

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

特開2003 - 221447

(P2003 - 221447A)

(43)公開日 平成15年8月5日(2003.8.5)

| (51) Int.Cl ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マコード (参考) |
|--------------------------|------|---------------|---------------|
| C 0 8 G 85/00 | | C 0 8 G 85/00 | 3 K 0 0 7 |
| C 0 9 K 11/06 | 690 | C 0 9 K 11/06 | 4 J 0 3 1 |
| H 0 1 L 29/786 | | H 0 1 L 45/00 | 4 J 1 0 0 |
| 45/00 | | H 0 5 B 33/10 | 5 F 1 1 0 |
| 51/00 | | 33/14 | B |

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 15数) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002 - 299662(P2002 - 299662)

(22)出願日 平成14年10月11日(2002.10.11)

(31)優先権主張番号 特願2001 - 358552(P2001 - 358552)

(32)優先日 平成13年11月22日(2001.11.22)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 水 崎 真伸

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72)発明者 山原 基裕

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74)代理人 100078282

弁理士 山本 秀策 (外 2 名)

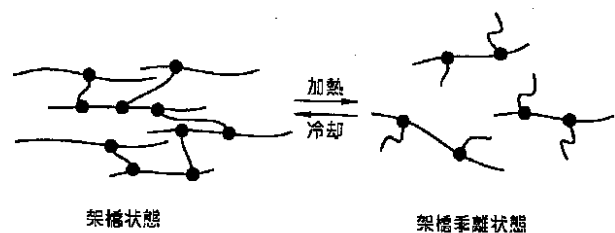
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 キャリア輸送性を有する高分子材料、ならびにそれを用いた有機薄膜素子、電子デバイス、および配線

(57)【要約】

【課題】 アモルファス性に優れており、同時に厚さが均一で欠陥のない数十ナノメートルスケールの薄膜を形成することができる電界発光素子等に用いることが可能なキャリア輸送性を有する高分子材料、およびその高分子材料を用いた有機薄膜素子の製造方法を提供すること。

【解決手段】 キャリア輸送性を有する高分子材料を用いる。この高分子材料は、キャリア輸送性の程度がそれぞれ異なる第1の状態または第2の状態を有している。ここで、第1の状態における微視的構造と第2の状態における微視的構造とは異なる。また、第1の状態および第2の状態のうち一方の状態から他方の状態への変化が可能である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 キャリア輸送性を有する高分子材料であって、

前記キャリア輸送性の程度がそれぞれ異なる第 1 の状態と第 2 の状態とを有しており、ここで、前記第 1 の状態における微視的構造と前記第 2 の状態における微視的構造とは異なり、前記第 1 の状態および前記第 2 の状態のうち一方の状態から他方の状態への変化が可能である、高分子材料。

【請求項 2】 前記変化は可逆的である、請求項 1 に記載の高分子材料。

【請求項 3】 前記変化は外部エネルギーに依存している、請求項 1 に記載の高分子材料。

【請求項 4】 前記外部エネルギーは熱または光である、請求項 3 に記載の高分子材料。

【請求項 5】 少なくとも 1 種の架橋可能な官能基を含んでおり、前記第 1 の状態は前記架橋可能な官能基が架橋乖離状態であり、前記第 2 の状態は前記架橋可能な官能基が架橋状態である、請求項 3 に記載の高分子材料。

【請求項 6】 前記架橋可能な官能基は、アミド基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、ハロゲン含有基、塩基含有基、あるいは芳香族多官能化合物またはその複素化合物またはその誘導体含有基である、請求項 5 に記載の高分子材料。

【請求項 7】 ペンダントを導入することにより前記キャリア輸送性が発現する、請求項 5 に記載の高分子材料。

【請求項 8】 共役構造を導入することにより前記キャリア輸送性が発現する、請求項 5 に記載の高分子材料。

【請求項 9】 1 種または複数種の高分子化合物を含む、請求項 1 に記載の高分子材料。

【請求項 10】 請求項 5 に記載の高分子材料を含む有機薄膜素子。

【請求項 11】 請求項 5 に記載の高分子材料を用いて有機薄膜素子を製造する方法であって、前記高分子材料を溶媒に溶解させて溶液を調製する工程と、前記外部エネルギーを調節して、前記溶液中の前記高分子材料を架橋乖離状態にする工程と、前記架橋乖離状態の高分子材料の前記溶液を基板に塗布する工程と、前記溶液が塗布された基板を焼成して有機薄膜を形成する工程と、前記外部エネルギーを調節して、前記有機薄膜に含まれる前記高分子材料を架橋乖離状態から架橋状態に変化させる工程とを包含する、方法。

【請求項 12】 前記架橋乖離状態および前記架橋状態のうち一方の状態から他方の状態への変化が可逆的である、請求項 11 に記載の方法。

*【請求項 13】 前記外部エネルギーは熱または光である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】 前記架橋可能な官能基は、アミド基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、ハロゲン含有基、塩基含有基、あるいは芳香族多官能化合物またはその複素化合物またはその誘導体含有基である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】 前記高分子材料にペンダントを導入することにより前記キャリア輸送性が発現する、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 16】 前記高分子材料に 共役構造を導入することにより前記キャリア輸送性が発現する、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 17】 前記高分子材料は、1 種または複数種の高分子化合物を含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 18】 請求項 5 に記載の高分子材料を含む電子デバイス素子。

【請求項 19】 請求項 5 に記載の高分子材料を含む配線。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、キャリア輸送性を有する高分子材料に関し、より詳細には、テレビ、コンピュータなどの情報機器のディスプレイ部、電子製品のディスプレイ部等に使用可能な有機エレクトロルミネセント（EL）素子用の発光材料および輸送材料として有用な高分子材料、ならびにそのような材料を用いた有機薄膜素子、電子デバイス、および配線に関する。

【0002】

【従来の技術】エレクトロニクス分野において、従来の無機材料に代わり、近年、有機材料が多くの場合で用いられるようになってきている。有機材料の中でも特に、高分子材料は、取り扱いの容易性、安全性などの点で低分子材料よりも有利であり、さらに高分子材料は共重合、ポリマーブレンドなどの手法により比較的容易に、また低コストでその物性の制御が可能であるため産業からの期待が大きい。

【0003】エレクトロニクス分野で高分子材料を用いる場合、要求される重要な物性として、アモルファス性、キャリア輸送性などがある。このような物性を高分子材料が安定して備えるようにすることができれば、エレクトロニクス分野において高分子材料の長所を生かしつつも、性能的にも従来の無機材料と比べて遜色のない優れた材料となり得る。このように大きな可能性を秘めた高分子材料をエレクトロニクス分野で開拓するため、各方面で様々な研究開発が行われている。

【0004】一例として、近年、ブラウン管（CRT）や液晶ディスプレイ（LCD）に置き換わる次世代の発光型ディスプレイの研究開発が盛んに行われている。また、発光型ディスプレイの表示素子に使用する発光材料

および輸送材料の研究開発も活発に行われている。

【0005】次世代の発光型ディスプレイの例としては、プラズマディスプレイ(PDP)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、有機エレクトロルミネセントディスプレイ(有機ELD)などが挙げられる。これらのうち有機ELDに関して、発光材料および輸送材料(電子輸送材料および正孔輸送材料)の研究開発が、高分子材料または低分子材料を含む様々な材料についてなされている。さらにこれらの材料を用いた表示素子の研究開発も活発であり、いくつかは実用化され始

めている。
【0006】有機ELD用表示素子の作製に関する従来技術の文献には、発光層、電子輸送層および正孔輸送層等の有機薄膜層の形成プロセスが記載されている(例えば、非特許文献1参照)。非特許文献1に記載される形成プロセスによれば、低分子材料を原料として真空蒸着法を用いて成膜を行っている。また非特許文献1では、形成した低分子材料の薄膜をカラー化するために、異なる発光色を有する発光材料を所定のパターンのマスクを介して低分子薄膜上の対応する画素部分に蒸着してい

る。
【0007】一方、別の従来技術を記載する文献には、高分子材料を用いた有機薄膜層の形成プロセスが示されている(例えば、非特許文献2参照)。非特許文献2に記載される形成プロセスによれば、基板に高分子溶液を塗布し、次いで高分子溶液中の溶媒を除去することにより有機薄膜の成膜を行っている。基板に高分子溶液を塗布する方法としては、スピコート法やインクジェット法が代表例である。

【0008】また、有機ELDの表示素子として高分子材料を用いた有機EL素子をカラー化する方法が、従来技術の文献に開示されている(例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5、および特許文献6参照)。これらの特許文献では、有機薄膜層を形成するためにパターンニングが可能なインクジェット法が使用されている。

【0009】有機薄膜素子の製造において、有機薄膜素子を構成する薄膜に求められる特性は、安定した発光輝度および発光効率、長期の発光寿命、ならびに良好な透明性、均一性および発光安定性などである。これらの特性を得るためには、アモルファス性の薄膜中に発光材料や輸送材料を均一に分散または溶解させることが必要である。

【0010】従来、有機薄膜素子の原料として主に用いられていた低分子材料は、薄膜の形成直後はアモルファス状態であるので、使用初期の有機薄膜素子は良好な透明性、均一性および発光安定性を有するものの、これを長時間維持することはできず、実用上問題があった。

【0011】また、低分子材料を用いて有機薄膜素子の薄膜を製造するためには、上出の非特許文献1で行われ

ているように真空蒸着法を用いる必要があった。ところがこの真空蒸着法では大型ディスプレイの作製が難しいという問題があった。

【0012】一方、有機薄膜素子の原料として高分子材料を用いた場合には、容易に安定なアモルファス状態を得ることができるので、低分子材料を用いた場合よりも長時間安定した発光を達成することができるという利点がある。さらに、有機薄膜を形成させる方法として、高分子材料を溶媒に溶解させた高分子溶液を基板に塗布するという比較的簡単な方法を採用することができるので、大型のディスプレイの製造にも対応しやすいという利点もある。ところが、高分子材料を有機薄膜素子の原料として使用した場合には、高品質の薄膜、すなわち厚さが均一で欠陥のない薄膜を製造することが困難であるという解決すべき大きな問題があった。

【0013】また、有機材料をエレクトロニクス分野に用いる別の例として、有機高分子材料による電子デバイスおよび配線の設計がある。その1つのケースとして、近年、インクジェット法の進歩により、電極材料、絶縁層、半導体層の全てを有機高分子材料で作製した有機トランジスタ素子の実現され始めている(例えば、非特許文献3参照)。このような有機トランジスタ素子において、とりわけ電極材料に有機高分子材料を用いる有機電極材料では、キャリア輸送性(導電性およびホール輸送性)を有することが要求される。キャリア輸送性の程度は材料の配向性に依存し、配向性が大きい材料ほどキャリア輸送性も大きくなることが知られている。従来の有機トランジスタ素子では、有機電極材料として、一般にポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)にドーパントとしてポリスチレンスルホン酸塩(PSS)を加えたPEDOT-PSSが用いられていた。ところが、PEDOTは電極中における配向性が悪く、電極材料として十分なキャリア輸送性を発現することができなかつた。

【0014】また、有機トランジスタ素子における有機半導体層のキャリア移動度を大きくするために、有機半導体層の配向性を大きくする試みも行われている。具体的には、絶縁層の材料にポリイミド等の高分子材料を使用し、その絶縁層にラビング処理を施し、さらにその上に有機半導体層を形成させることで、有機半導体層の配向性を大きくしている。ところが、ラビング処理により配向性をある程度までは大きくすることができるものの、それでもなお十分なレベルであるとは言えなかつた。従って、キャリア輸送性が不足するという問題は依然として未解決のままであった。

【0015】

【非特許文献1】アプライドフィジックスレターズ(Applied Physics Letters) 1987年9月21日, 第51巻, 第12号, p. 913

【非特許文献2】アプライドフィジックスレターズ(Applied Physics Letters) 1997年7月7日, 第71巻, 第1号, p.34

【特許文献1】特開平7-235378号公報

【特許文献2】特開平10-12377号公報

【特許文献3】特開平10-153967号公報

【特許文献4】特開平11-40358号公報

【特許文献5】特開平11-54270号公報

【特許文献6】特開2000-323276号公報

【非特許文献3】下田, 川瀬, 応用物理, 2001年, 10
第70巻, 第12号

【0016】

【発明が解決しようとする課題】このように、有機材料をエレクトロニクス分野に適用する様々な試みが従来よりなされてきたが、今日でもなお以下のような課題が生じている。

【0017】エレクトロニクス分野で使用する有機材料は、前述のようにキャリア輸送性、アモルファス性などの物性を有することが必要不可欠である。しかし、このような物性を安定して保持することができ、かつ取り扱いが容易な有機材料は未だになく、従来の有機材料を用いてエレクトロニクス製品を製造すると、その性能の低下を免れることはできなかった。

【0018】具体的に説明すると、例えば、有機薄膜素子およびその製造方法においては、従来、主に用いられてきた低分子材料では、安定した発光を長時間得ることができなかった。低分子材料で有機薄膜を形成すると、それが時間とともに徐々に結晶化し、薄膜の物性(透明性等)が不均一化するからである。また、有機薄膜素子の発光層および輸送層に高分子材料を用いた場合は、30
低分子材料と比べて安定した発光を長時間得ることはできるものの、従来の製造方法では厚さが均一で欠陥のない薄膜を形成することは非常に困難であった。高分子材料では分子量が大きくなるにつれてその溶液粘度も大きくなるので、スピコート法またはインクジェット法等によって基板に塗布することが困難になるからである。

【0019】本発明は、このような問題点に鑑みてなされたものであり、アモルファス性に優れており、同時に厚さが均一で欠陥のない数十ナノメートルスケールの薄膜を形成することができる有機EL素子等に用いること40
が可能でキャリア輸送性を有する高分子材料、およびその高分子材料を用いた有機薄膜素子の製造方法を提供することを目的とする。

【0020】また、電子デバイスおよび配線においては、熱処理、ラビング処理等を施した上で有機高分子材料を適用すると、材料の配向性を向上させることができるので、電子デバイスおよび配線としての用途に必須の物性の1つであるキャリア輸送性をある程度は高めることが可能となる。しかし、ラビング処理などを行うだけでは必ずしも高分子材料に十分な配向性が得られず、結50

果としてキャリア輸送性も不十分であった。さらに、従来の有機高分子材料では配向性を長時間維持することが困難であるので、有機高分子材料を用いたエレクトロニクス製品の寿命が短くなるというデメリットもあった。

【0021】本発明は、このような問題点に鑑みてなされたものであり、配向性が大きいゆえにキャリア輸送性が大きく、さらにはその性能を長時間維持することができる有機高分子材料を用いた電子デバイスおよび配線を提供することを目的とする。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明は、キャリア輸送性を有する高分子材料であって、前記キャリア輸送性の程度がそれぞれ異なる第1の状態と第2の状態とを有しており、ここで、前記第1の状態における微視的構造と前記第2の状態における微視的構造とは異なり、前記第1の状態および前記第2の状態のうち一方の状態から他方の状態への変化が可能である、高分子材料であり、これにより上記目的が達成される。

【0023】本発明の1つの実施形態は、前記変化は可逆的である、上記に記載の高分子材料である。

【0024】本発明の1つの実施形態は、前記変化は外部エネルギーに依存している、上記に記載の高分子材料である。

【0025】本発明の1つの実施形態は、前記外部エネルギーは熱または光である、上記に記載の高分子材料である。

【0026】本発明の1つの実施形態は、少なくとも1種の架橋可能な官能基を含んでおり、前記第1の状態は前記架橋可能な官能基が架橋乖離状態であり、前記第2の状態は前記架橋可能な官能基が架橋状態である、上記に記載の高分子材料である。

【0027】本発明の1つの実施形態は、前記架橋可能な官能基は、アミド基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、ハロゲン含有基、塩基含有基、あるいは芳香族多官能化合物またはその複素化合物またはその誘導体含有基である、上記に記載の高分子材料である。

【0028】本発明の1つの実施形態は、ペンダントを導入することにより前記キャリア輸送性が発現する、上記に記載の高分子材料である。

【0029】本発明の1つの実施形態は、共役構造を導入することにより前記キャリア輸送性が発現する、上記に記載の高分子材料である。

【0030】本発明の1つの実施形態は、1種または複数種の高分子化合物を含む、上記に記載の高分子材料である。

【0031】また、本発明は、上記に記載の高分子材料を含む有機薄膜素子であり、これにより上記目的が達成される。

【0032】また、本発明は、上記に記載の高分子材料を用いて有機薄膜素子を製造する方法であって、前記高

分子材料を溶媒に溶解させて溶液を調製する工程と、前記外部エネルギーを調節して、前記溶液中の前記高分子材料を架橋乖離状態にする工程と、前記架橋乖離状態の高分子材料の前記溶液を基板に塗布する工程と、前記溶液が塗布された基板を焼成して有機薄膜を形成する工程と、前記外部エネルギーを調節して、前記有機薄膜に含まれる前記高分子材料を架橋乖離状態から架橋状態に変化させる工程とを包含する、方法であり、これにより上記目的が達成される。

【0033】本発明の1つの実施形態は、前記架橋乖離状態および前記架橋状態のうち一方の状態から他方の状態への変化が可逆的である、上記に記載の方法である。

【0034】本発明の1つの実施形態は、前記外部エネルギーは熱または光である、上記に記載の方法である。

【0035】本発明の1つの実施形態は、前記架橋可能な官能基は、アミド基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、ハロゲン含有基、塩基含有基、あるいは芳香族多官能化合物またはその複素化合物またはその誘導体含有基である、上記に記載の方法である。

【0036】本発明の1つの実施形態は、前記高分子材料にペンダントを導入することにより前記キャリア輸送性が発現する、上記に記載の方法である。

【0037】本発明の1つの実施形態は、前記高分子材料に共役構造を導入することにより前記キャリア輸送性が発現する、上記に記載の方法である。

【0038】本発明の1つの実施形態は、前記高分子材料は、1種または複数種の高分子化合物を含む、上記に記載の方法である。

【0039】また、本発明は、請求項5に記載の高分子材料を含む電子デバイス素子であり、これにより上記目的が達成される。

【0040】また、本発明は、請求項5に記載の高分子材料を含む配線であり、これにより上記目的が達成される。

【0041】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら、本発明のキャリア輸送性を有する高分子材料、ならびにそれを用いた有機薄膜素子、電子デバイス、および配線の実施の形態について順次説明する。

【0042】なお、本明細書中において記載される「キャリア輸送性の程度」は、例えば、発光素子の寿命や輝度、トランジスタや配線におけるキャリア移動度または導電率、太陽電池の変換効率などと関連し、「キャリア輸送性の程度が異なる」とは、例えば、微視的構造による発光素子の寿命や輝度の異なり、トランジスタや配線におけるキャリア移動度または導電率の異なり、太陽電池の変換効率の異なりを意味する。

【0043】従来有機薄膜素子に用いられている高分子化合物は、高分子鎖が線状である分子構造を有している。これを図1aに模式的に示す。図1aから分かるよ

うに、線状高分子化合物1では、各分子鎖間に化学的な結合または相互作用は存在しない。従って、このような線状高分子化合物では、その分子鎖の長さがその高分子化合物の分子量を決定し、これにより、その高分子化合物を含む高分子材料の物性が決まる。

【0044】高分子材料の物性を制御するためには、高分子材料の微視的構造を制御することが重要である。ここで、微視的構造とは、高分子材料の分子構造、結晶構造、相構造などを示す。このような微視的構造は、ナノメートルオーダーからマイクロメートルオーダーまでのサイズを有している。有機薄膜素子用の高分子材料に必要な物性としては、キャリア輸送性、アモルファス性などが挙げられる。このうち、特にキャリア輸送性は、電極や半導体としての性能に直接影響するため、極めて重要で必要不可欠な物性である。キャリア輸送性を安定して有する高分子材料は、エレクトロニクス材料として好適に使用することができる。

【0045】ところで、高分子材料にキャリア輸送性を付与した場合、高分子材料の微視的構造の状態に依存して、キャリア輸送性の程度が異なり得る。このことを説明するために、ある2つの状態(第1の状態および第2の状態)をとることが可能な高分子材料について考える。この高分子材料は、その第1の状態および第2の状態において、材料の微視的構造がそれぞれ異なっており、このことが高分子材料のキャリア輸送性の程度に影響を与えている。例えば、第1の状態は高分子間で架橋した状態であってキャリア輸送性が大きい状態であり、第2の状態は高分子間で架橋していない状態であってキャリア輸送性が小さい状態である。この例では、高分子材料を分子レベルで架橋または架橋乖離することにより、キャリア輸送性の程度を制御することができる。従って、キャリア輸送性を有する高分子材料の微視的構造を自由自在に制御することができ、かつその取り扱いが容易であれば、有用なエレクトロニクス材料として用途が広がり得る。なお、高分子材料の第1の状態-第2の状態は、上記のような高分子の架橋状態-架橋乖離状態の他、結晶状態-アモルファス状態、配向状態-非配向状態、ゾル状態-ゲル状態などが挙げられる。つまり、高分子材料の微視的構造が互いに異なる2つの状態をとり得ることが、高分子材料のキャリア輸送性の程度を変化させるための必須の条件である。

【0046】本発明の理解をさらに深めるために、架橋状態(第1の状態)-架橋乖離状態(第2の状態)によりキャリア輸送性の程度が異なる高分子材料を例にとり、より具体的に説明する。なお、本発明においては、架橋状態(第1の状態)および架橋乖離状態(第2の状態)は、その一方から他方へ変化することが可能であり、さらにその変化は可逆的であってもよい。また、本明細書中において架橋状態とは、高分子の側鎖または末端の間での化学結合状態、非共有性化学結合状態、ある

いは会合に寄与する部位が少なくとも1つ以上会合した状態などを意味する。架橋乖離状態とは、高分子の側鎖または末端の間において、結合あるいは会合が存在しない状態を意味する。

【0047】高分子材料は一般に、結晶領域とアモルファス（非結晶）領域とを有している。図1bは、高分子材料の結晶領域とアモルファス（非結晶）領域とを模式的に描いた図である。結晶領域とは、高分子材料を構成する高分子化合物の分子鎖が規則正しく配列した状態の領域（例えば、図1b中のAで示す領域）である。アモルファス領域とは、高分子化合物の分子鎖がランダムに存在する状態の領域（例えば、図1b中のBで示す領域）である。この結晶領域とアモルファス領域との比率は、高分子化合物の分子量により変動する。一般には、高分子化合物の分子鎖が長くなるに連れて（すなわち、分子量が大きくなるに連れて）、アモルファス領域が増加する。アモルファス領域の増加は、高分子材料の結晶性（結晶化度）の低下を意味する。従って、高分子化合物の分子量を大きくすれば、アモルファス性に優れた有機薄膜素子として好適な透明性の高い高分子材料を得ることができる。

【0048】ところが、高分子化合物の分子量を大きくすると、上述したように基板の塗布に用いる高分子溶液の粘度が高くなってしまふので、薄膜の作製が困難になってしまう。

【0049】そこで、結晶性を低く抑えながら、高分子溶液の粘度調節が可能な高分子材料が求められている。このような要求を満たすためには、例えば架橋状態と架橋乖離状態とを有し、熱や光などの外部エネルギーにより、架橋状態および架橋乖離状態のうちの一方の状態から他方の状態へと変化することが可能な高分子材料が有効である。このような高分子材料は、架橋可能な官能基をその分子構造中に有しており、さらに架橋可能な官能基の架橋可能部位は、例えば、熱や光に依存して架橋したり（架橋状態）、架橋しなかったり（架橋乖離状態）する。上述したように、架橋状態と架橋乖離状態との間の変化は一方的な変化であってもよいし、可逆的な変化であってもよい。

【0050】ここで、一例として、熱により架橋状態から架橋乖離状態に、または架橋乖離状態から架橋状態に可逆的に変化可能な高分子材料について説明する。

【0051】図1cは、低温時に架橋状態にあり（図1cの左側）、高温時に架橋乖離状態にある（図1cの右側）高分子化合物の模式図である。ここで、図1cの模式図では、高分子化合物の分子鎖の側鎖が架橋可能部位であるように描画されているが、架橋可能部位は分子鎖の末端に存在していてもよい。この高分子化合物は、低温時は架橋状態にあるため分子量は大きい、高温になると架橋乖離状態になるため分子量は小さくなる。従って、このような高分子化合物を含む高分子材料を溶媒に

溶解させて高分子溶液を作製した場合、その高分子溶液を冷却するとその粘度が高くなり、逆に高分子溶液を温めるとその粘度は低くなる。この性質を利用すると、高分子溶液の基板への塗布時において高分子溶液を温めて粘度を低くしておけば、容易に均一で欠陥のない、例えば、数十ナノメートルスケールのオーダーの薄膜を作製することができる。また高分子溶液を基板へ塗布した後は、高分子溶液が塗布された基板の温度を下げてやることで、高分子化合物中の架橋可能官能基の架橋可能部位が他の架橋可能部位と結び付いて架橋状態となり、高分子化合物の分子量は大きくなる。このようにして本発明では、アモルファス性に優れた均一で欠陥のない有機薄膜素子に好適な薄膜を形成することができる。ところで、本発明の上記の高分子材料を用いた有機薄膜素子は、再度温度を上昇して有機薄膜素子に含まれる高分子材料を架橋乖離状態にすれば、高分子の分子量が低下するので回収が容易になる。このように、本発明の高分子材料は、リサイクル面でも適した材料と言える。

【0052】次に、本発明の高分子材料について具体的に説明する。なお、以後本明細書中に記載する高分子材料（高分子化合物を含む）は、単に例示のためのみに示すものであり、特に断りがある場合を除いて、いかなる場合においても、その構造（主鎖、側鎖、繰り返し単位など）や分子量等、共重合体である場合にあっては、その構造（ランダム、ブロック、グラフトなど）、分子量、モノマーの重合比率等、ポリマーブレンドである場合にあっては、各ホモポリマーの種類、分子量、混合比率等が特定のものに限定されることはない。

【0053】図2aおよびbに、架橋可能な官能基を導入した高分子化合物の例を示す。

【0054】図2aは、架橋可能な官能基としてイソプロピルアミド基3が導入された高分子化合物の水素結合による架橋を示す図である。図2aでは、イソプロピルアミド基3は高分子化合物の主鎖2に直接結合した状態になっているが、任意の側鎖または分子鎖の末端に結合した状態であってもよい。分子鎖間の架橋は、イソプロピルアミド基3のアミド基部分4が、他のアミド基部分5と水素結合6を形成することにより達成される。

【0055】また、図2bは架橋可能な官能基としてイソプロピルアミド基7と、カルボキシル基8とがそれぞれ導入された高分子化合物の水素結合による架橋を示す図である。図2bでは、イソプロピルアミド基7およびカルボキシル基8は高分子化合物の主鎖2に直接結合した状態になっているが、任意の側鎖または分子鎖の末端に結合した状態であってもよい。分子鎖間の架橋は、イソプロピルアミド基7のアミド基部分9が、カルボキシル基8と水素結合10を形成することにより達成される。また図示していないが、イソプロピルアミド基のアミド基部分は他のイソプロピルアミド基のアミド基部分と架橋を形成してもよいし、あるいは2つのカルボキシ

ル基がそれらの間で架橋を形成してもよい。

【0056】上記の例では、分子鎖間の架橋を形成する結合として水素結合を利用している。このような水素結合を利用して架橋を形成することができる官能基の例としては、上記のようなアミド基、カルボキシル基の他、ヒドロキシル基、アミノ基、ハロゲン含有基（ヨウ素、臭素、塩素、フッ素）、塩基含有基（アデニン・シトシン、グアニン・チミン）などが挙げられる。このような官能基は、加熱または冷却により架橋状態を形成し、冷却または加熱により架橋乖離状態にすることができる。また、本発明の高分子材料は、外部エネルギーに依存して、架橋状態と架橋乖離状態との間を可逆的に変化できるものであればよいので、外部エネルギーが熱以外のエネルギー、例えば、光であってもよい。光に依存して架橋したり（架橋状態）、架橋しなかったり（架橋乖離状態）する官能基の例としては、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、ペンタセン等の芳香族多官能化合物またはその複素化合物またはその誘導体含有基が挙げられる。また、上記のような光架橋性官能基は、光で架橋状態にし、熱で架橋乖離状態にすることも可能である。

【0057】さらに本発明では、複数の種類の架橋可能な官能基を有する高分子化合物を用いることも可能であるが、官能基の種類は少なくとも1種あればよい。

【0058】さらに本発明の高分子材料を構成する高分子化合物の種類は1種だけであっても良く、あるいは複数種の高分子化合物が混合していてもよい。

【0059】上記の図2aおよび図2bの場合では、水素結合は約65以上になると乖離するので、基板へ高分子溶液を塗布する際には高分子溶液の温度をこの架橋乖離が起こる温度以上に保持しておけばよい。このような温度にすることで、スピンコート法、インクジェット法などを用いて、高分子溶液を容易に基板上に塗布することができる。

【0060】高分子溶液の作製に用いる溶媒は、その沸点があまり低すぎるものは好ましくない。溶媒の沸点が低いと、高分子間の架橋が乖離してしまう前に溶媒が蒸発してしまうからである。上記のように水素結合を架橋に利用する場合は、沸点が約65以上のものがあれば良く、約80以上であることが好ましい。このような溶媒の例としては、クロロホルム、ジオキササン、NMP、ブチロラクトン、キシレン、トルエン等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0061】上述の少なくとも1種の架橋可能な官能基を有する高分子化合物を有機薄膜素子の材料として用いるためには、その高分子化合物にキャリア輸送性（発光性または電荷輸送性）を付与することが必要である。発光性または電荷輸送性を付与した高分子化合物のタイプは、大きく次の2つに分けることができる。

【0062】第1のタイプは、ペンダント型高分子化合

物である。このペンダント型高分子化合物について、以下に図を参照して説明する。

【0063】図3は、架橋可能な官能基を有し、さらに発光剤または電荷輸送剤をペンダントした高分子化合物11および12を示す図である。図3において、13および14は架橋可能な官能基であり、ペンダント部位Yは、発光剤またはドーピング剤、あるいは電荷輸送剤（電子輸送剤または正孔輸送剤）などを表す。

【0064】発光剤またはドーピング剤の例には、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、キノリン金属錯体類、イミン、ジフェニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、キナクリドン、ルブレン、およびそれらの誘導体等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0065】正孔輸送剤の例には、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、ポリフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、スチルベン、ブタジエン、およびそれらの誘導体等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0066】電子輸送剤の例には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、アントラキノジメタン、アントロン、およびそれらの誘導体等が挙げられるが、これらに限定されない。

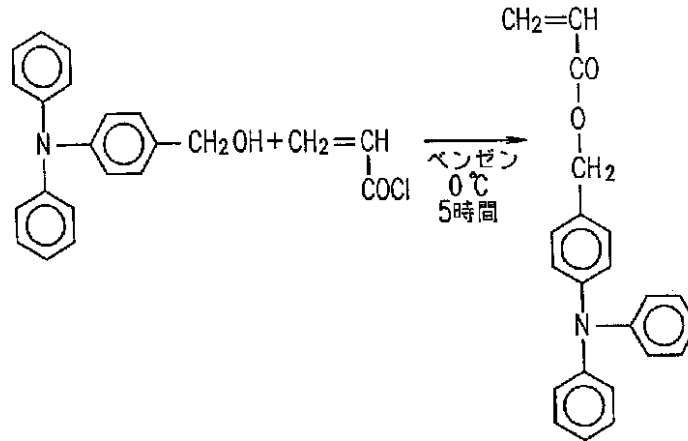
【0067】第2のタイプは、共役系高分子化合物である。この共役系高分子化合物について、以下に図を参照して説明する。

【0068】図4は、架橋可能な官能基15および16を有し、さらに主鎖が共役構造を有する高分子化合物17および18を示す図である。高分子化合物の主鎖に共役構造を導入することにより、発光性または電荷輸送性を付与することができる。共役構造を有する高分子化合物の例としては、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリフルオレン、およびそれらの誘導体等が挙げられるが、これらに限定されない。

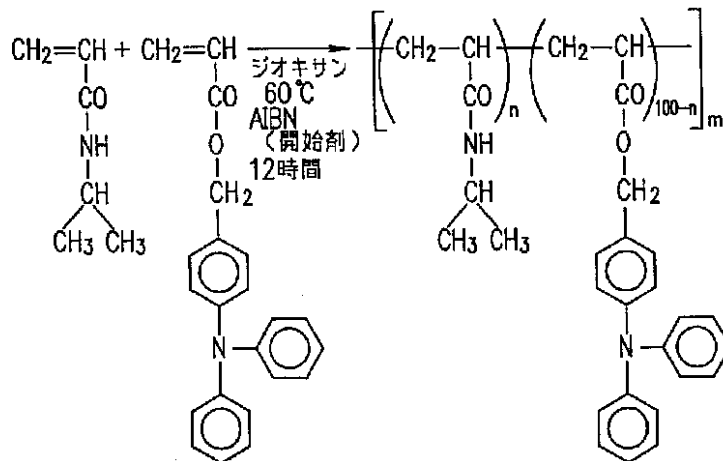
【0069】（合成手順）次に、本発明の高分子材料を構成する高分子化合物の合成手順について説明する。ここでは、一例として電荷輸送剤であるトリフェニルアミンをペンダントした高分子化合物の合成手順を説明する。

【0070】（手順1）：トリフェニルアミン誘導体であるトリフェニルアミンメチルアルコールとアクリル酸クロライドとをベンゼンに溶解し、次いでこのベンゼン溶液を0で5時間攪拌してトリフェニルアミンメチルアルコールとアクリル酸クロライドとを反応させた。反

応終了後、ベンゼンを減圧下でエバポレートし、トリフェニルアミンメチルアクリレートモノマーを粗結晶として得た。次いでこの粗結晶をベンゼンで再結晶することによって精製した。トリフェニルアミンメチルアクリレートモノマー*
【スキーム1】



【0072】(手順2)：手順1で得られたトリフェニルアミンメチルアクリレートモノマーとN-イソプロピルアクリルアミドモノマーとをジオキサンに溶解させ、この溶液に少量の2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を重合開始剤として添加した。この溶液の温度を60℃に維持し、12時間攪拌しながらラジカル重合を行った。重合終了後、ジオキサン溶液を貧溶媒であるエーテル中に滴下し、生成したポリマーを沈澱させた。沈澱した生成ポリマーを回収した後、さらに生成ポリマー中に存在する未反応のモノマーまたは低分子量のポリマーを取り除くため、この生成ポリマーを良溶媒*
【スキーム2】



【0074】次に、有機薄膜素子の製造方法について説明する。

【0075】図5は、本発明の高分子材料を用いた有機薄膜素子の構造を示す概略図である。図5の有機薄膜素子は、以下に示す工程により製造することができる。

(1) 本発明の高分子材料を溶媒に溶解させて高分子溶液を調製する工程。

(2) (1)で調製した高分子溶液に対して外部エネルギー

*ルとアクリル酸クロライドとの反応スキームをスキーム1に示す。

【0071】

【化1】

20 *であるメタノールに溶解し、エーテルを貧溶媒としてさらに精製を行った。このようにして得られた高分子化合物の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定により $M_w = 50,000$ (ポリスチレン換算)であった。トリフェニルアミンメチルアクリレートモノマーとN-イソプロピルアクリルアミドモノマーとのラジカル重合の反応スキームをスキーム2に示す。

【0073】

【化2】

ギー(熱、光など)を調節して、溶液中の高分子材料を架橋乖離状態にする工程。

(3) 架橋乖離状態にした高分子材料の溶液を基板に塗布する工程。

(4) 高分子溶液が塗布された基板を焼成して有機薄膜を形成する工程。

(5) 外部エネルギーを調節して、有機薄膜に含まれる高分子材料を架橋乖離状態から架橋状態に変化させる工

程。

【0076】次に、実施例により、本発明の有機薄膜素子、電子デバイス、および配線についてより具体的に説明する。

【0077】

【実施例】（実施例1）本実施例では、架橋可能な官能基を有し、さらに発光剤または電荷輸送剤をペンダントした高分子化合物からなる高分子材料を用いて有機薄膜素子を作製した。具体的には、一方が透明な2枚の電極（陽極および陰極）において、それらの間に発光剤をペンダントした架橋可能な官能基を有する高分子化合物の薄膜（発光層）と、正孔輸送剤をペンダントした架橋可能な官能基を有する高分子化合物の薄膜（正孔輸送層）とを挟持した2層構造の有機薄膜素子を作製した。その作製手順を以下に示す。

【0078】（手順1）：正孔輸送層（注入層）を形成するために、インジウム錫酸化物（ITO）がパターニングされているガラス基板に、図6aに示すトリフェニルアミン誘導体19をペンダントした架橋可能な官能基を有する高分子化合物20のキシレン溶液を、スピンコート法により50℃の温度条件で塗布した。ここで、温度を50℃としたのは、それより低い温度では高分子溶液の粘度が大きく、スピンコート法による塗布ができないからである。次いで、高分子溶液を塗布した基板を真空下、200℃で1時間焼成し、キシレンを蒸発させた。このとき基板上に形成した正孔輸送層の膜厚は100nmであった。

【0079】（手順2）：次に、発光層を形成するために、図6bに示す緑色発光材料であるアルミニウム-キノリン錯体（Alq₃）21をペンダントした架橋可能な官能基を有する高分子化合物22のキシレン溶液を、スピンコート法により60℃の温度条件で塗布した。ここで、温度を60℃としたのは、それより低い温度では高分子溶液の粘度が大きく、スピンコート法による塗布ができないからである。次いで、高分子溶液を塗布した基板を真空下、200℃で1時間焼成し、キシレンを蒸発させた。このとき基板上に形成した発光層の膜厚は50nmであった。

【0080】上記の手順1および手順2により作製した2層構造の有機薄膜素子に、所定の電圧を印加して発光試験を行った。その結果、初期輝度として1000cd/m²の輝度が得られた。さらにこのまま有機薄膜素子への電圧の印加を連続的に行ったところ、輝度が半減するのに2000時間以上の時間を要した。このように実施例1の有機薄膜素子では、長期にわたって安定した発光を得ることができた。

【0081】（比較例1）実施例1の比較例として、架橋可能な官能基を有しておらず、発光剤または電荷輸送剤をペンダントした高分子化合物からなる高分子材料を用いて有機薄膜素子を作製し、発光試験を行った。比較

例1では、高分子化合物が架橋可能な官能基を有していないこと、およびスピンコートを室温で行ったこと以外は、有機薄膜素子の作製条件、作製手順、および発光試験条件は実施例1と同一である。なお、比較例1で用いた高分子化合物として、図6cに正孔輸送剤としてトリフェニルアミン誘導体23をペンダントしているが架橋可能な官能基を有さない高分子化合物24を示し、さらに図6dに発光剤としてAlq₃25をペンダントしているが架橋可能な官能基を有さない高分子化合物26を示す。

【0082】発光試験の結果、初期輝度は800cd/m²であった。さらにこのまま有機薄膜素子への電圧の印加を連続的に行ったところ、1200時間で輝度が半減した。

【0083】実施例1および比較例1の結果から、発光剤または電荷輸送剤をペンダントした高分子化合物において高分子化合物の分子間を架橋すると、高分子材料は安定なアモルファス状態を維持することができるので、高輝度、高寿命の有機薄膜素子を得ることができるとが分かった。

【0084】（実施例2）本実施例では、架橋可能な官能基を有し、さらに主鎖が共役構造を有する高分子化合物からなる高分子材料を用いて有機薄膜素子を作製した。具体的には、一方が透明な2枚の電極（陽極および陰極）において、それらの間に発光性を付与する共役構造を主鎖に有しかつ架橋可能な官能基を有する高分子化合物の薄膜（発光層）と、正孔輸送性を付与する共役構造を主鎖に有しかつ架橋可能な官能基を有する高分子化合物の薄膜（正孔輸送層）とを挟持した2層構造の有機薄膜素子を作製した。その作製手順を以下に示す。

【0085】（手順1）：正孔輸送層（注入層）を形成するために、ITOがパターニングされているガラス基板に、図7aに示すポリチオフェンを主鎖とする架橋可能な官能基27を有する高分子化合物28のキシレン溶液を、スピンコート法により50℃の温度条件で塗布した。ここで、温度を50℃としたのは、それより低い温度では高分子溶液の粘度が大きく、スピンコート法による塗布ができないからである。次いで、高分子溶液を塗布した基板を真空下、200℃で1時間焼成し、キシレンを蒸発させた。このとき基板上に形成した正孔輸送層の膜厚は100nmであった。

【0086】（手順2）：次に、発光層を形成するために、図7bに示すポリオクチルフルオレンを主鎖とする架橋可能な官能基29を有する高分子化合物30のキシレン溶液を、スピンコート法により60℃の温度条件で塗布した。ここで、温度を60℃としたのは、それより低い温度では高分子溶液の粘度が大きく、スピンコート法による塗布ができないからである。次いで、高分子溶液を塗布した基板を真空下、200℃で1時間焼成し、キシレンを蒸発させた。このとき基板上に形成した発光

層の膜厚は50nmであった。

【0087】上記の手順1および手順2により作製した2層構造の有機薄膜素子に、所定の電圧を印加して発光試験を行った。その結果、初期輝度として700cd/m²の輝度が得られた。さらにこのまま有機薄膜素子への電圧の印加を連続的に行ったところ、輝度が半減するのに2000時間以上の時間を要した。このように実施例2の有機薄膜素子では、長期にわたって安定した発光を得ることができた。

【0088】(比較例2)実施例2の比較例として、架橋可能な官能基を有しておらず、主鎖が共役構造を有する高分子化合物からなる高分子材料を用いて有機薄膜素子を作製し、発光試験を行った。比較例2では、高分子化合物が架橋可能な官能基を有していないこと、およびスピコート室温で行ったこと以外は、有機薄膜素子の作製条件、作製手順、および発光試験条件は実施例2と同一である。なお、比較例2で用いた高分子化合物として、図7cに正孔輸送性を付与するポリチオフェンを主鎖とし、架橋可能な官能基を有さない高分子化合物31を示し、さらに図7dに発光性を付与するポリオク

チルフルオレンを主鎖とし、架橋可能な官能基を有さない高分子化合物32を示す。

【0089】発光試験の結果、初期輝度は300cd/m²であった。さらにこのまま有機薄膜素子への電圧の印加を連続的に行ったところ、1400時間で輝度が半減した。

【0090】実施例2および比較例2の結果から、発光性または電荷輸送性を付与する共役構造を有する高分子化合物において高分子化合物の分子間を架橋すると、高分子材料は安定なアモルファス状態を維持することが

できるので、高輝度、高寿命の有機薄膜素子を得ることができると分かった。

【0091】なお、上記の実施例2で用いたポリオクチルフルオレンを主鎖とする架橋可能な官能基29を有する高分子化合物30は、図7bに示すように側鎖に架橋可能な官能基29を有している。しかし、このような構造には限定されず、図7eに示す高分子化合物33のように、架橋可能な官能基34を高分子鎖の末端に有していてもよい。

【0092】以上のように、本発明のキャリア輸送性を有する高分子材料の応用について、有機薄膜素子を例に挙げて説明した。しかし、本発明は有機薄膜素子以外にも、例えば、有機TFE素子、有機太陽電池、スイッチング素子、整流素子などの電子デバイス素子、および配線にも適用することが可能である。

【0093】次に、電子デバイス素子の一例として、有機TFE素子、および配線としての実施例を説明する。

【0094】(実施例3)図8は、本発明のキャリア輸送性を有する高分子材料を用いた有機TFE素子の製造工程を示す図である。

【0095】図8の有機TFE素子においては、図7bに示すポリオクチルフルオレンを主鎖とし、架橋可能な官能基29を有する高分子化合物30を電極材料として用いた。フルオレンは高温処理により配向性を示し、その結果フルオレン中をキャリアが流れやすくなるために導電性が大きくなる。さらに、この電極材料に用いられる高分子化合物30は、架橋可能な官能基29が水素結合により架橋を形成する。この水素結合は、最も効果的に高分子化合物30に導入されており、分子間の架橋によりフルオレンの配向性を長期にわたって維持することができるので、電極の寿命を長くすることができる。

【0096】また、図7aに示すポリチオフェンを主鎖とし、架橋可能な官能基27を有する高分子化合物28を有機半導体層として用いた。この有機半導体層は、ラビング処理により配向性を発現する。そして、有機半導体層を構成する高分子化合物28の架橋可能な官能基27を水素結合により架橋させると、有機半導体層の配向性が固定され、安定した有機半導体層を得ることができる。

【0097】なお、本実施例における有機TFE素子アレイの素子構造はゲート下置き型である。また、有機TFE素子アレイの走査線はゲート配線プロセスで、信号線はソース-ドレイン配線プロセスでそれぞれ形成される。また、本実施形態では、高分子にドーパントを添加しているが、このドーパントは高分子の導電性を高めるために添加するものである。ドーパントの種類としては、後述する工程で使用するポリスチレンスルホン酸塩(PSS)の他に、ドナードーパントとして、アルカリ金属(例えば、Li、Na、K、Cs等)、アルカリアンモニウムイオン(例えば、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム)などが、アクセプタードーパントとして、ハロゲン類(例えば、Br₂、I₂、Cl₂)、ルイス酸(例えば、BF₃、PF₅、AsF₅、BF₄、PF₆、AsF₆)、プロトン酸(例えば、HNO₃、H₂SO₄、HF、HCl)、遷移金属ハライド(例えば、FeCl₃、MoCl₅、WCl₅、SnCl₄、MoF₅、RuF₅)などが、さらにその他のドーパントとして、ポルフィリン類、アミノ酸類、アルキルスルホン酸塩等の界面活性剤などが挙げられる。しかし、本発明はこれらに限定されない。

【0098】以下に本発明のキャリア輸送性を有する高分子材料を用いた有機TFE素子の製造工程について詳細に説明する。製造工程図を図8に示す。

【0099】(工程1)：PSSをドーパントとして添加した、図7bに示すポリオクチルフルオレンを主鎖とし、架橋可能な官能基29を有する高分子化合物30のキシレン溶液を、60℃でインクジェット法によりガラス基板35上に吹き付け塗布した。インクジェット法による吹き付け塗布は、60℃より高い温度で行うことが好ましい。60℃より低い温度では、高分子溶液の粘度

が大きく、インクジェット法による塗布が困難になるため好ましくない。次いで、高分子溶液が塗布されたガラス基板を真空下、280 の条件で1時間焼成し、キシレンを蒸発させてゲート電極36を形成した。このとき、形成したゲート電極36に含まれる高分子化合物30には、焼成時の高温処理による配向性が発現した。

【0100】(工程2):ゲート電極36が形成されたガラス基板35上に、ポリイミド(PI)のγ-ブチロラクトン溶液を室温で、スピコート法により塗布した。次いで、溶液を塗布したガラス基板を180 で1時間焼成し、溶媒を蒸発させてゲート絶縁膜37を形成した。このときのゲート絶縁膜の膜厚は50nmであった。また、後に形成する有機半導体層の配向性を大きくするため、このゲート絶縁膜の表面にラビング処理を行った。

【0101】(工程3):ゲート絶縁膜37のゲート電極36と重畳しない領域にインジウム錫酸化物(ITO)薄膜38を形成した後、PSSをドーパントとして添加した、図7bに示すポリオクチルフルオレンを主鎖とし、架橋可能な官能基29を有する高分子化合物30のキシレン溶液を、60 でインクジェット法によりガラス基板35上に吹き付け塗布した。インクジェット法による吹き付け塗布は、上記の工程1と同様に、60 より高い温度で行うことが好ましい。次いで、高分子溶液が塗布されたガラス基板を真空下、280 の条件で1時間焼成し、キシレンを蒸発させてソース・ドレイン電極39を形成した。このとき、形成したソース・ドレイン電極39に含まれる高分子化合物30には、焼成時の高温処理による配向性が発現した。

【0102】(工程4):ソース・ドレイン電極39が形成されたガラス基板35上に、図7aに示すポリチオフェンを主鎖とし、架橋可能な官能基27を有する高分子化合物28のキシレン溶液を、50 でスピコート法によりガラス基板35上に塗布した。スピコート法による塗布は、50 より高い温度で行うことが好ましい。50 より低い温度では、高分子溶液の粘度が大きく、スピコート法による塗布が困難になるため好ましくない。次いで、高分子溶液が塗布されたガラス基板を真空下、200 の条件で1時間焼成し、キシレンを蒸発させて有機半導体層40を形成した。このときの有機半導体層の膜厚は100nmであった。

【0103】上記の工程1~工程4によって作製した有機TFT素子において、電極材料の膜抵抗率を測定したところ、40μ /cmの測定値を得た。この測定値は、従来から電極材料として使用されているモリブデン-タンタル合金(Mo-Ta)と同等のレベルであった。また、キャリア輸送性を示す有機半導体層のキャリア移動度は、1cm²/Vsであった。この値は、従来の材料であるアモルファスシリコンと同等のレベルであった。

【0104】以上より、本発明のキャリア輸送性を有する高分子材料を用いた有機TFT素子では、高分子材料が水素結合で架橋可能な官能基を有しており、この水素結合が最も効果的に高分子化合物に導入されているので、従来のアモルファスシリコンを用いたTFT素子と同等レベルの性能を有する素子を作製することが可能であった。

【0105】なお、ラビング処理を施したゲート絶縁層の上に有機半導体層を形成し、さらに半導体層を構成する高分子材料を水素結合によって架橋して配向を固定させると、キャリア移動度が飛躍的に向上するため好ましい。

【0106】(実施例4)図9aは、本発明のキャリア輸送性を有する高分子材料を用いた、分子単電子トランジスタ(Molecular Single Electron Transistor;MOSES)43の配線を示す模式図である。また、図9bは、図9aのMOSES43をS方向から見たソース分子44の側面を示す模式図である。

【0107】本実施例では、本発明のキャリア輸送性を有する高分子材料を用いた、分子単電子トランジスタ(MOSES)43の配線の設計において、高分子材料の水素結合の効果をシミュレーションした。なお、MOSES43は、公知のもの(工業材料、2002年6月号、Vol.50、No.6、pp22~250)を使用した。MOSES43は、図9aのようにソース分子44が走査線41に接続され、ゲート分子45が信号線42に接続されている。また、走査線41および信号線42を構成する材料は、図7bに示すポリオクチルフルオレンを主鎖とし、架橋可能な官能基29を有する高分子化合物30である。

【0108】本実施例のMOSES43は、ソース分子44およびゲート分子45に水素結合残基47がそれぞれ2箇所ずつ取り付けられている。ドレイン分子46には、水素結合残基はあってもよいし、なくてもよい。また、各配線部分とトランジスタ部分(ソース分子44およびゲート分子45)との間には、電子雲の重なり(相互作用)48が存在し、これによりキャリアが各配線からトランジスタに流れるようになっている。本実施例では、MOSES43の水素結合残基47が走査線41および信号線42を構成する高分子材料の架橋可能な官能基と水素結合を生成するので、相互作用48が安定になり、その結果、各配線からMOSES43へのキャリア注入が効果的に起こった。

【0109】比較のため、ソース分子およびゲート分子に水素結合残基を取り付けていないMOSES(図示せず)についても同様のシミュレーションを行った。水素結合残基を有さないMOSESは、走査線および信号線と水素結合を形成することができないので、相互作用は不安定になり、各配線からMOSES43へのキ

キャリア注入効率が低下する結果となった。

【0110】ところで、上記のような水素結合による架橋は、80以上の高温にすることで架橋乖離状態にすることができる。この性質を利用すると、MOSESを本発明の高分子材料を用いた配線とともに液晶表示素子に用いた場合、液晶材料の劣化を防止することができる。液晶表示素子は、高温で電圧印加を行うと液晶材料の劣化が進行し、液晶表示素子の寿命を大幅に短縮してしまうことが問題となっている。しかし、本発明の高分子材料を含む配線を用いると、80の温度にすれば配線とMOSESとの間の水素結合が架橋乖離状態になるので、各配線からMOSESへのキャリアの流れが低下し、その結果液晶材料への電圧印加を抑制することができる。このようにして、液晶材料の劣化が防止される。

【0111】このように、水素結合による架橋および架橋乖離を利用して配線とトランジスタとの間の結合を可逆的に操作可能にすることは、電子デバイス素子（特に、液晶表示素子）の用途にとって非常に有効である。

【0112】

【発明の効果】本発明のキャリア輸送性を有する高分子材料は、キャリア輸送性の程度がそれぞれ異なる第1の状態または第2の状態を有しており、第1の状態における微視的構造と第2の状態における微視的構造とは異なり、第1の状態および第2の状態のうち一方の状態から他方の状態への変化が可能である。このような特徴を有しているので、製造条件や加工条件等のその時の条件に応じて、より好適な物性を示す状態を選択することが可能となる。このため、本発明の高分子材料は取り扱いが容易であり、また本発明の高分子材料を用いた製品は、従来のものよりもより高品質な製品となり得る。さらに、本発明の高分子材料の第1の状態と第2の状態との間の変化が可逆的である場合は、リサイクル性に優れるという効果も有する。

【0113】また、本発明の高分子材料を用いると、従来低分子材料において見られていた結晶化し易いという問題は発生せず、アモルファス性に優れた高品質な薄膜を得ることができる。この薄膜は透明性が高いので、発光素子として長時間使用することができる。従って、本発明の高分子材料は、有機薄膜素子の材料として好適である。

【0114】また、本発明の高分子材料を用いて有機薄膜素子を製造する方法では、本発明の高分子材料は外部エネルギー（熱、光など）によって高分子鎖を架橋状態または架橋乖離状態にすることができるので、成膜時には架橋可能な官能基の架橋可能部位が架橋乖離状態になるように外部エネルギーを適切に調節することで高分子溶液の粘度上昇を抑えることができる。従って、スピコート法またはインクジェット法等の汎用の方法によって、厚さが均一で欠陥のない数十ナノメートルスケールの薄膜を安定して形成することができる。

*【0115】また、本発明の高分子材料を用いた電子デバイス素子では、高分子材料が水素結合によって架橋可能な官能基を有しており、この水素結合が最も効果的に高分子材料を構成する高分子化合物に導入されているので、従来のアモルファスシリコンを用いたTFT素子と同等レベルの性能を有する素子を作製することが可能となる。なお、電子デバイス素子として、特に有機TFT素子を作製する場合には、ラビング処理を施したゲート絶縁層の上に有機半導体層を形成し、さらに半導体層を構成する高分子材料を水素結合によって架橋状態にして配向を固定すると、キャリア移動度が飛躍的に向上するのでより効果的である。

【0116】また、本発明の高分子材料を用いた配線では、高分子材料を高温にすれば架橋乖離状態になり、低温にすれば架橋状態にすることができるので、この性質を利用すると、液晶表示素子の配線として使用した場合、高温での電圧印加が原因で問題となる液晶材料の劣化を防止することができる。このように、水素結合を利用して配線と液晶表示素子との間の結合を可逆的に操作し得ることは、電子デバイス（特に、液晶表示素子）にとって非常に有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1a】従来の有機薄膜素子に用いられてきた高分子材料を構成する高分子化合物の模式図である。

【図1b】高分子材料の結晶領域とアモルファス（非結晶）領域とを示す模式図である。

【図1c】本発明による、低温時に架橋状態にあり、高温時に架橋乖離状態になる高分子化合物の模式図である。

【図2a】架橋可能な官能基としてイソプロピルアミド基が導入された高分子化合物の水素結合による架橋を示す図である。

【図2b】架橋可能な官能基としてイソプロピルアミド基と、カルボキシル基とがそれぞれ導入された高分子化合物の水素結合による架橋を示す図である。

【図3】架橋可能な官能基を有し、さらに発光剤または電荷輸送剤をペンダントした高分子化合物を示す図である。

【図4】架橋可能な官能基を有し、さらに主鎖が共役構造を有する高分子化合物を示す図である。

【図5】本発明の高分子材料を用いた有機薄膜素子の構造を示す概略図である。

【図6a】トリフェニルアミン誘導体をペンダントした架橋可能な官能基を有する高分子化合物を示す図である。

【図6b】緑色発光材料であるアルミニウム-キノリン錯体(Alq₃)をペンダントした架橋可能な官能基を有する高分子化合物を示す図である。

【図6c】正孔輸送剤としてトリフェニルアミン誘導体をペンダントした架橋可能な官能基を有さない高分子化

合物を示す図である。

【図6d】発光剤としてAlq₃をペンダントした架橋可能な官能基を有さない高分子化合物を示す図である。

【図7a】正孔輸送性を付与するポリチオフェンを主鎖とし、架橋可能な官能基を有する高分子化合物を示す図である。

【図7b】発光性を付与するポリオクチルフルオレンを主鎖とし、架橋可能な官能基を有する高分子化合物を示す図である。

【図7c】正孔輸送性を付与するポリチオフェンを主鎖とし、架橋可能な官能基を有さない高分子化合物を示す図である。

【図7d】発光性を付与するポリオクチルフルオレンを主鎖とし、架橋可能な官能基を有さない高分子化合物を示す図である。

【図7e】発光性を付与するポリオクチルフルオレンを主鎖とし、架橋可能な官能基を高分子鎖の末端に有する高分子化合物を示す図である。

【図8】本発明のキャリア輸送性を有する高分子材料を用いた有機TFT素子アレイの製造工程を示す図である。

【図9a】本発明のキャリア輸送性を有する高分子材料を用いた、分子単電子トランジスタ(MOSES)の配線を示す模式図である。

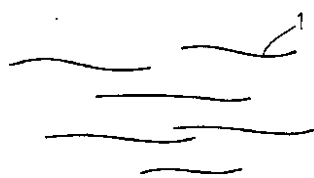
【図9b】図9aにおいて、S方向から見たソース電極*

*の側面を示す模式図である。

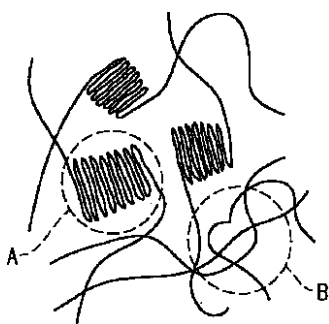
【符号の説明】

- 2 高分子主鎖
- 3、7 イソプロピルアミド基
- 4、5、9 アミド基部分
- 6、10 水素結合
- 8 カルボキシル基
- 11、12 架橋可能な官能基を有し、さらに発光剤または電荷輸送剤をペンダントした高分子化合物
- 17、18 架橋可能な官能基を有し、さらに主鎖が共役構造を有する高分子化合物
- 35 ガラス基板
- 36 ゲート電極
- 37 ゲート絶縁膜
- 38 ITO薄膜
- 39 ソース・ドレイン電極
- 40 有機半導体層
- 41 走査線
- 42 信号線
- 43 MOSES
- 44 ソース分子
- 45 ゲート分子
- 46 ドレイン分子
- 47 水素結合残基
- 48 - 相互作用

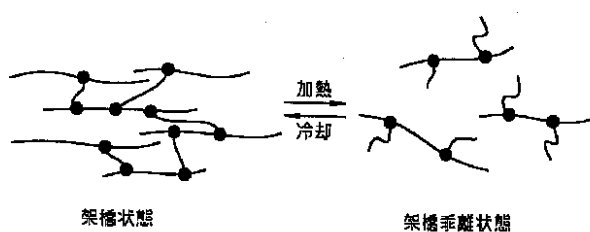
【図1a】



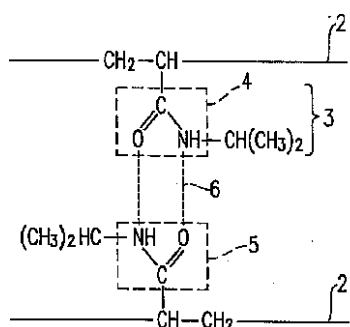
【図1b】



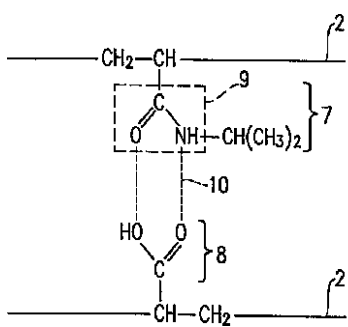
【図1c】



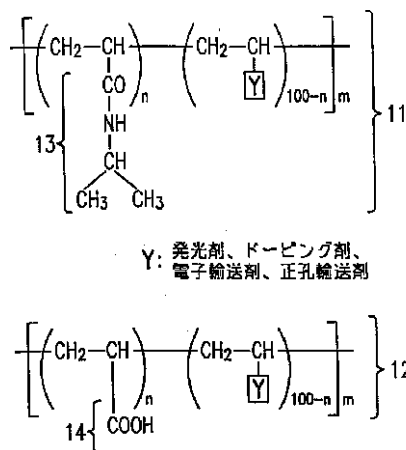
【図2a】



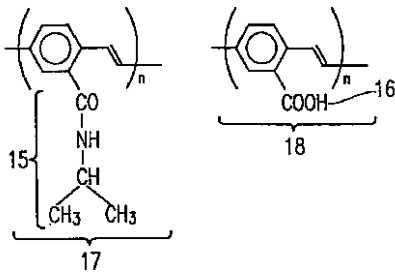
【図2b】



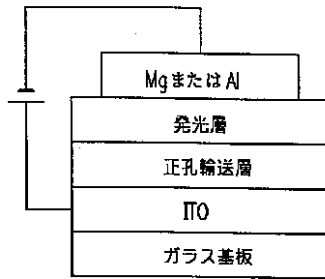
【図3】



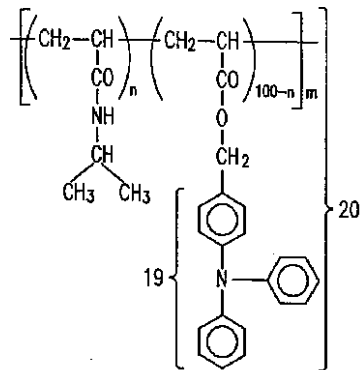
【図4】



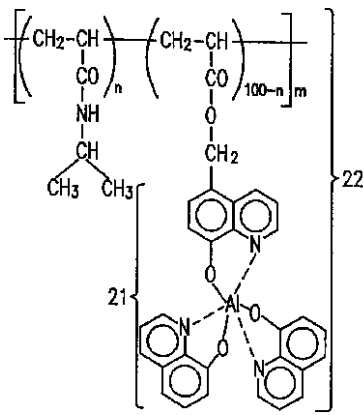
【図5】



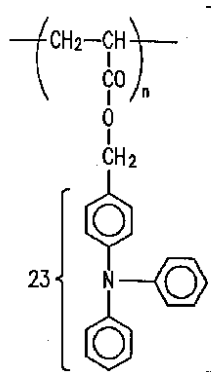
【図6a】



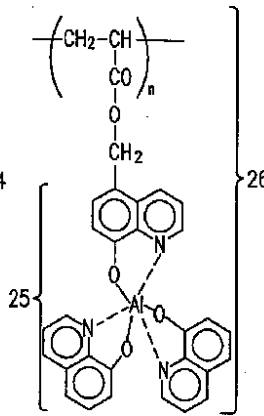
【図6b】



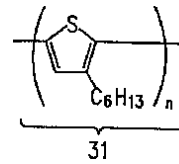
【図6c】



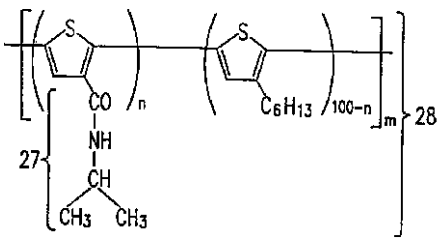
【図6d】



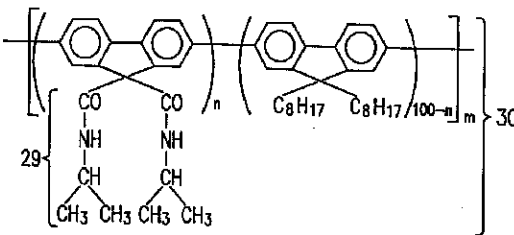
【図7c】



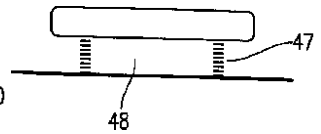
【図7a】



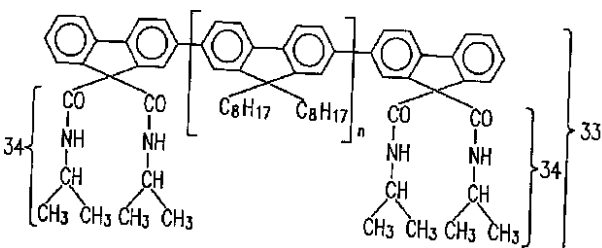
【図7b】



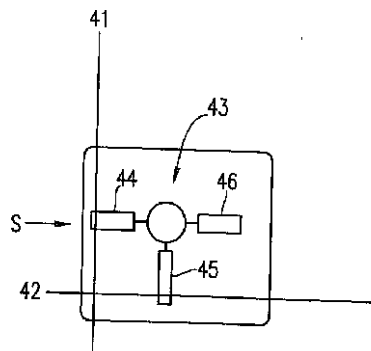
【図9b】



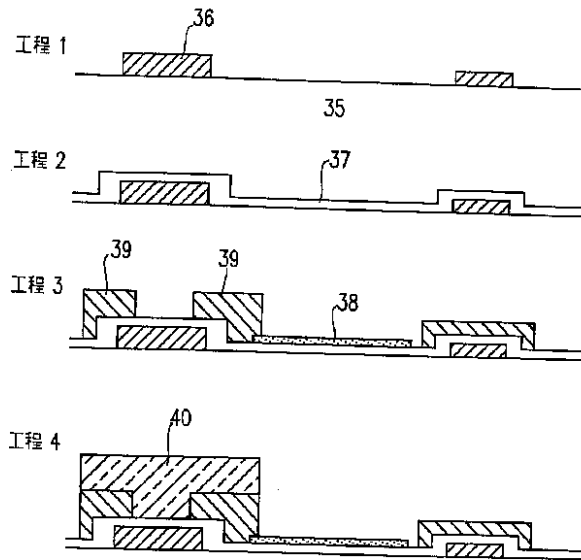
【図7e】



【図9a】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H 0 5 B 33/10
33/14
33/22

識別記号

F I

H 0 5 B 33/22

テ-マ-コード(参考)

B
D

C 0 8 F 220/34

H 0 1 L 29/28

// C 0 8 F 220/34

29/78

6 1 8 B

Fターム(参考) 3K007 AB11 AB18 DB03 FA01 FA03
 4J031 BA21 BD07 BD23 BD25
 4J100 AL08P AM17Q BA27P BC43P
 JA43 JA45
 5F110 AA01 BB01 CC03 DD02 EE01
 EE42 FF01 FF27 FF36 GG05
 GG25 GG42 HK01 HK32

| | | | |
|----------------|---|---------|------------|
| 专利名称(译) | 具有载流子传输性的聚合物材料，有机薄膜元件，电子器件和使用其的布线 | | |
| 公开(公告)号 | JP2003221447A | 公开(公告)日 | 2003-08-05 |
| 申请号 | JP2002299662 | 申请日 | 2002-10-11 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 夏普株式会社 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 夏普公司 | | |
| [标]发明人 | 水崎真伸 山原基裕 | | |
| 发明人 | 水▲崎▼ 真伸 山原 基裕 | | |
| IPC分类号 | H05B33/10 C08F220/34 C08G61/02 C08G61/10 C08G61/12 C08G85/00 C08J5/18 C09K11/06 H01L29/786 H01L45/00 H01L51/05 H01L51/30 H01L51/50 H05B33/14 H01L51/00 H05B33/22 | | |
| CPC分类号 | H05B33/14 C08G61/02 C08G61/10 C08G61/126 C08J5/18 C08J2300/10 C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1458 C09K2211/186 H01L51/0036 H01L51/0039 H01L51/004 H01L51/0043 H01L51/0059 H01L51/0545 H01L51/5012 H01L51/5048 Y10S428/917 | | |
| FI分类号 | C08G85/00 C09K11/06.690 H01L45/00.Z H05B33/10 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D C08F220/34 H01L29/28 H01L29/78.618.B H01L29/28.100.A H01L29/28.250.G | | |
| F-TERM分类号 | 3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 3K007/FA03 4J031/BA21 4J031/BD07 4J031/BD23 4J031/BD25 4J100/AL08P 4J100/AM17Q 4J100/BA27P 4J100/BC43P 4J100/JA43 4J100/JA45 5F110/AA01 5F110/BB01 5F110/CC03 5F110/DD02 5F110/EE01 5F110/EE42 5F110/FF01 5F110/FF27 5F110/FF36 5F110/GG05 5F110/GG25 5F110/GG42 5F110/HK01 5F110/HK32 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC11 3K107/CC21 3K107/DD63 3K107/DD70 3K107/DD79 3K107/DD87 3K107/GG06 | | |
| 优先权 | 2001358552 2001-11-22 JP | | |
| 其他公开文献 | JP4197117B2 | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

解决的问题：提供一种聚合物材料，其具有优异的无定形性质并且同时具有载流子传输性，其可用于能够形成具有均匀厚度且无缺陷的数十纳米尺度的薄膜的电致发光器件等。以及使用该聚合物材料制造有机薄膜元件的方法。使用具有载流子传输性质的聚合物材料。该聚合物材料具有载流子传输性质的程度不同的第一状态或第二状态。在此，第一状态的微观结构和第二状态的微观结构不同。此外，可以从第一状态和第二状态中的一个改变为另一状态。

