



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101346808 B

(45) 授权公告日 2010.05.26

(21) 申请号 200680049281.3

(22) 申请日 2006.12.21

(30) 优先权数据

11/275,367 2005.12.28 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.06.26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/048804 2006.12.21

(87) PCT申请的公布数据

W02007/078993 EN 2007.07.12

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 丹尼斯·E·沃格尔

布拉因·K·纳尔逊

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郇春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

H01L 21/335 (2006.01)

H01L 21/331 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6963080 B2, 2005.11.08, 全文.

US 6913944 B2, 2005.07.05, 全文.

EP 1416069 A1, 2004.05.06, 全文.

审查员 甄丽娟

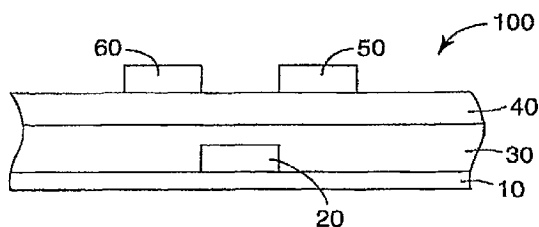
权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54) 发明名称

底栅电极薄膜晶体管

(57) 摘要

本发明提供了晶体管,包括:基板;栅电极;不位于基板和栅电极之间的半导体材料、与半导体材料接触的源电极、与半导体材料接触的漏电极、和与栅电极和半导体材料接触的介电材料;其中所述半导体材料包括:如本文描述的 1-99.9 重量%的在 1KHz 时介电常数大于 3.3 的所述聚合物、0.1-99 重量%的官能团化并五苯化合物。



1. 一种晶体管,包括:

基板;

栅电极;

不位于所述基板和所述栅电极之间的半导体材料;

与所述半导体材料接触的源电极;

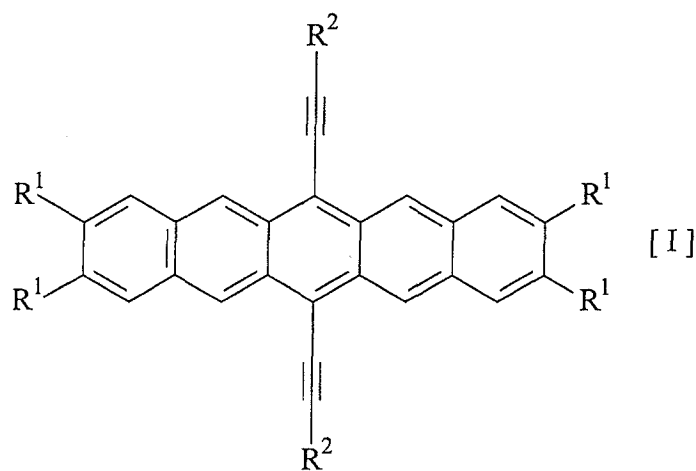
与所述半导体材料接触的漏电极;和

与所述栅电极和所述半导体材料接触的介电材料;

其中所述半导体材料包含:

1-99.9 重量%的在 1kHz 时介电常数大于 3.3 的聚合物;

0.1-99 重量%的用化学式 I 表示的化合物:



其中每个 R^1 独立地选自 H 和 CH_3 , 并且每个 R^2 独立地选自支链或非支链的 C2-C18 烷基、支链或非支链的 C1-C18 烷基醇、支链或非支链的 C2-C18 烯、C4-C8 芳基或杂芳基、C5-C32 烷基芳基或烷基杂芳基、二茂铁基或 SiR^3_3 , 其中每个 R^3 独立地选自氢、支链或非支链的 C1-C10 烷基、支链或非支链的 C1-C10 烷基醇或支链或非支链的 C2-C10 烯基。

2. 根据权利要求 1 所述的晶体管, 其中每个 R^1 是 H 和每个 R^2 是 SiR^3_3 , 其中每个 R^3 独立地选自氢、支链或非支链的 C1-C10 烷基、支链或非支链的 C1-C10 烷基醇或支链或非支链的 C2-C10 烯基。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的晶体管, 其中每个 R^1 是 H 和每个 R^2 是 SiR^3_3 , 其中每个 R^3 独立地选自支链或非支链的 C1-C10 烷基。

4. 根据权利要求 1 所述的晶体管, 其中用化学式 I 表示的化合物是 6,13-二(三异丙基甲硅烷基乙炔基)并五苯 (TIPS-并五苯)。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的晶体管, 其中在 1kHz 时介电常数大于 3.3 的所述聚合物选自由下列物质组成的组: 聚(4-氰甲基苯乙烯)和聚(4-乙烯基苯酚)。

6. 根据权利要求 4 所述的晶体管, 其中在 1kHz 时介电常数大于 3.3 的所述聚合物选自由下列物质组成的组: 聚(4-氰甲基苯乙烯)和聚(4-乙烯基苯酚)。

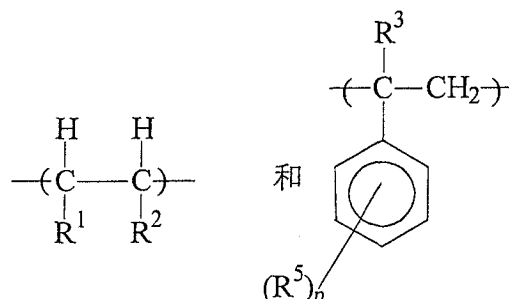
7. 根据权利要求 1 或 2 所述的晶体管, 其中在 1KHz 时介电常数大于 3.3 的所述聚合物是聚(4-乙烯基苯酚)。

8. 根据权利要求 4 所述的晶体管, 其中在 1KHz 时介电常数大于 3.3 的所述聚合物是聚(4-乙烯基苯酚)。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的晶体管, 其中在 1KHz 时介电常数大于 3.3 的所述聚合物是包含氰基基团的聚合物。

10. 根据权利要求 4 所述晶体管, 其中在 1KHz 时介电常数大于 3.3 的所述聚合物是包含氰基基团的聚合物。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的晶体管, 其中在 1KHz 时介电常数大于 3.3 的所述聚合物是非氟化并且具有用以下化学式表示的重复单元的有机聚合物:



其中:

每个 R^1 独立地为 H、Cl、Br、I、芳基、或包含可交联基团的有机基团;

每个 R^2 独立地为 H、芳基、或 R^4 ;

每个 R^3 独立地为 H 或甲基;

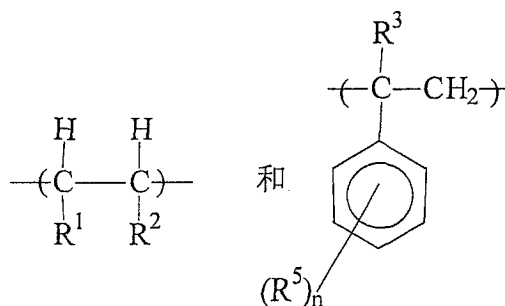
每个 R^5 独立地为烷基、卤素或 R^4 ;

每个 R^4 独立地为包含至少一个氰基基团并且每个氰基基团的分子量为 30 到 200 的有机基团; 并且

$n = 0-3$;

条件是所述聚合物的至少一个重复单元包括 R^4 。

12. 根据权利要求 4 所述的晶体管, 其中在 1kHz 时介电常数大于 3.3 的所述聚合物是非氟化并且具有用以下化学式表示的重复单元的有机聚合物:



其中:

每个 R^1 独立地为 H、Cl、Br、I、芳基、或含有可交联基团的有机基团;

每个 R^2 独立地为 H、芳基、或 R^4 ;

每个 R^3 独立地为 H 或甲基;

每个 R^5 独立地为烷基、卤素或 R^4 ;

每个 R^4 独立地为包含至少一个氰基基团并其每个氰基基团的分子量为 30 到 200 的有机基团; 并且

$n = 0-3$;

条件是所述聚合物的至少一个重复单元包括 R^4 。

13. 根据权利要求 1 或 4 所述的晶体管,其中所述源电极和漏电极与所述介电材料接触。

14. 根据权利要求 1 或 4 所述的晶体管,其中所述源电极和漏电极与所述介电材料不接触。

底栅电极薄膜晶体管

技术领域

[0001] 本发明涉及包括本公开的半导体的底栅电极晶体管。在一些实施例中，半导体可以在加工期间涂敷在事先形成的晶体管薄层之上的溶剂。

背景技术

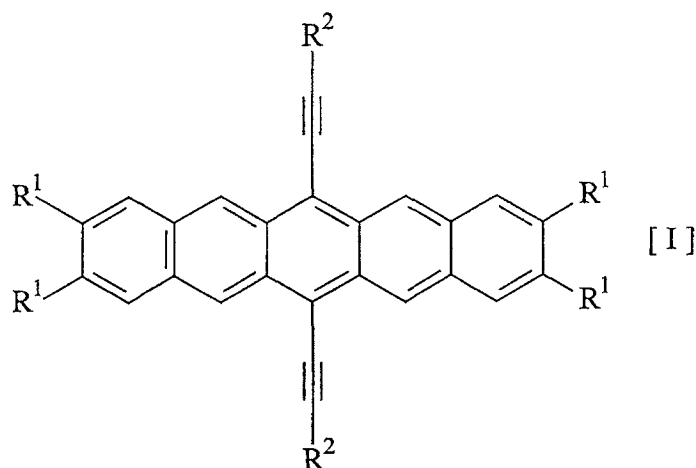
[0002] 据称 US 6,690,029 B1 公开了某些取代的并五苯和以其制成的电子装置。

[0003] 据称 WO 2005/055248 A2 公开了某些取代的并五苯和顶栅电极薄膜晶体管的聚合物。

发明内容

[0004] 简而言之，本发明提供晶体管，包括：基板、栅电极、不位于基板和栅电极之间的半导体材料、与半导体材料接触的源电极、与半导体材料接触的漏电极、与栅电极和半导体材料接触的介电材料，其中半导体材料包含：1-99.9 重量%的在 1kHz 时介电常数大于 3.3 的所述聚合物；0.1-99 重量%的用化学式 I 表示的化合物：

[0005]



[0006] 其中每个 R^1 独立地选自 H 和 CH_3 ，更典型的是 H，并且每个 R^2 独立地选自支链或非支链的 C2-C18 烷基、支链或非支链的 C1-C18 烷基醇、支链或非支链的 C2-C18 烯、C4-C8 芳基或杂芳基、C5-C32 烷芳基或烷基杂芳基、二茂铁基、或更典型的 SiR^3 ，其中每个 R^3 独立地选自氢、支链或非支链的 C1-C10 的烷基、支链或非支链的 C1-C10 烷基醇或支链或非支链的 C2-C10 烯，其中更典型地是每个 R^3 独立地选自支链或非支链的 C1-C10 烷基。最典型地，用化学式 I 表示的化合物是 6,13-二（三异丙基甲硅烷基乙炔基）并五苯（TIPS-并五苯）。在 1kHz 时介电常数大于 3.3 的所述聚合物典型地选自由下列物质组成的组：聚（4-腈甲基苯乙烯）、聚（4-乙烯基苯酚）和最典型的是聚（4-乙烯基苯酚）。典型的聚合物也可包括含有氰基的聚合物，例如氰基茁霉多糖。源电极和漏电极可以与介电材料接触或不与介电材料接触。

附图说明

[0007] 图 1 是描述存在于顶部点接触式 / 底栅电极薄膜晶体管中的层的示意图。

[0008] 图 2 是描述存在于底部点接触式 / 底栅电极薄膜晶体管中的层的示意图。

[0009] 图 3 是描述存在于顶部点接触式 / 顶栅电极薄膜晶体管中的层的示意图。

[0010] 图 4 是描述存在于底部点接触式 / 顶栅电极薄膜晶体管中的层的示意图。

具体实施方式

[0011] 薄膜晶体管在研发轻型、廉价和易于再生的电子装置方面,具体地讲在可以通过溶剂涂层技术,例如印刷技术制备它们方面,显示出前途。

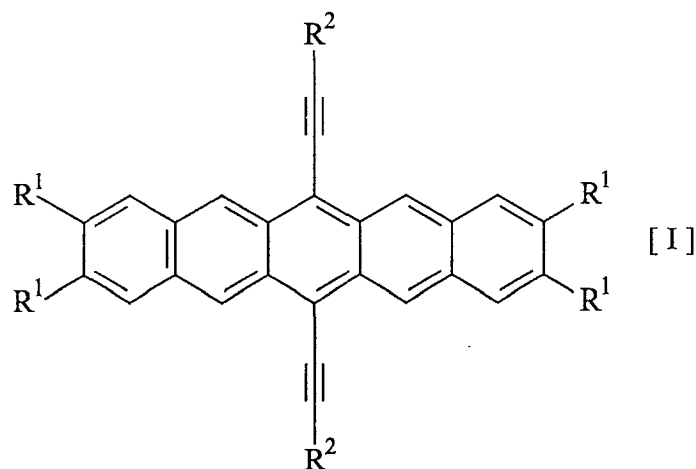
[0012] 已知薄膜晶体管是四维几何形状的。请分别参阅表示顶部点接触式 / 底栅电极薄膜晶体管的图 1,表示底部点接触式 / 底栅电极薄膜晶体管的图 2,表示顶部点接触式 / 顶栅电极薄膜晶体管的图 3,和表示底部点接触式 / 顶栅电极薄膜晶体管的图 4 中的每一幅图,薄膜晶体管 100 包括基板 10、栅电极 20、介质层 30、半导体层 40、源电极 50、和漏电极 60。通常,源电极 50 和漏电极 60 各自在轻微程度上与栅电极 20 重迭。

[0013] 在图 3 和 4 描绘的顶栅电极设计中,栅电极 20 在介质层 30 上方,并且栅电极 20 和介质层 30 均在半导体层 40 上方。在图 1 和 2 描绘的底栅电极设计中,栅电极 20 在介质层 30 下方,并且栅电极 20 和介质层 30 均在半导体层 40 下方。因此,利用溶剂涂层技术的底栅电极设计的制造需要能够利用溶剂涂布到预先涂敷的介质层上的半导体,而不破坏那些层。

[0014] 由于可以涂布到介质层上的半导体涂层组合物的制剂,本发明的材料允许使用溶剂涂敷半导体材料制造底栅电极晶体管。然而,本公开的薄膜晶体管的半导体层可以由任意适合的方法制备,所述方法包括溶剂涂敷方法,而且也包括干法、熔融加工、气相沉积、或类似方法。在利用溶剂涂敷方法制备本公开的半导体层时,可以利用任何适合的溶剂运送半导体层材料,其中可包括酮、芳烃、等等。通常,溶剂是有机溶剂。通常,溶剂是疏质子溶剂。

[0015] 依据本发明的半导体层包括用化学式 I 表示的官能团化并五苯化合物:

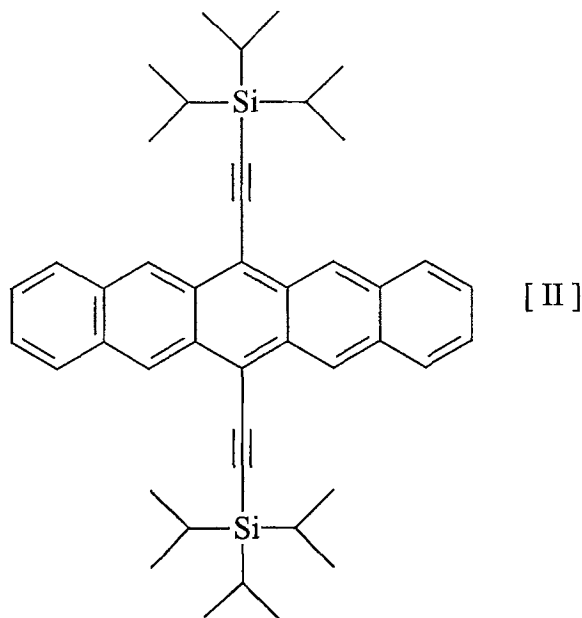
[0016]



[0017] 其中,每个 R^1 独立地选自 H 和 CH_3 和每个 R^2 独立地选自支链或非支链的 C2-C18 烷基、支链或非支链的 C1-C18 烷基醇、支链或非支链的 C2-C18 烯、C4-C8 的芳基或杂芳基、

C5-C32 烷基芳基或烷基杂芳基、二茂铁基或 SiR^3_3 , 其中每个 R^3 独立地选自氢、支链或非支链的 C1-C10 烷基、支链或非支链的 C1-C10 烷基醇、或支链或非支链的 C2-C10 烯基。典型地, 每个 R^1 是 H。典型地, 每个 R^2 是 SiR^3_3 。更典型地, 每个 R^2 是 SiR^3_3 和每个 R^3 独立地选自支链或非支链的 C1-C10 烷基。最典型地, 化合物是用化学式 II 表示的 6,13-二(三异丙基甲硅烷基乙炔基)并五苯 (TIPS-并五苯):

[0018]

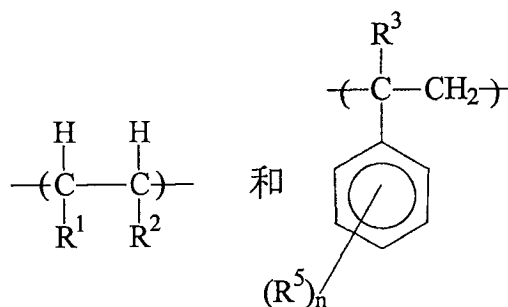


[0019] 半导体层包含总计 0.1 重量% -99 重量%, 更典型地 0.1 重量% -10 重量% 的用化学式 I 或化学式 II 表示的化合物。

[0020] 根据本发明的半导体层包含聚合物, 其在 1KHz 时的介电常数大于 3.3, 更典型大于 3.5, 和在一些实施例中可能大于 4.0, 和在一些实施例中可能大于 4.5。典型地, 聚合物的分子量为至少 1,000, 更典型为至少 5,000。典型的聚合物包括聚(4-氰甲基苯乙烯)和聚(4-乙烯基苯酚)。典型的聚合物也可以包括含有氰基的聚合物, 例如氰基茁霉多糖。

[0021] 典型的聚合物也可以包括美国专利公布 No. 2004/0222412 A1 描述的化合物。那里描述的聚合物包括具有用下列化学式表示的重复单元的、基本上非氟化的有机聚合物:

[0022]



[0023] 其中:

[0024] 每个 R^1 独立地为 H、Cl、Br、I、芳基、或包括可交联基团的有机基团;

[0025] 每个 R^2 独立地为 H、芳基、或 R^4 ;

[0026] 每个 R^3 独立地为 H 或甲基;

[0027] 每个 R^5 独立地为烷基、卤素、或 R^4 ;

[0028] 每个 R^4 独立地为包含至少一个氰基和每个氰基基团的分子量为约 30 至约 200 的有机基团 ; 和

[0029] $n = 0-3$;

[0030] 条件是聚合物的至少一个重复单元包括 R^4 。

[0031] 半导体层包含总计 1-99.9 重量%的聚合物。

[0032] 下面的实例进一步说明了本发明的目的和优点,但是这些实例中提及的具体材料及其数量,以及其它条件和细节,均不应被解释为是对本发明的不当限制。

[0033] 实例

[0034] 除非另外指出,所有试剂均获自或可得自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, 或可通过已知方法合成获得。

[0035] 制备性实例 - 制备聚合物 A

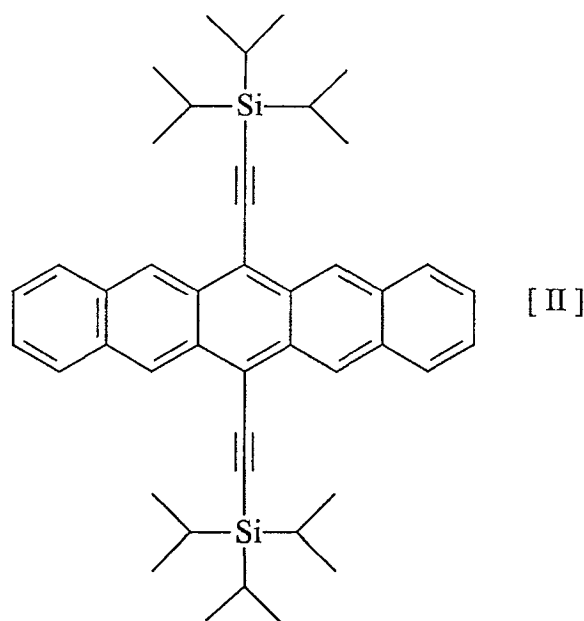
[0036] 聚合物 A 是美国专利公布 No. 2004/0222412 A1 描述的含有氰基的苯乙烯 - 马来酸酐共聚物。其合成描述见那里的第 107 和 108 段,标题为“Example 1, Synthesis of Polymer 1”(实例 1, 合成聚合物 1),具体描述如下:

[0037] 在装有电磁搅拌器和氮气入口的 250ml 三颈烧瓶中放入 8.32 克 (g) 3- 甲基氨基丙腈 (Aldrich) 和 20.00g 苯乙烯 - 马来酸酐共聚物 (SMA 1000 树脂, 可得自 Sartomer, Exton, PA.) 的 50ml 无水二甲基丙烯酰胺 (DMAc, Aldrich) 溶液。在室温下搅拌混合物 30 分钟 (min) 后, 加入 N,N- 二甲基氨基吡啶 (DMAP) (0.18g, 99%, Aldrich), 然后将该溶液加热至 110°C, 保持 17 小时 (h)。使溶液冷却至室温, 在机械搅拌的同时将它缓慢倒入 1.5 升 (L) 已丙醇。过滤收集形成的黄色沉淀物, 并以较低压力 (大约 30mmHg) 和 80°C 干燥它们 48 小时, 收率: 26.0 克。

[0038] 将二十克 (20g) 这一物质溶于 50ml 无水 DMAc 中, 接着加入 28.00g 异丁烯酸甘油酯 (GMA) (Sartomer), 0.20g 对苯二酚 (J. T. Baker, Phillipsburg, NJ) 和 0.5g N,N- 二甲基苄胺 (Aldrich)。利用氮气闪蒸混合物, 然后将它加热至 55°C, 保持 20 小时。在使溶液冷却到室温后, 在机械搅拌的同时将它缓慢倒入 1.5L 正己烷和异丙醇混合物 (2 : 1, 体积: 体积 (v/v), GR, E. M. Science)。将形成的沉淀溶于 50ml 丙酮和沉淀两次, 其中第一次使用和前面相同的溶剂混合物, 然后使用异丙醇。过滤收集固体 (聚合物 A), 并以较低压力 (大约 30mm Hg) 和 50°C 干燥它们 24 小时。收率: 22.30 克。FT-IR (薄膜): 3433、2249、1723、1637、1458、1290、1160、和 704 cm^{-1} 。Mn (数均分子量) = 8000 克 / 摩尔 (克 / 摩尔), Mw (重均分子量) = 22,000 克 / 摩尔。Tg = 105°C。介电常数大约是 4.6。

[0039] 制备性实例 - 制备溶液 A-E

[0040]



[0041] 利用表 I 指示的组合物制备用化学式 II 表示的 6,13-二(三异丙基甲硅烷基乙炔基)并五苯(TIPS-并五苯)和高介电常数聚合物的溶液。按照 U. S. 6,690,029 B1 实例 1 公开的方法合成并五苯。分子量 9,000 至 11,000, 比重 1.16 的 (PVP) 聚(4-乙烯基苯酚)可得自 Polyscience, Inc. Warrington, PA.。利用美国专利公布 No. 2004/0222412 A1 为“聚合物 4”描述的方法制备聚(4-氰甲基苯乙烯)。利用彻夜搅拌各组分和通过 0.2 微米过滤器过滤所得混合物的方法制备所有溶液。

[0042] 表 I

[0043]

溶液	聚合物	TIPS-并五苯	溶剂
A	10 重量%聚(4-乙烯基苯酚)	0.8 重量%	环己酮
B	10 重量%聚合物 A	1.0 重量%	异佛乐酮
C	0.5 重量%聚(4-氰甲基苯乙烯)	0.5 重量%	环己酮
D	5.0 重量%聚(4-乙烯基苯酚)	0.50 重量%	环己酮
E	10.0 重量%聚(4-乙烯基苯酚)	0.50 重量%	环己酮

[0044] 实例 1-11

[0045] 利用可得自 Silicon Valley Microelectronics(San Jose, CA) 的单晶(也就是说, <100>取向)、多掺杂 p 型硅晶片制备测试晶体管样品 1-10。购得的晶片的一个表面是 1000Å 的高温热二氧化硅层, 在相对表面是气相沉积的 5000Å 的铝金属膜。利用这一构造, 当制备有机薄膜晶体管(OTFT) 时, 铝封端的掺杂晶片用作栅电极和二氧化硅用作栅电介质。在实例 1-8 中, 如表格 II 所释, 要么利用旋转涂布法, 要么使用刮涂法涂布溶液 A、B、C、D 或 E, 随后要么是空气干燥, 要么是退火步骤(加热至 120℃, 保持 10 分钟)。刮涂

的方法是使用一个 Gardco 4" 微米薄膜涂布机,将部分溶液涂敷到刀刃上并将涂敷的刀刃拉过基板。利用以下操作程序完成旋转涂布:第一阶段,500 转 / 分钟,持续 10 秒钟,加速度 2(166 转 / 分钟 / 秒),第二阶段,2000 转 / 分钟,持续 20 秒钟,加速度 4(332 转 / 分钟 / 秒)。通过影孔板在半导体层上图案化气相沉积金源电极和漏电极,完成装置加工。装置的沟道长 60 至 100 微米,沟道宽 1000 微米。制备底部点接触式装置实例 9 的方法是通过影孔板在电介质上图案化气相沉积金源电极和漏电极,得到沟道长度 60 至 100 微米和沟道宽度 1000 微米。然后,使用刮涂法在整个结构上涂布半导体。制备底部点接触式装置实例 10 和 11 的方法是首先将银纳米微粒墨水喷墨印刷到介质层上(Inkjet Silver Conductor, AG-IJ-100-S1,体电阻率 $4\text{--}32\ \mu\ \Omega\ \text{cm}$,得自 Cabot Printable Electronics and Displays, Albuquerque, New Mexico,批号 AG-062005-A)。然后以 125°C 固化样品 11 分钟,接着利用 0.1mmol 全氟苯硫酚的甲苯溶液处理样品,持续 1 小时。使用刮涂法将指定的半导体溶液设置在整个结构上,并且使样品风干或为其退火,方法是持续 10 分钟保持 120°C 。

[0046] 在室温下在空气使用半导体参数分析仪(4145A 型,得自 Hewlett-Packard, Palo Alto, California) 测试晶体管性能。为 -40V 的恒漏-源偏压 (V_{ds}) 绘制作为栅-源偏压 (V_{gs}) 函数的从 $+10\text{V}$ 到 -40V 的漏-源电流 (I_{ds}) 平方根曲线图。使用公式:

$$[0047] \quad I_{\text{ds}} = \mu C_x W / L x (V_{\text{gs}} - V_t)^2 / 2$$

[0048] 利用栅电介质的比电容 (C),沟道宽 (W) 和沟道长 (L) 根据曲线的线性部分计算饱和场效应迁移率。取得这一直线配合的 X 轴外推值,将其用作阈值电压 (V_t)。表 II 显示了不同装置的结果:

[0049] 表 II

[0050]

实例	设计	涂层	溶液	迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
1	TC/BG	旋转	A	10^{-3}
2	TC/BG	旋转 / 退火	B	10^{-2}
3	TC/BG	刮涂 / 退火	A	10^{-2}
4	TC/BG	刮涂	A	10^{-3}
5	TC/BG	刮涂	B	2×10^{-2}
6	TC/BG	刮涂	C	2×10^{-3}
7	TC/BG	刮涂	D	10^{-3}
8	TC/BG	刮涂	E	10^{-3} 至 10^{-4}
9	BC/BG	刮涂	E	10^{-7}

实例	设计	涂层	溶液	迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
10	BC/BG	刮涂 / 退火	A	10^{-2}
11	BC/BG	刮涂	A	10^{-6}

[0051] 对本领域的技术人员来说,不背离本发明的范围和原则的本发明的各种修改和更改将是显而易见的,并且应当理解,本发明不应不当地受限于上文所述的示例性实施例。

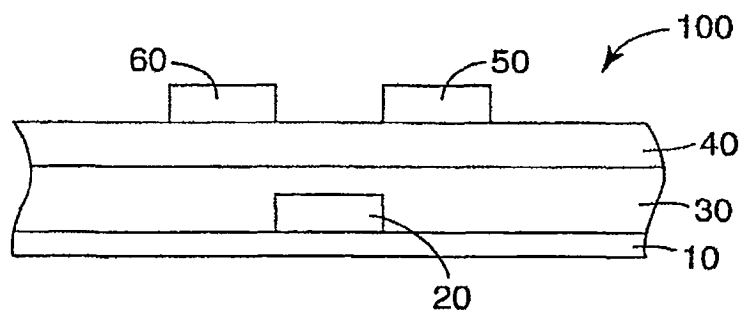


图 1

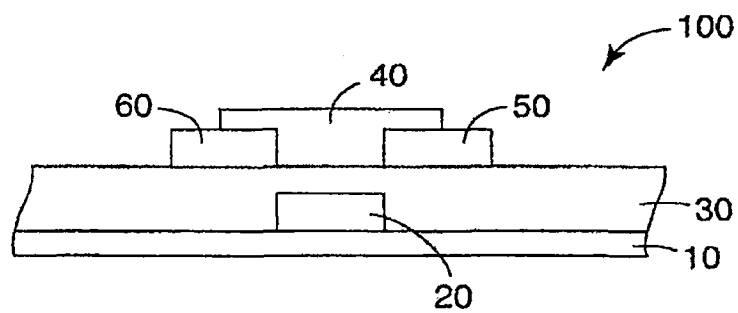


图 2

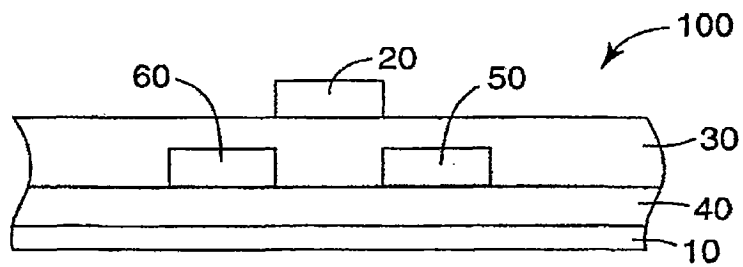


图 3

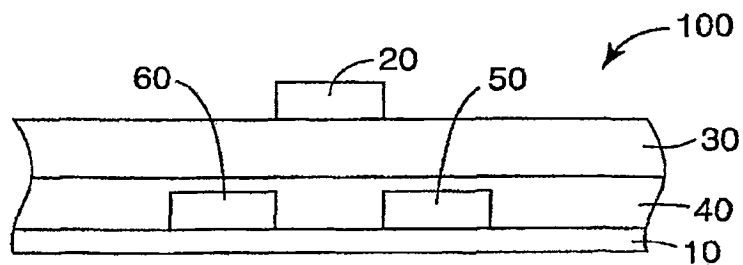


图 4