

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5583843号  
(P5583843)

(45) 発行日 平成26年9月3日(2014.9.3)

(24) 登録日 平成26年7月25日(2014.7.25)

|                          |                      |
|--------------------------|----------------------|
| (51) Int.Cl.             | F I                  |
| HO 1 L 29/786 (2006.01)  | HO 1 L 29/78 6 1 7 T |
| HO 1 L 21/336 (2006.01)  | HO 1 L 29/78 6 1 7 U |
| HO 1 L 51/05 (2006.01)   | HO 1 L 29/78 6 1 7 V |
| HO 1 L 51/40 (2006.01)   | HO 1 L 29/28 1 0 0 A |
| HO 1 L 21/368 (2006.01)  | HO 1 L 29/28 3 9 0   |
| 請求項の数 14 (全 19 頁) 最終頁に続く |                      |

|               |                               |           |                                               |
|---------------|-------------------------------|-----------|-----------------------------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2013-507898 (P2013-507898)  | (73) 特許権者 | 512091545                                     |
| (86) (22) 出願日 | 平成24年2月8日(2012.2.8)           |           | インハーインダストリー パートナーシッ<br>プ インスティテュート            |
| (65) 公表番号     | 特表2013-535091 (P2013-535091A) |           | 大韓民国 4 0 2 - 7 5 1 インチョン<br>ナムク ヨンヒョンドン 2 5 3 |
| (43) 公表日      | 平成25年9月9日(2013.9.9)           | (74) 代理人  | 100079049                                     |
| (86) 国際出願番号   | PCT/KR2012/000920             |           | 弁理士 中島 淳                                      |
| (87) 国際公開番号   | W02012/134052                 | (74) 代理人  | 100084995                                     |
| (87) 国際公開日    | 平成24年10月4日(2012.10.4)         |           | 弁理士 加藤 和詳                                     |
| 審査請求日         | 平成24年4月6日(2012.4.6)           | (74) 代理人  | 100085279                                     |
| (31) 優先権主張番号  | 10-2011-0028454               |           | 弁理士 西元 勝一                                     |
| (32) 優先日      | 平成23年3月29日(2011.3.29)         |           |                                               |
| (33) 優先権主張国   | 韓国 (KR)                       |           |                                               |
| (31) 優先権主張番号  | 10-2012-0002902               |           |                                               |
| (32) 優先日      | 平成24年1月10日(2012.1.10)         |           |                                               |
| (33) 優先権主張国   | 韓国 (KR)                       |           |                                               |
|               |                               | 最終頁に続く    |                                               |

(54) 【発明の名称】 酸化物層または有機物層と有機高分子層を含むハイブリッド層およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化物層または有機物層にヒドロキシ基、アミン基、カルボキシル基、アルコキシ基、およびアミド基からなる群より選択される少なくとも1つを導入して光エネルギーを加えるステップと、

ヒドロキシ基と、カルボキシル基と、 $-COOR_1$ 、 $-COOCOR_1$ または $-CONR_1R_2$ に表示されるカルボン酸誘導体と、アミン基と、イソシアネート基と、 $-SiR_1R_2R_3$ に表示されるシラン誘導体からなる群より選択される少なくとも1つによって置換された有機高分子を含む塗布液を前記酸化物層または有機物層に塗布するステップと(但し、前記 $R_1$ ないし $R_3$ は、個別的に水素、アルコキシ基、ハロゲン族元素または炭素数1~12のアルキル基のいずれか1つである)、

前記有機高分子が塗布された酸化物層または有機物層を熱処理して、前記有機高分子と前記酸化物層または有機物層の表面の官能基を結合させて有機高分子層を形成するステップと、

を含むことを特徴とする絶縁性のハイブリッド層の製造方法。

【請求項 2】

前記酸化物層は、無機酸化物を含む単一層または無機酸化物を含む複数層の積層であることを特徴とする請求項1に記載のハイブリッド層の製造方法。

【請求項 3】

前記無機酸化物は $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $ZnO_2$ 、 $InZnO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、

$Al_2O_3$ 、 $V_2O_5$  および  $Nb_2O_5$  からなる群より選択された 1 種以上の無機酸化物を含むことを特徴とする請求項 2 に記載のハイブリッド層の製造方法。

【請求項 4】

有機高分子を含む塗布液を前記酸化物層または有機物層に塗布するステップは、  
前記 - SiR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub> に表示されるシラン誘導体によって置換された前記有機高分子を含む塗布液を前記酸化物層に塗布するステップである、  
請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載のハイブリッド層の製造方法。

【請求項 5】

前記有機高分子は、疏水性または親水性高分子であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載のハイブリッド層の製造方法。

10

【請求項 6】

前記有機高分子は、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ポリビニリデン、ポリトリクロロフルオロエチレン、ポリビニルフッ化物、ポリオレフィン系、ポリシラン系、ポリエステル系、ポリフルオロ系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリアクリレート系、ポリスチレン系、およびこの共重合体からなる群より選択される少なくとも 1 つを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載のハイブリッド層の製造方法。

【請求項 7】

前記有機高分子は、重量平均分子量が 5,000 ~ 200,000 g/mol である有機高分子であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載のハイブリッド層の製造方法。

20

【請求項 8】

前記塗布は、ドロップキャスト法、溶液スプレー法、インクジェット印刷法、またはスクリーン印刷法によって行うことを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載のハイブリッド層の製造方法。

【請求項 9】

前記有機高分子層はブラシ状に形成することを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載のハイブリッド層の製造方法。

【請求項 10】

前記有機高分子層を 3 ~ 20 nm 厚さで形成することを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 9 のいずれか 1 項に記載のハイブリッド層の製造方法。

30

【請求項 11】

前記熱処理は、50 ~ 200 の温度で 1 ~ 10 時間の間に行うことを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 10 のいずれか 1 項に記載のハイブリッド層の製造方法。

【請求項 12】

前記熱処理の後、洗浄して前記有機高分子のうち前記酸化物層または前記有機物層の官能基と結合していない残余有機高分子を除去するステップをさらに含むことを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 11 のいずれか 1 項に記載のハイブリッド層の製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 請求項 12 のいずれか 1 項の方法によってハイブリッド層を製造するステップと、  
前記ハイブリッド層に有機半導体を湿式または真空蒸着するステップと、  
を含むことを特徴とする有機電界効果トランジスタの製造方法。

40

【請求項 14】

請求項 1 ~ 請求項 12 のいずれか 1 項の方法によって製造された絶縁性ハイブリッド層。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化物 - 有機高分子ハイブリッド層、これを含む絶縁層および有機電界効果トランジスタのような電子素子に関する。

【背景技術】

50

## 【 0 0 0 2 】

電子素子／素材分野で用いられる絶縁体は表面に様々な反応性極性基を有し、有機半導体と界面をなす場合、電荷移動トラップとして作用するため表面を改質させる必要がある。既存の電子素子／素材分野で用いられている絶縁層の表面処理方式では自己組立単分子層方式や高分子超薄膜コーティング方式などがあるが、自己組立単分子層は、半導体溶液の工程で応用でき、絶縁層の疎水性表面処理が可能であり、有機電子素子の性能を改善させる一方、製造工程および環境条件が難しく、全面的に均一な表面特性を期待することが困難である短所がある。また、高分子超薄膜コーティング方式はその製造工程が簡単であるが、有機溶媒に対する内容媒性が低く、後で溶液工程ができないという短所がある。前記超薄膜コーティング方式の短所を補完するために、高分子薄膜コーティング過程においてビス(トリクロロシリル)ヘキサンのような硬化剤を使用することもあったが、絶縁層表面の粗度を増加させる問題がある。

10

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 3 】

本発明の目的は、前述の問題点を解決するために案出されたもので、より簡単な工程によって製造可能であり、電子素子分野において様々に利用できる均一な表面特性を有するハイブリッド層、絶縁層、これを含む有機電界効果トランジスタおよびその製造方法を提供する。また、本発明のハイブリッド層は有機電子素子に应用可能である。

## 【 課題を解決するための手段 】

20

## 【 0 0 0 4 】

本発明のハイブリッド層は、酸化物層または有機物層と、前記酸化物層または前記有機物層と化学的に結合された有機高分子層とを含む。

前記酸化物層は、無機酸化物を含む単一層または無機酸化物を含む複数層の積層であってもよく、前記無機酸化物は、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnO}_2$ 、 $\text{InZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ および $\text{Nb}_2\text{O}_5$ からなる群より選択された1種以上の無機酸化物を含んでもよい。

## 【 0 0 0 5 】

前記有機物層は表面に官能基を含んだり、官能基を誘導することができるものであってもよく、前記官能基は、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシル基、ハロゲン基、シラン基、アミン基、ニトロ基、エステル基、芳香族、ペプチド基、イソシアネート基、および硫黄からなる群より選択される少なくとも1つを含む飽和または不飽和炭化水素誘導体高分子であってもよい。

30

## 【 0 0 0 6 】

前記有機高分子は、疎水性または親水性高分子であってもよく、前記有機高分子は、ヒドロキシ基と、カルボキシル基と、 $-\text{COOR}_1$ 、 $-\text{COOCOR}_1$ または $-\text{CONR}_1\text{R}_2$ に表示されるカルボン酸誘導体と、アミン基と、イソシアネート基と、 $-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ に表示されるシラン誘導体からなる群より選択される少なくとも1つに置換されたものであってもよい。但し、前記 $\text{R}_1$ ないし $\text{R}_3$ は個別的に水素、アルコキシ基、ハロゲン族元素または炭素数1～12のアルキル基のいずれか1つである。

40

## 【 0 0 0 7 】

前記有機高分子は、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ポリビニリデン、ポリトリクロロフルオロエチレン、ポリビニルフッ化物、ポリオレフィン系、ポリシラン系、ポリエステル系、ポリフルオロ系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリアクリレート系、ポリスチレン系、およびこの共重合体からなる群より選択される少なくとも1つを含んでもよく、前記有機高分子は、重量平均分子量が5,000～200,000  $\text{g/mol}$ であってもよい。

## 【 0 0 0 8 】

前記有機高分子層はブラシ状であってもよく、前記有機高分子層は、その厚さが3～20 nmであってもよく、前記有機高分子層は、前記有機高分子が前記酸化物層または前記

50

有機物層の表面に存在するヒドロキシ基、アミン基、カルボキシル基、アルコキシ基、およびアミド基からなる群より選択される少なくとも1つと反応して化学的に結合されたものであってもよい。

【0009】

前記有機高分子層は、電子素子の基板または中間層であってもよく、前記ハイブリッド層は、電子素子の基板層または中間層であってもよい。

本発明の他の一実施形態によれば、絶縁層はハイブリッド層を含み、本発明の他の一実施形態によれば、有機電界効果トランジスタは前記ハイブリッド層および有機半導体を含むものである。

【0010】

本発明のハイブリッド層の製造方法は、酸化物層または有機物層に有機高分子を塗布するステップと、前記有機高分子が塗布された酸化物層または有機物層を熱処理して、前記有機高分子と前記酸化物層または有機物層の表面の官能基を結合させて有機高分子層を形成するステップとを含む。

【0011】

前記塗布は、ドロップキャスト法、溶液スプレー法、インクジェット印刷法、またはスクリーン印刷法によって行ってもよく、前記有機高分子層はブラシ状に形成してもよい。

前記有機高分子層を3～20nm厚さで形成し、前記熱処理は、50～200の温度で1～10時間の間に行ってもよい。

【0012】

前記有機高分子を塗布する前、前記酸化物層または前記有機物層にヒドロキシ基、アミン基、カルボキシル基、アルコキシ基、およびアミド基からなる群より選択される少なくとも1つを導入して光エネルギーを加えるステップをさらに含んでもよい。

【0013】

前記熱処理の後、洗浄して前記有機高分子のうち前記酸化物層または前記有機物層の官能基と結合していない残余有機高分子を除去するステップをさらに含んでもよい。

本発明の他の一実施形態によれば、ハイブリッド層を製造するステップと、前記ハイブリッド層に有機半導体を湿式または真空蒸着するステップとを含む。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、ブラシ状を有する非晶質の均一な表面を有する有機高分子層を含む絶縁層が簡単な製造方法によって取得できる。

また、本発明によれば、有機高分子層をなす高分子構造の制御によって様々な絶縁体表面の化学反応ができるよう表面処理することができる。これによって、表面特性の改質が可能であり、内溶媒性に優れて様々な電子素子分野において活用できる素材を取得することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明のハイブリッド層を含む有機電界効果トランジスタの概略的な斜視図である。

【図2】実施形態1のハイブリッド基板の表面における化学的な結合過程を示す概念図である。

【図3】実施形態1の酸化物-有機高分子ハイブリッド基板のX線反射率法(XRR)の分析結果である。

【図4】実施形態1で製造した酸化物-有機高分子ハイブリッド基板のX線光電子分光(XPS)の分析結果である。

【図5】実施形態3の酸化物-有機高分子および有機物-有機高分子ハイブリッド層の製造過程の概略図である。

【図6】実施形態8の電界効果トランジスタ(FET)の概略図である。

【図7】実施形態1、比較例1～3で製造された絶縁層基板の水接触角の測定結果である

10

20

30

40

50

。

【図 8】実施形態 1、比較例 1～3 で製造された絶縁層基板の原子間力顕微鏡の分析結果である。

【図 9】実施形態 4～7 で製造された有機電界効果トランジスタ (O F E T) の  $I_D - V_G$  トランスファカーブグラフである。

【図 10】実施形態 4～7 で製造された有機電界効果トランジスタの電荷移動度 ( $\mu_{FET}$ ) の分析結果グラフである。

【図 11】実施形態 2 で製造されたハイブリッド絶縁層基板を含む T E S - A D T 有機電界効果トランジスタ素子の  $I_D - V_G$  トランスファカーブグラフである。

【図 12】実施形態 8 で製造されたハイブリッド絶縁層基板を含む T I P S - P E N 有機電界効果トランジスタ素子の  $I_D - V_G$  トランスファカーブグラフである。

10

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、添付の図面を参照しながら本発明の実施形態を詳細に説明する。本発明の説明において、関連する公知機能または構成に対する具体的な説明が本発明の要旨を不要に曖昧にすると判断される場合、その詳細な説明を省略する。また、本明細書で用いられる用語 (terminology) は本発明の好ましい実施形態を適切に表現するために用いられた用語であって、これはユーザ、運用者の意図、または本発明が属する分野の慣例などによって変わり得る。したがって、本用語に対する定義は本明細書の全般にわたった内容に基づいて下されなければならないであろう。各図面に提示された同一の参照符号は同一の部材を示す。

20

【0017】

本発明のハイブリッド層は、酸化物層または有機物層および前記酸化物層または前記有機物層と化学的に結合された有機高分子層を含む。「化学的に結合された」という意味は、有機高分子の一先端が酸化物層または有機物層と共有結合されたものを意味する。有機高分子は一部の無機元素を含んでもよい。

【0018】

前記酸化物層は、無機酸化物を含む単一層または無機酸化物を含む複数層の積層であってもよく、前記無機酸化物は  $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $ZnO_2$ 、 $InZnO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $V_2O_5$  および  $Nb_2O_5$  からなる群より選択された 1 種以上の無機酸化物を含む。結果的に、無機酸化物の単一層または積層 - 有機高分子ハイブリッド層になる。

30

【0019】

一方、前記酸化物層は用途に応じて  $3\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$  の厚さを有してもよい。

前記有機物層は表面に官能基を含んだり、官能基を誘導できるものであってもよく、前記官能基はヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシル基、ハロゲン基、シラン基、アミン基、ニトロ基、エステル基、芳香族、ペプチド基、イソシアネート基および硫黄からなる群より選択される少なくとも 1 つを飽和または不飽和炭化水素誘導体高分子であってもよい。結果的に、有機物層の表面に有機高分子が結合された異種有機ハイブリッド層になる。

【0020】

すなわち、ハイブリッドは「無機酸化物」と「有機高分子」の化学的な結合としてのハイブリッドの意味であってもよく、「有機水層表面」と「有機高分子」間の化学的な結合としてのハイブリッドの意味であってもよい。

40

【0021】

前記有機高分子は疎水性または親水性高分子であってもよい。疎水性高分子の場合には電荷移動のトラップが低く、上部に有機半導体薄膜をコーティングするために有利である。

。

【0022】

前記有機高分子は、ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボン酸誘導体、アミン基、イソシアネート基、およびシラン誘導体からなる群より選択される少なくとも 1 つに置換さ

50

れたものであってもよい。特に、前記有機高分子の一先端が置換されたものであってもよい。前記  $R_1$  ないし  $R_3$  は個別的に水素、アルコキシ基、ハロゲン族元素、または炭素数 1 ~ 12 のアルキル基のいずれか 1 つであってもよく、前記カルボキシを酸誘導体は  $-COOR_1$ 、 $-COOCONR_1$ 、 $-CONR_1R_2$  などであってもよく、前記シラン誘導体は  $-SiR_1R_2R_3$  であってもよい。

【0023】

前記有機高分子は、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ポリビニリデン、ポリトリクロロフルオロエチレン、ポリビニルフッ化物、ポリオレフィン系、ポリシラン系、ポリエステル系、ポリフルオロ系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリアクリレート系、ポリスチレン系、この共重合体などの疏水性高分子であるか主鎖が飽和または不飽和炭化水素誘導体である高分子であってもよい。

10

【0024】

前記有機高分子は重量平均分子量が 5、000 ~ 200、000 g/mol であってもよい。5、000 g/mol 未満である場合は熱的安定性に問題が発生することがあり、200、000 g/mol を超過する場合は低い誘電率の問題がある。

【0025】

前記有機高分子層、すなわち、酸化物層または有機物層の表面に化学的に結合して形成された有機高分子層はブラシ状であってもよい。ブラシ状とは、まるでブラシの形のように高分子の官能基の一先端が表面に付着され、反対の先端は流動的な状態であることを意味する。ただし、有機高分子層の全ての有機高分子が一先端のみを付着して反対側の先端は流動的な形態である場合のみならず、一部の有機高分子は上記のような状態で一部の有機高分子は両先端が全て付着している場合も含む。

20

【0026】

このような高分子ブラシは高分子鎖の分子構造によって化学的な特性を制御することが容易であり、様々な官能基に置換することもできるため、酸化物単一層または積層絶縁体、有機物層高分子絶縁体などのように様々な絶縁体表面の官能基と反応して絶縁体の表面物性を制御することが容易である長所を有する。

【0027】

前記有機高分子層はその厚さが 3 ~ 20 nm であってもよい。有機高分子層の厚さが 3 nm 未満であれば、コーティング薄膜（有機高分子層）は均一ではない問題があり、20 nm を超過すれば、誘電率および熱安定性が低下するという問題がある。

30

【0028】

前記有機高分子層は、前記有機高分子がより正確には有機高分子の一先端が前記酸化物層の表面に存在するヒドロキシ基、アミン基、カルボキシル基、アルコキシ基、アミド基などのような極性官能基と反応して化学的に結合されたものであってもよい。化学的な結合であることから、溶液積層の薄膜製造の過程などで溶媒などを用いて洗浄する過程でも結合された有機高分子が離脱しない長所がある。

【0029】

前記有機高分子層は、電子素子の基板の表面層であるか中間層であってもよいが、基板の表面層である場合は本発明のハイブリッド層はその自体でハイブリッド基板であってもよく、有機高分子層が中間層である場合は、本発明のハイブリッド層は電子素子の中間層としてハイブリッド絶縁層であってもよい。

40

【0030】

一方、本発明の絶縁層は、前記ハイブリッド層を含んでもよく、本発明の有機電界効果トランジスタは前記ハイブリッド層と有機半導体を含んでもよい。

図 1 は、本発明のハイブリッド層を含む有機電界効果トランジスタの断面概略図である。図 1 (a) は上部電極、図 1 (b) は下部電極の断面の概略図である。各ゲート 3 上に絶縁層 4 が形成され、絶縁層 4 上にブラシ状の有機高分子層 5 が形成されていてもよい。ブラシ状の有機高分子層 5 上に電極 1 と半導体 2 が形成されてもよい。

【0031】

50

図 1 に示すハイブリッド層は、絶縁層 4 の種類に応じて酸化物層に有機高分子層が化学的に結合されたものであるか、有機物層に有機高分子層が化学的に結合されたものであってもよい。

【 0 0 3 2 】

本発明のハイブリッド層の製造方法は、酸化物層または有機物層に有機高分子を塗布するステップ、前記有機高分子が塗布された酸化物層または有機物層を熱処理して前記有機高分子と前記酸化物層または有機物層の表面の官能基を結合させて有機高分子層を形成するステップを含む。

【 0 0 3 3 】

前記塗布は、ドロップキャスト法、溶液スプレー法、インクジェット印刷法、およびスクリーン印刷法によって行なわれてもよい。

10

前記有機高分子層は上述したようなブラシ状で形成されてもよく、有機高分子層は 3 ~ 20 nm の厚さで形成されてもよい。有機高分子層を 3 nm 未満に形成すれば、コーティング薄膜（有機高分子層）を均一に形成することが困難であり、20 nm よりも厚く形成すれば、誘電率および熱安定性が低くなる問題がある。

【 0 0 3 4 】

有機高分子層は、有機高分子が酸化物層の表面に存在するヒドロキシ基、アミン基、カルボキシル基、アルコキシ基、アミド基などと反応して化学的に結合されたものであってもよい。

【 0 0 3 5 】

20

熱処理は 50 ~ 200 の温度で 1 ~ 10 時間の間に行われる。50 よりも低い温度で熱処理すれば、有効レベルの化学的な結合が行われないことがあり、200 よりも高い高温で 10 時間を超過して熱処理すれば、有機高分子層の変性の恐れがあり得る。

【 0 0 3 6 】

有機高分子を、例えば、溶液形態に塗布する前に酸化物層または有機物層の表面を洗浄してヒドロキシ基、アミン基、カルボキシル基、アルコキシ基、アミド基などを導入して光エネルギーを加えるステップをさらに含んでもよい。このように予め導入されたヒドロキシ基、アミン基、カルボキシル基、アルコキシ基、アミド基などによって有機高分子が酸化物層または有機物層にもっと堅固に化学的な結合が行われる。洗浄はアセトン、イソプロピルアルコールなどの溶媒にしてもよく、光エネルギーとして紫外線を活用してもよい。ただし、溶媒や光エネルギーがこれに限定されることはない。

30

【 0 0 3 7 】

熱処理の後、洗浄して前記有機高分子のうち酸化物層または有機物層の官能基と結合していない残余有機高分子を除去するステップをさらに含んでもよい。塗布された有機高分子のうち酸化物層または有機物層と化学的に結合していない有機高分子は洗浄過程において離脱される。一方、化学的に酸化物層と結合した有機高分子は化学的に結合しているため、溶媒を用いた洗浄にも堅固な結合を維持し、このような洗浄によって不純物なども洗浄されて高純度のハイブリッド層を取得することができる。

【 0 0 3 8 】

このように本発明のハイブリッド層は、有機高分子層と酸化物層または有機物層が化学的に強く結合しているため、物理化学的に極めて安定であり、有機親和的な疎水性表面特性を有し、さらに、表面の粗度が低いことから有機半導体の絶縁体または絶縁層として有効に用いられる。特に、従来における高分子がコーティングされた無機酸化物基板に比べて様々な有機溶媒に洗浄しても有機高分子層が除去されないため、真空蒸着法を用いて有機半導体を本発明のハイブリッド層（特に、本発明のハイブリッド層がハイブリッド基板である場合）に蒸着する工程のみならず、ドロップキャスト法、溶液スプレー法、インクジェット印刷法、またはスクリーン印刷法などの湿式溶液工程を用いる工程にも活用され得る長所がある。

40

【 0 0 3 9 】

本発明の有機電界効果トランジスタの製造方法は、前述した方法によってハイブリッド

50

層を製造するステップおよびハイブリッド層に有機半導体を湿式または真空蒸着するステップを含む。

#### 【0040】

以下、実施形態によって本発明をより詳しく説明する。ただし、実施形態は本発明を説明するためのものであって、本発明がこれに限定されることはない。

##### 実施形態1：絶縁基板の製造1

実施形態1において、本発明のハイブリッド層が絶縁層となる絶縁基板を製造した。図2は、実施形態1のハイブリッド基板の表面における化学的な結合過程を示す概念図である。シリコン基板上にベース無機酸化物層を形成して300nm厚さのシリコン酸化物( $\text{SiO}_2$ )の薄膜を用いた。基板をアセトンで洗浄した後紫外線に露出させた。

10

#### 【0041】

有機高分子として用いるジメチルクロロシランの先端処理されたポリスチレン(dimethylchlorosilane-terminated polystyrene、 $\text{PS-Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、重量平均分子量約8000g/mol)4mgをトルエン溶媒1mlに溶かして溶液を製造した。官能基であるジメチルクロロシランが一先端に置換されたポリスチレンを $\text{SiO}_2$ 基板に約20nmの厚さでスピncキャスト法を用いてコーティングし、110℃で60分の間熱処理した。反応しないジメチルクロロシランの先端処理されたポリスチレン除去のためにトルエンで洗浄して3分間超音波を加えた。

#### 【0042】

トルエン処理の後X-ray反射率(XRR)法によって官能基が置換されたポリスチレンブラシ層が6nmの厚さg(層の厚さ= $2\pi/\Delta Q_z$ )にシリコン酸化物層に結合していることが確認された。図3は、実施形態1における酸化物-有機高分子ハイブリッド基板のX線反射率法(XRR)の分析結果である。

20

#### 【0043】

図4は、実施形態1で製造した酸化物-有機高分子ハイブリッド基板のX線光電子分光(XPS)の分析結果である。無処理シリコン酸化物基板と官能基が置換されたポリスチレンブラシ-シリコン酸化物ハイブリッド基板をトルエン洗浄の前後のXPS分析結果を示したものである。トルエン洗浄前のハイブリッド基板を点線に、トルエン洗浄後のハイブリッド基板を細い実線に、ポリスチレン処理をしていないシリコン酸化物 $\text{SiO}_2$ 基板を太い実線に表示した。

30

#### 【0044】

図4に示すXPS結果から確認されるように、トルエン洗浄の前後にハイブリッド基板内の有機高分子層の官能基が置換されたポリスチレンから検出されるC1sの強度に大きい変化はないことが分かる。

#### 【0045】

##### 実施形態2：絶縁基板の製造2

ポリカーボネート基板上に無機酸化物層として50nmの厚さのアルミニウム酸化物である $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いたことを除いては、実施形態1と同じ方法によってハイブリッド絶縁基板を製造した。

#### 【0046】

40

##### 実施形態3：中間層の製造

ポリビニルフェノール(PVP、poly(4-vinylphenol))(重量平均分子量約25,000g/mol)をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA、propylene glycol methyl ether acetate)溶媒に溶かして10重量%溶液を製造した。PVP溶液をインクジェット印刷方式によってPET基板上にコーティングして有機絶縁層を製造し、紫外線に10分間露出させて表面に反応基であるヒドロキシ基を形成させた。ジメチルクロロシランの先端処理されたポリスチレン(重量平均分子量約8000g/mol)4mgをトルエン溶媒1mlに溶かして溶液を製造した。前記官能基が置換されたポリスチレンをPVP絶縁層上にドロップキャスト法を用いてコーティングし、110℃で60分の間熱処理した。

50

反応しない官能基が置換されたポリスチレン除去のためにトルエンで洗浄して3分間超音波を加えた。前記の製造過程を図5に示した。

#### 【0047】

##### 実施形態4：有機電界効果トランジスタの製造1

前記実施形態1で製造されたハイブリッド絶縁層基板上にペンタセン (pentacene、Aldrich社) を真空蒸着法によって50nmの厚さに蒸着させた。ここで、蒸着速度は0.1 / s、真空度は $10^{-6}$  Torr、基板温度は25 に調整した。最後にAuの上部電極を熱真空蒸着によって形成し、ペンタセン有機電界効果トランジスタを製造した。チャンネルの長さ(L)と幅(W)はそれぞれ100 μmと1500 μmであった。

10

#### 【0048】

##### 実施形態5：有機電界効果トランジスタの製造2

実施形態1で製造された基板上にN、N'-ジトリデシル-3、4、9、10-ペリレンテトラカルボン酸ジイミド (PTCDI-C13、Aldrich社製造) を真空蒸着法によって50nmの厚さに蒸着させた。ここで、蒸着速度は0.1 / s、真空度は $10^{-6}$  Torr、基板温度は25 に調整した。最後に、Al電極を熱真空蒸着によって形成してPTCDI-C13有機電界効果トランジスタを製造した。チャンネルの長さ(L)と幅(W)はそれぞれ100 μmと1500 μmであった。

#### 【0049】

##### 実施形態6：有機電界効果トランジスタの製造3

実施形態1で製造された基板上にトリエチルシリルエチニルアントラジチオフェン (TES-ADT、合成) をスピンキャスト法によってコーティングした。その後、常温で約20分間ジクロロエタン気体の雰囲気の後処理した後、Au電極を熱真空蒸着によって形成してTES-ADT有機電界効果トランジスタを製造した。チャンネルの長さ(L)と幅(W)はそれぞれ100 μmと1500 μmであった。

20

#### 【0050】

##### 実施形態7：有機電界効果トランジスタの製造4

実施形態1で製造された基板上にポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT、BAS F製造) をスピンキャスト法でコーティングした。その後、120 で約2時間の間熱処理した後、Au電極を熱真空蒸着によって形成してP3HT有機電界効果トランジスタを製造した。チャンネルの長さ(L)と幅(W)はそれぞれ100 μmと1500 μmであった。

30

#### 【0051】

##### 実施形態8：薄膜トランジスタの製造

実施形態3のハイブリッド絶縁層を製造した後、ジメチルクロロシランの先端処理されたポリスチレン (dimethylchlorosilane-terminated polystyrene、PS-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl、重量平均分子量の約8000 g/mol) 処理されたPVP絶縁層上に有機半導体のTIPS-PEN(6、13-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセン) 10mgをトルエン1ml溶媒に溶かして溶液を製造してドロップキャスト法を用いてコーティングした。ゲート、ソース、ドレイン電極は分散溶液を用いてインクジェット印刷方式によって製造し、図6に示す構造 (PET基板6上にゲート3およびPVP層が形成され、ハイブリッド層上に電極1および半導体2が形成された構造) を有する電界効果トランジスタを製造した。

40

#### 【0052】

##### 比較例1

無機酸化物層として300nm厚さのシリコン酸化物SiO<sub>2</sub>を用いた。基板をアセトンで洗浄した後紫外線に露出させた。無置換ポリスチレン (重量平均分子量約8000 g/mol) 4mgを1mlトルエン溶媒に溶かして溶液を製造した。ポリスチレン溶液をSiO<sub>2</sub>基板にスピンキャスト法を用いて約20nmの厚さのフィルムをコーティングした後、110 で60分の間熱処理した。

50

## 【 0 0 5 3 】

比較例 2

無機酸化物層として 300 nm 厚さの  $\text{SiO}_2$  を用いた。基板をアセトンで洗浄した後紫外線に露出させた。ヘキサメチルジシラゼン自己組立単分子層の処理された  $\text{SiO}_2$  基板を 110 ° で 60 分の間熱処理した。反応しないヘキサメチルジシラゼンを除去するためにトルエンで洗浄またはトルエン溶液に担持した後 3 分間超音波を加えた。

## 【 0 0 5 4 】

比較例 3

比較例 1、2 で用いた無機酸化物層である 300 nm 厚さの  $\text{SiO}_2$  をアセトン洗浄後いずれの処理も行わず、実施形態 4 ~ 7 と同じ過程で有機電界効果トランジスタを製造するための単独絶縁層として用いた。

10

## 【 0 0 5 5 】

以下は、実施形態および比較例を各評価によって比較分析した。

1. 疎水性評価

実施形態 1、比較例 1 ~ 2、およびアセトン洗浄後に無処理  $\text{SiO}_2$  基板（比較例 3）に水滴を落とし、水接触角を測定することによって疎水性を評価した。ただし、実施形態 1 および比較例 1 の場合、上部有機高分子層の溶媒抵抗性を評価するためにトルエン洗浄前とトルエン洗浄後とに分類して測定した。測定された結果は下記の表 1 の通りである。

## 【 0 0 5 6 】

## 【表 1】

20

|            | 無 処 理<br>$\text{SiO}_2$ | 実施形態 1 |     | 比較例 1 |     | 比較例 2 |
|------------|-------------------------|--------|-----|-------|-----|-------|
|            |                         | 洗浄前    | 洗浄後 | 洗浄前   | 洗浄後 |       |
| 水 接<br>触 角 | 0°                      | 90°    | 90° | 90°   | 31° | 64°   |

## 【 0 0 5 7 】

前記表 1 および図 7 から確認されるように、実施形態 1 のハイブリッド層の場合、トルエン洗浄の前後において疎水性には差がないものの、比較例 1 の場合、洗浄前は疎水性を有しているものの、洗浄後のポリスチレンフィルム層がトルエン溶媒によって除去されて疎水性が急激に落ちることが分かる。これは単にポリスチレンをコーティングした場合、トルエンのような有機溶媒に脆弱であることを証明したものである。

30

## 【 0 0 5 8 】

2. 表面の粗度測定

無処理シリコン酸化物層（ $\text{SiO}_2$ ）、実施形態 1、比較例 1（トルエン洗浄前）、比較例 2 を原子間力顕微鏡（atomic force microscope）を用いて表面の粗度を測定した。図 8 は、無処理  $\text{SiO}_2$ （a）、実施形態 1（b）、比較例 1（c）、比較例 2（d）で製造した絶縁層基板の原子間力顕微鏡の分析結果である。実施形態 1 の表面の粗度（root mean square、 $R_q$ ）が 0.44 nm として無処理  $\text{SiO}_2$  基板の粗度（ $R_q$ ）0.40 nm とトルエン処理前の比較例 1 の基板の粗度（ $R_q$ ）0.43 nm と相異しないことが確認された。

40

## 【 0 0 5 9 】

3. 有機電界効果トランジスタ性能評価 [ 1 ]

実施形態 4 ~ 7 と比較例 1 ~ 3 で製造した絶縁層を含む有機電界効果トランジスタの性能を測定し、表 2、図 9 および図 10 に示した。図 9 は、実施形態 4 ~ 7 と比較例 1 ~ 3 で製造した絶縁層の適用された有機電界効果トランジスタの  $I_D - V_G$  トランスファカーブグラフ（pentacene（a）、PTCDI - C13（b）、TES - ADT（c）、P3HT（d）有機半導体とハイブリッド、および比較例 1、2、無処理  $\text{SiO}_2$ （比

50

較例 3)) であり、図 10 は、実施形態 4 ~ 7 と比較例 1 ~ 3 で製造した絶縁層を含む有機電界効果トランジスタの電荷移動度 ( $\mu_{FET}$ ) の分析結果グラフである。

【0060】

図 9 に示す  $I_D - V_G$  トランスファカーブから下記の数式 (1) によって図 10 に示す電荷移動度 ( $\mu_{FET}$ ) を取得することができた。

【0061】

【数 1】

$$I_D = \frac{WC_i}{2L} \mu_{FET} (V_G - V_o)^2 \quad 10$$

(1)

$$C_i = 10 \text{ nF} / \text{cm}^2$$

【0062】

閾値電圧  $V_o$  も測定されたトランスファカーブの接線が  $V_G$  軸と交差する地点の電圧から取得できる。さらに、電流比  $I_{on} / I_{off}$  は測定素子の最大 / 最小の電流値から取得できる。

【0063】

20

【表 2】

| 半 導 体     | 絶 縁 体                 | 電 荷 移 動 度<br>$\mu_{\text{FET}} [\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$ | 閾 値 電 圧<br>$V_{\text{O}} [\text{V}]$ | 電 流<br>点 減 比<br>$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ |
|-----------|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------|
| Pentacene | 無処理 $\text{SiO}_2$ 基板 | $0.13 \pm 0.05$                                                         | $-17.1 \pm 2.2$                      | $\sim 10^6$                                    |
|           | 実施形態 1                | $0.84 \pm 0.03$                                                         | $-11.6 \pm 1.2$                      | $\sim 10^7$                                    |
|           | 比較例 1                 | $0.82 \pm 0.02$                                                         | $-11.9 \pm 1.1$                      | $\sim 10^7$                                    |
|           | 比較例 2                 | $0.30 \pm 0.04$                                                         | $-14.6 \pm 1.7$                      | $\sim 10^6$                                    |
| PTCDI-C13 | 無処理 $\text{SiO}_2$ 基板 | $0.005 \pm 0.007$                                                       | $8.7 \pm 1.3$                        | $\sim 5 \times 10^4$                           |
|           | 実施形態 1                | $0.24 \pm 0.03$                                                         | $2.3 \pm 1.2$                        | $\sim 10^7$                                    |
|           | 比較例 1                 | $0.21 \pm 0.03$                                                         | $2.1 \pm 0.9$                        | $\sim 10^7$                                    |
|           | 比較例 2                 | $0.021 \pm 0.004$                                                       | $3.6 \pm 1.6$                        | $\sim 10^6$                                    |
| TES-ADT   | 無処理 $\text{SiO}_2$ 基板 | $0.40 \pm 0.05$                                                         | $-3.6 \pm 1.1$                       | $\sim 5 \times 10^5$                           |
|           | 実施形態 1                | $1.75 \pm 0.20$                                                         | $-1.5 \pm 0.8$                       | $\sim 10^7$                                    |
|           | 比較例 1                 | $0.031 \pm 0.02$                                                        | $-4.8 \pm 1.7$                       | $\sim 5 \times 10^4$                           |
|           | 比較例 2                 | $0.68 \pm 0.04$                                                         | $-2.3 \pm 1.2$                       | $\sim 10^6$                                    |
| P3HT      | 無処理 $\text{SiO}_2$ 基板 | $0.003 \pm 0.001$                                                       | $12.4 \pm 2.5$                       | $\sim 10^3$                                    |
|           | 実施形態 1                | $0.041 \pm 0.02$                                                        | $3.8 \pm 2.1$                        | $\sim 10^5$                                    |
|           | 比較例 1                 | $0.001 \pm 0.0008$                                                      | $13.8 \pm 2.2$                       | $\sim 10^3$                                    |
|           | 比較例 2                 | $0.006 \pm 0.002$                                                       | $9.8 \pm 2.0$                        | $\sim 10^4$                                    |

## 【 0 0 6 4 】

表 2 および図 1 0 に示すように、真空蒸着によって処理したペンタセン ( p e n t a c e n e ) と P T C D I - C 1 3 有機電界効果トランジスタの場合、実施形態 1 が比較例 1 と同一、あるいは優れた有機半導体素子の性能を有することが確認され、スピンキャスト法のような積層型の有機半導体溶液プリンティング工程では、有機溶媒による絶縁層上部の高分子層の剥離が誘発される比較例 1 とは異なる実施形態 1 を適用した T E S - A D T および P 3 H T 有機電界効果トランジスタが優れた性能を表していることが確認される。

## 【 0 0 6 5 】

## 4 . 有機電界効果トランジスタ性能評価 [ 2 ]

実施形態 2 で用いられたポリカーボネート柔軟基板上のハイブリッド絶縁層が適用された T E S - A D T 有機電界効果トランジスタおよび素子性能を測定して図 1 1 および表 3 に示した。図 1 1 は、実施形態 2 で製造されたポリカーボネート柔軟基板上のハイブリッド絶縁層が適用された T E S - A D T 有機電界効果トランジスタの  $I_{\text{D}} - V_{\text{G}}$  トランスファカーブグラフの分析結果である。表 3 および図 1 1 に示すように、実施形態 2 によって製造されたハイブリッド絶縁層上にスピンキャストの有機半導体溶液フィルム工程によって製造された T E S - A D T 有機電界効果トランジスタ素子は、1 V 以下の超低電力の駆動でも極めて優れた電荷移動度、閾値電圧、電流点減比を表すことが確認される。

## 【 0 0 6 6 】

【表 3】

| 半 導 体   | 絶 縁 体  | 電 荷 移 動 度<br>$\mu_{\text{FET}} [\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$ | 閾 値 電 圧<br>$V_{\text{O}} [\text{V}]$ | 電 流 点 滅 比<br>$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ |
|---------|--------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------|
| TES-ADT | 実施形態 2 | 1.26                                                                    | -0.24                                | $>10^6$                                     |

【 0 0 6 7 】

## 5 . 有機電界効果トランジスタ性能評価 [ 3 ]

10

実施形態 8 で製造された TIPS - PEN 有機電界効果トランジスタの素子性能を測定して図 1 2 および表 4 に示した。図 1 2 は、実施形態 8 で製造された TIPS - PEN 有機電界効果トランジスタの  $I_{\text{D}} - V_{\text{G}}$  トランスファカーブグラフの分析結果である。表 4 および図 1 2 に示すように、実施形態 8 を用いたドロップキャスト TIPS - PEN 有機電界効果トランジスタ素子が極めて優れた性能を表すことが確認される。

【 0 0 6 8 】

【表 4】

| 半 導 体    | 絶 縁 体  | 電 荷 移 動 度<br>$\mu_{\text{FET}} [\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$ | 閾 値 電 圧<br>$V_{\text{th}} [\text{V}]$ | 電 流 点 滅 比<br>$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ |
|----------|--------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------|
| TIPS-PEN | 実施形態 3 | 0.15                                                                    | -1.98                                 | $2 \times 10^5$                             |

20

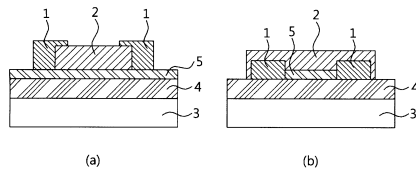
【符号の説明】

【 0 0 6 9 】

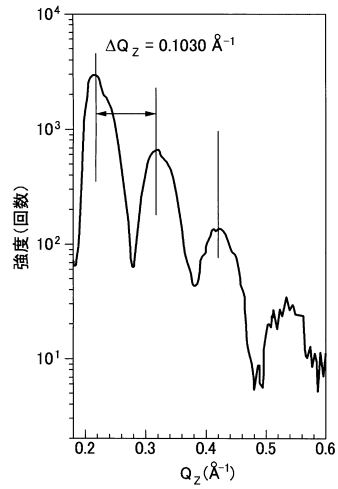
- 1 電 極
- 2 半 導 体
- 3 ゲ ー ト
- 4 絶 縁 層
- 5 ブラシ状の有機高分子層
- 6 PET 基板

30

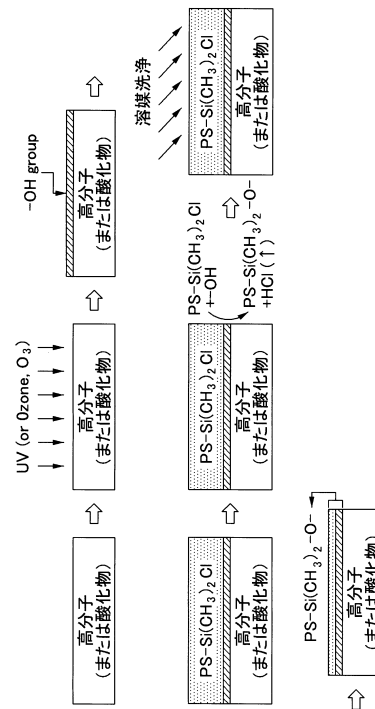
【 図 1 】



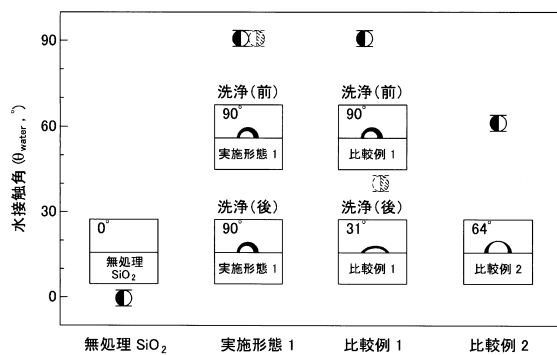
【 図 3 】



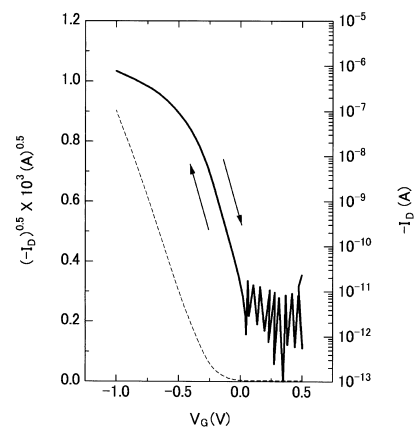
【 図 5 】



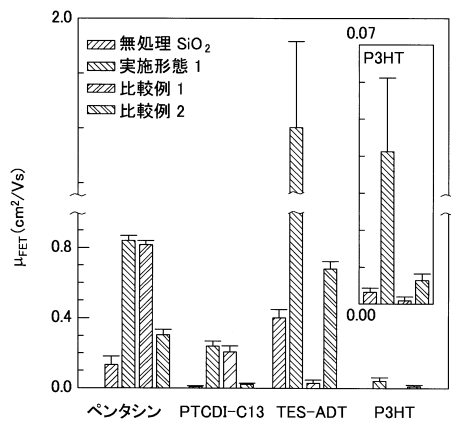
【 図 7 】



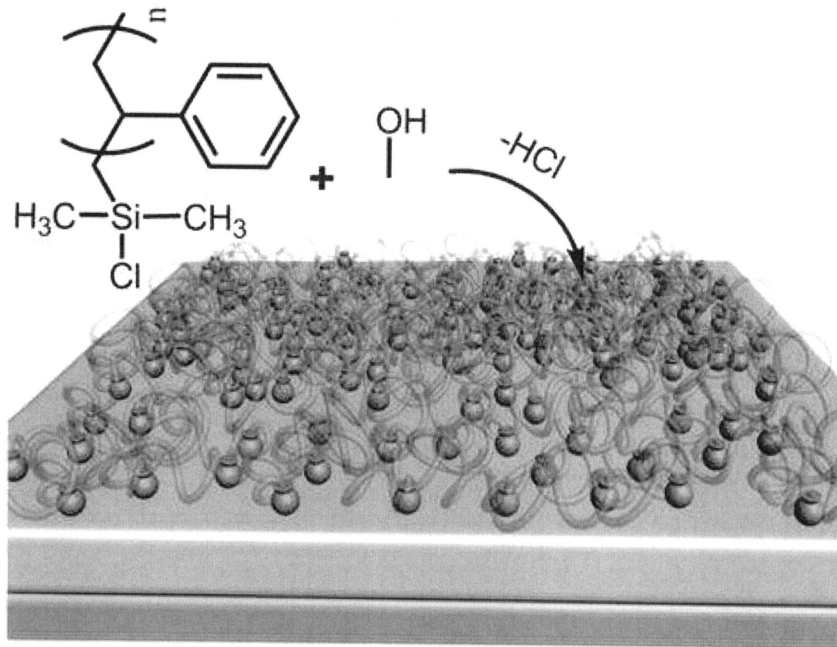
【 図 1 1 】



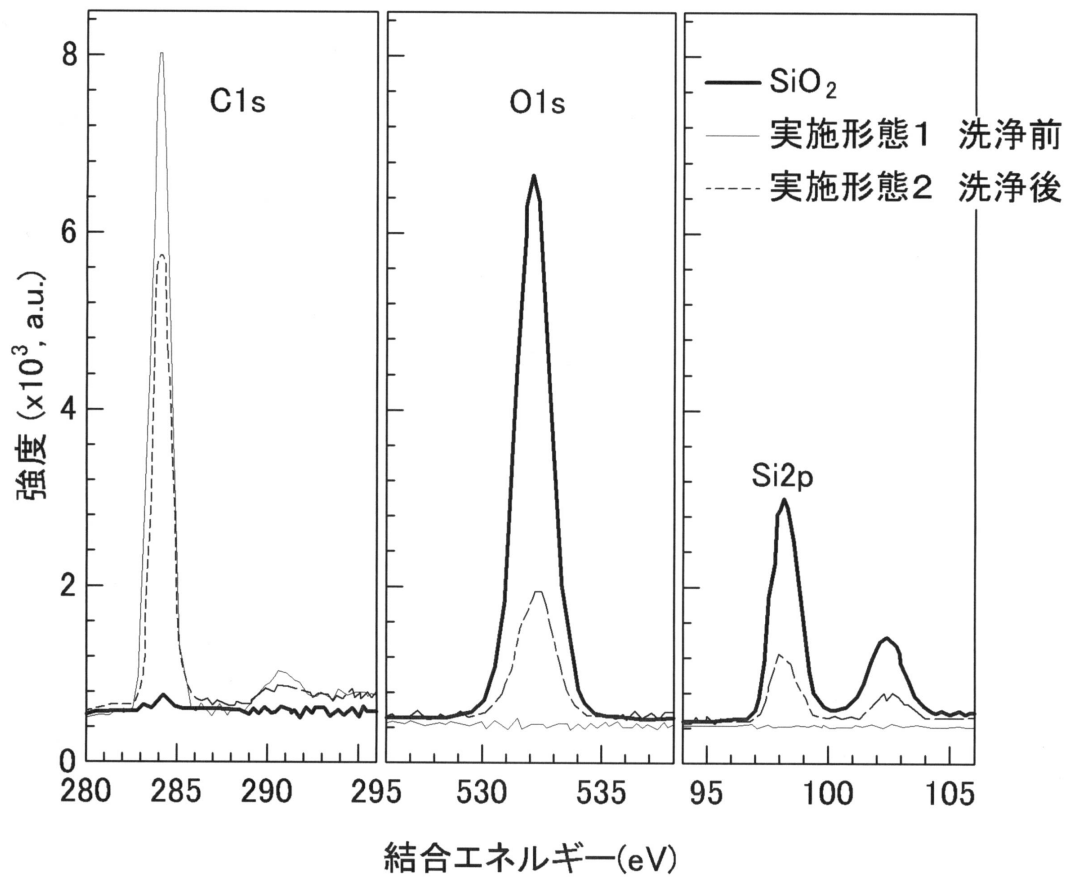
【 図 1 0 】



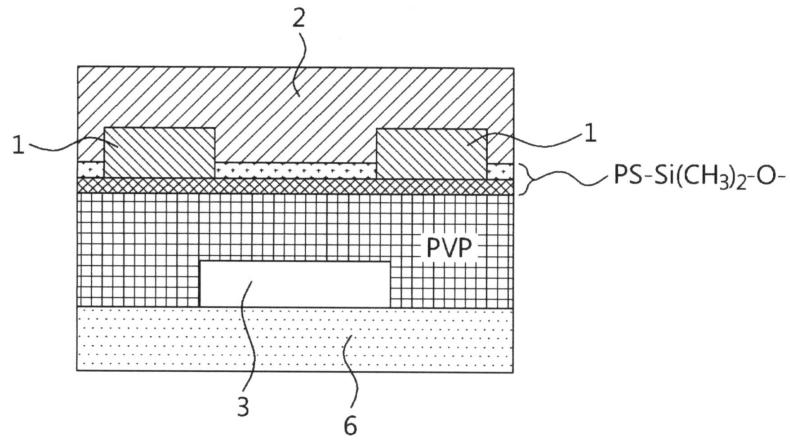
【図2】



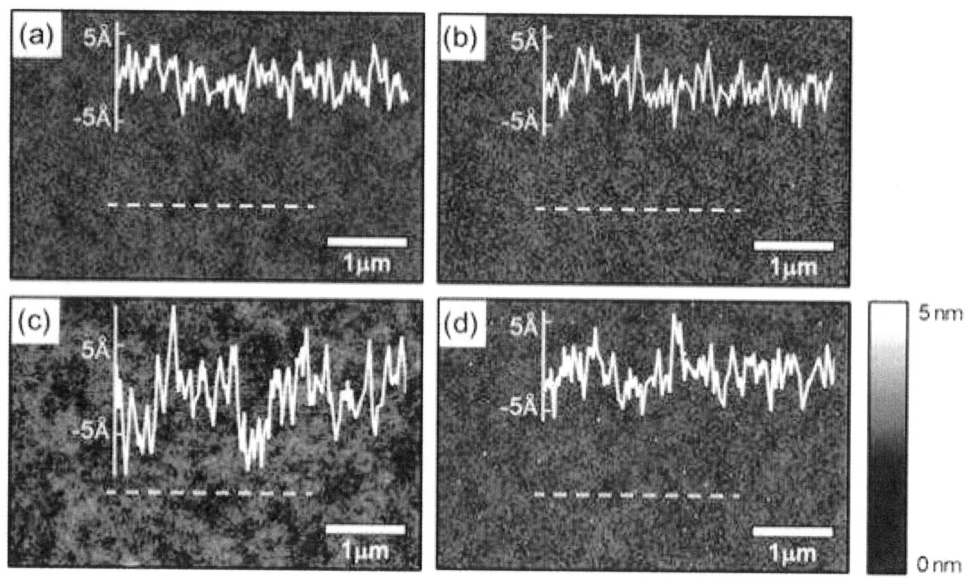
【図4】



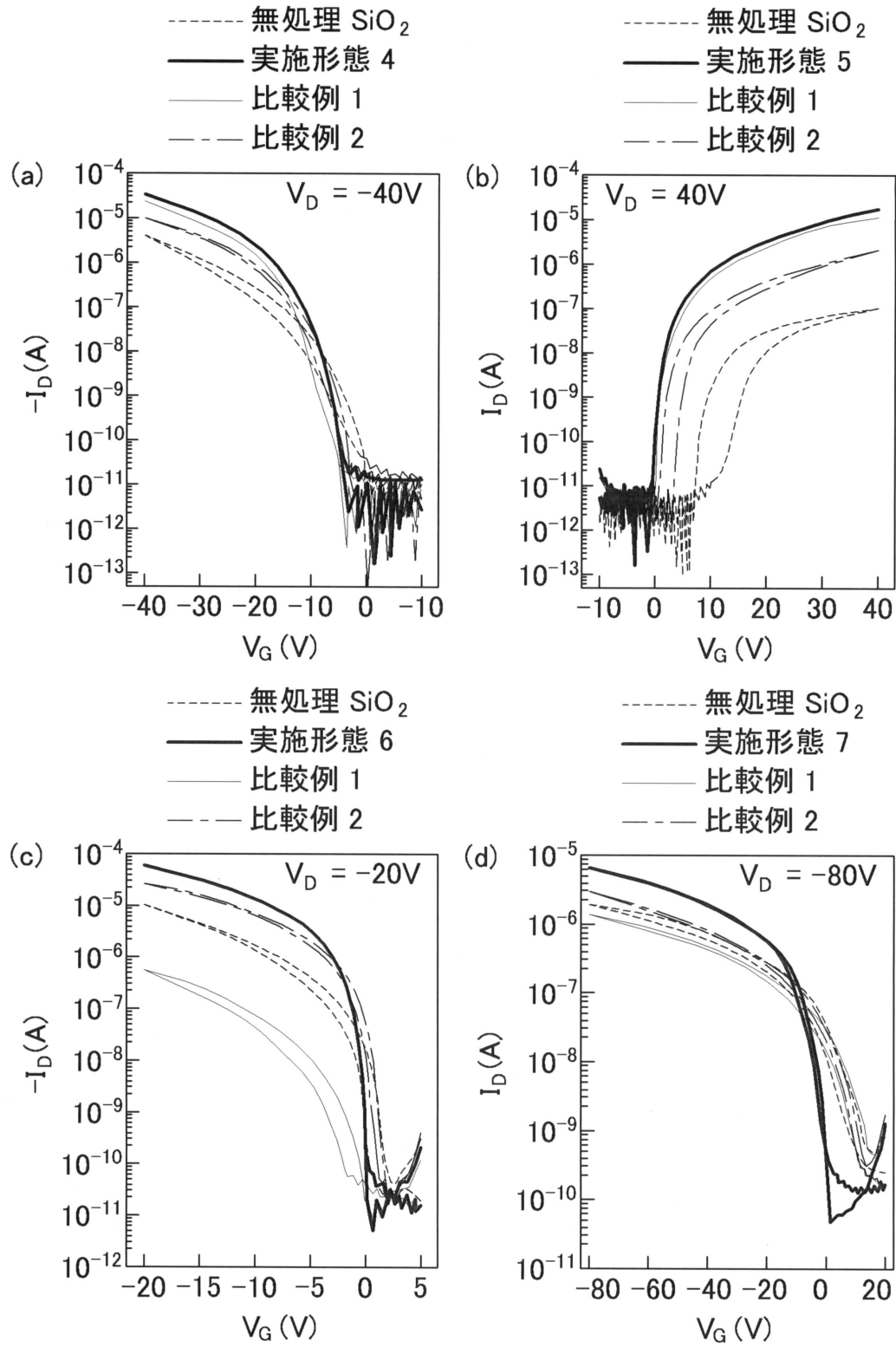
【図 6】



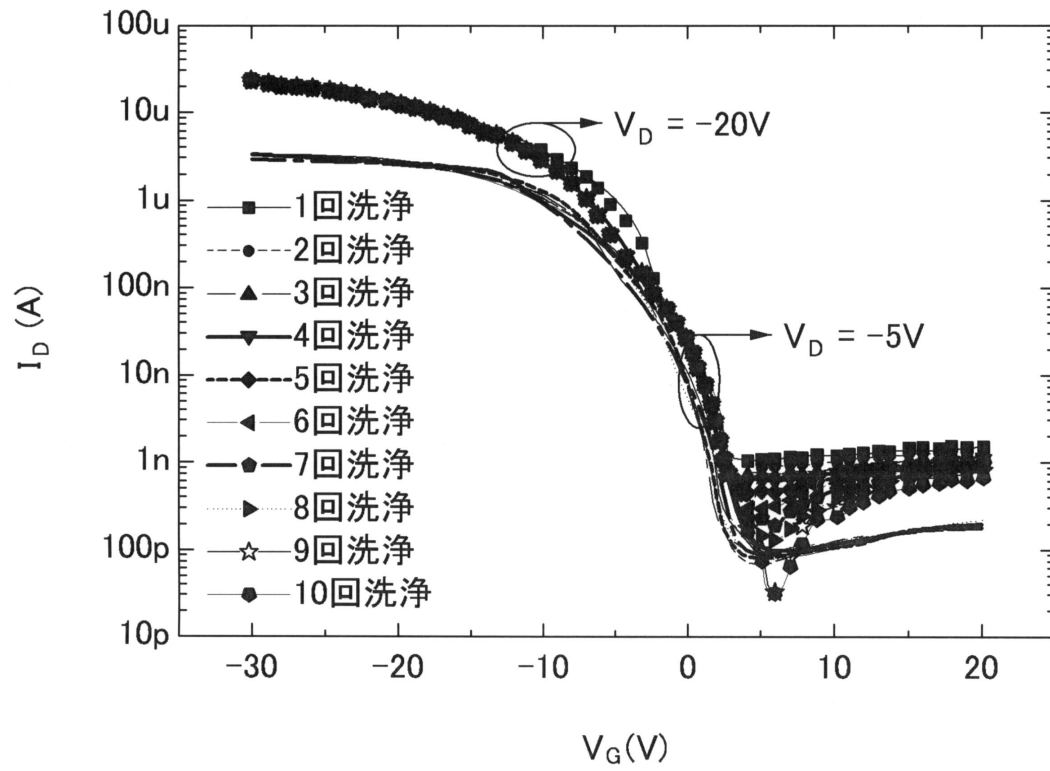
【図 8】



【図 9】



【図 12】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 L 21/368 L

(72)発明者 ヤン ホイ チャン  
大韓民国 4 0 2 - 0 4 0 インチョン メトロポリタン シティー ナム - グ ハキク - ドン  
エクスル タワー ナンバー 1 0 3 - 2 7 0 1

(72)発明者 ジャン ミ  
大韓民国 3 6 3 - 9 5 0 チュンチョンバク - ド チョンウォン - グン ガンゴー - ミョン オ  
ソンフマンシア チョンウォン ナンバー 1 0 4 - 2 0 1

審査官 鈴木 聡一郎

(56)参考文献 特表 2 0 1 0 - 5 3 2 9 1 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 3 0 9 0 1 3 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 0 8 7 0 2 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 9 - 1 5 8 6 9 1 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 0 2 7 8 6 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 0 8 6 1 7 0 ( J P , A )  
特表 2 0 1 0 - 5 0 2 0 3 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 9 - 2 7 7 9 6 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 L 2 1 / 3 3 6  
H 0 1 L 2 7 / 2 8  
H 0 1 L 2 9 / 7 8 6  
H 0 1 L 5 1 / 0 0  
H 0 1 L 5 1 / 0 5 - 5 1 / 4 0