、PES、PC) 以及金属基板或它们的复合体以及层叠体等。另外, 当能用基板以外的构成要素来充分支撑有机薄膜晶体管的结构时, 也可以不使用基板。作为基板材料, 多采用硅 (Si) 晶片。此时, 可以将 Si 本身用作栅电极兼基板。另外, 也可以将 Si 的表面氧化形成  $\text{SiO}_2$  来用作绝缘层。此时, 如图 8 所示, 在基板兼栅电极的 Si 基板上, 可以成膜形成 Au 等金属层来作为引线连接用的电极。

[0096] (电极)

[0097] 作为本发明的有机薄膜晶体管中的栅电极、源电极和漏电极的材料, 只要是导电性材料即可, 没有特殊限制, 可以采用铂、金、银、镍、铬、铜、铁、锡、铋、钨、钽、铌、钼、铯、铍、铝、钒、锗、钼、钨、氧化锡铋、氧化铟锡 (ITO)、掺氟氧化锌、锌、碳、石墨、玻璃碳、银糊和碳糊、锂、铍、钠、镁、钾、钙、钪、钛、锰、锆、镓、铟、钠、钠 - 钾合金、镁、锂、铝、镁 / 铜混合物、镁 / 银混合物、镁 / 铝混合物、镁 / 铟混合物、铝 / 氧化铝混合物、锂 / 铝混合物等。

[0098] 在本发明的有机薄膜晶体管中, 作为源电极、漏电极, 优选采用含有上述导电性材料的溶液、糊剂、油墨、分散液等流动性电极材料来形成, 特别优选含有导电性聚合物、或含有铂、金、银、铜的金属微粒的流动性电极材料。作为溶剂或分散介质, 为了抑制对有机半导体的损害, 优选含有 60 质量%以上、最好含有 90 质量%以上水的溶剂或分散介质。作为含



有金属微粒的分散物,例如可以采用公知的导电性糊剂等,通常优选含有粒径为 0.5nm~50nm、1nm~10nm 的金属微粒的分散物。作为该金属微粒的材料,例如可以采用铂、金、银、镍、铬、铜、铁、锡、铋、镉、铟、铍、碲、铯、铊、铋、钨、锌等。

[0099] 优选由有机材料形成的分散稳定剂将这些金属微粒分散于水或任意的有机溶剂即分散介质中,用形成的分散物来形成电极。作为这样的金属微粒的分散物的制造方法,可以列举气体中蒸发法、溅射法、金属蒸气合成法等物理生成法以及胶体法、共沉淀法等将金属离子还原来生成金属微粒的化学生成法,优选利用在日本专利特开平 11-76800 号公报、日本专利特开平 11-80647 号公报、日本专利特开平 11-319538 号公报、日本专利特开 2000-239853 号公报等中公开的胶体法、日本专利特开 2001-254185 号公报、日本专利特开平 2001-53028 号公报、日本专利特开平 2001-35255 号公报、日本专利特开平 2000-124157 号公报、日本专利特开平 2000-123634 号公报等中记载的气体中蒸发法制造的金屬微粒的分散物。

[0100] 用这些金属微粒分散物形成上述电极,使溶剂干燥后,根据需要在 100℃~300℃、优选在 150℃~200℃ 的范围内加热至成形状,使金属微粒热熔敷,形成具有目标形状的电极图案。

[0101] 作为栅电极、源电极和漏电极的材料,还优选采用使用掺杂剂等使导电率提高的公知的导电性聚合物,例如优选采用导电性聚苯胺、导电性聚吡咯、导电性聚噻吩(聚乙烯二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸的络合物等)、聚乙烯二氧噻吩(PEDOT)与聚苯乙烯磺酸的络合物等。利用这些材料,能减少源电极与漏电极的有机半导体层之间的接触电阻。

[0102] 形成源电极和漏电极的材料优选上述例子中在与有机半导体层的接触面上的电阻小的材料。此时的电阻,即与制作电流控制器件时的场效应迁移率对应,为了得到高迁移率,电阻必须尽可能地小。这通常由电极材料的功函数和有机半导体层的能级的大小关系来确定。

[0103] 若电极材料的功函数( $\phi$ )为  $a$ ,有机半导体层的电离势( $I_p$ )为  $b$ ,有机半导体层的电子亲和力( $A_f$ )为  $c$ ,则优选满足以下的关系式。这里, $a$ 、 $b$  和  $c$  均为以真空能级为基准的正值。

[0104] 当为  $p$  型有机薄膜晶体管时,优选  $b-a < 1.5\text{eV}$  (式 I),更优选  $b-a < 1.0\text{eV}$ 。关于与有机半导体层的关系,只要能维持上述关系,即可得到高性能的器件,特别是电极材料的功函数,优选尽可能大,优选功函数为  $4.0\text{eV}$  以上,更优选功函数为  $4.2\text{eV}$  以上。

[0105] 关于金属的功函数的值,例如可以从化学手册基础篇 II-493 页(修订第 3 版日本化学会编丸善株式会社 1983 年发行)中记载的具有  $4.0\text{eV}$  以上的功函数的有效金属的上述名单中选择,高功函数金属主要有 Ag( $4.26, 4.52, 4.64, 4.74\text{eV}$ )、Al( $4.06, 4.24, 4.41\text{eV}$ )、Au( $5.1, 5.37, 5.47\text{eV}$ )、Be( $4.98\text{eV}$ )、Bi( $4.34\text{eV}$ )、Cd( $4.08\text{eV}$ )、Co( $5.0\text{eV}$ )、Cu( $4.65\text{eV}$ )、Fe( $4.5, 4.67, 4.81\text{eV}$ )、Ga( $4.3\text{eV}$ )、Hg( $4.4\text{eV}$ )、Ir( $5.42, 5.76\text{eV}$ )、Mn( $4.1\text{eV}$ )、Mo( $4.53, 4.55, 4.95\text{eV}$ )、Nb( $4.02, 4.36, 4.87\text{eV}$ )、Ni( $5.04, 5.22, 5.35\text{eV}$ )、Os( $5.93\text{eV}$ )、Pb( $4.25\text{eV}$ )、Pt( $5.64\text{eV}$ )、Pd( $5.55\text{eV}$ )、Re( $4.72\text{eV}$ )、Ru( $4.71\text{eV}$ )、Sb( $4.55, 4.7\text{eV}$ )、Sn( $4.42\text{eV}$ )、Ta( $4.0, 4.15, 4.8\text{eV}$ )、Ti( $4.33\text{eV}$ )、V( $4.3\text{eV}$ )、W( $4.47, 4.63, 5.25\text{eV}$ )、Zr( $4.05\text{eV}$ )。其中,优选贵金属(Ag, Au, Cu, Pt)、Ni、Co、Os、Fe、Ga、Ir、Mn、Mo、Pd、Re、Ru、V、W。除金属以外,还优选 ITO、聚苯胺以及 PEDOT:PSS 之类的导电性聚合物和碳。作为电

极材料,可以含有 1 种或多种上述高功函数物质,只要功函数满足上述式 (I) 即可,没有特殊限制。

[0106] 当为 n 型有机薄膜晶体管时,优选  $a-c < 1.5\text{eV}$  (式 (II)),更优选  $a-c < 1.0\text{eV}$ 。关于与有机半导体层的关系,只要能维持上述关系,即可得到高性能的器件,特别是电极材料的功函数,优选尽可能小,优选功函数为  $4.3\text{eV}$  以下,更优选功函数为  $3.7\text{eV}$  以下。

[0107] 作为低功函数金属的具体例子,例如可以从化学手册基础篇 II-493 页(修订第 3 版日本化学会编丸善株式会社 1983 年发行)中记载的具有  $4.3\text{eV}$  以下的功函数的有效金属的上述名单中选择,可以列举 Ag( $4.26\text{eV}$ )、Al( $4.06, 4.28\text{eV}$ )、Ba( $2.52\text{eV}$ )、Ca( $2.9\text{eV}$ )、Ce( $2.9\text{eV}$ )、Cs( $1.95\text{eV}$ )、Er( $2.97\text{eV}$ )、Eu( $2.5\text{eV}$ )、Gd( $3.1\text{eV}$ )、Hf( $3.9\text{eV}$ )、In( $4.09\text{eV}$ )、K( $2.28\text{eV}$ )、La( $3.5\text{eV}$ )、Li( $2.93\text{eV}$ )、Mg( $3.66\text{eV}$ )、Na( $2.36\text{eV}$ )、Nd( $3.2\text{eV}$ )、Rb( $4.25\text{eV}$ )、Sc( $3.5\text{eV}$ )、Sm( $2.7\text{eV}$ )、Ta( $4.0, 4.15\text{eV}$ )、Y( $3.1\text{eV}$ )、Yb( $2.6\text{eV}$ )、Zn( $3.63\text{eV}$ ) 等。其中,优选 Ba、Ca、Cs、Er、Eu、Gd、Hf、K、La、Li、Mg、Na、Nd、Rb、Y、Yb、Zn。作为电极材料,可以含有 1 种或多种上述低功函数物质,只要功函数满足上述式 (II) 即可,没有特殊限制。但是,低功函数金属与大气中的水分或氧接触时容易劣化,因此优选根据需要在 Ag 或 Au 之类的空气中用稳定的金属覆盖。覆盖所需的膜厚必须为  $10\text{nm}$  以上,膜厚越厚,越能保护其免受氧或水的影响,从实用上提高生产率等理由出发,优选为  $1\mu\text{m}$  以下。

[0108] 作为上述电极的形成方法,例如可以用蒸镀、电子束蒸镀、溅射、大气压等离子体法、离子镀、化学气相蒸镀、电镀、无电解镀、旋涂、印刷或喷墨等方法来形成。根据需要,作为图案形成法,可以列举将用上述方法形成的导电性薄膜用公知的光刻法或剥离法来形成电极的方法、通过在铝或铜等金属箔上进行热转印、喷墨等来形成抗蚀剂后蚀刻的方法。另外,也可以将导电性聚合物的溶液或分散液、含有金属微粒的分散液等直接用喷墨法进行图案形成,还可以通过光刻或激光烧蚀等由涂布膜来形成。此外,还可以采用将含有导电性聚合物或金属微粒的导电性油墨、导电性糊剂等用凸版、凹版、平版、丝网印刷等印刷法进行图案形成的方法。

[0109] 如此形成的电极的膜厚只要能导通电流即可,没有特殊限制,优选  $0.2\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ ,更优选  $4\text{nm} \sim 300\text{nm}$  的范围。只要在优选的范围内,则膜厚薄,电阻增加,不会出现电压下降。而且,还由于膜厚不是很厚,因此成膜不会花费很长时间,当层叠保护层或有机半导体层等其他层时,可顺利地形成无高度差的层叠膜。

[0110] 另外,对于本实施方式的有机薄膜晶体管,例如,为了提高注入效率,可以在有机半导体层与源电极及漏电极之间设置缓冲层。作为缓冲层,对于 n 型有机薄膜晶体管而言,优选在有机 EL 的阴极中使用的 LiF、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、CsF、 $\text{NaCO}_3$ 、KCl、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$  等具有碱金属、碱土金属离子键的化合物。也可以插入 Alq 等在有机 EL 中作为电子注入层、电子输送层使用的化合物。

[0111] 对于 p 型有机薄膜晶体管而言,优选  $\text{FeCl}_3$ 、TCNQ、 $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 、HAT 等氰基化合物; $\text{CF}_x$  或  $\text{GeO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ReO}_3$ 、 $\text{PbO}_2$  等碱金属、碱土金属以外的金属氧化物; $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$  等无机化合物。这些氧化物在多数情况下会引起氧缺损,这适合空穴注入。此外,还可以是 TPD 或 NPD 等胺类化合物或 CuPc 等在有机 EL 元素中作为空穴注入层或空穴输送层使用的化合物。优选 2 种以上上述化合物的组合。

[0112] 缓冲层具有如下效果：通过减少载流子 (carrier) 的注入障碍来降低阈电压，能低电压驱动晶体管。对于本发明的化合物而言，我们发现不仅有低电压效果，还具有提高迁移率的效果。这是因为，在有机半导体与绝缘体层的界面存在载流子阱 (carrier trap)，若施加栅电压引起载流子注入，则最初注入的载流子被用于填充阱，由于插入缓冲层，在低电压下填充阱，迁移率提高。只要在电极与有机半导体层之间存在薄缓冲层即可，其厚度为 0.1nm ~ 30nm，优选 0.3nm ~ 20nm。

[0113] (绝缘体层)

[0114] 作为本发明的有机薄膜晶体管中的绝缘体层的材料，只要是具有电绝缘性且能形成薄膜的材料即可，没有特殊限制，可以使用金属氧化物 (包含硅的氧化物)、金属氮化物 (包含硅的氮化物)、高分子、有机低分子等室温下的电阻率为  $10 \Omega \text{ cm}$  以上的材料，特别优选介电常数高的无机氧化物被膜。

[0115] 作为无机氧化物，可以列举氧化硅、氧化铝、氧化钽、氧化钛、氧化锡、氧化钒、钛酸钡、锆酸钛酸钡、锆酸钛酸铅、钛酸铅、钛酸锶、钛酸钡、氟化钡、镧氧化物、氟氧化物、镁氧化物、铋氧化物、钛酸铋、铌氧化物、钛酸锆、钽酸锆、五氧化钽、钽酸铌、三氧化钇以及它们的组合，优选氧化硅、氧化铝、氧化钽、氧化钛。

[0116] 另外，还可以优选使用氮化硅 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Si}_x\text{N}_y$  ( $x, y > 0$ ))、氮化铝等无机氮化物。

[0117] 此外，绝缘体层可以用含有金属烷氧化物的前体物质来形成，通过将前体物质的溶液例如在基板上覆盖，将其进行包含热处理的化学溶液处理，即可形成绝缘体层。

[0118] 作为上述金属烷氧化物中的金属，例如可以从过渡金属、镧族元素或主族元素中选择，具体可以列举钡 (Ba)、锶 (Sr)、钛 (Ti)、铋 (Bi)、钽 (Ta)、锆 (Zr)、铁 (Fe)、镍 (Ni)、锰 (Mn)、铅 (Pb)、镧 (La)、锂 (Li)、钠 (Na)、钾 (K)、铷 (Rb)、铯 (Cs)、钫 (Fr)、铍 (Be)、镁 (Mg)、钙 (Ca)、铌 (Nb)、铊 (Tl)、汞 (Hg)、铜 (Cu)、钴 (Co)、铑 (Rh)、钪 (Sc) 以及钇 (Y) 等。作为上述金属烷氧化物中的烷氧化物，例如可以列举由甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇等醇类；甲氧基乙醇、乙氧基乙醇、丙氧基乙醇、丁氧基乙醇、戊氧基乙醇、庚氧基乙醇、甲氧基丙醇、乙氧基丙醇、丙氧基丙醇、丁氧基丙醇、戊氧基丙醇、庚氧基丙醇等烷氧基醇类等衍生的烷氧化物。

[0119] 本发明中，若用上述材料构成绝缘体层，则在绝缘体层中容易产生空缺层，能降低晶体管动作的阈电压。上述材料中，特别是用  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 、 $\text{SiO}_x$  ( $x, y > 0$ ) 等氮化硅来形成绝缘体层时，更容易产生空缺层，能进一步降低晶体管动作的阈电压。

[0120] 作为使用了有机化合物的绝缘体层，还可以使用聚酰亚胺、聚酰胺、聚酯、聚丙烯酸酯、光自由基聚合类光固化性树脂、光阳离子聚合类的光固化性树脂、含有丙烯腈成分的共聚物、聚乙烯基苯酚、聚乙烯醇、酚醛树脂以及氰基乙基支链淀粉等。

[0121] 此外，除石蜡、聚乙烯、聚氯丁二烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲醛、聚氯乙烯、聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚砜、聚碳酸酯、聚酰亚胺、氰基乙基支链淀粉、聚(乙烯基苯酚) (PVP)、聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA)、聚碳酸酯 (PC)、聚苯乙烯 (PS)、聚烯、聚丙烯酰胺、聚(丙烯酸)、酚醛树脂、甲酚树脂、聚酰亚胺、聚二甲苯、环氧树脂外，还可以使用支链淀粉等具有高介电常数的高分子材料。

[0122] 作为绝缘体层的材料，特别优选具有斥水性的有机化合物，由于具有斥水性，能抑制绝缘体层与有机半导体层之间的相互作用，利用有机半导体本身具有的凝集性来提高有

机半导体层的结晶性,提高器件性能。作为这样的例子,可以列举 Yasuda 等在 Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42(2003)pp. 6614-6618 中记载的聚对二甲苯衍生物以及 Janos Veres 等在 Chem. Mater., Vol. 16(2004)pp. 4543-4555 中记载的化合物。

[0123] 当使用图 1 和图 4 所示的顶栅结构时,若用这样的有机化合物作为绝缘体层的材料,则可以减少对有机半导体层带来的损伤而进行成膜,因此是有效的方法。

[0124] 上述绝缘体层可以是使用了多种上述无机或有机化合物材料的混合层,也可以是它们的层叠结构体。此时,根据需要,可以通过将介电常数高的材料和具有斥水性的材料混合、或层叠,来控制器件的性能。

[0125] 上述绝缘体层可以是阳极氧化膜或构成中含有该阳极氧化膜。阳极氧化膜优选被封孔处理。通过用公知的方法将能阳极氧化的金属进行阳极氧化,来形成阳极氧化膜。作为能阳极氧化处理的金属,可以列举铝或钽,阳极氧化处理的方法没有特殊限制,可以采用公知的方法。通过进行阳极氧化处理,可形成氧化被膜。作为阳极氧化处理中使用的电解液,可以使用任何能形成多孔质氧化被膜的电解液,通常可以采用硫酸、磷酸、草酸、铬酸、硼酸、氨基磺酸、苯磺酸等或它们 2 种以上组合而成的混酸或它们的盐。阳极氧化的处理条件根据所使用的电解液的不同而发生诸多变化,无法一概而论,但通常较适宜的条件为:电解液的浓度为 1 ~ 80 质量%,电解液的温度为 5 ~ 70℃,电流密度为 0.5 ~ 60A/cm<sup>2</sup>,电压为 1 ~ 100V,电解时间为 10 秒 ~ 5 分钟。优选的阳极氧化处理是用硫酸、磷酸或硼酸的水溶液作为电解液并用直流电进行处理的方法,也可以采用交流电。这些酸的浓度优选为 5 ~ 45 质量%,优选在电解液的温度为 20 ~ 50℃、电流密度为 0.5 ~ 20A/cm<sup>2</sup> 的条件下电解处理 20 ~ 250 秒。

[0126] 关于绝缘体层的厚度,若层厚过薄,则施加于有机半导体的有效电压变大,虽然能降低器件自身的驱动电压、阈电压,但相反源电极 - 栅电极间的漏电变大,因此必须选择合适的膜厚,通常为 10nm ~ 5 μm,优选 50nm ~ 2 μm,更优选 100nm ~ 1 μm。

[0127] 对上述绝缘体层和有机半导体层之间,可以实施任意的取向处理。作为其优选的例子,可以列举对绝缘体层表面实施斥水处理等使绝缘体层和有机半导体层的相互作用减少而提高有机半导体层的结晶性的方法,具体而言可以列举如下方法:使硅烷偶联剂例如十八烷基三氯硅烷、三氯甲基硅氮烷以及烷磷酸、烷磺酸、烷碳酸等自组织化取向膜材料在液相或气相状态下与绝缘膜表面接触,形成自组织化膜后,适度实施干燥处理。另外,还优选在液晶的取向中采用的方法,即在绝缘膜表面设置由聚酰亚胺等构成的膜,将其表面进行摩擦处理。

[0128] 作为上述绝缘体层的形成方法,可以列举真空蒸镀法、分子束外延生长法、离子团束法、低能离子束法、离子镀法、CVD 法、溅射法、日本专利特开平 11-61406 号公报、日本专利特开平 11-133205 号公报、日本专利特开 2000-121804 号公报、日本专利特开 2000-147209 号公报、日本专利特开 2000-185362 号公报中记载的大气压等离子体法等干式工序以及喷涂法、旋涂法、气刀涂布法、浸涂法、流延法、辊涂法、棒涂法、模涂法等涂布方法、印刷以及喷墨等图案形成方法等湿式工序,可以根据材料来使用。湿式工序采用将无机氧化物的微粒在任意的有机溶剂或水中根据需要采用表面活性剂等分散助剂进行分散而得到的溶液涂布、干燥的方法以及将氧化物前体例如烷氧化物的溶液涂布、干燥的所谓的溶胶凝胶法。

[0129] 本发明的有机薄膜晶体管中的有机半导体层的膜厚没有特殊限制,通常为  $0.5\text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$ , 优选  $2\text{nm} \sim 250\text{nm}$ 。

[0130] 有机半导体层的形成方法没有特殊限制,可以采用公知的方法,例如可以利用分子束蒸镀法(MBE法)、真空蒸镀法、化学蒸镀、将材料溶于溶剂得到的溶液的浸涂法、旋涂法、流延法、棒涂法、辊涂法等印刷、涂布法以及烘烤、电聚合法(electro-polymerization process)、分子束蒸镀、从溶液中的自分离以及它们组合而成的手段,用上述有机半导体层的材料来形成。

[0131] 当提高有机半导体层的结晶性时,场效应迁移率提高,因此当采用气相成膜(蒸镀、溅射等)时,优选在高温下保持成膜中的基板温度。该温度优选为  $50 \sim 250^\circ\text{C}$ ,更优选为  $70 \sim 150^\circ\text{C}$ 。无论何种成膜方法,若在成膜后实施退火,则能得到高性能器件,因而优选。退火的温度优选为  $50 \sim 200^\circ\text{C}$ ,更优选为  $70 \sim 200^\circ\text{C}$ ,时间优选为 10 分钟~12 小时,更优选为 1~10 小时。

[0132] 本发明中,在有机半导体层中可以使用 1 种选自通式(a)中的材料,也可以多种组合,或使用并五苯或噻吩低聚物等公知的半导体形成多种的混合薄膜或层叠后使用。

[0133] 作为本发明的有机薄膜晶体管的形成方法,没有特殊限制,采用公知的方法即可,根据所需的元件结构,若基板投入、栅电极形成、绝缘体层形成、有机半导体层形成、源电极形成、直至漏电极形成为止的一系列元件制作工序均在完全不与大气接触的条件下形成,则能防止因与大气接触引起的大气中的水分和氧等所致的元件性能的损害,因而优选。当不得已一旦必须与大气接触时,优选使有机半导体层成膜以后的工序为完全不与大气接触的工序,在有机半导体层成膜前,利用紫外线照射、紫外线/臭氧照射、氧等离子体、氩等离子体等对层叠有机半导体层(例如元件B的情况下,绝缘层上局部层叠了源电极、漏电极的表面)进行洁净化、活化后,层叠有机半导体层。

[0134] 此外,例如考虑到大气中含有的氧、水等对有机半导体层的影响,可以在有机晶体管元件的整个外周面或一部分形成阻气层。作为形成阻气层的材料,可以使用在该领域常用的材料,例如可以列举聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚物、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚氯三氟乙烯等。此外,也可以使用上述绝缘体层中例示的具有绝缘性的无机物。

[0135] 本发明的有机薄膜晶体管还可以利用从源电极、漏电极注入的电荷作为发光元件。即,可以将有机薄膜晶体管作为兼具发光元件(有机EL)功能的有机薄膜发光晶体管使用。其可以用栅电极来控制流过源电极-漏电极间的电流来控制发光强度。由于可以综合用于控制发光的晶体管和发光元件,因此能通过提高显示器的开口率以及简化制作工序来降低成本,是实用上的一大优点。当作为有机发光晶体管使用时,上述详细说明中所述的内容已很充分,为了使本发明的有机薄膜晶体管作为有机发光晶体管工作,必须从源电极、漏电极的一方注入空穴,从另一方注入电子,为了提高发光性能,优选满足以下条件。

[0136] (源电极、漏电极)

[0137] 本发明的有机薄膜发光晶体管为了提高空穴的注入性,至少一方优选为空穴注入性电极。空穴注入电极是指含有上述功函数为  $4.2\text{eV}$  以上物质的电极。

[0138] 另外,为了提高电子注入性,优选至少一方为电子注入性电极。电子注入性电极是指含有上述功函数为  $4.3\text{eV}$  以下的物质的电极。更优选具有一方为空穴注入性且另一方为电子注入性的电极的有机薄膜发光晶体管。

[0139] (元件构成)

[0140] 本发明的有机薄膜发光晶体管为了提高空穴的注入性,优选至少在一方的电极与有机半导体层之间插入空穴注入层。关于空穴注入层,可以列举在有机 EL 元件中作为空穴注入材料、空穴输送材料使用的胺类材料等。

[0141] 另外,为了提高电子注入性,优选在至少一方电极与有机半导体层之间插入电子注入性层。与空穴相同,对于电子注入层,可以使用在有机 EL 元件中使用的电子注入材料等。

[0142] 更优选在一方的电极下具有空穴注入层、且在另一方的电极下具有电子注入层的有机薄膜发光晶体管。

[0143] 另外,在本实施方式的有机薄膜发光晶体管中,例如为了提高注入效率,可以在有机半导体层与源电极及漏电极之间设置缓冲层。

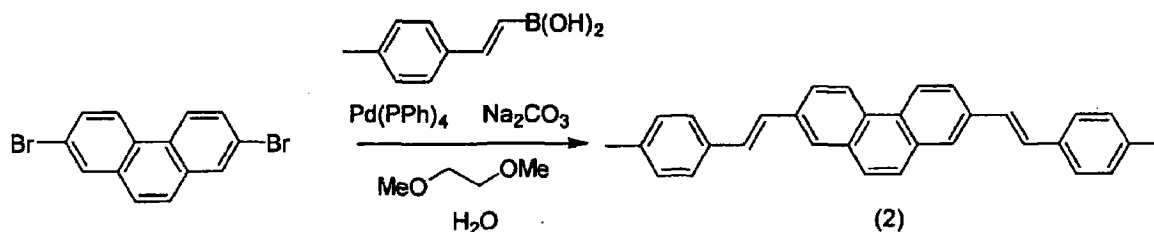
[0144] 实施例

[0145] 接着,用实施例更详细地说明本发明。

[0146] 合成例 1(化合物(2)的合成)

[0147] 如下操作来合成上述化合物(2)。合成路径如下所示。

[0148]



[0149] 在烧瓶中装入硼酸 3.24g (20mmol)、2,7-二溴菲 3.36g (10mmol) 和四(三苯基膦)钯 (0) 0.11g (0.09mmol), 进行氩置换, 然后加入 1,2-二甲氧基乙烷 (30ml)、2M 碳酸钠水溶液 30ml (60mmol)。将反应器在氩氛围气下, 在 90°C 下加热回流。反应结束后, 进行过滤, 用己烷、甲醇洗涤。然后用甲苯进行重结晶, 得到化合物(2) 2.87g (收率 70%)。经 FD-MS (场解析质谱分析) 测定, 证实为目标物质。测定中采用的装置、

[0150] 测定条件以及得到的结果如下所示。

[0151] 装置: HX110 (日本电子公司制)

[0152] 条件: 加速电压 8kV

[0153] 扫描范围  $m/z = 50 \sim 1500$

[0154] 结果: FD-MS, calcd for  $C_{32}H_{26} = 410$ , found,  $m/z = 410 (M^+, 100)$

[0155] 实施例 1 (有机薄膜晶体管的制造)

[0156] 按以下顺序来制作有机薄膜晶体管。首先, 用中性洗涤剂、纯水、丙酮以及乙醇将玻璃基板各进行 30 分钟超声波洗涤后, 用溅射法将金 (Au) 形成厚 40nm 的膜来制作栅电极。接着, 将该基板置于热 CVD 装置的成膜部。另一方面, 在蒸发皿中装入绝缘体层的原料聚对二甲苯衍生物 [聚对氯二甲苯 (派拉纶)] (商品名: diX-C, 第三化成株式会社制) 250mg, 再设置在原料的蒸发部。用真空泵将热 CVD 装置抽真空, 减压至 5Pa 后, 将蒸发部加热至 180°C, 将聚合部加热至 680°C, 放置 2 小时, 在栅电极上形成厚 1  $\mu\text{m}$  的绝缘体层。

[0157] 接着, 置于真空蒸镀装置 (ULVAC 公司制, EX-400), 在绝缘体层上将上述化合物

(2) 以 0.05nm/s 的蒸镀速度成膜形成膜厚 50nm 的有机半导体层。然后,通过金属掩模,将金形成厚 50nm 的膜,以间距(通道长度 L)为 75 μm 形成互不相连的源电极和漏电极。此时,以源电极和漏电极的宽度(通道宽度 W)为 5mm 来成膜,制作有机薄膜晶体管(参照图 7)。

[0158] 对得到的有机薄膜晶体管,用 KEITHLEY 公司制(4200-SCS)在室温下进行如下评价。向有机薄膜晶体管的栅电极施加 -40V 的栅电压,在源电极-漏电极间施加电压产生电流。此时,在有机半导体层的通道区域(源电极-漏电极间)产生空穴,作为 p 型晶体管而动作。电流饱和区域的源电极-漏电极间的电流的开/关比为  $1 \times 10^6$ 。另外,用下式(A)算出空穴的场效应迁移率  $\mu$ ,结果为  $2 \times 10^{-1} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

$$[0159] \quad I_D = (W/2L) \cdot C \mu \cdot (V_G - V_T)^2 \quad (A)$$

[0160] 式中,  $I_D$  为源电极-漏电极间电流, W 为通道宽度, L 为通道长度, C 为栅绝缘体层的单位面积上的电容量,  $V_T$  为栅阈电压,  $V_G$  为栅电压。

[0161] 实施例 2、实施例 4(有机薄膜晶体管的制造)

[0162] 除了将实施例 1 中的有机半导体层的材料化合物(2)分别用表 1 所示的化合物代替以外,同样操作来成膜直至形成有机半导体层。然后,通过金属掩模,用 Ca 代替 Au 并以 0.05nm/s 的蒸镀速度真空蒸镀 20nm,作为源电极-漏电极,然后以 0.05nm/s 的蒸镀速度蒸镀 50nm 的 Ag,覆盖 Ca,制作有机薄膜晶体管。对得到的有机薄膜晶体管,除了用 +40V 的栅电压  $V_G$  进行 n 型驱动外,与实施例 1 同样操作,测定源电极-漏电极间电流的开/关比,算出电子的场效应迁移率  $\mu$ ,结果如表 1 所示。

[0163] 实施例 3、实施例 5~7(有机薄膜晶体管的制造)

[0164] 除了将实施例 1 中的有机半导体层的材料化合物(2)分别用表 1 所示的化合物代替外,同样操作来制作有机薄膜晶体管。对得到的有机薄膜晶体管,与实施例 1 同样操作,用 -40V 的栅电压  $V_G$  进行 p 型驱动。与实施例 1 同样,测定源电极-漏电极间电流的开/关比,算出空穴的场效应迁移率  $\mu$ ,结果如表 1 所示。

[0165] 比较例 1(有机薄膜晶体管的制造)

[0166] 与实施例 1 同样地实施基板的洗涤、栅电极成膜、绝缘体层制作。然后,使聚对苯乙炔(PPV)[分子量(Mn)86000,分子量分布( $M_w/M_n = 5.1$ )]以 3 质量%溶于甲苯,在成膜至上述绝缘体层的基板上,用旋涂法进行成膜,在氮氛围气下在 120℃下干燥,成膜形成有机半导体层。然后,用真空蒸镀装置,通过金属掩模,将金(Au)形成厚 50nm 的膜,形成互不相连的源电极和漏电极,制作有机薄膜晶体管。

[0167] 对得到的有机薄膜晶体管,与实施例 1 同样操作,用 -40V 的栅电压  $V_G$  进行 p 型驱动。与实施例 1 同样,测定源电极-漏电极间电流的开/关比,算出空穴的场效应迁移率  $\mu$ ,结果如表 1 所示。

[0168] 比较例 2(有机薄膜晶体管的制造)

[0169] 用聚对苯乙炔(PPV)作为有机半导体层的材料,与比较例 1 完全相同地进行成膜直至形成有机半导体层。然后,通过金属掩模,以 0.05nm/s 的蒸镀速度真空蒸镀 20nm 的 Ca 来代替 Au,作为源电极-漏电极,然后以 0.05nm/s 的蒸镀速度蒸镀 50nm 的 Ag,覆盖 Ca,制作有机薄膜晶体管。

[0170] 对得到的有机薄膜晶体管,与实施例 1 同样操作,用 +40V 的栅电压  $V_G$  进行 n 型驱

动。测定源电极 - 漏电极间电流的开 / 关比, 算出电子的场效应迁移率  $\mu$ , 结果如表 1 所示。

[0171] [表 1]

[0172] 表 1

[0173]

	有机半导体层的 化合物种类	晶体管的种类	场效应迁移率 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	开 / 关比
实施例 1	(2)	p 型	$2 \times 10^{-1}$	$1 \times 10^6$
实施例 2	(12)	n 型	$3 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^5$
实施例 3	(35)	p 型	$4 \times 10^{-1}$	$2 \times 10^6$
实施例 4	(43)	n 型	$6 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^5$
实施例 5	(56)	p 型	$3 \times 10^{-1}$	$1 \times 10^6$
实施例 6	(57)	p 型	$4 \times 10^{-1}$	$3 \times 10^6$
实施例 7	(60)	p 型	$4 \times 10^{-1}$	$2 \times 10^6$
比较例 1	PPV	p 型	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^3$
比较例 2	PPV	n 型	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^3$

[0174] 实施例 8 (有机薄膜发光晶体管的制造)

[0175] 按如下顺序来制作有机薄膜发光晶体管。首先, 用热氧化法将 Si 基板 (兼为 P 型比电阻  $1 \Omega \text{ cm}$  栅电极) 的表面氧化, 在基板上制作 300nm 的热氧化膜, 作为绝缘体层。然后, 通过干蚀将形成于基板的另一方的  $\text{SiO}_2$  膜完全除去后, 用溅射法将铬形成厚 20nm 的膜, 然后在其上通过溅射将金 (Au) 形成厚 100nm 的膜, 取出, 作为电极。用中性洗涤剂、纯水、丙酮以及乙醇将该基板各进行 30 分钟超声波洗涤。

[0176] 然后, 置于真空蒸镀装置 (ULVAC 公司制, EX-900), 在绝缘体层 ( $\text{SiO}_2$ ) 上将上述化合物 (2) 以  $0.05\text{nm/s}$  的蒸镀速度成膜形成厚 100nm 的有机半导体发光层。接着, 与上述同样地设置通道长度为  $75 \mu\text{m}$ 、通道宽度为 5mm 的金属掩模, 将基板以相对于蒸发源倾斜 45 度的状态通过掩模将金形成厚 50nm 的膜。然后在将基板向相反方向倾斜 45 度的状态下蒸镀 100nm 的 Mg, 制作互不相连的源电极和漏电极实质上为空穴注入性电极 (Au) 和电子注入性电极 (Mg) 的有机薄膜发光晶体管 (参照图 9)。

[0177] 当向源电极 - 漏电极间施加 -100V 电压, 向栅电极施加 -100V 电压时, 得到蓝色的发光。

[0178] 实施例 9 (有机薄膜晶体管的制造)

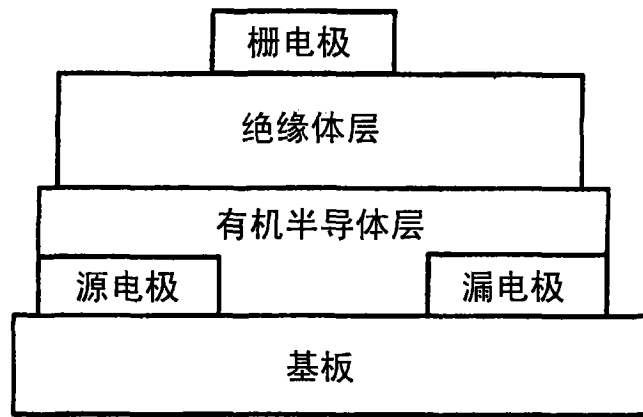
[0179] 与实施例 1 同样操作来进行成膜直至有机半导体层。然后, 通过金属掩模, 作为源电极 - 漏电极, 在蒸镀 Au 前, 以  $0.05\text{nm/s}$  的蒸镀速度真空蒸镀 10nm 的缓冲层  $\text{MoO}_3$ , 然后蒸



镀 Au。对得到的有机薄膜晶体管,与实施例 1 同样操作,用  $-40\text{V}$  的栅电压  $V_g$  进行 p 型驱动。测定源电极-漏电极间电流的开/关比,算出空穴的场效应迁移率  $\mu$ ,结果场效应迁移率为  $3 \times 10^{-1} \text{cm}^2/\text{Vs}$ ,开/关比为  $1 \times 10^6$ 。

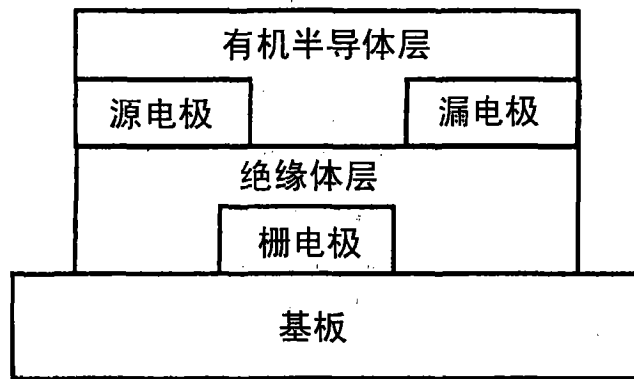
[0180] 工业上利用的可能性

[0181] 如以上所详述,本发明的有机薄膜晶体管通过使用具有高电子迁移率的特定结构的化合物来作为有机半导体层的材料,响应速度(驱动速度)快,且开/关比大,作为晶体管的性能高,还可以用作能发光的有机薄膜发光晶体管。



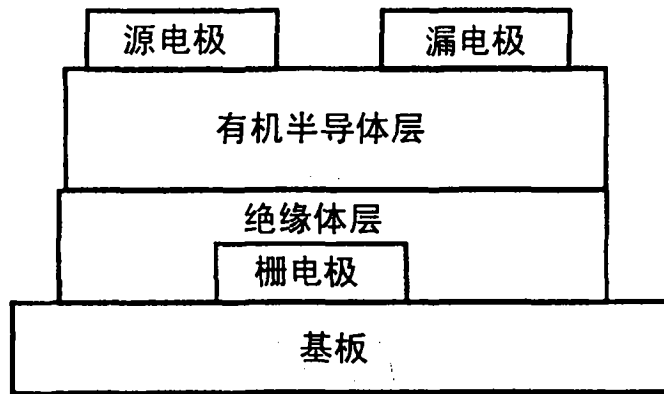
元件 A

图 1



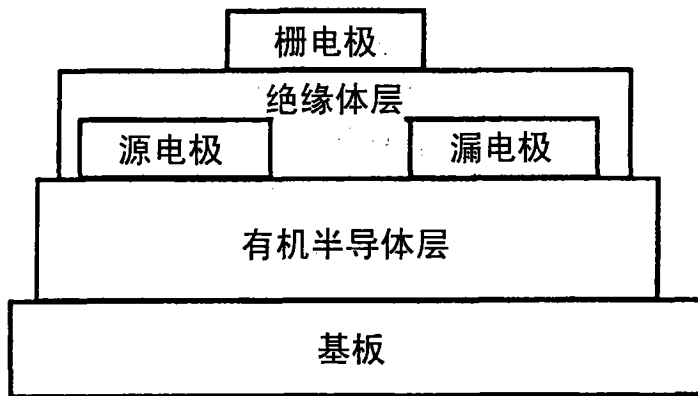
元件 B

图 2



元件 C

图 3



元件 D

图 4

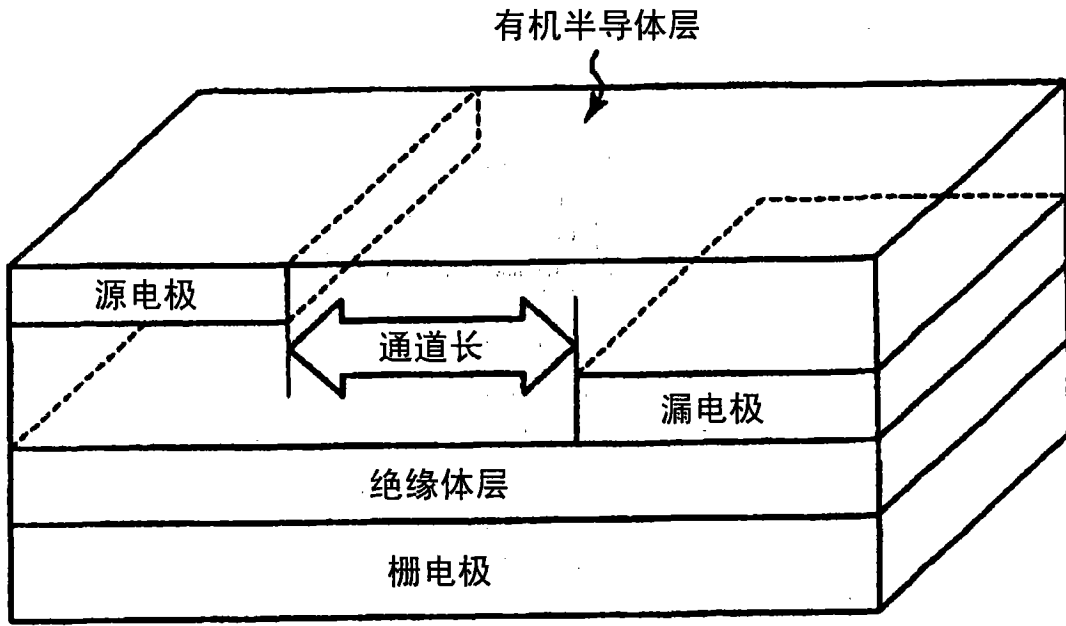


图 5

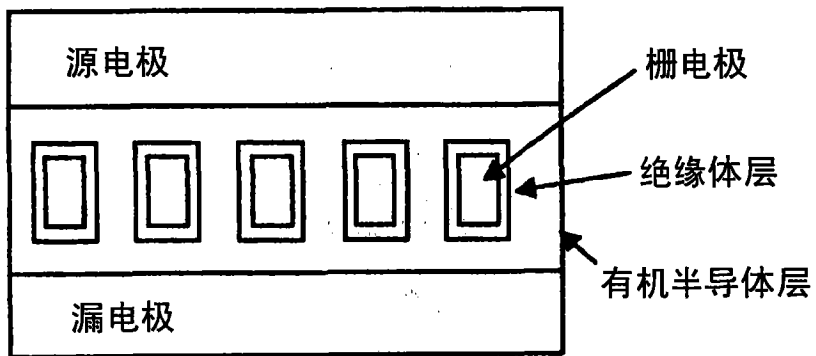


图 6

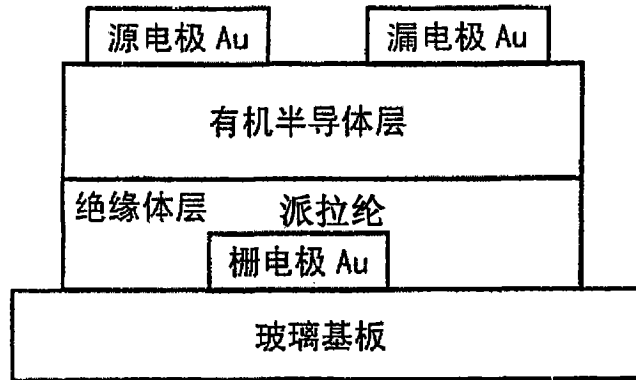


图 7

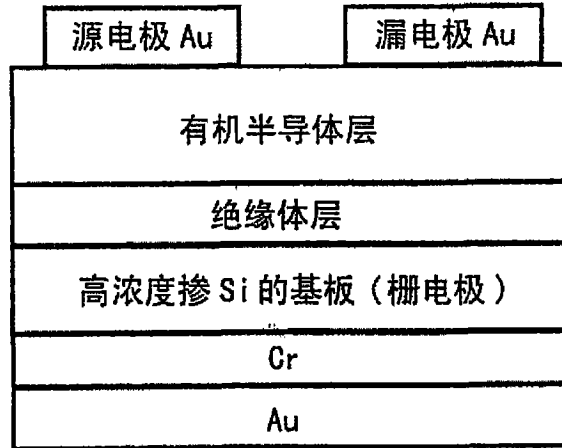


图 8

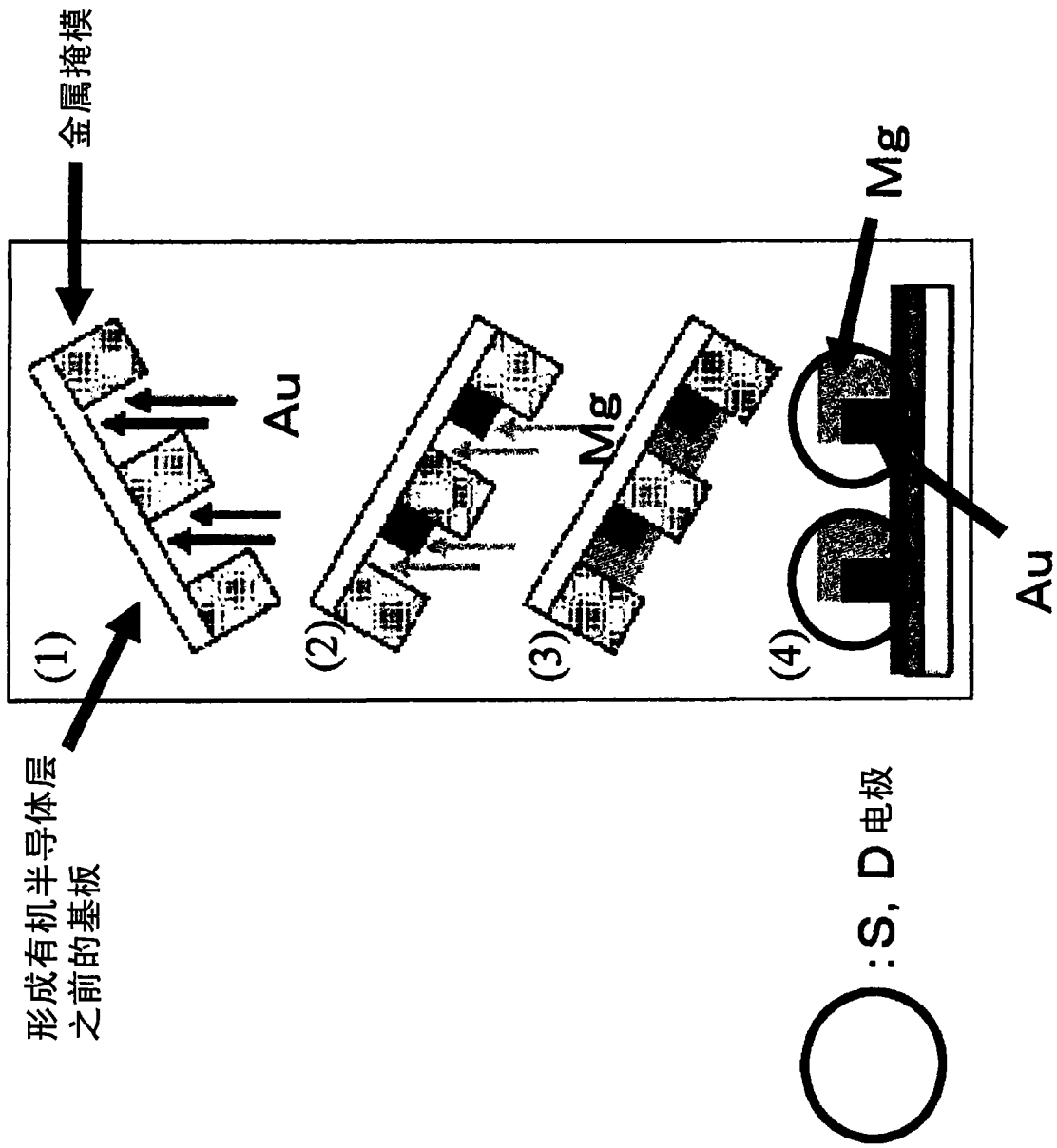


图 9

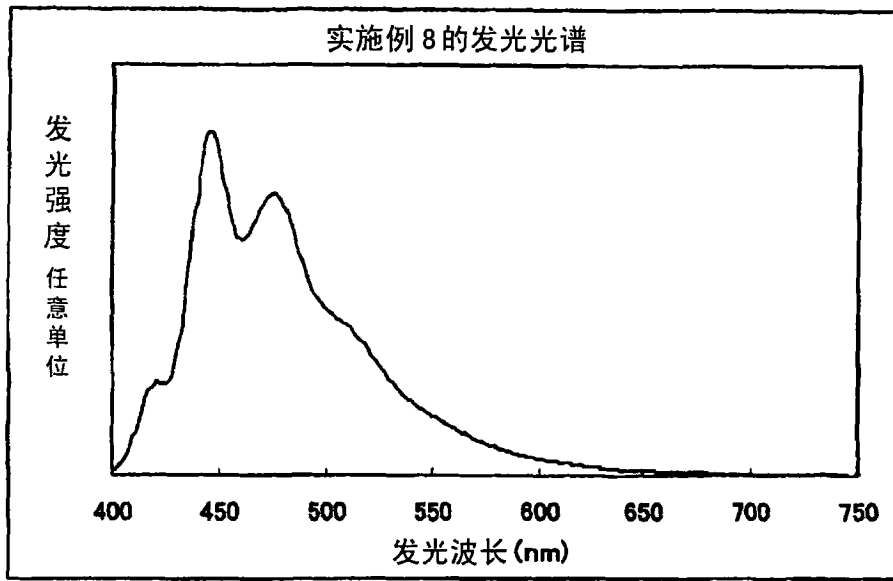


图 10