



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I450429 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：097149387

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl. : H01L51/05 (2006.01)

H01L51/40 (2006.01)

H01L27/32 (2006.01)

(30)優先權：2007/12/21 南韓

10-2007-0135486

(71)申請人：東進世美肯有限公司 (南韓) DONGJIN SEMICHEM CO., LTD. (KR)

南韓

高麗大學校產學協力團 (南韓) KOREA UNIVERSITY INDUSTRIAL & ACADEMIC
COLLABORATION FOUNDATION (KR)

南韓

(72)發明人：李浩真 LEE, HO-JIN (KR)；金柄郁 KIM, BYUNG-UK (KR)；金瑋鎔 KIM, WE-
YONG (KR)；鄭大眾 JEONG, DAE-JUNG (KR)；李東赫 LEE, DONG-HYUK
(KR)；姜相旭 KANG, SANG-OOK (KR)；洪雯杓 HONG, MOON-PYO (KR)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

KR 10-2005-0049837A

審查人員：張添智

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：3 共 0 頁

(54)名稱

有機薄膜電晶體及其製造方法

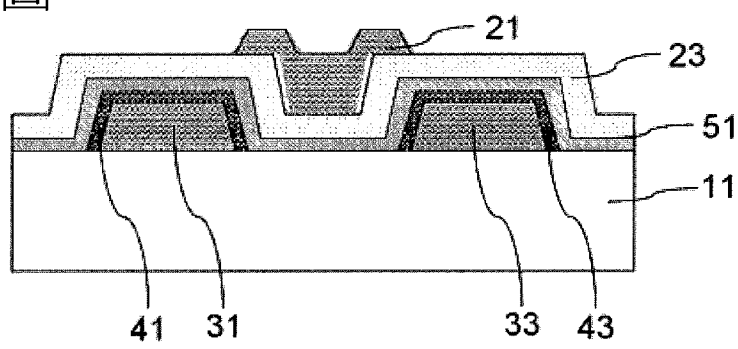
ORGANIC THIN FILM TRANSISTOR AND METHOD FOR PREPARING THEREOF

(57)摘要

本發明有關一有機薄膜電晶體及其製造方法。特定言之，本發明有關一包含一藉由電化塗覆形成於一有機半導體層與源極/汲極電極間的有機緩衝層藉以改良有機半導體層與源極/汲極電極之間的介面性質並增進載體從源極/汲極電極注射至有機半導體層的能力藉以改良電晶體的電性效能之有機薄膜電晶體，以及其製造方法。

The present invention relates to an organic thin film transistor and a method for preparation thereof. Particularly, the present invention relates to an organic thin film transistor which comprises an organic buffer layer formed between an organic semiconductor layer and source/drain electrodes by electrochemical coating, thus improving interfacial properties between the organic semiconductor layer and source/drain electrodes, and increasing capability of carrier injection from source/drain electrodes to organic semiconductor layer, thereby improving electrical performance of transistor, and a method for preparing the same.

第 2 圖



- 11 . . . 基材
- 21 . . . 閘極電極
- 23 . . . 閘極絕緣膜
- 31 . . . 源極電極
- 33 . . . 汲極電極
- 41、43 . . . 有機緩衝層
- 51 . . . 有機半導體層

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97149387

※申請日：97.12.18

※IPC 分類：H01L 51/05 (2006.01)

H01L 51/46 (2006.01)

H01L 27/32 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

有機薄膜電晶體及其製造方法

ORGANIC THIN FILM TRANSISTOR AND METHOD FOR PREPARING THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明有關一有機薄膜電晶體及其製造方法。特定言之，本發明有關一包含一藉由電化塗覆形成於一有機半導體層與源極/汲極電極間的有機緩衝層藉以改良有機半導體層與源極/汲極電極之間的介面性質並增進載體從源極/汲極電極注射至有機半導體層的能力藉以改良電晶體的電性效能之有機薄膜電晶體，以及其製造方法。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to an organic thin film transistor and a method for preparation thereof. Particularly, the present invention relates to an organic thin film transistor which comprises an organic buffer layer formed between an organic semiconductor layer and source/drain electrodes by electrochemical coating, thus improving interfacial properties between the organic semiconductor layer and source/drain electrodes, and increasing capability of carrier injection from source/drain electrodes to organic semiconductor layer, thereby improving electrical performance of transistor, and a method for preparing the same.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

11…基材

21…閘極電極

23…閘極絕緣膜

31…源極電極

33…汲極電極

41、43…有機緩衝層

51…有機半導體層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明有關一有機薄膜電晶體及其製造方法，更特別
5 有關一可改良一有機半導體層與源極/汲極電極間的介面
性質、且增加載體從源極/汲極電極注射至有機半導體層
的能力藉以改良電晶體的電性效能之有機薄膜電晶體，以及
其製造方法。

【先前技術】

10 背景技術

已從1980年開始研究有關使用有機物作為半導體層之
有機薄膜電晶體，且現今全球正進行許多研究。

因為有機薄膜電晶體的製造製程很簡單且便宜，且相
較於既有的矽薄膜電晶體而言可以低溫執行，其可滿足近
15 來平板顯示器中所需要之大且薄的尺寸及撓性性質。

有機薄膜電晶體的效能係藉由場效活動性、 I_{on}/I_{off} 比
值、低限值電壓及次低限值斜率等予以評價，且其實際上
趨近於矽薄膜電晶體的效能。

並且，有機薄膜電晶體的效能係依據有機半導體層的
20 結晶性、閘極絕緣膜與有機半導體層之間介面的電荷性
質、載體注射至源極/汲極電極與有機半導體層之間介面
中的能力等而定。

然而，由於有機薄膜電晶體有機半導體層與源極/汲
極電極之間的能量障壁導致之接觸電阻的增加令載體難以

注射，其使得有機薄膜電晶體的性質變差。因此，作出不同嘗試企圖解決上述問題。

【發明內容】

揭示

5 技術問題

為了解決習知技術的上述問題，本發明之一目的係提供一包含一有機緩衝層之有機薄膜電晶體，該有機緩衝層係介於一有機半導體層與源極/汲極電極之間，改良有機半導體層與源極/汲極電極之間的介面性質，並降低有機半導體與金屬電極之間的能量障壁以降低接觸電阻藉以增進載體注射的能力，故改良電晶體的效能，以及一包含該有機薄膜電晶體之有機發光顯示器。

本發明之另一目的係提供一用於製造一有機薄膜電晶體之方法，包含同時塗覆一有機緩衝層於源極電極及汲極電極上，或藉由電化塗覆將其選擇性塗覆於源極電極或汲極電極上。

技術解決方案

為了達成該等目的，本發明提供一有機薄膜電晶體，包含：一源極電極及一汲極電極；一有機半導體層，其電性連接至源極電極及汲極電極；一有機緩衝層，其介於源極電極及有機半導體層之間及/或汲極電極及有機半導體層之間；一閘極電極，其與源極電極、汲極電極及有機半導體層呈絕緣；及一閘極絕緣膜，其用於使閘極電極自源極電極、汲極電極及有機半導體層呈絕緣。

本發明亦提供一用於製造一有機薄膜電晶體之方法，包含使一有機緩衝層介於源極/汲極電極與一有機半導體層之間，其中有機緩衝層藉由電化塗覆被塗覆於源極電極及汲極電極的至少一者上。

- 5 本發明亦提供一有機發光顯示器，其包含本發明的有機薄膜電晶體；及一電性連接至該有機薄膜電晶體之有機發光裝置。

有利效應

- 根據本發明，可改良有機半導體層與源極/汲極電極之間的介面性質及載體注射的能力藉以改良電晶體效能。並且，有機緩衝層可藉由電化塗覆被選擇性塗覆於源極電極、汲極電極或源極/汲極電極上。

圖式簡單說明

- 第1圖為示意地顯示根據本發明的一較佳實施例之一藉由電化塗覆來形成一有機緩衝層之裝備及方法的橫剖視圖；

 第2圖為示意地顯示根據本發明的一較佳實施例之有機薄膜電晶體的橫剖面之橫剖視圖；

- 第3圖為示意地顯示根據本發明另一較佳實施例之有機薄膜電晶體的橫剖面之橫剖視圖。

【實施方式】

發明模式

現在將詳細地說明本發明。

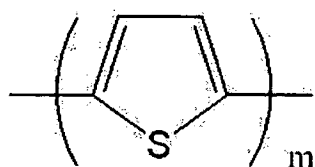
本發明的有機薄膜電晶體係包含一源極電極及一汲極

- 電極；一有機半導體層，其電性連接至源極電極及汲極電極；一有機緩衝層，其介於源極電極與有機半導體層之間及/或汲極電極與有機半導體層之間；一閘極電極，其與源極電極、汲極電極及有機半導體層呈絕緣；及一閘極絕緣膜，其用於使閘極電極自源極電極、汲極電極及有機半導體層呈絕緣。

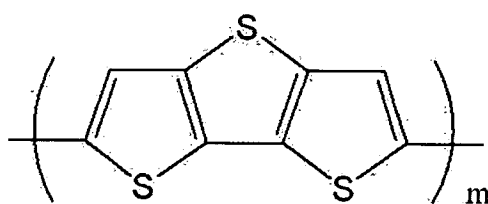
有機緩衝層可由以噻吩為基礎的化合物或以苯-噻吩為基礎的化合物製成。

- 可使用二噻吩並噻吩、丙烯基噻吩、噻吩並噻吩或其衍生物來作為以噻吩為基礎的化合物。確切來說，以噻吩為基礎的化合物係以下列化學式1至5的一者代表：

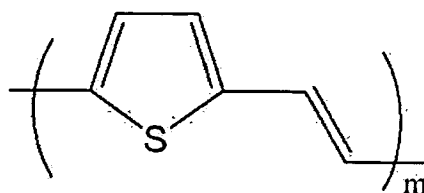
[化學式1]



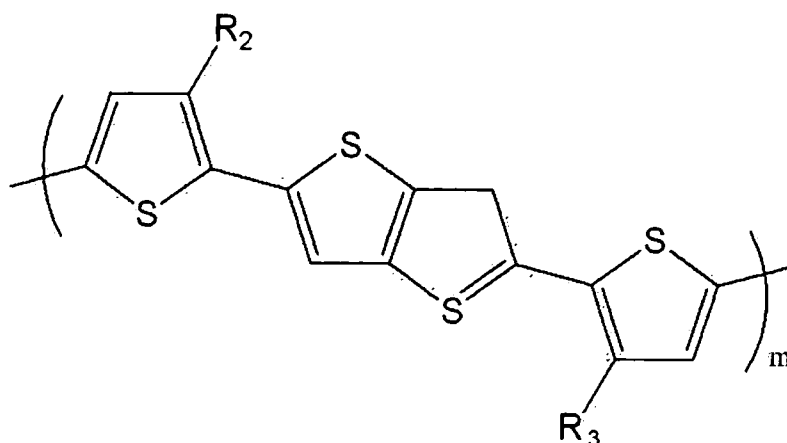
[化學式2]



[化學式3]

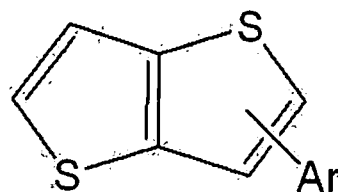


[化學式4]



(其中 R_2 及 R_3 係獨立為羥基、烷基、環烷基、烷氧基、環烷
 氧基或硫代烷氧基基團，較佳為羥基、 C_1 - C_{18} 烷基、烷氧
 5 基或硫代烷氧基基團；且 m 為從1至6的一整數)

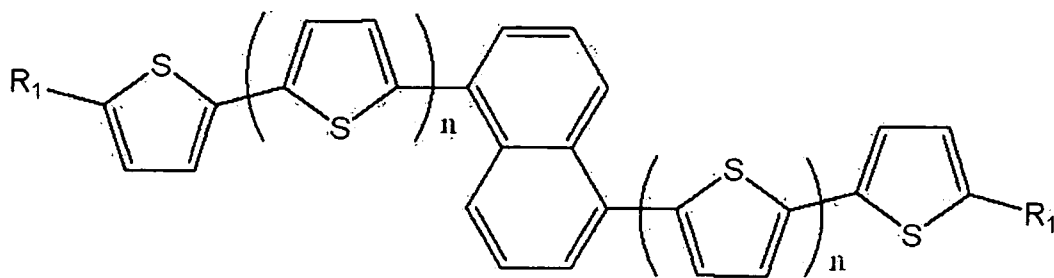
[化學式5]



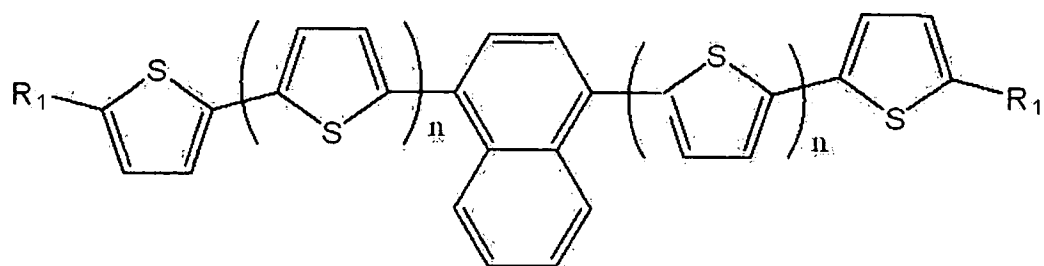
(其中Ar為 C_4 - C_{18} 噻吩基基團)

以并苯-噻吩為基礎的化合物可以下列化學式6至14的
 10 一者代表：

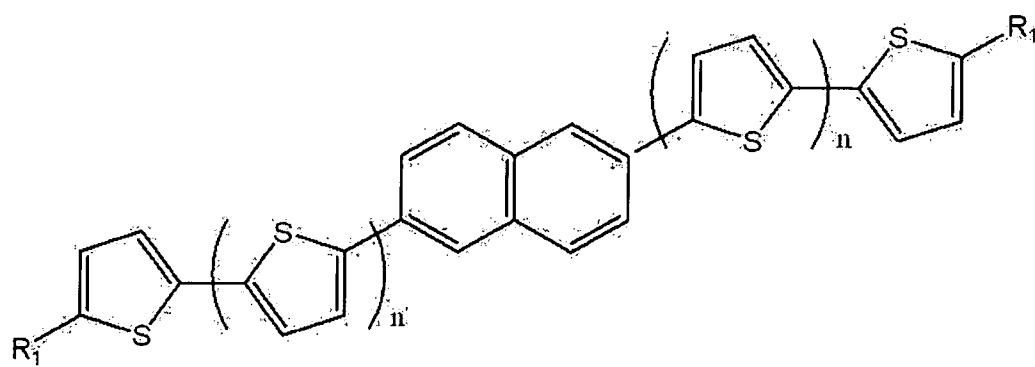
[化學式6]



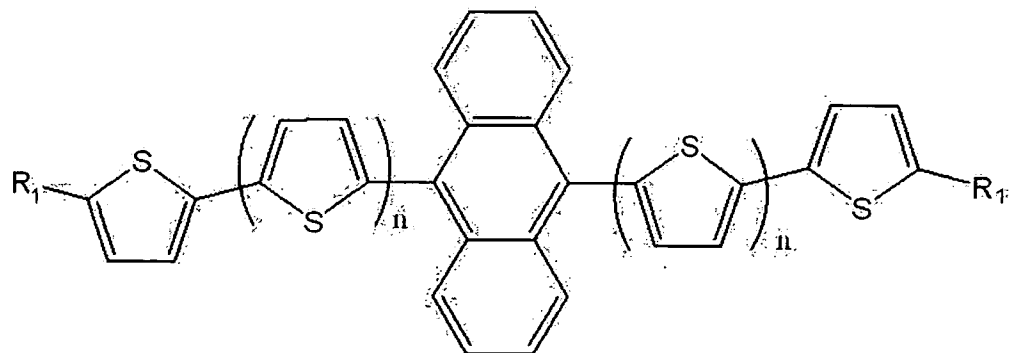
[化學式7]



[化學式 8]

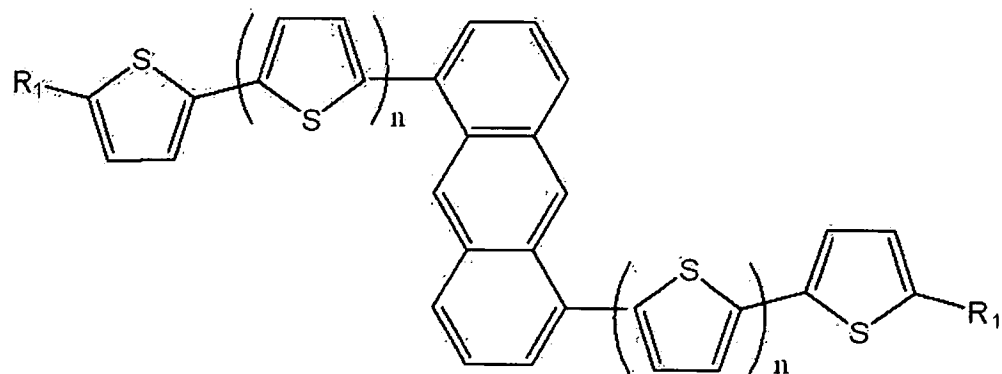


[化學式 9]

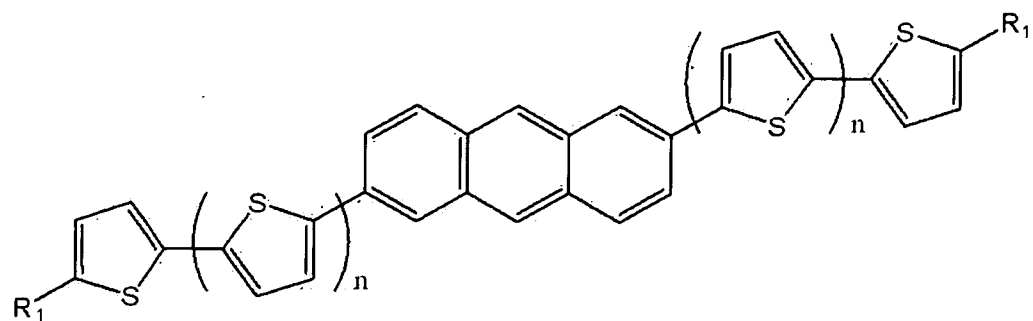


5

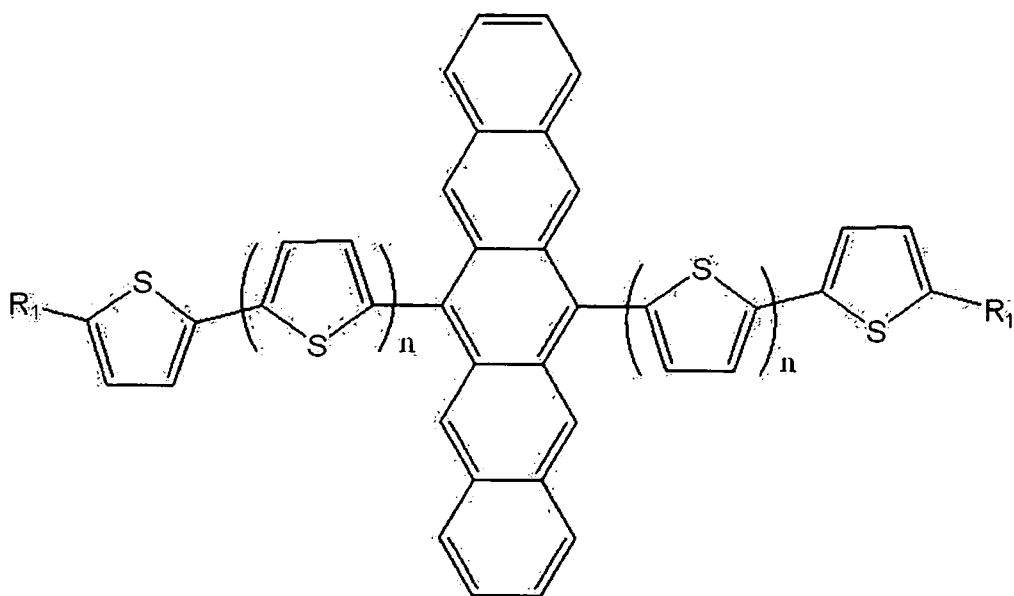
[化學式 10]



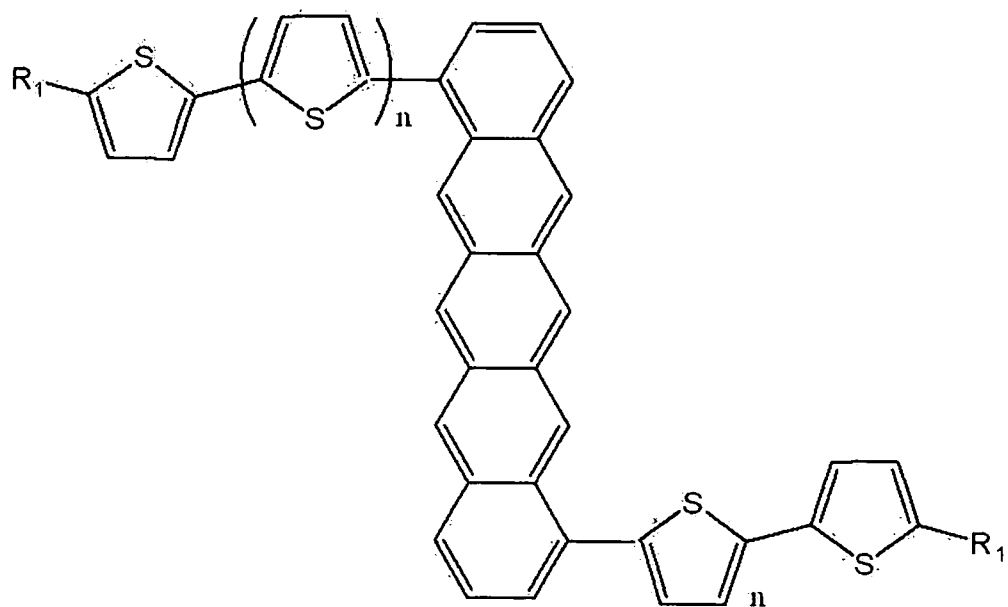
[化學式 11]



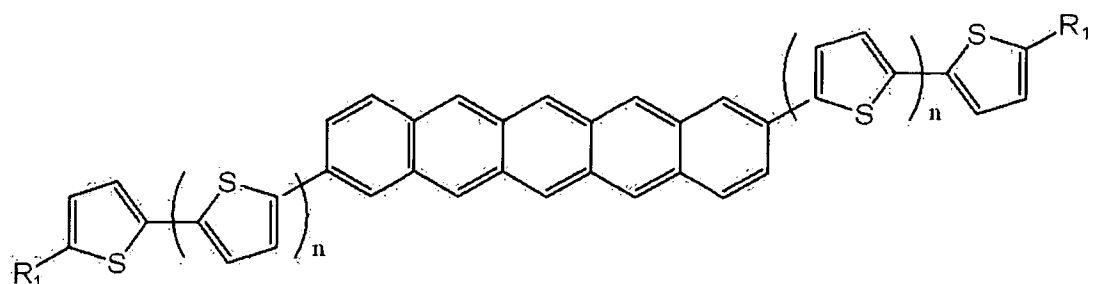
[化學式 12]



5 [化學式 13]



[化學式 14]



(其中 R_1 係獨立為羥基、烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基或硫代烷氧基基團，較佳為羥基、 C_1 - C_{18} 烷基、烷氧基或硫代烷氧基；且 n 獨立為 1 或 2)。

有機緩衝層未藉由習知技術的旋塗、沾浸等被塗覆，而是藉由電化塗覆法被塗覆，故其可被選擇性塗覆於源極電極、汲極電極或源極/汲極電極上。電化塗覆可避免習知技術的旋塗或沾浸之整體表面塗覆，且其可讓一有機緩衝層得以只塗覆於一所需要部份上而維持優良性質。

源極/汲極電極可形成為一單層或多層，且由選自 Al、Ag、Mo、Au、Pt、Pd、Ni、Ir、Cr、Ti、MoW、或其一合金組成的群組之至少一者製成。並且，源極/汲極電極可由譬如 ITO、IZO、ZnO 及 In_2O_3 等透明材料製成。

有機半導體層可由選自下列各物組成的群組之至少一者製成：并五苯，并四苯，蒽，萘， α -6-噻吩， α -4-噻吩，芘，紅螢烯，蒽，芘四羧基二醯亞胺，芘四羧基二酐，聚噻吩，聚-3-己基噻吩，聚對伸苯基乙烯，聚對伸苯基，聚萘，聚噻吩乙烯，聚噻吩-雜環芳族共聚物，萘的寡聚并苯， α -5-噻吩的寡噻吩，酞青素，苯均四酸二酐，苯均四酸二醯亞胺，芘四羧酸二酐，芘四羧酸二醯亞胺及其衍生物。

第 097149387 號專利申請案說明書替換頁 日期：100 年 12 月 16 日

將參照附圖詳細地說明本發明的較佳實施例。

第1圖為示意地顯示根據本發明的一較佳實施例藉由電化塗覆來形成有機緩衝層之方法的橫剖視圖。

參照第1圖，一其上形成有源極/汲極電極(31,33,35,37)之基材(2)係浸入一電解質及一溶劑的一混合溶液中，其中形成參考電極(1)及背板電極(3)。可使用TBAB(四丁基四氟硼酸銨)作為電解質。可使用MC(二氯甲烷)作為溶劑。

利用Epsilon CV(循環伏安法)，藉由控制其位準同時施加恆定電壓至參考電極(1)而將電壓施加至樣本基材(2)的源極/汲極電極(31,33,35,37)及背板電極(3)之間。然後，有機緩衝層(41,43,45,47)形成於樣本基材(2)的源極/汲極電極(31,33,35,37)上。確切來說，若樣本基材(2)的源極/汲極電極(31,33,35,37)被同時地連接且電壓施加至背板基材(3)與源極/汲極電極之間，有機緩衝層(41,43,45,47)可同時形成於源極/汲極電極上。若只有源極電極被連接且施加電壓，有機緩衝層可只形成於源極電極(31,35)上。若只有汲極電極被連接且施加電壓，有機緩衝層可只形成於汲極電極(33,37)上。

如上述，有機緩衝層(41,43,45,47)可形成於排除閘極絕緣膜之源極/汲極電極(31,33,35,37)上。

第2圖為示意地顯示根據本發明的一較佳實施例之有機薄膜電晶體的橫剖視圖。

參照第2圖，一源極電極(31)、一汲極電極(33)、及一電性連接至源極電極(31)及汲極電極(33)的有機半導體層

(51)係配置於基材(11)上。

源極電極(31)及汲極電極(33)可由如上述的導電性材料製成，並利用光微影術沉積於基材的整體表面上且進行圖案化、或利用罩幕只沉積於基材的一經決定區域上藉以
5 被形成在基材(11)上。較佳利用陰影罩幕藉由熱性沉積來形成源極電極(31)及汲極電極(33)。

電性連接至源極電極(31)及汲極電極(33)之有機半導體層(51)並未直接地接觸於源極電極(31)及汲極電極(33)，而是經由分別介於源極電極(31)與有機半導體層(51)之間
10 以及汲極電極(33)與有機半導體層(51)之間的一有機緩衝層(41,43)被系統性連接至源極電極(31)及汲極電極(33)。因此，在如第2圖所示的交錯型有機薄膜電晶體之案例中，源極電極(31)及汲極電極(33)形成於基材(11)上，然後，有機緩衝層(41,43)根據第1圖所示的方法形成於源極電極(31)及
15 汲極電極(33)上，並在140°C的烤爐中乾燥2小時，然後有機半導體(51)形成於其上。

可利用陰影罩幕以0.2Å/秒速率、80°C基材溫度、在 1×10^{-7} 托耳(torr)真空下藉由熱性沉積來形成有機半導體層(51)。

20 在有機半導體層(51)上，配置有一閘極絕緣膜(23)。閘極絕緣膜(23)係使其上所形成的一閘極電極(21)自源極電極(31)、汲極電極(33)及有機半導體層(51)呈絕緣。並且，其可由諸如金屬氧化物、譬如氧化矽、氮化矽、氧化鋁等無機物質製成，或者其可由諸如聚乙烯苯酚、聚乙烯醇、

第 097149387 號專利申請案說明書替換頁 日期：100 年 12 月 16 日

聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、或其類似物等有機物製成。

在閘極絕緣膜(23)上，配置有諸如Al等導電性材料製成的一閘極電極(21)。閘極電極(21)可利用陰影罩幕由熱沉積形成。

5 雖然根據第2圖的實施例之有機薄膜電晶體屬於交錯型，本發明不在此限。

第3圖為顯示根據本發明另一較佳實施例的有機薄膜電晶體之橫剖視圖。如第3圖所示，本發明亦可施用於倒置共面型有機薄膜電晶體，其中源極電極(35)及汲極電極(37)配置於一閘極電極(25)上，一有機半導體層(53)配置於源極電極(35)及汲極電極(37)上，且一閘極絕緣膜(37)配置於源極/汲極電極(35,37)及閘極電極(25)之間。在此例中，有機緩衝層(45,47)配置於源極/汲極電極(35,37)及有機半導體層(53)之間。

15 如上文說明，本發明的有機薄膜電晶體係包含介於有機半導體層及源極/汲極電極之間的有機緩衝層，藉以改良其間的介面性質及載體注射的能力，因此改良電晶體的裝置性質。

20 本發明亦提供一有機發光顯示器，其包含本發明的有機薄膜電晶體及電性連接至該有機薄膜電晶體的可有機發光裝置。

有機發光顯示器可屬於諸如主動矩陣(AM)型等不同類型。

因為本發明的有機發光顯示器包含根據本發明的有機

第 097149387 號專利申請案說明書替換頁 日期：100 年 12 月 16 日

薄膜電晶體，其可確切地成像輸入信號。

將參照下列範例來說明本發明，然而，這些範例只用
來示範本發明且本發明的範圍不在此限，

範例1

5 如第2圖所示，源極/汲極電極(31,33)利用陰影罩幕藉由熱性沉積被形成於一基材(11)上。使用Au作為電極材料。

 然後，其上形成有源極/汲極電極(31,33)的樣本基材(2)
係浸入電解質TBAB(四丁基四氟硼酸銨)及溶劑MC(二氯甲
10 烷)的一混合溶液中，其中形成參考電極(1)及背板電極(3)，
且利用Epsilon CV(循環伏安法)，將電壓施加至樣本基材(2)
的源極/汲極電極(31,33)及背板電極(3)之間同時施加恆定
電壓至參考電極(1)，以形成有機緩衝層(41,43)於樣本基材
(2)的源極/汲極電極(31,33)上。所形成的有機緩衝層(41,43)
在處於140°C的一烤爐中乾燥2小時。

15 然後，在有機緩衝層(41,43)上，利用陰影罩幕在 1×10^{-7}
托耳的真空下藉由80°C基材溫度、0.2 Å/秒速率的熱性沉積
形成一由并五苯製成之有機半導體層(51)。

 在有機半導體層(51)上，利用氧化矽形成一閘極絕緣膜
(23)，且在閘極絕緣膜(23)上，利用陰影罩幕藉由熱沉積形
20 成一閘極電極(21)，因此製成交錯型有機薄膜電晶體。使用
Al作為閘極電極材料。

範例2

 如第3圖所示，在基材(13)上，利用陰影罩幕藉由熱性
沉積形成一閘極電極(25)。使用Al作為閘極電極材料。然

第 097149387 號專利申請案說明書替換頁 日期：100 年 12 月 16 日

後，在閘極電極(25)上，利用氧化矽形成一閘極絕緣膜(27)。

在閘極絕緣膜(27)上，利用陰影罩幕藉由熱性沉積形成源極/汲極電極(35,37)。使用 Au 作為電極材料。

如第1圖所示，包含閘極電極(25)、閘極絕緣膜(27)及形成於一基材(13)上的源極/汲極電極(35,37)之樣本基材(2)係浸入TBAB(四丁基四氟硼酸銨)及MC(二氯甲烷)的一混合溶液中，其中形成參考電極(1)及背板電極(3)。然後，利用Epsilon CV(循環伏安法)，將電壓施加至樣本基材(2)的源極/汲極電極(31,33)及背板電極(3)之間同時施加恆定電壓至參考電極(1)，因此形成有機緩衝層(45,47)於排除閘極絕緣膜(27)之源極/汲極電極(35,37)上。所形成的有機緩衝層(45,47)在140°C的一烤爐中乾燥約2小時。

然後，在有機緩衝層(45,47)上，利用陰影罩幕在 1×10^{-7} 托耳的真空下藉由80°C 基材溫度、0.2Å/秒速率的熱性沉積來形成一由并五苯製成之有機半導體層(53)。

產業利用性

根據本發明，可改良有機半導體層與源極/汲極電極之間的介面性質及載體注射的能力藉以改良電晶體效能。並且，有機緩衝層可藉由電化塗覆法而被選擇性塗覆於源極電極、汲極電極或源極/汲極電極上。

【圖式簡單說明】

第1圖為示意地顯示根據本發明的一較佳實施例之一藉由電化塗覆來形成一有機緩衝層之裝備及方法的橫剖視圖；

第2圖為示意地顯示根據本發明的一較佳實施例之有機薄膜電晶體的橫剖面之橫剖視圖；

第3圖為示意地顯示根據本發明另一較佳實施例之有機薄膜電晶體的橫剖面之橫剖視圖。

5 **【主要元件符號說明】**

1…參考電極	23,27…閘極絕緣膜
2…其上形成有源極/汲極電極之基材(樣本基材)	31,35…源極電極
3…背板電極	33,37…汲極電極
11,13…基材	41,43,45,47…有機緩衝層
21,25…閘極電極	51,53…有機半導體層

七、申請專利範圍：

1. 一種有機薄膜電晶體，包含：

一源極電極及一汲極電極；

一有機半導體層，其電性連接至該源極電極及該汲極電極；

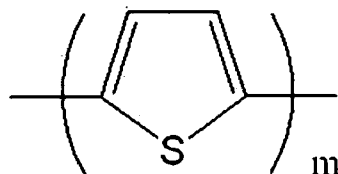
一有機緩衝層，其置於該源極電極與該有機半導體層之間及/或該汲極電極與該有機半導體層之間，且該有機緩衝層係由以噻吩為基礎的化合物或以并苯-噻吩為基礎的化合物製成；

一閘極電極，其與該源極電極、汲極電極及有機半導體層呈絕緣；及

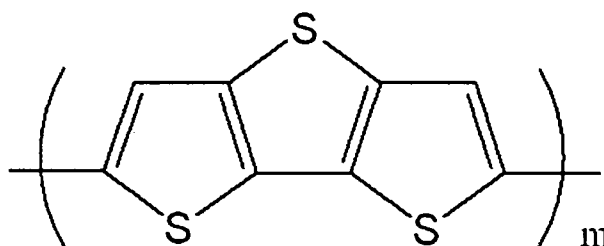
一閘極絕緣膜，其用於使該閘極電極與該源極電極、汲極電極及有機半導體層呈絕緣。

2. 如申請專利範圍第1項之有機薄膜電晶體，其中該以噻吩為基礎的化合物係由下列化學式1至5的一者代表：

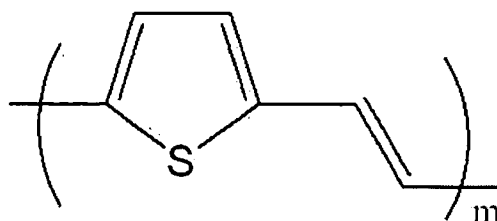
[化學式1]



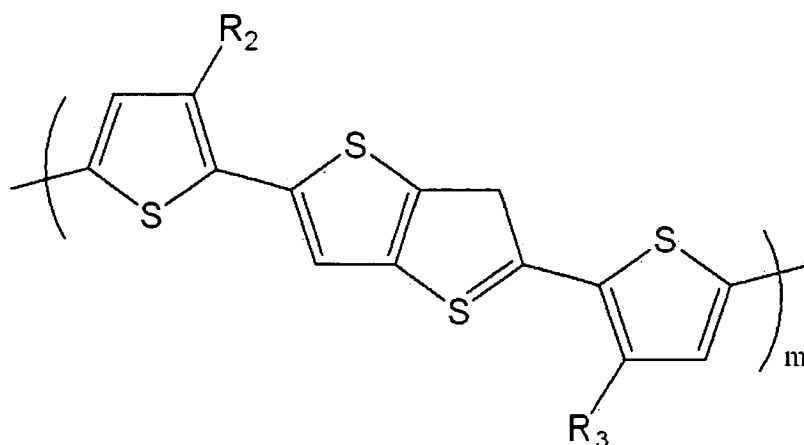
[化學式2]



[化學式3]

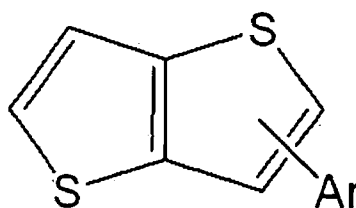


[化學式4]



- 5 (其中 R_2 及 R_3 係獨立為羥基、烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基或硫代烷氧基基團，且 m 為從1至6的一整數)

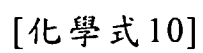
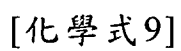
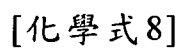
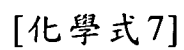
[化學式5]

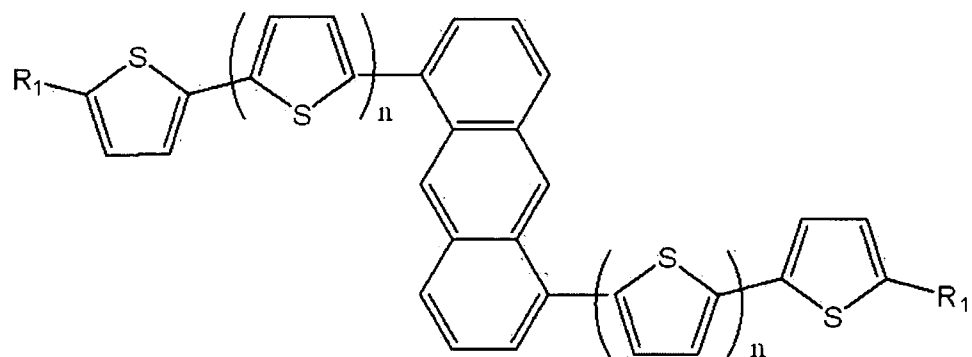


(其中Ar為 C_4 - C_{18} 噻吩基基團)。

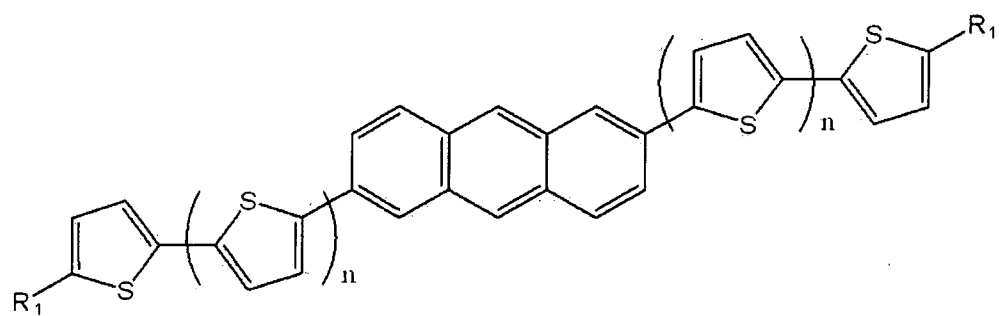
- 10 3. 如申請專利範圍第1項之有機薄膜電晶體，其中該以并苯-噻吩為基礎的化合物係由下列化學式6至14的一者代表：

[化學式6]

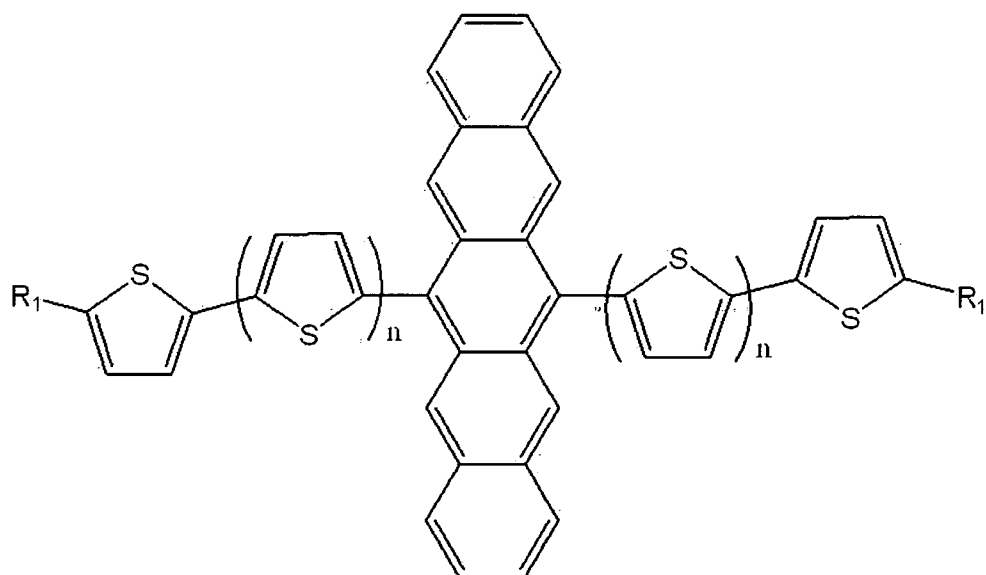




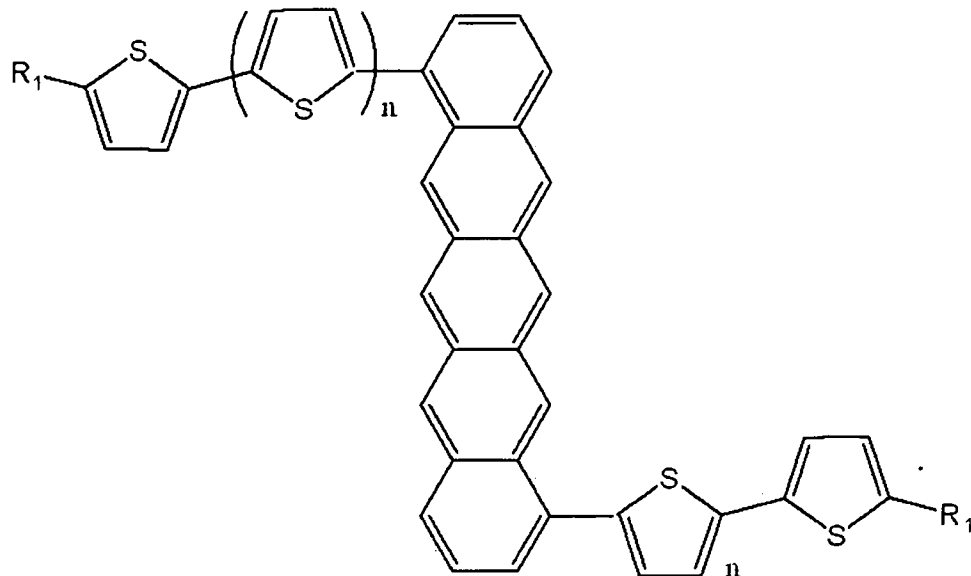
[化學式 11]



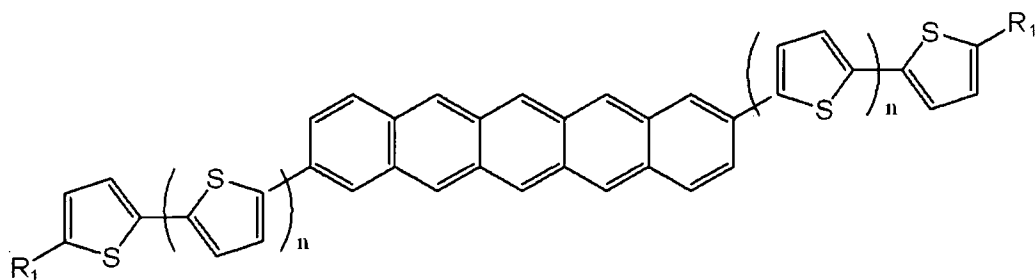
[化學式 12]



[化學式 13]



[化學式 14]

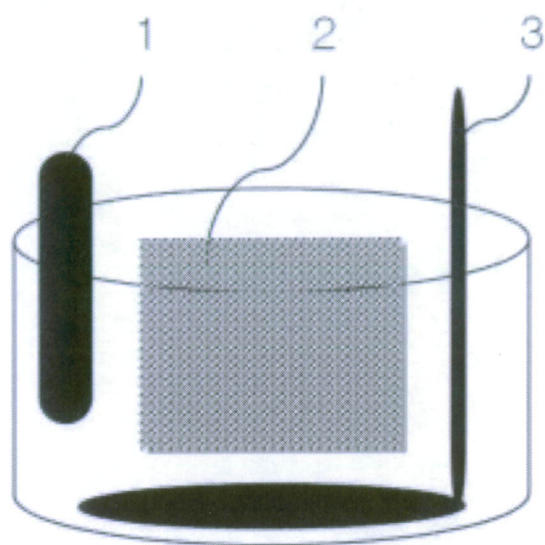


(其中 R_1 係獨立為羥基、烷基、環烷基、烷氧基、環烷
氧基或硫代烷氧基基團，且 n 獨立為 1 或 2)。

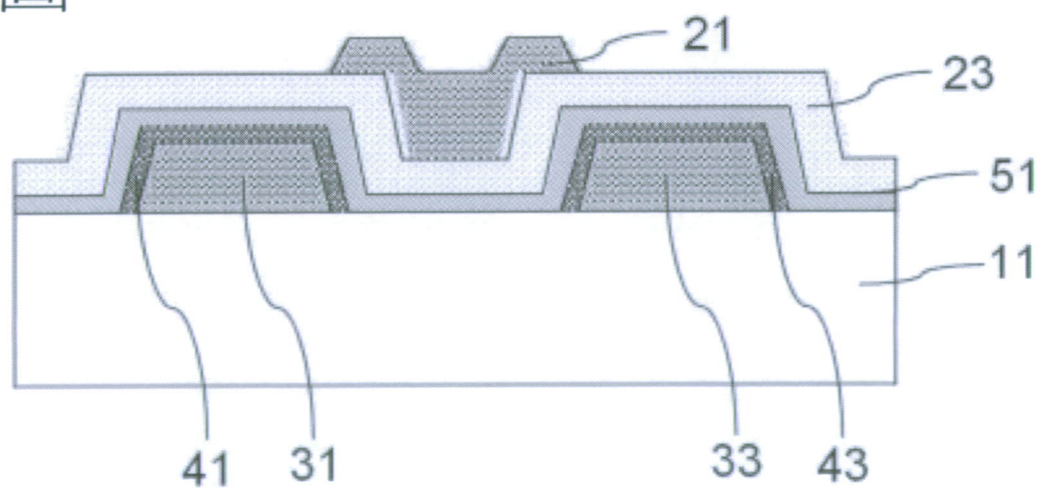
4. 如申請專利範圍第 1 項之有機薄膜電晶體，其中該有機緩衝層係藉由電化塗覆法而被形成於該源極電極及該汲極電極的至少一者上。
5. 如申請專利範圍第 1 項之有機薄膜電晶體，其中該源極/汲極電極係由選自 Al、Ag、Mo、Au、Pt、Pd、Ni、Ir、Cr、Ti、MoW、ITO、IZO、ZnO 及 In_2O_3 組成的群組之至少一者製成。
6. 如申請專利範圍第 1 項之有機薄膜電晶體，其中該有機半導體層係由選自下列所組成的群組之至少一者製

- 成：并五苯，并四苯，蒽，萘， α -6-噻吩， α -4-噻吩，
芘，紅螢烯，蒽，芘四羧基二醯亞胺，芘四羧基二酐，
聚噻吩，聚-3-己基噻吩，聚對伸苯基乙烯，聚對伸苯基，
聚芴，聚噻吩乙烯，聚噻吩-雜環芳族共聚物，萘的寡
5 聚并苯， α -5-噻吩的寡聚噻吩，酞青素，苯均四酸二酐，
苯均四酸二醯亞胺，芘四羧酸二酐，芘四羧酸二醯亞胺
及其等之衍生物。
7. 一種用於製造一有機薄膜電晶體之方法，包含使一有機
緩衝層置於源極/汲極電極與一有機半導體層之間，其
10 中該有機緩衝層係藉由電化塗覆法而被塗覆於該源極
電極及該汲極電極的至少一者上，其中該有機緩衝層係
由以噻吩為基礎的化合物或以并苯-噻吩為基礎的化合
物製成。
8. 一種有機發光顯示器，包含如申請專利範圍第1至6項中
15 任一項之有機薄膜電晶體；及一電性連接至該有機薄膜
電晶體之有機發光裝置。

第 1 圖



第 2 圖



第3 圖

