

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-53265

(P2008-53265A)

(43) 公開日 平成20年3月6日(2008.3.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/40 (2006.01)	H01L 29/28 310C	
B82B 3/00 (2006.01)	B82B 3/00	
B82B 1/00 (2006.01)	B82B 1/00	
H01L 29/06 (2006.01)	H01L 29/06 601N	
H01L 51/30 (2006.01)	H01L 29/28 220C	
審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2006-225107 (P2006-225107)
 (22) 出願日 平成18年8月22日 (2006.8.22)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成18年2月22日 <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/112464233/PDFSTART> を通じて発表

(71) 出願人 500345478
 ポステック・ファウンデーション
 大韓民国、キュンサンブクドー 790-784、ポハンシー、ナムグ、ヒョジャードン、サン 31
 (71) 出願人 505282042
 ポステック・アカデミー・インダストリー・ファウンデーション
 大韓民国、キュンサンブクドー、ポハンシー、ナムグ、ヒョジャードン、サン 31
 (74) 代理人 100058479
 弁理士 鈴江 武彦
 (74) 代理人 100091351
 弁理士 河野 哲

最終頁に続く

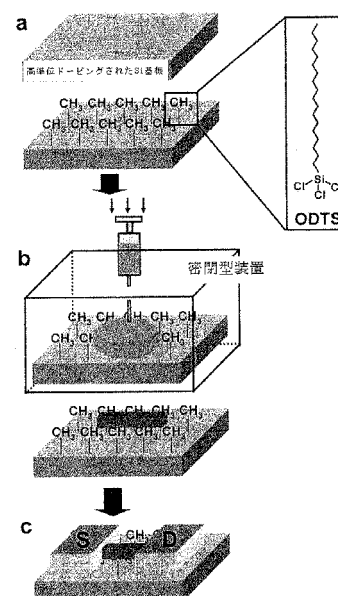
(54) 【発明の名称】 表面誘導自己集合による単結晶共役高分子ナノ構造体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 表面誘導された選択的な自己集合過程によって大面積にわたって規則的な配列の形成が可能であり、低い電気抵抗と優れた電界効果を有する、高性能、高集積化された超分子トランジスター、超分子発光素子及び超分子バイオセンサーなどの次世代超分子有機電子素子に有用な、自成核型自己集合による単結晶共役高分子ナノ構造体の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の方法によって製造された表面誘導自己集合によって成長された単結晶共役高分子ナノ構造体は、選択的な表面誘導による自己集合過程によって大面積に規則的な配列が可能であり、低い電気抵抗と優れた電界効果を提供して、高性能かつ高集積化された超分子トランジスター、超分子発光素子及び超分子バイオセンサーなどの次世代超分子有機電子素子に有用に適用され得る。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

i) (a) ポリ(3-ヘキシルチオフェン)を60℃～70℃で有機溶媒に溶かした後、25℃～40℃まで溶液の温度を急冷(quenching)し、(b)前記(a)で得た溶液をその温度で1時間以上保持してから5℃～15℃まで急冷した後、10時間～12時間攪拌して自成核型共役高分子溶液を得る段階、及びii)前記自成核型共役高分子溶液を疎水性超分子でコーティングされたナノテンプレートに塗布して前記ポリ(3-ヘキシルチオフェン)を表面誘導自己集合によって成長させる段階を含む、単結晶共役高分子ナノ構造体の製造方法。

【請求項 2】

前記自成核型共役高分子溶液のポリ(3-ヘキシルチオフェン)の濃度が0.1～0.3mg/mlであることを特徴とする、請求項1に記載の単結晶共役高分子ナノ構造体の製造方法。

【請求項 3】

前記有機溶媒がクロロホルム、トルエン、又はキシレンであることを特徴とする、請求項1に記載の単結晶共役高分子ナノ構造体の製造方法。

【請求項 4】

前記疎水性超分子がオクタデシルトリクロロシラン(ODTS)、ドデシルトリクロロシラン(DDTS)又はヘキサデシルトリクロロシラン(HDTS)であることを特徴とする、請求項1に記載の単結晶共役高分子ナノ構造体の製造方法。

【請求項 5】

前記段階ii)において、塗布時の前記テンプレートの温度が10℃～50℃であることを特徴とする、請求項1に記載の単結晶共役高分子ナノ構造体の製造方法。

【請求項 6】

前記段階ii)がAr雰囲気下の密閉された装置内で行われることを特徴とする、請求項1に記載の単結晶共役高分子ナノ構造体の製造方法。

【請求項 7】

請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の方法によって製造された、単結晶共役高分子ナノ構造体。

【請求項 8】

前記単結晶ナノ構造体は、長さが30nm～200μmであり、厚さが20nm～1μmである、請求項7に記載の単結晶共役高分子ナノ構造体。

【請求項 9】

請求項7に記載の単結晶共役高分子ナノ構造体を用いた超分子有機電子素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面誘導自己集合による単結晶共役高分子ナノ構造体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

共役高分子の表面誘導自己集合によるナノ構造体の製造及び分子微細構造の分析技術は、薄膜の多層構造からなる有機情報電子素子のより向上された特性を具現するために要求される核心技術である。

【0003】

従来、多様な共役分子の自己集合を通じて超分子構造体を製造する研究が活発に行われて来た。情報電子及びバイオ素子に應用されている共役高分子に関心が集まっている理由は、非共有結合力であるπ-π作用力が主になる自己集合によって容易に規則的な形態及びナノ或いはマイクロ大きさの構造体形成が可能であるためであり、(文献[J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizum

10

20

30

40

50

e, N. Ishii, and T. Aida, Science, 304, 1481 (2004)参照]、先進国の多くの科学者が広範囲かつ体系的にこの分野の研究に邁進している。

【0004】

その代表的な例として、典型的なディスコティック液晶 (discotic liquid crystal) 共役分子であるヘキサペリーヘキサベンゾコロネン (hexa-peri-hexabenzocoronene, HBC) 誘導体の自己集合によって製造された数十ナノ或いは数マイクロ大きさの一次元的なワイヤーが開発されている (文献[M. D. Watson, F. Jaekel, N. Severin, J. P. Rabe, and K. Muelen, J. Am. Chem. Soc., 126, 1402 (2004)参照])。また、両親媒性 (amphiphilic) 誘導体を世界最初に合成して溶液中で π - π 作用力を調節した結果、数十ナノ大きさの自己集合された黒鉛チューブが開発された (文献[W. Jin, T. Fukushima, M. Niki, A. Kosaka, N. Ishii, and T. Aida, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 102, 10801 (2005)]参照)。

10

【0005】

しかし、今まで進行されてきた大部分の研究は分子的欠陥がない単結晶共役分子の自己集合体を製造するのに限界があり、表面誘導自己集合を通せず、ただ溶液中における自己集合過程によるナノ結晶体であるため、電子素子に応用時に絶対的に要求される共役分子の選択的な配向を制御できないので、大面積の規則的な配列が得られ難いだけでなく、超分子電子素子に応用する場合、界面における安定性が問題となった。

【非特許文献1】J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, and T. Aida, Science, 304, 1481 (2004)

20

【非特許文献2】M. D. Watson, F. Jaekel, N. Severin, J. P. Rabe, and K. Muelen, J. Am. Chem. Soc., 126, 1402 (2004)

【非特許文献3】W. Jin, T. Fukushima, M. Niki, A. Kosaka, N. Ishii, and T. Aida, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 102, 10801 (2005)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明の目的は表面誘導された選択的な自己集合過程によって大面積にわたって規則的な配列の形成が可能であり、低い電気抵抗と優れた電界効果を有する、高性能、高集積化された超分子トランジスター、超分子発光素子及び超分子バイオセンサーなどの次世代超分子有機電子素子に有用な、自成核型 (self-seeding) 自己集合による単結晶共役高分子ナノ構造体の製造方法を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記目的によって本発明では、i) (a) ポリ (3-ヘキシルチオフエン) を 60°C ~ 70°C で有機溶媒に溶かした後、 25°C ~ 40°C まで溶液の温度を急冷 (quenching) し、(b) 前記 (a) で得た溶液を1時間以上その温度で保持してから 5°C ~ 15°C まで急冷した後、10時間 ~ 12時間攪拌して自成核型共役高分子溶液を得る段階、及びii) 自成核型共役高分子溶液を、疎水性を示す超分子がコーティングされたナノテンプレートに塗布して表面誘導自己集合によって成長させる段階を含む単結晶共役高分子ナノ構造体の製造方法を提供する。

40

【発明の効果】

【0008】

本発明によって製造された単結晶共役高分子ナノ構造体は、表面誘導された自己集合過程によって大面積にわたる規則的な配列の形成が可能であり、前記単結晶ナノ構造体からなる超分子電子素子は低い電気抵抗と優れた電界効果を有するので、高性能、高集積化された超分子トランジスター、超分子発光素子及び超分子バイオセンサーなどの次世代超分子有機電子素子に有用に適用され得る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

50

以下、本発明を詳しく説明すれば次の通りである。

【0010】

本発明による単結晶共役高分子ナノ構造体の製造方法は、電気的特性を示す共役高分子を用いて自成核型 (self-seeding) 溶液を形成した後、これを、疎水性を示す超分子がコーティングされたナノテンプレート表面に塗布することの特徴にする。

【0011】

本発明によって製造された単結晶共役高分子ナノ構造体は表面誘導された選択的な自己集合過程によって大面積にわたる規則的な配列の形成が可能であり、低い電気抵抗と優れた電界効果を提供するので、高性能、高集積化された超分子トランジスター、超分子発光素子及び超分子バイオセンサーなどの次世代超分子有機電子素子に有用である。

10

【0012】

(i) 自成核型共役高分子溶液の製造

本発明の自成核型共役高分子溶液は (a) ポリ (3-ヘキシルチオフエン) を 60℃～70℃で有機溶媒に溶かした後、25℃～40℃まで溶液の温度を急冷し、(b) 前記 (a) で得た溶液を1時間以上前記温度で保持してから5℃～15℃まで急冷した後、10時間～12時間攪拌させることによって得ることができる。

【0013】

本発明によって共役高分子であるポリ (3-ヘキシルチオフエン) (poly(3-hexylthiophene), P3HT) を自成核 (seed) に形成させる際、2段階 ((a) 及び (b) 段階) にかけて温度を制御するのが望ましく、25～40℃まで急冷する段階 ((a) 段階) は自成核 (seed) を成長させるために必要な高分子鎖のエントロピー的エネルギーを付加させるための段階であり、5～15℃まで急冷する段階 ((b) 段階) は最終的に自成核 (seed) を形成する段階である。

20

【0014】

段階 (a) で、本発明で用いられるポリ (3-ヘキシルチオフエン) 溶液の濃度は0.1～0.3 mg/ml が好ましく、前記範囲の濃度より濃い溶液を用いる場合、ポリチオフエン溶液の結晶成長時の単結晶構造体 (例：マイクロワイヤー) が形成されずに、フィルムが形成され得る。

【0015】

本発明で用いられる有機溶媒はクロロホルム (CHCl₃)、トルエン、キシレンが挙げられ、好ましくはクロロホルム (CHCl₃) を用いる方が好ましい。

30

【0016】

本発明の段階 (b) において、5℃～15℃で10時間～12時間攪拌することが好ましく、前記温度範囲を超過すれば自成核 (seed) が形成されない場合もある。また、攪拌時間が10時間未満であれば、単結晶ナノ構造体を製造できるが、その密度が非常に低くなり、12時間を超過すれば、自成核 (seed) 密度が大きくなって単結晶粒子が形成されるので、単結晶マイクロワイヤーが形成しない場合もある。

【0017】

(ii) 単結晶共役高分子ナノ構造体の製造

前記のように製造された自成核型共役高分子溶液を用いた本発明の表面誘導単結晶共役高分子ナノ構造体の製造方法は、添付した図1を参照して具体的に説明すれば次の通りである。

40

【0018】

まず、疎水性を示す有機超分子 (organic supramolecule) であって、例えばオクタデシルトリクロロシラン (ODTS)、ドデシルトリクロロシラン (DDTS) 又はヘキサデシルトリクロロシラン (HDT S) を、好ましくはオクタデシルトリクロロシラン (ODTS) を用いてシリコン基板を表面改質して疎水性が付与されたナノテンプレートを製造する (図1 (a))。ここで、シリコン基板の表面改質は、該超分子を有機溶媒 (例：トルエン) に溶かした溶液をシリコン基板に塗布して110℃～120℃で縮合反応することによって達成され得る。

50

【0019】

その後、溶液の蒸発速度を制御するためにAr雰囲気下の密閉された装置（closed jar）中で、前記疎水性を示す超分子をポリチオフェン溶液で置換されたナノテンプレート絶縁体表面に、滴下して塗布することによって、ポリチオフェン単結晶構造体を形成する（図1（b））。ここで、溶液滴下の際にテンプレートの温度を10℃～50℃に制御し、単結晶構造体の長さを30nm～200μm、厚さは20nm～1μmまで成長させ得る。

【0020】

（3）単結晶共役高分子ナノ構造体からなる超分子電子素子

本発明によって製造された単結晶共役高分子ナノ構造体を用いて通常の方法によって超分子素子を提供できる。例えば、図1（c）に示すように、本発明による単結晶共役高分子構造体に銅グリッド（grid）をシャドーマスク（shadow mask）として用いて付着した後、ここにソースとドレーン（drain）用Auを塗布して超分子電子素子を製作できる。

【0021】

このように、本発明によって電気伝導性ポリチオフェンの自己集合によって形成された単結晶共役高分子ナノ構造体は、表面誘導された自己集合過程によって大面積にわたって規則的な配列の形成が可能であり、低い電気抵抗と優れた電界効果を提供して、高性能、高集積化された超分子トランジスター、超分子発光素子及び超分子バイオセンサーなどの次世代超分子有機電子素子に有用である。

【実施例】

【0022】

以下、下記実施例によって本発明をより詳細に説明する。但し、下記実施例は本発明をさらに詳細に説明するためのものであり、本発明の範囲を制限しない。

【0023】

〔製造例〕：自成核型P3HT溶液の製造

ポリ（3-ヘキシルチオフェン）（Rieke Metals Inc.）をクロロホルム（0.1mg/ml）に60℃～70℃で溶かした後、前記溶液を30℃～35℃まで急冷した。この溶液をその温度で1時間保持してから10℃～15℃まで急冷して、10時間～12時間攪拌して自成核が形成されたP3HT溶液を製造した。

【0024】

〔実施例1〕：P3HT単結晶構造体の製造

ODTS（オクタデシルトリクロシラン）（Aldrich）超分子を塗布するためのSi基板をピラニア（piranha）溶液（H₂SO₄：H₂O₂=7：3）で予め洗浄した後、洗浄した基板に10mMのODTSトルエン溶液を塗布して110℃～120℃で1時間縮合反応させた。この基板を120℃で乾燥焼成した後、ODTSがコーティングされたナノテンプレートを得た。前記ODTSがコーティングされたナノテンプレートを密閉型装置内（Ar雰囲気）に移した後、ナノテンプレート表面に製造例で得た自成核が形成されたP3HT溶液を10℃～50℃で滴下塗布して長さ20μm～200μm、厚さ500nm～1μmである共役高分子単結晶構造体を製造した。

【0025】

〔検査例1〕：共役高分子単結晶構造体の構造分析

実施例1で得たP3HT単結晶構造体の構造的特徴を調べるために、光学顕微鏡（a）、走査電子顕微鏡（SEM）（b）、透過電子顕微鏡（TEM）（c）、及び制限視野電子線回折（SAED:selected area electron diffraction）（d）を用いて構造を分析し、その結果をそれぞれ図2に示す。

【0026】

図2（a）から分かるように、表面誘導自己集合された単結晶ナノ構造体が束（bundle）状に形成されることが確認でき、図2（b）のSEM写真を通じて本発明によるP3HT単結晶構造体はよく発達した小面（facet）を有するマイクロ水準のワイヤ

一であることが確認できた。また、図 2 (c) 及び (d) から分かるように、この単結晶構造体が成長する方向は鎖が分子間の $\pi-\pi$ 結合で重なる (stacking する) 方向である、 $[010]$ (b 軸) であって、2 次元的電荷移動方向と一致することが確認できた。

【0027】

前記図 2 (c) 及び図 2 (d) から、図 3 (a) に示すように、本発明による単結晶構造体の単位格子を決定でき (a 軸: $16.60 \text{ \AA}$ 、b 軸: $7.80 \text{ \AA}$ 、c 軸: $8.36 \text{ \AA}$)、これは図 3 (b) のように図式化できる。即ち、ポリチオフェン単結晶マイクロワイヤーは鎖の分子配向において結晶の成長方向と $\pi-\pi$ 結合で重なる方向が一致する、1 次元的単結晶 P3HT マイクロワイヤーである。従って、本発明によるナノ構造体は有機電子素子に応用する際に高性能を示すことが確認できた。

10

【0028】

〔実施例 2〕：超分子電子素子の製造

実施例 1 で得たポリチオフェン単結晶構造体に銅グリッド (grid) をシャドーマスク (shadow mask) として用いて付着した後、ここにソースとドレーン (drain) に用いる Au を塗布して、図 1 (c) 及び図 4 (a) に示すような超分子電子素子を製作した。

【0029】

〔検査例 2〕：超分子電子素子の評価

実施例 2 で製作した超分子電子素子の光学顕微鏡のイメージを図 4 (b) に示す。

20

【0030】

また、超分子電子素子から得られた、抵抗を示す電流／電圧の曲線を測定し、その結果を図 5 に示す。図 5 から分かるように、無機電子素子に匹敵する低い抵抗 (0.5 Mohm) (イ) 及び高い電流特性 (25 A) (ロ) を示した (b) は (a) の部分拡大図である)。また、低電圧ではオーム (ohm) の法則によって電圧に比例するが、高電圧ではオームの法則を外れ、 $I \sim V^n$ ($n: 1$ 以上の数)、即ち、空間電荷制限電流 (space-charge-limited current) 挙動を見せることが確認できた。これは製造されたポリチオフェン電子素子が単結晶構造体に基づいていることを間接的に示すものである。

【0031】

また、本発明の超分子素子に対して電界効果応答を調べるため、ゲート電極の電圧変化 ($-1.5 \text{ V} \sim 1.5 \text{ V}$) によるソースとドレーンとの間に流れる電流を実時間で測定し、これに対する電流／電圧の曲線を図 6 に示す。図 6 の結果からゲート電極の電圧により電流が変わっているので、電界効果特性が非常に優れていることが確認できた。

30

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図 1】本発明によって自己集合によって成長された単結晶共役高分子ナノ構造体の製造過程を示す模式図である。

【図 2】本発明によって製造された単結晶ポリ (3-ヘキシルチオフェン) ナノ構造体の光学顕微鏡写真 (a)、走査電子顕微鏡 (SEM) 写真 (b)、透過電子顕微鏡 (TEM) 写真 (c) 及び制限視野電子線回折 (SAED) の結果 (d) を示す。

40

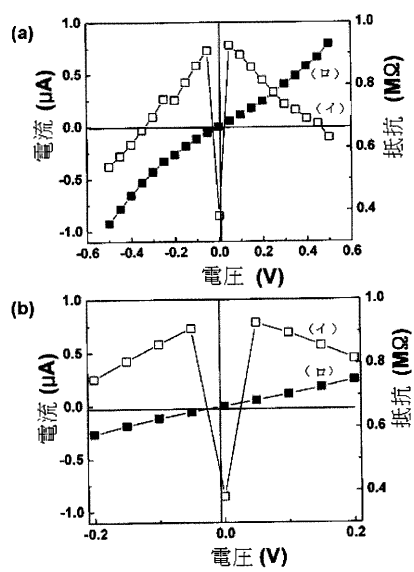
【図 3】本発明の単結晶ポリ (3-ヘキシルチオフェン) ナノ構造体の単位格子 (a) 及び内部構造 (b) を示す模式図である。

【図 4】本発明の単結晶ポリ (3-ヘキシルチオフェン) ナノ構造体からなる超分子電子素子の模式図 (a) 及び光学顕微鏡イメージ (b) を示す。

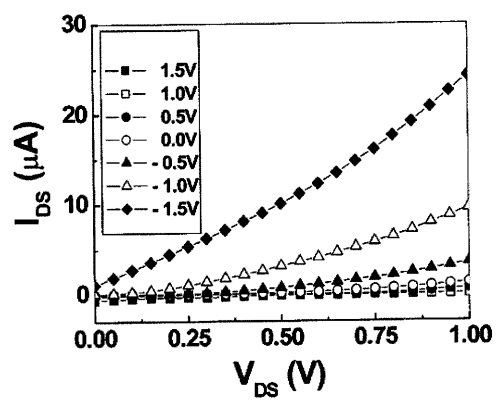
【図 5】図 4 の超分子電子素子から得た抵抗を示す電流／電圧の曲線を示す。

【図 6】図 4 の超分子電子素子から得た電界効果応答を示す電流／電圧の曲線を示す。

【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H 0 1 L 51/05 (2006.01) H 0 1 L 29/28 1 0 0 A

(74)代理人 100088683

弁理士 中村 誠

(74)代理人 100108855

弁理士 蔵田 昌俊

(74)代理人 100075672

弁理士 峰 隆司

(74)代理人 100109830

弁理士 福原 淑弘

(74)代理人 100095441

弁理士 白根 俊郎

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100103034

弁理士 野河 信久

(74)代理人 100140176

弁理士 砂川 克

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(74)代理人 100100952

弁理士 風間 鉄也

(72)発明者 ギルウォン・チョ

大韓民国、キュンサンブクドー 7 9 0-7 8 4、ポハンーシ、ナムーグ、ヒョジャードン、サ
ン 3 1

(72)発明者 ド・ファン・キム

大韓民国、キュンサンブクドー 7 9 0-7 8 4、ポハンーシ、ナムーグ、ヒョジャードン、サ
ン 3 1

专利名称(译)	通过表面诱导自组装制备单晶共轭聚合物纳米结构的方法		
公开(公告)号	JP2008053265A	公开(公告)日	2008-03-06
申请号	JP2006225107	申请日	2006-08-22
[标]申请(专利权)人(译)	浦项工科大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	Posutekku基金会 Posutekku学院 - 工业基金会		
[标]发明人	ギルウォンチョ ドファンキム		
发明人	ギルウォン・チョ ド・ファン・キム		
IPC分类号	H01L51/40 B82B3/00 B82B1/00 H01L29/06 H01L51/30 H01L51/05		
FI分类号	H01L29/28.310.C B82B3/00 B82B1/00 H01L29/06.601.N H01L29/28.220.C H01L29/28.100.A B82Y10/00 B82Y30/00 B82Y40/00		
代理人(译)	河野 哲 中村 诚		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种高性能，高度集成的超分子晶体管，该晶体管能够通过表面诱导的选择性自组装工艺在大面积上形成规则阵列，并且具有低电阻和出色的电场效应。提供了一种通过自成核自组装生产单晶共轭聚合物纳米结构的方法，该方法可用于下一代超分子有机电子器件，例如超分子发光器件和超分子生物传感器。通过本发明的方法制备的通过表面诱导的自组装而生长的单晶共轭聚合物纳米结构可以通过选择性的表面诱导的自组装方法大面积地规则排列。它提供低电阻和出色的电场效应，可有效地应用于下一代超分子有机电子器件，例如高性能和高度集成的超分子晶体管，超分子发光器件和超分子生物传感器。得到 [选型图]图1

