

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年9月19日(19.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/189876 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/038 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/010262

(22) 国際出願日: 2023年3月16日(16.03.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 株式会社ニコン (NIKON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1086290 東京都港区港南二丁目15番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山田 研太郎 (YAMADA Kentaro); 〒1086290 東京都港区港南二丁目15番3号 株式会社ニコン内 Tokyo (JP). 川上 雄介 (KAWAKAMI Yusuke); 〒1086290 東京都港区港南二丁目15番3号 株式会社ニコン内 Tokyo (JP). 小泉 翔平 (KOIZUMI Shohei); 〒1086290 東京都港区港南二丁目15番3号 株式会社ニコン内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 西澤 和純, 外 (NISHIZAWA Kazuyoshi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PHOTSENSITIVE ORGANIC INSULATING MATERIAL COMPOSITION, INSULATING FILM, GATE INSULATING FILM, TRANSISTOR, ELECTRONIC DEVICE, AND METHOD FOR MANUFACTURING TRANSISTOR

(54) 発明の名称: 感光性有機絶縁材料組成物、絶縁膜、ゲート絶縁膜、トランジスタ、電子デバイス及びトランジスタの製造方法

(57) Abstract: An objective of the present invention is to provide a photosensitive organic insulating composition having sufficient absorption, even of i-line rays, as a photosensitive organic insulating composition that has little influence on device reliability and is capable of forming a gate insulating film for transistors. An objective of the present invention is also to provide a gate insulating film and a transistor. A photosensitive organic insulating composition according to one embodiment of the present invention contains a polymer having a chalcone skeleton.

(57) 要約: 本発明は、デバイス信頼性に与える影響の小さく、トランジスタ用ゲート絶縁膜を形成できる感光性有機絶縁組成物として、i線でも十分な吸収を持つ感光性有機絶縁組成物を提供することを目的とする。また、ゲート絶縁膜及びトランジスタを提供することを目的とする。本発明の一実施態様の感光性有機絶縁組成物は、カルコン骨格を有するポリマーを含む。



WO 2024/189876 A1

明 細 書

発明の名称：

感光性有機絶縁材料組成物、絶縁膜、ゲート絶縁膜、トランジスタ、電子デバイス及びトランジスタの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、感光性有機絶縁材料組成物、絶縁膜、ゲート絶縁膜、トランジスタ、電子デバイス及びトランジスタの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 有機薄膜トランジスタ（OTFT）などの有機エレクトロニクスに用いられる有機絶縁膜材料として、直接パターニングが可能な感光性を持つ材料が用いられる場合がある。例えば、非特許文献1には、感光性樹脂材材料であるポリビニルシンナメート（ポリ（けい皮酸ビニル）とも言い、以後、PVCiを言うことがある。）をゲート絶縁膜として用いたOTFTが開示されている。しかしながら、PVCiは露光に使用する光がi線（波長365nm）である場合、i線の吸収が非常に小さく、i線単色光源を用いると硬化に非常に大きな露光量を要するなどの問題があった。このような背景から、PVCiと同程度の絶縁特性を維持しながら、i線の吸収が大きく、i線単色光源を用いても、硬化に大きな露光量を要らない感光性有機絶縁組成物が求められていた。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：Feng, L. et al. Unencapsulated Air-stable Organic Field Effect Transistor by All Solution Processes for Low Power Vapor Sensing. Sci. Rep. 6, 20671; doi: 10.1038/srep20671 (2016).

発明の概要

[0004] 本発明の第1の態様は、カルコン骨格を有するポリマーを含む、感光性有機絶縁材料組成物である。

本発明の第2の態様は、第1の態様の感光性有機絶縁材料組成物の光硬化物である、絶縁膜である。

本発明の第3の態様は、第1の態様の感光性有機絶縁材料組成物の光硬化物である、ゲート絶縁膜である。

本発明の第4の態様は、第3の態様のゲート絶縁膜を有する、トランジスタである。

本発明の第5の態様は、第4の態様の薄膜トランジスタを有する、電子デバイスである。

本発明の第6の態様は、第1の態様の感光性有機絶縁材料組成物を基板に塗布する工程と、露光により、前記感光性有機絶縁材料組成物を硬化してゲート絶縁膜を形成する工程と、を含むゲート絶縁膜の製造方法である。

本発明の第7の態様は、第6の態様のゲート絶縁膜の製造方法によりゲート絶縁膜を形成する工程を含む、トランジスタの製造方法である。

図面の簡単な説明

[0005] [図1]有機薄膜トランジスタの断面形状を示す図である。(a)：ボトムゲート-トップコンタクト型有機薄膜トランジスタ；(b)：ボトムゲート-ボトムコンタクト型有機薄膜トランジスタ；(c)：トップゲート-トップコンタクト型有機薄膜トランジスタ；(d)：トップゲート-ボトムコンタクト型有機薄膜トランジスタ。

[図2]実施例1であるボトムゲート-ボトムコンタクト型有機薄膜トランジスタの構造を示す模式断面図である。

[図3]実施例1で調製した組成物から得られた有機絶縁膜の電気特性を調べるために作製したMetal-Insulator-Metal構造の模式図である。

[図4]実施例1、6、比較例1で得られた絶縁膜に対して、露光量に対する残

膜率を示す図である。

[図5]実施例1、6、比較例1で得られた絶縁膜に対して、露光量に対する残膜率を示す図である。図4の拡大図である。

[図6]実施例1、6、比較例1において、図3示すMIM構造の上部電極一下部電極間のリーク電流を示す図である。

[図7]実施例1、16において、有機薄膜トランジスタの作製方法を示す図である。

[図8]実施例1で完成したOTFTの顕微鏡像を示す図である。

[図9]作製したOTFTの伝達特性およびバイアスストレステストの結果を示す図である。

[図10]作製したOTFTの V_{TH} シフト量の結果を示す図である。

[図11]実施例16で得られた絶縁膜に対して、露光量に対する残膜率を示す図である。

[図12]実施例16で得られた絶縁膜に対して、露光量に対する残膜率を示す図である。図11の拡大図である。

[図13]実施例16、比較例1において、図3示すMIM構造の上部電極一下部電極間のリーク電流を示す図である。

[図14]実施例16で完成したOTFTの顕微鏡像を示す図である。

[図15]実施例16作製したOTFTの伝達特性およびバイアスストレステストの結果を示す。

[図16]比較例1作製したOTFTの伝達特性およびバイアスストレステストの結果を示す。

発明を実施するための形態

[0006] (感光性有機絶縁材料組成物)

以下、本発明の感光性有機絶縁材料組成物について、第一実施形態及び第二実施形態を用いて、詳細に説明する。

[0007] [第一実施形態]

第一実施形態の感光性有機絶縁材料組成物は、カルコン類化合物と、ポリ

ビニルシンナメート（PVC i）と、を含む

[0008] <カルコン類化合物>

カルコン類化合物は、（無置換）カルコン、置換カルコン等のカルコン誘導体である。置換カルコンとしては、例えば、炭素原子数1～5を有するアルキル基、炭素原子数1～5を有するアルコキシ基、炭素原子数1～5を有するポリオキシアルキル基、炭素原子数1～5を有するアルキルアミノ基、炭素原子数1～5を有するチオアルキル基、炭素原子数1～5を有するスルホニル基、ニトロ基、シアノ基等の置換基からなる群から選択される1種以上を有するカルコンが挙げられる。中でも、炭素原子数1～5を有するアルキル基、炭素原子数1～5を有するアルコキシ基、炭素原子数1～5を有するポリオキシアルキル基等の置換基からなる群から選択される1種以上を有するカルコンが好ましい。置換基の数が1～3が好ましく、1であることがより好ましい。置換位置は、不飽和カルボニルのアルケン側のベンゼン環にあることが好ましく、オルト、パラ位に置換されたことがより好ましい。光2量化反応を行いやすい観点及びi線吸収を増大する観点から、不飽和カルボニルのアルケン側のベンゼン環のパラ位において、1つの炭素原子数1～5を有するアルコキシ基が置換されたカルコンが好ましく、炭素原子数1～3を有するアルコキシ基がより好ましい。

カルコン類化合物の具体例としては、例えば、カルコン、メトキシカルコン等が挙げられる。カルコン、2-メトキシカルコン、4-メトキシカルコンがより好ましい。4-メトキシカルコン（今後、単にメトキシカルコンをいうことがある。）が更に好ましい。

本実施形態に係るカルコン類化合物としては、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0009] <ポリビニルシンナメート（PVC i）>

ポリビニルシンナメートは、ポリ（けい皮酸ビニル）とも言う。例えば、シグマアルドリッチジャパン合同会社から入手することができる。

[0010] <溶媒>

本実施形態の感光性有機絶縁材料組成物は、更に溶媒を含んでもよい。溶媒として、アルコール系溶媒、エステル系溶媒、炭化水素系芳香族溶媒、アミド系溶媒、ケトン系溶媒、グリコールエーテル系溶媒、エーテル系溶媒などが挙げられる。溶解性と成膜性の観点から、含まれる溶剤としてはエステル系、ケトン系溶媒が好ましく、中でも、プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセタート（PGMEA）、シクロペンタノンが好ましい。

[0011] <その他の成分>

耐候性、耐光性を高めるため、既知の酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤を添加してもよい。密着性を高めるため既知の密着性付与剤を添加してもよい。レベリング性、表面の濡れ性あるいは疎水性を高めるため、既知の表面改質剤を添加してもよい。

[0012] <組成物の組成比>

本実施形態の感光性有機絶縁材料組成物は、上記カルコン類化合物と、ポリビニルシンナメートとを以下の質量比で含んでもよい。ポリビニルシンナメートの質量に対するカルコン類化合物の総質量の比は0.01~1であり、好ましくは0.01~0.3であり、より好ましくは0.03~0.3であり、さらに好ましくは0.05~0.1である。

本実施形態の感光性有機絶縁材料組成物においては、組成物の総量100質量%に対して、カルコン類化合物とポリビニルシンナメートとの総量が、10質量%~30質量%であることが好ましく、10質量%~15質量%であることがより好ましい。

本実施形態の感光性有機絶縁材料組成物においては、組成物の総量100質量%に対して、カルコン類化合物の総量が、0.1質量%~15質量%であることが好ましく、0.1質量%~3質量%であることがより好ましい。

[0013] <組成物のi線感度>

本実施形態の感光性有機絶縁材料組成物は、300~370nmの波長範囲に吸収スペクトルのピークを有することが好ましく、320~370nm

の波長範囲に吸収スペクトルのピークを有することがより好ましく、340～370 nmの波長範囲に吸収スペクトルのピークを有することが更に好ましく、i線（365 nm）に吸収スペクトルのピークを有することが最も好ましい。本実施形態の感光性有機絶縁材料組成物は、ポリビニルシナメートの以外に、カルコン類化合物も含むので、ポリビニルシナメートのみを含む場合に比べて、i線で吸収が大きくなる。その結果、同じ光強度のi線露光機を用いる場合、光硬化に必要な時間が短くなる。生産性が大きく向上することができる。

本実施形態の感光性有機絶縁材料組成物のi線における吸光強度は、カルコン類化合物の種類、カルコン類化合物の含有量などで調整することができる。例えば、カルコン類化合物が無置換のカルコンである場合、感光性有機絶縁材料組成物の溶媒を除いた成分（固形分）100質量%において、10質量%～50質量%であることが好ましい。また、カルコン類化合物がメトキシカルコンである場合、5質量%～25質量%であることが好ましい。

[0014] 〔第二実施形態〕

第二実施形態の感光性有機絶縁材料組成物は、カルコン骨格を有するポリマーを含む。

[0015] <カルコン骨格を有するポリマー>

本実施形態に係る前記ポリマーに有するカルコン骨格とは、上記第一実施形態の感光性有機絶縁材料組成物に含まれている各種カルコン類化合物由来の構造である。本実施形態に係るカルコン類化合物は、上記第一実施形態に係るカルコン類化合物と同じ意味であり、その好ましい例も同じである。本実施形態に係る前記ポリマーに有するカルコン骨格は、前記ポリマーの主鎖に連結した側鎖に含まれている構造であることが好ましい。

本実施形態に係る前記ポリマーの主鎖は、エチレン性不飽和結合を有するモノマーの重合反応により生成したビニルポリマー鎖であることが好ましい。

本実施形態に係る、カルコン骨格を有するポリマーは、ビニルポリマー主

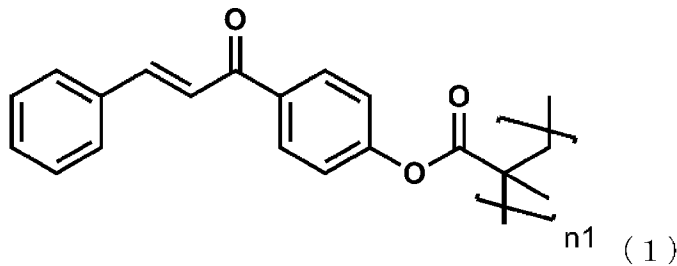
鎖と、カルコン骨格を含む側鎖とを有することが好ましい。

[0016] 本実施形態に係る、カルコン骨格を有するポリマーは、ビニルポリマー主鎖と、カルコン骨格を含む側鎖とを含む以外に、カルコン骨格を含まない側鎖を含んでもよい。本実施形態に係る、カルコン骨格を有するポリマーは、ビニルポリマー主鎖と、カルコン骨格を含む側鎖とを含む以外に、他の側鎖を含まないことが好ましい。

[0017] 本実施形態に係る、カルコン骨格を有するポリマーは、エチレン性不飽和基を有する置換カルコン化合物を含む単量体の重合体又は共重合体であることが好ましい。前記エチレン性不飽和基を有する置換カルコン化合物が、エチレン性不飽和基を有するカルコン、及びエチレン性不飽和基とメトキシ基とを有するカルコンからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

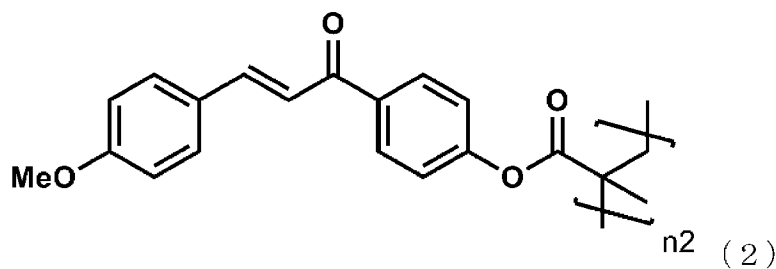
本実施形態に係る、カルコン骨格を有するポリマーの具体例としては、例えば、以下の式(1)～(3)で表すポリマーが挙げられる。

[0018] [化1]



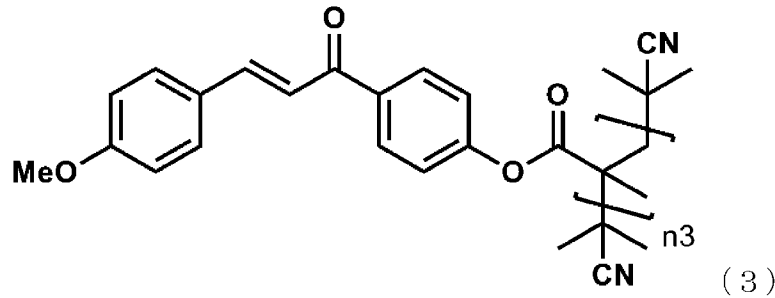
(式(1)中、 $n1$ は1～1000の整数である。)

[0019] [化2]



(式(2)中、 $n2$ は1～1000の整数である。)

[0020] [化3]



(式 (3) 中、 $n3$ は 1 ~ 1000 の整数である。)

[0021] 本実施形態に係る、カルコン骨格を有するポリマーの重量平均分子量は、5000 ~ 100000 であることが好ましく、10000 ~ 80000 であることがより好ましく、20000 ~ 50000 であることが更に好ましい。

重量平均分子量の測定方法は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を適用できる。

[0022] 本実施形態に係る、カルコン骨格を有するポリマーは、カルコン骨格 (カルコン類化合物由来の構造、例えば、下記スキームの化合物 3 の -OH 基を除く構造) の含有量は、ポリマー 100 質量% に対して、20 質量% ~ 97 質量% であることが好ましく、50 質量% ~ 80 質量% であることがより好ましい。

[0023] <カルコン骨格を有するポリマーの製造方法>

本実施形態に係る、カルコン骨格を有するポリマーの製造方法は、上記式 (2) のポリマーを例として用いて、以下詳細に説明する。

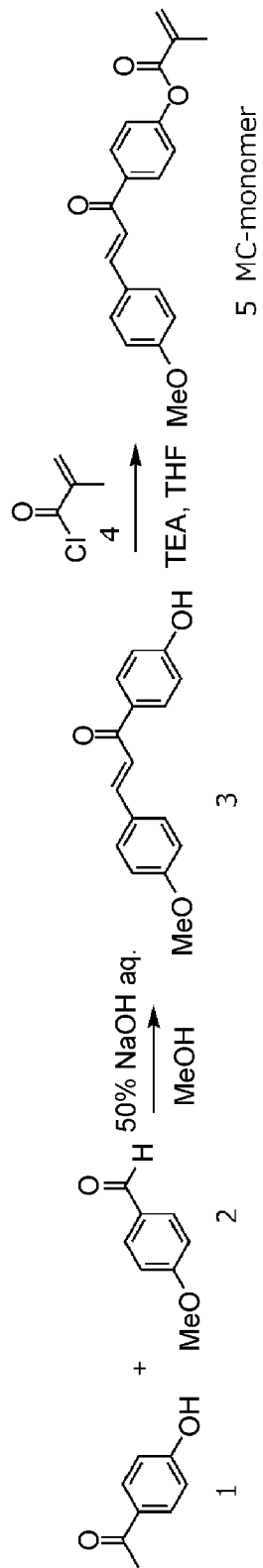
本実施形態に係るポリマーの製造方法は、カルコン骨格を有するエチレン性不飽和化合物を合成する工程と、前記エチレン性不飽和化合物を重合させてビニルポリマー主鎖を形成する重合工程とを含む。

[0024] 上記カルコン骨格を有するエチレン性不飽和化合物は、ヒドロキシ基及びカルコン骨格を有する化合物と、エチレン性不飽和基を有する酸クロリドを溶剤中で反応させる公知の方法で製造できる。例えば、以下のスキーム 1 に示すように、非特許文献 2 に記載の方法で化合物 3 を合成する。得られたフ

エノール誘導体の化合物3（あるいは、Biosynth製4'-ヒドロキシ-4-メトキシカルコンを用いる）と化合物4と反応させて、化合物5を合成する方法が挙げられる。

[0025]

[化4]



スキーム 1

[0026] (非特許文献2 : X. Yang et. al. Synthesis of a series of novel dihydroartemi

sinin derivatives containing a substituted chalcone with greater cytotoxic effects in leukemia cells, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, Volume 19, Issue 15, (2009), Pages 4385-4388.)

[0027] エチレン性不飽和化合物を重合させる重合工程において、例えば、エチレン性不飽和化合物をラジカル共重合するとき、該ラジカル共重合には溶液重合、乳化重合、懸濁重合、及び塊状重合等の公知の方法を用いることが出来る。

溶液重合において用いる溶剤は上記の単量体、及び本発明の重合体が溶解する限り、何ら制限されず、例えば、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、これらの溶剤を混合して用いることも出来る。

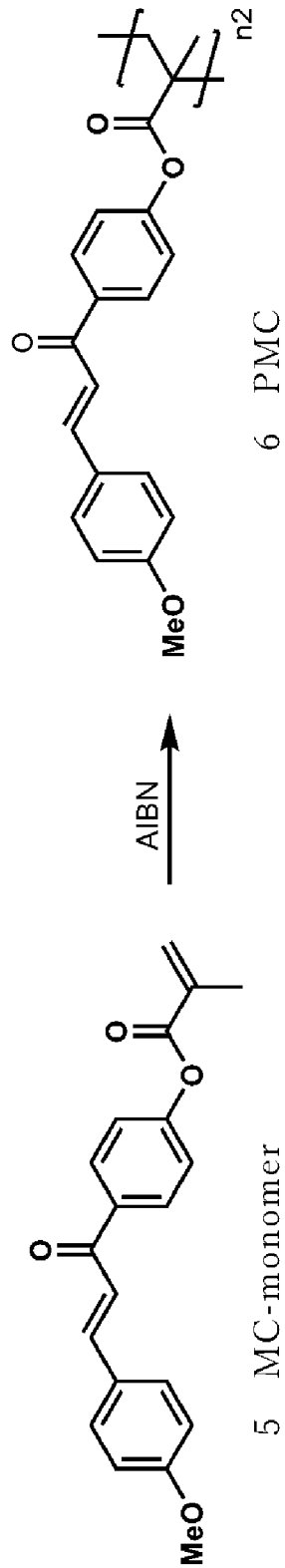
[0028] 重合温度は用いる開始剤に依存して選択されるが、特に制限されない。開始剤は特に制限されず、アゾイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、ジ(t-ブチル)パーオキサイド等の過酸化物系開始剤が例示される。具体例として、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)が挙げられる。反応時間は何ら制限されず用いる開始剤の半減期に従い設定されるが、経済性の観点から4~30時間が好ましい。

[0029] 例えば、以下のスキーム2に示すように、上記得た化合物5を重合させて化合物6を合成する。

合成反応の条件は実施例で詳細に説明する。また、化合物6の評価結果も実施例で説明する。

[0030]

[化5]



スキーム 2

[0031] 上記重合工程において、重合反応の原料であるエチレン性不飽和単量体は、上記スキーム 2 の化合物 5 のようなカルボン骨格を有するエチレン性不飽

和化合物以外に、カルコン骨格を有しないエチレン性不飽和化合物を含んでもよい。カルコン骨格を有しないエチレン性不飽和化合物を含む場合、得られるポリマーの側鎖は、カルコン骨格を有する側鎖以外に、カルコン骨格を有しない側鎖も含む。その場合、カルコン骨格を有するエチレン性不飽和化合物の総質量100質量部に対して、カルコン骨格を有しないエチレン性不飽和化合物の総質量は、0～50質量部であることが好ましく、0～30質量部であることがより好ましく、0質量部であることが更に好ましい。

[0032] <溶媒>

本実施形態の感光性有機絶縁材料組成物は、更に溶媒を含んでもよい。溶媒として、アルコール系、エステル系、ケトン系溶媒などが挙げられる。中に、プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセタート (PGMEA)、シクロペンタノンが好ましい。また、上記重合反応で用いる溶媒をそのまま、組成物の溶媒の一部として用いてもよい。

[0033] <その他の成分>

耐候性、耐光性を高めるため、既知の酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤を添加してもよい。密着性を高めるため既知の密着性付与剤を添加してもよい。レベリング性、表面の濡れ性あるいは疎水性を高めるため、既知の表面改質剤を添加してもよい。

[0034] <組成物の組成比>

本実施形態の感光性有機絶縁材料組成物の溶媒を除いた成分（固形分）100質量%において、上記カルコン骨格を有するポリマーを50質量%～100質量%であることが好ましく、75質量%～100質量%であることがよりこのましい。100質量%であることが更に好ましい。カルコン類化合物と、ポリビニルシンナメートとを以下の質量比で含んでもよい。

本実施形態の感光性有機絶縁材料組成物においては、組成物の総量100質量%に対して、上記カルコン骨格を有するポリマーの総量が、10質量%～30質量%であることが好ましく、10質量%～15質量%であることがより好ましい。

[0035] <組成物の i 線感度>

本実施形態の感光性有機絶縁材料組成物は、300～370 nmの波長範囲に吸収スペクトルのピークを有することが好ましく、320～370 nmの波長範囲に吸収スペクトルのピークを有することがより好ましく、340～370 nmの波長範囲に吸収スペクトルのピークを有することが更に好ましく、i線（365 nm）に吸収スペクトルのピークを有することが最も好ましい。本実施形態の感光性有機絶縁材料組成物は、カルコン骨格を有するポリマーを含むので、従来技術のポリビニルシナメートのみを含む場合に比べて、i線で吸収が大きくなる。その結果、同じ光強度のi線露光機を用いる場合、光硬化に必要な時間が短くなる。生産性が大きく向上することができる。

本実施形態の感光性有機絶縁材料組成物のi線における吸光強度は、カルコン骨格に対するカルコン類化合物の種類、ポリマー中のカルコン骨格の含有量などで調整することができる。例えば、カルコン類化合物がメトキシカルコンである場合、すなわちメトキシカルコン骨格を有するポリマーである場合、50～90質量部であることが好ましい。i線吸収が大きい場合、深部硬化性が低下し、厚膜での光硬化や端部描画性の低下が生じる。所望の膜厚で優れた光硬化性を得るために、任意に含有量を調整できる。

[0036] (有機絶縁膜)

本発明の一実施形態の有機絶縁膜（以後、本実施形態の有機絶縁膜をいう）は、上記説明した第一実施形態及び第二実施形態の感光性有機絶縁材料組成物からなる群から選択される1種以上（以後、本実施形態に係る組成物を言うことがある。）を基材上に成膜し、光硬化してから得られるもの（光硬化物）である。本実施形態に係る組成物は、種々の基材上に印刷出来る。使用する有機溶剤としては、該組成物に含まれている化合物を溶解し、同時に有機薄膜トランジスタなどのデバイスの製造に用いる有機半導体等の材料を溶解しない溶剤であれば何ら制限なく用いることができ、例えば、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベ

ンゼン、N-ヘキシルベンゼン、テトラリン、デカリン、イソプロピルベンゼン、クロロベンゼン、などの芳香族炭化水素溶剤；塩化メチレン、1, 1, 2-トリクロロエチレン等の塩素化脂肪族炭化水素化合物；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン等の脂肪族環状エーテル化合物；メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン化合物；エチルアセテート、ジメチルフタレート、サリチル酸メチル、アミルアセテート、プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセタート（PGMEA）等のエステル化合物；n-ブタノール、エタノール、i s o o-ブタノール等のアルコール類；1-ニトロプロパン、2 硫化炭素、リモネン等が例示され、これらの溶剤は必要に応じて混合して使用することが出来る。上記合成用有機溶剤と同じ有機溶剤であることが好ましく、プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセタート（PGMEA）、シクロペンタノン等がより好ましい。

[0037] 塗工又は印刷方法には何ら制限はなく、例えば、スピコーティング、ドロップキャスト、ディップコーティング、ドクターブレードコーティング、パッド印刷、スキージコート、ロールコーティング、ロッドバーコーティング、エアナイフコーティング、ワイヤーバーコーティング、フローコーティング、グラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷、凸版反転印刷等を用いて印刷することが出来る。

[0038] 本実施形態に係る組成物は光二量化反応性を有する光架橋基を有し、該光架橋には放射線が好適に用いられ、放射線としては、例えば、波長245～450nmの紫外線・可視光が挙げられる。本発明の効果を最大限に発揮できる観点から、i 線付近が好ましく、i 線単色光源がより好ましい。放射線の射量は重合体の組成により適宜変更されるが、例えば、100～300mJ/cm²が挙げられ、架橋度の低下を防止し、かつ、プロセスの短時間化による経済性向上のため、好ましくは50～200mJ/cm²である。紫外線・可視光を照射する際の環境は特に制限されず、大気中、不活性ガス中、または一定量の不活性ガス気流下で行うことが出来る。必要に応じて組成物に

光増感剤を添加して光架橋反応を促進させることも出来る。用いる光増感剤には何ら制限はなく、例えば、ベンゾフェノン化合物、アントラキノン化合物、チオキサントン化合物、ニトロフェニル化合物等が挙げられる。また、該増感剤は必要に応じて2種以上を組み合わせ使用できる。また、本実施形態の有機絶縁膜の電気特性を高める観点から、実質的に光増感剤を含まないことを好ましい。ここで、光増感剤とは、自らが光を吸収して得たエネルギーを他の物質に渡すことで、光架橋反応のプロセスを助ける役割を果たす物質のことである。例えば、ベンゾフェノン化合物、アントラキノン化合物、チオキサントン化合物、ニトロフェニル化合物が挙げられる。上記説明した第一実施形態の感光性有機絶縁材料組成物に含まれているカルコン類化合物は、自らが光を吸収して自らが光架橋反応に参加する物質は、光増感剤ではない。

「実質的に含まない」意味は、光増感効果が見られないほど少ない量しか含まない意味であり、例えば、本実施形態に係る組成物において、0質量%～0.05質量%の範囲であることが好ましく、0質量%～0.01質量%の範囲であることがより好ましく、0質量%～0.05質量%の範囲であることがより好ましく、0質量%であることが更に好ましい。

[0039] また、本実施形態の有機絶縁膜に用いる感光性有機絶縁材料組成物は、短時間で効率良く光架橋出来る。より短時間で効率良く光架橋するため、例えば、i線を用いる場合、光照射時間を2分以内とすることが好ましい。なお、架橋時間の制御に好適であることから、例えば、i線を用いる場合、光照射時間を1分以内とすることがさらに好ましい。

[0040] 本実施形態の有機絶縁膜は、有機薄膜トランジスタ等の種々のデバイスの絶縁膜として好適に用いることができる。本実施形態の有機絶縁膜は、特に後述の有機薄膜トランジスタのゲート絶縁膜として好適に用いることができる。

[0041] (有機薄膜トランジスタ)

[0042] 本実施形態の有機薄膜トランジスタは図1に示すボトムゲートトップコ

ンタクト型（A）、ボトムゲートボトムコンタクト型（B）、トップゲートトップコンタクト型（C）、トップゲートボトムコンタクト型（D）のいずれの素子構造でもよい。本実施形態の重合体は特に（A）及び（B）の形態の素子への適用性が高い。実施例では、（B）の形態の素子を使用した。ここで、1は有機半導体層、2は基板、3はゲート電極、4はゲート絶縁層、5はソース電極、6はドレイン電極を示す。

[0043] 該有機薄膜トランジスタにおいて、用いることが出来る基材（基板）は素子を作製できる十分な平坦性を確保できれば特に制限されず、例えば、ガラス、石英、酸化アルミニウム、ハイドロシリコン、酸化シリコン、二酸化タンタル、五酸化タンタル、インジウム錫酸化物等の無機材料基板；プラスチック；金、銅、クロム、チタン、アルミニウム等の金属；セラミックス；コート紙；表面コート不織布等が挙げられ、これらの材料からなる複合材料又はこれらの材料を多層化した材料であっても良い。また、表面張力を調整するため、これらの材料表面をコーティングすることも出来る。

[0044] 基材として用いるプラスチックとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、トリアセチルセルロース、ポリカーボネート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリメチルペンテンー1、ポリプロピレン、環状ポリオレフィン、フッ素化環状ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリイミド、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ポリ（ジイソプロピルマレート）、ポリ（ジエチルマレート）、ポリ（ジイソプロピルマレエート）、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、ポリオレフィンエラストマー、ポリアミドエラストマー、スチレンブロック共重合体等が例示される。また、上記のプラスチックを2種以上用いて積層して基材として用いることができる。

[0045] 本実施形態で用いることが出来るゲート電極、ソース電極、又はドレイン電極としては、金、銀、アルミニウム、銅、チタン、白金、クロム、ポリシ

リコン、シリサイド、インジウム・錫・オキサイド（ITO）、酸化錫等の導電性材料が例示される。また、これらの導電性材料を複数、積層して用いることもできる。

[0046] また、ボトムゲートトップコンタクト型（A）型素子、ボトムゲートボトムコンタクト型（B）型素子では前記の有機半導体層の上、あるいは前記ゲート絶縁膜の上に電極を形成する。この場合、電極の形成方法としては特に制限はなく、蒸着、高周波スパッタリング、電子ビームスパッタリング等が挙げられ、前記導電性材料のナノ粒子を水又は有機溶剤に溶解させたインクを用いて、溶液スピコート、ドロップキャスト、ディップコート、ドクターブレード、ダイコート、パッド印刷、ロールコーティング、グラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷、凸版反転印刷等の方法を採用することも出来る。また、必要に応じて電極上にフルオロアルキルチオール、フルオロアリルチオール等を吸着させる処理を行っても良い。

[0047] 本実施形態の有機薄膜トランジスタで用いることが出来る有機半導体には何ら制限はなく、N型及びP型の有機半導体の何れも使用することができ、N型とP型を組み合わせたバイポーラトランジスタとしても使用できる。例えば、ポリピロール類、ポリチオフェン類、ポリアニリン類、ポリアリルアミン類、フルオレン類、ポリカルバゾール類、ポリインドール類、ポリ（p-フェニレンビニレン）類などを用いることができる。また、有機溶媒への溶解性を有する低分子物質、例えば、ペンタセンなどの多環芳香族の誘導体、フタロシアニン誘導体、ペリレン誘導体、テトラチアフルバレン誘導体、テトラシアノキノジメタン誘導体、フラーレン類、カーボンナノチューブ類などを用いることができる。具体的には、9, 9-ジ-n-オクチルフルオレン-2, 7-ジ（エチレンポロネート）と、5, 5'-ジブromo-2, 2'-バイチオフェンとの縮合物等があげられる。

[0048] 本実施形態において、有機半導体層を形成する方法としては、有機半導体を有機溶剤に溶解させて塗布、印刷する方法が好適に用いられるが、有機半

導体層の薄膜を形成出来る限り何らの制限もない。有機半導体層を有機溶剤に溶解させた溶液を印刷する際の溶液濃度は有機半導体の構造及び用いる溶剤により異なるが、より均一な半導体層の形成及び層の厚みの低減の観点から、0.5～5重量%であることが好ましい。この際の有機溶剤としては有機半導体が製膜可能な一定の濃度で溶解する限り何ら制限はなく、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、デカリン、インダン、1-メチルナフタレン、2-エチルナフタレン、1,4-ジメチルナフタレン、ジメチルナフタレン異性体混合物、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、メシチレン、イソプロピルベンゼン、ペンチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、テトラリン、オクチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、1,4-ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、 γ -ブチロラクトン、1,3-ブチレングリコール、エチレングリコール、ベンジルアルコール、グリセリン、シクロヘキサノールアセテート、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、アニソール、シクロヘキサノン、メシチレン、3-メトキシブチルアセテート、シクロヘキサノールアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、1,6-ヘキサンジオールジアセテート、1,3-ブチレングリコールジアセテート、1,4-ブタンジオールジアセテート、エチルアセテート、フェニルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチル-N-プロピルエーテル、テトラデカヒドロフェナントレン、1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン、デカヒドロ-2-ナフトール、1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフトール、 α -テルピネオール、イソホロントリアセ

チンデカヒドロ-2-ナフトール、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、2,6-ジメチルアニソール、1,2-ジメチルアニソール、2,3-ジメチルアニソール、3,4-ジメチルアニソール、1-ベンゾチオフェン、3-メチルベンゾチオフェン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、ジオキサン、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、アセトフェノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、リモネン等が例示されるが、好ましい性状の結晶膜を得るためには有機半導体の溶解力が高く、沸点が100℃以上の溶剤が適しており、キシレン、イソプロピルベンゼン、アニソール、シクロヘキサノン、メシチレン、1,2-ジクロロベンゼン、3,4-ジメチルアニソール、ペンチルベンゼン、テトラリン、シクロヘキシルベンゼン、デカヒドロ-2-ナフトールが好ましい。また、前述の溶剤2種以上を適切な割合で混合した混合溶剤も用いることが出来る。

[0049] 有機半導体層には必要に応じて各種有機・無機の高分子若しくはオリゴマー、又は有機・無機ナノ粒子を固体若しくは、ナノ粒子を水若しくは有機溶剤に分散させた分散液として添加でき、上記高分子誘電体層上に高分子溶液を塗布して保護膜を形成出来る。更に、必要に応じて本保護膜上に各種防湿コーティング、耐光性コーティング等を行うことが出来る。

[0050] 本実施形態有機薄膜トランジスタで用いることが出来るゲート電極、ソース電極、又はドレイン電極としては、アルミニウム、金、銀、銅、ハイドロプシリコン、ポリシリコン、シリサイド、スズ酸化物、酸化インジウム、インジウムスズ酸化物、クロム、白金、チタン、タンタル、グラフェン、カーボンナノチューブ等の無機電極、又はドーパされた導電性高分子（例えば、PEDOT-PSS）等の有機電極等の導電性材料が例示され、これらの導電性材料を複数、積層して用いることもできる。また、キャリアの注入効率を上げるために、これらの電極に表面処理剤を用いて表面処理を実施するこ

ともできる。このような表面処理剤としては、例えば、ベンゼンチオール、ペンタフルオロベンゼンチオール等を挙げることができる。

[0051] また、前記の基材、絶縁層または有機半導体層の上に電極を形成する方法に特に制限はなく、蒸着、高周波スパッタリング、電子ビームスパッタリング等が挙げられ、前記導電性材料のナノ粒子を水又は有機溶剤に溶解させたインクを用いて、溶液スピコート、ドロップキャスト、ディップコート、ドクターブレード、ダイコート、パッド印刷、ロールコーティング、グラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷、凸版反転印刷等の方法を採用することも出来る。

[0052] 本実施形態の有機薄膜トランジスタは、例えば、実施例で用いたボトムゲートーボトムコンタクト型の形態の素子を用いることができる。図2は、本実施形態の一例であるボトムゲートーボトムコンタクト型有機薄膜トランジスタの構造を示す模式断面図である。この有機薄膜トランジスタには、基板2と、基板2上に形成されたゲート電極3と、ゲート電極3上に形成されたゲート絶縁層4と、ゲート絶縁層4上にチャンネル部を挟んで形成されたソース電極5及びドレイン電極6と、電極上に形成された有機半導体層1とが、備えられている。

[0053] 本実施形態の有機薄膜トランジスタは、有機薄膜トランジスタ素子の実用性の観点から、移動度が $0.20\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが好ましい。

[0054] 本実施形態の有機薄膜トランジスタは、有機薄膜トランジスタ素子の実用性の観点から、閾値電圧が -10.0 V 以上で 0 V より小さいことが好ましい。

[0055] 本実施形態の有機薄膜トランジスタは、有機薄膜トランジスタ素子の実用性の観点から、漏洩電流密度が $10^{-9}\text{ A}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。

[0056] (有機薄膜トランジスタを含む電子デバイス)

本実施形態の電子デバイスは、上記本実施形態の有機薄膜トランジスタを含む。本実施形態の電子デバイスとしては、例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子、有機光電変換素子、ディスプレイなどが挙げられる。

実施例

[0057] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明が実施例に限定されるものではない。

[0058] 以下、本発明の実施例に用いた原料、装置等を説明する。

[0059] (原料)

カルコン：東京化成工業株式会社、製品コード C0071、純度（試験方法）： >98.0% (GC)

メトキシカルコン：東京化成工業株式会社、製品コード M1409、純度（試験方法）： >98.0% (GC)

ポリビニルシンナメート (PVCi)：Sigma-Aldrich、製品コード 182648

シクロペンタノン：富士フィルム和光純薬工業株式会社、製品コード 039-09716、純度（試験方法）： >95.0% (GC)

PGMEA：東京化成工業株式会社、製品コード P1171、純度（試験方法）： >98.0% (GC)

シリコンウェハ：湘南電子材料研究所、P型比抵抗 $1 \Omega \text{cm}$ 以下

ガラス基板：湘南電子材料研究所、ソーダライム

有機半導体層原料：2-デシル-7-フェニル [1] ベンゾチエノ [3, 2-b] [1] ベンゾチオフエン、東京化成工業株式会社、製品コード D5491、純度（試験方法）： >99.5% (HPLC)

有機半導体層添加原料：ポリスチレン、Sigma-Aldrich、製品コード 182427、average Mw ~280,000 (GPC)

[0060] (装置)

成膜用装置：スピンコーター（ミカサ株式会社製、MS-A150）

i線露光機：マルチライト（ウシオ電機株式会社製）

フォトリソグラフィー

重量平均分子量：GPC（TOSO製：GPC-8020）

残膜率：触針式プロファイラ（K L A - T e n c o r社製：P 1 6）

各電気特性評価：半導体パラメータ・アナライザ（ケースレーインストルメンツ社製：4 2 0 0 A - S C S型）

[0061] （評価方法）

平均分子量：GPC（T O S O製：GPC-8020）で算出

カルコン骨格の含有量：合成原料の仕込み比から算出

残膜率：露光前の膜厚に対する、露光・現像後の膜厚の割合

リーク電流：半導体パラメータ・アナライザによるMetal-Insulator-Metal構造の電流-電圧（I-V）測定により取得

誘電率：半導体パラメータ・アナライザによるMetal-Insulator-Metal構造のキャパシタンス測定から算出

伝達特性：半導体パラメータ・アナライザにより取得

バイアスストレステストによる閾値電圧のシフト量：ソースゲート間に一定の電圧（VGS=-20V）を印加するNegative Bias Stress（NBS）テストにより取得。印加時間を1秒、10秒、100秒、1000秒とし、各印加時間経過後に伝達特性を測定して閾値電圧の差を算出した。

[0062] （合成例1）

「ヒドロキシ基及びメトキシカルコン骨格を有する化合物（上記スキーム1の化合物3）の合成」

化合物3：〈物質名：4'-ヒドロキシ-4-メトキシカルコン〉

A r下、20Lの4つ口フラスコに4-ヒドロキシアセトフェノン（富士フィルム和光純薬株式会社製、390g）、p-アニスアルデヒド（富士フィルム和光純薬株式会社製、390g）、メタノール（富士フィルム和光純薬株式会社製、5.5L）を混合した。次いで、氷浴中で内温15℃以下に維持しながら50%NaOH水溶液（2.7L）を60分かけて滴下した。その後、氷浴を外して室温で95時間攪拌した。90Lの容器に蒸留水5.4Lをいれ、反応液を注いだ。次いで1N HCl水溶液（約35L）を少しずつ注いだ。内温が30℃を超えそうな場合は氷を加えて25℃程度に保

った。pH 4程度に調整し析出固体を吸引ろ過にて分取し、メタノールと蒸留水の混合溶液（2/1, 3 L）で洗浄、得られた固体を50℃で24時間減圧乾燥することで、淡黄色固体544.6 gを得た。エタノールを用いて再結晶を行い、淡黄色固体520.8 gの目的物を得た（収率71%）。

4'-ヒドロキシ-4-メトキシカルコンの¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (CDCl₃) 3.86 (3H, s), 5.52 (1H, s), 6.93 (4H, m), 7.41 (1H, m), 7.60 (2H, m), 7.81 (1H, m), 8.01 (2H, m)

[0063] (合成例2)

「メトキシカルコン骨格を有するエチレン性不飽和化合物（上記スキーム1の化合物5）の合成」

化合物5：＜物質名：(E)-4-(3-(4-メトキシフェニル)アクリロイル)フェニルメタクリレート＞

2 Lの4つ口フラスコにアルゴン下で4'-ヒドロキシ-4-メトキシカルコン（30.0 g）、THF (dry)を加え、溶解した。ここにトリエチルアミン（富士フィルム和光純薬株式会社製、15.5 g）を加え、氷水で冷却した後、塩化メタクリロイル（富士フィルム和光純薬株式会社製、14.8 g）を滴下した後、終夜攪拌した。反応器に水（600 mL）を注いだ後、分液ロートに移し、酢酸エチル（富士フィルム和光純薬株式会社製、1.2 L）で抽出した。次に酢酸エチル層を5%重曹水（600 mL）で2回、水（600 mL）で3回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤除去後、減圧濃縮（40℃/20 mmHg）し、淡黄色固体を得た。得られた粗体にエタノール（600 mL）を加え、30分間懸濁攪拌した後、ろ過し、白色の固体を得た。これを減圧乾燥（40℃/<1 mmHg）することで目的物を30.1 g（79.2%）得た。

(E)-4-(3-(4-メトキシフェニル)アクリロイル)フェニルメタクリレートの¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 2.09 (3H, s), 3.87 (3H, s), 5.81 (1H, m), 6.39 (1H, m), 6.93 (2H, d), 7.26 (2H, d), 7.38 (1H, m), 7.63 (2H, d), 7.78 (1H, m), 8.08 (2H, d)

[0064] (合成例3)

「メトキシカルコン骨格を有するポリマー (PMC: Poly(4-Methoxychalcone)) (上記式(2)で表す化合物、スキーム2の化合物6)の合成」

以上のスキーム2に示すように、合成例2で得た化合物5を重合させて化合物6を合成する。

3Lの4つ口フラスコにアルゴン下で(E)-4-(3-(4-メトキシフェニル)アクリロイル)フェニルメタクリレート、脱気したDMFを加え、攪拌した。ここにAIBN(富士フィルム和光純薬株式会社製、3.82g)を加えた後、60℃まで昇温し、21時間加熱攪拌した。放冷後、メタノール(30L)に滴下した。60分間攪拌した後、減圧ろ過し、メタノール(2L)で3回かけ洗いをし、得られた固体を減圧乾燥(50℃/ < 1 mmHg)し、目的のPMCを135g得た。

PMCの $^1\text{H-NMR}$ の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 1.57 (3H, br), 1.94 (1H, br), 3.75 (3H, br), 6.83 (2H, br), 7.31 (6H, m, br), 7.96 (2H, br)

得られた化合物6を重量平均分子量、カルコン骨格の含有量、固形分などを評価し、結果は以下に示す。評価方法は上記に示す。

重量平均分子量: 44131

カルコン骨格の含有量: 74質量部

[0065] (実施例1)

[組成物の調製]

カルコン3質量%及びポリビニルシンナメート10質量%は、シクロペン

タノンに溶解させ、本実施例の組成物を調製した。

[0066] [有機絶縁膜の作成と評価]

図3は、本実施例で調製した組成物から得られた有機絶縁膜の電気特性を調べるために作製したMetal-Insulator-Metal構造の模式図である。本実施例で調製した組成物を用いて、シリコンウェハ上にスピコート2000rpm, 60秒で成膜した。フォトリソグラフィー前の膜厚は450nmであった。80℃で20分プリベークを行い、様々なi線露光量で露光し、有機絶縁膜をPGMEAで現像を行った。図4と図5(図4の拡大図)は露光量に対する残膜率である。図5に示すように、2400mJ/cm²で残膜率がほぼ1に達した。

図6は図3示すMIM構造の上部電極-下部電極間のリーク電流である。

図6から、実施例1の有機絶縁膜は、後述の比較例1の有機絶縁膜とほぼ同等の絶縁性を有する事が分かった。

また、実施例1の有機絶縁膜の誘電率も評価した。

実施例1の有機絶縁膜の評価結果を表1に示す。

[0067] [有機薄膜トランジスタの製造と評価]

図7は、本実施形態による有機薄膜トランジスタ作製方法である。また、図2は作製した有機薄膜トランジスタの積層構造の模式図である。

まず、図7(1)の工程でゲート電極を形成した。絶縁性基板であるソーダライムウェハに、抵抗加熱型真空蒸着法でアルミニウム(Al)を50nm成膜した。次に電極加工を行った。まずAl層表面にポジ型フォトリソレジストであるスミレジストPF1-34A(住友化学製)をスピコート1500rpm, 45秒で成膜し、105℃で10分間プリベークを行いレジスト膜から溶媒を除去した。次に、フォトリソマスクを用いてi線ドーズ量270mJ/cm²でゲート電極パターンを露光し、105℃で10分間露光後ベーク(PEB)を行った。その後、室温25℃でテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)に1分間浸漬して露光部のレジストを除去した。基板を純水で洗浄した後、N₂ガスを吹き付けて乾燥させ、105℃で10分間

ポストバークした。次に、Al層の加工を行った。加温した混酸水溶液 ($\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 10 : 1 : 1 : 2$ 重量比) に基板を浸漬し、露出したAlをエッチングした。基板上のレジストをアセトンで除去し、純水で洗浄後、 N_2 ガスを吹き付けて乾燥させた。

次に、図7(2)の工程でゲート絶縁膜を形成した。本実施例で得られた組成物を、スピコート2000rpm、60秒で成膜し、80°Cで20分プリバークを行った。次にフォトマスクを用いてi線ドーズ量2400mJ/cm²で硬化させた。その後、室温25°Cで現像液としてPGMEAに浸漬し、ゲート電極のパッド部のみを開口した。その後、150°Cで1時間ポストバークした。

次に図7(3)の工程でソース/ドレイン電極を形成した。ゲート絶縁膜(層)の上に、抵抗加熱型真空蒸着法で金(Au)を50nm成膜した。次に電極加工を行った。図7(1)の工程と同様にレジスト工程およびエッチング工程を実施した。

最後に、図7(4)の工程で半導体層の形成を行った。ソース/ドレイン電極を作製した基板をUV処理した後、浸漬法によりAu電極表面にチオール系自己組織化単分子膜(SAM)を形成した。その後、有機半導体0.5質量%及びポリスチレン0.2質量%をキシレンに溶解させた半導体溶液を150°Cに加熱し、スピコート1000rpm、30秒で成膜し、120°Cで5分間ポストバークした。最後に各電極パッド上を払拭して半導体層のパターニングを行った。完成したOTFTの顕微鏡像を図8に示す。

図9に作製したOTFT(チャンネル長 $L = 50\mu\text{m}$ 、チャンネル幅 $W = 500\mu\text{m}$)の伝達特性およびバイアスストレステストの結果を示す。伝達特性はソース/ドレイン間電圧 $V_{ds} = -2\text{V}$ で取得した。バイアスストレステストはソース/ゲート間にバイアス電圧 $V_g = -20\text{V}$ を印加し、1秒印加後、10秒印加後、100秒印加後、1000秒印加後に取得して特性変化を取得した。図10に印加時間に対する閾値電圧のシフト量を示す。本実施例のゲート絶縁膜では1000秒印加で0.5Vの閾値電圧シフトが確認さ

れた。

[0068] (実施例 2 ~ 15)

[組成物の調製]

表 1 及び表 2 に示す組成で、実施例 2 ~ 5 の組成物を調製した。

[0069] [有機絶縁膜の作成と評価]

実施例 1 の組成物の代わりに、実施例 2 ~ 15 の組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様な方法で、有機絶縁膜を作成し、評価した。結果を表 1 及び表 2 に示す。

[0070] [有機薄膜トランジスタの製造と評価]

実施例 1 の組成物の代わりに、実施例 2 ~ 15 の組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様な方法で、有機薄膜トランジスタを作成し、評価した。結果を表 1 及び表 2 に示す。

[0071] (実施例 16)

[組成物の調製]

合成例 3 で得られたポリマー化メトキシカルコン膜を 10 質量%でシクロペンタノンに溶解させ、本実施例の組成物を調製した。

[0072] [有機絶縁膜の作成と評価]

図 3 は、本実施例で調製した組成物から得られた有機絶縁膜の電気特性を調べるために作製した Metal-Insulator-Metal 構造の模式図である。本実施例で調製した組成物を用いて、シリコンウェハ上にスピコート 2000 rpm, 60 秒で成膜した。フォトリソグラフィー前の膜厚は 450 nm であった。80°C で 20 分プリベークを行い、様々な i 線露光量で露光し、有機絶縁膜をシクロペンタノンで現像を行った。図 11 と図 12 (図 11 の拡大図) は露光量に対する残膜率である。図 12 に示すように、200 mJ/cm² で残膜率がほぼ 1 に達した。

図 13 は図 3 示す MIM 構造の上部電極-下部電極間のリーク電流である。

図 13 から、実施例 1 の有機絶縁膜は、後述の比較例 1 の有機絶縁膜と

ほぼ同等の絶縁性を有する事が分かった。

また、実施例 16 の有機絶縁膜の誘電率も評価した。

実施例 16 の有機絶縁膜の評価結果を表 2 に示す。

[0073] [有機薄膜トランジスタの製造と評価]

図 7 は、本実施形態による有機薄膜トランジスタ作製方法である。また、図 2 は作製した有機薄膜トランジスタの積層構造の模式図である。

まず、図 7 (1) の工程でゲート電極を形成した。絶縁性基板であるソーダライムウエハに、抵抗加熱型真空蒸着法でアルミニウム (Al) を 50 nm 成膜した。次に電極加工を行った。まず Al 層表面にポジ型フォトリソグリストであるスミレジスト PFI-34A (住友化学製) をスピコート 1500 rpm, 45 秒で成膜し、105℃で 10 分間プリベークを行いレジスト膜から溶媒を除去した。次に、フォトリソマスクを用いて i 線ドーズ量 270 mJ/cm² でゲート電極パターンを露光し、105℃で 10 分間露光後ベーク (PEB) を行った。その後、室温 25℃でテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) に 1 分間浸漬して露光部のレジストを除去した。基板を純水で洗浄した後、N₂ ガスを吹き付けて乾燥させ、105℃で 10 分間ポストベークした。次に、Al 層の加工を行った。加温した混酸水溶液 (H₃PO₄ : CH₃COOH : HNO₃ : H₂O = 10 : 1 : 1 : 2 重量比) に基板を浸漬し、露出した Al をエッチングした。基板上のレジストをアセトンで除去し、純水で洗浄後、N₂ ガスを吹き付けて乾燥させた。

次に、図 7 (2) の工程でゲート絶縁膜を形成した。本実施例で得られた組成物を、スピコート 2000 rpm, 60 秒で成膜し、80℃で 20 分プリベークを行った。次にフォトリソマスクを用いて i 線ドーズ量 2400 mJ/cm² で硬化させた。その後、室温 25℃で現像液としてシクロペンタノンに浸漬し、ゲート電極のパッド部のみを開口した。その後、150℃で 1 時間ポストベークした。

次に図 7 (3) の工程でソース/ドレイン電極を形成した。ゲート絶縁膜 (層) の上に、抵抗加熱型真空蒸着法で金 (Au) を 50 nm 成膜した。次

に電極加工を行った。図7(1)の工程と同様にレジスト工程およびエッチング工程を実施した。

最後に、図7(4)の工程で半導体層の形成を行った。ソース/ドレイン電極を作製した基板をUV処理した後、浸漬法によりAu電極表面にチオール系自己組織化単分子膜(SAM)を形成した。その後、有機半導体0.5質量%及びポリスチレン0.2質量%をキシレンに溶解させた半導体溶液を150℃に加熱し、スピコート1000rpm、30秒で成膜し、120℃で5分間ポストベークした。最後に各電極パッド上を払拭して半導体層のパターニングを行った。完成したOTFTの顕微鏡像を図13に示す。

図15に作製したOTFT(チャンネル長 $L=50\mu\text{m}$ 、チャンネル幅 $W=500\mu\text{m}$)の伝達特性およびバイアスストレステストの結果を示す。伝達特性はソース/ドレイン間電圧 $V_{ds}=-2\text{V}$ で取得した。バイアスストレステストはソース/ゲート間にバイアス電圧 $V_g=-20\text{V}$ を印加し、1秒印加後、10秒印加後、100秒印加後、1000秒印加後に取得して特性変化を取得した。図10に印加時間に対する閾値電圧のシフト量を示す。本実施例のゲート絶縁膜では1000秒印加で0.67Vの閾値電圧シフトが確認された。

[0074] (比較例1)

PVCiは10質量%でシクロペンタノンに溶解させ、本比較例の組成物を調製した。

[0075] [有機絶縁膜の作成と評価]

実施例1の組成物の代わりに、本比較例の組成物を用い、また、得られた有機絶縁膜をPGMEAで現像を行った外は、実施例1と同様な方法で、有機絶縁膜を作成し、評価した。結果を表1に示す。

[0076] [有機薄膜トランジスタの製造と評価]

比較例1として、上記実施例1でのOTFT作製プロセスにおいて、ゲート絶縁膜をPVCiとした。PVCiを10質量%でシクロペンタノンに溶解させ、スピコート2000rpm、60秒で成膜し、80℃で20分プ

リベークを行った。次にフォトマスクを用いて低圧水銀灯で十分に硬化させた。その後、室温25℃でシクロペンタノンに浸漬し、ゲート電極のパッド部のみを開口した。その後、150℃で1時間ポストベークした。

図16に作製したOTFT（チャンネル長 $L=50\ \mu\text{m}$ 、チャンネル幅 $W=500\ \mu\text{m}$ ）の伝達特性およびバイアスストレステストの結果を示す。伝達特性はソース／ドレイン間電圧 $V_{ds}=-2\text{V}$ で取得した。バイアスストレステストはソース／ゲート間にバイアス電圧 $V_g=-20\text{V}$ を印加し、1秒印加後、10秒印加後、100秒印加後、1000秒印加後に取得して特性変化を取得した。図9に印加時間に対する閾値電圧のシフト量を示す。PVCiでは1000秒印加で0.74Vの閾値電圧シフトが確認された。

[0077]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
PVC含有量(質量%)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
CH含有量(質量%)	3.0	0.3	0.5	1.0	10.0			
MC含有量(質量%)						1	0.3	0.5
組成物								
PMC								
溶媒	CPN	CPN	CPN	CPN	CPN	CPN	CPN	CPN
現像液	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA
i線感度 @残膜率85% (単位:mJ/cm ²)	1600	-	-	-	-	200	600	400
i線露光量 (単位:mJ/cm ²)	2400	2400 (82%)	2400 (80%)	2400 (79%)	2400 (72%)	200	600	600
現像後Ra(単位:nm)	5.1	3.4	3.6	3.7	4	3.5	2.9	1.7
誘電率 @100kHz	3	3.2	3.1	3.1	3.2	3.1	3	-
絶縁性 @1.0E-8 A/cm ² (単位:MV/cm)	> 4	> 4	> 4	> 4	> 4	> 4	> 4	-
OTFTの 評価	+0.4	+0.4	-	-	-	+0.4	-	-
NBS耐性 ΔV _{TH} @-20V, 1000s (単位:V)	+0.5	+0.4	-	-	-	+0.3	-	-

[0078]

[表2]

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	比較例 1
PVCi含有量(質量%)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0		10.0
CH含有量(質量%)			0.15	0.25	0.5	1.5	5.0		
MC含有量(質量%)	3.0	10.0	0.15	0.25	0.5	1.5	5.0		
組成物								10.0	
PMC									
溶媒	CPN	CPN	CPN	CPN	CPN	CPN	CPN	CPN	CPN
現像液	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	CPN	PGMEA
i線感度 @残膜率85% (単位:mJ/cm ²)	600	2000	400	400	400	400	4000	140	24000
i線露光量 (単位:mJ/cm ²)	600	2000	200	200	200	200	200	200	>20000
絶縁膜の 評価									
現像後Ra(単位:nm)	1.5	6.6	2.6	3.5	4	3.4	0.6	0.38	0.57
誘電率 @100kHz	3.3	-	-	-	-	-	-	3.5	3.1
絶縁性 @1.0E-8 A/cm ² (単位:MV/cm)	> 4	-	-	-	-	-	-	3.2	> 4
OTFTの 評価									
NBS耐性 ΔV _{TH} @-20V, 1000s (単位:V)	+0.5	-	-	-	-	-	-	+0.67	+0.74

[0079] 表中の符号の意味は以下である。

PVC i : ポリビニルシンナメート

CH : カルコン

MC : メトキシカルコン

PMC : ポリ (4 -メトキシカルコン)

CPN : シクロペンタノン

PGMEA : プロピレングリコール 1 -モノメチルエーテル 2 -アセター
ト

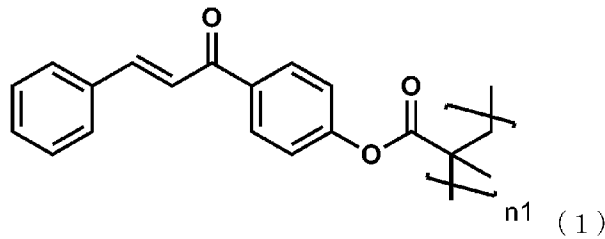
符号の説明

- [0080] 1、 1 1 : 有機半導体層
 2、 1 2、 2 2 : 基板
 3、 1 3、 3 3 : ゲート電極
 4、 1 4 : ゲート絶縁層
 5、 1 5、 3 5 : ソース電極
 6、 1 6、 3 6 : ドレイン電極
 2 2 : 基板
 2 3 : 電極
 2 4 : 絶縁層

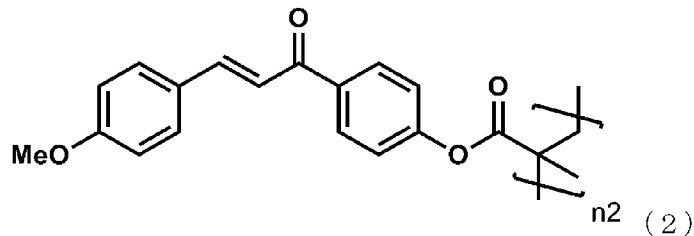
請求の範囲

- [請求項1] カルコン骨格を有するポリマーを含むことを特徴とする感光性有機絶縁材料組成物。
- [請求項2] 前記カルコン骨格を有するポリマーは、エチレン性不飽和基を有する置換カルコン化合物を含む単量体の重合体又は共重合体である、請求項1に記載の感光性有機絶縁材料組成物。
- [請求項3] 前記エチレン性不飽和基を有する置換カルコン化合物が、エチレン性不飽和基を有するカルコン、及びエチレン性不飽和基とメトキシ基とを有するカルコ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2に記載の感光性有機絶縁材料組成物。
- [請求項4] 前記カルコン骨格を有するポリマーは、下記一般式(1)～(3)で表される化合物のうちのいずれかである、請求項1に記載の感光性有機絶縁材料組成物。

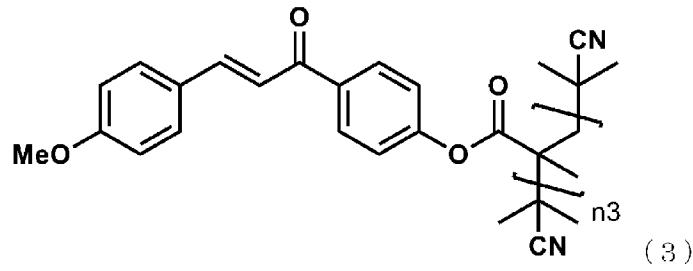
[化1]



[化2]



[化3]



(式(1)中、 n_1 は1~1000の整数である。式(2)中、 n_2 は1~1000の整数である。式(3)中、 n_3 は1~1000の整数である。)

[請求項5] 重量平均分子量が、5000~100000である、請求項1~4のいずれか1項に記載の感光性有機絶縁材料組成物。

[請求項6] 300~370nmの波長範囲に吸収スペクトルのピークを有する、請求項1~5のいずれか1項に記載の感光性有機絶縁材料組成物。

[請求項7] 請求項1~6のいずれか1項に記載の感光性有機絶縁材料組成物の光硬化物である、有機絶縁膜。

[請求項8] 請求項1~6のいずれか1項に記載の感光性有機絶縁材料組成物の光硬化物である、ゲート絶縁膜。

[請求項9] 請求項8に記載のゲート絶縁膜を有する、トランジスタ。

[請求項10] 請求項9に記載のトランジスタを有する、電子デバイス。

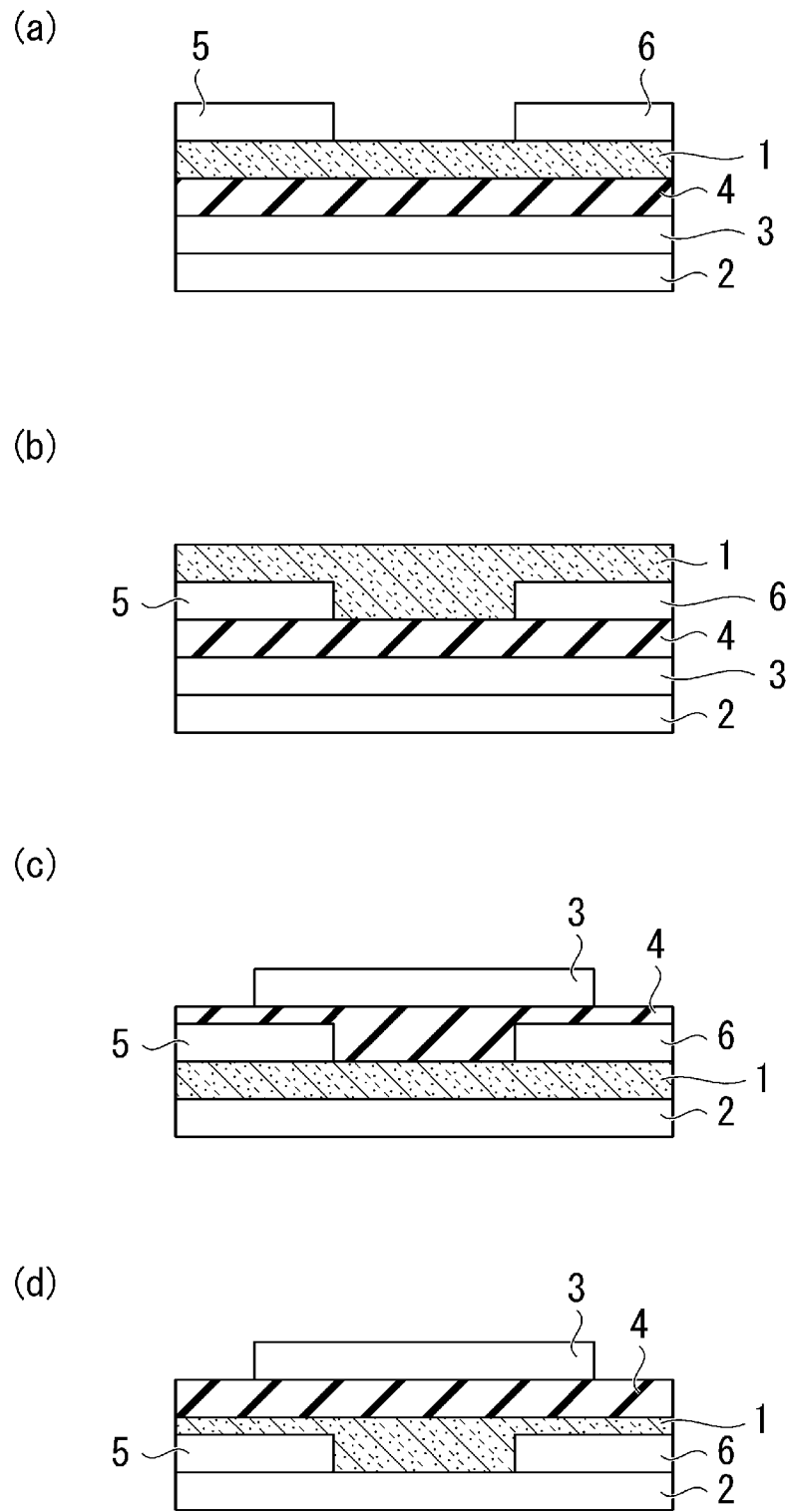
[請求項11] 請求項1~6のいずれか1項に記載の感光性有機絶縁材料組成物を基板に塗布する工程と、

露光により、前記感光性有機絶縁材料組成物を硬化してゲート絶縁膜を形成する工程と、を含む、ゲート絶縁膜の製造方法。

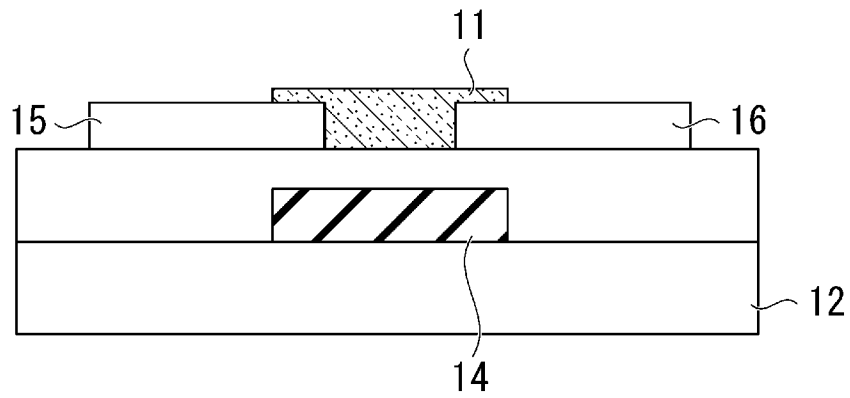
[請求項12] ゲート絶縁膜を有するトランジスタの製造方法であって、

請求項11に記載のゲート絶縁膜の製造方法により前記ゲート絶縁膜を形成する工程を含む、トランジスタの製造方法。

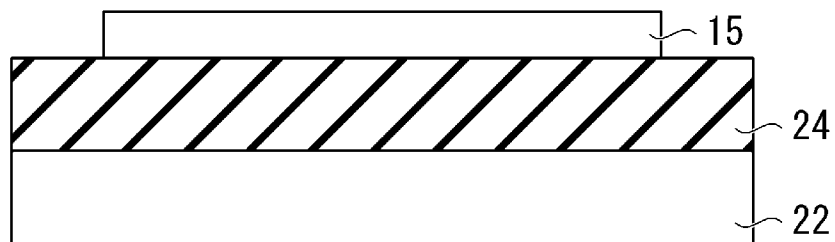
[図1]



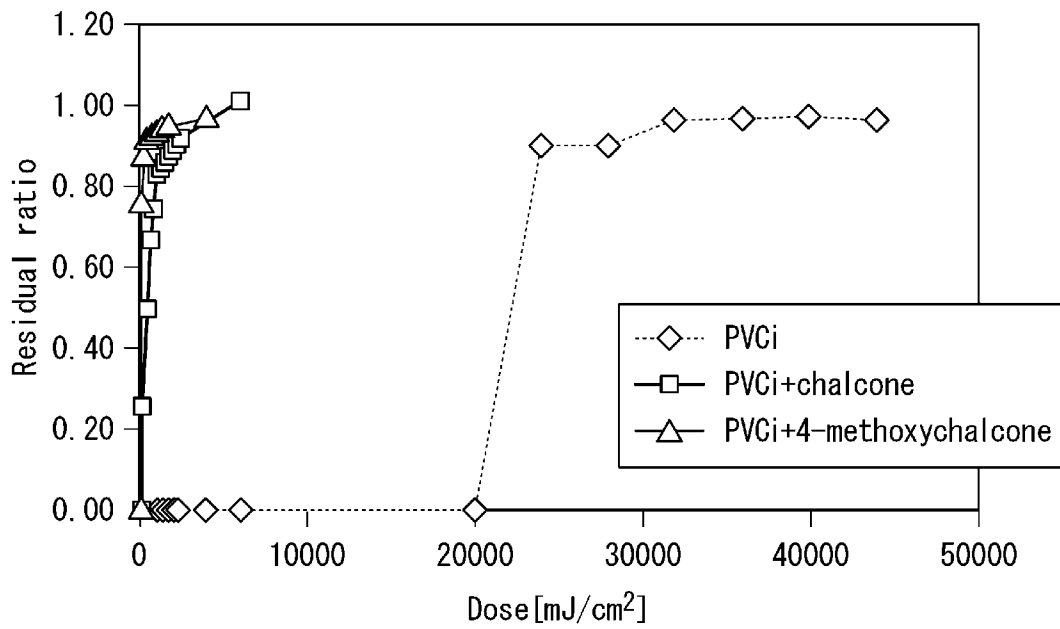
[図2]



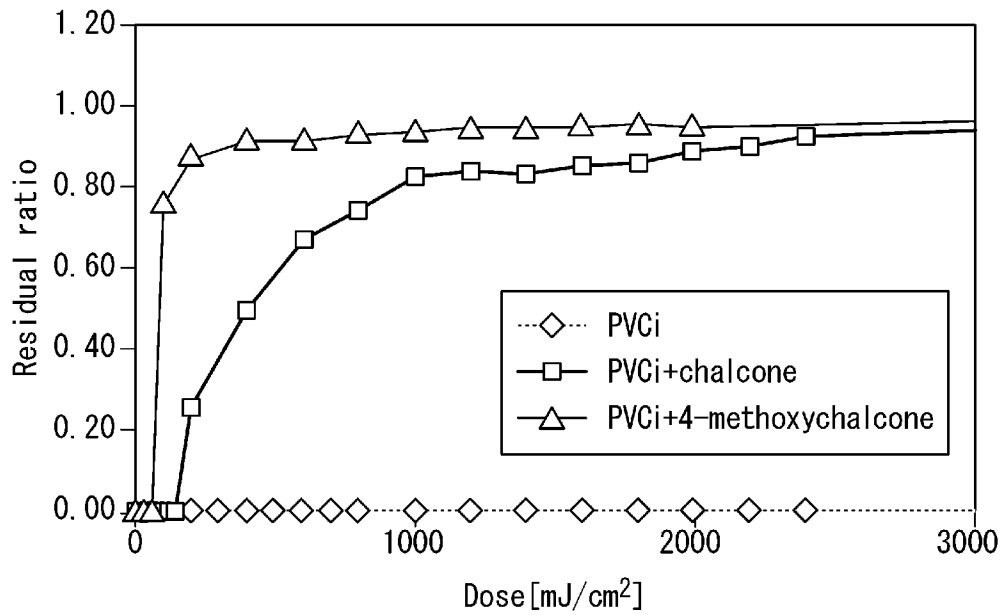
[図3]



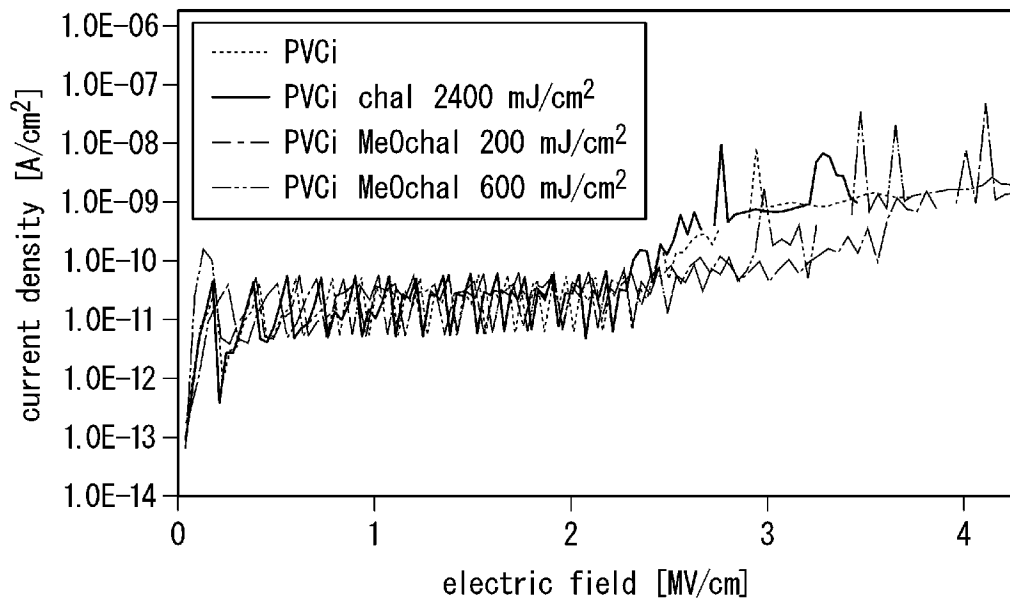
[図4]



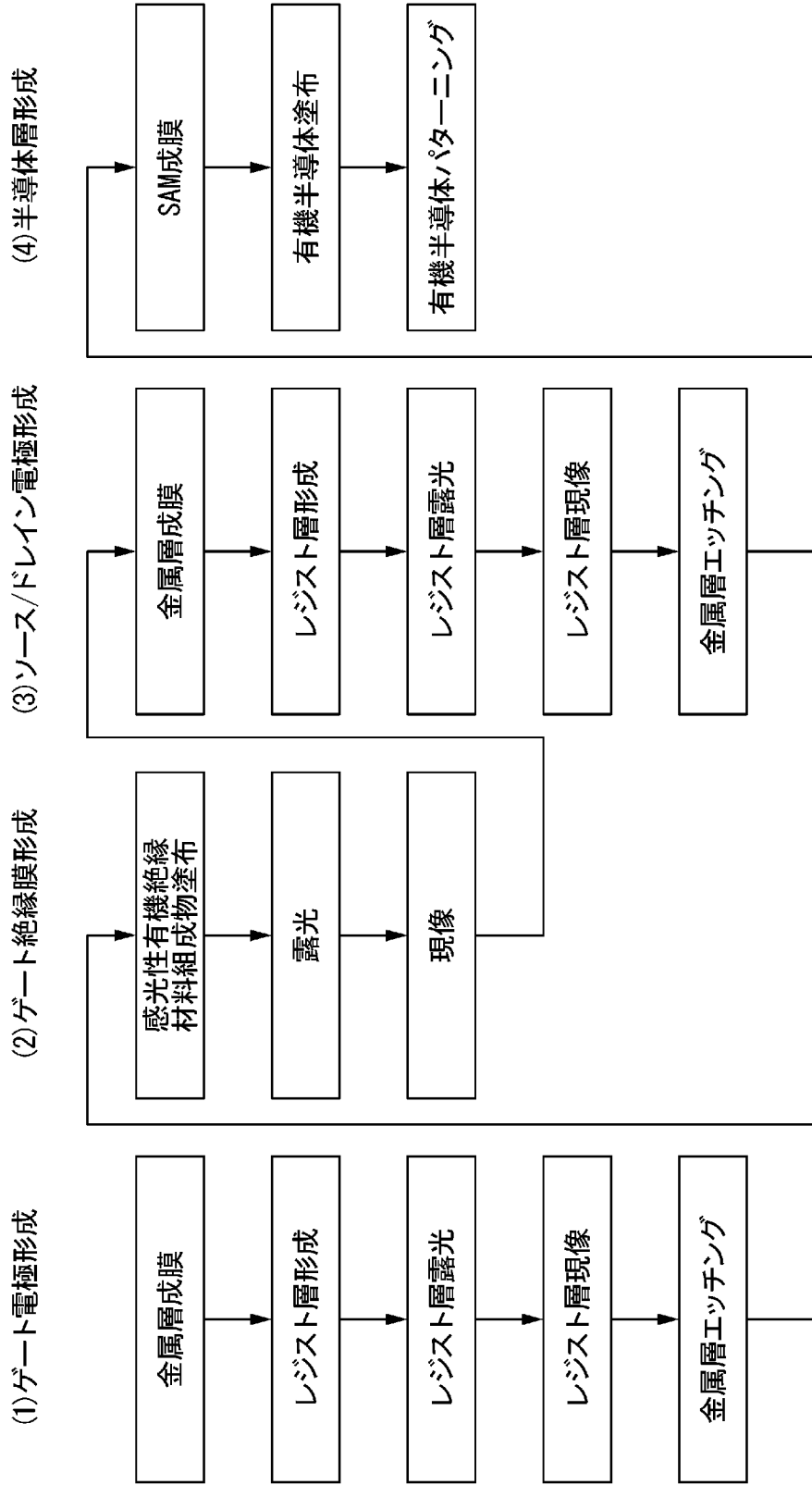
[図5]



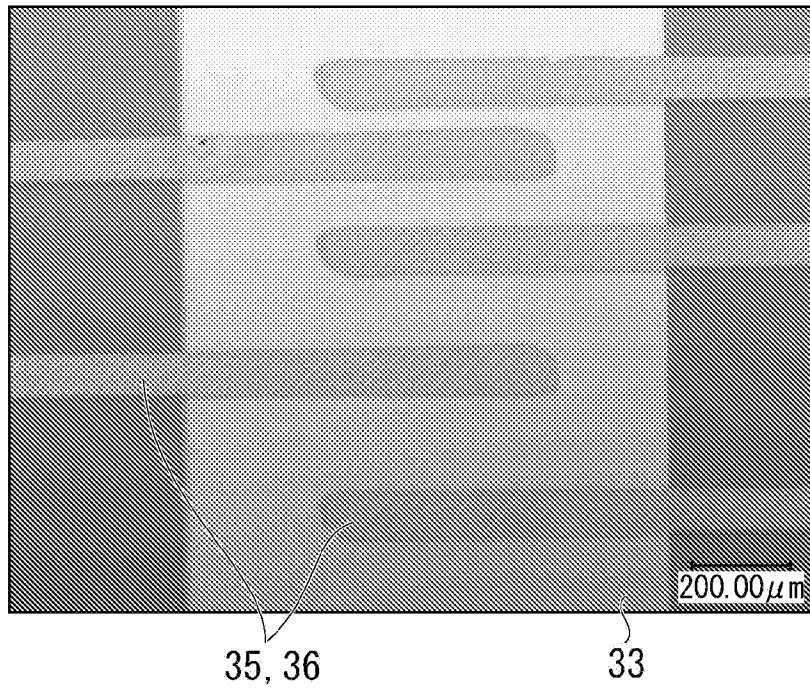
[図6]



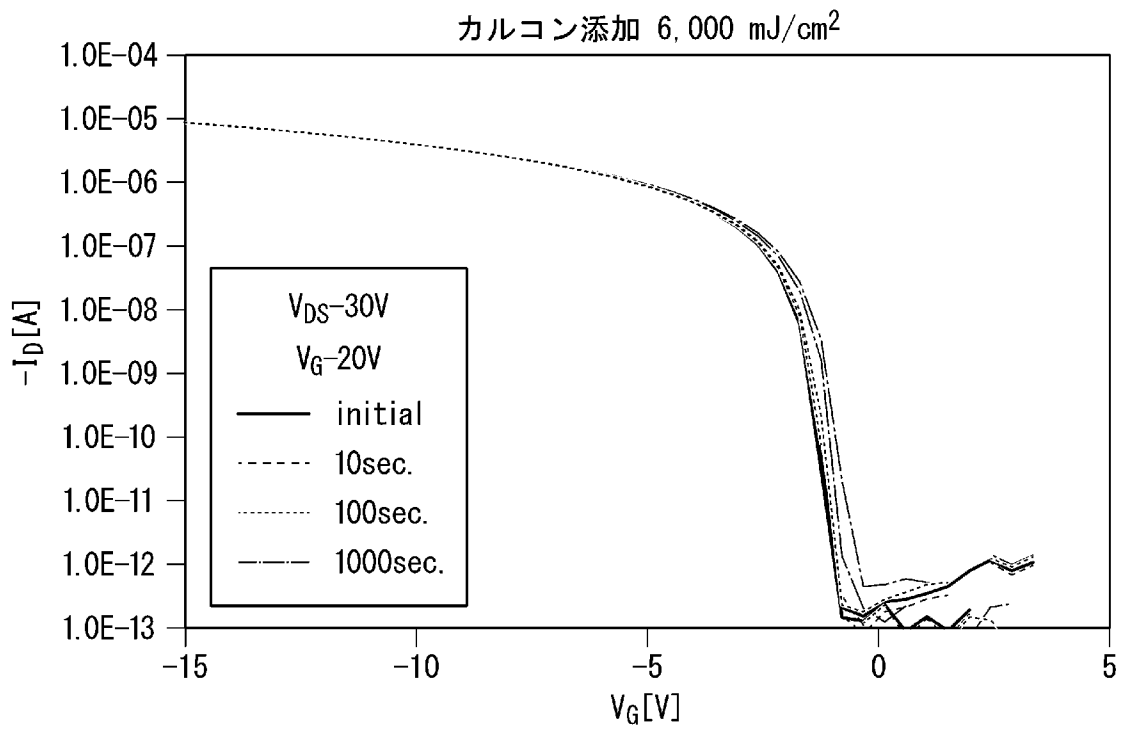
[図7]



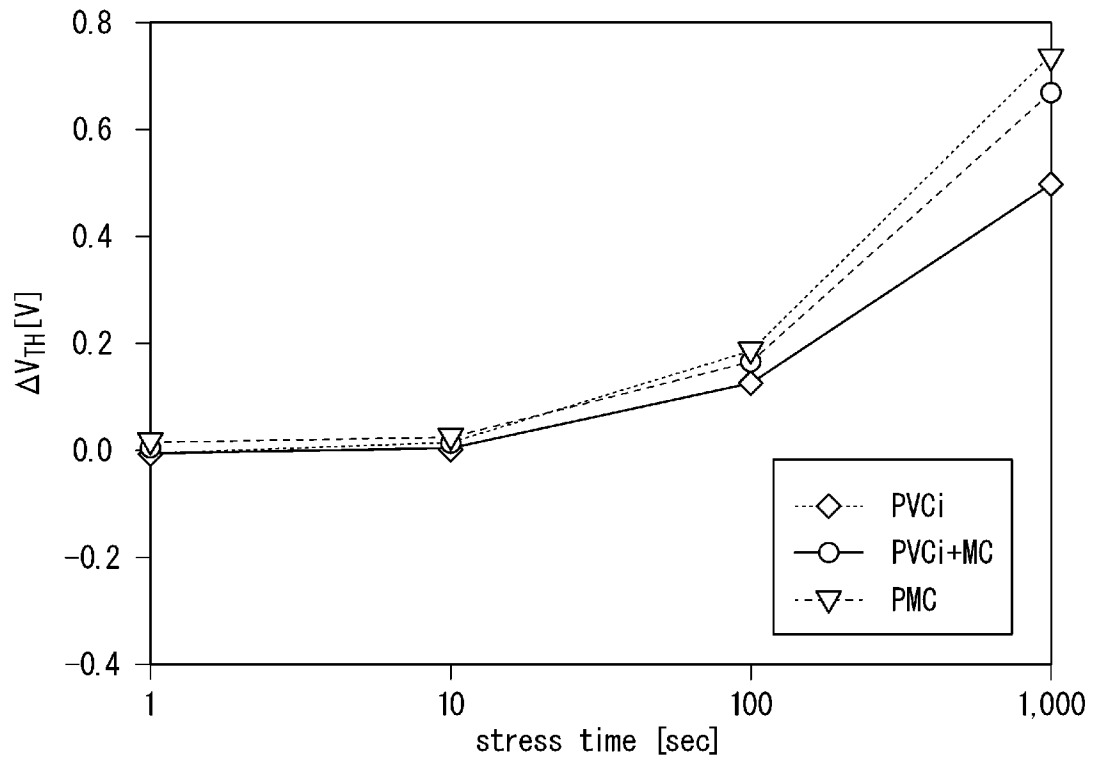
[図8]



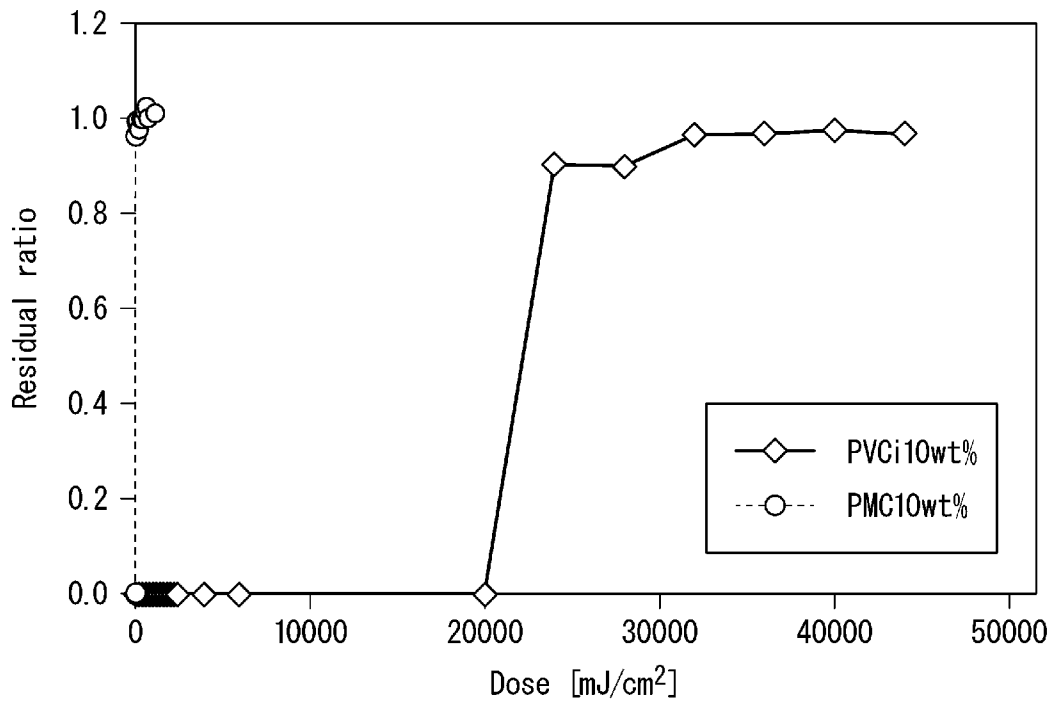
[図9]



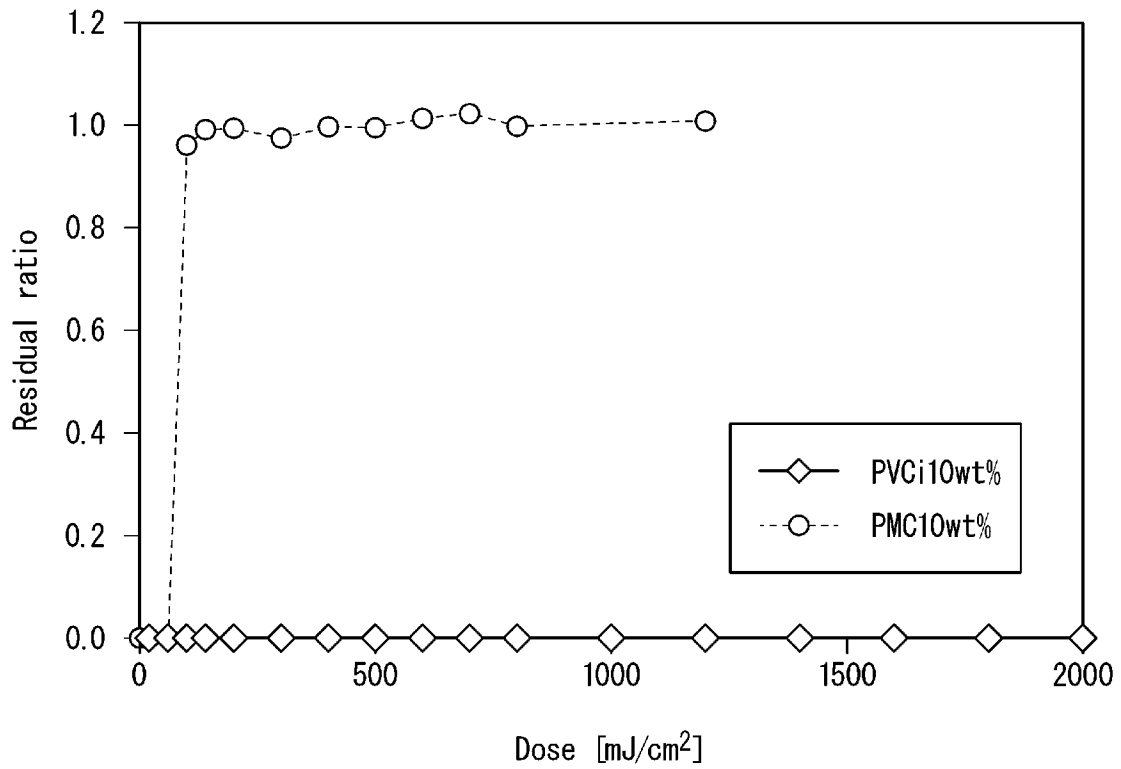
[10]



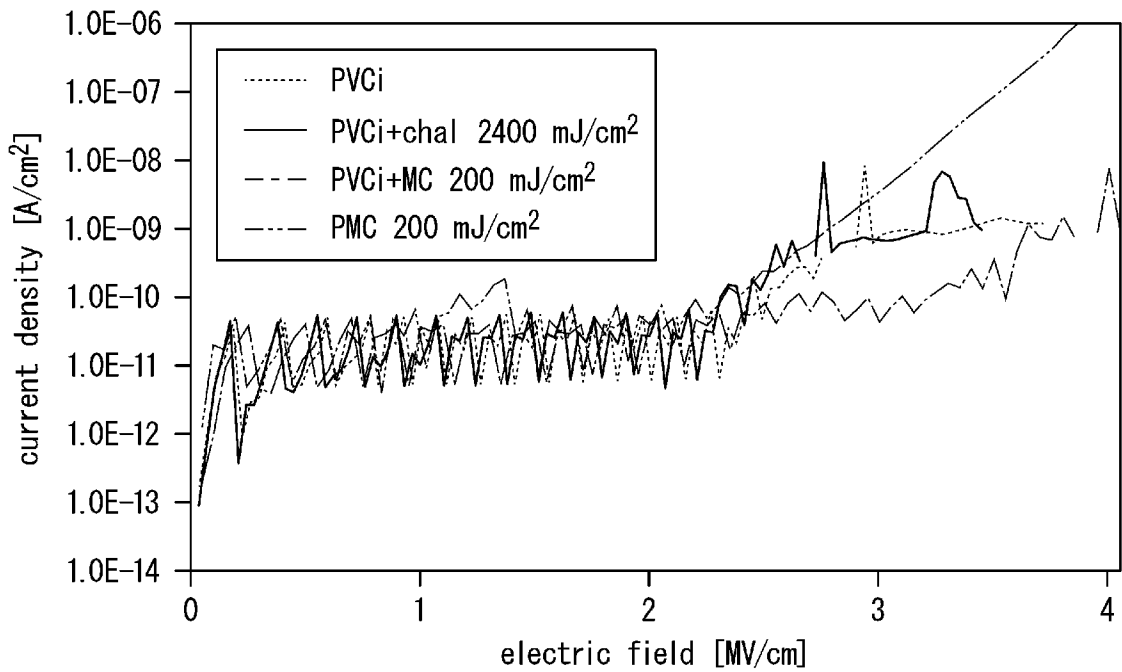
[11]



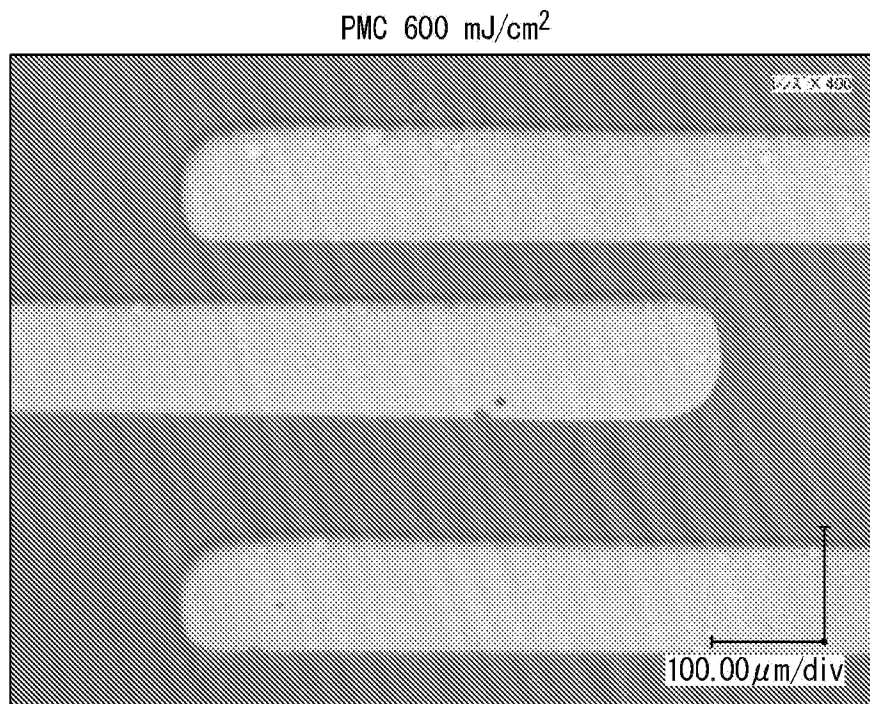
[図12]



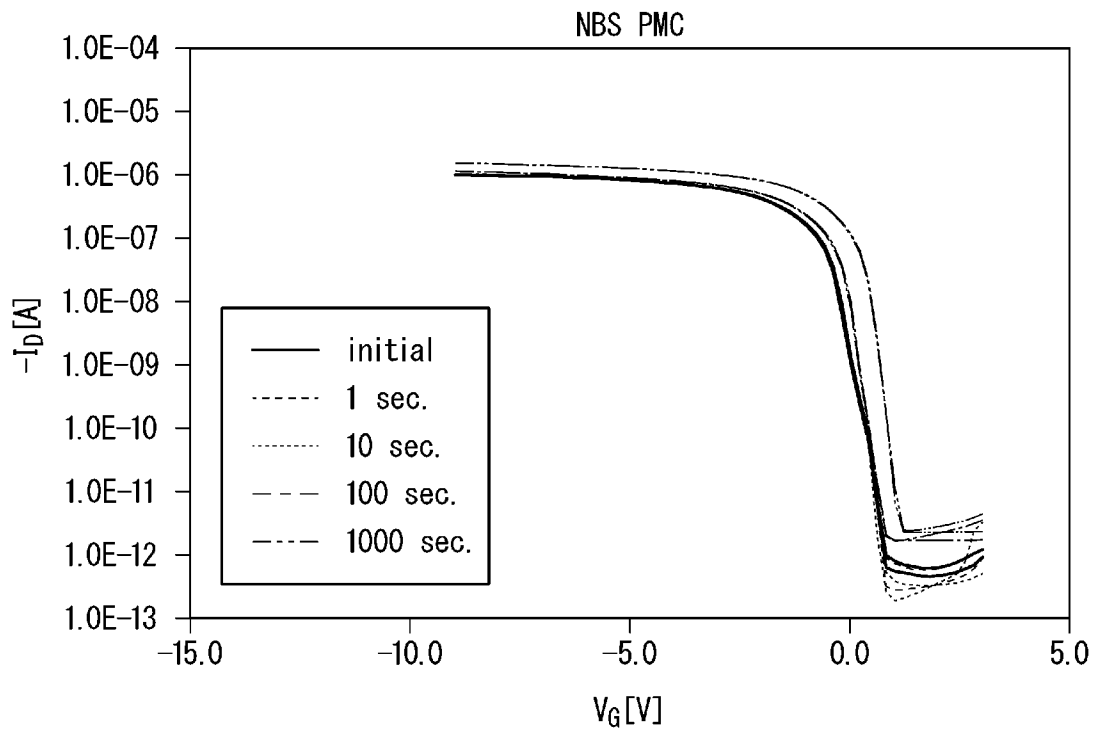
[図13]



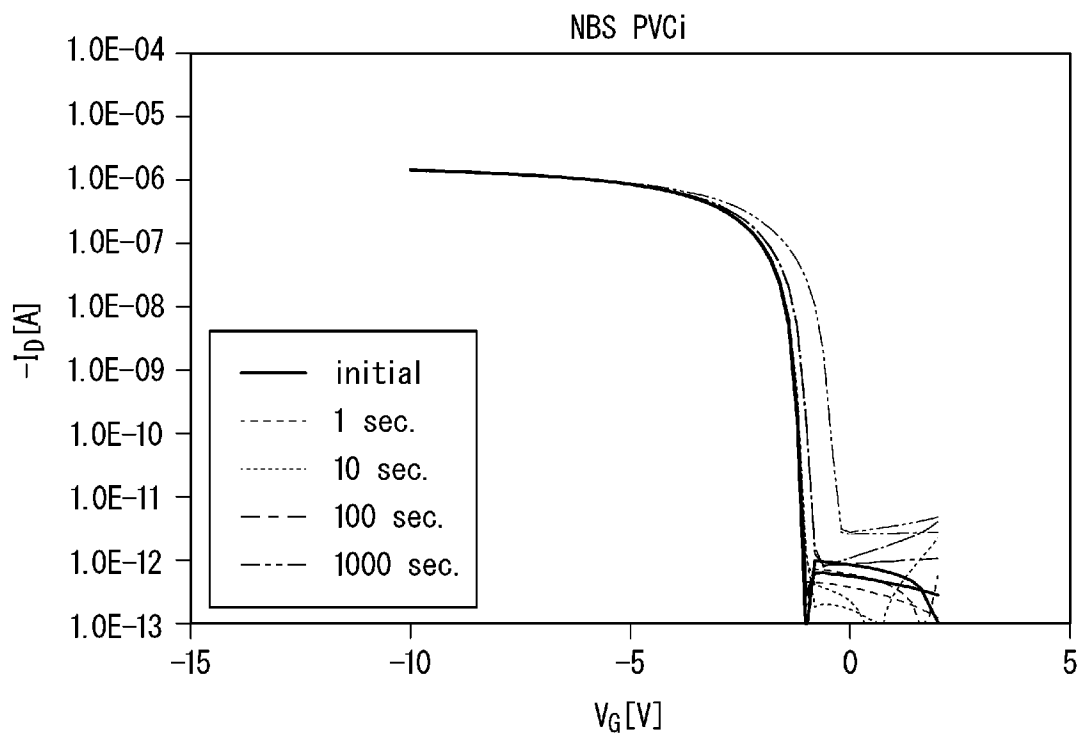
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/010262

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
G03F 7/038(2006.01)i FI: G03F7/038 502		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F7/038		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-016116 A (FUJIFILM CORPORATION) 19 January 2017 (2017-01-19) claims, examples, paragraphs [0216], [0220], table 1	1-12
X	JP 2010-122274 A (OSAKA PREFECTURAL GOVERNMENT) 03 June 2010 (2010-06-03) claims, examples, paragraph [0109]	1-7
Y		8-12
Y	JP 2018-031805 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 01 March 2018 (2018-03-01) claims, examples, paragraphs [0001], [0002]	8-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 May 2023		Date of mailing of the international search report 30 May 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/010262

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2017-016116 A	19 January 2017	CN 106324986 A KR 10-2017-0003380 A TW 201701066 A	
JP 2010-122274 A	03 June 2010	(Family: none)	
JP 2018-031805 A	01 March 2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/038(2006.01)i FI: G03F7/038 502		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G03F7/038 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2017-016116 A (富士フイルム株式会社) 19.01.2017 (2017 - 01 - 19) 特許請求の範囲, 実施例, [0216], [0220], [表1]	1-12
X	JP 2010-122274 A (大阪府) 03.06.2010 (2010 - 06 - 03) 特許請求の範囲, 実施例, [0109]	1-7
Y		8-12
Y	JP 2018-031805 A (住友化学株式会社) 01.03.2018 (2018 - 03 - 01) 特許請求の範囲, 実施例, [0001]-[0002]	8-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	12.05.2023	国際調査報告の発送日 30.05.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 高橋 純平 2C 5706 電話番号 03-3581-1101 内線 3221	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/010262

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-016116 A	19.01.2017	CN 106324986 A KR 10-2017-0003380 A TW 201701066 A	
JP 2010-122274 A	03.06.2010	(ファミリーなし)	
JP 2018-031805 A	01.03.2018	(ファミリーなし)	