

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5123222号
(P5123222)

(45) 発行日 平成25年1月23日 (2013. 1. 23)

(24) 登録日 平成24年11月2日 (2012. 11. 2)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 29/786 (2006. 01)

C O 1 G 1/00 (2006. 01)

C O 1 G 19/00 (2006. 01)

C O 1 G 19/02 (2006. 01)

C O 1 G 30/00 (2006. 01)

H O 1 L 29/78 6 1 7 T

C O 1 G 1/00 A

C O 1 G 19/00 A

C O 1 G 19/02

C O 1 G 30/00

請求項の数 19 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-15038 (P2009-15038)
 (22) 出願日 平成21年1月27日 (2009. 1. 27)
 (65) 公開番号 特開2009-182329 (P2009-182329A)
 (43) 公開日 平成21年8月13日 (2009. 8. 13)
 審査請求日 平成21年1月27日 (2009. 1. 27)
 (31) 優先権主張番号 10-2008-0008816
 (32) 優先日 平成20年1月29日 (2008. 1. 29)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 304039548
 コリア・インスティテュート・オブ・サイ
 エンス・アンド・テクノロジー
 大韓民国, ソウル 136-791, ソン
 ブックーク, ファランノ 14-ギル 5
 (74) 代理人 110000338
 特許業務法人原謙三国際特許事務所
 (72) 発明者 キム・ゼ・キョン
 大韓民国, ソウル 121-764, マポ
 ーク, デフンードン, テヨンアパート10
 2-702
 (72) 発明者 キム・ドン・ヨン
 大韓民国, ソウル 130-872, ドン
 デムンーク, フェギードン 65, シンヒ
 ヨンデアパート1-1103

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゾルーゲル及び光硬化反応により光硬化透明高分子内に金属酸化物ナノ粒子を含むゲート絶縁層を用いる有機薄膜トランジスタ及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板、この基板上に形成されるゲート電極層、前記基板及びゲート電極層上に形成される金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機／高分子複合層、前記複合層上に形成される有機活性層、及び前記有機活性層上に形成されるソース及びドレイン電極層を備え、

前記金属酸化物ナノ粒子が、酸化チタンであり、前記光硬化透明高分子が、UV硬化アクリル系樹脂であり、前記有機活性層が、ペンタセンであり、

前記金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機／高分子複合層が、金属酸化物前駆体と光硬化透明高分子とを混合して、前記基板及びゲート電極層上にコーティングして有機膜を形成し、形成された有機膜の一部がゾル-ゲル及び光硬化反応を通じてナノ無機粒子に転換されて誘電性を有するようになることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

10

【請求項 2】

前記基板とゲート電極層とが、透明なガラス基板または透明なフレキシブル高分子基板上に金属電極が蒸着された形態を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項 3】

前記透明なフレキシブル高分子基板が、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリカーボネート (PC) 及びポリエチレンスルホン (PES) で構成された群より選択されることを特徴とする、請求項 2 に記載の有機薄膜トランジスタ。

20

【請求項 4】

前記金属電極が、金 (Au)、銀 (Ag)、クロム (Cr)、コバルト (Co)、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、亜鉛 (Zn)、モリブデン (Mo)、アルミニウム (Al) 及びチタン (Ti) で構成された群より選択された一つまたはこれらの合金であることを特徴とする、請求項 2 に記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項 5】

前記基板とゲート電極層とが、透明なガラス基板または透明なフレキシブル高分子基板上に伝導性薄膜がコーティングされた形態を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項 6】

10

前記透明なフレキシブル高分子基板が、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリカーボネート (PC) 及びポリエチレンスルホン (PES) で構成された群より選択されることを特徴とする、請求項 5 に記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項 7】

前記伝導性薄膜が、ITO (Indium Tin Oxide、酸化インジウムスズ)、IZO (Indium zinc oxide、酸化インジウム亜鉛)、FTO (F-doped SnO₂、フッ素をドーピングした酸化スズ)、または ITO 上にATO (Antimony Tin Oxide、酸化アンチモンスズ) または FTO がコーティングされた薄膜であることを特徴とする、請求項 5 に記載の有機薄膜トランジスタ。

20

【請求項 8】

1) 基板上にゲート電極を形成する工程と、
2) 前記基板及びゲート電極上に金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機 / 高分子複合層を形成する工程と、
3) 前記光硬化透明無機 / 高分子複合層上に有機活性層を形成する工程と、
4) 前記有機活性層上にソースとドレイン電極を形成する工程とを備え、
前記金属酸化物ナノ粒子が、酸化チタンであり、前記光硬化透明高分子が、UV 硬化アクリル系樹脂であり、前記有機活性層が、ペンタセンであり、

前記工程 2) が、金属酸化物前駆体、反応調節剤、触媒及び光硬化透明高分子を混合し、その混合溶液を基板上にコーティングした後、ゾル - ゲル及び光硬化反応を行う工程からなることを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

30

【請求項 9】

前記工程 2) で金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機 / 高分子複合層が、
a) 金属酸化物前駆体と反応調節剤とを混合して金属酸化物前駆体のアルコキシド基を置換する工程と、
b) 前記混合物に触媒と光硬化透明高分子とを混合する工程と、
c) 前記混合溶液を基板及びゲート電極上にコーティングした後、ゾル - ゲル反応を行う工程と、
d) 前記基板をパターンマスク下で光硬化反応を行った後、デベロッピング (現像) してする工程とによって形成されることを特徴とする、請求項 8 に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

40

【請求項 10】

前記金属酸化物前駆体が、チタン (Ti) イオンのアルコキシドであることを特徴とする、請求項 9 に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 11】

前記反応調節剤が、金属酸化物前駆体のアルコキシド基と置換される酢酸またはアセチルアセトン (acac) であることを特徴とする、請求項 9 に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 12】

前記金属酸化物前駆体と反応調節剤とのモル比が、1 : 0.5 ~ 1 : 1.5 であること

50

を特徴とする、請求項 9 に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 13】

前記触媒が、塩酸、硫酸、硝酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及びアンモニアで構成された群より選択されることを特徴とする、請求項 9 に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 14】

前記触媒の濃度が、0.01 ~ 0.5 Nであることを特徴とする、請求項 13 に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 15】

前記反応調節剤と触媒との質量比が、1 : 0.1 ~ 1 : 1であることを特徴とする、請求項 9 に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

10

【請求項 16】

前記光硬化透明高分子と金属酸化物前駆体との質量比が、1 : 0.01 ~ 1 : 0.5であることを特徴とする、請求項 9 に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 17】

前記ゾル - ゲル反応が、80 ~ 150 の温度で1分 ~ 300分間行われることを特徴とする、請求項 9 に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 18】

前記光硬化反応が、200 ~ 400 nm波長において100 ~ 400 mJの線量 (Dose) で行われることを特徴とする、請求項 9 に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

20

【請求項 19】

前記光硬化透明無機 / 高分子複合層の厚さが400 ~ 2000 nmであり、その密度が0.9 ~ 3.0 g / cmであり、その誘電定数が4 ~ 15であり、5 ~ 20 nmの直径を有する金属酸化物ナノ粒子を含むことを特徴とする、請求項 8 に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、ゾル - ゲル及び光硬化反応により光硬化透明高分子内に金属酸化物ナノ粒子を形成及び結合させて、誘電率の変化が容易な透明無機 / 高分子複合層をゲート絶縁層として用いる有機薄膜トランジスタ及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

伝導性 (導電性) 高分子に関する研究が1977年に最初に発表されて以降 (非特許文献1、H. Shirakawa他、Chem. Commun. 578, 1977)、既存の絶縁体性質から抜け出して有機物及び高分子の伝導体あるいは半導体的な特性を究明するための研究が活発になされている。

【0003】

40

このような有機電子素子中の一分野である有機薄膜トランジスタは、図1に示した通り、ゲート電極に電圧が印加されるとゲート絶縁層の誘電的特性による局部的分極効果により電荷が蓄積され、蓄積された電荷によりゲート絶縁層と有機活性層との間にチャネルが形成され、ソースとドレインとの間に電圧が印加されると電荷が流れる駆動状態 (on 状態) になる一方、ゲート電極に0電圧及び逆電圧が印加されるとソースとドレインとの間に電圧が印加されても電荷が流れない非駆動状態 (off 状態) になる原理でディスプレイのような有機素子の駆動回路の役割をする。

【0004】

また、有機薄膜トランジスタは、既存のシリコン基板のトランジスタとは異なり、構成要素が低分子有機物あるいは高分子のような材料を用いるために、次世代のフレキシブル

50

ディスプレイのようなフレキシブル有機素子に多様に適用できるという長所を有する。

【0005】

このような有機薄膜トランジスタでは、ゲート絶縁層の誘電的性質が非常に重要であるが、この誘電的性質を制御することによって局部的分極効果を極大化させて低電圧下での電荷蓄積を増加させることができ、これは結果的に低電圧駆動を可能にする。また、高誘電率のゲート絶縁層を用いれば電気容量の低下なく、ゲート絶縁層の厚さを増加させることができ、有機素子の懸案である漏洩電流を防止しながら高い出力電流を安定的に維持するようになるので、駆動半導体としての商用化にも有利である。

【0006】

しかし、現在、有機薄膜トランジスタは既存のシリコン基板のトランジスタよりキャリアの電荷移動度が低いだけでなく、on状態の電流値は低い一方、off状態の電流値は高く、全体的に低いon/off電流比を有する。これは高誘電性ゲート絶縁層を有機高分子物質では作るのが難しいためであり、結果的には高誘電性無機物質をゲート絶縁体として用いながら有機薄膜トランジスタの最大の長所であるフレキシブルは放棄しなければならないという問題が発生している実情である。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】H. Shirakawa他、Chem. Commun. 578, 1977

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明はこのような従来の問題を解決するために考案されたものであって、本発明の目的は光硬化透明高分子内に金属酸化物ナノ粒子を形成及び結合させて誘電率の変化が容易な透明無機/高分子複合層をゲート絶縁体として用い、低電圧駆動が可能であり、漏洩電流が少なく、on/off電流比が高く、かつゲート絶縁体の微細パターン形成が可能な有機薄膜トランジスタ及びその製造方法を提供することである。

【0009】

また、本発明の目的は光硬化透明高分子内の金属酸化物ナノ粒子の大きさと濃度とを調節し、誘電率の大きさを調節する多様で具体的な方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記目的を達成するために、本発明は、基板、この基板上に形成されるゲート電極層、前記基板及びゲート電極層上に形成される金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機/高分子複合層、前記複合層上に形成される有機活性層、及び前記有機活性層上に形成されるソース及びドレイン電極層を備え、

前記金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機/高分子複合層が、金属酸化物前駆体と光硬化透明高分子とを混合して、前記基板及びゲート電極層上にコーティングして有機膜を形成し、形成された有機膜の一部がゾル-ゲル及び光硬化反応を通じてナノ無機粒子に転換されて誘電性を有するようになることを特徴とする有機薄膜トランジスタを提供する。

【0011】

また、本発明は、

- 1) 基板上にゲート電極を形成する工程と、
 - 2) 前記基板及びゲート電極上に金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機/高分子複合層を形成する工程と、
 - 3) 前記光硬化透明無機/高分子複合層上に有機活性層を形成する工程と、
 - 4) 前記有機活性層上にソースとドレイン電極を形成する工程とを備え、
- 前記工程2)が、金属酸化物前駆体、反応調節剤、触媒及び光硬化透明高分子を混合し

、その混合溶液を基板上にコーティングした後、ゾル - ゲル及び光硬化反応を行う工程からなることを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法を提供する。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明による有機薄膜トランジスタは、ゲート絶縁体として既存のゲート絶縁体に比べて遥かに高く、調節が容易な誘電率を有する金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機 / 高分子複合層を用い、駆動電圧は低くしながら on / off 電流比を増加させることができ、高い誘電率による電気容量の低下なくゲート絶縁体を厚くすることができ、漏洩電流を最小化することによって有機薄膜トランジスタとしての優れた特性を発揮することができる。また、本発明による有機薄膜トランジスタは光硬化透明高分子の特性をそのまま維持するので、光硬化及び微細パターン形成が可能で高い工程性を示す。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 3 】

【図 1】本発明に係る有機薄膜トランジスタの概略的な図である。

【図 2】本発明の実施例 1 で製造された有機薄膜トランジスタの実際の模型を示した図である。

【図 3】本発明の実施例 1 で製造された金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機 / 高分子複合層のナノ無機粒子の組成増加による誘電率変化を示した図である。

【図 4】本発明の実施例 1 で製造された金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機 / 高分子複合層に加えられた電場による漏洩電流密度を示した図である。

20

【図 5】本発明の実施例 1 で製造された金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機 / 高分子複合層の表面粗さを示した図である。

【図 6】本発明の実施例 1 で製造された有機薄膜トランジスタの電流伝達特性を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【 0 0 1 5 】

本発明は、基板、この基板上に形成されるゲート電極層、前記基板及びゲート電極層上に形成される金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機 / 高分子複合層、前記複合層上に形成される有機活性層、及び前記有機活性層上に形成されるソース及びドレイン電極層を備え、

30

前記金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機 / 高分子複合層が、金属酸化物前駆体と光硬化透明高分子とを混合し、前記基板及びゲート電極層上にコーティングして有機膜を形成し、形成された有機膜の一部がゾル - ゲル及び光硬化反応を通じてナノ無機粒子に転換されて誘電性を有するようになることを特徴とする、有機薄膜トランジスタを提供する。

【 0 0 1 6 】

本発明では、従来技術との比較を容易にするために金属酸化物ナノ粒子として酸化チタンナノ粒子を例として説明するが、本発明の内容は酸化チタン以外に酸化亜鉛、酸化錫、酸化ニオブ、酸化タングステン、酸化ストロンチウム、酸化ジルコニウム、またはこれらの混合物などを用いた場合にも適用でき、これに限定されない。

40

【 0 0 1 7 】

また、本発明では、金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機 / 高分子複合層を形成するための方法であって、コーティング方法としてスピンのキャスト法を用いるが、本発明の内容はこれに限定されず、多様な方法が用いられる。例えば、本発明でのスピンコーティングは、スクリーンプリンティング法、パーコーティング法、インクジェット法、ディッピング法等によってなされる。

【 0 0 1 8 】

以下では本発明の有機薄膜トランジスタを図面を用いてさらに詳細に説明する。

50

【0019】

図1によれば、本発明の望ましい実施例による有機薄膜トランジスタは、基板10、ゲート電極20、ゲート絶縁層30、有機活性層40、並びにソース及びドレイン電極50、60からなる。

【0020】

前記基板10とゲート電極20とは、ガラス基板または透明なフレキシブル(flexible)高分子基板上に金属電極が蒸着された形態であってもよい。ここで、前記透明なフレキシブル高分子基板としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリカーボネート(PC)、ポリエチレンスルホン(PES)などが用いられ、前記電極としては、金(Au)、銀(Ag)、クロム(Cr)、コバルト(Co)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)の中から選択された少なくともいずれか一つあるいはこれらの合金及び複合で用いられる。

10

【0021】

前記基板10とゲート電極20とは、また、透明伝導性(透明導電性)基板であってもよく、この透明伝導性基板は透明なガラス基板または透明なフレキシブル高分子基板上に伝導性(導電性)薄膜がコーティングされた形態であってもよい。ここで、前記透明なフレキシブル高分子基板としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリカーボネート(PC)、ポリエチレンスルホン(PES)などが用いられ、前記伝導性薄膜としてはITO(Indium Tin Oxide、酸化インジウムスズ)、IZO(Indium zinc oxide、酸化インジウム亜鉛)、IZTO(Indium zinc Tin oxide、酸化インジウム亜鉛スズ)、FTO(F-doped SnO₂、フッ素をドーピングした酸化スズ)、またはITO上にATO(Antimony Tin Oxide、酸化アンチモンスズ)やFTOがコーティングされた薄膜が用いられる。

20

【0022】

前記ゲート絶縁層30は、金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機/高分子複合層であって、この金属酸化物ナノ粒子は、金属酸化物前駆体、反応調節剤、触媒及び光硬化透明高分子を混合した溶液を、基板とゲート電極上とにコーティングした後、ゾル-ゲル反応と光硬化反応とを経て形成される。

30

【0023】

本発明で、前記金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機/高分子複合層30の単位体積当りの金属酸化物ナノ粒子の重さ比で定義される光硬化透明無機/高分子複合層の密度は0.9~3.0g/cm²が望ましい。もし前記光硬化透明無機/高分子複合層の密度が0.9g/cm²未満の場合には金属酸化物ナノ粒子が形成されていない状態で基底高分子として用いられた光硬化透明高分子と同一の誘電率を示す問題が発生することがあり、3.0g/cm²を超える場合には過度な金属酸化物ナノ粒子の形成で沈殿及び凝固現象により均一でなく、透明度が低下する問題が発生することがある。

【0024】

前記光硬化透明無機/高分子複合層の密度は、1)前記混合溶液内の金属酸化物前駆体と光硬化透明高分子との含量比を調節したり、2)反応調節剤及び触媒の含量比を異にして反応速度を調節したり、3)前記ゾル-ゲル及び光硬化反応の反応温度を調節したり、4)前記1)~3)のうち少なくとも2種類の方法を併用して達成される。

40

【0025】

前記光硬化透明無機/高分子複合層に含まれる金属酸化物ナノ粒子は、単結晶形態で粒径が5~50nmのものが望ましいが、前記範囲未満の場合には金属酸化物ナノ粒子が誘電的性質を有するのが難しい一方、前記範囲を超える場合には複合層が不均一になって漏洩電流が過多になるか複合層が不透明になる問題が発生することがある。また、前記金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機/高分子複合層の厚さは400~2000nmのものが望ましいが、前記範囲未満の場合には漏洩電流が過多になり、前記範囲を超える場合

50

には電気容量の低下という問題が発生することがある。この金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機／高分子複合層 30 の製造に関する詳細な内容は後述することにする。

【0026】

前記有機活性層 40 は、低分子有機半導体物質または高分子半導体物質の形態であってもよいが、前記物質としてはペンタセン (pentacene)、オリゴチオフェン (oligothiophenes)、位置規則的 (regioregular) ポリ (3-アルキルチオフェン) [poly (3-alkylthiophene)]、ポリ (3-ヘキシルチオフェン) [poly (3-hexylthiophene)] などが用いられる。

【0027】

前記ソース及びドレイン電極 50、60 としては金 (Au)、銀 (Ag)、リチウムフルオライド (LiF)、クロム (Cr)、コバルト (Co)、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、亜鉛 (Zn)、モリブデン (Mo)、アルミニウム (Al)、チタン (Ti) の中から選択された少なくともいずれか一つあるいはこれらの合金及び複合が用いられる。

【0028】

本発明の望ましい実施例ではゲート絶縁層であって、金属酸化物ナノ粒子として酸化チタンを用い、光硬化透明高分子として光硬化アクリル系高分子を用いて金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機／高分子複合層を製造する。

【0029】

本発明で前記光硬化透明無機／高分子複合層の誘電率及び漏洩電流は下記の多様な方法により調節されて制御できる。

【0030】

第 1 に、コーティング溶液の金属酸化物前駆体と光硬化透明高分子との含量比を調節して誘電率を制御することができる。光硬化透明高分子の含量比が高ければ、ゾル - ゲル及び光硬化反応後に金属酸化物の濃度が低くなり光硬化透明無機／高分子複合層の誘電率が低くなる一方、光硬化透明高分子の含量比が低ければ金属酸化物の濃度が高くなり光硬化透明無機／高分子複合層の誘電率が高くなる。

【0031】

第 2 に、漏洩電流は誘電率とは異なりその調節と制御が複雑であるが、金属酸化物前駆体の含量は減少する一方、光硬化透明高分子の含量が増加すれば漏洩電流が減少するが、ゾル - ゲル及び光硬化反応後に得られる金属酸化物ナノ粒子の大きさと分布図に大きな影響を及ぼすようになる。従って、漏洩電流を減らすために金属酸化物前駆体の含量を無条件に下げるとは望ましくない。これに対し、本発明では光硬化透明高分子に対する金属酸化物前駆体の質量比を 10 : 0.5 ~ 10 : 4 の範囲に維持する。

【0032】

また、本発明は前記有機薄膜トランジスタの製造方法を提供する。

【0033】

本発明による有機薄膜トランジスタの製造方法は、

- 1) 基板上にゲート電極を形成する工程と、
 - 2) 前記基板及びゲート電極上に金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機／高分子複合層を形成する工程と、
 - 3) 前記光硬化透明無機／高分子複合層上に有機活性層を形成する工程と、
 - 4) 前記有機活性層上にソースとドレイン電極層とを形成する工程とを備え、
- 前記工程 2) が、金属酸化物前駆体、反応調節剤、触媒及び光硬化透明高分子を混合し、その混合溶液を基板上にコーティングした後、ゾル - ゲル及び光硬化反応を行う工程からなることを特徴とする。

【0034】

ここで、金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機／高分子複合層を形成する工程を除いた残りの工程は当分野の公知技術を適用したものであるもので、以下では本発明の特徴である前記金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機／高分子複合層を形成する工程のみを

10

20

30

40

50

さらに具体的に説明する。

【0035】

具体的には、金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機／高分子複合層を形成する工程は、

a) 金属酸化物前駆体と反応調節剤とを混合して、金属酸化物前駆体のアルコキシド基を置換させる工程と、

b) 前記混合物に触媒と光硬化透明高分子とを混合する工程と、

c) 前記混合溶液を基板及びゲート電極上にコーティングした後、ゾル－ゲル反応を行う工程と、

d) 前記基板をパターンマスク下で光硬化反応を行った後、デベロッピング (developing)、すなわち現像する工程とを備えることができる。 10

【0036】

前記金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機／高分子複合層を形成するために、金属酸化物前駆体と適正量の反応調節剤とを混合した溶液をまず製造するが、これは前記金属酸化物前駆体のアルコキシド基を置換させて反応速度を調節し、ゾル－ゲル反応前に金属酸化物の沈殿を防止するためである。

【0037】

本発明に用いるのに適した金属酸化物前駆体としては、チタン (Ti)、亜鉛 (Zn)、錫 (Sn)、ニオブ (Nb)、タングステン (W)、ストロンチウム (Sr)、またはジルコニウム (Zr) イオンのアルコキシドを例に挙げることができ、これらは光硬化透明高分子と混合されてコーティングされた後、ゾル－ゲル反応を通じて酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ニオブ、酸化タングステン、酸化ストロンチウム、または酸化ジルコニウムの金属酸化物を形成することができる。 20

【0038】

本発明に用いるのに適した反応調節剤としては、酢酸、アセチルアセトン (acac) などがあり、前記金属酸化物前駆体のアルコキシド基と置換できるキレート化剤 (chelating agent) であればいずれも使用可能である。

【0039】

前記金属酸化物前駆体と反応調節剤とのモル比は、1 : 0.5 ~ 1 : 1.5 のものが望ましいが、前記範囲未満の場合にはアルコキシド基と置換が十分になされず、反応速度の調節が容易でないという問題が発生することがあり、これを超える場合には剰余の反応調節剤が不純物として作用する問題が発生することがある。 30

【0040】

その次に、前記金属酸化物前駆体と反応調節剤との混合溶液に触媒及び光硬化透明高分子を混合してコーティング溶液を製造する。この時、金属酸化物前駆体の反応性が強ければ、光硬化透明高分子とまず混合して安定化させた後、その後に触媒を混合することが望ましい。

【0041】

本発明に用いるのに適する光硬化透明高分子としては、不飽和ポリエステル系、アクリル系、エポキシ系、ポリビニルアルコール系などを例に挙げることができる。 40

【0042】

また、本発明に用いるのに適した触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアなどを例に挙げることができ、このような触媒は 0.01 ~ 0.5 N の濃度で添加されることが望ましい。

【0043】

前記で、反応調節剤と触媒との質量比は、1 : 0.1 ~ 1 : 1 が望ましいが、この範囲未満であるかこれを超える場合には以後のゾル－ゲル及び光硬化反応が起こらなかったり、過度な触媒によって不均一な複合層が形成される問題が発生することがある。また、前記光硬化透明高分子と金属酸化物前駆体の質量比は、1 : 0.01 ~ 1 : 0.5 が望ましいが、この範囲未満であるかこれを超える場合には金属酸化物ナノ粒子の形成が少なく、 50

誘電率の高い複合層が形成されることが難しかったり、過度な金属酸化物ナノ粒子の形成で不均一で不透明な複合層が形成される問題が発生することがある。

【0044】

このように製造された金属酸化物前駆体、反応調節剤、触媒及び光硬化透明高分子の混合溶液を、基板及びゲート電極上にコーティングした後、適正温度でゾル-ゲル反応を行い、パターンマスク下で適正波長の光の強さで光硬化反応を行い、デベロッピング（現像）してパターン化された金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機/高分子複合層を得る。

【0045】

この工程で、ゾル-ゲル反応は80～150の温度で1分～300分間行われることが望ましい。もしゾル-ゲル反応が80未満または150を超える温度で行われる場合には、反応が起こらなかったり、ゾル-ゲル反応前に硬化反応が先に生じて金属酸化物ナノ粒子が形成されない問題が発生することがある。

10

【0046】

また、前記光硬化反応は、200～400nmの波長で100～400mJの線量(Dose)で行われることが望ましい。もし光硬化波長とその強度が前記範囲を逸脱する場合には光硬化反応がなされず、複合層が形成されないという問題が発生することがある。

【0047】

これから得られる金属酸化物ナノ粒子は、単結晶形態で粒径が5～20nmが望ましい。また、前記金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機/高分子複合層の厚さは400～2000nmであることが望ましく、この密度は0.9～3.0g/cmであることが望ましく、この誘電定数は4～15であることが望ましい。

20

【0048】

以下、実施例を通じて本発明をより詳細に説明する。これら実施例は、単に本発明をより具体的に説明するためのものであって、本発明の要旨に従って本発明の範囲がこれら実施例により制限されないことは当業界で通常の知識を有する者に自明である。

【0049】

本発明の実施例では、前記に記述した方法によってゾル-ゲル及び光硬化反応を通じて光硬化透明有機高分子内に酸化チタンナノ粒子を形成及び結合させて誘電率の変化が容易な組成物をゲート絶縁層として用いる有機薄膜トランジスタを製造する。

30

【実施例1】

【0050】

チタニウム-ブトキシド(titanium n-butoxide, Aldrich社)0.8gとアセチルアセトン(Aldrich社)0.235gとを、常温でマグネチックバー(マグネチックスターラー)を用いて1時間攪拌下で混合した後、この混合物にUV硬化アクリル系樹脂(Dongjin Semichem Co., Ltd)8.454gを添加して、再び2時間攪拌下に混合した。その結果、混合物に0.1N HCl(Junsei社)0.08247gを添加し、攪拌と超音波分解とで1時間分散させて混合溶液を製造した。前記混合溶液を、厚さ200nmの金(Au)がゲート電極でパターン蒸着されたガラス基板に、2000rpmで30秒間スピン-キャストイングして透明有機膜を形成した。前記透明有機膜が形成されたガラス基板を、オーブンで100で20分間加熱してゾル-ゲル反応を進行し、365nm紫外線光を300mJの線量で照射して光硬化させた後、120で30分後硬化させてゲート絶縁層を形成した。前記ゲート絶縁層上に有機活性層であるペンタセン80nmを蒸着し、前記ペンタセンの上にソース/ドレイン電極を金(Au)で蒸着して有機薄膜トランジスタを製作した。

40

【0051】

このように製作された有機薄膜トランジスタの電気的特性を次の通り調査した。まず、有機薄膜トランジスタに形成された光硬化透明無機/高分子複合層のナノ無機粒子組成増加による誘電率変化を調査するために、固定された光硬化透明高分子質量に金属酸化物前駆体を一定量ずつ追加して誘電定数値を測定し、その結果を図3に示した。

50

【0052】

また、前記光硬化透明無機／高分子複合層の漏洩電流を測定するために、金属層 - 抵抗層 - 金属層 (MIM) 方法を用いた。具体的にMIM方法を説明すれば、まずITOガラスのITOを一定の面積でパターン化した後、ITO層の上に本発明による光硬化透明無機／高分子複合層を前記の通りコーティングした。この複合層上にそれと同一の面積で金 (Au) 層を蒸着し、前記ITO層と金属層がそれぞれの電極層として作用するように作った後、この2電極層間に電場を加えて電流密度を測定することによって抵抗層に流れる漏洩電流を測定した。MIM方法によって測定された漏洩電流を図4に示した。

【0053】

前記光硬化透明無機／高分子複合層の表面形態と粗さを原子顕微鏡 (Atomic Force Microscope (AFM)) で測定し、その結果を図5に示し、この光硬化透明無機高分子複合層を備える有機薄膜トランジスタの電流伝達特性を1620^T_M IEEE標準試験方法 (1620^T_M IEEE Standard Test Methods for the Characterization of Organic Transistors and Materials, IEEE Std 1620^T_M - 2004) によって測定して、その結果を図6に示した。

10

【0054】

図3～6に示した通り、前記金属酸化物ナノ粒子を含んだ透明無機／高分子複合層30は、漏洩電流が少なく、基底高分子である光硬化透明高分子70に比べて高い誘電率を示し、金属酸化物ナノ粒子の形成程度に応じて誘電率の調節が可能なだけでなく、均一の表面粗さを示して有機薄膜トランジスタとして駆動することができる優れた電流伝達特性を示した。前記結果から、本発明による金属酸化物ナノ粒子を含む透明無機高分子複合層が有機薄膜トランジスタのゲート絶縁体として有用な組成物であり、この組成物を用いた有機薄膜トランジスタの製造方法が効率性があることを確認した。

20

【実施例2】

【0055】

実施例1と同一の条件でITOガラスをエッチングしてゲート電極として用いた有機薄膜トランジスタを製作した。

【実施例3】

【0056】

実施例1と同一の条件でガラス基板でなく、PES基板に有機薄膜トランジスタを製作した。

30

【実施例4】

【0057】

チタニウム - ブトキシド (titanium n-butoxide, Aldrich社) 0.8gと、アセチルアセトン (Aldrich社) 0.282gとを、常温でマグネチックバー (マグネチックスターラー) を用いて1時間攪拌下で混合した後、この混合物にUV硬化アクリル系樹脂 (Dongjin Semichem Co., Ltd) 10.125gを添加して、再び2時間攪拌下で混合した。その結果混合物に0.1N HCl (Junsei社) 0.09896gを添加して、攪拌と超音波分解とで1時間分散させて混合溶液を製造した。前記混合溶液を、厚さ200nmのモリブデン (Mo) がゲート電極でパターン蒸着されたガラス基板に、2000rpmで30秒間スピン - キャスティングして透明有機膜を形成した。前記透明有機膜が形成されたガラス基板をオーブンで100℃で20分間加熱してゾル - ゲル反応を進行し、365nm紫外線光を300mJの線量で照射して光硬化させた後、120℃で30分後硬化させてゲート絶縁層を形成した。前記ゲート絶縁層上に有機活性層であるペンタセン80nmを蒸着し、前記ペンタセン上にソース / ドレイン電極を金 (Au) で蒸着して有機薄膜トランジスタを製作した。

40

【0058】

以上、本発明内容の特定部分を詳細に記述したところ、当業界の通常の知識を有する者

50

において、このような具体的技術は単に望ましい実施様態であるだけであり、これによって本発明の範囲が制限されるものではないという点は明白である。従って、本発明の実質的な範囲は添付された請求項とそれらの等価物によって定義されると言える。

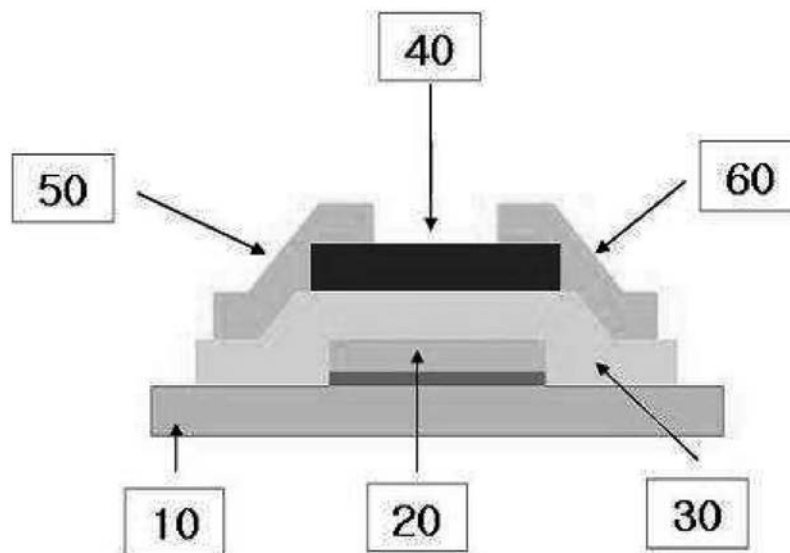
【符号の説明】

【 0 0 5 9 】

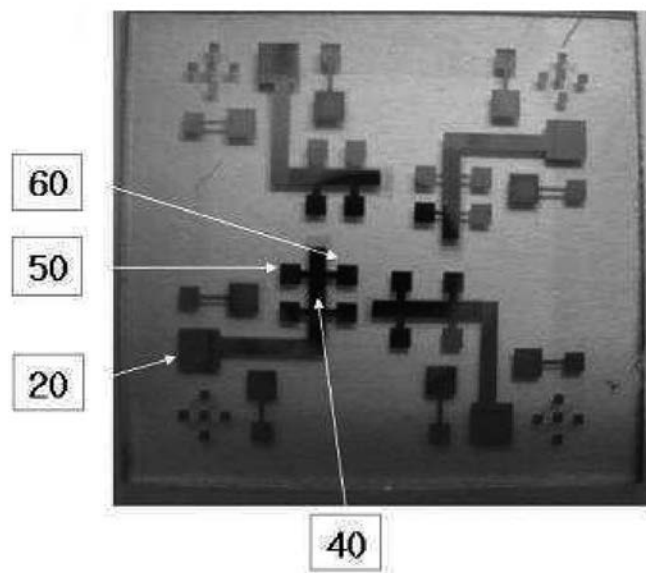
- 10：ガラス基板、
- 20：ゲート電極層
- 30：金属酸化物ナノ粒子を含む光硬化透明無機／高分子複合層
- 40：有機活性層、
- 50：ソース電極層
- 60：ドレイン電極層、
- 70：光硬化透明高分子層

10

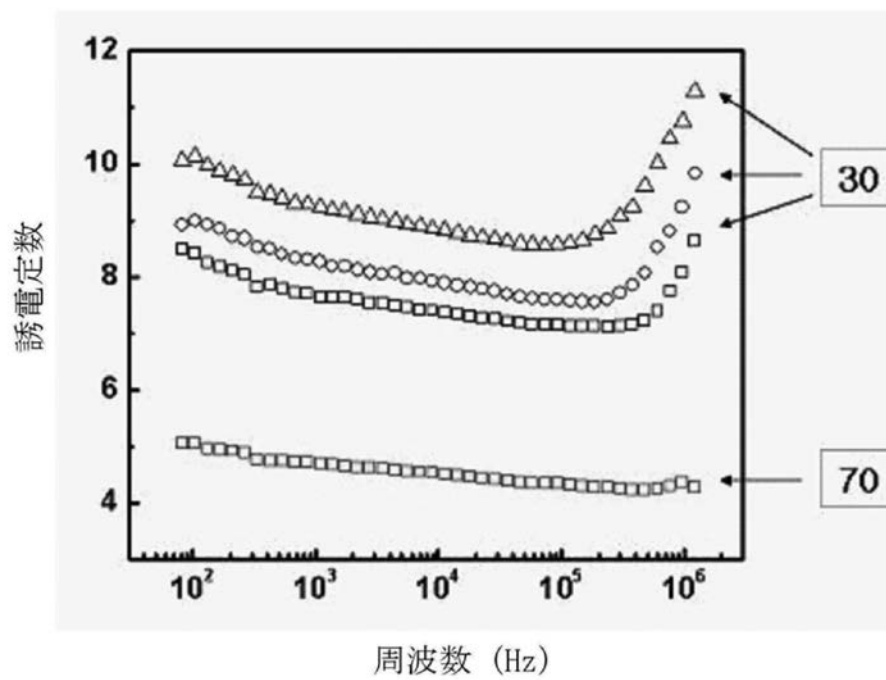
【 図 1 】



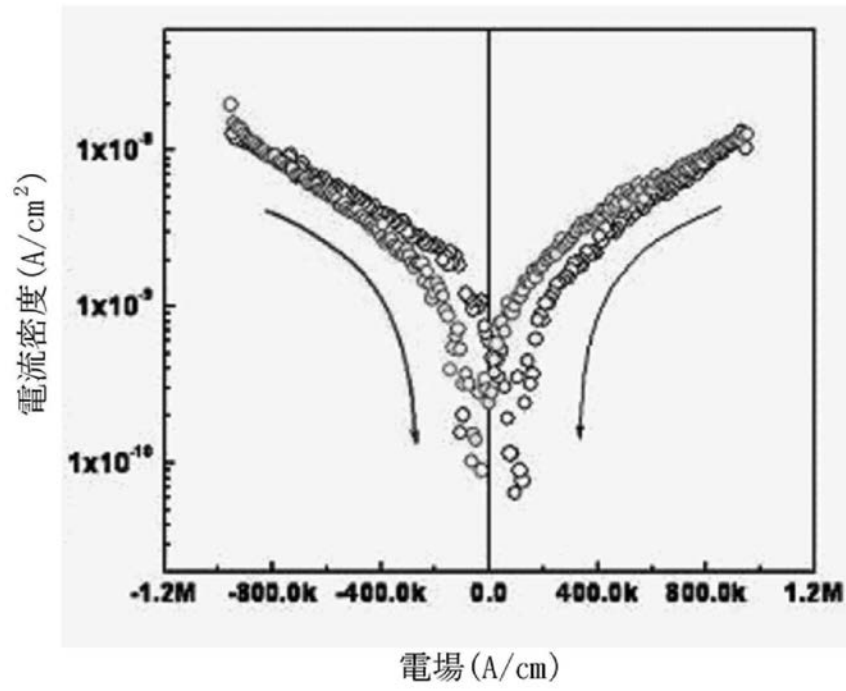
【図 2】



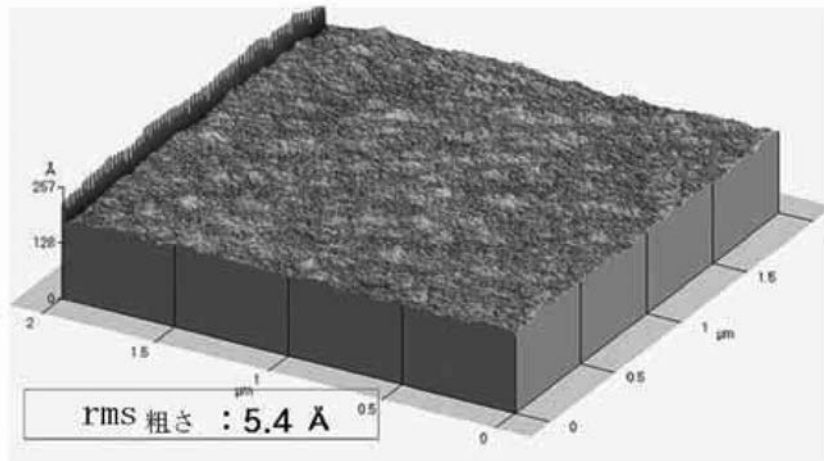
【図 3】



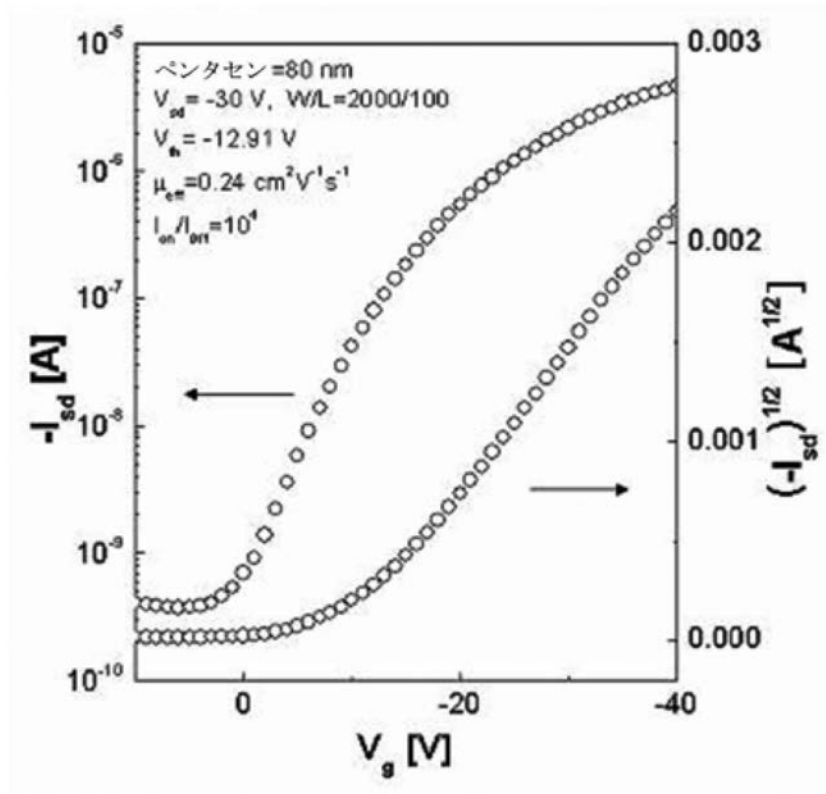
【 図 4 】



【 図 5 】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 1 G	39/00	(2006.01)	C 0 1 G 39/00
H 0 1 L	21/336	(2006.01)	H 0 1 L 29/78 6 1 8 B
H 0 1 L	51/05	(2006.01)	H 0 1 L 29/78 6 2 6 C
H 0 1 L	51/30	(2006.01)	H 0 1 L 29/78 6 1 7 V
H 0 1 L	21/312	(2006.01)	H 0 1 L 29/28 1 0 0 A
			H 0 1 L 29/28 2 8 0
			H 0 1 L 21/312 D

- (72)発明者 チェ・ジュン・ファン
大韓民国、ソウル 1 3 5 - 8 5 8、カンナム - ク、ドゴク - ドン、ヨクサムラッキーアパート 1
1 0
- (72)発明者 ユン・ホ・ギョ
大韓民国、ソウル 1 3 7 - 7 7 9、ソチヨ - ク、ソチヨ - ドン、サムプンアパート 5 - 1 0 8

審査官 大橋 達也

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 0 7 / 1 3 6 3 5 1 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 6 / 1 0 4 0 6 8 (W O , A 1)
特開 2 0 0 6 - 1 7 9 7 7 6 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 3 6 3 0 8 3 (J P , A)
特表 2 0 0 9 - 5 3 8 5 2 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 6 / 0 3 3 2 8 2 (W O , A 1)
特開 2 0 0 2 - 1 1 0 9 9 9 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 1 0 7 4 1 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 4 8 9 8 8 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 2 7 1 7 6 7 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 0 0 4 2 6 9 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 7 2 2 9 4 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 3 1 6 1 1 7 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 0 4 5 3 5 8 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 0 7 3 8 8 9 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 4 / 0 8 6 4 8 6 (W O , A 1)
特開 2 0 0 1 - 0 2 6 4 2 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L 2 9 / 7 8 - 2 9 / 7 8 6
C 0 1 G 1 / 0 0
C 0 1 G 1 9 / 0 0
C 0 1 G 1 9 / 0 2
C 0 1 G 3 0 / 0 0
C 0 1 G 3 9 / 0 0
H 0 1 L 2 1 / 3 1 2
H 0 1 L 2 1 / 3 3 6
H 0 1 L 5 1 / 0 5 - 5 1 / 4 0