

(由本局填寫)

|           |
|-----------|
| 承辦人代碼：    |
| 大類：       |
| I P C 分類： |

A6  
B6

本案已向：

日本 國（地區） 申請專利，申請日期：2000.12.26. 案號：2000-395701，☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝  
訂  
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( )

### 發明說明

### 技術領域

本發明係關於使用有機材料之導電性有機薄膜及其製造方法、及使用該有機薄膜之有機光電子元件、電線及電極。更詳細而言，係關於具有導電性與光回應性之單分子膜或單分子累積膜或者利用薄膜的光回應變化之有機光電子元件與電線及電極。

### 背景技術

向來關於有機導電膜有各種的提案。本申請人曾提出含有聚乙炔、聚二乙炔、聚并苯(polyacene)、聚苯撐(polyphenylene)、聚噻吩(polythienylen)、聚吡咯、聚苯胺等之導電性共軛基之導電膜(日本專利特開平 2(1990)-27766 號公報、USP 5,008,127、EP-A-0385656、EP-A-0339677、EP-A-0552637、USP5,270,417、特開平 5(1993)-87559 號公報、特開平 6(1994)-242352 號公報)。

又，於習用之電子元件中，係使用以矽結晶所代表般的無機系半導體材料。作為有機系的電子元件(以下稱有機電子元件)曾被揭示於例如日本專利第 2034197 號及第 2507153 號等中。此等各公報中所記述之有機電子元件，係可回應施加之電場而開、關端子間流通之電流之有機電子元件。

上述習知的有機系導電膜，其導電性較金屬低，為問題所在。又，習用之無機結晶，則隨著微細化之進展，其結晶缺陷成為問題，元件性能受結晶之影響甚大，亦為問

## 五、發明說明( )

題點。又，可撓性(flexibility)差亦為問題。

### 發明之揭示

本發明係有鑑於上述而提出者，其目的在於，即使元件的高密度化進展至  $0.1\ \mu\text{m}$  以下的微細加工，藉由製作出使用不受結晶性左右之有機物質之元件，可提供高集積化之導電性及光回應性元件。又，藉由形成於塑膠基板等之上，而可提供可撓性優異之有機光電子元件。

為達成上述目的，本發明之導電性有機薄膜，其特徵在於，係含有：讓有機分子的一末端與基材表面做共價鍵結之末端鍵結基；存在於前述有機分子的任意部位、與其他分子呈聚合狀態的共軛鍵結基；以及，於前述末端鍵結基與前述共軛鍵結基之間的任意部位之不含活性氫的光回應性官能基；

前述有機分子呈配向狀態，且，上述共軛鍵結基與其他的分子的共軛鍵結基聚合形成導電網路。

其次，本發明之導電性有機薄膜之製造方法，其特徵在於，其係讓由分子(含有：讓有機分子的一末端與基材表面做共價鍵結之末端鍵結基；存在於前述有機分子的任意部位、與其他分子做聚合的共軛鍵結基；以及，於前述末端鍵結基與前述共軛鍵結基之間的任意部位之不含活性氫的光回應性官能基；)所構成之化合物與表面有活性氫或經賦予活性氫之基材接觸，藉由脫離反應形成為有機薄膜(形成有共價鍵結)；接著讓構成前述有機薄膜之有機分子朝既定的方向傾斜配向；最後令前述可共軛鍵結基彼此藉由選

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( )

自電解氧化聚合、觸媒聚合及能束照射聚合中之至少一種的聚合法進行共軛鍵結以形成導電網路。

其次，本發明之 2 端子有機光電子元件，係具備：形成於基板上之第 1 電極、與前述第 1 電極相隔離之第 2 電極、將前述第 1 電極和第 2 電極作電氣連接之導電性有機薄膜；其特徵在於：前述導電性有機薄膜係含有：讓有機分子的一末端與基材表面做共價鍵結之末端鍵結基；存在於前述有機分子的任意部位、與其他分子做聚合的共軛鍵結基；以及，於前述末端鍵結基與前述共軛鍵結基之間的任意部位之不含活性氫的光回應性官能基；前述有機分子呈配向狀態，且，前述共軛鍵結基係聚合形成導電網路。

其次，本發明之電纜，其係具備芯線、沿前述芯線表面之長方向而形成之導電性有機薄膜、及覆蓋前述導電性有機薄膜之絕緣被膜；其特徵在於，前述導電性有機薄膜係含有：讓有機分子的一末端與基材表面做共價鍵結之末端鍵結基；存在於前述有機分子的任意部位、與其他分子做聚合的共軛鍵結基；以及，於前述末端鍵結基與前述共軛鍵結基之間的任意部位之不含活性氫的光回應性官能基；前述有機分子呈配向狀態，且，前述共軛鍵結基係藉由電解氧化來聚合形成導電網路。

其次，本發明之電極，其於可見光區的光波長下呈透明；其特徵在於，此電極係一導電性有機薄膜，該有機薄膜含有：讓有機分子的一末端與基材表面做共價鍵結之末端鍵結基；存在於前述有機分子的任意部位、與其他分子

## 五、發明說明( )

做聚合的共軛鍵結基；以及，於前述末端鍵結基與前述共軛鍵結基之間的任意部位之不含活性氫的光回應性官能基；前述有機分子呈配向狀態，且，前述共軛鍵結基係聚合形成導電網路。

### 圖式之簡單說明

圖 1A，為將本發明之實施形態 1 之形成於基材上之導電性單分子膜放大為分子級的示意截面圖，圖 1B 為俯視圖。

圖 2，為用以說明本發明之實施形態 1 之摩擦(lapping)配向法的示意圖。

圖 3，為用以說明本發明之實施形態 1 之光配向法的示意圖。

圖 4，為用以說明本發明之實施形態 1 之上拉配向法的示意圖。

圖 5A~D，為用以表示本發明之實施形態 2 之單分子累積膜的構造例之放大至分子級的示意圖，圖 5A 表示用化學吸附法之累積膜，各單分子層的配向方向為同一方向之 X 型導電性單分子累積膜的截面圖；圖 5B 為第 2 層以後以朗繆爾布羅傑特(Langmuir-Blodgett)法所形成之累積膜，各單分子層的配向方向為同一方向之 Y 型導電性單分子累積膜的截面圖；圖 5C 為各單分子層之配向方向互異之 X 型導電性單分子累積膜的截面圖；圖 5D 為各單分子層以 2 個配向方向中之一方向配向之 X 型導電性單分子累積膜的截面圖。

## 五、發明說明( )

圖 6A~B，為本發明之實施形態 3 之 2 端子有機光電子元件的構造放大為分子級之示意圖。圖 6A 為在基板表面形成第 1 與第 2 電極之構造的截面圖；圖 6B 為在有機薄膜表面形成第 1 與第 2 電極之構造的截面圖。

圖 7A~B，為用以說明本發明之實施形態 3 之 2 端子有機光電子元件對於光照射之導電性的變化之示意圖，圖 7A 為用以說明有機薄膜對於光照射之導電性的變化之示意圖，圖 7B 為用以說明伴隨光異性化之切換動作之示意圖。

圖 8，為用以說明本發明之實施例 1 中之成膜製程之形成有單分子膜之基板，其放大為分子級的示意截面圖。

圖 9，為本發明之實施例中之形成經配向之單分子膜之基板，將其放大為分子級之示意截面圖。

圖 10，為用以說明本發明之實施例 1 中之配向處理後的導電網路形成製程之具有導電網路之形成有導電性單分子膜之基板，將其放大為分子級之示意截面圖。

圖 11，為用以說明本發明之實施例 1 中之反電極製程之形成導電網路且形成有第 1 電極與第 2 電極之基板，將其放大為分子級之示意截面圖。

圖 12，為用以說明本發明之實施形態 1 中之有機分子的傾斜方向之示意立體圖。

圖 13，為於本發明之實施例 2 得到之電纜的示意截面圖。

圖 14，表示本發明之實施例 3 中，進行導電性分子的

五、發明說明 (     )

配向之評價的方法之說明圖。

元件符號說明

|      |             |
|------|-------------|
| 1    | 基板          |
| 2    | 第 1 電極      |
| 3    | 第 2 電極      |
| 4    | 光回應型導電性單分子膜 |
| 5    | 導電網路        |
| 6    | 經集光之照射光     |
| 7    | 不含活性氫之極性官能基 |
| 13   | 偏光板         |
| 21   | 玻璃基板        |
| 22   | 鍍製的第 1 電極   |
| 23   | 鍍製的第 2 電極   |
| 24   | 光回應型單分子膜    |
| 24 a | 單分子膜        |
| 24 b | 經配向之單分子膜    |
| 24 c | 導電性單分子膜     |
| 25   | 導電網路        |
| 41   | 摩擦布         |
| 42   | 摩擦輥         |
| 43   | 偏光板         |
| 44   | 有機溶劑        |
| 50   | 電纜          |
| 51   | 玻璃芯線        |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明( )

|        |            |
|--------|------------|
| 52     | 聚吡咯電解氧化聚合膜 |
| 53     | 被覆絕緣膜      |
| 60     | 液晶胞        |
| 61, 63 | 玻璃板        |
| 62, 64 | 導電性分子膜     |
| 65     | 接著劑        |
| 66     | 液晶組成物      |
| 67, 68 | 偏光板        |
| 69     | 光源         |
| 70     | 眼睛         |

用以實施發明之最佳形態

本發明中，有機薄膜之所以會有導電性，係因於構成有機分子的集合群之分子相互共軛鍵結而聚合物化。此處，導電網路，係會參與電傳導之共軛鍵結所鍵結之有機分子的集合體，其由具有共軛鍵結鏈(共軛系)之聚合物形成。又，此導電網路，係沿電極間的方向形成。此共軛鍵結鏈聚合物，並非嚴格地以 1 個方向連結，而係各方向的聚合物鏈，整體地形成於電極間即可。

藉由使上述有機分子具有光回應性的官能基，可提高對光的感度，使回應速度快速。因而，可使光回應型導電性有機薄膜的導電性變化成快速。於光照射之際的導電性的變化，據認為係，光回應性的官能基對光作回應，該回應之影響傳達到導電網路的構造中而產生者。

光回應性，係為藉由光照射將分子的狀態做可逆性之

## 五、發明說明 ( )

變化的特性。於光回應中，亦包含構成分子之原子的相互之鍵結順序(排列)係相同，而於空間上的配置進行變化之由順式-反式異構化代表之光異構化等。因而，有機薄膜的導電性之變化，係能以波長相異的光之照射的組合等而回復到既定的狀態之可逆性變化。

藉由摻雜，對導電網路摻入有電荷移動性的摻雜物質，則可更進一步提高導電率。作為此摻雜物質，可使用碘、BF<sub>3</sub>-離子、鹼金屬、鹼土類金屬等之任意的摻雜物質。且，即使包含有機膜形成製程的溶液中所含有之微量成分及來自玻璃容器等之不可避免之混入污染物之摻雜物質亦可。

上述之為聚合狀態之共軛鍵結基，以選自聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔、聚二乙炔及聚并苯中之至少一種之共軛鍵結基為佳。

上述不含活性氫之光回應性官能基，以偶氮基(-N=N-)為佳。

上述末端鍵結基，以選自矽氧烷(-SiO-)及-SiN-鍵結中之至少一種的鍵結為佳。

上述末端鍵結基，以藉由選自脫醇反應及脫氯化氫反應中之至少一種的脫離反應所形成為佳。藉由此方法所形成之分子膜，於業界稱為「化學吸附膜」或「自組裝(self assemble)膜」，於本發明中，稱之為「化學吸附膜」。又，此方法稱為「化學吸附法」。

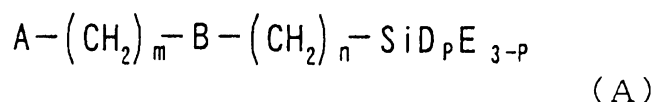
於本發明中，分子配向以藉由選自：經由摩擦之配向

## 五、發明說明 ( )

處理、脫離反應而於基材表面進行分子共價鍵結後以反應溶液做傾斜液切處理；及偏光的照射處理中之至少一種的處理而形成爲佳。

上述有機薄膜的導電領域，以對於具有可見光區之波長的光爲透明者爲佳。

上述有機分子，以由下述化學式 A 所表示之化合物爲佳：



(其中，A 爲能以共軛鍵結進行鍵結形成導電網路之含有選自吡咯基、噻吩基、乙炔基及二乙炔基中之至少一種之共軛鍵結官能基；B 爲光回應性官能基；D 爲選自鹵素原子、異氰酸酯基及碳數 1~3 之烷氧基中之至少一種的反應基；E 爲選自氫、及碳數 1~3 之烷基中之至少一種的基；m、n 爲整數，m+n 爲 2~25，尤以 10~20 爲佳，p 爲 1、2 或 3 之整數)。

上述有機分子，以由下述化學式 B~E 之任一者表示之化合物爲佳：

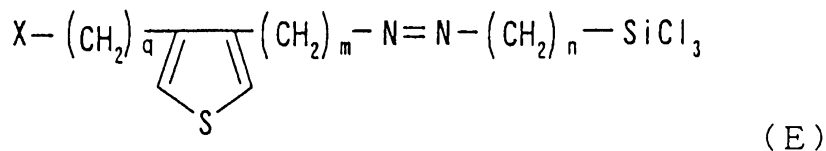
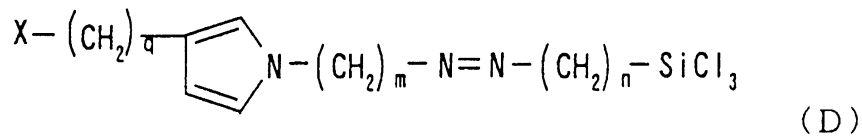
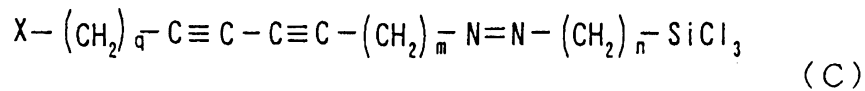
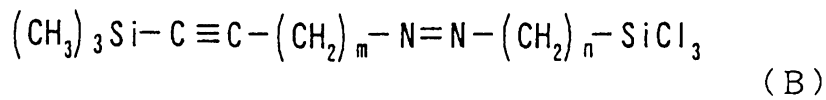
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

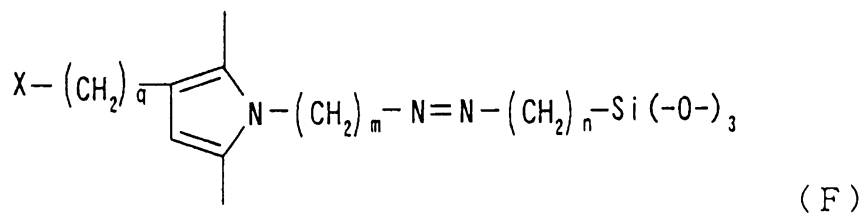
線

## 五、發明說明 ( )

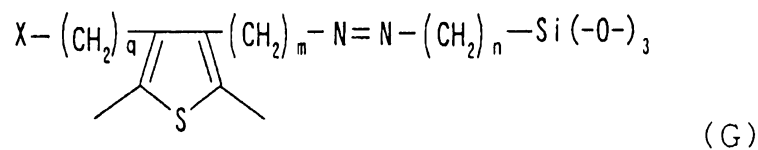


(其中，於化學式 B~E 中，X 為含有氫、酯基之有機基或含有不飽和基之有機基，q 為 0~10 的整數，m、n 為 1~20 的整數)。

上述化學式 D，與基材進行化學鍵結，之後，再與導電性共軛鍵結基聚合，則成為如下述化學式 F 般：



又，上述化學式 E，與基材進行化學鍵結，之後，再與導電性共軛鍵結基聚合，則成為如下述化學式 G 般：



於上述化學式 F 或 G 中，於 X 為含有酯基之場合，可藉由水解導入 -OH 基，又，於含有乙烯基鍵結等之不飽和

## 五、發明說明（ ）

基之場合，可藉由例如在有水分存在之環境氣氛中以電子線或 X 射線等之照射導入 -OH 基。又，於 X 為含有乙烯基鍵結等之不飽和基的場合，可藉由例如浸漬於過錳酸鉀水溶液中將 -COOH 導入。如此作法，由於可導入活性氫，故可進一步使單分子膜進行累積鍵結。

上述有機分子亦可形成為單分子層狀。又，亦可藉由複數次反覆進行上述單分子層形成製程，使單分子層積層以形成單分子累積膜。

又，亦可藉由，於交替反覆進行上述單分子層形成製程與上述傾斜處理製程之後，以上述導電網路形成製程，於單分子累積膜的各單分子層內同時形成導電網路，來形成導電性單分子累積膜。

又，亦可藉由反覆進行由上述單分子層形成製程、上述傾斜處理製程及上述導電網路形成製程所構成之一連串的製程，以形成導電性單分子累積膜。

又，於藉由上述聚合以形成導電網路之際，須進行選自觸媒聚合、能束照射聚合以及電解氧化聚合中之至少一種的聚合。

上述能量射線，以選自紫外線、遠紫外線、X 射線及電子線中之至少一種為佳。

上述能量射線，為選自經偏光之紫外線、經偏光之遠紫外線及經偏光之 X 射線中之至少一種，上述傾斜配向處理與上述導電網路形成可同時進行。

上述導電網路的導電率，會隨著上述有機薄膜被光照

## 五、發明說明 ( )

射而改變。依此例子，若將有機薄膜中所吸收的光之能量，藉由光的照射強度及照射時間等加以調整，則可控制導電網路的導電率的變化。通常，於吸收光譜中，光回應性官能基各有其固有的吸收特性，故，若使用吸收率優異之波長的光，則可效率佳且快速地使導電性改變。

對光回應性的官能基照射具有可被其吸收之波長之第 1 的光，則於導電性有機薄膜中所含有之導電網路的導電率，會由初期導電率往第 1 導電率變化。此處，初期導電率係光照射前的導電網路之導電率。又，若將照射之第 1 的光之光量藉由強度及照射時間等做調整，可使導電網路的導電率在初期導電率與第 1 導電率之間作任意的變化。

再者，若對光回應性的官能基照射具有可被其吸收之波長而與第 1 的光之波長相異之第 2 的光，則導電網路的導電性，會由第 1 導電率往第 2 導電率變化。此時，若調整第 2 的光之光量，可使導電網路的導電率在第 1 導電率與第 2 導電率之間作任意的變化。

藉此，用第 1 的光及第 2 的光，可使含於有機薄膜中之導電網路的導電率進行切換。此切換動作，不僅是在具有第 1 導電率的安定狀態與具有第 2 導電率的安定狀態之間切換，亦可在第 1 導電率與第 2 導電率之間的任意的相異之導電率之間切換。

由於構成導電單分子層之有機分子為相當妥適的配向狀態，故導電網路的共軛鍵結鏈係存在於特定的平面內。因而，形成為單分子層之導電網路係依既定的方向直線地

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

連結。藉由此導電網路的直線性，使其具有高的導電異向性。又，此導電網路的直線性，意味著構成導電網路之各共軛鍵結鏈（共軛系）於單分子層內的同一平面為大致平行地排列著。因而，導電單分子層，具有高導電率，且有均一的導電率。又，藉由上述導電網路的直線性，使單分子層中具有聚合度高的共軛鍵結鏈。

依於另外的例子，可提供即使膜厚很薄亦有良好的導電性之導電性單分子膜及導電性單分子累積膜。又，該等之導電性的變化係極為快速。

導電性單分子累積膜的場合，導電網路係形成於各導電性單分子層中，故單分子累積膜的導電網路之導電率，係依存於所積層之單分子膜的層數。因而，藉由變更導電單分子層的積層數可提供具有所期望的導電率之導電性有機薄膜。例如，若為由同一的導電性單分子層所積層之導電性累積膜，其所含有之導電網路的導電率係與積層數大致成比例的。

於導電性單分子累積膜中，只要是在全部的單分子層中所形成之導電網路的方向為相同，各個單分子層中之有機分子之配向的傾斜角相異亦可。又，全部的單分子層非由同一有機分子所構成者亦可。又，亦可為各個導電性單分子層係由相異之種類的有機分子所構成之導電性單分子累積膜。

又，導電性單分子累積膜的場合，若與基材最接近之導電性單分子層與基材以化學鍵結而鍵結，則耐剝離性等

## 五、發明說明( )

之耐久性優越。

依於本發明方法之另外的例子，可製造具備著具有方向性之導電網路所成之光回應型導電性有機薄膜。通常，導電網路的方向，與經傾斜處理製程之構成有機薄膜的有機分子的傾斜方向為同一方向。只要是可形成具有方向性之導電網路，即使與有機分子的傾斜方向不相同亦可。

此處，傾斜處理製程中之有機分子的傾斜方向，係意味著有機分子的長軸於基材表面之投影線的方向。因而，對基材之傾斜角非為同一角度亦可。

依於另外的例子，可施行具有單分子層之有機薄膜之成膜。進而，可將構成單分子層之有機分子的集合群，於傾斜處理製程中，使其精確地依既定的方向傾斜。通常，可使構成單分子層之分子進行配向。且，藉由精確地進行配向，於導電網路形成製程中，可簡便地形成具有方向性之導電網路。

又，若使單分子層內的經配向之有機分子相互作共軛鍵結，則可形成聚合度高且直線地連結之導電網路。又，藉由導電網路的直線性，可形成均質的導電性單分子層。

依於另外的例子。可簡便地使構成有機薄膜之有機分子傾斜。又，有機薄膜若為單分子膜或單分子累積膜，則可使各單分子層精確地配向。若為如此之精確地配向之單分子層，則於導電網路形成製程中，可形成具有聚合度高的共軛系之導電網路。

於另外的例子中，作為上述之偏光，係使用具有可見

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( )

光區的波長之偏光。依據此例，可防止或抑制構成有機薄膜之有機分子的剝離、及肇因於有機分子本身的破壞所導致之有機薄膜的破壞。

依於另外的例子，於經施以摩擦處理之基材表面上進行成膜，則構成該有機薄膜之有機分子會成為依既定的方向傾斜之狀態。通常，於摩擦處理時之摩擦方向與經成膜之有機分子的傾斜方向為同一方向。

依於另外的例子，作為上述摩擦處理所用之摩擦布，可使用尼龍製或嫻縈製的布。如上述發明構成中之使用尼龍製或嫻縈製的布，對於提高配向的精度之目的而言為適當的。

於本發明之上述傾斜處理製程中，可於將形成有上述有機薄膜之基板浸漬到洗淨液中將該有機薄膜的表面洗淨之後，以讓洗淨液之液切成為既定的方向之方式，將該基板對液面以既定的角度上拉，使構成該有機薄膜之有機分子傾斜。依於此例，可簡便地將構成有機薄膜之有機分子傾斜。又，有機薄膜若為單分子膜或單分子累積膜，可對各單分子層進行配向。通常，液切的方向與構成有機薄膜之有機分子的傾斜方向為同一的方向。

上述既定的角度，亦可為對上述洗淨液的液面為直角。

依於上述的例子，上拉的機構可變得簡單，可容易地依既定的方向進行液切。

於上述導電網路形成製程中，可使用至少 1 種的聚合

## 五、發明說明( )

法，可藉由構成上述有機薄膜之分子之相互聚合或藉由聚合及該聚合後的交聯使其共軛鍵結以形成導電網路。依於此例，將有機分子的上述聚合性基以共軛鍵結來連結而可形成可導電之導電網路。作為聚合的種類，可利用選自電解聚合、觸媒聚合及能束照射聚合中之至少一種的聚合等。

又，亦可於藉由上述電解氧化以形成導電網路之前，施行選自觸媒聚合及能束照射聚合中之至少一種的預備聚合。

又，於形成上述有機薄膜之分子，其以共軛鍵結進行鍵結之聚合性基為複數之場合，可藉對由以一方的聚合性基的聚合所形成之高分子，進一步施行交聯反應使其他的聚合性基進行共軛鍵結，以形成具有與聚合後的構造相異的構造之導電網路。此時，其他的聚合性基係交聯於經由聚合所形成之高分子的側鏈處。

例如，形成由具有二乙炔基之有機分子的集合群所構成之單分子膜，再對該單分子膜施行觸媒聚合，並藉由能束照射聚合進行交聯，則可形成具有極高的導電率之含有聚并苯型共軛系之導電網路。

於上述進行聚合之製程中，亦可適用選自觸媒聚合法、電解聚合法、能束照射聚合法中之聚合法。依於此例，對由具有觸媒聚合性之聚合性基（以下，亦稱觸媒聚合性基）之有機分子所構成之有機薄膜，適用觸媒聚合法；對由具有**電解**聚合性之聚合性基（以下亦略稱為**電解**聚合性

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

基)之有機分子所構成之有機薄膜，適用電解聚合法；又，具有藉由能束之照射可聚合之聚合性基(以下，亦稱為能束照射聚合性基)之有機分子所構成之有機薄膜，適用能束照射聚合法；可藉以形成導電網路。

上述交聯製程，以選自利用觸媒聚合法之交聯製程、利用電解聚合法之交聯製程、使用能束照射聚合法之交聯製程所構成的群中之至少一種之交聯製程為佳。

再者，亦有於最後藉由電解氧化聚合使反應終結之方法。

依於上述的發明之構成，即使於聚合後的高分子具有複數的相異之交聯性之鍵結基之場合，可進行複數次的交聯製程以形成導電網路。又，於交聯時，可利用藉由觸媒作用、電解作用、能束作用之聚合法。

於複數次的交聯製程，不單只是藉由相異之作用之交聯製程的組合，亦包含作用雖相同但反應條件相異之製程的組合。例如，於藉由觸媒作用之交聯製程後進行以第 1 種類的能束照射之交聯製程，再進行以第 2 種類的能束照射之交聯製程等，以形成導電網路之場合亦可。

以上述導電網路形成製程，可於下述之有機薄膜上形成導電網路。所述之有機薄膜，係使用上述觸媒聚合法作為聚合法，由具有作為上述聚合性基之吡咯基、噻吩基、乙炔基及二乙炔基之有機分子的集合群所構成者。

依於上述的例子，作為構成有機薄膜之有機分子，係使用具有吡咯基、噻吩基、乙炔基或是二乙炔基之有機分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( )

子，可形成包含聚吡咯型共軛系、聚噻吩型共軛系、聚乙炔型共軛系、聚二乙炔型共軛系或是聚并苯型共軛系之導電網路。

以上述導電網路形成製程，可於下述之有機薄膜上形成導電網路。所述之有機薄膜，係使用上述電解聚合法，由具有作為上述聚合性基之吡咯基或是噻吩基之有機分子的集合群所構成者。

依於上述的例子，作為構成有機薄膜之有機分子，係使用具有吡咯基或噻吩基之有機分子，可形成包含聚吡咯型共軛系或聚噻吩型共軛系之導電網路。

以上述導電網路形成製程，可於下述之有機薄膜上形成導電網路。所述之有機薄膜，係使用上述能束照射聚合法，由具有作為上述聚合性基之乙炔基或二乙炔基之有機分子的集合群所構成者。依於此例子，作為構成有機薄膜之有機分子，可使用具有乙炔基之有機分子，形成包含聚乙炔型共軛系之導電網路，使用具有乙炔基之有機分子，形成包含聚二乙炔型共軛系之導電網路。作為上述能束，可使用紫外線、遠紫外線、x 射線或電子線。依於此例子，可有效率地形成導電網路。又，依於光束照射聚合性基的種類，其個別的吸收特性互異，所以只要選擇吸收效率良好的能束的種類及能量即可提高反應效率。再者，由於多數的光束照射聚合性基對於此等能束具有吸收性，故可適用於由各種種類的光束照射聚合性基之有機分子所構成之有機薄膜。

## 五、發明說明 ( )

又，作為上述能束，可用經偏光之紫外線、經偏光之遠紫外線、經偏光之 X 射線，上述傾斜處理製程與上述導電網路形成製程亦可同時施行。依於此例子，於使構成有機薄膜之有機分子依既定方向傾斜(配向)之同時，有機分子相互亦進行共軛鍵結。因而，製程可簡化。

又，本發明可提供一種 2 端子有機光電子元件，其第 1 電極與第 2 電極作電氣連接之通道(channel)部係以導電性有機薄膜形成，導電性有機薄膜受到光照射，則第 1 電極與第 2 電極之電極間(以下簡稱為反電極間)的導電率會發生變化者。又，藉由讓構成導電性薄膜之有機分子具有光回應性的官能基，其對照射的光之感度高，故回應速度快。因而，可提供對極間的導電性的變化速度快之有機光電子元件。以下，於有機光電子元件中，導電網路的導電率與反電極間的導電率係相同涵義。

第 1 電極與第 2 電極若排列配置於導電網路的方向，則反電極間的導電率成為最大，以與導電網路的方向垂直之方式排列配置，則導電率成為最小。若將第 1 電極與第 2 電極形成為具有最大的導電率之狀態，依此可提供導電率的變化範圍大之 2 端子有機光電子元件。

調整反電極的排列方向以配置第 1 電極與第 2 電極，可調整電極間的導電率。又，藉由電極大小的調整、反電極間的距離的調整，導電率的變化範圍亦可調整。

上述導電網路的導電率，亦可依於照射至上述導電性有機薄膜的光量而變化。依於此例，可將被有機薄膜吸收

## 五、發明說明 ( )

之光的能量藉由調整光的照射強度及照射時間等，使反電極間的導電率變化。又，藉由導電率變化的特性，可提供可變電阻等的有機光電子元件。

通常，於吸收光譜中，由於光回應性的官能基各有其固有的吸收特性，若使用吸收率優異波長的光，則可效率良好且快速地使導電性變化。

上述導電網路的導電率，依於照射至上述導電性有機薄膜之波長相異的第 1 的光或第 2 的光，分別轉變為第 1 導電率或第 2 導電率，且於停止照射後，亦可分別維持於第 1 導電率或第 2 導電率。依於此例，藉由對於反電極施加電壓之狀態下，照射第 1 的光或第 2 的光，而轉變至具有第 1 導電率或第 2 導電率之安定狀態間，可進行導電網路的導電率之切換。再者，安定狀態於遮光後亦可維持，故具有記憶體的機能。因而，可提供光可變電阻、光切換元件、光記憶體元件、或光感應器等之有機光電子元件。

又，第 1 導電率或第 2 導電率，由於係依存於光照射前的狀態及照射之第 1 的光或第 2 的光的光量，故可藉由光強度及照射時間等，來做各個安定狀態的導電率之可變控制。

上述光回應型的官能基為光異構化之官能基亦可。依於此例，伴隨著異構化而成為具有上述第 1 或第 2 導電率之安定狀態係為可能。又，導電網路的導電率的極快速的控制成為可能。此處，所謂之安定狀態，只要是導電網路為安定且具有既定的導電率之狀態即可。例如，於第 1 異

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

構物與第 2 異構物以一定比例存在之場合，將導電網路所具有之導電率定為第 1 導電率，該狀態即為具有第 1 導電率的安定狀態。

上述光異構化之官能基為偶氮基亦可。依於此例，以可見光照射會異構化成為反型的第 1 異構物，又，以紫外線照射會異構化成為順型的第 2 異構物，而使導電網路的導電率變化。

上述基板，可為玻璃或樹脂膜等之電絕緣性的基板，或在任意的基板表面上形成有絕緣膜之附有絕緣膜之基板。基板若為玻璃或聚醯亞胺樹脂等，由於其表面會有活性氫之故，以其原來的狀態即可使用。於活性氫少的基板之場合，可藉由以  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{HSiCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_3\text{O}-(\text{SiCl}_2-\text{O})_n-\text{Si}$  (惟， $n$  為 0~6 之整數)、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 、 $\text{HSi}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}-(\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O})_n-\text{Si}(\text{OH})_3$  (惟， $n$  為 0~6 之整數) 等來處理、或形成氧化矽膜、或藉由電暈放電、等離子體照射等將基材表面活性化以賦予活性氫。

於基板為電絕緣性材料的場合，可提供漏洩電流小、且動作安定性優異之有機光電子元件。

本發明之有機導電膜，電導度高且透明性亦高。作為利用此性質之用途，可考慮於電線、馬達、發電機、電容器、透明電極 (替代 ITO)、半導體裝置配線・CPU 配線 (不因電阻而發熱)、電磁波遮蔽材、CRT 玻璃表面濾波器 (防止靜電產生) 等之各種用途。

### 實施形態 1

## 五、發明說明 ( )

於本實施形態 1 中，以導電性單分子膜為例，參照著圖 1 至圖 4，就導電性單分子膜的製造方法及其構造加以說明。圖 12 為用以說明有機分子的傾斜方向之示意圖。又，圖 1A~B 為形成於基材上之導電性單分子膜放大至分子級之示意圖，圖 1A 為其截面圖，圖 1B 為其俯視圖。

### (1) 對於基材表面之有機分子的固定製程

首先，於基材 1 上形成由具有不含活性氫之光回應性官能基（例如，偶氮基（ $-N=N-$ ））7 及能以共軛鍵結合之聚合性基 5 之有機分子所構成之單分子膜 4（成膜製程、單分子層形成製程）。於光回應性官能基中若含有活性氫，則會如下述說明之與分子末端的氯矽烷基進行分子內反應（自縮合）之不當情形。

若有機分子之末端所具官能基會化學吸附於一分子末端具有氯矽烷基或烷氧矽烷基之矽烷系界面活性劑類的基材上，則此有機分子可藉由脫離反應而鍵結固定於基材上，可形成耐剝離性、耐久性優異之單分子膜。又，單分子膜形成製程後，若浸漬於有機溶劑中，施行將未吸附的有機分子洗淨除去之製程（以下，亦稱「洗淨製程」），可於表面形成無污染的單分子膜 4。

### (2) 配向製程

然後，使構成單分子膜之有機分子朝既定的方向傾斜（傾斜處理製程）。於單分子膜及單分子層中，使朝既定的方向傾斜，使構成單分子膜之有機分子進行配向（以下，對於單分子膜及單分子層，稱為「配向」）。

## 五、發明說明 ( )

### (i) 摩擦處理

於傾斜處理製程中，如圖 2 所示般，用摩擦裝置於單分子膜表面施行摩擦處理，可將構成單分子膜之有機分子依摩擦方向配向。於圖 2 中，41 表示摩擦布，42 表示摩擦輥。

### (ii) 偏光處理

如圖 3 所示般，藉由用偏光板 13 照射偏光，可使構成單分子膜 4 之有機分子依偏光方向配向。作為偏光，以直線偏光為佳。若使用此等配向方法，則可使其精確地配向。

又，若於單分子層形成製程之前，用摩擦裝置對基材表面施行摩擦處理（前處理製程），可於單分子膜形成製程中，於該經摩擦處理之基材上形成配向之單分子膜。此時的配向方向，係與摩擦方向為同一方向。

### (iii) 液切配向處理

於上述洗淨製程中，將未吸附的有機分子除去後，如圖 4 所示般，以對有機溶劑 44 的液面保持既定的傾斜角度之下將基材上拉，則可使構成單分子膜之有機分子依液切之方向配向（以下，稱為液切配向）。

上述 3 種配向方法可單獨使用，亦可使用複數的配向方法。於組合相異之配向方法，形成精確地配向之狀態的經配向之單分子膜之際，以使摩擦方向及偏光方向及液切方向為同一方向之方式為佳。

### (3) 導電網形成製程

## 五、發明說明( )

然後，使構成單分子膜之分子相互進行共軛鍵結以形成導電網路。

只要可讓以共軛鍵結合之聚合性基經聚合而形成共軛系，用任何方法皆可。可使構成單分子膜之分子相互進行聚合或交聯而形成共軛系。作為聚合方法，可利用觸媒聚合法、電解聚合法、能束照射聚合法等，可使用上述聚合法進行聚合或交聯。其中，觸媒聚合法及能束照射聚合法，若於預備網路形成中使用，由於聚合速度快速，故可效率良好地形成網路。

於可共軛鍵結之基為炔基(含乙炔基)的場合，可採用觸媒聚合及/或電子線聚合，聚合成為聚乙炔。

於可共軛鍵結的基為二炔基(diethynyl)基(含二乙炔(diacetylene)基)的場合，可採用觸媒聚合及/或光聚合，聚合成聚二乙炔或聚并苯。

於可共軛鍵結的基為吡咯基或噻吩基的場合，可採用觸媒聚合及/或電解氧化聚合，聚合成聚吡咯或聚噻吩。尤其是最終製程，以施行電解氧化聚合以形成導電網路為佳。作為電解氧化聚合之一例，反應溫度可於室溫(25℃)左右，無觸媒、在純水溶液中藉由施加電場而進行。當然，反應溫度之提高或降低，或使用水以外的溶液，可任意為之。於電解氧化聚合法中，由於係於電極間施加電場而施行聚合，故導電網路之完成與否，藉由觀察電極間的通電狀態可易於判斷。亦即，於導電網路完成之場合，可觀察到電極間的膜中發生電流激烈地流通之現象。

## 五、發明說明 ( )

又，亦可藉由施行複數次之聚合或交聯製程以形成導電網路。例如，作為膜材料分子，使用具有複數之以共軛鍵結進行鍵結之聚合性基之有機分子的場合，可於由該有機分子所構成之單分子層中所含有之複數的平面上形成導電網路。再者，於施行複數次之聚合或交聯之際，各次之聚合法亦可相異。

又，構成單分子膜之有機分子為具有能束照射聚合性基之場合，若施以偏光照射，則於使單分子膜配向之同時，亦可形成導電網路。

藉由上述一連串的製程，可製得光回應型導電性單分子膜 4，其係由具有光回應性的官能基 7 之有機分子的集合群所構成之單分子膜，於該單分子膜中，具有由構成該有機分子的集合群之分子相互以共軛鍵結依既定的方向連結之導電網路 5。

### 實施形態 2

本實施形態，係有關光回應型導電性有機薄膜為光回應型單分子累積膜之場合，就其製造方法及構造加以說明。必要時，可參照圖 5A~D。

首先，就導電性單分子累積膜的製造方法加以說明。主要地，可由後述之 3 種方法來形成導電性單分子累積膜。

(1) 第 1 製造方法，係反覆施行形成單分子層之製程，使單分子層積層後，使各單分子層依既定的方向同時配向，再於各單分子層內形成導電網路。

## 五、發明說明 ( )

(2) 第 2 製造方法，係讓形成單分子層之製程、與隨後之使單分子層配向之製程反覆進行而形成經配向的單分子累積層後，對該經配向之單分子累積膜的各單分子層同時形成導電網路。

(3) 第 3 製造方法，係讓：先形成單分子層，再使該單分子層配向，繼以於該單分子層形成導電網路之過程反覆進行。

作為單分子層的配向方法及單分子層內的導電網路形成方法，可同樣地利用上述實施形態 1 的方法。惟，配向處理法係只於聚合前有效之配向法。

上述 3 種的製造方法，宜藉由考量用何種方法使單分子層進行配向，用何種方法來形成導電網路，以達到最適化為佳。再者，依於所要形成之導電性單分子累積膜要以導電性單分子層幾層來積層，而選擇適用之方法為佳。

若要形成積層數多之導電性單分子累積膜，則以使用第 2 製造方法或第 3 製造方法為佳。

於使用第 1 製造方法之場合，作為配向方法，宜使用光配向法或摩擦配向法，且，作為聚合法，以能束照射聚合法或電解聚合法為佳。再者，隨著積層數之增加，作為配向方法，以使用光配向法為有效。若使用觸媒聚合法，則欲於基材側下層之單分子層形成導電網路會有困難。

於使用第 2 製造方法之場合，與第 1 製造方法雖為相同，惟，施行配向之製程增加，故於配向處理製程（傾斜處理製程），以使用光配向法較簡便，為較佳。

## 五、發明說明( )

於使用第 3 製造方法之場合，全部的配向方法及全部的聚合方法均為可能。由於製程多，雖製造效率低且製造成本高，惟，可形成由導電性優異之單分子層所構成、各個單分子層的導電性之均一性優異之導電性單分子累積膜。

藉由上述一連串的製程，可製得光回應型導電性單分子膜，其特徵在於，係由具有光回應性的官能基之有機分子的集合群所構成之單分子累積膜，於該單分子膜中，具有由構成該有機分子的集合群之分子相互以共軛鍵結依既定的方向連結之導電網路。

其次，如上述般的作法所形成之導電性單分子累積膜的構造例示如圖 5A~D。圖 5A~D 為表示單分子累積膜的構造例之放大為分子級之示意圖。圖 5A 表示用化學吸附法之累積膜，各單分子層的配向方向為同一方向之 X 型導電性單分子累積膜的截面圖。圖 5B 係第 1 層為化學吸附膜、第 2 層以後為用朗繆爾布羅傑特法所形成之累積膜，各單分子層的配向方向為同一方向之 Y 型導電性單分子累積膜的截面圖。圖 5C 為全部以化學吸附法形成之累積膜，各單分子層之配向方向互異之 X 型導電性單分子累積膜的截面圖。圖 5D 為全部以化學吸附法形成之累積膜，各單分子層以 2 個配向方向中之一方向來配向之 X 型導電性單分子累積膜的截面圖。於圖 5A~D 中，1 為基材，4 為單分子層，5 為共軛鍵結之導電性基，7 為光回應性官能基。圖 5A~D 之各種的導電性單分子累積膜之各單分子層 4 的

## 五、發明說明 ( )

俯視圖係與圖 1B 相同。

### 實施形態 3

茲就 2 端子有機光電子元件之製造方法及構造依據圖 6A~B 加以說明。圖 6A~B，為 2 端子有機光電子元件的構造例之作示意性的說明之說明圖。

首先，在絕緣性的基板上或任意的基板表面上形成有絕緣膜之附有絕緣膜之基板 1 上，形成由具有光回應性的官能基 7 及以共軛鍵結進行鍵結之聚合性基 5 之有機分子的集合群所構成之單分子膜，使該單分子膜配向，接著使構成單分子膜之分子相互共軛鍵結以形成導電網路 5，最後以與導電網路 5 接觸之方式形成相互隔離之第 1 電極 2 與第 2 電極 3，則可製得有機光電子元件。

藉此，可提供一種 2 端子有機光電子元件，其係具備形成於基板上之第 1 電極、與和上述第 1 電極 2 隔離之第 2 電極 3、及將第 1 電極 2 與第 2 電極 3 作電氣連接之導電性單分子膜 4；導電性單分子膜 4 為由具有光回應性的官能基之有機分子的集合群所構成，並具有由構成該有機分子的集合群之分子相互進行共軛鍵結所成之導電網路 5 者。

圖 6A 為第 1 電極 2 與第 2 電極 3 與導電性單分子膜 4 的側面相接之構造的 2 端子有機光電子元件，圖 6B 為第 1 電極 2 與第 2 電極 3 形成於導電性單分子膜 4 表面上之構造的 2 端子有機光電子元件。於第 1 電極 2 與第 2 電極 3 的形成中，於進行用以形成各該電極之物質的蒸鍍後

## 五、發明說明 ( )

，以光阻劑形成遮罩圖案，藉由蝕刻形成既定的第 1 電極 2 與第 2 電極 3 之場合，藉由使用相異的遮罩圖案，可製得圖 6A 或 B 所示之構造的 2 端子有機光電子元件。

若為圖 6A 所示之構造，可利用於分子內的任意位置含有聚合性基之有機分子，又，於有機分子中存在有複數之聚合性基之場合，皆可形成將第 1 電極 2 與第 2 電極 3 間做電氣連接之複數的導電網路。再者，有機薄膜若為單分子累積膜，則可於各單分子層中形成導電網路。

又，於製造此 2 端子有機光電子元件之際，亦可於上述成膜製程之前進行上述反電極製程。

若為如圖 6B 所示之構造，若導電網路不存在於與基板相反側的單分子膜 4 表面，則導電網路 5 與電極 2、3 之間的電傳導變差。因而，作為材料物質，以使用在分子的末端具有聚合性基者為佳。於使用此類的分子之場合，導電性單分子膜 4 的導電網路 5 與電極 2、3 間的接觸面積可較大，故可減低接點電阻，具有雖為單分子膜卻能確保良好的導電性之優點。

再者，若高導電性為必要時，可在第 1 電極 2 與第 2 電極 3 之電極間形成具有導電網路之被膜。例如，於上述反電極製程後，浸漬於溶解有含電解聚合性官能基之物質的有機溶劑中，對第 1 電極 2 與第 2 電極 3 的電極間施加第 1 電壓，且於第 1 電極 2 與第 2 電極 3 與上述有機溶劑接觸前，對配置於上述有機薄膜的上方之外部電極之電極間施加第 2 電壓，則於具有第 1 構造的導電網路之單分子

## 五、發明說明 ( )

膜的表面可再形成被膜，且構成被膜之分子相互進行電解聚合而可形成第 2 構造的導電網路。

又，於被膜形成之際，若塗佈以含有電解聚合性的官能基，對第 1 電極 2 與第 2 電極 3 之間施加電壓，可同樣地形成具有導電網路之聚合物膜狀的被膜。

只要是構成有機薄膜之有機分子為不含排列成單分子層狀之單分子膜之有機薄膜，則為圖 6A、圖 6B 之任一方的構造，並沒有上述般的差別。

再就 2 端子有機光電子元件之經由光照射之導電率的時間變化及切換動作，依據圖 7A~B 加以說明。圖 7A 為對有機薄膜以一定強度的光照射之場合之依於照射時間之導電率的變化做定性表示之示意圖。

照射的光之光量，設想為和照射光強度與照射時間的積成正比，作為橫座標，採用對有機薄膜照射之光量、或採用於光的強度為一定的條件下之時間、或採用於照射時間為一定的條件下之光強度，均為相同涵義。以下，就光的強度為一定的場合加以說明。又，導電性的變化，以對第 1 電極 2 與第 2 電極 3 之電極間施加一定電壓之狀態下的電流變化作說明。

導電網路的導電性，會隨著照射而變化而成為某特定值。與圖 7A 相異者為，為使其變化而給予充分的時間、及光之照射之時，電流值亦可為達到 0A (零安培) 者。再者，圖 7A 雖顯示經由光照射下電流值減少之場合，惟，亦可為增加者。此等係依於有機薄膜的構成物質及構造或

## 五、發明說明 ( )

導電網路的構造等。

其次，圖 7B 係表示，感光性的官能基為光異構化之官能基，藉由經第 1 的光或第 2 的光之照射之異構化所伴隨之在具有分別為第 1 與第 2 導電率之安定狀態間轉變所進行之切換動作之示意圖。圖 7B 的線 L1 與線 L2 分別表示第 1 光、第 2 光之照射中 ( $P_{1ON}$ 、 $P_{2ON}$ ) 或遮光中 ( $P_{1OFF}$ 、 $P_{2OFF}$ ) 的照射狀態。圖 7B 的線 L3 係表示其回應，第 1 光照射之際的電流值為  $I_1$ ，第 2 光照射之際的電流值為  $I_2$ 。

係表示於對第 1 電極 2 與第 2 電極 3 的電極間施加電壓之狀態下，流通於第 1 電極 2 與第 2 電極 3 的電極間之電流的切換情形。由圖 7B 的線 L3 可知，係觸發第 1 光及第 2 光之電流的切換，與重置-設定型 (R-S 型) 正反器 (flip-flop) 為同樣的動作。

惟，於圖 7B 中，係將只含有相異的異構物的一者之場合作為具有第 1 導電率之安定狀態，而將只含有另一者之場合作為具有第 2 導電率之安定狀態。亦即，完全異構化之 2 個狀態為具有第 1 導電率或第 2 導電率之安定狀態。此場合，對第 1 安定狀態即使再以第 1 光照射，導電率也不再變化。對第 2 安定狀態再以第 2 光照射之場合亦同。

於上述實施形態 1 中，係就作為流通於第 1 電極與第 2 電極之電極間之電流的切換元件之動作作了例示，惟，有機薄膜的導電性會因光照射而變化，故可利用作為光控

## 五、發明說明 ( )

制之可變電阻。

由具有光異構化之官能基作為光回應性的官能基之分子群所構成之有機薄膜的場合，若於第 1 或第 2 電極間以一定電流通過之狀態下或施加一定的電壓之狀態下，以第 1 或第 2 光照射，來讀出第 1 電極 2 與第 2 電極 3 之電極間的電壓變化或電流變化，則可利用作為光感應器；或隨著照射時間分別讀出電壓變化或電流變化，而利用作為照度計的受光元件。惟，此時，係以第 1 光或第 2 光的一者之狀態作為初期化之光來使用，於另一者的光的照射後讓有機薄膜的導電性呈初期化。

又，由於隨著異構化而在 2 個異構物的狀態間轉變，該異構物的狀態於遮光後亦可維持，因此，亦可利用作為記憶體元件。

### 實施例

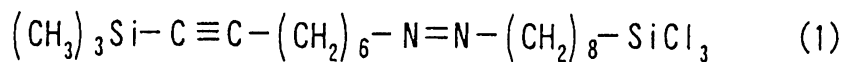
以下，依據實施例，就本發明之內容加以具體地說明。於下述的實施例中，單單記述為 % 者，係指重量 %。

### 實施例 1

茲參照圖 8 至圖 11，就具備有光回應型導電性單分子膜之 2 端子有機光電子元件加以說明。

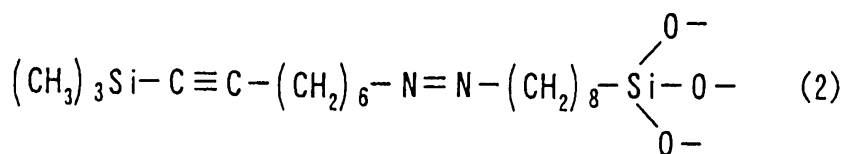
首先，使用含有：藉由聚合進行共軛鍵結以形成導電網路之乙炔基 ( $-C \equiv C-$ )、可進行光異構化之官能基的偶氮基 ( $-N=N-$ )、可和基板表面的活性氫 (例如，羥基 ( $-OH$ )) 反應之三氯矽烷基 ( $-SiCl_3$ )，之下述化學式 (1) 之物質，以經脫水之二甲基矽酮溶劑稀釋至 1% 調製成化學吸附液。

## 五、發明說明 ( )



然後，留下用以形成單分子膜的部分，將以光阻劑覆蓋之絕緣性的基板 21 (玻璃基板) 浸漬於室溫 (25℃) 的化學吸附液中 1 小時，使基板表面進行脫氯化反應，於光阻劑開口部選擇性地形成薄膜。然後，將殘存於基板上之未反應的上述物質以非水溶液的氯仿洗淨除去，接著將上述光阻劑的遮罩圖案除去，進行成膜作成上述物質所構成之單分子膜 24a。

於進行薄膜形成之際，由於在光阻劑開口部的玻璃基板 21 表面存在著多數之含有活性氫之氫氧基，故上述物質之三氯矽烷基 (-SiCl<sub>3</sub>) 與羥基進行脫氯化氫反應，於基板 21 表面形成以共軛鍵結之化學式 (2) 所構成之單分子膜 24a (圖 8)。



然後，用製作液晶配向膜所使用之摩擦裝置，施行與自第 1 電極 22 朝向第 2 電極 23 之方向平行之摩擦處理。此時，係使用捲繞有嫚紫製的摩擦布 41 (吉川加工 (股份有限) 公司製：YA-20R) 之直徑 7cm 的摩擦輥 42，以布寬為 11.7mm，輥的旋轉數為 1200 轉/秒，車速 (table speed) 為 40mm/秒的條件下進行摩擦。

又，此處，係對單分子膜 24a 施行摩擦處理，惟，於

## 五、發明說明 ( )

單分子層形成製程前，對玻璃基板 21 以相同條件施行摩擦處理，再對經施行摩擦處理之玻璃基板 21 形成單分子膜，亦可同樣地得到配向之單分子膜。又，此場合，於除去光阻劑後，再度施行與單分子膜成膜後的氯仿洗淨同樣的洗淨，然後將基板以對洗淨用有機溶劑 44 的溶液面呈大致垂直之方向上拉沿摩擦方向進行液切，則可精確地得到沿液切方向配向之單分子膜 24b (圖 9)。

其後，將其浸漬於含有齊格勒-納塔 (Ziegler-Natta) 觸媒 (三乙基鋁的  $5 \times 10^{-2}$  莫耳/升溶液與四丁基鈦酸酯的  $2.5 \times 10^{-2}$  莫耳/升溶液) 之甲苯溶劑中，使構成單分子膜 24b 之分子的乙炔基進行觸媒聚合，形成聚乙炔型的導電網路 25 (圖 10)。所得之有機導電膜 24c 的膜厚為約 2.0nm，長為約 10mm，寬為約  $100 \mu\text{m}$ 。

然後，進行蒸鍍全面地形成鎳薄膜，使用光微影術進行蝕刻，形成間隔距離為  $10 \mu\text{m}$ ，長為  $30 \mu\text{m}$  之第 1 電極 22 及第 2 電極 23。

經由此等操作，可製得一種 2 端子有機光電子元件 (圖 11)，其具有：於基板 21 上形成之第 1 電極 22、第 2 電極 23、將第 1 電極 22 與第 2 電極 23 作電氣連接之導電性單分子膜 24c；其中，導電性單分子膜 24c 係由具有偶氮基之有機分子的集合群所構成，並具有由構成導電性單分子膜之分子相互以聚乙炔型的共軛鍵結沿既定的方向連結之導電網路 25。

於此 2 端子有機光電子元件中，由於在第 1 電極 22

## 五、發明說明 ( )

與第 2 電極 23 之電極間係以聚乙炔型的導電網路 25 連接，故對上述第 1 電極 22 與第 2 電極 23 之電極間施加數伏特的電壓，則會有數百奈安培的電流（以 1V 約為 100nA 程度）流通。惟，於測定前係對導電性單分子膜 24c 以可見光照射。

然後，繼續對導電性單分子膜 24c 以紫外線照射，則偶氮基由反型轉變為順型，電流值變成近於 0A。又，其後，再以可見光照射，則偶氮基由順型轉變為反型而再現原來的導電性。6 為經集光之照射光。

又，如此般經由紫外線照射導致導電性的降低，據認為係，經由偶氮基的光異構化（由反型轉變為順型），使得導電性單分子膜 24c 內的聚乙炔型的共軛鍵結變形而導致導電網路 25 的導電率降低，而產生者。

亦即，經由光的照射，控制導電網路 25 的導電率而將流通於第 1 電極 22 與第 2 電極 23 之電極間之電流做切換。

又，於使用聚乙炔型的共軛系作為導電網路 25 之場合，聚合度低則電阻高。亦即，接通電流變低，惟在此場合下，若將具有電荷遷移性官能基之摻雜物質（例如，作為受體分子之鹵素氣體或路易士酸、作為供體分子之鹼金屬及銨鹽）擴散（摻雜）到導電網路 25 中，則接通電流可增大。例如，對此導電性單分子膜 24c 以碘摻雜之場合，對第 1 電極 22 與第 2 電極 23 之電極間施加 1V 的電壓，則會有 0.2mA 的電流流通。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明( )

此處，於使用金屬等之導電性的基板作為基板之場合，可在導電性的基板表面隔著絕緣性的薄膜形成單分子膜。又，於如此般的構造中，由於基板本身不帶電，故可提高有機光電子元件的動作安定性。

又，於必須較大的接通電流之場合，可將第 1 電極 22 與第 2 電極 23 之電極間距離縮小或將電極寬度加大。而於必須更大的接通電流之場合，則可進行單分子膜之累積，或在第 1 電極 22 與第 2 電極 23 之電極間形成具有導電網路之被膜。

於導電網路之形成，雖係使用觸媒聚合法，惟，使用電解聚合法或者光或電子線等之能束照射聚合亦可同樣地形成導電網路。

又，作為導電網路，除了聚乙炔型的共軛系之外，亦可利用聚二乙炔型、聚并苯型、聚吡咯型、聚噻吩型等之共軛系。又，於施行觸媒聚合之際，作為聚合性基，除了上述乙炔基以外，吡咯基、噻吩基、二乙炔基等均可使用。

再者，於單分子膜或單分子累積膜之製作，除了化學吸附法之外，朗繆爾布羅傑特法亦可使用。

又，於構成上述有機薄膜之分子相互聚合之上述導電網路形成製程之前，進行用以形成上述第 1 與第 2 電極之上述反電極形成製程，則於製作導電網路之際，可將上述第 1 與第 2 電極利用於電解聚合中。亦即，對由具有電解聚合性官能基之吡咯基或噻吩基之有機分子的集合群所構

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( )

成之上述有機薄膜之上述第 1 與第 2 電極間施加電壓，則可將第 1 與第 2 電極間有機薄膜選擇性地進行電解聚合。

於基板上形成由具有吡咯基或噻吩基之有機分子的集合群所構成之單分子膜與第 1 電極及第 2 電極之後，將其浸漬於溶解有含吡咯基或噻吩基之物質的有機溶劑中，並對上述第 1 電極與第 2 電極之間施加第 1 電壓，再對上述第 1 或第 2 電極、與上述有機溶劑接觸之配置於上述單分子膜的上方之外部電極之電極間施加第 2 電壓，在上述單分子膜的表面上再形成被膜，則可同時在上述單分子膜與上述被膜上分別形成導電網路。此場合，有機光電子元件，具有由分別具有導電網路之單分子層與聚合物膜狀的被膜層所構成之通道部。

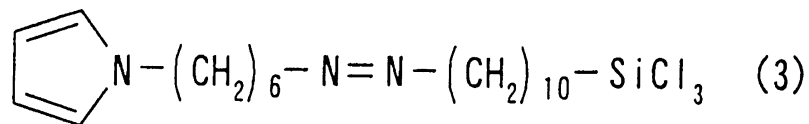
又，於基板上形成由具有吡咯基或噻吩基之有機分子的集合群所構成之單分子膜與第 1 電極與第 2 電極，於單分子膜上形成第 1 構造的導電網路後，將其浸漬於溶解有含吡咯基或噻吩基之物質的有機溶劑中，對第 1 與第 2 電極的電極間施加第 1 電壓，再對上述第 1 或第 2 電極、與上述有機溶劑接觸之配置於上述有機薄膜的上方之外部電極之電極間施加第 2 電壓，在上述形成有聚吡咯型或聚噻吩型的導電網路之單分子膜的表面上再形成被膜，則可同時在上述被膜上形成聚吡咯型或聚噻吩型的第 2 構造的導電網路。此場合，有機光電子元件，具有由分別具有導電網路之單分子層與聚合物膜狀的被膜層所構成之通道部。

## 五、發明說明 ( )

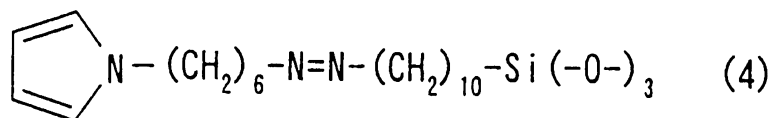
又，藉由對由具有聚合性基(藉由能束進行聚合之官能基)的乙炔基或二乙炔基等之有機分子的集合群所構成之單分子膜或單分子累積膜，以紫外線、遠紫外線、電子線或X射線等之能束照射，使構成單分子膜或單分子累積膜之分子相互聚合，可形成導電網路。

### 實施例 2

本實施例係使用下述化學式(3)之化合物。



將上述化學式(3)的化合物，以經脫水之二甲基矽酮溶劑稀釋為1重量%而調製成化學吸附液。再將直徑1mm的玻璃纖維於室溫(25℃)下浸漬於此化學吸附液中1小時，使玻璃纖維表面進行脫氯化反應，形成薄膜。然後，將未反應的上述化合物以非水溶液的氯仿洗淨除去。藉此，在玻璃纖維表面的羥基、與上述化合物的氯矽烷基(-SiCl)之間發生氯化氫反應，形成以下述化學式(4)表示之分子所構成之單分子膜。



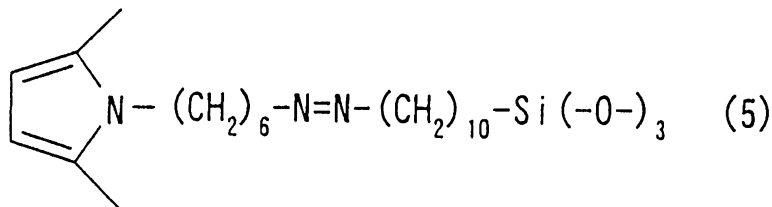
然後，將形成有單分子膜之玻璃纖維浸漬於氯仿溶液中施行洗淨，於自氯仿溶液上拉之際沿長度方向進行液切而使單分子膜配向。

然後，於玻璃纖維的端部的一部份進行蒸鍍形成鎳薄

## 五、發明說明 ( )

膜。

其後，在純水溶液中，於電極間施加 5V/cm 之電解，使進行電解氧化聚合。電解氧化聚合的條件，為反應溫度 25℃、反應時間 8 小時。藉此，進行電解聚合形成導電網路，將兩電極間作電氣連接。此時，由於共軛鍵結係沿著電場的方向自行組織地形成，故當聚合完全完成時，兩電極間因導電網路而成爲電氣連接狀態。得到之有機導電膜之化學式如下述 (5) 所示。



所得之有機導電膜的膜厚約爲 2.0nm，聚吡咯部分的厚度約爲 0.2nm，有機導電膜的長度爲 10mm，寬爲 100  $\mu\text{m}$ 。又，所得之有機導電膜於可見光下爲透明者。

將所得之有機導電膜，用市售之原子間力顯微鏡 (AFM) (精工儀器公司製，SAP 3800N)，於 AFM-CITS 模式下，電壓：1mV、電流：160nA 的條件下之電導度  $\rho$  爲  $1 \times 10^3 \text{S/cm}$  (於室溫 (25℃) 下未摻雜之下)。

又，藉由碘離子之摻雜，電導度  $\rho$  成爲  $1 \times 10^4 \text{S/cm}$ 。

藉由以對如此做法製得之有機薄膜的表面施以覆蓋之方式形成絕緣膜製作成電纜。所得之電線的截面圖如圖 13 所示。於圖 13 中，50 爲電纜，51 爲玻璃芯線，52 爲聚

## 五、發明說明 ( )

吡咯電解氧化聚合膜，53 為由室溫硬化型的矽橡膠所構成之被覆絕緣膜。此電纜，藉由對玻璃纖維以光照射，可控制導電網路的導電率而可切換於電極間流通之電流。

於本實施例中，亦可形成含有複數支的上述電纜相互呈電性絕緣之芯線的集合電線。

又，於作成電線之場合的芯線，除了玻璃以外亦可使用金屬。使用金屬的場合，若於表面形成氧化物，則容易形成單分子膜。

### 實施例 3

於上述實施例 1 中，導電性分子是否為配向狀態，可藉由形成圖 14 所示般的液晶單元 60，以偏光板 67、68 包夾，自裏面照射光，自 70 的位置觀察而加以確認。液晶胞 60 之製作，係在分別形成著導電性分子膜 62、64 之玻璃板 61、63，將導電性分子膜當作內側，相隔距離保持為  $5\sim 6\mu\text{m}$ ，將其周圍以接著劑 65 封閉，再將液晶組成物 66 (向列型液晶，例如，基索公司製之 "LC，MT-5087LA") 注入內部而成。

(1) 於偏光板 67、68 作交叉之場合，係對齊導電性分子膜 62、64 的配向方向，讓此方向與一者的偏光板平行，而與另一者的偏光板垂直。完全地配向時，液晶經配向而成為均一的黑色。若未成為均一的黑色時，為配向不良。

(2) 於偏光板 67、68 為平行之場合，係對齊導電性分子膜 62、64 的配向方向，讓此方向與兩者的偏光板平行。若完全地配向時，液晶經配向而成為均一的白色。若未成

## 五、發明說明( )

為均一的白色時，為配向不良。

又，裏側的基板非為透明之場合，偏光板只用上側的一片，自表面照射光，觀察其反射光。

藉由此方法，可確認得知實施例 1 所得之導電性分子膜為配向之狀態。實施例 2 的導電性分子膜，由於製作方法與實施例 1 相同，故推論認定亦為配向之狀態。

### 產業上之可利用性

如上述說明般，本發明可提供一種有機薄膜，即使隨著元件之高密度化進展而被施行  $0.1\ \mu\text{m}$  以下的微細加工，亦不受到結晶性左右，可具有導電性與光回應性；另外，也提供了使用該有機薄膜之電極、電線及高集積化之光元件。又，藉由形成於塑膠基板等上面，可提供可撓性優異之有機光電子元件。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 四、中文發明摘要（發明之名稱：

)

導電性有機薄膜及其製造方法、使用其之 2 端子有機電子元件、電纜以及電極

一種導電性有機薄膜，係具有：將有機分子的一末端與基材表面做共價鍵結而成之末端鍵結基；存在於前述有機分子的任意部位、與其他分子做聚合而成的共軛鍵結基；以及，於前述末端鍵結基與前述共軛鍵結基之間的任意部位之不含活性氫的光回應性官能基；前述有機分子呈配向狀態，且，前述共軛鍵結基係聚合形成導電網。此導電性有機薄膜具有藉由光的照射來變化電導度之光開關機能。

英文發明摘要（發明之：CONDUCTIVE ORGANIC THIN FILM, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND ORGANIC PHOTOELECTRONIC DEVICE, ELECTRIC WIRE, AND ELECTRODE EACH EMPLOYING THE SAME

**(57) Abstract:** A conductive organic thin film which is made up of organic molecules each having at one end a terminal bonding group bonded to a substrate surface by covalent bonding and having a conjugated bond group which is present anywhere in the organic molecule and has been polymerized with other molecules and a photoresponsive functional group which contains no active hydrogen atom and is present anywhere between the terminal bonding group and the conjugated bond group, the organic molecules being oriented and the conjugated bond groups having been polymerized to form a conductive network. The conductive organic thin film has such a light switch function that the conductivity changes upon irradiation.

## 六、申請專利範圍

之至少一種的脫離反應所形成。

7.如申請專利範圍第 1 項之導電性有機薄膜，其中，前述分子的配向，係藉由選自：利用摩擦之配向處理、利用經由脫離反應而於基材表面進行分子共價鍵結後的反應溶液的傾斜液切處理、及偏光的照射處理中之至少一種的處理所形成。

8.如申請專利範圍第 1 項之導電性有機薄膜，其中，前述有機薄膜的導電領域對於具有可見光區之波長的光呈透明。

9.一種導電性有機薄膜之製造方法，其特徵在於，其係讓由分子(含有：將有機分子之一末端共價鍵結於基材表面而成之末端鍵結基；存在於前述有機分子的任意部位、與其他分子聚合而成的共軛鍵結基；以及，位於前述末端鍵結基與前述共軛鍵結基之間的任意部位之不含活性氫的光回應性官能基)所構成之化合物與表面有活性氫或經賦予活性氫之基材接觸，藉由脫離反應形成為有機薄膜(形成有共價鍵結)；

讓構成前述有機薄膜之有機分子朝既定的方向傾斜配向；

令前述可共軛鍵結基彼此藉由選自電解氧化聚合、觸媒聚合及能束照射聚合中之至少一種的聚合法進行共軛鍵結以形成導電網路。

10.如申請專利範圍第 9 項之導電性有機薄膜之製造方法，其中，前述末端官能基，為氯甲矽烷基或矽醇基，

## 六、申請專利範圍

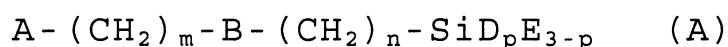
藉由擇自與基材表面的活性氫之脫醇反應及脫氯化氫反應中之至少一種之脫離反應來形成共價鍵結。

11. 如申請專利範圍第 9 項之導電性有機薄膜之製造方法，其中，前述可共軛鍵結的基為選自吡咯基、噻吩基、乙炔基及二乙炔基中之至少一種的基。

12. 如申請專利範圍第 9 項之導電性有機薄膜之製造方法，其中，前述不含活性氫之光回應性官能基為偶氮基（-N=N-）。

13. 如申請專利範圍第 9 項之導電性有機薄膜之製造方法，其中，前述分子的配向，係藉由選自：利用摩擦之配向處理、利用經由脫離反應而於基材表面進行分子共價鍵結後的反應溶液的傾斜液切處理、及偏光的照射處理中之至少一種的處理所形成。

14. 如申請專利範圍第 9 項之導電性有機薄膜之製造方法，其中，前述有機分子為以下述化學式 A 所表示之化合物：

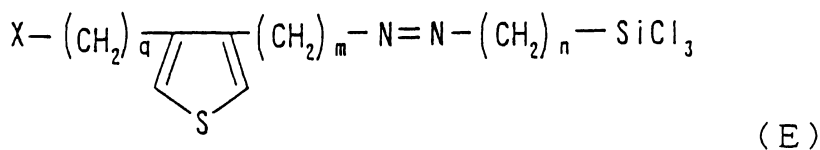
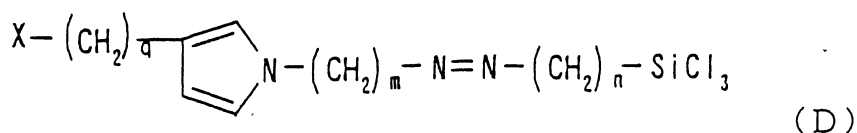
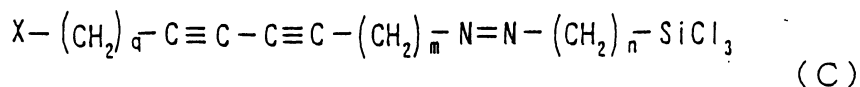
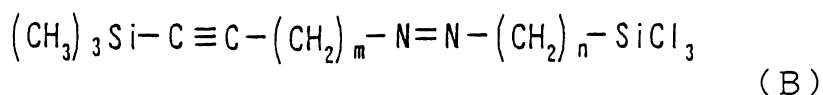


（其中，A 為能以共軛鍵結進行鍵結形成導電網路之含有選自吡咯基、噻吩基、乙炔基及二乙炔基中之至少一種之共軛鍵結官能基；B 為光回應性官能基；D 為選自鹵素原子、異氰酸酯基及碳數 1~3 之烷氧基中之至少一種的反應基；E 為選自氫、及碳數 1~3 之烷基中之至少一種的基；m、n 為整數，m+n 為 2~25，p 為 1、2 或 3 之整數）。

15. 如申請專利範圍第 14 項之導電性有機薄膜之製造

## 六、申請專利範圍

方法，其中，前述有機分子係由下述化學式 B~E 之任一者表示之化合物：



(其中，於化學式 B~E 中，X 為含有氫、酯基之有機基或含有不飽和基之有機基，q 為 0~10 的整數，m、n 為 1~20 的整數)。

16. 如申請專利範圍第 9 項之導電性有機薄膜之製造方法，其中，前述有機分子係形成為單分子層狀。

17. 如申請專利範圍第 16 項之導電性有機薄膜之製造方法，係藉由反覆進行複數次之前述單分子層形成製程，使單分子層積層以形成單分子累積膜。

18. 如申請專利範圍第 17 項之導電性有機薄膜之製造方法，係讓前述單分子層形成製程與前述傾斜處理製程交替反覆進行之後，以前述導電網路形成製程，於單分子累

## 六、申請專利範圍

積膜的各單分子層內同時形成導電網路，以形成導電性單分子累積膜。

19.如申請專利範圍第 9 項之導電性有機薄膜之製造方法，係讓前述單分子層形成製程、前述傾斜處理製程及前述導電網路形成製程反覆進行，以形成導電性單分子累積膜。

20.如申請專利範圍第 9 項之導電性有機薄膜之製造方法，係於藉由前述電解氧化形成導電網路之前，進行選自觸媒聚合及能束照射聚合中之至少一種的預備聚合。

21.如申請專利範圍第 20 項之導電性有機薄膜之製造方法，其中，前述能束，為選自紫外線、遠紫外線、X 射線及電子線中之至少一種。

22.如申請專利範圍第 21 項之導電性有機薄膜之製造方法，其中，前述能束，為選自經偏光之紫外線、經偏光之遠紫外線及經偏光之 X 射線中之至少一種，前述傾斜配向處理與前述導電網路形成係同時進行。

23.一種 2 端子有機光電子元件，係具備：形成於基板上之第 1 電極、與前述第 1 電極相隔離之第 2 電極、將前述第 1 電極和第 2 電極作電氣連接之導電性有機薄膜；其特徵在於，

前述導電性有機薄膜係含有：將有機分子的一末端共價鍵結於基材表面而成之末端鍵結基；存在於前述有機分子的任意部位、與其他分子聚合而成的共軛鍵結基；以及，位於前述末端鍵結基與前述共軛鍵結基之間的任意部位

## 六、申請專利範圍

之不含活性氫的光回應性官能基；

前述有機分子呈配向狀態，且，前述共軛鍵結基係聚合形成導電網路。

24. 一種電纜，其係具備芯線、沿前述芯線表面之長方向而形成之導電性有機薄膜、及覆蓋前述導電性有機薄膜之絕緣被膜；其特徵在於，

前述導電性有機薄膜係含有：將有機分子的一末端共價鍵結於基材表面而成之末端鍵結基；存在於前述有機分子的任意部位、與其他分子聚合而成的共軛鍵結基；以及，位於前述末端鍵結基與前述共軛鍵結基之間的任意部位之不含活性氫的光回應性官能基；

前述有機分子呈配向狀態，且，前述共軛鍵結基係藉由電解氧化來聚合形成導電網路。

25. 如申請專利範圍第 24 項之電纜，其中，前述電纜係形成為：包含相互呈電氣絕緣之複數支芯線之集合電線。

26. 如申請專利範圍第 24 項之電纜，其中，芯線為玻璃或金屬。

27. 一種電極，其於可見光區的光波長下呈透明；其特徵在於，

此電極係一導電性有機薄膜，該有機薄膜含有：將有機分子的一末端共價鍵結於基材表面而成之末端鍵結基；存在於前述有機分子的任意部位、與其他分子聚合而成的共軛鍵結基；以及，位於前述末端鍵結基與前述共軛鍵結

## 六、申請專利範圍

基之間的任意部位之不含活性氫的光回應性官能基；

前述有機分子呈配向狀態，且，前述共軛鍵結基係聚合形成導電網路。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

公告本

圖 1 A

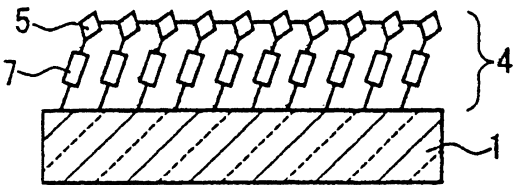


圖 1 B

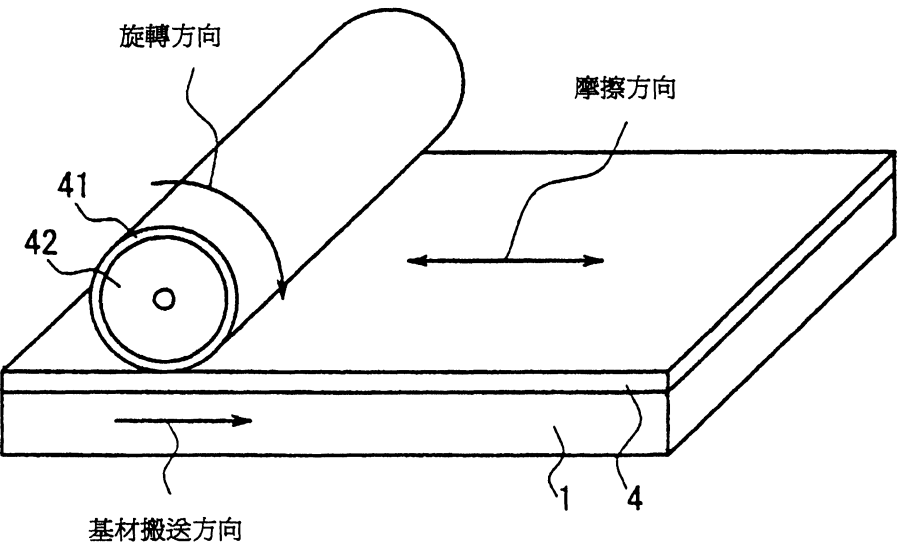
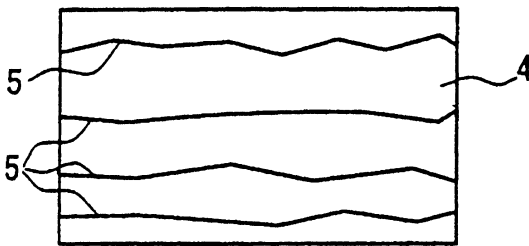


圖 2

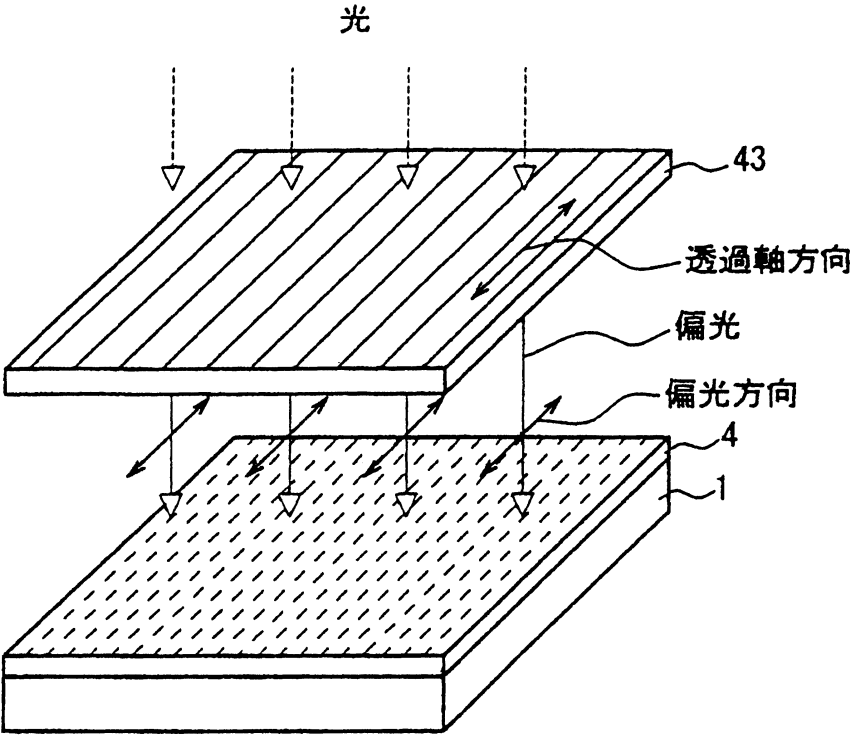


圖 3

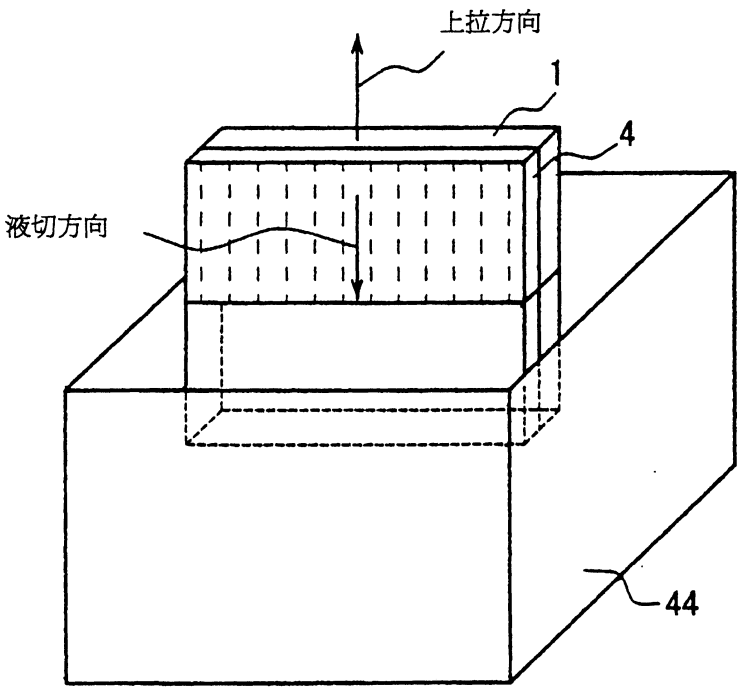


圖 4

圖 5 A

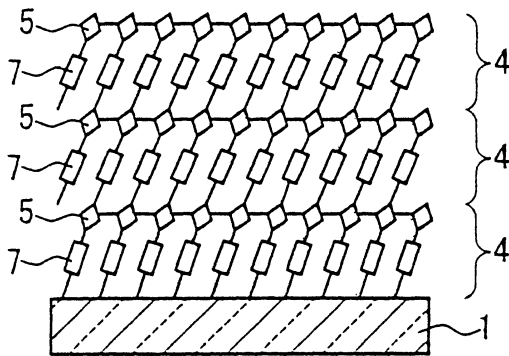


圖 5 B

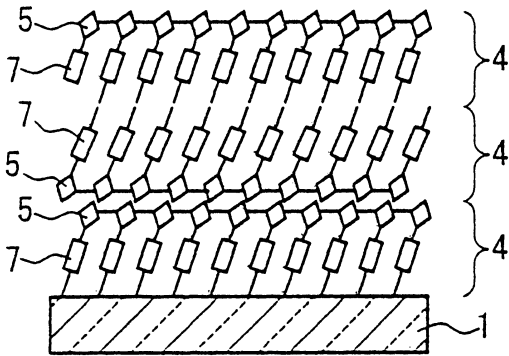


圖 5 C

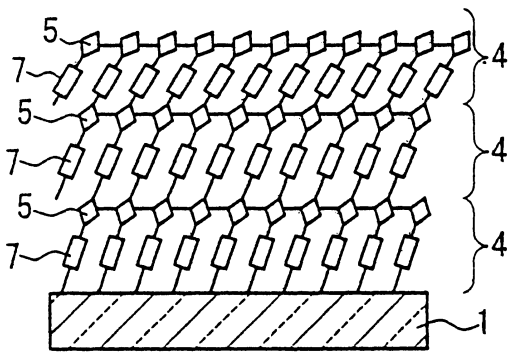
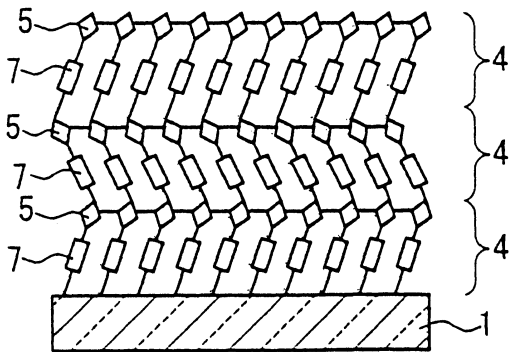


圖 5 D



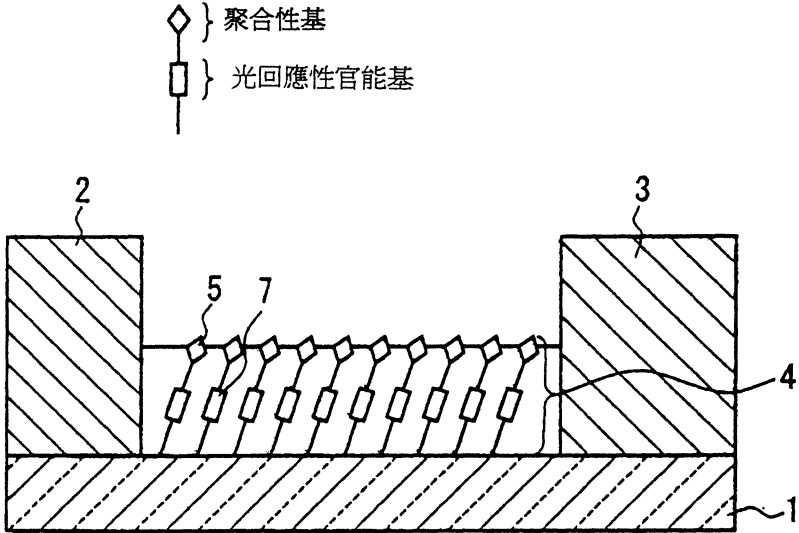


圖 6 A

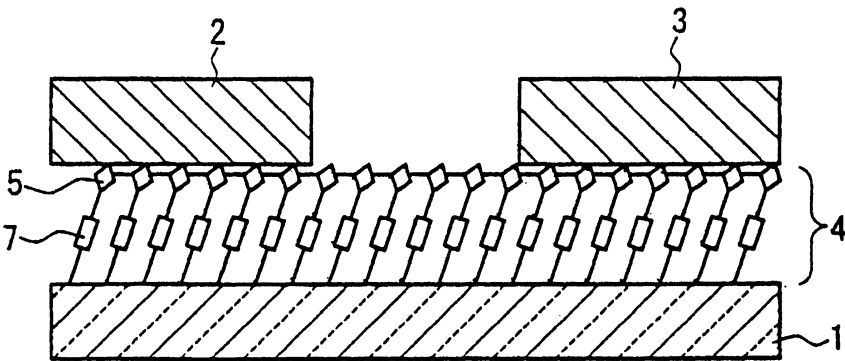


圖 6 B

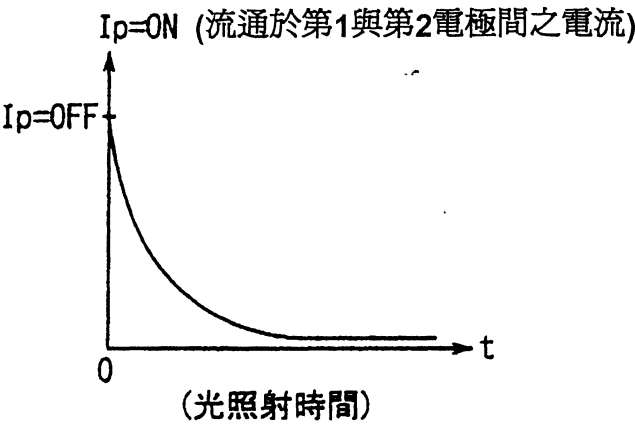


圖 7 A

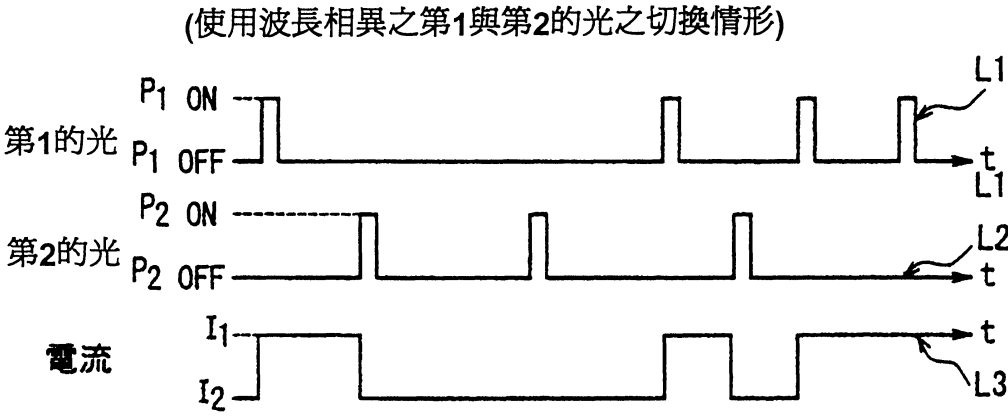


圖 7 B

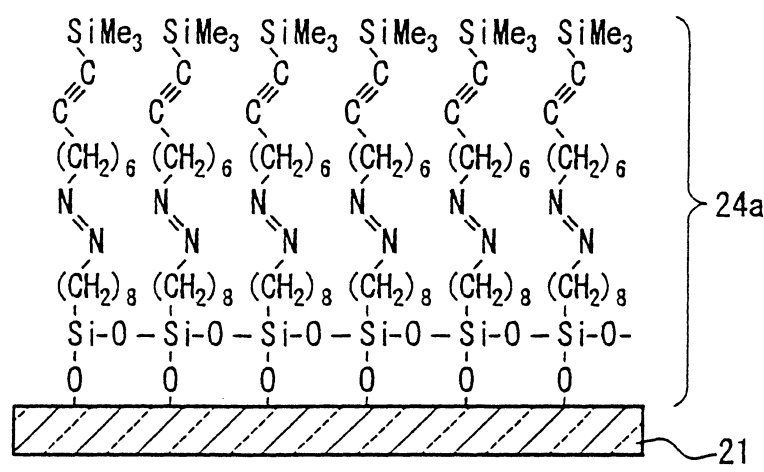


圖 8

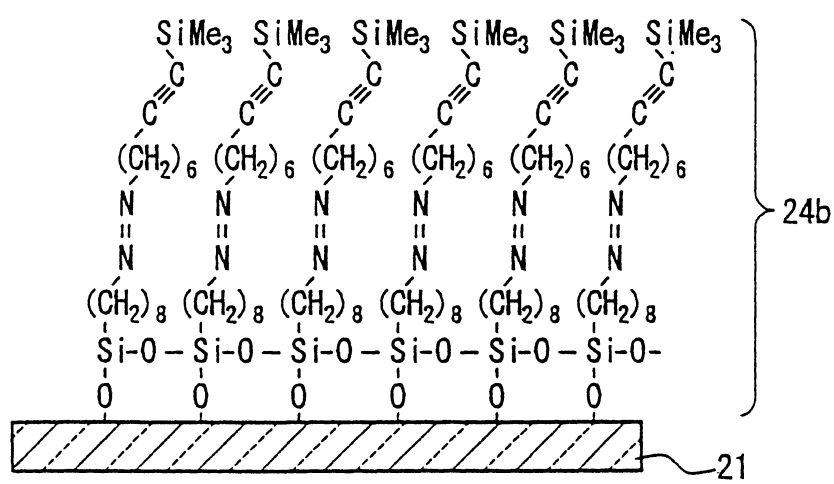


圖 9

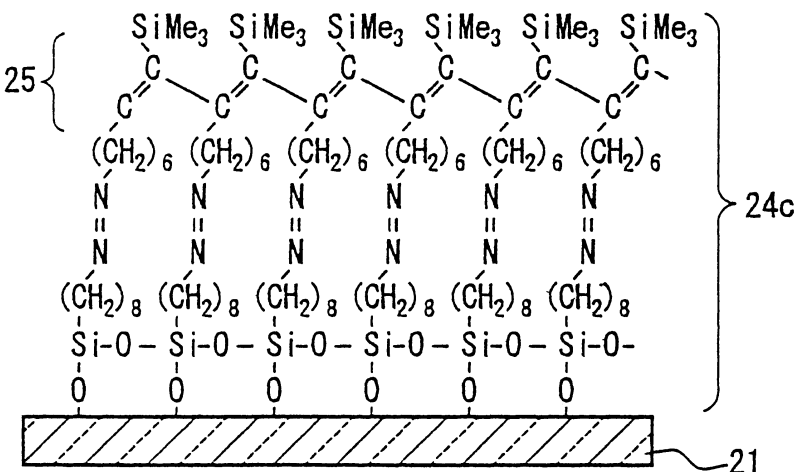


圖 10



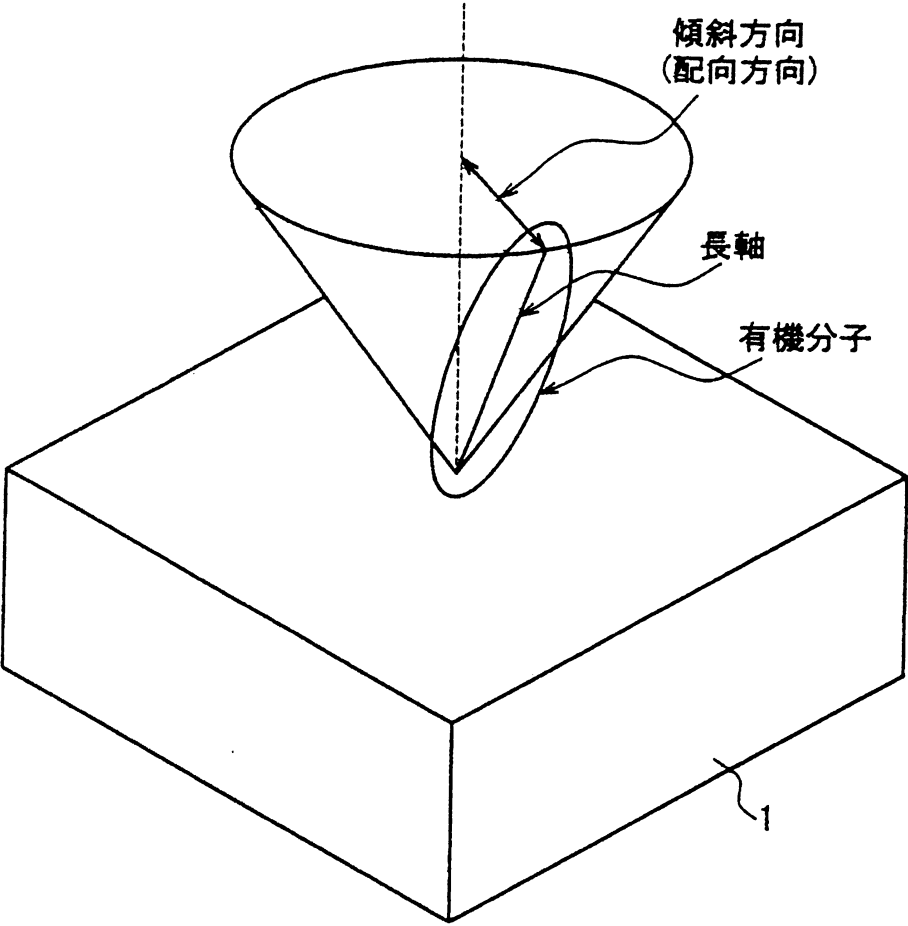


圖 1 2

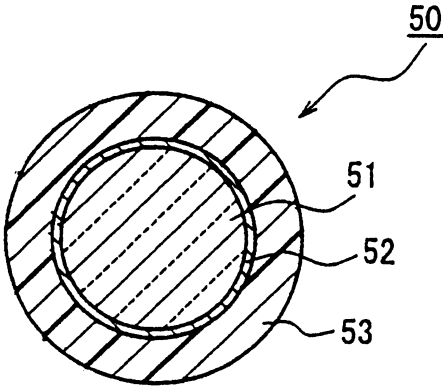


圖 1 3

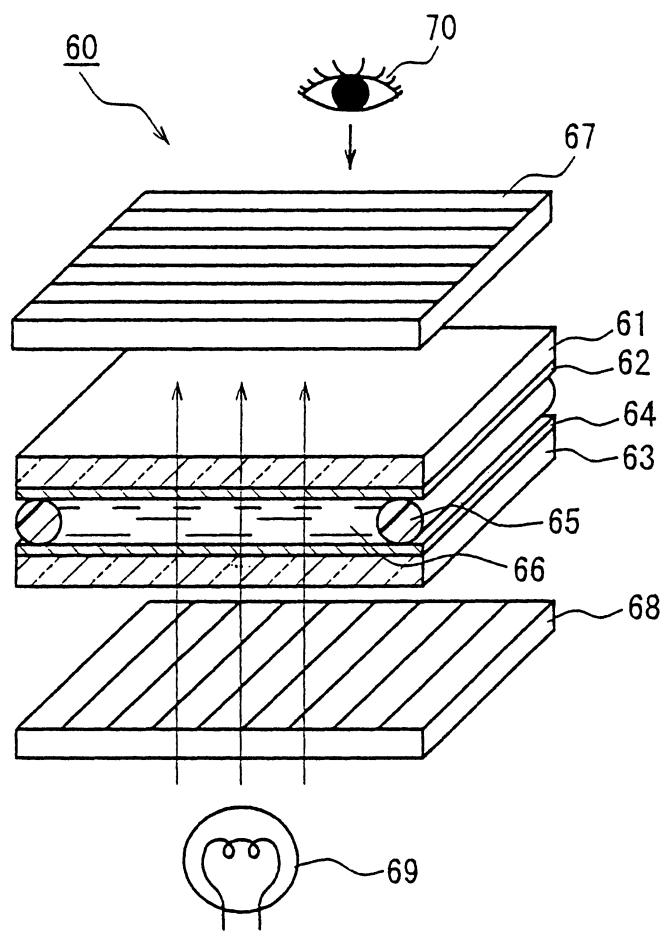


圖 14

# 公告本

92.3.17

A4  
C4

|      |                                 |
|------|---------------------------------|
| 申請日期 | 90.12.24                        |
| 案 號  | 90131991                        |
| 類 別  | C08G 7/26, H01B 1/2, G02F 1/337 |

(以上各欄由本局填註)

555790

## 發明專利說明書

|             |               |                                                                                                                                                              |
|-------------|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>名稱  | 中 文           | 導電性有機薄膜及其製造方法、使用其之 2 端子有機電子<br>元件、電纜以及電極                                                                                                                     |
|             | 英 文           | CONDUCTIVE ORGANIC THIN FILM, PROCESS FOR PRODUCING THE<br>SAME, AND ORGANIC PHOTOELECTRONIC DEVICE, ELECTRIC WIRE,<br>AND ELECTRODE EACH EMPLOYING THE SAME |
| 二、發明<br>創作人 | 姓 名           | 小川 一文                                                                                                                                                        |
|             | 國 籍           | 日本                                                                                                                                                           |
|             | 住、居所          | 日本奈良縣奈良市青山 2-3-50                                                                                                                                            |
| 三、申請人       | 姓 名<br>(名稱)   | 松下電器產業股份有限公司                                                                                                                                                 |
|             | 國 籍           | 日本                                                                                                                                                           |
|             | 住、居所<br>(事務所) | 日本大阪府門真市大字門真 1006 番地                                                                                                                                         |
|             | 代 表 人<br>姓 名  | 中村 邦夫                                                                                                                                                        |

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

1. 一種導電性有機薄膜，其特徵在於，

係含有：

將有機分子之一末端共價鍵結於基材表面而成之末端鍵結基；

存在於前述有機分子的任意部位、與其他分子聚合而成的共軛鍵結基；以及

位於前述末端鍵結基與前述共軛鍵結基之間的任意部位之不含活性氫的光回應性官能基；

前述有機分子呈配向狀態，且，上述共軛鍵結基與其他的分子的共軛鍵結基進行聚合而形成導電網。

2. 如申請專利範圍第 1 項之導電性有機薄膜，其中，聚合係選自電解氧化聚合、觸媒聚合及能束照射聚合中之至少一種。

3. 如申請專利範圍第 1 項之導電性有機薄膜，其中，前述聚合之共軛鍵結基，係選自聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔、聚二乙炔及聚并苯中之至少一種之共軛鍵結基。

4. 如申請專利範圍第 1 項之導電性有機薄膜，其中，前述不含活性氫之光回應性官能基係偶氮基（-N=N-）。

5. 如申請專利範圍第 1 項之導電性有機薄膜，其中，前述末端鍵結基，係選自矽氧烷（-SiO-）及-SiN-鍵結中之至少一種的鍵結（惟，於 Si 及 N 上有價數相當之其他的鍵結基亦可）。

6. 如申請專利範圍第 1 項之導電性有機薄膜，其中，前述末端鍵結基，係藉由選自脫醇反應及脫氯化氫反應中

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線