

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-528430

(P2006-528430A)

(43) 公表日 平成18年12月14日(2006. 12. 14)

| (51) Int. Cl.                    | F I                   | テーマコード (参考) |
|----------------------------------|-----------------------|-------------|
| <b>H O 1 L 29/786 (2006. 01)</b> | H O 1 L 29/78 6 1 8 B | 5 F 1 1 O   |
| <b>H O 1 L 51/05 (2006. 01)</b>  | H O 1 L 29/28 1 0 0 A |             |
| <b>H O 1 L 51/40 (2006. 01)</b>  | H O 1 L 29/28 3 1 0 J |             |
| <b>H O 1 L 21/336 (2006. 01)</b> | H O 1 L 29/28 3 9 0   |             |
|                                  | H O 1 L 29/78 6 1 8 A |             |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 11 頁)     |                       |             |

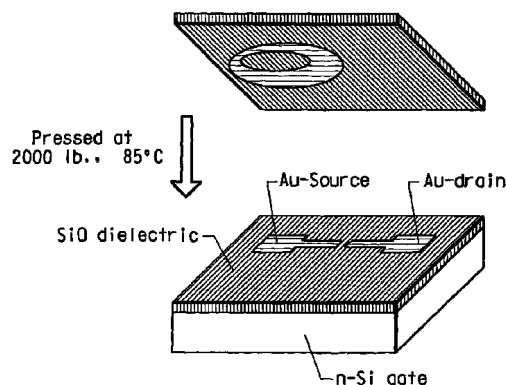
(21) 出願番号 特願2006-521198 (P2006-521198)  
 (86) (22) 出願日 平成16年7月22日 (2004. 7. 22)  
 (85) 翻訳文提出日 平成18年1月17日 (2006. 1. 17)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2004/023375  
 (87) 国際公開番号 W02005/011016  
 (87) 国際公開日 平成17年2月3日 (2005. 2. 3)  
 (31) 優先権主張番号 60/489, 330  
 (32) 優先日 平成15年7月22日 (2003. 7. 22)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 60/501, 687  
 (32) 優先日 平成15年9月10日 (2003. 9. 10)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390023674  
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
 アンド・カンパニー  
 E. I. DU PONT DE NEMO  
 URS AND COMPANY  
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ  
 ントン、マーケット・ストリート 100  
 7  
 (74) 代理人 100060782  
 弁理士 小田島 平吉  
 (72) 発明者 マラジヨビチ, イリナ  
 アメリカ合衆国ペンシルベニア州1908  
 1 スワスモア・ガーンセイロード110  
 Fターム(参考) 5F110 AA17 CC03 DD01 DD05 EE08  
 GG05 GG25 GG42 HK32 QQ16  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機半導体の積層

## (57) 【要約】

可撓性ポリマー基板上へのトランジスタ製造のために、低温且つ雰囲気圧のプロセスが望まれる。半導体の積層は、このようなプロセスである。この半導体は、ドナー基板上に堆積される。このドナーは、レシーバ基板の上で位置決めされ、このレシーバ基板は、追加のトランジスタ素子でパターン形成されてもよい。この半導体は、積層によってドナーからレシーバに転写される。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- a) ドナー基板上に有機半導体を堆積させ、
- b) 前記ドナー基板上の前記有機半導体をレシーバ基板と積層し、
- c) 前記ドナー基板を除去すること、

を含んでなる方法。

## 【請求項 2】

前記レシーバ基板は可撓性ポリマーである、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

レシーバ基板上に積層された有機半導体を含んでなる、電子デバイス。

10

## 【請求項 4】

前記デバイスはトランジスタである、請求項 3 に記載の電子デバイス。

## 【請求項 5】

前記レシーバ基板は可撓性ポリマーである、請求項 3 または 4 に記載の電子デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、積層によってデバイスの半導体部分がドナー基板からレシーバ基板上へ堆積される薄膜電子デバイスの製造方法に関する。このドナー又は基板は、導体や誘電体などの、デバイスの他の素子を含んでもよい。この乾式積層プロセスは、トランジスタや発光デバイスなどのデバイスを、低温製造プロセスを必要とする可撓性ポリマー基板上に製造する場合に有益である。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

今日のほとんどの能動電子機器は、シリコン集積回路 (IC) 技術を用いて結晶性表面上又は他の硬い表面上でなされる。近年、シリコン IC プロセスよりも低価格の経路が出現してきた。薄膜トランジスタは基板として低価格の可撓性プラスチックを用いて、低温プロセスで製造することができる。可撓性基板を低価格の連続的な印刷法と組合せることが、IC シリコン技術が提供することができない、高価でない用途又は大量の用途の製造を可能にするであろうゴールである。低価格の可撓性電子機器回路で利益を得るであろう製品の例としては、使い捨てタグ、センサ、又は可撓性表示装置がある。ポリマー基板を使用する場合は、薄膜トランジスタ製造方法が低温で稼働することが求められる。更に、トランジスタ製造方法は、周囲圧力で稼働して、真空チャンバ内に導入することなく、広い領域のポリマー基板を処理できることが望ましい。

30

## 【0003】

特許文献 1 には、層絶縁膜として使用される、積層されたカラー有機フィルムが開示されている。特許文献 2 には、2 枚の基板を一緒に積層することによって形成された薄膜トランジスタが開示されている。積層の際に相互接続構造が転写される。有機半導体は転写されない。対照的に、本発明は、本明細書で規定されるように、薄膜デバイスの半導体が、積層によって基板に転写される方法を記載している。

40

## 【特許文献 1】特開 2002 - 236286 号公報

## 【特許文献 2】米国特許第 6,197,663 号明細書

## 【発明の開示】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0004】

本発明は、

- a) 有機半導体をドナー基板上に堆積させ、
- b) ドナー基板上の有機半導体をレシーバ基板と積層し、
- c) ドナー基板を除去すること、

を含んでなる方法に関する。

50

## 【 0 0 0 5 】

本発明は、レシーバ基板が可撓性ポリマーである上記の方法も含む。

## 【 0 0 0 6 】

本発明は、更に、レシーバ基板上に積層された半導体を含んでなる電子デバイスも記載している。

## 【 0 0 0 7 】

本発明は、更に、レシーバ基板上に積層された半導体を含んでなる、トランジスタである電子デバイスも記載している。

## 【 0 0 0 8 】

本発明は、基板が可撓性ポリマーである上記に記載したトランジスタも含む。

10

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【 0 0 0 9 】

本明細書の薄膜電界効果トランジスタは、ソース電極とドレイン電極との間の半導体材料からなる。これらソース電極及びドレイン電極、並びに半導体は、誘電体層によって第3の、即ちゲート、電極から電氣的に絶縁されている。導電性電極をポリマー基板に塗布するために、数多くの低温印刷法が開発されている。これらの方法としては、リソグラフィ、レーザ印刷、マイクロコンタクト印刷、及びインクジェット印刷がある。本発明の目的は、薄膜トランジスタの製造の際に半導体を低温且つ雰囲気圧力で堆積する方法を提供することである。

## 【 0 0 1 0 】

20

本発明において、ペンタセン、 $\text{C}_{60}$ 、 $\text{C}_{60}$ -ビス-4-(n-ヘキシル)フェニルピチオフェン、又はポリチオフェンなどの有機半導体は、可撓性ドナー基板上に堆積させることができる。このドナー基板は、所望のレシーバ基板が積層される前に、先ずこの半導体の上に堆積される材料である。このレシーバ基板は、しばしば、電界効果トランジスタのソースとドレインなどの、電子デバイスの他の素子でパターン形成されている。堆積は、蒸着、スピンキャストリング、又はドロップキャストリングによって実施することができる。半導体のドナー基板上への蒸着は、真空チャンバ中で実施することができる。スピンキャストリング又はドロップキャストリングは、半導体を溶媒中に溶解させること、得られた溶液をドナー基板に塗布すること、及びこの溶媒を蒸発させることを含み、それによって半導体の被膜がドナー基板上に残る。このドナー基板は、テフロン、マイラー、カプトン、又は類似の材料のシートであってもよい。いくつかのドナー基板は、追加の中間層を含んでこの半導体被膜の形成又は剥離を促進させ、或いはレシーバ基板の共形的な (conformal) 被覆を向上させることもできる。

30

## 【 0 0 1 1 】

ドナー基板上に半導体を堆積させた後で、このドナー基板は、可撓性ポリマー基板と転写基板との間に位置する半導体堆積物を有する可撓性ポリマー基板に対して位置決めされる。この時点で、レシーバ基板は、薄膜トランジスタの他の素子で既にパターン形成されていてよい。2つの構成が特に好都合である。第1の構成では、ゲート電極が可撓性ポリマー基板上に直接堆積され、次いで誘電体層で覆われてもよい。次いで、有機ポリマー半導体が、この誘電体の上に積層される。積層という用語は、ドナー基板上に堆積された転写可能な材料の層が、所望の温度でレシーバ基板に対して押し付けられてレシーバ基板に接着されることを意味している。レシーバ基板に接している平面内でドナー基板の移動は無い。最終的に、ソース電極及びドレイン電極は半導体層上に堆積される。代替として、ソース電極及びドレイン電極を、ドナー基板上に直接堆積させてもよい。次いで、この半導体は、ソース及びドレインの上に積層される。次いで、誘電体層が半導体の上に堆積され、また、ゲート電極がこの誘電体の上に堆積される。

40

## 【 0 0 1 2 】

積層を介した半導体の堆積は、基板上への直接堆積に勝るいくつかの利点を提供する。溶液の堆積の場合、溶媒をドナーシート上に先ず塗布することによって、トランジスタの相異なる層間の化学的な適合性の問題の全てが解決される。というのは、半導体が積層で

50

きるときまでに全ての溶媒が蒸発されるからである。この技法は、また、分割されて大面積の電子パネルを覆うことができるより寸法の小さなドナーシートの作製も可能にする。積層の后者の特徴は、半導体が真空チャンバ中で蒸着される必要があるとき重要になり得る。即ち、真空チャンバの寸法が、電子パネルの寸法を制限しない。大面積のスピンコーティングも難しいものとなり得、このときもまた、積層は、構築されるドナーの寸法と電子回路の寸法とを切り離す。基板より高温に耐えることができるドナーシートを有することも可能であり得、従って、半導体の積層によって、アモルファスSiなどの高温アニーリングを必要とする材料に対してフレキシブルエレクトロニクスにおける機会が開かれる。最後にドナーシートを作製する中間的なステップによって、最終デバイスと異なる設備且つ異なる時間で半導体の作製が可能になり、このことは、溶媒又は真空チャンバが、半導体組立て設備と異なる要件を有する場合には、特徴となり得る。 10

#### 実施例

##### 【実施例 1】

##### 【0013】

この実施例では、ドナーを有機半導体溶液の液滴で被覆することによって、半導体をどのようにして積層するのかを説明する。

##### 【0014】

テフロン紙 11 のシートを、グローブボックス内の 120 のホットプレート上に置いた。クロロホルム中の、 $n$ -ピス-4-( $n$ -ヘキシル)フェニルピチオフェン(6PTTP6)の半導体の数滴を、テフロン上に置いた。この液滴をホットプレート上で数分間乾燥することができ、その結果、溶液のほとんどが凝集したより厚い端部を有する半導体の円形のパターンが得られた。約 5 分後、このドナーをホットプレートから除去し、室温で 30 分間放置した。6PTTP6 の液滴を、不均一に乾燥して、図 1 に示されるような環状パターン 10 を残す。次いで、ラミネータ中で、ゲート電極 15、誘電体 12、及びソース 13 / ドレイン 14 の対(pair)でパターン形成された Si ウェハ上にドナーシート 11 を押し付けた。このラミネータプレス機(図示せず)は、2 枚の鉄板からなり、それらを、85 まで加熱し、また、1 ~ 10 キロポンドの圧力で一緒に押し付けた。図 2 に、トランジスタの電極素子に関連して、ドナー基板の向き、及び乾燥された半導体を示す。次いで、このドナーを剥離した。半導体は、Si ウェハ上に残り、それによりトランジスタが完成する。「積層半導体」を用いて実現されたデバイスの顕微鏡写真を、図 3 に示す。 20 30

##### 【0015】

このトランジスタの周囲の区域に引っかけ傷を付けて漏洩を低減させた。このデバイスから得られる、試料の電流 - 電圧特性を図 4 に示す。図 4 中、ゲート電圧を 0 から - 60 V まで掃引した。得られる移動度は、約  $10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  である。

##### 【実施例 2】

##### 【0016】

この実施例では、半導体をドナーシート上にスピンコーティングすることによる半導体の積層を説明する。トルエン中に溶解されたポリチオフェン(アルドリッチ社(Alrich))の試料をマイラー/エルボックス/クロナー/ラテックスドナー上にスピンコーティングした。このコーティングは、室温で、且つ、1000 rpm の速度で 1 分間、グローブボックス中で実施した。次いで、このコーティング済みドナーを Si ベースのゲート/誘電体/ソース・ドレイン構造上に積層して、半導体の転写によってトランジスタを完成させた。この積層は、85 で圧力 2 キロポンド下で実施した。積層の際に、半導体のみをドナーシートから Si チップに転写した。得られたトランジスタは、 $10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  という高い移動度を有した。図 5 に、電流電圧特性を示す。 40

##### 【実施例 3】

##### 【0017】

この実施例は、半導体の積層の例であり、半導体ドナーを蒸着によって作製した。マイラー/エルボックス/ラテックスドナーシートを熱蒸発器中に置いた。ペンタセンを、圧 50

力： $10^{-7}$  トル、速度：約  $0.02 \text{ nm/sec}$  で蒸着した。対照として、ゲート/誘電体/ソース・ドレイン構造を含む Si チップをこのドナーシートと一緒に置いた。約  $1200 \text{ nm}$  のペンタセンを室温で堆積させた。このドナーシートを、 $85^\circ\text{C}$ 、 $2 \text{ キロ}$  ボンドで、対照試料と同一の Si チップ上に積層した。ペンタセンはチップ上に転写し、誘電体（ラテックス）は転写しなかった。積層ペンタセンの結果は、蒸着ペンタセンと比較して、図 6 のように示す。蒸着に比べて積層では移動度が減少した。図 7 に示すように、閾値電圧は増加したが、トランジスタのオン/オフ比は、同じか又は向上した。図 7 において、蒸着ペンタセンは上側の曲線である。オン/オフ電流比は  $2 \times 10^3$  である。図 7 の下側の曲線は積層ペンタセンである。そのオン/オフ比は、 $10^5$  である。

【図面の簡単な説明】

10

【0018】

【図 1】ドナーシート上に堆積された有機ポリマー半導体を示す図である。

【図 2】トランジスタ素子を含む基板と積層するように向けられたドナーシートを示す図である。

【図 3】基板上に積層された有機ポリマー半導体の顕微鏡写真である。

【図 4】 $\text{C}_{60}$ -ビス-( $n$ -ヘキシル)フェニルピチオフェン (6PTTP6) の積層有機半導体を有するトランジスタのトランジスタ特性を示す図である。

【図 5】ポリチオフェンの積層有機ポリマー半導体を有するトランジスタのトランジスタ特性を示す図である。

【図 6】積層ペンタセン及び蒸着ペンタセンのトランジスタ特性を比較する図である。

20

【図 7】積層ペンタセン及び蒸着ペンタセンのトランジスタ特性を更に比較する図である。

。

【図 1】

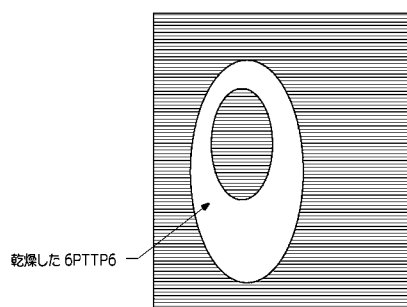


図 1

【図 2】

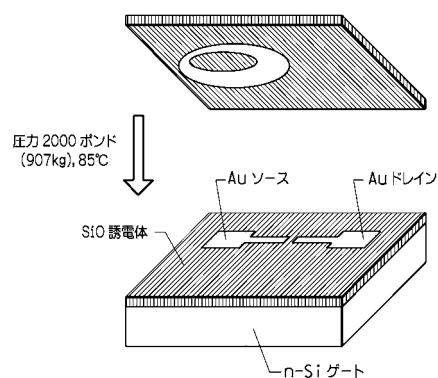


図 2

【図 3】



FIG. 3

【図 4】

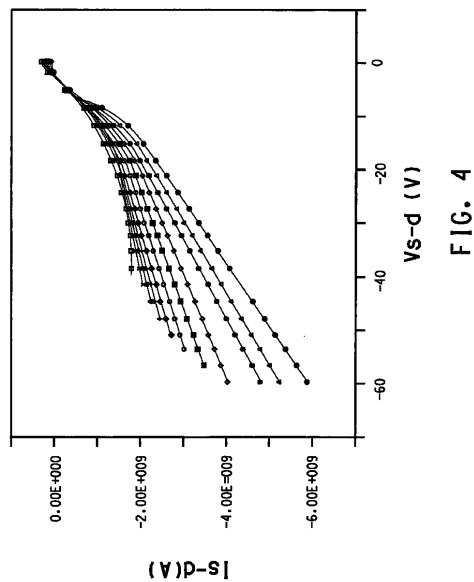


FIG. 4

【図 5】

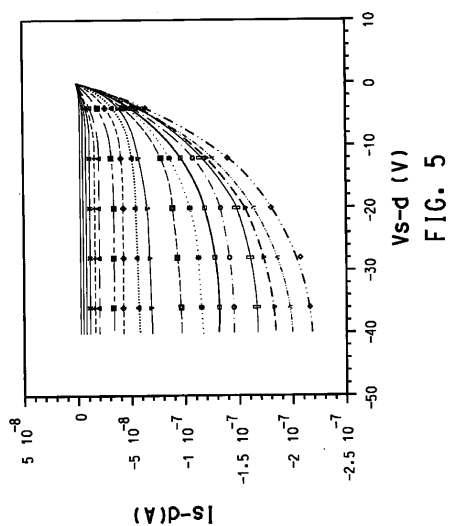


FIG. 5

【図 6】

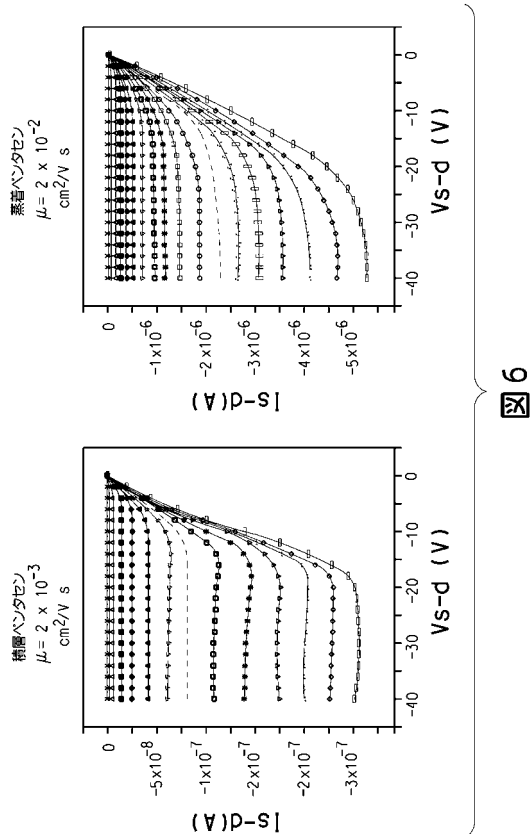


図 6

【 図 7 】

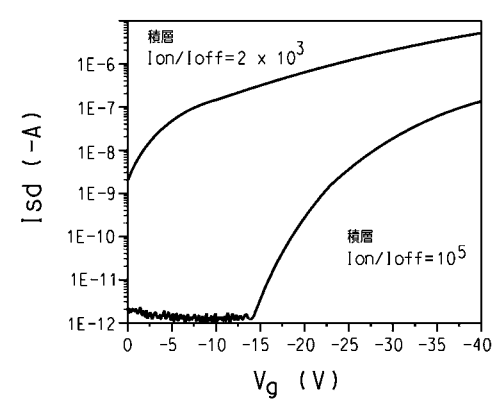


図 7

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US2004/023375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 H01L51/40

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)

IPC 7 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X          | WO 02/070271 A (DU PONT ; BLANCHET-FINCHER GRACIELA BEAT (US))<br>12 September 2002 (2002-09-12)<br>page 2, lines 33-35<br>page 7, lines 20-32<br>page 9, lines 32-38<br>page 11 - page 13, lines 1-17; figures 4,5 | 1-5                   |
| X          | US 2002/160296 A1 (STARAL JOHN S ET AL)<br>31 October 2002 (2002-10-31)<br>paragraph '0003!<br>column 2, paragraph 20<br>paragraph '0058!<br>paragraphs '0109!, '0110!<br>-----<br>-/-                              | 1-5                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in 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 document 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.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 December 2004

Date of mailing of the international search report

12/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 51 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Faou, M



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US2004/023375

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|--|---|-----------------------|
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| X  | EP 1 237 207 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD)<br>4 September 2002 (2002-09-04)<br>columns 3,4<br>paragraph '0022!<br>paragraphs '0038!, '0039!, '0043!,<br>'0049!<br>figures 1-3<br>----- | 1-3,5                 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2004/023375

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 02070271                               | A  | 12-09-2002          | CA 2437854 A1              | 12-09-2002          |
|   |    |                     | EP 1363785 A2              | 26-11-2003          |
|   |    |                     | JP 2004527075 T            | 02-09-2004          |
|   |    |                     | WO 02070271 A2             | 12-09-2002          |
|   |    |                     | US 2002149315 A1           | 17-10-2002          |
| US 2002160296                             | A1 | 31-10-2002          | EP 1392519 A1              | 03-03-2004          |
|   |    |                     | JP 2004525493 T            | 19-08-2004          |
|   |    |                     | TW 541852 B                | 11-07-2003          |
|   |    |                     | WO 02087894 A1             | 07-11-2002          |
| EP 1237207                                | A  | 04-09-2002          | JP 2002260854 A            | 13-09-2002          |
|   |    |                     | JP 2002260855 A            | 13-09-2002          |
|   |    |                     | EP 1237207 A2              | 04-09-2002          |
|   |    |                     | US 2002127877 A1           | 12-09-2002          |
|   |    |                     | US 2004224435 A1           | 11-11-2004          |

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン