

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5513772号
(P5513772)

(45) 発行日 平成26年6月4日(2014.6.4)

(24) 登録日 平成26年4月4日(2014.4.4)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 29/786 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 8 A
HO 1 L 21/336 (2006.01)	CO 8 J 7/06 CFHA
CO 8 J 7/06 (2006.01)	CO 9 D 183/04
CO 9 D 183/04 (2006.01)	CO 9 D 7/12
CO 9 D 7/12 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 8 B
請求項の数 4 (全 8 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2009-125632 (P2009-125632)	(73) 特許権者	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(22) 出願日	平成21年5月25日(2009.5.25)	(73) 特許権者	508114454 地方独立行政法人 大阪市立工業研究所 大阪府大阪市城東区森之宮1丁目6番50号
(65) 公開番号	特開2010-272816 (P2010-272816A)	(73) 特許権者	000238164 扶桑化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目3番10号
(43) 公開日	平成22年12月2日(2010.12.2)	(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
審査請求日	平成24年5月24日(2012.5.24)	(72) 発明者	松川 公洋 大阪府富田林市寺池台5丁目9番地21 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリシルセスキオキサン薄膜への有機半導体膜の製膜方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フェニル基修飾コロイダルシリカを含有する有機半導体溶液をポリシルセスキオキサン薄膜上に塗布し、塗膜を乾燥させる、ポリシルセスキオキサン薄膜への有機半導体膜の製膜方法であって、

前記フェニル基修飾コロイダルシリカを含有する有機半導体溶液における有機半導体に対する前記フェニル基修飾コロイダルシリカの固形分重量比が1 : 1 ~ 3の範囲であることを特徴とする製膜方法。

【請求項2】

前記有機半導体は、6, 13 - トリイソプロピルシリルエチルペンタセン(TIPS - ペンタセン)及びフラーレンからなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の製膜方法。

【請求項3】

前記有機半導体溶液は、トルエン溶液である、請求項1又は2に記載の製膜方法。

【請求項4】

請求項1 ~ 3のいずれかに記載の製膜方法により製膜された有機半導体膜を具備する、有機薄膜トランジスタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリシルセスキオキサン薄膜への有機半導体膜の製膜方法に関する。

【背景技術】

【0002】

有機材料から構成される薄膜トランジスタ（有機薄膜トランジスタ：有機TFT）は、軽量で且つ柔軟性、耐衝撃性を有するため、形状フレキシビリティを持つ電子材料としてフレキシブルディスプレイ、電子ペーパー等の表示デバイス分野、情報タグ、携帯電子機器等への応用が注目されている。

【0003】

有機TFTのゲート絶縁膜としては、例えば、ポリシルセスキオキサン薄膜が知られている。ポリシルセスキオキサン薄膜は、シリコン熱酸化膜よりも高い電界効果移動度 μ が得られるゲート絶縁膜とされている。そしてこのゲート絶縁膜上に、ポリ3-ヘキシルチオフェン（P3HT）、6,13-トリイソプロピルシリルエチニルペンタセン（TIPS-ペンタセン）、フラレン等の有機半導体膜が形成される。

【0004】

しかしながら、ポリシルセスキオキサン薄膜に有機半導体膜を製膜するのは容易でない。例えば、TIPS-ペンタセンやフラレンはポリシルセスキオキサン薄膜上での濡れ性が低いために均一に製膜できない（dewettingが生じる）という問題がある。これは、ポリシルセスキオキサン薄膜が極めて撥水性であると共にTIPS-ペンタセン等が低分子で結晶性に富んだ構造であることに起因している。なお、非特許文献1には、TIPS-ペンタセンをポリマーと混合して塗布することによりシリコン熱酸化膜への塗布性を改善したことが報告されているが、ポリマーの含有量が増加すると、有機半導体の特性低下にもつながるため得策ではない。

【0005】

以上より、有機半導体の特性低下を招くことなく、ポリシルセスキオキサン薄膜に有機半導体膜を均一に製膜する技術の開発が求められている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Organic thin film transistors using 6,13-bis(triisopropylsilyl ethynyl) pentacene embedded into polymer binders, Kwon et al., APPLIED PHYSICS LETTERS 94, 013506 (2009)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、有機半導体の特性低下を招くことなく、ポリシルセスキオキサン薄膜に有機半導体膜を均一に製膜する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、ポリシルセスキオキサン薄膜に有機半導体膜を製膜する際に特定の表面修飾コロイダルシリカを併用する場合には、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明は、下記の有機半導体膜の製膜方法に関する。

1. フェニル基修飾コロイダルシリカを含有する有機半導体溶液をポリシルセスキオキサン薄膜上に塗布し、塗膜を乾燥させる、ポリシルセスキオキサン薄膜への有機半導体膜の製膜方法であって、

前記フェニル基修飾コロイダルシリカを含有する有機半導体溶液における有機半導体に対する前記フェニル基修飾コロイダルシリカの固形分重量比が1：1～3の範囲であることを特徴とする製膜方法。

2. 前記有機半導体は、6,13-トリイソプロピルシリルエチニルペンタセン（TIPS

10

20

30

40

50

S - ペンタセン) 及びフラーレンからなる群から選択される少なくとも1種である、上記項1に記載の製膜方法。

3. 前記有機半導体溶液は、トルエン溶液である、上記項1又は2に記載の製膜方法。

4. 上記項1～3のいずれかに記載の製膜方法により製膜された有機半導体膜を具備する、有機薄膜トランジスタ。

【0010】

以下、本発明の有機半導体膜の製膜方法について詳細に説明する。

【0011】

本発明の有機半導体膜の製膜方法は、ポリシルセスキオキサン薄膜への有機半導体膜の製膜方法であって、フェニル基修飾コロイダルシリカを含有する有機半導体溶液をポリシルセスキオキサン薄膜上に塗布し、塗膜を乾燥させることを特徴とする。

10

【0012】

上記特徴を有する本発明の有機半導体膜の製膜方法は、特に塗液である有機半導体溶液にフェニル基修飾コロイダルシリカを含有することにより、通常では濡れ性が低くて均一塗工が困難な有機半導体であっても、有機半導体の特性を低下させることなくポリシルセスキオキサン薄膜に均一な塗膜を形成することができる。そして、この塗膜を乾燥させることにより均一な有機半導体膜を製膜することができる。かかる本願発明の製膜方法は、これまで製膜が困難とされていたTIPS - ペンタセンやフラーレン等の有機半導体膜を均一に製膜できる点で有用性が高い。

【0013】

本発明の有機半導体膜の製膜方法で用いるポリシルセスキオキサン薄膜としては、有機TFTの分野でゲート絶縁膜として知られているものがそのまま使用できる。例えば、ポリシルセスキオキサン薄膜としてはポリメチルシルセスキオキサン(PMSQ)を好適に用いることができる。その他、PMSQの表面をPhTMSで表面改質したポリメチルフェニルシルセスキオキサン(PMP SQ)も用いることができる。

20

【0014】

有機半導体としては限定されず、ポリシルセスキオキサン薄膜に製膜困難と考えられてきたものが適用できるが、特にTIPS - ペンタセン(6, 13 - トリイソプロピルシリルエチルペンタセン)、フラーレン等が本発明に好適に適用できる。これらの有機半導体は、そのままではポリシルセスキオキサン薄膜との濡れ性が低く、いわゆるdewetting (表面弾き) が生じて均一な製膜は困難であるが、本発明の製膜方法によれば、高撥水性のポリシルセスキオキサン薄膜に対して均一に製膜することができる。

30

【0015】

本発明の製膜方法では、特に塗液である有機半導体溶液にフェニル基修飾コロイダルシリカを含有することにより有利な効果が得られる。なお、フェニル基修飾コロイダルシリカは、例えば、アルコキシシランを原料として得られる公知のシリカゾルをフェニル基含有シランカップリング剤で表面改質することにより調製することができる(特開2005-314197号公報等参照)。

【0016】

上記フェニル基含有シランカップリング剤としては、フェニルトリメトキシシラン、ジエトキシメチルフェニルシラン等が挙げられる。また、コロイダルシリカの分散媒としては疎水性有機溶媒が好ましく、飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類及びそれらのハロゲン化物、エーテル類、エステル類、アルデヒド類、ケトン類等などが挙げられる。具体的には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン等の飽和脂肪族炭化水素類; ヘキセン、ヘプテン、オクテン等の不飽和脂肪族炭化水素類; シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環式炭化水素類; ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ドデシルベンゼン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類; メチレンクロライド、クロロホルム、エチレンクロライド、クロロベンゼン等のハロゲン化物; ジブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテル、ジオクチルエーテル等のエーテル類; 酢酸エチ

40

50

ル、酢酸ブチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、ヘキサメチレンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等のエステル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ナフサ、白灯油等の石油留分類などを例示することができる。これらの疎水性有機溶媒のうち、*n*-ヘプタン、トルエン、キシレン、メシチレンを用いることが好ましく、特にトルエンが好ましい。

【0017】

上記フェニル基修飾コロイダルシリカのシリカ濃度は20重量%以上が好ましく、40~50重量%がより好ましい。

【0018】

本発明では、フェニル基修飾コロイダルシリカとしては、分散質のシリカの表面がフェニル基により表面修飾（表面改質）されているものであればよく、例えば、「品番PL-1-TOL、シリカ濃度40重量%、トルエン分散液、扶桑化学工業（株）製」等の市販品を用いることができる。シリカの平均粒子径としては、10~50nm程度が好ましく、10~15nm程度がより好ましい。

10

【0019】

本発明の製膜方法では、塗液を調製する際、例えば、有機半導体溶液と上記フェニル基修飾コロイダルシリカ（例えばトルエン分散液）とを混合することにより調製できる。有機半導体溶液としては有機半導体のトルエン溶液が挙げられる。

【0020】

塗液中の有機半導体とフェニル基含有コロイダルシリカの含有量は限定されないが、有機半導体：フェニル基含有コロイダルシリカ（固形分重量比）は、1：3程度が好ましく、1：2程度がより好ましく、1：1程度が最も好ましい。即ち、1：3~1の範囲から適宜設定することが好ましい。

20

【0021】

塗液の塗布方法は限定されず、スピコート法、キャスト法、パーコート法などの有機TFETの分野で公知の塗工方法をはじめインクジェット法による塗工方法も利用できる。塗工後の塗膜は、自然乾燥又は加熱乾燥のいずれかで乾燥させればよい。加熱乾燥の場合には、温度は50~150程度が好ましく、100~120程度がより好ましい。乾燥時間は温度に応じて適宜調整できるが、0.2~3時間程度が好ましく、0.5~1時間程度がより好ましい。これによりポリシルセスキオキサン薄膜に有機半導体膜が均一に製膜される。

30

【0022】

本発明は、上記製膜方法により得られる有機半導体膜を具備する有機TFETも包含する。つまり、ゲート絶縁膜としてポリシルセスキオキサン薄膜を用いてその上に上記製膜方法により有機半導体膜を製膜した構造を有する有機TFETを包含する。本発明では、ゲート絶縁膜の種類及び有機半導体膜の製膜方法が上記の通りである以外は公知の有機TFETの構成が使用できる。

【発明の効果】

【0023】

本発明の有機半導体膜の製膜方法は、特に塗液である有機半導体溶液にフェニル基修飾コロイダルシリカを含有することにより、通常では濡れ性が低くて均一塗工が困難な有機半導体であっても、有機半導体の特性を低下させることなくポリシルセスキオキサン薄膜に均一な塗膜を形成することができる。そして、この塗膜を乾燥させることにより均一な有機半導体膜を製膜することができる。かかる本願発明の製膜方法は、これまで製膜が困難とされていたTIPS-ペンタセンやフラレン等の有機半導体膜を均一に製膜できる点で有用性が高い。

40

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】(a)は比較例1で得たTIPS-ペンタセン膜の光学顕微鏡観察像であり、(b)は実施例1で得たTIPS-ペンタセン膜の光学顕微鏡観察像である。

50

【図2】実施例2で得たTIPS-ペンタセン膜の光学顕微鏡観察像である。

【図3】試験例1で作製した有機TFEの概略図である。

【図4】実施例1で得たTIPS-ペンタセン膜を具備する有機TFE(試験例1)のトランジスタ特性((A)は出力特性、(B)は伝達特性)を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

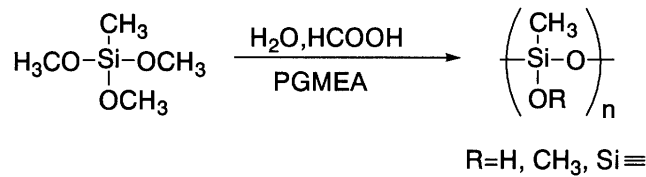
以下に実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明する。但し、本発明は実施例に限定されない。

(PMSQの合成)

磁気攪拌子を備えた100ml二口フラスコに、主原料となるメチルトリメトキシシラン(10g, 0.073mol)、溶媒である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)10gを加えた。この溶液に、水(3.96g, 0.22mol)及びギ酸(1.01g, 0.022mol)をゆっくり加え、その後、室温で30分攪拌して加水分解を行った。その後、70℃で1時間攪拌することで縮合反応を行い、更に70℃、200Torrで2時間攪拌させながら副生するメタノールを留去した。反応溶液を室温に戻してからPGMEAで希釈して30重量%に調製した。反応式は次の通りである。

【0026】

【化1】



【0027】

これにより、PMSQを合成した。

(PMSQ薄膜の作製)

30重量%のPMSQ溶液を用いて、ガラス基板上に500rpmで10sec、3000rpmで20secの条件でスピコートした。この薄膜を100℃で1時間、150℃で1時間加熱することで硬化したPMSQ薄膜を得た。

【0028】

実施例1

TIPS-ペンタセンのトルエン溶液(濃度1重量%)とフェニル基修飾コロイダルシリカのトルエン分散液(品番「PL-1-TOL」、シリカ濃度40重量%、扶桑化学工業(株)製)とを、TIPS-ペンタセンとフェニル基修飾コロイダルシリカの重量比が1:1となるように混合した塗液を用い、PMSQ薄膜上に500rpmで10sec、1000rpmで10secの条件でスピコートした。次に塗膜を乾燥させることによりTIPS-ペンタセン膜を製膜した。

【0029】

TIPS-ペンタセン膜の光学顕微鏡写真を図1(b)に示す。光学顕微鏡写真で結晶性の高い膜が確認できたのでX線回折による結晶の同定を行ったところ、X線回折スペクトルの6°、17°付近で1000、750程度のピークが確認され、TIPS-ペンタセンの結晶ができていたことが分かった。

【0030】

比較例1

TIPS-ペンタセンのトルエン溶液(濃度1重量%)のみを塗液とした以外は、実施例1と同様にしてPMSQ薄膜上にTIPS-ペンタセン膜を製膜した。

【0031】

TIPS-ペンタセン膜の光学顕微鏡写真を図1(a)に示す。図1(a)から明らかなようにTIPS-ペンタセン膜は殆ど製膜されておらず、一部でいわゆるコーヒーステインと称されるリング状の塗布斑の発生も認められた。

【0032】

10

20

30

40

50

実施例 2

スピコート法をキャスト法（基板に溶液を垂らして室温で3～6時間程度で乾燥）に変えた以外は、実施例 1 と同様にして P M S Q 薄膜上に T I P S - ペンタセン膜を製膜した。

【 0 0 3 3 】

T I P S - ペンタセン膜の光学顕微鏡写真を図 2 に示す。図 2 から明らかなように針状で均一な結晶性の高い膜が確認できた。

【 0 0 3 4 】

実施例 3

フラーレンのトルエン溶液（濃度1重量%）とフェニル基修飾コロイダルシリカのトルエン分散液（品番「PL-1-TOL」、シリカ濃度40重量%、扶桑化学工業（株）製）とを、フラーレンとフェニル基修飾コロイダルシリカの重量比が1:1となるように混合した塗液を用い、P M S Q 薄膜上に500rpmで10sec、1000rpmで10 secの条件でスピコートした。次に塗膜を乾燥させることにより均一なフラーレン膜を製膜した。

【 0 0 3 5 】

試験例 1（有機 T F T の作製と評価）

I T O ガラス基板を17mm角にカットし、アセトン及び I P A で5分間超音波洗浄し、導電性ペーストを塗り、ペーストをよく乾燥させてから上記 P M S Q 溶液を滴下し、500rpmで10sec、3000 rpmで20 secの条件でスピコートした。この薄膜を100 で1時間、150 で1時間加熱することで硬化した P M S Q 薄膜を得た。

【 0 0 3 6 】

P M S Q 薄膜上に実施例 1 の条件で T I P S - ペンタセン膜を製膜後、ソース電極及びドレイン電極となる A u を T I P S - ペンタセン膜表面にマスクを用いて真空蒸着（条件 5×10^{-5} Torr 以下）した。

【 0 0 3 7 】

これにより有機 T F T（図 3 に概念図を示す）を得た。

【 0 0 3 8 】

有機 T F T の特性解析は解析装置（Keithley 2400 source meter）を用いて行った。具体的には T F T の伝達特性と出力特性を測定して得られた2つのグラフから、移動度、閾値電圧、On/Off比を算出することにより評価した。

【 0 0 3 9 】

作製した有機 T F T の伝達特性と出力特性のグラフを図 4 の（A）、（B）に示す。

【 0 0 4 0 】

図 4（A）の伝達特性から、 V_D （V）を変化させたとき I_D （A）が変化して飽和領域に達しており、図 4（B）の出力特性から $V_G = -80$ V のとき、On/Off比は 1.3×10^3 となっていることから 有機 T F T は正常に駆動していることが分かった。

【 0 0 4 1 】

なお、試験例 1 の移動度、閾値電圧、On/Off比を下記表 1 に示す（参考のために条件を変えた結果も併せて示す）。

【 0 0 4 2 】

【表 1】

	濃度 重量%	粒径サイズ nm	移動度 cm^2/Vs	閾値電圧 V	On/Off 比
試験例 1	2	15	2.7×10^{-3}	20.1	1.3×10^3
参考例 1	3	15	2.0×4.0^{-4}	33.3	1.5×10^2
参考例 2	2	30	2.0×4.0^{-4}	12.9	7.3×10^2

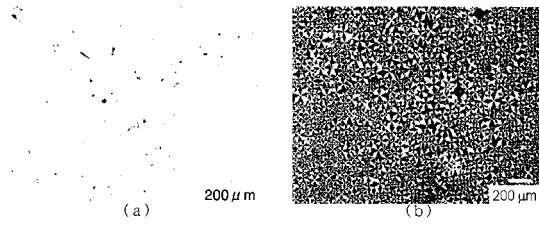
10

20

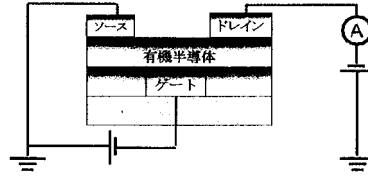
30

40

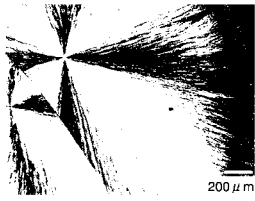
【図1】



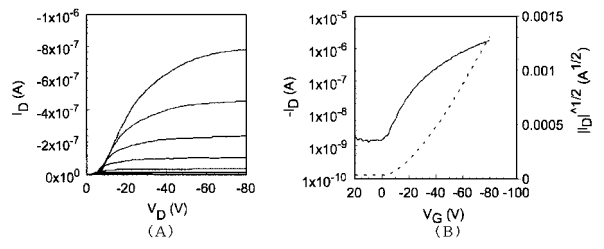
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>H 0 1 L 51/05 (2006.01)</i>		H 0 1 L 29/78	6 1 7 T	
<i>H 0 1 L 51/40 (2006.01)</i>		H 0 1 L 29/78	6 1 7 V	
<i>C 0 9 D 5/00 (2006.01)</i>		H 0 1 L 29/28	1 0 0 A	
<i>C 0 9 D 5/25 (2006.01)</i>		H 0 1 L 29/28	3 1 0 J	
<i>H 0 1 L 21/368 (2006.01)</i>		C 0 9 D 5/00	D	
		C 0 9 D 5/25		
		H 0 1 L 21/368	L	

(72)発明者 濱田 崇

千葉県習志野市藤崎2-16-4

(72)発明者 道脇 良樹

京都府福知山市長田野町1丁目5番地 扶桑化学工業株式会社京都事業所 京都第1工場内

(72)発明者 渡瀬 星児

京都府木津川市相楽神後原69-5

審査官 竹口 泰裕

(56)参考文献 国際公開第2007/146127(WO, A1)

特開2007-273938(JP, A)

特表2009-540605(JP, A)

特開2010-10525(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 2 1 / 3 3 6、2 9 / 7 8 6