

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4589004号
(P4589004)

(45) 発行日 平成22年12月1日(2010.12.1)

(24) 登録日 平成22年9月17日(2010.9.17)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 29/786 (2006.01)

H O 1 L 29/78 6 1 8 B

H O 1 L 51/05 (2006.01)

H O 1 L 29/78 6 1 7 T

H O 1 L 51/30 (2006.01)

H O 1 L 29/78 6 1 7 U

H O 1 L 29/28 1 0 0 A

H O 1 L 29/28 2 5 0 H

請求項の数 9 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2003-575431 (P2003-575431)
 (86) (22) 出願日 平成15年2月11日(2003.2.11)
 (65) 公表番号 特表2005-519486 (P2005-519486A)
 (43) 公表日 平成17年6月30日(2005.6.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/003905
 (87) 国際公開番号 W02003/077327
 (87) 国際公開日 平成15年9月18日(2003.9.18)
 審査請求日 平成18年2月9日(2006.2.9)
 (31) 優先権主張番号 10/094,007
 (32) 優先日 平成14年3月7日(2002.3.7)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機薄膜トランジスタ及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

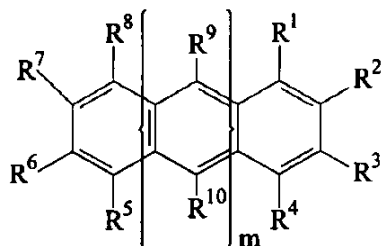
ゲート絶縁膜と有機半導体層との間に介在させた自己組織化単分子層を含む有機薄膜トランジスタ(OTFT)であって、前記単分子層は、ゲート絶縁膜と自己組織化単分子層の前駆体との間の反応生成物であり、前記前駆体は次式：



(式中、XはHまたはCH₃であり；Yは、直鎖状もしくは分枝状のC₅～C₅₀脂肪族基もしくは環状脂肪族基、Zは-PO₃H₂であり、nは1、2、または3である)

を有する組成物を含み；そしてここで、前記有機半導体層には次式：

【化 1】



10

(式中、それぞれの R 基は独立して、電子供与性基、ハロゲン原子、水素原子、およびそれらの組合せから選択されるが、ただしすべての R 基が水素であるということではなく；m は 1、2、3、または 4 であり；それぞれの R⁹および R¹⁰は独立して H または任意の R 基であり；そして 2 つの隣接した R 基の任意の組合せが共に結合して、5 個または 6 個の炭素の環状脂肪族または芳香族基を形成していてもよいが；

ただし、R²と R³も、R⁶と R⁷も結合して 6 員芳香族環の一部となることはなく；そして、

m が 1 の場合には、R⁹も R¹⁰も 6 員芳香族環の一部となることもない)

20

の半導体を含む、O T F T。

【請求項 2】

前記半導体層が、

a) C₁ ~ C₂₄ アルキル -、ポリアルキル -、アルコキシ -、またはポリアルコキシ - 置換アセン、

b) C₁ ~ C₂₄ アルキル -、ポリアルキル -、アルコキシ -、またはポリアルコキシ - 置換アントラセン、

c) C₁ ~ C₂₄ アルキル -、ポリアルキル -、アルコキシ -、またはポリアルコキシ - 置換テトラセン、及び

d) C₁ ~ C₂₄ アルキル -、ポリアルキル -、アルコキシ -、またはポリアルコキシ - 置換ペンタセン

30

から選択される材料を含む、請求項 1 に記載の O T F T。

【請求項 3】

前記半導体が、1 - メチルアントラセン、2 - メチルアントラセン、1, 2 - ジメチルアントラセン、2, 3 - ジメチルアントラセン、2, 3, 6, 7 - テトラメチルアントラセン、1, 2, 3, 4 - テトラメチルアントラセン、2 - エチルアントラセン、2, 6 - ジエチルアントラセン、2 - ヘキシルアントラセン、2, 6 - ジヘキシルアントラセン、1 - メチルテトラセン、2 - メチルテトラセン、2, 3 - ジメチルテトラセン、2, 8 - ジメチルテトラセン、2, 3, 9, 10 - テトラメチルペンタセン、2 - エチルテトラセン、2, 8 - ジエチルペンタセン、2, 9 - ジエチルペンタセン、2 - ヘキシルテトラセン、2 - ノニルテトラセン、1 - メチルペンタセン、2 - メチルペンタセン、2, 6 - ジアルキルアントラセン、2, 8 - ジアルキルテトラセン、2, 3 - ジアルキルペンタセン、2, 9 - ジアルキルペンタセン、2, 10 - ジアルキルペンタセン、2 - エチルペンタセン、2, 10 - ジアルコキシペンタセン、2, 3, 9, 10 - テトラアルキルペンタセン、1, 4, 8, 11 - テトラアルコキシペンタセン、または 1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11 - オクタアルキルペンタセン、ジベンゾ[de, qr]テトラセン、ゼスレン、ジベンゾ[de, st]ペンタセン、およびジベンゾ[de, uv]ペンタセンから選択される材料を含み；ここでそれぞれの式の中の前記アルキルまたはアルコキシ基が 1 ~ 24 個の炭素を有する、請求項 1 に記載の O T F T。

40

【請求項 4】

50

前記単分子層前駆体が、5～50個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状のホスホノアルカンを含む、請求項1に記載のOTFT。

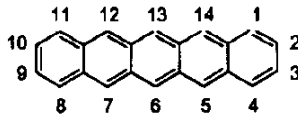
【請求項5】

前記有機半導体層が、1～24個の炭素を有する少なくとも1種のアシルまたはアルコキシ基で置換されたペンタセンを含む、請求項1に記載のOTFT。

【請求項6】

前記ペンタセンが次式の構造を有し：

【化2】



そして、1、2、3、4、8、9、10、および11位の1つまたは複数において置換されている、請求項5に記載のOTFT。

【請求項7】

前記半導体が、2,3-、2,9-、もしくは2,10-ジアルキル-もしくはジアルコキシ-置換ペンタセン（それぞれのアルキルまたはアルコキシ基が独立して1～24個の炭素を有している）、または2,3,9,10-もしくは1,4,8,11-テトラアルキル-もしくはテトラアルコキシ-置換ペンタセン（それぞれのアルキルまたはアルコキシ基が独立して1～24個の炭素を有している）から選択される、請求項6に記載のOTFT。

【請求項8】

有機薄膜トランジスタを製造する方法であって：

a) 基板を提供する工程；

b) 前記基板の上にゲート電極材料を提供する工程；

c) 前記ゲート電極材料の上にゲート絶縁膜を提供する工程；

d) 前記ゲート絶縁膜に隣接して請求項1に記載の自己組織化単分子層を提供する工程；および

e) 前記単分子層の上に請求項1～7のいずれかに記載の有機半導体層を適用する工程；および

f) 前記有機半導体層に接触させてソース電極およびドレイン電極を提供する工程、を含む方法。

【請求項9】

前記基板がフレキシブルである、請求項8に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改良された性能を有する有機薄膜トランジスタに関する。より詳しくは本発明は、置換アセン半導体および前記半導体とゲート絶縁膜との間に自己組織化単分子層を有する、有機薄膜トランジスタに関する。

【背景技術】

【0002】

有機半導体はたとえば低コスト電子材料のような各種の用途において大きな関心を持たれている。有機材料を合成すれば、幅広い範囲のデバイス類に必要な電気的性質を与えることができるし、また、低コストのロール加工（roll processing）を可能とするような構成とすることができるが、この加工は、結晶性シリコンマイクロエレクト

トロニクスでは現在のところ不可能である。

【 0 0 0 3 】

有機電子デバイスにおいて関心を持たれている1つの領域は、有機半導体と他のデバイス層との間に形成される境界面の性質である。半導体/絶縁体の境界面を調節するために、シリコン酸化物表面の上にヘキサメチルジシラザン(HMDS)およびシランカップリング剤を使用することが、従来から検討されてきた。長時間かけながら真空中で複雑な析出プロセスを使用して、加熱成長させた二酸化ケイ素ゲート絶縁膜材料の上にオクタデシルトリクロロシラン(OTS)をコーティングさせて、トランジスタ性能を調節していた。このようなプロセスで有用な材料には、たとえば、雰囲気中および絶縁層表面の水の影響を受けやすいこと、材料内部での架橋が絶縁層への結合反応と競合するために不安定であること、および再現性のあるフィルム性能を得ることが困難など、いくつかの問題点があった。EP 1 0 4 1 6 5 2 A 2号には、薄膜トランジスタ(TFT)のための SiO_x 上に溶液流延させたオリゴチオフェンの結晶性ドメインサイズを大きくするために、多段の表面処理をすることが記載されているが、測定により得られる移動度の値が一般に、未処理の対照よりも低いものであった。

10

【 発明の開示 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 4 】

簡単に言えば本発明は、ゲート絶縁膜と有機半導体層との間に介在させた自己組織化単分子層を含む有機薄膜トランジスタ(OTFT)であって、前記単分子層は、ゲート絶縁膜と自己組織化単分子層の前駆体との間の反応生成物であり、前記前駆体は次式：

20



(式中、XはHまたは CH_3 であり；

Yは、直鎖状もしくは分枝状の $C_5 \sim C_{50}$ 脂肪族もしくは環状脂肪族の結合基、または直鎖状もしくは分枝状の $C_8 \sim C_{50}$ の芳香族基を含有する基および $C_3 \sim C_{44}$ の脂肪族もしくは環状脂肪族結合基であり；

Zは、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、ベンゾトリアゾリル($-C_6H_4N_3$)、ベンゾトリアゾリルカルボニルオキシ($-OC(=O)C_6H_4N_3$)、ベンゾトリアゾリルオキシ($-O-C_6H_4N_3$)、ベンゾトリアゾリルアミノ($-NH-C_6H_4N_3$)、 $-CONHOH$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-COSH$ 、 $-COSeH$ 、 $-C_5H_4N$ 、 $-SeH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-NC$ 、 $-SiCl(CH_3)_2$ 、 $-SiCl_2CH_3$ 、アミノ、およびホスフィニルから選択され；そして、

30

nは1、2、または3であるが、ただしZが $-SiCl(CH_3)_2$ または $-SiCl_2CH_3$ である場合にはn=1であり；そして前記有機半導体層には、少なくとも1種の電子供与性基、ハロゲン原子またはそれらの組合せで置換したアセン、または、場合によっては少なくとも1種の電子供与性基、ハロゲン原子、またはそれらの組合せによって置換されていてよい、ベンゾ環生成(benzo-annealed)アセン(acene)またはポリベンゾ環生成アセンから選択される材料を含む)

を有する組成物を含む、OTFTを提供するものである。

【 0 0 0 5 】

40

本発明にはさらに、ゲート絶縁膜と有機半導体層との間に介在させた自己組織化単分子層を含む有機薄膜トランジスタであって、前記単分子層は、ゲート絶縁膜と自己組織化単分子層の前駆体との間の反応生成物であり、前記前駆体は次式：



(式中、XはHまたは CH_3 であり；

Yは、直鎖状もしくは分枝状の $C_5 \sim C_{50}$ 脂肪族もしくは環状脂肪族の結合基、または直鎖状もしくは分枝状の $C_8 \sim C_{50}$ の芳香族基を含有する基および $C_3 \sim C_{44}$ の脂肪族もしくは環状脂肪族結合基であり；

Zは、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、ベンゾトリアゾリル($-C_6H_4N_3$)、ベンゾトリアゾリルカルボニルオキシ($-OC(=O)C_6H_4N_3$)、ベンゾトリアゾリルオキシ($-$

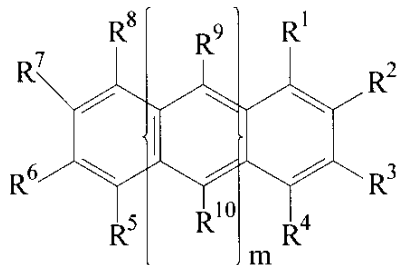
50

O - C₆H₄N₃)、ベンゾトリアゾリルアミノ (- NH - C₆H₄N₃)、- CONHOH、- COOH、- OH、- SH、- COSH、- COSeH、- C₅H₄N、- SeH、- SO₃H、- NC、- SiCl(CH₃)₂、- SiCl₂CH₃、アミノ、およびホスフィニルから選択され；そして、

n は 1、2、または 3 であるが、ただし Z が - SiCl(CH₃)₂ または - SiCl₂CH₃ である場合には n = 1 である)

を有する組成物を含み；そしてここで、前記有機半導体層には次式：

【化 1】



(式中、それぞれの R 基は独立して、電子供与性基、ハロゲン原子、水素原子、およびそれらの組合せから選択されるが、ただしすべての R 基が水素であるということではなく；m は 1、2、3、または 4 であり；それぞれの R⁹ および R¹⁰ は独立して H または任意の R 基であり；そして 2 つの隣接した R 基の任意の組合せが共に結合して、5 個または 6 個の炭素の環状脂肪族または芳香族基を形成していてもよいが；ただし、R² と R³ も、R⁶ と R⁷ も結合して 6 員芳香族環の一部となることはなく；そして、m が 1 の場合には、R⁹ も R¹⁰ も 6 員芳香族環の一部となることもない)

の半導体を含む、有機薄膜トランジスタを提供するものである。

【0006】

本明細書で使用する場合、「電子供与性基」という用語は、C₁ ~ C₂₄ アルキル、アルコキシ、チオアルコキシ、またはそれらの組合せを意味し、それらは置換されていてもまたは置換されていなくてもよいが、ここで「置換された」という用語は、目的とする製品またはプロセスに妨害を与えない基によって化学種が置換されていることを意味し、そのような置換基としては、たとえばアルキル、アルコキシ、アリール、フェニル、ハロ (F、Cl、Br、I) などがある。

【0007】

各種の薄膜トランジスタ構成を選択することが可能である。たとえば、ソース電極およびドレイン電極をゲート絶縁膜に近接させ、そのソース電極およびドレイン電極の上に有機半導体層を設けてもよいし、あるいは、ソース電極およびドレイン電極とゲート絶縁膜との間に有機半導体層を介在させてもよい。

【0008】

また別な態様においては、本発明は薄膜トランジスタを製造する方法を提供するが、それに含まれる工程は、基板を提供する工程、前記基板の上にゲート電極材料を提供する工程、前記ゲート電極材料の上にゲート絶縁膜を提供する工程、前記ゲート絶縁膜に近接させて自己組織化単分子層 (SAM) を提供する工程であって、その単分子層はゲート絶縁膜と自己組織化単分子層の前駆体との反応生成物である工程、前記単分子層の上に有機半導体層を適用する工程、および前記有機半導体層に接触させてソース電極およびドレイン電極を提供する工程、である。前記前駆体は、先に有機薄膜トランジスタ物品について述べたものと同じである。前記有機半導体層もまた、先に有機薄膜トランジスタ物品について述べたものと同じである。有機薄膜トランジスタ物品を含む集積回路もまた、提供され

10

20

30

40

50

る。

【0009】

本発明の利点は、本発明の特徴を持たない公知のデバイスよりは、1つまたは複数の改良点を有する有機薄膜トランジスタを提供するところにある。本発明を用いることによって、たとえば、しきい値電圧、サブスレッショルド勾配(subthreshold slope)、オンオフ比、および電荷キャリア移動度などを改良することが可能である。本発明が提供するデバイス性能の改良によって、より速いスイッチング速度を有するより複雑な回路の製造を、より単純な加工条件で実施することが可能となる。本発明によってさらに、非常に小型なデバイスと同等の性質を有する、より大型な回路素子を製造することが可能とする。デバイスのサイズが大きくなるほど、費用のかかる精密加工(precision patterning)プロセスが必要ないために、安価に製造することができる。

10

【0010】

本発明のその他の特徴および利点は、以下の「発明を実施するための最良の形態」および特許請求項からも明らかになるであろう。上に開示した原理の要約は、実施態様を一つ一つ説明したり、あるいは、本発明の開示のすべての実施例を記載したりすることを意図したものではない。以下の詳細な説明においては、本明細書に開示された原理を利用したある種の好ましい実施態様をさらに具体的に例示する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

20

一般的に言って薄膜トランジスタに含まれるのは、ゲート電極、前記ゲート電極上のゲート絶縁膜、前記ゲート絶縁膜に近接したソース電極およびドレイン電極、ならびに前記ゲート絶縁膜に近接し、そして前記ソース電極およびドレイン電極に近接する半導体層である。より詳しくは、有機薄膜トランジスタ(OTFT)には有機半導体層が含まれる。そのようなOTFTは当業者には公知で、たとえば、同時係属中の出願、米国特許出願第09/947,845号明細書(代理人整理番号第56999US002、出願日2001年9月6日)に示されている。

【0012】

本発明の有機薄膜トランジスタにはさらに、ゲート絶縁膜と有機半導体層との間に介在する自己組織化単分子層(SAM)が含まれるが、ここで前記有機半導体には置換アセン

30

【0013】

基板

たとえば製造中、試験、貯蔵、使用あるいはそれらの組合せの際に、OTFTを支持するために、基板を使用することができる。ゲート電極および/またはゲート絶縁膜に、得られるOTFTの目的とする用途において十分な支持効果を持たせて、別の基板が必要ないようにすることも可能である。たとえば、ドーフトシリコンに、ゲート電極として機能させるとともに、OTFTを支持させることが可能である。また別の例を挙げれば、各種の実施態様の試験またはスクリーニングのためにある基板を選択し、それに対して商業的な実施においては他の基板を選択するということも可能である。また別の実施態様においては、たとえば一時的な目的で支持が望ましい場合に、支持物を基板に取り外し可能に接着させたり、または機械的に貼り付けたりすることもできる。たとえば、可撓性のあるポリマー基板を固いガラス支持体に接着し、その支持体は除去可能にしておくことができる。ある種の実施態様においては、基板は、OTFTに対して電気的な機能を供することは一切ない。このタイプの基板は、本明細書においては、「非関与型基板」と呼ぶこととする。

40

【0014】

有用な基板材料としては、有機および/または無機材料を挙げることができる。たとえば、基板としては、無機ガラス、セラミックフォイル、ポリマー材料、充填ポリマー材料、塗装金属フォイル、アクリル樹脂、エポキシ、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイ

50

ミド、ポリケトン、ポリ（オキシ - 1 , 4 - フェニレンオキシ - 1 , 4 - フェニレンカルボニル - 1 , 4 - フェニレン）（ポリ（エーテルエーテルケトン）または P E E K と呼ばれることもある）、ポリノルボルネン、ポリフェニレンオキシド、ポリ（エチレンナフタレンジカルボキシレート）（ P E N ）、ポリ（エチレンテレフタレート）（ P E T ）、ポリ（フェニレンスルフィド）（ P P S ）、および繊維強化プラスチック（ F R P ）、およびそれらの組合せが挙げられる。

【 0 0 1 5 】

本発明のある種の実施態様においては、フレキシブル基板が使用される。それを使用することによって、ロール加工が可能となるが、ロール加工は連続法とすることができ、フラットおよび / またはリジッド基板の場合よりも、小型化が可能で、製造の経済性に優れる。好適に選択したフレキシブル基板は、直径約 5 0 c m 未満の円筒のまわりに、ねじれたりまたは破損したりすることなく巻き付けることができる。より好適に選択した基板は、直径約 2 5 c m 未満の円筒のまわりに、基板がねじれたり破損したりすることなく巻き付けることができる。ある種の実施態様においては、最も好適に選択した基板は、直径約 1 0 c m 未満、またはさらには直径約 5 c m 未満の円筒のまわりに、基板がねじれたりまたは破損したりすることなく巻き付けることができる。本発明のフレキシブル基板を特定の円筒のまわりに巻き付けるのに必要な力は小さく、たとえばテコや機械や油圧などの助けを借りなくても、手だけで巻き付けることができる。このフレキシブル基板は、それ自体で巻くことも可能である。

【 0 0 1 6 】

ゲート電極

ゲート電極は、使用可能な導電材料なら何であってもよい。たとえば、ゲート電極にはドーフトシリコン、または金属たとえばアルミニウム、クロム、銅、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金、タンタル、およびチタンが含まれていてよい。導電性ポリマーを使用することもでき、そのようなものとしてはたとえば、ポリアニリン、ポリ（ 3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン） / ポリ（スチレンスルホネート）（ P E D O T : P S S ）などが挙げられる。さらに、これらの材料の合金、組合せおよび多層化したものなども有用である。

【 0 0 1 7 】

本発明のある種の実施態様においては、同一の材料に、ゲート電極の機能を付与すると共に基板の支持機能を持たせることもできる。たとえば、ドーフトシリコンに、ゲート電極として機能させるとともに、O T F T を支持させることが可能である。

【 0 0 1 8 】

ゲート絶縁膜

ゲート絶縁膜はゲート電極上に、たとえば析出法によって提供する。このゲート絶縁膜は O T F T デバイスの使用条件下で、デバイスの他のものから、ゲート電極を電氣的に絶縁する。したがって、このゲート絶縁膜には電氣的絶縁材料が使用される。このゲート絶縁膜は、約 2 より高い、より好ましくは約 5 より高い誘電率を有しているべきである。ゲート絶縁膜の誘電率は、非常に高く、たとえば 8 0 ~ 1 0 0 またはそれ以上であってもよい。ゲート絶縁膜として有用な材料としては、有機または無機の電氣的絶縁材料、またはそれらの組合せを挙げることができる。

【 0 0 1 9 】

ゲート絶縁膜としては、ポリマー材料、たとえばポリビニリデンフルオリド（ P V D F ）、シアノセルロース、ポリイミド、エポキシなどが挙げられる。ある種の実施態様においては、無機キャッピング層は、他のポリマーゲート絶縁膜の外側層を含む。

【 0 0 2 0 】

ゲート絶縁膜として有用な無機材料の具体的な例をいくつか挙げてみれば、ストロンチウム酸塩（ s t r o n t i a t e ）、タンタル酸塩、チタン酸塩、ジルコン酸塩、アルミニウム酸化物、ケイ素酸化物、タンタル酸化物、チタン酸化物、ケイ素窒化物、チタン酸バリウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコン酸チタン酸バリウム、セレン化亜

10

20

30

40

50

鉛、硫化亜鉛などがある。さらに、これらの合金、組合せおよび多層化したものもまたゲート絶縁膜として使用することができる。これらの材料の内でも、アルミニウム酸化物、ケイ素酸化物、ケイ素窒化物、セレン化亜鉛が好ましい。

【0021】

このゲート絶縁膜は、OTFTの中に個別の層として析出させることもできるし、あるいは、ゲート材料を酸化（陽極酸化を含む）させることによって、ゲートの上にゲート絶縁膜を形成させることもできる。

【0022】

ソース電極およびドレイン電極

ソース電極およびドレイン電極はゲート絶縁膜によってゲート電極から分離されているが、一方、有機半導体層はソース電極およびドレイン電極の上であっても、または下であってもよい。ソース電極およびドレイン電極は、有用な導電性材料ならばどのようなものであってもよい。有用な材料としては、ゲート電極について先に挙げたもの、さらにはバリウムおよびカルシウムが挙げられる。

【0023】

薄膜電極（たとえば、ゲート電極、ソース電極、およびドレイン電極）は、各種有用な手段を用いて設けることができるが、そのようなものとしてはたとえば、物理的気相成長法（たとえば、加熱蒸発、スパッタリング）またはインクジェット印刷法などがある。これらの電極のパターン成形は、公知の方法、たとえばシャドーマスク法、加法フォトリソグラフィ法、減法フォトリソグラフィ法、印刷法、マイクロコンタクト印刷法、およびパターン印刷法などによって実施することが可能である。

【0024】

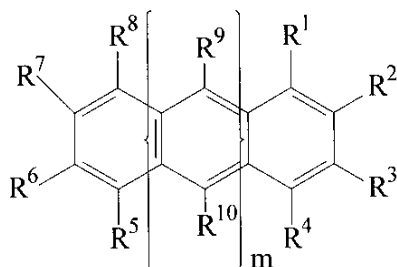
有機半導体

本発明の実施態様において、前記有機半導体層には、少なくとも1種の電子供与性基、ハロゲン原子またはそれらの組合せで置換したアセン、または、場合によっては少なくとも1種の電子供与性基、ハロゲン原子、またはそれらの組合せによって置換されていてもよい、ベンゾ環生成アセンまたはポリベンゾ環生成アセンから選択される材料を含む。前記電子供与性基は、1～24個の炭素原子を有する、アルキル、アルコキシ、またはチオアルコキシ基から選択する。

【0025】

本発明のまた別な実施態様においては、有機半導体層には次式：

【化2】



（式中、それぞれのR基は独立して、電子供与性基、ハロゲン原子、水素原子、およびそれらの組合せから選択されるが、ただしすべてのR基が水素であるということではなく；mは1、2、3、または4であり；それぞれのR⁹およびR¹⁰は独立してHまたは任意のR基であり；そして2つの隣接したR基の任意の組合せが共に結合して、5個または6個の炭素の環状脂肪族または芳香族基を形成していてもよいが；ただし、R²とR³も、R⁶とR⁷も結合して6員芳香族環の一部となることはなく；そして、mが1の場合には、R⁹も

R¹⁰も6員芳香族環の一部となることもない)
の半導体を含む。

【0026】

アルキル - またはポリアルキル - 置換アセンは、本発明で有用な、好ましいタイプの有機半導体材料である。本明細書で使用する場合、「ポリアルキル」および「ポリアルコキシ」、および「ポリベンゾ」という用語は、2つ以上のアルキル、アルコキシ、またはベンゾ基を意味する。

【0027】

ベンゾ環生成およびポリベンゾ環生成アセンの例を、非限定的に挙げてみれば、たとえば1, 2 - ベンズアントラセン (ベンズ [a] アントラセンまたはテトラフェン)、1, 2 : 3, 4 - ジベンズアントラセン (ジベンズ [a, c] アントラセン)、1, 2 : 5, 6 - ジベンズアントラセン (ジベンズ [a, h] アントラセン)、1, 2 : 7, 8 - ジベンズアントラセン (ジベンズ [a, j] アントラセン)、1, 2 : 3, 4 : 5, 6 - トリベンズアントラセン (トリベンズ [a, c, h] アントラセン)、1, 2 : 3, 4 : 5, 6 : 7, 8 - テトラベンズアントラセン (テトラベンズ [a, c, h, j] アントラセン)、1, 2 - ベンゾテトラセン (ベンゾ [a] ナфтаセン)、1, 2 : 3, 4 - ジベンゾテトラセン (ジベンゾ [a, c] ナфтаセン)、1, 2 : 7, 8 - ジベンゾテトラセン (ジベンゾ [a, j] ナфтаセン)、1, 2 : 9, 10 - ジベンゾテトラセン (ジベンゾ [a, l] ナфтаセン)、1, 2 : 3, 4 : 7, 8 - トリベンゾテトラセン (トリベンゾ [a, c, j] ナфтаセン)、1, 2 : 3, 4 : 7, 8 : 9, 10 - テトラベンゾテトラセン (テトラベンゾ [a, c, j, l] ナфтаセン)、1, 2 - ベンゾペンタセン (ベンゾ [a] ペンタセン)、1, 2 : 3, 4 - ジベンゾペンタセン (ジベンゾ [a, c] ペンタセン)、1, 2 : 8, 9 - ジベンゾペンタセン (ジベンゾ [a, l] ペンタセン)、1, 2 : 10, 11 - ジベンゾペンタセン (ジベンゾ [a, n] ペンタセン)、1, 2 : 3, 4 : 8, 9 : 10, 11 - テトラベンゾペンタセン (テトラベンゾ [a, c, l, n] ペンタセン)、1, 2 - ベンゾヘキサセン (ベンゾ [a] ヘキサセン)、およびそれらの置換誘導体などがある。さらなる例を挙げれば、アセンの2つの環にベンゾ基が付いたベンゾアセンがあり、たとえば、ジベンゾ [de, qr] テトラセン (ジベンゾ [de, qr] ナфтаセンまたは、ナフト [2, 3 - e] ピレン)、ゼスレン (ze th re ne) (ジベンゾ [de, mn] ナфтаセン)、ジベンゾ [de, st] ペンタセン、およびジベンゾ [de, uv] ペンタセンなどである。上記の各化合物では、一般名に続けて、別名またはケミカル・アブストラクト・サービス (Chemical Abstracts Service, CAS) 名称をカッコに入れて示している。

【0028】

それらのアセンは、たとえば少なくとも1つのアルキル基で置換されていてもよい。アルキル基の例を、非限定的に挙げてみれば、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、sec - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、2 - メチルヘキシル、2 - エチルヘキシル、n - オクチル、n - ノニル、n - デシル、n - ドデシル、n - オクタデシル、および3, 5, 5 - トリメチルヘキシルなどがある。

【0029】

本発明において有用なアルキル - 置換アセンを挙げてみれば、以下のものに限定されるわけではないが、1 - メチルアントラセン、2 - メチルアントラセン、1, 2 - ジメチルアントラセン、2, 3 - ジメチルアントラセン、2, 3, 6, 7 - テトラメチルアントラセン、1, 2, 3, 4 - テトラメチルアントラセン、2 - エチルアントラセン、2, 6 - ジエチルアントラセン、2 - ヘキシルアントラセン、2, 6 - ジヘキシルアントラセン、1 - メチルテトラセン、2 - メチルテトラセン、2, 3 - ジメチルテトラセン、2, 8 - ジメチルテトラセン、2, 3, 9, 10 - テトラメチルペンタセン、2 - エチルテトラセン、2, 8 - ジエチルペンタセン、2, 9 - ジエチルペンタセン、2 - ヘキシルテトラセン、2 - ノニルテトラセン、1 - メチルペンタセン、2 - メチルペンタセン、2, 3 - ジアルキルペンタセン、2, 9 - ジアルキルペンタセン、および2, 10 - ジアルキルペン

10

20

30

40

50

タセン（たとえば、2, 3 - ジメチルペンタセン、2, 9 - ジメチルペンタセン、2, 10 - ジメチルペンタセン）、2 - エチルペンタセン、2, 10 - ジアルコキシペンタセン、2, 3, 9, 10 - テトラアルキルペンタセン、1, 4, 8, 11 - テトラアルコキシペンタセン、および1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11 - オクタアルキルペンタセンなどがあるが、ここで、上記の式のそれぞれにおいてアルキル基またはアルコキシ基は、1 ~ 24 個の炭素を有している。好適なジアルキルアセンとしては、2, 6 - ジアルキルアントラセン、2, 8 - ジアルキルテトラセン、および2, 9 - ジアルキルペンタセンを挙げることができる。

【0030】

アルキル - 置換アセンは各種公知の方法により調製することができる。たとえば、各種のメチル - 置換アントラセン類は、E. クラール (Clar)、*「ポリサイクリック・ハイドロカーボنز (Polycyclic Hydrocarbons)」*、第1巻、アカデミック・プレス (Academic Press)、(ロンドン、ニューヨーク) およびシュプリング・フェルラー (Springer-Verlag)、(ベルリン、ゲッチンゲン、ハイデルベルク)、1964年、p. 298 ~ 299、表XXIVに教示されている。その他のアルキルアントラセン類も、同じ文献の表XXIVに記載されているのと同様の方法により調製することが可能である。

【0031】

置換テトラセン類も各種の方法により調製可能であるが、たとえば以下の一連の反応による：1) ナフタレン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物とベンゼン誘導体の縮合、2) 脱水による、対応するテトラセン - 5, 12 - キノンの合成、3) 前記キノンの還元による、対応するテトラセン誘導体の合成。そのような方法を教示している文献を挙げれば、たとえば、H. ワルدمマン (Walldmann) およびH. マチオベッツ (Mathiowetz)、*Ber. dtsch. Chem. Ges.*、第64巻、p. 1713 (1931)；C. バイツマン (Weizmann)、L. ハスケルベルク (Haskelberg) およびT. ベルリン (Berlin)、*J. Chem. Soc.*、p. 398 (1939)；H. パルデマン (Waldemann) およびG. プラー (Plak)、*J. prakt. Chem.*、(2)、第150巻、p. 113, 121 (1938)、などがある。テトラセンのアルキル同族体の合成例を挙げると以下のようなものがある：2 - メチルテトラセン (E. A. クールソン (Coulson)、*J. Chem. Soc.*、1406 (1934))、5 - メチルテトラセン (E. クラール (Clar) およびJ. W. ライト (Wright)、*Nature (Lond.)* 第63巻、p. 921 (1949))、2 - イソプロピルテトラセン (J. W. クック (Cook)、*J. Chem. Soc.*、p. 1412 (1934))、1, 6 - ジメチルテトラセン (L. F. フィーザー (Fieser) およびE. B. ヘルシュベルク (Hershberg)、*J. Amer. Chem. Soc.*、第62巻、p. 49 (1940))、2, 8 - ジメチルテトラセン (L. F. フィーザー (Fieser) およびE. B. ヘルシュベルク (Hershberg)、*J. Amer. Chem. Soc.*、第62巻、p. 49 (1940) ならびにE. A. クールソン (Coulson)、*J. Chem. Soc.*、p. 1406 (1934))、2, 9 - ジメチルテトラセン (E. A. クールソン (Coulson)、*J. Chem. Soc.*、p. 1406 (1934))、および5, 12 - ジメチルテトラセン (J. ウォルフ (Wolf)、*J. Chem. Soc.*、第75巻、p. 2673 (1953)) などがある。

【0032】

本発明の有機半導体として有用な置換ペンタセン化合物としては、電子供与性置換基（たとえば、アルキル、アルコキシ、チオアルコキシ）、ハロゲン置換基、およびそれらの組合せからなる群より選択される、少なくとも1つの置換基を含む化合物が挙げられる。有用な置換ペンタセンを非限定的に挙げてみれば、2, 9 - ジアルキルペンタセンおよび2, 10 - ジアルキルペンタセン、2, 10 - ジアルコキシペンタセン、2, 3, 9, 10 - テトラアルキルペンタセン、および1, 4, 8, 11 - テトラアルコキシペンタセン

10

20

30

40

50

などがあるが、ここで前記式の中のそれぞれのアルキルまたはアルコキシ基は、1～24個の炭素を有している。そのような置換ペンタセンについては、同時係属中の出願、米国特許出願第09/966,954号明細書（代理人整理番号第57087US002、出願日2001年9月26日）および米国特許出願第09/966,961号明細書（代理人整理番号第57088US002、出願日2001年9月26日）に教示がある。

【0033】

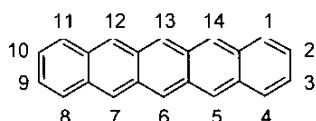
ベンゾ環生成およびポリベンゾ環生成アセンについてのさらに詳細なことはたとえば、サンダー（Sander）およびワイゼ（Wise）によるNIST Special Publication 922「ポリサイクリック・アロマトニック・ハイドロカーボン・ストラクチャー・インデックス（Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Structure Index）」（U.S. Govt. Printing Office、1997）に見いだすことができる。

10

【0034】

本明細書で使用する場合、ペンタセンの場合に使用する番号列は以下の構造に例示される。

【化3】



20

そのような化合物における置換基の位置は一般に、その置換基が結合されている炭素原子の番号に関連させて特定される。置換基が示されていない場合には、それぞれの番号の炭素原子には水素原子が1つ結合している。

【0035】

本発明において有用な置換ペンタセン半導体は、以下の工程を含むプロセスによって調製することが可能である：（1）少なくとも1種の置換ベンゼン（より具体的には、水素に結合した少なくとも2つの隣接した環の炭素原子を有する、少なくとも1種のモノ -、ジ -、トリ -、またはテトラ - 置換したベンゼン）とピロメリット酸二酸無水物（またはその誘導体）とを、ルイス酸（たとえば $AlCl_3$ ）の存在下でフリーデル・クラフツ反応により結合させて、置換ビス（ベンゾイル）フタル酸を得る工程；（2）前記置換ビス（ベンゾイル）フタル酸を還元して、対応する置換ビス（ベンジル）フタル酸を得る工程；（3）前記置換ビス（ベンジル）フタル酸を環化させて、対応する置換ペンタセンジオンを得る工程；（4）前記置換ペンタセンジオンを還元させて、対応する置換ペンタセンジオールを得る工程；および（5）前記置換ペンタセンジオールを脱水させて、対応する置換ペンタセンを形成させる工程。本明細書で使用する場合、「フタル酸」という用語は、テレフタル酸（1,4-ベンゼンジカルボン酸）、イソフタル酸（1,3-ベンゼンジカルボン酸）、およびそれらの組合せを指す。

30

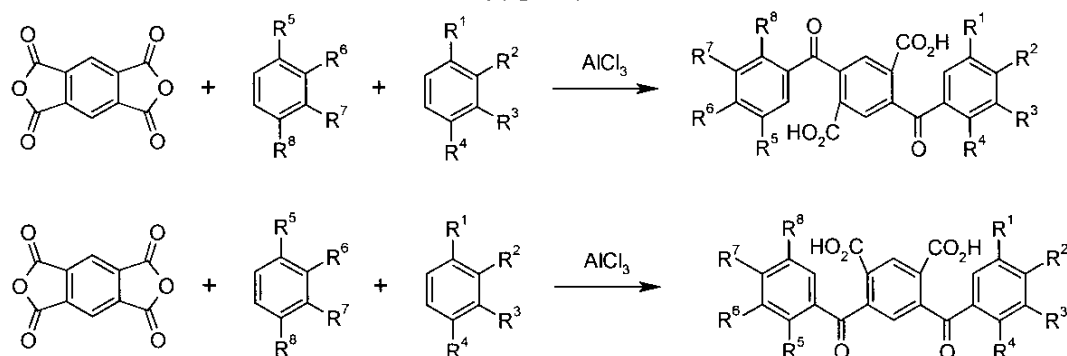
40

【0036】

少なくとも1種の置換ベンゼンをピロメリット酸二酸無水物（ベンゼン - 1,2,4,5-テトラカルボン酸二酸無水物）またはその誘導体（たとえば、ジメチル2,5-ビス（クロロカルボニル）テレフタレート）と結合させて、置換ビス（ベンゾイル）フタル酸を形成させる工程は、次式の一般的なスキームで表すことができる：

【化 4】

反応スキーム A



ここでそれぞれの R (すなわち、基 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ までのそれぞれ) は、独立して電子供与性基、ハロゲン原子、水素原子、およびそれらの組合せからなる群より選択される。それぞれの R を、独立して、アルキル基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、ハロゲン原子、水素原子、およびそれらの組合せから選択するのが好ましい。それぞれの R を、独立して、アルキル基、アルコキシ基、水素原子、およびそれらの組合せから選択するのがより好ましい。それぞれの R を、独立して、アルキル基または水素原子であるのがさらに好ましい。それぞれの R が、独立して、メチル、n - ヘキシル、n - ノニル、n - ドデシル、n - オクタデシル、sec - ブチル、3, 5, 5 - トリメチルヘキシル、2 - エチルヘキシル、または水素原子であれば、最も好ましい。 R^2 と R^6 (または R^2 と R^7) が水素以外の部分 (moiety) であり、R 基の残りが水素であれば好ましい。さらに、 R^2 と R^6 が置換ビス (ベンゾイル) テレフタル酸における水素以外の部分であるのが好ましく、また R^2 と R^7 が置換ビス (ベンゾイル) イソフタル酸における水素以外の部分であるのが好ましい。

【0037】

このタイプの反応 (求電子性芳香族置換反応) は公知であって、たとえば以下の文献に記載されている。ディースバッハ (Diesbach) およびシュミット (Schmidt)、*Helv. Chim. Acta*、第 7 巻、p. 648 (1924) ; ミルズ (Mills) およびミルズ (Mills)、*J. Chem. Soc.*、第 101 巻、p. 2200 (1912) ; フィリッピ (Philippi)、*Monatshefte fuer Chemie*、第 32 巻、p. 634 (1911) ; フィリッピ (Philippi) およびセカ (Seka)、*Monatshefte fuer Chemie*、第 43 巻、p. 615 (1922) ; フィリッピ (Philippi) およびアウスレンダー (Auslaender)、*Monatshefte fuer Chemie*、第 42 巻、p. 1 (1921) ; マシェック (Machek)、*Monatshefte fuer Chemie*、第 56 巻、p. 130 (1930)。この反応は、不活性溶媒とアミン塩基の存在下で実施するのが好ましく、それによって、反応混合物を液状に保ち、反応の際に芳香族環上の置換基が転位する程度を抑制することが可能となる。有用な不活性溶媒の例を挙げれば、1, 2 - ジクロロエタン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、二硫化炭素、ニトロベンゼン、およびニトロメタンなどがある。有用なアミン塩基の例としては、3 級アミン、たとえばトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1, 4 - ジアザピシクロ [2.2.2] オクタン (DABCO) などが挙げられる。必要に応じて、その反応混合物を攪拌および / または加熱してもよい。

【0038】

置換ビス (ベンゾイル) フタル酸を調製するために使用可能な置換ベンゼンの代表例を

挙げてみれば、モノ - およびジアルコキシベンゼン；モノ - およびジチオアルコキシベンゼン；モノ - およびジハロベンゼン；およびモノ - 、ジ - 、トリ - 、およびテトラアルキルベンゼン（たとえば、トルエン、ヘキシルベンゼン、ノニルベンゼン、ドデシルベンゼン、sec - ブチルベンゼン、p - キシレン、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン、3, 5, 5 - トリメチルヘキシルベンゼン、2 - エチルヘキシルベンゼン、および1, 2, 3, 4 - テトラメチルベンゼン）などがある。

【0039】

それとは別な方法で、ピロメリット酸二酸無水物またはその誘導体と、置換芳香族有機金属反応剤（たとえば、アリールマグネシウムハライドまたはアリールリチウム化合物）とを反応させて、置換ビス（ベンゾイル）フタル酸を調製することも可能である。

10

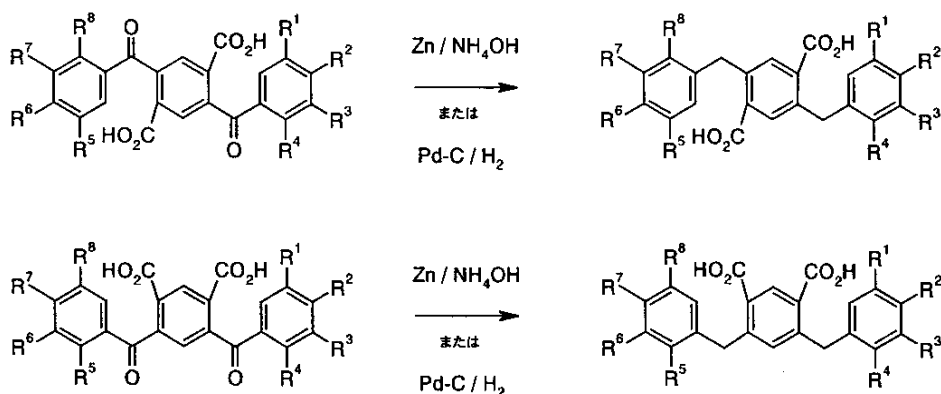
【0040】

得られた置換ビス（ベンゾイル）フタル酸は、当業者公知の還元方法を用いて還元して、対応する置換ビス（ベンジル）フタル酸とすることができる。たとえば、以下に示すように、亜鉛と水酸化アンモニウム水溶液（攪拌するのが望ましい）を使用するか、または、たとえば、パラジウムまたは白金／カーボンを使用してたとえば約2～3気圧で接触水素化するか、のいずれかにより還元を実施することが可能である（接触水素化によるのが好ましく、パラジウム／カーボンを用いた接触水素化がより好ましい）：

【化5】

20

反応スキームB



30

ここでそれぞれのR（すなわち、基R¹～R⁸のそれぞれ）は、スキームAで先に定義したものである。場合によっては、還元反応を実施する前に、当業者により常用される方法（たとえば、再結晶、すりつぶし（trituration）またはクロマトグラフィ）を用いて、置換ビス（ベンゾイル）テレフタル酸を置換ビス（ベンゾイル）イソフタル酸から分離しておくことも可能である（あるいは別な方法として、得られる置換ビス（ベンジル）フタル酸異性体を後で分離することもできる）。

40

【0041】

このプロセスの環化工程は、置換ビス（ベンジル）フタル酸を分子内フリーデル・クラフツ環化反応させることによって実施することが可能で、それにより対応する置換ベンタセンジオン（置換7, 14 - ジヒドロベンタセン - 5, 12 - ジオンおよび置換ベンタセン - 5, 7（12H, 14H） - ジオン；以後「5, 12 - ジオン」および「5, 7 - ジオン」と呼ぶ）を形成される。

【0042】

酸触媒を使用したフリーデル・クラフツ環化反応を用いて環状ケトンを形成させること

50

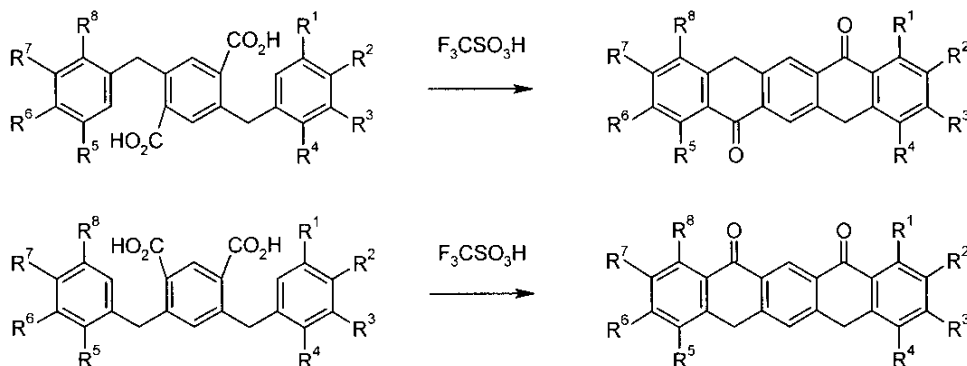
は文献類にも公知で、たとえば、プレマセイジャー (Premasagar) ら、J. Org. Chem., 第46巻 (第14号)、p. 2974 (1981); アレン (Allen) ら、Tetrahedron, 第33巻 (第16号)、p. 2083 (1977); およびヒューリン (Hulin) ら、J. Org. Chem., 第49巻、p. 207 (1984) に記載されている。それらの反応は一般に、約0 ~ 100 で、強酸たとえば、濃硫酸、発煙硫酸、ポリリン酸または無水フッ化水素酸などの存在下で、実施することができる。たとえば、非置換のビス(ベンゾイル)フタル酸は、濃硫酸と共に100で数時間加熱することによって、対応するテトロンとなる。

【0043】

しかしながら、置換ビス(ベンゾイル)フタル酸と置換ビス(ベンジル)フタル酸はいずれも通常は、そのような条件下では反応しない。これらの置換化合物の分子内フリーデル・クラフツ環化反応は一般に、このタイプの反応に典型的に使用される強酸を用いても、進行させることが容易ではないと考えられる。しかしながら、置換ビス(ベンジル)フタル酸から対応する置換ペンタセンジオンを形成させるフリーデル・クラフツ環化反応は、トリフルオロメタンスルホン酸を含む酸組成物を使用することによって、たとえば以下に示すように、進行させることが可能であることが見いだされた：

【化6】

反応スキームC



ここでそれぞれのR (すなわち、基R¹ ~ R⁸のそれぞれ) は、上述の式IIで先に定義したものであるが、そこでの説明では、R²とR⁶が置換5, 12-ジオンにおける水素以外の部分であるのが好ましい(またR²とR⁷が置換5, 7-ジオンにおける水素以外の部分である)。

【0044】

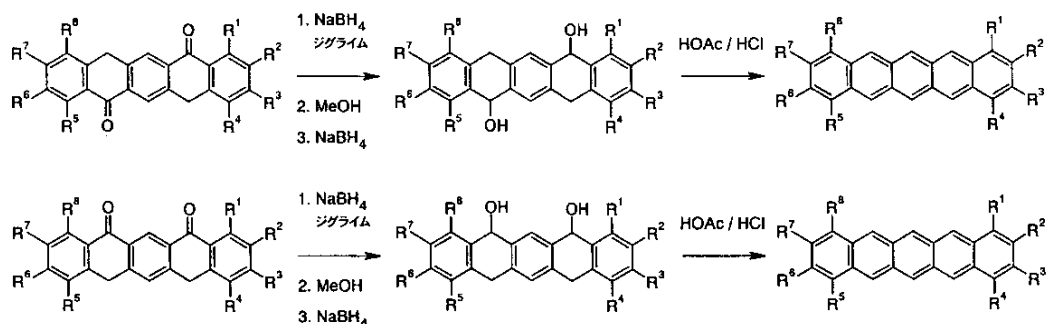
この環化反応は、室温でも実施できるが、場合によっては加温(たとえば約20 ~ 60の温度範囲)してもよく、また反応混合物を攪拌するのが好ましい。トリフルオロメタンスルホン酸は単独で使用してもよいが、たとえば、トリフルオロ酢酸、またはトリフルオロメタンスルホン酸よりも高分子量のペルフルオロアルカンスルホン酸、またはトリフルオロメタンスルホン酸とは反応しない中性の溶媒(たとえば、炭化水素溶媒、塩素化溶媒たとえば塩化メチレンまたはフッ素化溶媒)またはルイス酸(たとえば、五フッ化アンチモン)などと組み合わせて使用してもよい。

【0045】

得られる置換ペンタセンジオンを、還元、脱水して対応する置換ペンタセンを得ることができる。たとえば、下記に示すように、たとえば水素化ホウ素ナトリウム還元法を使用することで通常良好な収率が得られる：

【化 7】

反応スキームD



10

ここでそれぞれのR（すなわち、基 $R^1 \sim R^8$ のそれぞれ）は、上記の反応スキームCで定義したものである。

【0046】

20

溶媒たとえばアルコール（類）またはエーテル（類）（好ましくはジグライム）またはそれらの組合せの中で、前記ジオンを水素化ホウ素ナトリウムと処理し、好ましくは、メタノールをさらに添加し、次いで追加の水素化ホウ素ナトリウムを用いて処理することによって、対応する置換ジオールが得られる。次いでこのジオールを、酸（たとえば、塩酸）を用い、好ましくは加熱（たとえば、約50～60に加熱）および攪拌しながら処理して、脱水することによって、置換ペンタセンが得られる。好適な酸としては、たとえば、酢酸、リン酸、塩酸、硫酸、ヨウ化水素酸、臭化水素酸、トリフルオロ酢酸、およびトリフルオロメタンスルホン酸などが挙げられる。場合によっては、このジオールをまず酢酸のような弱酸で処理した後で、塩酸のようなより強い酸で処理することもできる。

【0047】

30

ベンゾアセンは、どのような公知の方法によって調製してもよいが、たとえば、E. クラール (Clar)、*「ポリサイクリック・ハイドロカーボンス (Polycyclic Hydrocarbons)」* 第1巻、アカデミック・プレス (Academic Press)、(ロンドン、ニューヨーク) およびシュプリンガー・フェルラーク (Springer-Verlag)、(ベルリン、ゲッチンゲン、ハイデルベルク)、1964年のp. 436～446には、1,2-ベンゾペンタセンおよび1,2:3,4-ジベンゾペンタセンについての記載がある。

【0048】

必要があれば、得られた置換アセンを、標準的な方法たとえば、再結晶、昇華、すりつぶし、連続抽出、クロマトグラフィまたはそれらの組合せを用いて、1回または数回精製することも可能である。昇華によって精製することが可能であるが、その場合、3帯域炉（たとえば、サーモリン (Thermolyne) 79500型管状炉、アイオワ州ダブューク (Dubuque, Iowa) のバーンステッド・サーモリン (Barnstead Thermolyne) から入手可能）を使用して、減圧下、窒素ガスを一定流量で流しながら実施する。

40

【0049】

有機半導体層は本発明のOTFT中に、各種有用な手段、たとえば気相成長法、スピンコート法、および転写法を含む印刷法を用いて、提供することができる。

【0050】

自己組織化単分子層

50

自己組織化単分子層 (SAM) を、ゲート絶縁膜と有機半導体層との間に介在させる。この単分子層は、ゲート絶縁膜と自己組織化単分子層の前駆体との間の反応の生成物である。

【0051】

自己組織化単分子層の前駆体は、自己組織化層、典型的には単分子層を目的の表面上に形成させるための分子を提供する。自己組織化薄層は通常、対象とする基板を自己組織化前駆体の希薄溶液でコーティングするか、または前駆体を含む蒸気相に暴露させて、層の形成を促進させることによって得られる。前駆体分子が基板の上に分子層を形成し、その反応性基が絶縁体表面に結合する。この層は一端形成されれば、それが析出してきた溶媒に再溶解することはない。

10

【0052】

単分子層の形成とは独立して、ゲート絶縁膜に対する吸着または結合反応と競合する可能性のある架橋を形成するような材料たとえば、3官能シランなどは、一般に、本発明の単分子層前駆体としては望ましくない。しかしながら、ゲート絶縁膜との結合に効果のある官能基を有し、SAMを形成させた後で架橋することが可能な他の基を有しているような材料は、使用することができる。

【0053】

この単分子層前駆体には、次式の組成物が含まれる：



ここでXはHまたはCH₃であり；

20

Yは、直鎖状もしくは分枝状のC₅～C₅₀脂肪族もしくは環状脂肪族の結合基、または直鎖状もしくは分枝状のC₈～C₅₀の芳香族基を含有する基およびC₃～C₄₄の脂肪族もしくは環状脂肪族結合基であり；

Zは、-PO₃H₂、-OPO₃H₂、ベンゾトリアゾリル(-C₆H₄N₃)、ベンゾトリアゾリルカルボニルオキシ(-OC(=O)C₆H₄N₃)、ベンゾトリアゾリルオキシ(-O-C₆H₄N₃)、ベンゾトリアゾリルアミノ(-NH-C₆H₄N₃)、-CONHOH、-COOH、-OH、-SH、-COSH、-COSeH、-C₅H₄N、-SeH、-SO₃H、イソニトリル(-NC)、クロロジメチルシリル(-SiCl(CH₃)₂)、ジクロロメチルシリル(-SiCl₂CH₃)、アミノ、およびホスフィニルから選択され；

30

そして、
nは1、2、または3であるが、ただしZが-SiCl(CH₃)₂または-SiCl₂CH₃である場合にはn=1である。

【0054】

本明細書においては、各種ゲート絶縁膜と自己組織化単分子層前駆体中での官能基との間の反応は、結合相互作用（たとえば共有性またはイオン性の）であるのが好ましい。本明細書においては、自己組織化単分子層とは、厚みが約5オングストローム（ ）～約30 の程度の単分子層を指す。

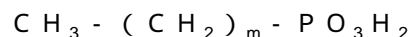
【0055】

好ましい実施態様において、Yは飽和脂肪族基、不飽和脂肪族基、飽和環状脂肪族基、および不飽和環状脂肪族基、またはそれらの組合せであってよく、それらのそれぞれは直鎖状であってまたは分枝状であってよい。

40

【0056】

単分子層前駆体は、5～50個、より好ましくは6～24個の炭素原子を含む直鎖状または分枝状のホスホノアルカンを含んでいるのがよい。この単分子層前駆体は次式：



（式中、mは4～21の整数である）

の組成物を含むことができる。

【0057】

単分子層前駆体の具体的な例を挙げれば、1-ホスホノオクタン、1-ホスホノヘキサン、1-ホスホノヘキサデカン、および1-ホスホノ-3,7,11,15-テトラメチ

50

ルヘキサデカンがある。

【 0 0 5 8 】

本発明を実施するのに有用な分枝状炭化水素タイプの単分子層前駆体の1例が1 - ホスホノ - 3 , 7 , 1 1 , 1 5 - テトラメチルヘキサデカンである。このタイプの別な例を挙げれば、1 - ホスホノ - 2 - エチルヘキサン、1 - ホスホノ - 2 , 4 , 4 - トリメチルペンタン、および1 - ホスホノ - 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサンがある。1 - ホスホノ - 3 , 7 , 1 1 , 1 5 - テトラメチルヘキサデカンは、市販されているアリル系アルコール前駆体から調製することができ、アルケンの二重結合を還元し、アルコールを対応するプロミドに転化させ、次いでそのプロミドを対応するホスホン酸に転化させる。より具体的には、1 - ホスホノ - 3 , 7 , 1 1 , 1 5 - テトラメチルヘキサデカンは、3 , 7 , 1 1 , 1 5 - テトラメチル - 2 - ヘキサデセン - 1 - オールを還元して3 , 7 , 1 1 , 1 5 - テトラメチル - 1 - ヘキサデカノールとし、その3 , 7 , 1 1 , 1 5 - テトラメチル - 1 - ヘキサデカノールを1 - プロモ - 3 , 7 , 1 1 , 1 5 - テトラメチルヘキサデカンに転化させ、次いでその1 - プロモ - 3 , 7 , 1 1 , 1 5 - テトラメチルヘキサデカンを1 - ホスホノ - 3 , 7 , 1 1 , 1 5 - テトラメチルヘキサデカンに転化させることによって得ることができる。これらの合成転化反応は、当業者には周知の原料と方法を使用することによって実施される。3 , 7 , 1 1 , 1 5 - テトラメチル - 2 - ヘキサデセン - 1 - オールとは異なる出発原料を使用し、上述とは異なる個々の反応順序を用いても、1 - ホスホノ - 3 , 7 , 1 1 , 1 5 - テトラメチルヘキサデカン、さらにはこのタイプの分枝状の炭化水素の単分子層前駆体や具体的に例示した単分子層前駆体を合成することができるので、調製方法が限定的であると不当に受け取るべきではない。

【 0 0 5 9 】

自己組織化単分子層前駆体は各種公知の方法を用いて、ゲート絶縁膜の上に配することができる。たとえば前駆体は、スプレーコーティング、スピンコーティング、ディップコーティング、グラビアコーティング、マイクロコンタクト印刷法、インクジェット印刷法、スタンプ法、転写法、および気相成長法などのプロセスによって、配することができる。この自己組織化単分子層前駆体を、ゲート絶縁膜表面と相互に作用させる。この相互作用または反応は、瞬時に起こさせてもよいしまたは時間をかけてもよいが、後者の場合温度を上げることによって所要時間を短縮させることも可能である。この自己組織化単分子層前駆体の溶液をゲート絶縁膜層の上に配する場合には、その溶媒を、対象としている材料に適合した方法、たとえば加熱によって除去する。有機半導体を析出させる前に、典型的には、過剰の単分子層前駆体はすべて洗い流しておく。好ましい実施態様においては、このSAMは、前駆体を塗布し、加熱し、さらなる処理をすることなく洗浄することから実質的になる工程により、配することができる。

【 0 0 6 0 】

1つの実施態様において、単分子層前駆体を配するより前に、ソース電極およびドレイン電極をゲート絶縁膜に近接させて配する。次いで単分子層前駆体を配する。自己組織化単分子層ができあがったら、有機半導体層を、ソース電極およびドレイン電極の上、およびゲート絶縁膜に近接した自己組織化単分子層の上に配する。

【 0 0 6 1 】

本発明の有機薄膜トランジスタ(OTFT)には、公知の有機薄膜トランジスタよりも1つまたは複数の利点がある。それらの利点は、たとえば、電荷キャリア移動度においても明らかである。本発明によって製造したものではなく、そのため本発明の自己組織化単分子層は有さないがその他では構造上の要点はほぼ同様の比較用OTFTよりも、本発明は良好な電荷キャリア移動度を有するOTFTを提供する。本発明のOTFTは、本発明のSAMを持たないこと以外ではあらゆる点で同等の比較用OTFTの電荷キャリア移動度よりも、好ましくは少なくとも約25%良好、より好ましくは少なくとも約50%良好、いくつかの実施態様においては少なくとも約100%良好な電荷キャリア移動度を有する。その他のOTFTとして性質は望ましい範囲にとどめながら、このような電荷キャリア移動度における改良を得ることができる。たとえば、しきい値電圧を約25から - 25

Vの間、サブスレッショルド勾配を約 $10\text{ V}/\text{dec}$ 未満（絶対値）、そしてオンオフ比を少なくとも約 10^4 としながら、上述の改良が得られる。

【0062】

より具体的には、有機半導体として置換ペンタセンを含む実施態様において、本発明は、電荷キャリア移動度が少なくとも約 $0.2\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、より好ましくは少なくとも $0.5\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、さらにより好ましくは少なくとも約 $1.0\text{ cm}^2/\text{Vs}$ であるOTFTを提供する。本発明のいくつかの実施態様においては、電荷キャリア移動度が $2.0\text{ cm}^2/\text{Vs}$ よりも高い。

【0063】

本発明の1つの実施態様では、しきい値電圧が約 -2.5 から 2.5 V の間、好ましくはしきい値電圧が約 0 から -1.0 V の間、より好ましくは約 0 から -0.5 V の間のp-型半導体OTFTが提供される。

【0064】

本発明は、サブスレッショルド勾配が約 $10\text{ V}/\text{dec}$ （絶対値）未満、好ましくはサブスレッショルド勾配が約 $5\text{ V}/\text{dec}$ （絶対値）未満、より好ましくは約 $2\text{ V}/\text{dec}$ （絶対値）未満のOTFTを提供する。本発明は、オンオフ比が少なくとも約 10^4 、好ましくは少なくとも約 10^5 、より好ましくは少なくとも約 5×10^5 、さらにより好ましくは少なくとも約 10^6 のOTFTを提供する。

【0065】

それらの性質を各種組み合わせることが可能である。たとえば、本発明の1つの実施態様においては、そのp-型半導体OTFTは、電荷キャリア移動度が少なくとも約 $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、しきい値電圧が負、サブスレッショルド勾配が約 $5\text{ V}/\text{dec}$ 未満、オンオフ比が少なくとも約 10^5 である。

【0066】

OTFTの製造方法

本発明は薄膜トランジスタを製造する方法をさらに提供するが、それに含まれる工程は、(a)基板を提供する工程；(b)前記基板の上にゲート電極材料を提供する工程；(c)前記ゲート電極材料の上にゲート絶縁膜を提供する工程；(d)前記ゲート絶縁膜に近接する自己組織化単分子層(SAM)を提供する工程であって、前記単分子層はゲート絶縁膜と自己組織化単分子層の前駆体との間の反応生成物であり、前記前駆体には前記式 $X-Y-Z_n$ を有する組成を含む工程；(e)前記単分子層の上に、上述のようにして有機半導体層を適用する工程；および(f)前記有機半導体層に接触させてソース電極およびドレイン電極を提供する工程、である。

【0067】

この有機半導体層を配するのは、薄膜トランジスタ物品のところで述べたように、ソース電極およびドレイン電極の上であってもまたは下であってもよい。本発明はさらに、前述のプロセスによって製造された複数のOTFTを含む集積回路を提供する。

【0068】

本発明は、上述のように複数のOTFTを提供することを含む集積回路の製造方法も提供する。したがって本発明は、上述のOTFTを1つまたは複数含む物品において具体化される。そのような物品の例を挙げれば、たとえば、高周波識別タグ、アクティブマトリックスディスプレイのためのバックプレーン、スマートカード、記憶デバイスなどがある。本発明のOTFTを含むデバイスにおいては、そのようなOTFTは当業者公知の手段によって効果的に接続される。

【0069】

本発明の薄膜トランジスタまたは集積回路を製造するためのプロセスはすべて、基板の最高温度が約 450 未満、好ましくは約 250 未満、より好ましくは約 150 未満、さらにより好ましくは約 70 未満、またはさらにはほぼ室温（約 25 ）程度の温度で実施することができる。本明細書に含まれる本発明についての知識が与えられれば、この温度の選定は一般に、基板と当業者公知の加工パラメータによって決めることができる

10

20

30

40

50

。それらの温度は、従来からの集積回路および半導体加工温度よりはかなり低く、そのため、各種の安価な基板、たとえばフレキシブルなポリマー基板などを使用することが可能となる。このようにして、本発明によって、顕著に改良された性能を有する有機薄膜トランジスタを含む、比較的安価な集積回路を製造することが可能となる。

【0070】

本発明の目的と利点を以下の実施例でさらに説明するが、それらの実施例に記載されている特定の材料やそれらの量、さらには他の条件や詳細が、本発明を限定するものと不当に考えてはならない。

【実施例】

【0071】

試験方法

A．フィルム厚み

単一波長エリプソメトリ法を用いて、表面処理有機膜の厚みの推定値を得た。基板のプサイおよびデルタの値 (ψ_s および δ_s) は、ゲルトナー・デュアル・モード・オートマチック・エリプソメータ (Gaertner Dual Mode Automatic Ellipsometer) L116A型 (イリノイ州スコキー (Skokie, IL) のゲルトナー・カンパニー (Gaertner Co.) 製) を使用して、入射角 70 度、波長 632.8 nm で、清浄化した基板から得た。膜を基板に適用し、その膜の値 (ψ_f および δ_f) を測定した。

【0072】

エリプソメトリ法モデル化ソフトウェアの WVASE 32 (ネブラスカ州リンカーン (Lincoln, NE) の J. A. ウーラム・インコーポレーテッド (J. A. Woollam, Inc.) 製) を使用して、Si の上の 100 Å の SiO₂ の上の 1500 Å の Al₂O₃ からなる光学モデルを作った。SiO₂ 層および Si 層には、(ソフトウェア内に含まれている) 典型的な光学定数を当てはめた。あてはめ (fit) の際の浮動変数 (floating variable) は、Al₂O₃ の厚み (d) と屈折率 (n) であった。シード値 (seed value) 1500 Å と n = 1.77 を使用した。典型的な最終のあてはめ値は 1400 Å から 1700 Å の間、n は 1.56 から 1.60 の間であった。

【0073】

ψ_s と δ_s をいったん当てはめ、次いで浮動変数 ($d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ および $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) を固定した。有機層を光学モデルの、空気層と絶縁層との間に加えた。この層の厚みは変数としたが、屈折率は 1.46 に固定した。次いでその層の厚みを変化させて、 ψ_f および δ_f にベストフィットするようにした。この有機層の厚みを、自己組織化単分子層の厚みとして記録した。

【0074】

さらに詳しくは、ライビニス (Laibinis) ら「コンパリソン・オブ・ザ・ストラクチャーズ・アンド・ウェットティング・プロパティーズ・オブ・セルフ・アセンブルド・モノレイヤーズ・オブ・ノーマル・アルカンチオールズ・オン・ザ・コインネッジ・メタル・サーフェシズ、Cu、Ag、Au (Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of normal-alkanethiols on the coinage metal surfaces、Cu、Ag、Au)」、J. Am. Chem. Soc.、第 113 巻、p. 7152 ~ 67、1991 年を参照されたい。

【0075】

B．薄膜トランジスタの性能

トランジスタ性能は、当業者には公知の技術を用いて室温空气中で試験したが、この技術はたとえば、S. M. スゼ (S. M. Sze) 「フィジックス・オブ・セミコンダクター・デバイス (Physics of Semiconductor Devices

10

20

30

40

50

」(ニューヨークのジョン・ワイリー・アンド・ソンス(John Wiley & Sons (New York))、1981年、p. 442に記載されている。半導体パラメータ・アナライザ(4145A型、カリフォルニア州サン・ホセ(San Jose、CA)のヒューレット・パッカード(Hewlett-Packard)製)を使用して、以下の結果が得られた。

【0076】

ドレイン電流(I_d)の平方根を、ソース・ドレイン・バイアス(V_d)を-40V一定として、+10V~-40Vに変化させたゲート・ソース・バイアス(V_g)の関数としてプロットし、飽和電界効果移動度を、ゲート絶縁膜の固有静電容量、チャネル幅およびチャネル長を使用して、曲線の直線部分から計算した。この直線フィットのx軸への外挿をしきい値電圧(V_t)とした。さらに、 I_d を V_g の関数としてプロットして曲線を作り、 V_t を含む曲線の部分にそって、直線フィットを引いた。この直線の勾配の逆数がサブスレッショルド勾配(S)である。 I_d - V_g 曲線の最小電流値と最大電流値との間の差をオンオフ比とした。

【0077】

材料

単分子層前駆体

自己組織化単分子層前駆体、1-ホスホノヘキサデカン($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{PO}_3\text{H}_2$)は、マサチューセッツ州チェルムスフォード(Chelmsford、MA)のオリザ・ラボラトリーズ(Oryza Laboratories)から購入した。

【0078】

購入したままのホスホン酸には残存エチルエステルが含まれているので、その原料を、当業者公知の方法により、塩酸水溶液中で100で残存エステルを加水分解し、次いでヘプタンからホスホン酸を再結晶させることにより、精製した。

【0079】

有機半導体

2,9-ジメチルペンタセンは、米国特許出願第09/966,961号明細書(出願日2001年9月27日)の記載に従って調製し、流動ガス(4容積%の水素を含む窒素、30~35cm³/秒)存在下で、最高温度300、圧力約0.67MPaの条件でさらに精製した。昇華した原料を集め、それ以上精製することはせずに使用した。

【0080】

基板

単結晶<100>配向ケイ素ウェーハは、カリフォルニア州サン・ホセ(San Jose、CA)のシリコン・バレー・マイクロエレクトロニクス(Silicon Valley Microelectronics)から入手したもので、それぞれのウェーハフロント上に化学気相成長法によって1500のアルミナ層が蒸着され、それぞれのウェーハの裏側に5000のアルミニウム金属層が蒸着されている。有機薄膜トランジスタをこの基板材料を用いて調製した場合、アルミニウムで覆ったドーブされたウェーハがゲート電極として機能し、アルミニウム酸化物がゲート絶縁膜として機能した。

【0081】

実施例1および比較例C1

上述のケイ素ウェーハ基板を、UV/オゾンチャンバ(自製、短波長UV)中で5分間暴露させることにより、清浄化させた。次いで、単分子層前駆体(1-ホスホノヘキサデカン)をスピコート法を用いて基板のアルミナ表面に適用したが、前駆体の無水エタノール中0.1重量パーセント溶液を使用し、300rpmで5秒、次いで2000rpmで15秒の条件を用いた。こうしてコーティングした基板を次いで、真空ホットプレート上で150、3分間加熱し、きれいなエタノールで洗浄し、窒素気流中で乾燥させた。その結果、基板のアルミナ層の上に厚み19(上記に従って測定)の自己組織化単分子層が得られた。単分子層の存在しない対照の基板を調製したが、その場合上述のケイ素ウェーハ基板を、アセトン、メタノール、2-プロパノール、水の順で洗浄し、窒素気流中

で乾燥させ、ホットプレート上で100℃で3分間加熱し、チャンバ（自製、短波長UV）中で15分間UV/オゾンに暴露させる処理を行った。

【0082】

精製した2,9-ジメチルペンタセンを、上記の自己組織化単分子層を作った表面の上、および対照の基板のアルミナ表面の上に、真空下で加熱蒸発法により（約 1.33×10^{-4} Pa、ソース温度約285～300℃）析出させたが、その速度は0.5 Å/秒で、水晶マイクロ天秤で測定して600 Åの厚みにした。次いで得られた2,9-ジメチルペンタセン層の上に、金製のソース電極およびドレイン電極を、真空中加熱蒸発法により析出させた。自己組織化単分子層無し（比較例C1）および有りの数百の有機薄膜トランジスタ（OTFT）を、この方法で調製したが、そのチャンネル長は30～70 μm、幅は1000 μmであった。

10

【0083】

代表的なサンプルで、自己組織化単分子層を有する6つのOTFTと、単分子層を有さない4つのOTFTについて、上記のようにしてデバイス性能を試験した。その平均値を下記の表1に示す。

【0084】

【表1】

表1. OTFT性能

20

例	移動度 (cm^2/Vs)	しきい値電圧 (V)	サブスレッショルド勾配 (V/dec)	オンオフ電流比
1	2.48	-3.80	1.92	1.97×10^6
C1	1.11	-3.55	1.23	1.31×10^6

【0085】

30

表1の結果から、自己組織化単分子層が有ってその上に2,9-ジメチルペンタセン層を形成させると、得られるOTFTの電荷キャリア移動度が、単分子層なしのOTFT（比較例C1）の場合に比較して、顕著に増加することがわかる。

【0086】

本発明の範囲および原理から逸脱することなく、本発明に各種の修正や変更を与えうることは当業者には明らかであろうし、本発明は先に述べてきた説明のための実施態様によって不当に限定されるものではないことは理解すべきである。

フロントページの続き

- (72)発明者 スミス, テラン ス ピー .
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
- (72)発明者 ボードマン, ラリー ディー .
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
- (72)発明者 ダンバー, テイモシー ディー .
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
- (72)発明者 ペラライト, マーク ジェイ .
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
- (72)発明者 ケリー, トミー ダブリュ .
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
- (72)発明者 マイルズ, ダウン ブイ .
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
- (72)発明者 ボーゲル, デニス イー .
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
- (72)発明者 ボーゲル, キム エム .
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

審査官 小出 輝

- (56)参考文献 特開2 0 0 1 - 2 4 4 4 6 7 (J P , A)
国際公開第0 1 / 0 6 4 6 1 1 (W O , A 1)
Daniel M. Bowles et al. , A Reiterative Approach to 2,3-Disubstituted Naphthalenes and Anthracenes , ORGANIC LETTERS , 1 9 9 9 年1 2 月1 6 日 , Vol. 2, No. 1 , pp.85-87

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L 29/786

H01L 51/05

H01L 51/30