

公告本

申請日期	91-9-5
案 號	091120296
類 別	H01L 27/13

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		I225708
一、發明 新型名稱	中 文	用於有機薄層電晶體之表面改質層
	英 文	SURFACE MODIFYING LAYERS FOR ORGANIC THIN FILM TRANSISTORS
二、發明 創作人	姓 名	1. 湯米 威爾森 凱利 TOMMIE WILSON KELLEY 2. 道恩 維克特利亞 暮瑞 DAWN VICTORIA MUYRES 3. 馬克 詹姆士 皮勒瑞特 MARK JAMES PELLERITE
	國 籍	均美國 U.S.A.
三、申請人	住、居所	均美國明尼蘇答州聖保羅市郵政信箱33427號3M中心 3M CENTER, POST OFFICE BOX 33427, SAINT PAUL, MINNESOTA 55133-3427, U.S.A.
	姓 名 (名 稱)	美商3M新設資產公司 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
三、申請人	國 籍	美國 U.S.A.
	住、居所 (事務所)	美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心 3M CENTER SAINT PAUL, MINNESOTA 55144-1000, U.S.A.
三、申請人	代 表 人 姓 名	卡洛林 A. 貝提斯 CAROLYN A. BATES

申請日期	
案 號	
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新 型 名 稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創 作 人	姓 名	4. 堤摩希 迪海文 都芭 TIMOTHY DEHAVEN DUNBAR 5. 拉瑞 都恩 鮑德曼 LARRY DUANE BOARDMAN 6. 泰倫斯 派翠克 史密斯 TERRANCE PATRICK SMITH
	國 籍	均美國 U.S.A.
	住、居所	均美國明尼蘇答州聖保羅市郵政信箱33427號3M中心 3M CENTER, POST OFFICE BOX 33427, SAINT PAUL, MINNESOTA 55133-3427, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名 稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝
訂
線

A6

B6

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , ☐有 ☐無主張優先權
美國 2001/9/6 09/947,845 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： _____ 寄存日期： _____ ，寄存號碼： _____

裝訂線

五、發明說明 (1)

技術範圍

本發明係關於具有經改良性能之有機薄膜電晶體。更特定言之，本發明係關於具有介於半導體與閘極電介質間之自組單層之有機薄膜電晶體。

背景

有機半導體最令人感興趣的是集中在低成本電子工業之多種應用上。其觀點是有機物質可經合成，以併入供極多種元件用之必要電子性質，且亦可被建構以允許低成本、卷軸間加工處理，這在目前對結晶性矽微電子工業是不可行的。

於有機電子元件中之一項顧慮，是在有機半導體與另一個元件層間所形成界面之品質。已進行許多研究工作，以控制對於使用自組單層(SAM)之有機半導體之金屬接點，以及其他類型之"經摻雜"接點之性質。為控制半導體 / 電介質界面之先前努力，已包括使用六甲基二矽氮烷(HMDS)與矽烷偶合劑於氧化矽表面上。涉及在真空中長時間之複雜沉積製程，已被用於將十八基三氯矽烷(OTS)塗覆在以熱方式生長之二氧化矽閘極介電材料上，以影響電晶體性能。用於此製程之材料具有數項缺點，包括對於大氣中及介電層上之水份之敏感性，由於在材料內交聯而與對於介電層之鍵結反應競爭所致之不安定性，及達成可重現薄膜性質之困難。EP 1041652 A2係描述利用數種表面處理作業，以提高溶液鑄造寡噻吩於 SiO_x 上之結晶性範圍大小，以供薄膜電晶體(TFT)使用，惟所度量之遷移率數值通常低於未經處理

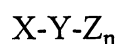
五、發明說明(2)

之對照組。

摘 述

本案發明人係研究有機電子元件，且集中在有機半導體與介電材料間之界面上。其已發現改良有機薄膜電晶體性質之材料與方法。本發明之有機薄膜電晶體亦適於經由卷筒間加工處理進行製造。

簡言之，本發明係提供一種被插入閘極電介質與有機半導體層間之自組單層，此單層係為閘極電介質與自組單層先質間之反應產物，該先質包含具有下式之組成：



其中X為H或CH₃；

Y為線性或分枝狀C₅-C₅₀脂族或環狀脂族連接基，或包含芳族基團之線性或分枝狀C₈-C₅₀基團，及C₃-C₄₄脂族或環狀脂族連接基；

Z係選自-PO₃H₂、-OPO₃H₂、苯并三唑基(-C₆H₄N₃)、羰基氧基苯并三唑(-OC(=O)C₆H₄N₃)、氧基苯并三唑(-O-C₆H₄N₃)、胺基苯并三唑(-NH-C₆H₄N₃)、-CONHOH、-COOH、-OH、-SH、-COSH、-COSeH、-C₅H₄N、-SeH、-SO₃H、-NC、-SiCl(CH₃)₂、-SiCl₂CH₃、胺基及次膦酸基；

且n為1、2或3，其條件是當Z為-SiCl(CH₃)₂或-SiCl₂CH₃時，n=1。

各種薄膜電晶體構造選擇皆有可能。例如，源極與汲極電極可鄰接覆蓋在該源極與汲極電極上之具有有機半導體層之閘極電介質，或該有機半導體層可插入該源極與汲極

五、發明說明(3)

電極和該閘極電介質之間。

於另一方面，本發明係提供一種製造薄膜電晶體之方法，其包括以下步驟，提供基材，提供閘電極材料在該基材上，提供閘極電介質在該閘電極材料上，提供自組單層(SAM)鄰近該閘極電介質，此單層係為閘極電介質與自組單層先質間之反應產物，提供有機半導體層鄰近該單層，及提供鄰接該有機半導體層之源電極與汲電極。此先質係如上文關於有機薄膜電晶體物件所述。本發明亦提供包含有機薄膜電晶體物件之積體電路。

本發明之一項優點係為提供具有一或多種改良之有機薄膜電晶體，優於缺乏本發明特徵之已知元件。使用本發明，可達成一些性質上之改良，譬如閾值電壓、次閾值斜率、通／斷比及電荷-載流子遷移率。於元件性能上藉由本發明所提供之改良事項，使得能夠製造較複雜電路，具有較快切換速度與較簡易加工處理條件。本發明亦使得能夠製造較大電路構件，其具有相當於具有極小表面特徵之元件之性能。具有較大表面特徵尺寸之元件，可能較不昂貴，因其不需要昂貴精密構圖方法。

於本文中使用的"一"或"一個"或"該"，可與"至少一個"交換使用，意謂"一或多個"該構件被修飾。

本發明之其他特徵與優點，將由下文之本發明詳細說明與申請專利範圍而明瞭。上文揭示內容原理之摘述，並非意欲描述本發明揭示內容之每一個所說明之具體實施例或每一項實施。下文附圖與詳細說明，係更特定地舉例說明

五、發明說明(4)

利用本文中所揭示原理之某些較佳具體實施例。

附圖簡述

圖1為本發明一項具體實施例之示意橫截面圖，未按比例。

圖2為本發明另一項具體實施例之示意橫截面圖，未按比例。

圖3為本發明又另一項具體實施例之示意橫截面圖，未按比例。

詳細說明

一般而言，薄膜電晶體係包括閘電極，閘極電介質在該閘電極上，鄰近該閘極電介質之源電極與汲電極，及鄰近該閘極電介質且鄰近該源極與汲極電極之半導體層。更明確言之，有機薄膜電晶體(OTFT)具有一個有機半導體層。

本發明之有機薄膜電晶體，進一步包含一個被插入閘極電介質與有機半導體層間之自組單層(SAM)。

現在參考圖1，在本發明之一項具體實施例中，閘電極12係提供於基材26上。閘極電介質14係提供於閘電極12上。自組單層16係被插入閘極電介質14與有機半導體層18之間。源電極22與汲電極24係提供於鄰近有機半導體層18處。

上述電晶體具體實施例係於有機半導體層上包含源極與汲極電極。各種其他具體實施例係在本發明之範圍內，其中一部份係描述於下文。

現在參考圖2，於本發明之另一項具體實施例中，閘電極32係提供於基材46上。閘極電介質34係提供於閘電極32上。源電極42與汲電極44係位於鄰近閘極電介質34處。自組

五、發明說明 (5)

單層 36 係被插入閘極電介質 34 與有機半導體層 38 之間。

現在參考圖 3，於本發明之又另一項具體實施例中，閘電極 52、源電極 62 及汲電極 64 係提供於基材 66 上。閘極電介質 54 係提供於閘電極 52 上。自組單層 56 係被插入閘極電介質 54 與有機半導體層 58 之間。閘極電介質 54 應包圍閘電極 52，以致使閘電極 52 係與源電極 62 和汲電極 64 電絕緣。閘極電介質 54 可能並未填滿閘電極 52 與源電極 62 及 / 或汲電極 64 間之整個區域，惟閘電極 52 應被閘極電介質 54 圍繞。在此種情況中，自組單層 56 及 / 或有機半導體層 58 可被包含在閘極電介質 54 與源電極 62 及 / 或汲電極 64 間之區域中。

基材係在製造、測試及 / 或使用期間承載 OTFT。例如，可選擇一種基材供測試或篩選各種具體實施例用，而選擇另一種基材供商業具體實施例用。在一些具體實施例中，基材並未對 TFT 提供任何必要之電功能。此類型之基材於本文件中係稱為"非參與基材"。可使用之材料可包括有機或無機材料。例如，基材可包括無機玻璃、陶瓷箔、聚合材料、經填充之聚合材料、經塗覆之金屬箔、丙烯酸系樹脂、環氧類、聚醯胺、聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚酮、聚(氧基-1,4-次苯基氧基-1,4-次苯基羰基-1,4-次苯基)(有時稱為聚(醚醚酮)或 PEEK)、聚原冰片烯、聚苯醚、聚(萘二羧酸乙二酯)(PEN)、聚(對苯二甲酸乙二酯)(PET)、聚(苯硫)(PPS)及纖維補強之塑膠(FRP)。

於本發明之一些具體實施例中，係使用可撓性基材。這允許卷筒加工處理，其可為連續的，提供規模之經濟效益

五、發明說明(6)

與製造之經濟效益，優於平坦及 / 或堅硬基材。所選擇之可撓性基材，較佳係能夠環繞低於約 50 公分直徑圓筒之周圍包覆，而不會扭曲或破碎。所選擇之基材更佳係能夠環繞低於約 25 公分直徑圓筒之周圍包覆，而不會使該基材扭曲或破碎。在一些具體實施例中，所選擇之基材最佳係能夠環繞低於約 10 公分直徑或甚至約 5 公分直徑圓筒之周圍包覆，而不會使該基材扭曲或破碎。用以使本發明之可撓性基材環繞特定圓筒包覆之力，典型上是很低的，譬如藉由未經輔助之手，意即未藉助於槓桿、機器、流體力學等。較佳可撓性基材可本身捲繞。

在本發明之一些具體實施例中，基材為視情況選用的。例如，在圖 1 之具體實施例中，當開電極 12 及 / 或開極電介質 14 對所形成 TFT 之所意欲用途提供足夠支撐時，基材 26 是不需要的。此外，可將此基材與暫時載體合併使用。在此種具體實施例中，載體可為可脫離地黏附或以機械方式固定至基材 26，譬如當需要載體供暫時目的使用時，例如製造、輸送、測試及 / 或儲存。例如，可撓性聚合體基材可黏著至堅硬玻璃載體，此載體可被移除。

開電極可為任何可使用之導電性材料。例如，開電極可包含經摻雜矽，或金屬，譬如鋁、鉻、金、銀、鎳、鈮、鉑、鈮及鈦。亦可使用導電性聚合體，例如聚苯胺、聚(3,4-次乙二氧基噻吩) / 聚(苯乙烯磺酸酯)(PEDOT: PSS)。此外，可使用此等材料之合金、組合及多層。

在本發明之一些具體實施例中，相同材料可提供開電極

五、發明說明 (7)

功能，且亦提供基材之載體功能。例如，經摻雜矽可充作閘電極及承載OTFT。

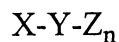
閘極電介質係提供於閘電極上。此閘極電介質係使閘電極與OTFT元件之其餘部份電絕緣。因此，閘極電介質係包含電絕緣材料。閘極電介質應具有介電常數高於約2，更佳係高於約5。閘極電介質之介電常數亦可極高，例如80至100或甚至更高。可用於閘極電介質之材料，可包括例如無機電絕緣材料。閘極電介質可包含聚合材料，譬如聚二氟亞乙烯(PVDF)、氰基纖維素、聚醯亞胺等，惟無機罩蓋層較佳係包含用於黏結至自組單層之外層。

可用於閘極電介質之材料，其特殊實例包括鋇酸鹽、鉍酸鹽、鈦酸鹽、鋳酸鹽、鋁氧化物、矽氧化物、鉍氧化物、鈦氧化物、矽氮化物、鈦酸鋇、鈦酸鋇鉍、鈦酸鋳酸鉍、硒化鋅及硫化鋅。此外，此等實例之合金、組合及多層可用於閘極電介質。在此等材料中，鋁氧化物、矽氧化物及硒化鋅為較佳。

閘極電介質可提供於OTFT中作為個別層，或在閘極上形成，譬如經由使閘極材料氧化，以形成閘極電介質。

源電極與汲電極係藉由閘極電介質而與閘電極分離，而同時有機半導體層可在源電極與汲電極之上方或下方。源極與汲極電極可為任何有用之導電性材料。可用之材料包括上文關於閘電極所述之大部份材料，例如鋁、鉍、鈣、鉻、金、銀、鎳、鈮、鉑、鈦、聚苯胺、PEDOT:PSS、其他導電性聚合體，其合金、其組合及其多層。

五、發明說明(9)



其中X為H或CH₃；

Y為線性或分枝狀C₅-C₅₀脂族或環狀脂族連接基，或包含芳族基團之線性或分枝狀C₈-C₅₀基團，及C₃-C₄₄脂族或環狀脂族連接基；

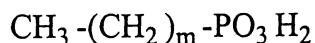
Z係選自-PO₃H₂、-OPO₃H₂、苯并三唑基(-C₆H₄N₃)、羰基氧基苯并三唑(-OC(=O)C₆H₄N₃)、氧基苯并三唑(-O-C₆H₄N₃)、胺基苯并三唑(-NH-C₆H₄N₃)、-CONHOH、-COOH、-OH、-SH、-COSH、-COSeH、-C₅H₄N、-SeH、-SO₃H、異腈(-NC)、氯基二甲基矽烷基(-SiCl(CH₃)₂)、二氯甲基矽烷基(-SiCl₂CH₃)、胺基及次膦酸基；

且n為1、2或3，其條件是當Z為-SiCl(CH₃)₂或-SiCl₂CH₃時，n=1。

此處，任何閘極電介質與自組單層先質內之官能基間之反應，較佳係為鍵結交互作用(例如共價或離子性)。此處，自組單層係指單分子層，在約5埃(Å)至約30 Å厚之譜。

在較佳具體實施例中，Y可為飽和脂族基團、不飽和脂族基團、飽和環狀脂族基團及不飽和環狀脂族基團，或其組合，其每一個可為線性或分枝狀。

此單層先質可包含下式組成：



其中m為4至21之整數。

單層先質之特定實例包括1-膦酸基辛烷、1-膦酸基己烷、1-膦酸基十六烷及1-膦酸基-3,7,11,15-四甲基十六烷。

五、發明說明 (10)

可用於本發明實作上之分枝狀烴單層先質種類之一種成員，係為1-膦酸基-3,7,11,15-四甲基十六烷。此種類之其他成員包括1-膦酸基-2-乙基己烷、1-膦酸基-2,4,4-三甲基戊烷及1-膦酸基-3,5,5-三甲基己烷。1-膦酸基-3,7,11,15-四甲基十六烷可製自市購可得之烯丙基醇先質，其方式是烯烴雙鍵之還原作用，醇轉化成其相應之溴化物，接著是溴化物轉化成其相應之膦酸。更明確言之，1-膦酸基-3,7,11,15-四甲基十六烷，可經由使3,7,11,15-四甲基-2-十六烯-1-醇還原成3,7,11,15-四甲基-1-十六醇，使3,7,11,15-四甲基-1-十六醇轉化成1-溴基-3,7,11,15-四甲基十六烷，然後使1-溴基-3,7,11,15-四甲基十六烷轉化成1-膦酸基-3,7,11,15-四甲基十六烷而獲得。此等合成轉變係使用熟諳此藝者所熟悉之物質與方法達成。亦可使用3,7,11,15-四甲基-2-十六烯-1-醇以外之起始物質，及上述者以外之個別反應順序，以合成1-膦酸基-3,7,11,15-四甲基十六烷，以及此分枝狀烴單層先質種類之其他成員，而特別舉例之單層先質及製備方法，不應不適當地解釋為其限制。

自組單層先質係藉由任何已知方法提供於閘極電介質上。例如，此先質可經由塗覆方法提供，譬如噴塗、旋轉、浸塗、凹版印刷、微接點印刷、噴墨印刷、壓印、轉印及蒸氣沉積。此自組單層先質係被允許與閘極電介質表面交互作用。此交互作用或反應可為瞬間或可能需要時間，於此情況中，增加溫度可減少所需要之時間。在將自組單層先質之溶液提供於閘極介電層上時，該溶劑係藉由可與所涉及物料相容之方法移除，例如藉由加熱。任何過量單層

五、發明說明 (11)

先質，典型上係在有機半導體沉積之前沖洗掉。

在一項具體實施例中，源極與汲極電極係在提供單層先質之前，提供於鄰近閘極電介質處。然後，提供單層先質。在自組單層完成後，有機半導體層係被提供於源極與汲極電極之上，及鄰近閘極電介質之自組單層之上。

本發明之有機薄膜電晶體(OTFT)具有一或多個勝過已知有機薄膜電晶體之優點。此等優點是顯而易見的，例如在電荷-載流子遷移率上。本發明係提供具有優於未根據本發明所製成且缺少本發明自組單層之比較OTFT之電荷-載流子遷移率之OTFT。與未根據本發明所製成之OTFT相較，本發明之OTFT較佳係具有電荷-載流子遷移率更良好約25%，更佳為更良好至少約50%，而在一些具體實施例中，更良好至少約100%。於電荷-載流子遷移率上提供此種改良，而同時保持其他OTFT性質在所要之範圍內。例如，獲得上述改良，而同時提供閾電壓在約25與-25 V之間，次閾值斜率低於約10 V/十進位(絕對值)，通/斷比為至少約 10^4 。

更明確言之，在具有五苯環作為有機半導體之具體實施例中，本發明係提供具有電荷-載流子遷移率為至少約0.2平方公分/Vs，更佳為至少0.5平方公分/Vs，又更佳為至少約1.0平方公分/Vs之OTFT。在本發明之一些具體實施例中，電荷-載流子遷移率係高於2.0平方公分/Vs。

本發明提供一種p-型半導體OTFT，其具有閾電壓在約-25與25 V之間，較佳閾電壓係在約0與-10 V之間，更佳係在約0與-5 V之間。本發明提供一種n-型半導體OTFT，其具有閾

五、發明說明 (12)

電壓在約-25與25 V之間，較佳閾電壓係在約10與0 V之間，更佳係在約5與0 V之間。

本發明提供一種OTFT，其具有次閾值斜率低於約10 V / 十進位(絕對值)，較佳次閾值斜率係低於約5 V / 十進位(絕對值)，更佳係低於約2 V / 十進位(絕對值)。本發明提供一種OTFT，其具有通 / 斷比為至少約 10^4 ，較佳為至少約 10^5 ，更佳為至少約 5×10^5 ，而又更佳為至少約 10^6 。

此等性質之各種組合是可能的。例如，在本發明之一項具體實施例中，p-型半導體OTFT具有電荷-載流子遷移率為至少約1平方公分 / Vs，負閾電壓，次閾值斜率低於約5 V / 十進位及通 / 斷比為至少約 10^5 。

本發明亦提供製造薄膜電晶體之方法，其包括以下步驟：
(a) 提供基材；
(b) 提供閘電極材料在該基材上；
(c) 提供閘極電介質在該閘電極材料上；
(d) 提供自組單層(SAM)鄰近該閘極電介質，此單層係為閘極電介質與自組單層先質間之反應產物，該先質包含具有式 $X-Y-Z_n$ 之組成，其中X為H或 CH_3 ；Y為線性或分枝狀 C_5-C_{50} 脂族或環狀脂族連接基，或包含芳族基團之線性或分枝狀 C_8-C_{50} 基團，及 C_3-C_{44} 脂族或環狀脂族連接基；Z係選自 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、苯并三唑基($-C_6H_4N_3$)、羰基氧基苯并三唑($-OC(=O)C_6H_4N_3$)、氧基苯并三唑($-O-C_6H_4N_3$)、胺基苯并三唑($-NH-C_6H_4N_3$)、 $-CONHOH$ 、 $-COON$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-COSH$ 、 $-COSeH$ 、 $-C_5H_4N$ 、 $-SeH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-NC$ 、 $-SiCl(CH_3)_2$ 、 $-SiCl_2CH_3$ 、胺基及次膦酸基；且n為1、2或3，其條件是當Z為 $-SiCl(CH_3)_2$ 或 $-SiCl_2CH_3$ 時，

五、發明說明 (13)

$n=1$ ；(e) 提供有機半導體層鄰近該單層；及(f) 提供源電極與汲電極鄰接該有機半導體層。

有機半導體層可提供在源極與汲極電極之上方或下方，如上文關於薄膜電晶體物件所述。本發明亦提供包含多個藉由上述方法製成之OTFT之積體電路。

本發明進一步提供一種製造包含多個如上述OTFT之積體電路之方法。因此，本發明係具體表現於包含一或多個所述OTFT之物件上。此種物件包括例如射頻識別標籤、主動矩陣顯示器用之背部平面、智慧型插件、記憶元件等。在含有本發明OTFT之元件中，此種OTFT係藉此項技藝中已知之方式有效地進行連接。

製造本發明薄膜電晶體或積體電路之整個製程，可在低於約 450°C 之最高基材溫度下進行，較佳係低於約 250°C ，更佳係低於約 150°C ，而又更佳係低於約 70°C ，或甚至在室溫附近(約 25°C)之溫度下。溫度之選擇一般係依基材及此項技藝中已知之處理參數而定，一旦某人已具備本文中所包含之本發明知識時。此等溫度係遠低於傳統積體電路與半導體處理溫度，這使得能夠利用多種相對較不昂貴基材中之任一種，譬如可撓性聚合體基材。因此，本發明使得能夠製造相對較不昂貴之積體電路，其包含具有經顯著改良性能之有機薄膜電晶體。

本發明之目的與優點係進一步藉下述實例說明，但在此等實例中敘述之特定物料與量，以及其他條件與細節，不應不適當地解釋為限制本發明。

五、發明說明 (14)

實例試驗方法

A. 薄膜厚度

採用單波長橢圓測量術，以獲得表面處理有機薄膜厚度之估計值。Psi 與 Delta (Ψ_s 與 Δ_s) 之基材值，係於 70° 之入射角與 632.8 毫微米之波長下，使用 Gaertner 雙模式自動橢圓測量計 L116A 型 (Gaertner 公司, Skokie, IL)，得自經清理過之基材。將此薄膜應用於基材，並度量薄膜值 (Ψ_f 與 Δ_f)。

使用橢圓測量術製作模型軟體 WVASE32 (得自 J.A. Woollam 公司, Lincoln, NE)，以建構一種由 $1500 \text{ \AA}$ Al_2O_3 在 $10 \text{ \AA}$ SiO_2 上，於 Si 上所組成之光學模式。對此 SiO_2 與 Si 層，採用典型光學常數 (以此軟體加入)。在吻合上之浮動變數，係為 Al_2O_3 之厚度 (d) 與折射率 (n)。使用 $1500 \text{ \AA}$ 與 $n=1.77$ 之晶種值。典型最後吻合值係在 $1400 \text{ \AA}$ 與 $1700 \text{ \AA}$ 之間，其中 n 係在 1.56 與 1.60 之間。

一旦 Ψ_s 與 Δ_s 均吻合，則浮動變數 ($d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 與 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) 係被固定。將有機層加入光學模式中，介於空氣與介電層之間。此層具有可變厚度，但其折射率係固定於 1.46。接著，使有機層厚度改變，以達成對 Ψ_f 與 Δ_f 之最良好吻合。此有機層厚度係以自組單層之厚度作報告。

關於更多資訊，可參閱 Laibinis 等人，"正-烷硫醇類之自組單層在鑄幣金屬表面 Cu、Ag、Au 上之結構與潤濕性質之比較"，J. Am. Chem. Soc., 第 113 卷，第 7152-67 頁，1991。

B. 水接觸角 (WCA)

五、發明說明 (15)

靜態、前進及倒退之水接觸角，係以視頻接觸角裝置 (VCA-2500XE 型，得自 AST 產物, Billerica, MA) 度量。所報告之數值為在兩個側面上，於各測試表面上至少三滴之度量值之平均。關於此等度量值之估計不確定性，對於靜態與前進度量值係為 ± 1 度，而對於倒退度量值係為 ± 2 度。表面特徵鑒定數據係摘錄於表 1 中。

C. 自組單層品質

單層之結構與規則性係利用接觸角與橢圓測量厚度數據，使用由例如 Bain 等人在 J. Am. Chem. Soc., 第 111 卷, 第 321-35 頁, 1989 中所報告之技術進行測定。根據此方法，當前進水接觸角數值係在 111 與 115° 之間，且倒退角度大於 100° 時，可能成為良好規則性之甲基封端表面。當橢圓測量厚度為所計算分子長度 (意即，對 1-膦酸基十六烷為約 18 至 $19 \text{ \AA}$) 之約 70 至 100% 時，膦酸基烷分子可能大部份取向垂直於此表面，其中其甲基 ($-\text{CH}_3$) 係在空氣 / 膦酸基烷薄膜界面處，而其膦酸基係在膦酸基烷薄膜 / 電介質界面處。反之，在 100 與 110° 間之前進水接觸角，係表示具有較不規則烷鏈之薄膜，這指出空氣 / 膦酸基烷薄膜界面係由亞甲基 ($-\text{CH}_2-$) 以及甲基所組成。

D. 薄膜電晶體性能

電晶體性能係在室溫與空氣中，使用此項技藝中已知之技術測試，例如在 S.M. Sze, 半導體元件物理學, 第 442 頁, John Wiley & Sons, New York, 1981 中所示者。將半導體參數分析器 (4145A 型, 得自 Hewlett-Packard, San Jose, CA) 用於下文之結果。

五、發明說明 (16)

將汲極電流(I_d)之平方根，作為閘極-源極偏壓(V_g)之函數，從+10V至-40V，對-40V之固定源極-汲極偏壓(V_d)繪圖，且其飽和場效遷移率係利用閘極電介質之比電容、通道寬度及通道長度，計算自曲線之直線部份。此直線吻合之x-軸外推值，係取為閾電壓(V_t)。此外，將 I_d 以 V_g 之函數繪圖，產生一曲線，其中直線吻合係沿著含有 V_t 之曲線之一部份畫出。此線斜率之倒數係為次閾值斜率(S)。通-斷比係取為 I_d - V_g 曲線之最小值與最大值間之差異。

物料

先質

自組單層先質1-膦酸基十六烷($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{PO}_3\text{H}_2$)可市購得自Oryza實驗室(Chelmsford, MA)，1-膦酸基辛烷($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{PO}_3\text{H}_2$)可市購得自Alfa Aesar(Ward Hill, MA)，而1-膦酸基己烷可市購得自有機金屬公司(East Hampstead, NH)。

在剛收到之膦酸含有殘留乙酯之情況中，係將此等物質藉由殘留酯在鹽酸水溶液中，於100°C下之水解，接著為膦酸自庚烷或甲醇之再結晶作用，使用熟諳此藝者已知之程序進行純化。

1-膦酸基-3,7,11,15-四甲基十六烷($\text{CH}_3-(\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2$)自組單層先質，係根據下述方法合成。此等物質均可市購得自例如Aldrich化學品(Milwaukee, WI)。

於50.0克(169毫莫耳)3,7,11,15-四甲基-2-十六烯-1-醇在200毫升乙醇中之溶液內，添加0.3克(3毫莫耳)三乙胺與500毫克5

五、發明說明 (17)

% Pd / 碳。將混合物於帕爾氫化器上，在 50 psi (345 kPa) 氫氣下保持 24 小時。將混合物過濾與濃縮及蒸餾，獲得 41.7 克 (83%) 3,7,11,15-四甲基-1-十六醇，為透明、無色液體，沸點 150-155°C，在 0.05 毫米 Hg 下。

於 40.0 克 (134 毫莫耳) 3,7,11,15-四甲基-1-十六醇與 400 毫升 48 % 氫溴酸之混合物中，慢慢添加 40 毫升濃硫酸。將反應混合物於 100°C 下加熱 24 小時，並倒入 1.2 升水中。以己烷萃取混合物，並將合併之有機相以飽和 NaHCO₃ 水溶液洗滌，及以 MgSO₄ 脫水乾燥。使此溶液濃縮成暗色液體，以己烷使其經過 3 英吋 (7.6 公分) 矽膠溶離。溶離劑濃縮產生淡琥珀色液體，而球型瓶間之蒸餾獲得 48.8 克 (84%) 1-溴基-3,7,11,15-四甲基十六烷，為透明、無色液體，沸點 160-180°C，於 0.06 毫米 Hg 下。

將 21.69 克 (60 毫莫耳) 1-溴基-3,7,11,15-四甲基十六烷與 25 克 (150 毫莫耳) 亞磷酸三乙酯之混合物，在 150°C 下加熱。18 小時後，添加另外 20 克 (120 毫莫耳) 亞磷酸三乙酯，並持續加熱 24 小時。蒸餾出乙基膦酸二乙酯及其他揮發性物質，沸點 30-50°C，在 0.05 毫米 Hg 下，而濃縮液之球型瓶間蒸餾，提供 23.51 克 (94%) 1-(二乙基膦酸基)-3,7,11,15-四甲基十六烷，為透明、無色液體，沸點 190-230°C，在 0.05 毫米 Hg 下。

於 14.6 克 (35 毫莫耳) 1-(二乙基膦酸基)-3,7,11,15-四甲基十六烷在 40 毫升二氯甲烷中之溶液內，添加 15.0 克 (98 毫莫耳) 溴基三甲基矽烷。在室溫下 24 小時後，使此溶液濃縮成淡黃色液體，並使此中間物矽烷基膦酸酯溶於 100 毫升甲醇中。

五、發明說明 (18)

將所形成之溶液於室溫下攪拌30分鐘，並濃縮成白色固體。溶解於甲醇中與濃縮係重複2次，並自醋酸乙酯再結晶，提供10.5克(83%) 1-膦酸基-3,7,11,15-四甲基十六烷，為白色結晶，熔點69-72°C。

最後產物及所有中間物之 ^1H 、 ^{13}C 及 ^{31}P NMR光譜，係與標的化合物之結構一致。

基材

單晶<100>取向矽晶圓係得自矽谷微電子(San Jose, California)。1500 Å氧化鋁層係經由化學蒸氣沉積方法，沉積在各晶圓正面上。5000 Å鋁金屬層係經蒸氣沉積至各晶圓之背面上。在此實例說明中，當製備有機薄膜電晶體時，具有鋁罩蓋之經摻雜晶圓係充作閘電極，且氧化鋁係充作閘極電介質。

實例1

將上述矽晶圓基材分為四等份，並於UV/臭氧室(自行建立之短波長UV)中，使用5分鐘曝露，進行清潔。將所選擇之自組單層先質(1-膦酸基十六烷)塗敷至所製備基材之氧化鋁表面上，其方式是將該先質在無水乙醇中之0.1重量百分比(重量%)溶液，在300 rpm下旋轉塗覆5秒，接著在2000 rpm下15秒。然後，將已塗覆之基材在真空加熱板上，於150°C下加熱3分鐘，接著在新的乙醇中沖洗，並於氮氣流下乾燥。其結果是自組單層在該基材之氧化鋁層上。

所形成自組單層之水接觸角與塗層厚度，係使用上述程序，在已塗覆之試樣上測定。其結果呈現於表1(下文)中。

五苯環(可得自Aldrich化學)係於固定氮氣流量及減壓下，

五、發明說明 (19)

在3-區帶爐子(Thermolyne 79500管式爐,得自Barnstead Thermolyne, Dubuque, Iowa)中純化。

使已純化之五苯環在真空(大約 10^{-6} 托(或 1.33×10^{-4} Pa))下,藉昇華沉積於自組單層製成之表面上,其速率為每秒 $0.5 \text{ \AA}$,以達成 $500 \text{ \AA}$ 之厚度,其係藉由石英晶體微量天平度量。然後,將鈇或金源極與汲極電極以陰影遮蓋於該五苯環層上。此元件之尺寸為40微米通道長度x1000微米通道寬度。

製備多重OTFT,並將3至7個OTFT之代表性試樣,測試其七次沉積操作之每一個。平均結果係呈現於下表2中。異常結果發生於具有電荷-載流子遷移率約 3.7 平方公分 / Vs 之單一OTFT中,而其他數值則保持在於或接近平均值。

實例2-4

實例2-4係按實例1製備,其中先質選擇係如所列示進行改變。於實例4中,係使用先質之0.5重量%溶液。

在實例2(1-膦酸基-3,7,11,15-四甲基十六烷)中,係製備多重OTFT,並將3至6個OTFT之代表性試樣,測試其3次沉積操作之每一個。其平均結果係呈現於下表2中。

在實例3(1-膦酸基辛烷)中,係製備多重OTFT,並將1至4個OTFT之代表性試樣,測試6次沉積操作之每一個。其平均結果係呈現於下表2中。

在實例4(1-膦酸基己烷)中,係製備多重OTFT,並將3個OTFT之代表性試樣,測試3次沉積操作之每一個。其平均結果係呈現於下表2中。

五、發明說明 (20)

比較實例1

將矽晶圓基材使用丙酮、甲醇、2-丙醇及去離子水之連續漂洗液進行清理，接著在加熱板上，於100℃下加熱3分鐘，並於UV/臭氧室(自行建立)中進行15分鐘曝露。如實例1-4度量WCA，而結果係呈現於表1(下文)中。

五苯環及源極與汲極電極係按實例1-4中所述進行沉積。在比較實例1(未表面處理)中，係製備多重OTFT，並將3至7個OTFT之代表性試樣，測試40次沉積操作之每一個。其平均結果係呈現於下表2中。

表1.厚度與水接觸角

實例	先質	厚度 (Å)	靜態 WCA	前進 WCA	倒退 WCA
1	1-膦酸基十六烷	19	109	116	103
2	1-膦酸基-3,7,11,15-四甲基十六烷	14	112	113	101
3	1-膦酸基辛烷	7	106	112	100
4	1-膦酸基己烷	4	100	106	93
CE1	Al ₂ O ₃ 對照物	---	<40	<40	<40

五、發明說明 (21)

表 2. 性能

實例	先質	遷移率 (平方公分 / Vs)	閾電壓 (V)	次閾值 斜率 (V / 十進位)	通 / 斷比
1	1-膦酸基十六烷	2.056 (0.89)	-4.86 (5.37)	5.24 (6.86)	2.38×10^6
2	1-膦酸基-3,7,11,15- 四甲基十六烷	1.831 (0.72)	5.40 (7.86)	2.85 (1.29)	4.52×10^5
3	1-膦酸基辛烷	1.959 (0.36)	-1.93 (2.43)	1.95 (0.77)	3.57×10^6
4	1-膦酸基己烷	1.820 (0.57)	1.11 (3.57)	4.02 (4.21)	1.80×10^6
CE1	Al ₂ O ₃ 對照物	0.972 (0.35)	-6.72 (3.23)	1.72 (0.86)	8.74×10^6

在表 2 中，括弧中之數字為標準偏差。

為進行比較，以 OTS 處理之已知元件已顯示比較上極高之閾電壓(高於 60V)，惟 OTFT 仍然可行，如 Jackson 等人，"五苯環為基料之有機薄膜電晶體"，*IEEE 關於電子元件之會報*，第 44 卷，第 1325-31 頁，1997 中所述。

本發明之各種修正與改變，在未偏離本發明之範圍與原理下，對於熟諳此藝者係為顯而易見的，且應明瞭的是，不得將本發明不適當地限制於上文所提出之說明性具體實施例。

四、中文發明摘要(發明之名稱：用於有機薄膜電晶體之表面改質層)

本發明所提供係為有機薄膜電晶體，其包含一個被插入閘極電介質與有機半導體層間之自組單層。此單層為閘極電介質與自組單層先質間之反應產物。該單層先質組成係具有下式： $X-Y-Z_n$ ，其中X為H或 CH_3 ；Y為線性或分枝狀 C_5-C_{50} 脂族或環狀脂族連接基，或包含芳族基團之 C_8-C_{50} 基團，及 C_3-C_{44} 脂族或環狀脂族連接基；Z係選自 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、苯并三唑基($-C_6H_4N_3$)、羰基氧基苯并三唑($-OC(=O)C_6H_4N_3$)、氧基苯并三唑($-O-C_6H_4N_3$)、胺基苯并三唑($-NH-C_6H_4N_3$)、 $-CONHOH$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-COSH$ 、 $-COSeH$ 、 $-C_5H_4N$ 、 $-SeH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-NC$ 、 $-SiCl(CH_3)_2$ 、 $-SiCl_2CH_3$

英文發明摘要(發明之名稱：SURFACE MODIFYING LAYERS FOR ORGANIC THIN FILM TRANSISTORS)

Provided is an organic thin film transistor comprising a self-assembled monolayer interposed between a gate dielectric and an organic semiconductor layer. The monolayer is a product of a reaction between the gate dielectric and a precursor to the self-assembled monolayer. The monolayer precursor composition has the formula: $X-Y-Z_n$, wherein X is H or CH_3 ; Y is a linear or branched C_5-C_{50} aliphatic or cyclic aliphatic connecting group, or C_8-C_{50} group comprising an aromatic group and a C_3-C_{44} aliphatic or cyclic aliphatic connecting group; Z is selected from from $-PO_3H_2$, $-OPO_3H_2$, benzotriazolyl ($-C_6H_4N_3$), carbonyloxybenzotriazole ($-OC(=O)C_6H_4N_3$), oxybenzotriazole ($-O-C_6H_4N_3$), aminobenzotriazole ($-NH-C_6H_4N_3$), $-CONHOH$, $-COOH$, $-OH$, $-SH$, $-COSH$, $-COSeH$, $-C_5H_4N$, $-SeH$, $-SO_3H$, $-NC$, $-SiCl(CH_3)_2$, $-SiCl_2CH_3$, amino, and phosphinyl; and n is 1, 2, or 3 provided that $n = 1$ when Z is $-SiCl(CH_3)_2$ or $-SiCl_2CH_3$.

Methods of making a thin film transistor and an integrated circuit comprising thin film transistors are also provided.

四、中文發明摘要(發明之名稱：

)

、胺基及次膦酸基；且 n 為 1、2 或 3，其條件是當 Z 為 $-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$ 或 $-\text{SiCl}_2\text{CH}_3$ 時， $n=1$ 。

本發明亦提供製造薄膜電晶體與一種包含薄膜電晶體之積體電路之方法。

英文發明摘要(發明之名稱：

)

裝

訂

線

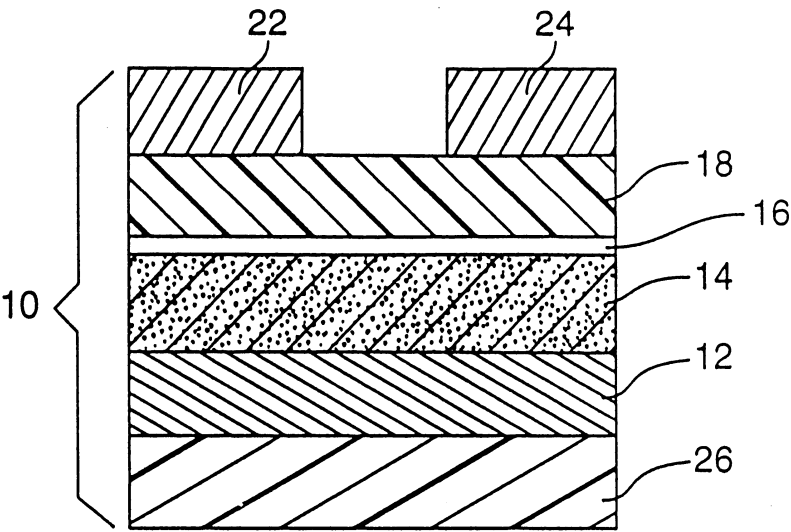


圖 1

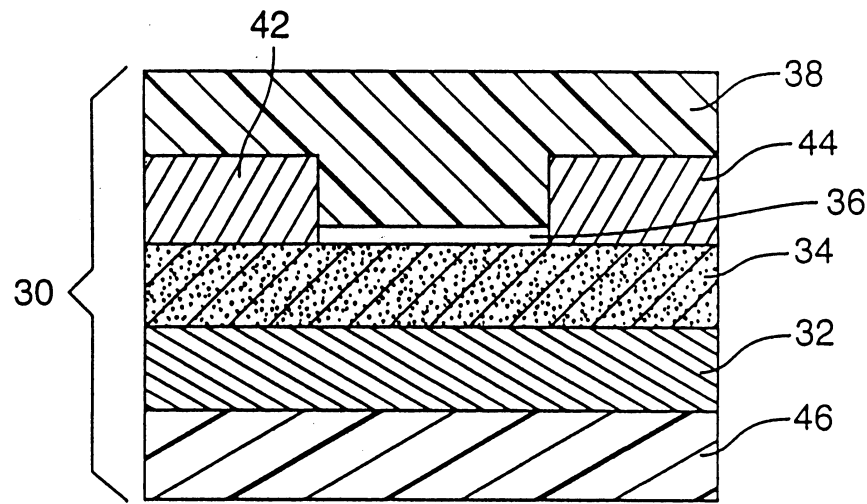


圖 2

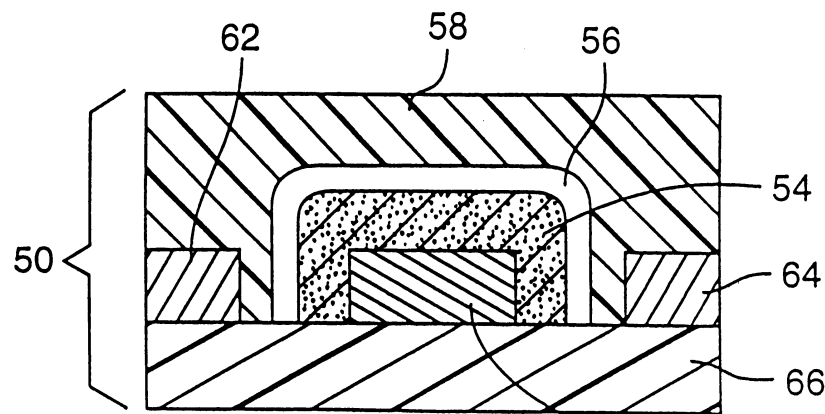


圖 3

五、發明說明(8)

薄膜電極(例如閘電極、源電極及汲電極)可藉任何可使用之方式提供,譬如物理蒸氣沉積(例如熱蒸發、濺射)或噴墨印刷。此等電極之構圖可藉已知方法達成,譬如陰影遮蓋、加成光微影術、扣除光微影術、印刷、微接點印刷及圖樣塗覆。

可用於有機半導體層之材料,包括并苯類(acenes)。特定實例包括蒽、萘、四苯環及五苯環。其他實例包括a1,b1-二苯并蒽、煤灰烯、酞花青類、寡噻吩及其經取代之衍生物。

有機半導體層可藉任何可使用之方式提供,例如蒸氣沉積、旋轉塗覆及印刷技術。

自組單層(SAM)係被插入閘極電介質與有機半導體層之間。此單層為閘極電介質與自組單層先質間之反應產物。

自組單層先質係提供分子,其會形成自組單層薄膜,典型上為在標的表面上之單層薄膜。自組薄膜通常係經由將吾人感興趣之基材在自組先質之稀溶液中塗覆,或經由曝露至含有先質之蒸氣相,並允許進行薄膜形成而製成。此先質分子係在基材上形成大致上有組織之分子膜。一旦形成時,此薄膜不會再溶解於使其沉積之溶劑中。

一般而言,會形成與單層構造無關之交聯鍵之物質,其可與對於閘極電介質之吸附或鍵結反應競爭,譬如三官能性矽烷,其並非本發明之單層先質所需要的。但是,具有有效鍵結至閘極電介質之官能基,並具有可在SAM形成後形成交聯鍵之其他基團之物質,可以使用。

此單層先質包含具有下式之組成:

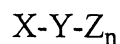
五、發明說明(22)

圖式符號說明

10	薄膜電晶體
12	閘電極
14	閘極電介質
16	自組單層
18	有機半導體層
22	源電極
24	汲電極
26	基材
30	薄膜電晶體
32	閘電極
34	閘極電介質
36	自組單層
38	有機半導體層
42	源電極
44	汲電極
46	基材
50	薄膜電晶體
52	閘電極
54	閘極電介質
56	自組單層
58	有機半導體層
62	源電極
64	汲電極
66	基材

六、申請專利範圍

1. 一種有機薄膜電晶體(OTFT)，其包含被插入閘極電介質與有機半導體層間之自組單層，此單層為閘極電介質與自組單層先質間之反應產物，該先質包含具有下式之組成：



其中X為H或CH₃；

Y為線性或分枝狀C₅-C₅₀脂族或環狀脂族連接基，或包含芳族基團之線性或分枝狀C₈-C₅₀基團，及C₃-C₄₄脂族或環狀脂族連接基；

Z係選自-PO₃H₂、-OPO₃H₂、苯并三唑基(-C₆H₄N₃)、羰基氧基苯并三唑(-OC(=O)C₆H₄N₃)、氧基苯并三唑(-O-C₆H₄N₃)、胺基苯并三唑(-NH-C₆H₄N₃)、-CONHOH、-COOH、-OH、-SH、-COSH、-COSeH、-C₅H₄N、-SeH、-SO₃H、-NC、-SiCl(CH₃)₂、-SiCl₂CH₃、胺基及次膦酸基；

且n為1、2或3，其條件是當Z為-SiCl(CH₃)₂或-SiCl₂CH₃時，n=1。

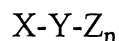
2. 如申請專利範圍第1項之薄膜電晶體，其具有閾電壓在約-25與25伏特之間，次閾值斜率低於約10伏特/十進位(絕對值)，通/斷比為至少約10⁴，及電荷-載流子遷移率係優於缺乏自組單層之比較OTFT至少約25%。
3. 如申請專利範圍第1項之薄膜電晶體，其包含由無機電絕源材料所組成之閘極電介質。
4. 如申請專利範圍第1項之薄膜電晶體，其進一步包含非參與基材。

六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第1項之薄膜電晶體，其包含閘極、源極與汲極電極，各獨立包含選自經摻雜矽、金屬及導電性聚合體之材料。
6. 如申請專利範圍第1項之薄膜電晶體，其中Y係選自飽和脂族基團、不飽和脂族基團、飽和環狀脂族基團及不飽和環狀脂族基團，或其組合，其每一個可為線性或分枝狀。
7. 如申請專利範圍第1項之薄膜電晶體，其中單層先質包含選自 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m\text{PO}_3\text{H}_2$ 之組成，其中m為4至21之整數。
8. 如申請專利範圍第1項之薄膜電晶體，其中單層先質包含選自1-膦酸基己烷、1-膦酸基辛烷、1-膦酸基十六烷及1-膦酸基-3,7,11,15-四甲基十六烷之組成。
9. 如申請專利範圍第1項之薄膜電晶體，其中有機半導體層包含選自并苯類(acenes)、a1,b1-二苯并蔥、煤灰烯類、酞花青類及寡噻吩類之物質。
10. 一種積體電路，其特徵在於包含1或多個根據申請專利範圍第1項之薄膜電晶體。
11. 一種用於有機薄膜電晶體表面改質層之組成，其包含1-膦酸基-3,7,11,15-四甲基十六烷。
12. 一種製造有機薄膜電晶體之方法，其包括：
 - a) 提供基材；
 - b) 提供閘電極材料在該基材上；
 - c) 提供閘極電介質在該閘電極材料上；
 - d) 提供自組單層，鄰近該閘極電介質，此單層為閘

六、申請專利範圍

極電介質與自組單層先質間之反應產物，該先質包含具有下式之組成：



其中X為H或CH₃；Y為線性或分枝狀C₅-C₅₀脂族或環狀脂族連接基，或包含芳族基團之線性或分枝狀C₈-C₅₀基團，及C₃-C₄₄脂族或環狀脂族連接基；Z係選自-PO₃H₂、-OPO₃H₂、苯并三唑基(-C₆H₄N₃)、羰基氧基苯并三唑(-OC(=O)C₆H₄N₃)、氧基苯并三唑(-O-C₆H₄N₃)、胺基苯并三唑(-NH-C₆H₄N₃)、-CONHOH、-COOH、-OH、-SH、-COSH、-COSeH、-C₅H₄N、-SeH、-SO₃H、-NC、-SiCl(CH₃)₂、-SiCl₂CH₃、胺基及次膦酸基；且n為1、2或3，其條件是當Z為-SiCl(CH₃)₂或-SiCl₂CH₃時，n=1；

- e) 提供有機半導體層，鄰近該單層；及
- f) 提供源電極與汲電極，鄰接該有機半導體層。