

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5485981号
(P5485981)

(45) 発行日 平成26年5月7日 (2014.5.7)

(24) 登録日 平成26年2月28日 (2014.2.28)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 51/30 (2006.01)

H O 1 L 29/28 2 5 O H

C O 7 D 471/06 (2006.01)

C O 7 D 471/06

H O 1 L 29/786 (2006.01)

H O 1 L 29/78 6 1 8 B

H O 1 L 21/336 (2006.01)

H O 1 L 29/78 6 1 7 T

H O 1 L 51/05 (2006.01)

H O 1 L 29/78 6 1 6 V

請求項の数 8 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-503965 (P2011-503965)
 (86) (22) 出願日 平成21年3月17日 (2009.3.17)
 (65) 公表番号 特表2011-520246 (P2011-520246A)
 (43) 公表日 平成23年7月14日 (2011.7.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/001680
 (87) 国際公開番号 W02009/126203
 (87) 国際公開日 平成21年10月15日 (2009.10.15)
 審査請求日 平成24年3月16日 (2012.3.16)
 (31) 優先権主張番号 12/101,179
 (32) 優先日 平成20年4月11日 (2008.4.11)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 590000846
 イーストマン コダック カンパニー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ
 スター ステート ストリート 343
 (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 100102990
 弁理士 小林 良博
 (74) 代理人 100128495
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

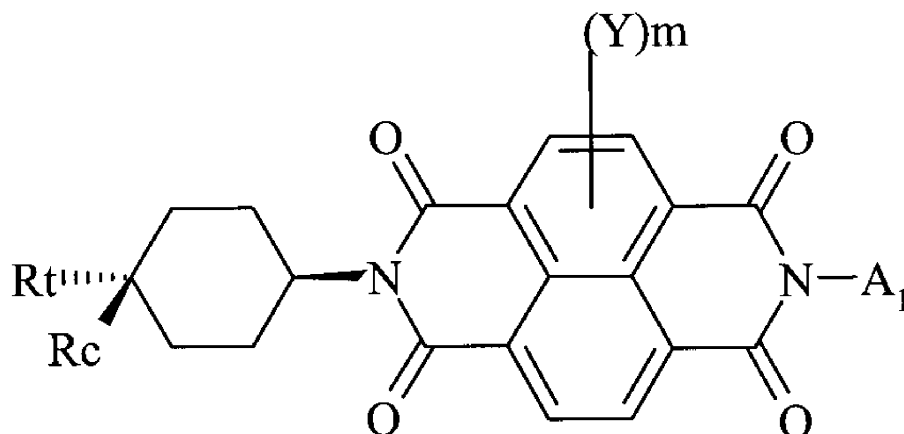
(54) 【発明の名称】 薄膜トランジスタにおけるN型半導体材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記構造 I :

【化 1】



(II)

(上記式中、 R_c は、イミド基に対してC - 4シス立体配置を成すフッ素化置換基を表し、そして R_t は、イミド基に対してC - 4トランス立体配置を成すフッ素化置換基を表し、 R_c 及び R_t は同じか又は異なるフッ素化置換基であり、 R_c および R_t の内の1つは水素であることができ、 A_1 は、任意の有機置換基であり、Y基は、当該化合物から形成された膜が、 $0.001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を上回る電界効果電子移動度を示すように独立して選択された有機基又は無機基であり、そしてmは、0 ~ 4の任意の整数である) によって表されるN, N' - 1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドを含む有機半導体材料から成る薄膜を、薄膜トランジスタ内に含む物品。

【請求項 2】

A_1 が、単環式環又は二環式脂環式炭化水素環であり、そしてY基が、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリールアルキル、フッ素、塩素、シアノ、フッ素含有アルキル、カルボニル含有基、及びカルボキシ含有基から成る群から選択される、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 3】

該 A_1 環系が、置換型又は無置換型のシクロヘキシル環もしくはシクロペンチル環である、請求項 1 又は 2 に記載の物品。

【請求項 4】

A_1 が、 R_c と同じか又は異なるフッ素化置換基である、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 5】

前記N, N' - 1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドが、下記構造 I (a) 又は (b) :

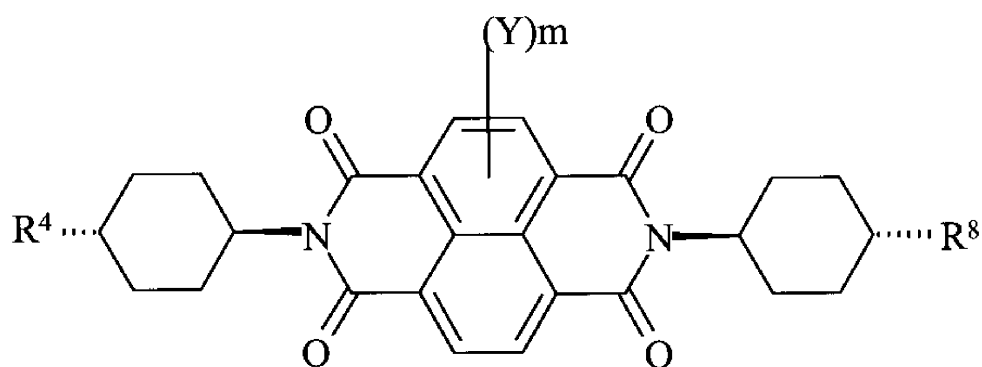
10

20

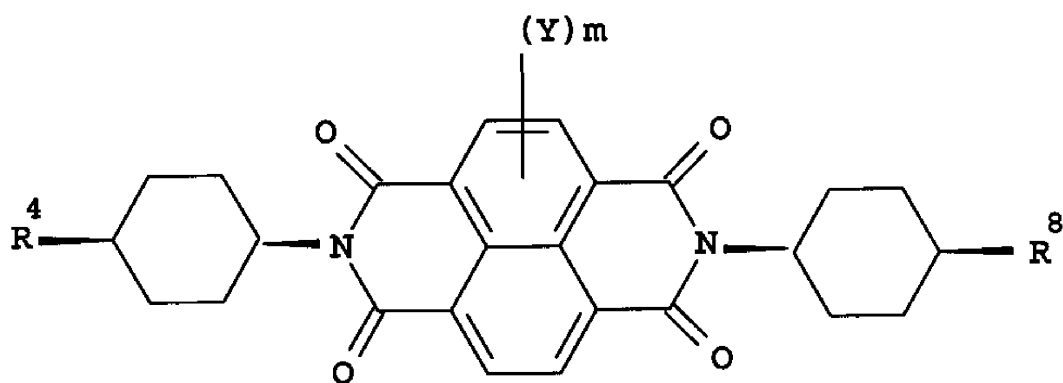
30

40

【化 2】



II (a)



II (b)

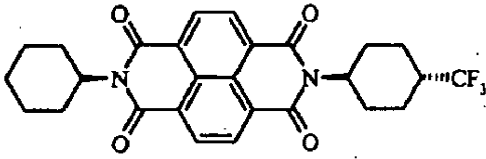
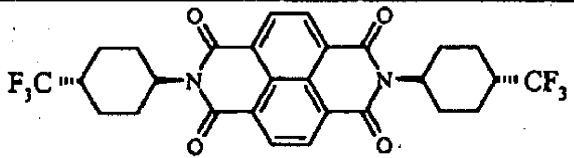
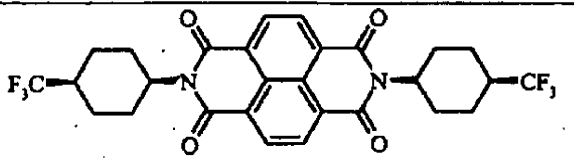
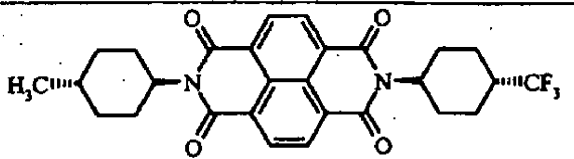
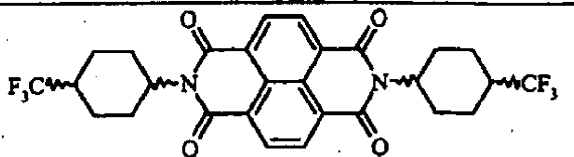
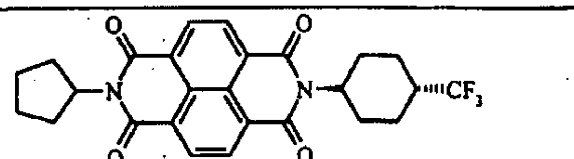
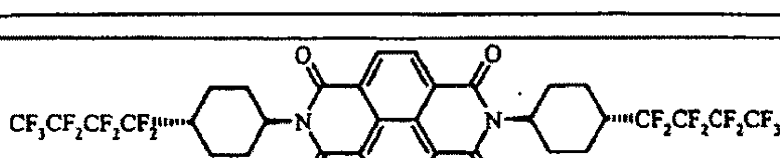
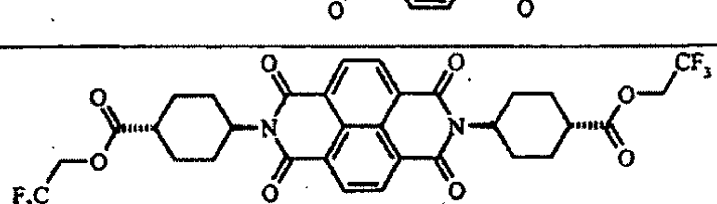
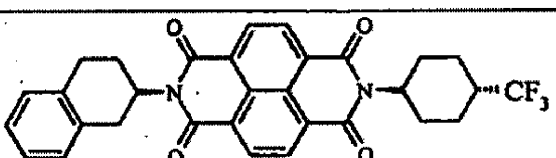
(上記式中、 R^4 はフッ素化有機置換基であり、そして R^8 は独立して水素又はフッ素化置換基であり、 R^4 及び置換されている場合の R^8 のそれぞれは、イミン窒素との結合に対して事実上トランス又はシスの立体配置のうちのいずれか一方であるが、しかしトランス又はシスの立体配置の一方だけである)

によって表されるN, N - フッ素化ジシクロアルキル置換型1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド化合物である、請求項1～3のいずれか1項に記載の物品。

【請求項6】

下記化合物：

【化 3】

I-1		
I-2		10
I-3		
I-4		20
I-5		
I-6		30
I-7		
I-8		40
I-9		

のうちの1つであるN, N' - 1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドを含む有機半導体材料から成る薄膜を、薄膜トランジスタ内に含む物品。

【請求項 7】

該薄膜トランジスタが、誘電層、ゲート電極、ソース電極、及びドレイン電極を含む電界効果トランジスタであり、そして該ゲート電極と該有機半導体材料薄膜との両方が該誘電層と接触し、そして該ソース電極と該ドレイン電極との両方が該有機半導体材料薄膜と接触している限り、該誘電層、該ゲート電極、該有機半導体材料薄膜、該ソース電極、及び該ドレイン電極が任意の配列を成している、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の物品。

【請求項 8】

薄膜半導体デバイスの製作方法であって、必ずしも下記順序通りではなく、

(a) 請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の N, N' - 1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドを含む n チャネル有機半導体材料から成る薄膜を、該有機半導体材料が $0.001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を上回る電界効果電子移動度を示すように、基板上に堆積させる工程；

(b) 該 n チャネル半導体膜によって分離され、そして該 n チャネル半導体膜と電氣的に接続された、離隔されたソース電極とドレイン電極とを形成する工程；そして

(c) 該有機半導体材料から離隔されたゲート電極を形成する工程
を含んで成る薄膜半導体デバイスの製作方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、薄膜トランジスタのための n チャネル半導体膜において、フッ素化シクロアルキル置換基を有する N, N' - 1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドを半導体材料として使用することに関する。本発明はまた、薄膜トランジスタ内にこれらの材料を使用すること、及びこのようなトランジスタ及びデバイスを形成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

薄膜トランジスタ (TFT) は、電子装置、例えばアクティブ・マトリックス液晶ディスプレイ、スマートカード (商標)、及び種々の他の電子デバイス及びこれらの構成部分におけるスイッチング素子として、幅広く使用される。薄膜トランジスタ (TFT) は、電界効果トランジスタ (FET) の一例である。FET の最もよく知られている例は、MOSFET (金属酸化膜半導体 - FET) であり、これは高速用途のための今日のコンベンショナルなスイッチング素子である。目下のところ、たいいていの薄膜デバイスは、半導体として非晶質シリコンを使用して形成される。非晶質シリコンは、結晶質シリコンに対する低廉な代替物である。この事実は、大面積用途におけるトランジスタのコスト削減のために特に重要である。しかしながら、非晶質シリコンの用途は、比較的低速のデバイスに限られる。それというのもその最大移動度 ($0.5 \sim 1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) が、結晶質シリコンの約 1000 分の 1 の小ささであるからである。

【0003】

非晶質シリコンは、TFT における使用に際して高結晶質シリコンよりも低廉ではあるが、非晶質シリコンは依然としてその欠点を有している。トランジスタの製造中における非晶質シリコンの堆積は、ディスプレイ用途にとって十分な電氣的特性を達成するために比較的成本の高いプロセス、例えばプラズマ支援型化学気相堆積及び高い温度 (360) を必要とする。このような高い処理温度は、可撓性ディスプレイのような用途で使用するのにさもなければ望ましいはずの特定のプラスチックから形成された基板を、堆積のために使用するのを許さない。

【0004】

過去 10 年間、TFT の半導体チャネルにおいて使用するための無機材料、例えば非晶質シリコンの代わりになり得るものとして、有機材料が注目を集めている。有機半導体材料、特に有機溶剤中に可溶性である材料はより処理しやすく、従ってこれらの材料は、は

10

20

30

40

50

るかに低廉な方法、例えばスピン塗布、浸漬塗布、及びマイクロコンタクト印刷によって大きな面積に適用することができる。さらに有機材料は、より低い温度で堆積させることができ、プラスチックを含む広範囲の基板材料を、可撓性電子デバイスのために利用可能にする。従って、有機材料から形成される薄膜トランジスタは、製作しやすさ、機械的フレキシビリティ、及び／又は中程度の作業温度が重要な考慮事項となるようなディスプレイ・ドライバ、ポータブル・コンピュータ、ポケットベル（登録商標）、トランザクション・カード内のメモリー素子、及び識別タグにおけるプラスチック回路の潜在的な主要技術と見なすことができる。TFTにおける半導体チャネル内で使用するための有機材料は、例えば米国特許第5,347,144号明細書（Garnier他）に開示されている。

【0005】

10

$0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を十分に上回る有意な移動度、及び1000を上回る電流オン/オフ比（以後「オン/オフ比」と呼ぶ）をその多くが必要とする電子構成部分において、スイッチング素子及び／又は論理素子を提供するためにTFT内に使用することができる新しい有機半導体材料を発見しようと多くの努力が為されている。このような特性を有する有機TFTは、電子用途、例えばディスプレイ及び識別タグのための画素ドライバのために使用することができる。しかし、これらの望ましい特性を示す化合物のほとんどは、「p型」又は「pチャネル」であり、これは、デバイスのチャネル領域内に正電荷（正孔）を誘発するために、ソース電圧に対して負のゲート電圧が印加されることを意味する。

【0006】

p型有機半導体材料の代わりとして、n型有機半導体材料をTFT内に使用することができる。「n型」又は「nチャネル」という用語は、デバイスのチャネル領域内に負電荷を誘発するために、ソース電圧に対して正のゲート電圧が印加されることを意味する。

20

【0007】

さらに、相補回路として知られる1つの重要なタイプのTFT回路は、p型半導体材料に加えてn型半導体材料を必要とする（Dodabalapur他, Appl. Phys. Lett. 1996, 69, 4227参照）。具体的には、相補回路の製作は、少なくとも1つのpチャネルTFT及び少なくとも1つのnチャネルTFTを必要とする。相補回路のアーキテクチャを使用して、インバータのような単純な構成部分が実現されている。通常のTFT回路に対する相補回路の利点は、より低い電力散逸、より長い寿命、及びより良好なノイズ許容度を含む。このような相補回路において、pチャネル・デバイスの移動度及びオン/オフ比と同様の規模の、nチャネル・デバイスの移動度及びオン/オフ比を有することがしばしば望ましい。有機p型半導体と無機n型半導体とを使用したハイブリッド相補回路が、Dodabalapur他（Appl. Phys. Lett. 1996, 68, 2264）に記載されているように知られているが、しかし製作しやすさのために、このような回路内には有機nチャネル半導体材料が望まれる。

30

【0008】

TFT内で半導体nチャネルとして使用するために開発されている有機材料の数は限られたものに過ぎない。このような1材料であるバックミンスターフラーレンC60は、 $0.08 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を示すが、しかし空気中で不安定であると考えられる。ペルフルオロ化銅フタロシアニンは $0.03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を有し、そして空気中の作業に対して一般に安定であるが、しかし、この材料における移動度を最大化するために、100を上回る温度に基板を加熱しなければならない。ナフタレン・フレイム構造に基づくものを含む他のnチャネル半導体も報告されているが、しかしこれらの移動度はより低い。1つのこのようなナフタレン系nチャネル半導体材料であるテトラシアノナフトキノジメタン（TCNNQD）は、空気中での作業が可能ではあるが、しかしこの材料は低いオン/オフ比を示しており、また、調製して精製するのが難しい。

40

【0009】

米国特許出願公開第2002/0164835号明細書（Dimitrakopoulos他）は、その一例がN,N'-ジ（n-1H, 1H-ペルフルオロオクチル）ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミドであるナフタレン系化合物と比較して改善された、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド化合物から形成されたnチャネル半導体膜を開示してい

50

る。ジイミド構造内のイミド窒素に結合された置換基は、アルキル鎖、電子不足アルキル基、電子不足ベンジル基を含み、鎖は好ましくは4～18原子長を有する。有機半導体としてペリレン・フレーム構造が使用された材料に基づくデバイスは、低移動度、例えばペリレンテトラカルボン酸二無水物(PTCDA)の場合には $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を、そしてN, N'-ジフェニルペリレンテトラカルボン酸ジミド(PTCDI-pH)の場合には $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ をもたらした。イミド窒素上の置換基がアリール又はフェニルアルキル基であるペリレン系半導体の記述に関しては米国特許第7,198,977号明細書及び同第7,326,956号明細書(Shukla他)も参照されたい。

【0010】

米国特許出願公開第2005/0176970号明細書(Marks他)には、電子求引基で窒素及びコア置換された、モノ及びジイミドペリレン及びナフタレン化合物から形成された、改善されたnチャネル半導体膜が開示されている。ジイミド構造内のイミド窒素に結合された置換基は、アルキル、シクロアルキル、置換型シクロアルキル、アリール、及び置換型アリール部分から選択することができる。しかしながら、Marks他は、イミド窒素上にシクロアルキル基を使用することの利点を何も認識していない。従って、N-オクチル及びN-シクロヘキシルを含有するペリレンジイミドから得られる移動度は、事実上区別ができない(第10頁、第1欄、例10)。さらに、この刊行物において報告されている最高移動度は、 $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。Marks他は、ナフタレン化合物に関する試験データを示してはいないが、しかし化合物のコアがジシアノ二置換されることを必要としている。

【0011】

ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドはまた、n型半導体として、ソース電極とドレイン電極とが半導体の上側に位置するトップ・コンタクト形態のデバイスを使用して最大 $0.16 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のnチャネル移動度を提供することが実証されている。ボトム・コンタクト・デバイス、すなわち、ソース電極とドレイン電極とが半導体の下側に位置するデバイスを用いると、比較可能な結果が得られはするが、しかし、金でなければならない電極と、半導体との間に、チオール下層が適用されることが必要となった(Katz他, J. Am. Chem. Soc. 2000 122, 7787, 及びNature 2000 404, 478参照)。チオール下層が存在しないと、Katz他の化合物の移動度は、ボトム・コンタクト・デバイスにおいて何桁も低くなることが判った。欧州特許1,041,653号明細書(Katz他)及び米国特許第6,387,727号明細書(Katz他)は、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸化合物を含有するフッ素化線状アルキル鎖をn型TFETにおいて使用することを開示している。上記米国特許明細書におけるナフタレンテトラカルボン酸ジイミドを含有するフッ素化線状アルキル鎖から得られる最高移動度は、N, N'-(1H, 1H-ペルフルオロオクチル)-ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸ジイミドの場合、 $0.06 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。しかしながら、より高い移動度に達するためには、TFETデバイスは、より高い基板温度(70℃)で製作されなければならなかった。デバイスが室温で製作された場合には、移動度は僅か $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。

【0012】

同一譲受人による同時係属中の米国特許出願第11/263,111号明細書(Shukla他によって2005年10月31日付け出願)には、N, N'-ジアリール置換型ナフタレン系テトラカルボン酸ジイミド化合物を含む有機半導体材料から成る薄膜であって、該化合物が、各イミド窒素原子に直接に結合された置換型又は無置換型の炭素環式芳香環系を有しており、芳香環系のうちの少なくとも一方又は両方における置換基が、少なくとも1つの電子供与有機基を含む、薄膜が開示されている。

【0013】

米国特許出願公開第2006-0237712号明細書(Shukla他)には、N, N'-ジ(アリールアルキル)置換型ナフタレン系テトラカルボン酸ジイミド化合物を含む有機半導体材料から成る薄膜であって、該化合物が、二価炭化水素基を介して各イミド窒素原子に結合された置換型又は無置換型の炭素環式芳香環系を有し、アリール環系上の任意の

10

20

30

40

50

の必要に応じて存在する置換基は、少なくとも1つの電子供与有機置換基を含む。

【0014】

同一譲受人による同時係属中の米国特許出願第11/285,238号明細書(Shukla他によって2005年11月11日付け出願)には、N,N'-ジシクロアルキル置換型ナフタレン-1,4,5,8-ビス(ジカルボキシミド)化合物を含む有機半導体材料から成る薄膜であって、該化合物が、各イミド窒素原子に結合された置換型又は無置換型の脂肪族炭素環式(脂環式)環系を有しており、各環上の必要に応じて存在する置換基(単数又は複数)が少なくとも1つの電子供与有機基を含む、薄膜が開示されている。

【0015】

上述の有機薄膜は、周知のn型化合物に関して、最大 $5.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という、報告された値と比較して最高の既知の電界効果電子移動度を膜形態において示すことができる。

【0016】

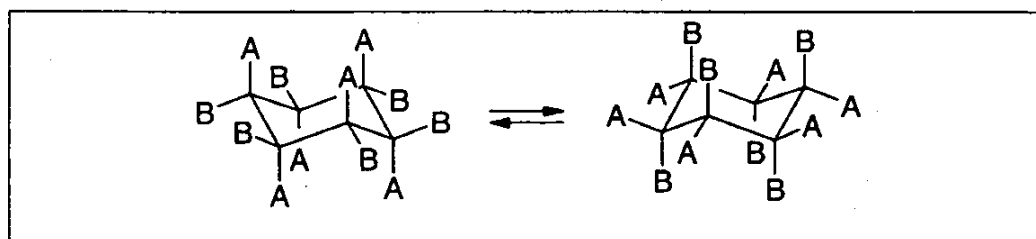
同一譲受人による同時係属中の米国特許出願第11/567,954号明細書(Shukla他によって2006年12月7日付け出願)は、立体配置制御されたN,N'-ジシクロアルキル置換型ナフタレン-1,4,5,8-ビス-カルボキシミド化合物を、薄膜トランジスタのためのnチャネル半導体膜内の半導体材料として使用することに関する。この発明は、電子デバイスのための薄膜トランジスタにおけるこれらの材料の使用、及びこのようなトランジスタ及びデバイスの製造方法に関する。

【0017】

最小限拘束されたシクロヘキサン構造が、ここで下に示すような椅子様配座を成すことが当業者に良く知られている(例えばStereochemistry of Organic Compounds, E. L. Eliel, Chapter 8 (1962) McGraw-Hill Co.)。このような椅子様配座において、環水素又は置換基が、軸配向又は赤道配向を成して配置されている。図中左側の環は、シクロヘキシル環の全体平面に対してほぼ垂直方向の軸配向を成すA群を示しているのに対して、B群は、環の全体的な平面と同一平面を成す状態により近い赤道配向で示されている。図示の事例では、環は、良く知られた過程を介して相互交換することができ、この場合、これらの2つの形態は、以下に示された平衡混合物を確立する。

【0018】

【化1】



【0019】

2つの椅子形態のこのような混合物は、置換基の化学的性質に基づいて一方の配座を他方の配座よりも好むことができる。仮定の上では、AとBとが同じ場合には、混合物は50%の各配座成分から成ることになる。しかし、AとBとが十分に異なる場合には、混合物は、完全に1つの配座異性体として見なすことができる。例えば、シクロヘキサン環が唯1つの置換基を含有する場合には、事実上全ての既知の事例において、その置換基は赤道配向を好む。2つ又は3つ以上の置換基を示すシクロヘキサン環の一般的な事例では、これらの置換基の化学的性質に応じて、種々の配座混合物が生じ得る。1,4-二置換型シクロヘキサンのより具体的な事例では、置換基は、環の同じ側、つまりシス立体配置、又はシクロヘキサン環の対向側、つまりトランス立体配置のいずれかで、立体化学的に配

置されていてよい。上記考察に基づくこのような後者の場合（トランス立体配置）、2つのトランス置換基は、軸-軸又は赤道-赤道配座を成すことができ、この後者の配座が、このような場合の事実上全ての既知の事例において優勢である。しかしながら、上記考察に基づく前者の場合（シス立体配置）、2つのシス置換基は軸-赤道立体配置だけを成すことができ、このような配置では、異なる置換基のうちの1つが、軸又は赤道位置を成すことができる。より具体的には、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド環系におけるように、より大型の環系に対してC-4位置に位置する置換基、つまり、大型環系が赤道配向であり、C-4置換基が軸配向である配座が優勢である傾向がある。

【0020】

置換型シクロヘキサン誘導体の立体配置並びに配座は、種々様々な分光技術にを用いて分析することができる。例えば、L. M. JackmanのApplications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, 2nd Edition, Pergamon Press (1969), p. 238を参照されたい。実際には、極めて純粋なシス又はトランス-1, 4置換型シクロヘキサンの調製は問題をはらむことがあり、しばしば、或る程度はシス及びトランス置換型化合物から成る混合物が調製される。この場合、70モルパーセント超、好ましくは80モルパーセント超、そしてより好ましくは90モルパーセント超がトランスである混合物が、事実上純粋なトランスと考えられることになる。同様にシス立体配置に関しても、「事実上純粋」という用語は、核磁気共鳴分光法（NMR）によって測定して、同じモルパーセントを意味することになる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

上記のように、種々様々な1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドが形成され、そしてn型半導体特性に関して試験されている。しかしながら一般に、これらの材料を含むTFTデバイス、酸素に対して感受性が極めて高く、高い移動度を得るためには、これらは真空中又はアルゴン雰囲気下で操作されなければならない。さらに、これらの材料を使用して形成された有機薄膜トランジスタ・デバイスは、通常、高い動作電圧（高い閾値電圧）を示す。空気中で操作された場合に有機薄膜トランジスタ・デバイスにおいて顕著な移動度、より低い閾値電圧、及び良好な電流オン/オフ比を示すことができる新しい1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドn型半導体材料がこの技術分野において必要である。

【課題を解決するための手段】

【0022】

本発明は、1つ又は2つ以上のフッ素原子を含有する少なくとも1つのフッ素化置換基を4位置に有する少なくとも1つのシクロアルキル基を有するN, N'-1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドを含む有機半導体材料から成る薄膜を、薄膜トランジスタ内に含む物品を提供する。

【0023】

いくつかの態様の場合、薄膜トランジスタは、誘電層、ゲート電極、ソース電極、及びドレイン電極を含む電界効果トランジスタであり、そして該ゲート電極と該有機半導体材料薄膜との両方が該誘電層と接触し、そして該ソース電極と該ドレイン電極との両方が該有機半導体材料薄膜と接触している限り、該誘電層、該ゲート電極、該有機半導体材料薄膜、該ソース電極、及び該ドレイン電極が任意の配列を成している。

【0024】

本発明はまた、本発明の複数の薄膜トランジスタを含む集積回路、アクティブ・マトリックス・ディスプレイ、及び太陽電池である電子デバイスを提供する。

【0025】

さらに、薄膜半導体デバイスの製作方法が、必ずしも下記順序通りではなく、

(a) 少なくとも1つのフッ素を含有するフッ素化置換基を4位置に有する少なくとも1つのシクロアルキル基を有するN, N'-1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン

10

20

30

40

50

酸ジイミドを含む n チャネル有機半導体材料から成る薄膜を、該有機半導体材料が $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を上回る電界効果電子移動度を示すように、基板上に堆積させる工程；

(b) 該 n チャネル半導体膜によって分離され、そして該 n チャネル半導体膜と電氣的に接続された、離隔されたソース電極とドレイン電極とを形成する工程；そして

(c) 該有機半導体材料から離隔されたゲート電極を形成する工程を含んで成る。

【発明の効果】

【0026】

少なくとも1つのフッ素化置換基をそれ自体が含有する少なくとも1つのシクロアルキル置換基を含有する $N, N' - 1, 4, 5, 8$ - ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドを n 型半導体として含有する薄膜トランジスタが、フッ素化イミド置換基を含有する、前に開示された他の $N, N' - 1, 4, 5, 8$ - ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドを凌ぐ改善された動作上の効果及び安定性を示すことが見いだされた。フッ素化置換基は、これらのシクロヘキシル環上の4 - 置換基であり、そして主として、シクロヘキシル環のトランス立体配置では赤道配向を、またシクロヘキシル環のシス立体配置では軸配向を成す。ナフタレン $1, 4, 5, 8$ - テトラカルボン酸化合物を含有するフッ素化線状アルキル鎖と比較して、本発明の材料を含む薄膜トランジスタ・デバイスは、不活性条件下でも空気中でも、改善された電気性能を示す。

【0027】

従って、本発明は、 $N, N' -$ ナフタレン - $1, 4, 5, 8$ - ビス (ジカルボキシミド) 化合物を含む、有機薄膜トランジスタ内で使用するための n チャネル半導体膜であって、該化合物が、2つのイミド窒素原子のうちの一方に直接に結合された (又は一方の原子上で置換された)、少なくとも1つのフッ素化置換基をそれ自体が含有する少なくとも1つのシクロアルキル置換基、つまり脂肪族炭素環式環系 (つまり、環内炭素数 $4 \sim 10$ の脂環式基、例えば環内炭素原子数6のシクロヘキシル環) を含有し、但し、これらの脂環式環のうちの1つ (第1の脂環式環と呼ばれる) は必然的に、イミド窒素との結合に対して4置換型のシクロヘキシル環であり (4置換基は、イミド結合に対する唯一つの置換基である)、この結合において、このような4置換基は、イミド窒素置換基に対して事実上トランスの位置又は事実上シスの位置、或いはその両方の位置を成すことを条件とするものに関する。第1のシクロアルキル環以外の、2つの脂環式環のうちの他方のものは、第2の脂環式環と呼ばれ、独立して置換型又は無置換型であってよい。一方又は必要に応じて両方の脂肪族炭素環式環系上の置換は、材料の所望の半導体特性に不都合な影響を及ぼさないフッ素化置換基を含むことができる。「不都合な影響を及ぼす」というのは、顕著な又は過度の不都合な影響をもたらすことを意味する。それというのも、望ましい特性における或る程度の妥協、又は特性の限界的な変化が、所望の効果が達成される限り許容され得るからである。このような化合物から形成された半導体膜は、空気中で操作された場合に、膜形態において $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ まで又はこれを上回る電界効果電子移動度を呈示することができる。このような半導体膜はまた、 10^5 以上の範囲のデバイスのオン/オフ比を提供することができる。

【0028】

本発明の1つの態様は、 n チャネル半導体膜に接続された、互いに離隔された第1及び第2のコンタクト手段をそれぞれが含む有機薄膜トランジスタ内に、このような n チャネル半導体膜を使用することに関する。前記第1及び第2のコンタクト手段から所定の間隔を置いて、第3のコンタクト手段を配置することができ、そして前記膜を通る第1のコンタクト手段と第2のコンタクト手段との間の電流を、第3のコンタクト手段に印加される電圧によって制御するように、第3のコンタクト手段を適合することができる。第1、第2、及び第3のコンタクト手段は、電界効果トランジスタにおけるドレイン、ソース及びゲート電極に相当することができる。

【0029】

本発明の別の態様は、薄膜トランジスタの製作方法であって、好ましくは、 n チャネル半導体膜を基板上に昇華又は液相堆積させることにより行われ、堆積中の基板温度が 10

10

20

30

40

50

0 以下である、薄膜トランジスタの製作方法に関する。

【0030】

本発明の1つの態様の場合、薄膜トランジスタにおいて、有機半導体材料薄膜が、シクロアルキル置換基を含有するN, N' - 1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドを含み、このようなシクロアルキル置換基のうちの少なくとも1つはそれ自体が、少なくとも1つのフッ素化置換基を含有し、この場合、これらの脂環式環のうちの一方は必然的に、イミド窒素結合以外の唯1つの置換基である4置換型シクロヘキシル環であり；このような置換基は、イミド窒素置換基に対してそれぞれ事実上トランスの位置又は事実上シスの位置（これらの位置の一方のみ）を成すものとする。

【0031】

有利なのは、本発明によるトランジスタ・デバイスにおいて使用されるnチャネル半導体膜が、高い移動度を得るために、膜に接続された第1及び第2のコンタクト手段の前処理を、特定の従来のデバイスのようには必ずしも必要としないことである。このような前処理は必要に応じて行われる。さらに、本発明において使用される化合物は有意な揮発性を有するので、有機薄膜トランジスタにおいてnチャネル半導体膜を基板に適用するために、気相堆積を所望の場合に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】図1は、ボトム・コンタクト形態を有する典型的な有機薄膜トランジスタを示す断面図である。

【図2】図2は、トップ・コンタクト形態を有する典型的な有機薄膜トランジスタを示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0033】

本明細書中で、単数形で使用されたものは、「1つ又は2つ以上」の要素の言い換えを意味するために、「少なくとも1つ」と置き換え可能に使用される。

【0034】

有機薄膜トランジスタ内の層に関連して本明細書中で使用された「上」「上方」及び「下」などの用語は、有機薄膜層がゲート電極の上方に位置するような層の順序を意味するが、しかし層がすぐに隣接すること、又は中間の層がないことを必ずしも示すものではない。

【0035】

典型的な有機薄膜トランジスタの断面が図1及び図2に示されている。図1は、典型的なボトム・コンタクト形態を示し、図2は、典型的なトップ・コンタクト形態を示す。

【0036】

図1及び図2の態様における各薄膜トランジスタ(TFT)は、ソース電極20、ドレイン電極30、ゲート電極44、ゲート誘電体56、基板28、及びソース電極20をドレイン電極30に接続する膜の形態を成す、本発明の半導体70を含有し、この半導体は、本明細書中に記載された、立体配置制御されたN, N' - ジシクロアルキル置換型ナフタレン - 1, 4, 5, 8 - ビス(ジカルボキシミド)化合物のクラスから選択された化合物を含む。

【0037】

TFTが蓄積モード内で作業している場合には、ソース電極から半導体へ注入された電荷は移動可能であり、主に100オングストロームの半導体 - 誘電体界面内部の薄いチャネル領域内で、電流はソースからドレインへ流れる。A. Dodabalapur, L. Torsi, H. E. Katz, Science 1995, 268, 270を参照されたい。図1の形態の場合、チャネルを形成するためには、電荷をソース電極20から横方向に注入するだけでよい。ゲート電界が存在しない場合には、チャネルは理想的には電荷キャリアをほとんど有さず、結果として、ソース - ドレイン伝導がないのが理想的である。

【0038】

オフ電流は、ゲート電圧を印加することにより電荷が意図的にチャネル内に注入されてはいない場合に、ソース電極 20 とドレイン電極 30 との間に流れる電流と定義される。蓄積モードの T F T の場合、このことは、n チャネルを想定すると、ゲート - ソース電圧が閾値電圧として知られる特定電圧よりも負である場合に生じる。Sze, Semiconductor Devices--Physics and Technology, John Wiley & Sons (1981)、第438-443頁を参照されたい。オン電流は、適切な電圧をゲート電極 44 に印加することにより電荷キャリアがチャネル内に意図的に蓄積されており、そしてチャネルが導電性である場合に、ソース電極 20 とドレイン電極 30 との間に流れる電流と定義される。n チャネル蓄積モードの T F T の場合、このことは閾値電圧よりも正のゲート - ソース電圧で発生する。この閾値電圧は n チャネル作業の場合、ゼロ又はわずかに正であることが望ましい。オンとオフとの切換えは、ゲート電極 44 からゲート誘電体 56 を横切って半導体 - 誘電体界面へ電界を印加し、そしてこの電界を除去することによって達成され、キャパシタを効果的に充電する。

10

【0039】

本発明によれば、本発明において使用される有機半導体材料は、これが n チャネル膜の形態で使用される場合、特殊な化学下層を必要とすることなしに、不活性条件下で高い性能を示すことができる。

【0040】

シクロアルキル置換基を含有する N, N' - 1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドを含み、このようなシクロアルキル置換基のうちの少なくとも 1 つがそれ自体、本明細書中に記載された少なくとも 1 つのフッ素化置換基を含有している、改善された n チャネル半導体膜は、 $0.001 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ を上回る、好ましくは $0.01 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ を上回る電界効果電子移動度を示すことができる。より好ましくは、本発明の化合物を含む膜は、 $0.1 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ を上回る電界効果電子移動度を示す。

20

【0041】

本発明の別の態様の場合、シクロアルキル置換基を含有する N, N' - 1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドを含み、このようなシクロアルキル置換基のうちの少なくとも 1 つがそれ自体、本明細書中に記載された少なくとも 1 つのフッ素化置換基を含有している、本発明の n チャネル半導体膜は、より低い動作電圧 (V_{th}) を示すことができる。

30

【0042】

加えて、本発明の n チャネル半導体膜は、少なくとも 10^4 、有利には少なくとも 10^5 のオン / オフ比を提供することができる。オン / オフ比は、ドレイン電流の最大値 / 最小値として測定される。それというのも、ゲート電圧はゼロから 100 ボルトまで掃引され、そしてドレイン - ソース電圧は一定値 100 ボルトに保持され、そして二酸化ケイ素ゲート誘電体を使用するからである。

【0043】

さらに、これらの特性は、膜堆積前に n 型半導体材料を空気に繰り返し曝露した後、並びに堆積後にトランジスタ・デバイス及び / 又はチャネル層を空気に曝露した後、並びにデバイス操作中に得られる。

40

【0044】

理論に縛られたくはないが、本発明のナフタレン系テトラカルボン酸ジイミド化合物の望ましい特性に関与していると思われるいくつかのファクターがある。材料の固体構造は、ナフタレン環系及び / 又はイミドカルボキシル基を含有する共役ナフタレン・コア系の軌道が、隣接分子と相互作用することができ、その結果、高移動度をもたらすように充填された個々の分子を有する。この相互作用の方向は、アクティブ層としてこの材料を使用するデバイスにおいて、所望の電流の方向に対して平行な成分を有する。材料によって形成される膜の形態は、実質的に連続しているので、許容できないほどの妨害なしに材料を通して電流が流れる。本発明の分子において制御される置換基立体化学的性質は、効果的な結晶モチーフを成して充填するこれらの分子の固有能力を妨害しない。

50

【0045】

この化合物の最低空分子軌道は、妥当な仕事関数を有する金属から、有用な電圧で電子を注入するのを可能にするエネルギーに位置する。この共役構造は一般に、真空エネルギーレベルを基準として、望ましい最低空分子軌道(LUMO)エネルギーレベル3.5 eV ~ 4.6 eVを有する。当業者に知られているように、LUMOエネルギーレベル及び還元電位はほぼ、同じ材料特性を表す。LUMOエネルギーレベル値は、真空エネルギーレベルを基準として測定され、そして還元電位値は、溶液対標準電極で測定される。デバイス用途の利点は、半導体の伝導帯である結晶性固体中のLUMO、及び固体の電子親和力の両方が、真空レベルを基準として測定されることである。後者のパラメータは通常、溶液から得られる前者のパラメータとは異なる。

10

【0046】

上述のように、本発明は、シクロアルキル置換基を含有するN, N' - 1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドを含み、このようなシクロアルキル置換基のうちの少なくとも1つがそれ自体、各イミド窒素原子に直接に結合された少なくとも1つのフッ素化置換基を含有している、薄膜トランジスタを含む物品に関する。2つの脂環式環系は異なっていることが可能であり、そして第2脂環式環系は独立して、異なる置換、又は追加の置換を有するか、或いは置換を有していないことも可能である。例えば、各脂環式環系は同じであっても、各環系上の置換は異なっていてよい。

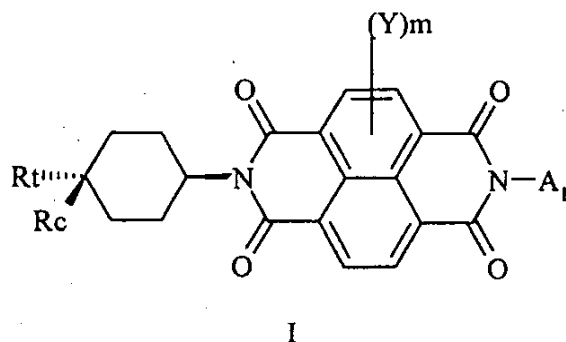
【0047】

本発明の1つの態様の場合、下記一般構造I：

20

【0048】

【化2】



30

【0049】

によって表される、N, N' - ジシクロアルキル置換型ナフタレン系テトラカルボン酸ジイミド化合物のクラスが提供される。

【0050】

上記構造において、シクロヘキシル環に結合された太字(三角形)の実線によって示す結合が、見る者に向かって来る結合を表すのに対して、点線によって示す結合が、見る者から遠ざかる結合を表すので、構造Iの太字実線はシス立体配置を表し、そして構造Iの1つの結合点線はトランス立体配置を表すことが明らかになる。

40

【0051】

構造Iにおいて、R_cは、イミド基に対してC - 4シス立体配置を成すフッ素化置換基を表し、そして、R_tは、イミド基に対してC - 4トランス立体配置を成すフッ素化置換基を表し、A₁は、任意の有機置換基、例えば単環式環又は二環式脂環式炭化水素環であり、Y基は、当該化合物から形成された膜のn型半導体特性に不都合な影響を及ぼすことのない、独立して選択された有機又は無機基であり、そしてmは0 ~ 4の任意の整数である。

【0052】

50

R_c 及び R_t は、炭素数 1 ~ 20 (典型的には炭素原子数 1 ~ 10) のフッ素化線状又は分枝状アルキル基を含む、同じか又は異なるフッ素化置換基であってよい。具体的に有用なのは、炭素原子数 1 ~ 6 のフッ素化アルキル基である。

【0053】

より具体的には、 A_1 は、環内炭素数 4 ~ 10 の置換型又は無置換型脂環式環系である。例えば、脂環式環系は、無架橋型単環式又は架橋型二環式環系である。脂環式環系の例は、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、又はシクロヘプチル、並びに架橋型脂環式炭化水素系、例えばビスシクロ[4.4.0]デカンである。 A_1 は、置換型又は無置換型シクロヘキシル環であることが可能であり、環は 2 つ又は 3 つ以上の置換基を有する場合にはシス、トランス、又はシス-トランス混合物であることが可能であり (A_1 が第 2 置換基を有さない場合には、シス及びトランス異性用語は容易には適用されない)、 A_1 環系に対する基準結合線は、事実上トランスの立体配置、事実上シスの立体配置、分子間のこれら 2 種の混合物、同じ分子内での混合物 (置換基が 2 つを上回る場合)、又は A_1 環上のシス-トランス立体配置の完全な不存在 (置換基が水素を含まずに 1 つ以下の場合) である可能性を含む。 A_1 上の 2 つの置換基が、縮合アリール又はシクロアルキル環を形成することができ、これらは置換型又は無置換型であってよい。例えば、 A_1 が、置換型又は無置換型シクロヘキシル又はシクロペンチル環である環系であってよい。或いは、 A_1 は、 R_c と同じか又は異なるフッ素化置換基、例えば炭素原子数 1 ~ 5 の飽和型フルオロアルキル基であってよい。

【0054】

構造 I において、Y 基は、任意の好適な基から独立して選択される。ナフタレン核上の Y 置換基は例えば、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アリールアルキル基、ハロゲン、例えばフッ素又は塩素、シアノ、フッ素含有基、例えば CF_3 、カルボニル含有又はカルボキシ含有基、又は、このような化合物から形成された膜の n 型半導体特性に影響を及ぼすことのない任意の他の基を含むことができる。Y 基は、下述の R 基のいずれかから選択することもできる。半導体特性をもたらす分子の積み重ね配列を成す化合物の共役コアの接近を妨害する傾向のある置換基を回避することが有利である。回避されるべきこのような置換基は、高分枝状基、環構造及び原子数が 12 を上回る基であり、特にこのことは、このような基又は環が共役コアの接近に立体障害を招くように配向される場合に当てはまる。加えて、望ましい製作過程が阻止されるほどに化合物の溶解度及び/又は揮発性を著しく低下する置換基はあまり好ましくなく、又は避けるべきである。例えば、Y 基は、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリールアルキル、フッ素、塩素、シアノ、フッ素含有アルキル、カルボニル含有基、及びカルボキシ含有基から成る群から選択することができる。

【0055】

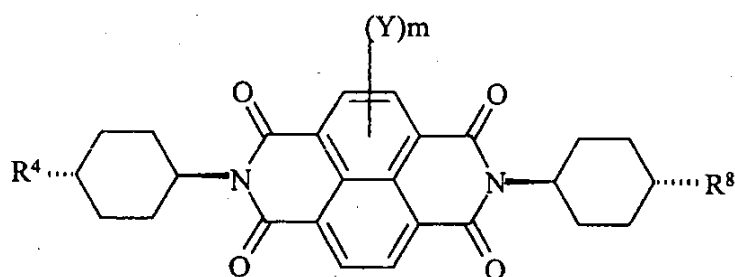
上記構造 I において、第 1 及び第 2 ジカルボン酸イミド部分が、ナフタレン核の対向側で、ナフタレン核の 1, 4 - 位置及び 5, 8 位置に結合されている。ナフタレン核は必要に応じて、独立して選択された最大 4 つの Y 基で置換することができ、m は 0 ~ 4 の任意の整数である。例えば、Y 基は独立して、このような化合物から形成された膜の n 型半導体特性に不都合な影響を過度に及ぼすことのない好適な基から選択される。

【0056】

いくつかの態様において、薄膜又は有機半導体材料は、下記構造 II (a) 又は (b) :

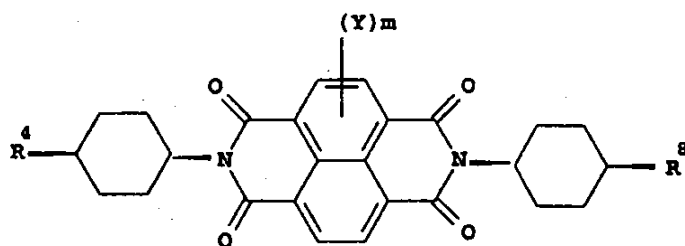
【0057】

【化 3】



II (a)

10



II (b)

20

【0058】

によって表されるN, N - フッ素化ジシクロアルキル置換型1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド化合物を含み、

上記式中、 R^4 (第1シクロヘキシル環上) は上で定義された任意の好適な有機置換基であり、そして、 R^8 (第2シクロヘキシル環系上) は独立してH又はフッ素含有置換基である。 R^4 及び置換されている場合の R^8 のそれぞれは、イミン窒素との結合に対して事実上トランス又はシスの立体配置のうちのいずれか一方であるが、しかしトランス又はシスの立体配置の一方だけである。このような特定の態様において、4置換型シクロヘキシル環以外の、構造II (a) 及び (b) におけるシクロヘキシル環は、置換されていないか、又は4置換型シクロヘキシル環と同様に、イミン窒素における結合以外の唯一のフッ素を有し、すなわち、化合物における第1及び第2のシクロヘキシル環系の両方が、イミン窒素における結合以外の単一の置換基を含む。このように、両方の脂環式環は、構造II (a) 及びII (b) において立体配置制御されている。Y基は上に記載されている。

30

【0059】

本発明において有用な具体的な化合物の例は、N, N' - ビス(トランス - 4 - トリフルオロメチル - シクロヘキシル) - ナフタレン - 1, 4, 5, 8テトラカルボン酸ジイミド、N - (トランス - 4 - メチル - シクロヘキシル) - N' - (トランス - 4 - トリフルオロメチル - シクロヘキシル) - ナフタレン - 1, 4, 5, 8テトラカルボン酸ジイミド、N - シクロヘキシル - N' - (トランス - 4 - トリフルオロメチル - シクロヘキシル) - ナフタレン - 1, 4, 5, 8テトラカルボン酸ジイミド、N, N' - ビス(トランス - 4 - ペルフルオロブチル - シクロヘキシル) - ナフタレン - 1, 4, 5, 8テトラカルボン酸ジイミド、又はN, N' - ビス(シス - 4 - トリフルオロメチル - シクロヘキシル) - ナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸ジイミドを含む。

40

【0060】

上記構造II (a) 及びII (b) において、置換基 R^4 又は R^8 又は第2脂環式環上の任意選択の追加の置換基は、例えば、有機基又は無機基を含有するフッ素から選択することができる。好適な基の一例としては、フルオロアルキル基、フルオロシクロアルキル、

50

フルオロアルケニル基、フルオロアルコキシ基、フッ素化アリール基、フルオロアルキル置換型アリール基、フッ素含有基、例えば CF_3 、カルボニル含有又はカルボキシ含有基、又は、このような化合物から形成された膜の n 型半導体特性に顕著な影響を及ぼすことのない任意の他の基が挙げられる。好ましい有機基は例えば、部分又は完全フッ素化 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 有機置換基、より好ましくは部分又は完全フッ素化 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 有機置換基、最も好ましくはフッ素化アルキル置換基を含む。有機基のより具体的な例は、例えば CF_3 、線状又は分枝状 $\text{C}_2 - \text{C}_8$ フルオロアルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ フッ素化アルキレン（一価不飽和脂肪族炭化水素）、フルオロ置換型フェニル又はヘキシル、又は $\text{C}_1 - \text{C}_8$ アルコキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ カルボニル及びカルボキシ置換基を含む。好ましい無機基は例えば、フッ素、及びフルオロアルキルを含む。また、それ自体が N ， N' -シクロアルキル置換型ナフタレン-1，4，5，8-ビス-カルボキシミド部分である R^8 基であって、 R^8 基内のイミド窒素基のうちの一方が、シクロヘキシル基との直接的又は間接的な結合点であり、例えば2つの N ， N' -シクロアルキル置換型ナフタレン-1，4，5，8-ビス-カルボキシミド部分で二置換された中心部分に基づくビス化合物（例えば化合物I-13又はI-16におけるような第2シクロヘキシル環を含む）である R^8 基も考えられる。

10

【0061】

特に断りのない限り、「置換型」又は「置換基」という用語の使用は、任意の基又は水素以外の原子を意味する。加えて、「基」という用語が使用される場合には、これは置換基が置換され得る水素を含有する場合に、置換基の無置換形態だけでなく、置換基が半導体有用性に必要な特性を破壊しない限り、任意の他の上記の（同じ位置に関して言及した）置換基（最大限可能な数まで）でさらに置換され得る範囲の形態をも含むことも意図される。所望の場合、置換基はそれ自体、許容され得る置換基で1回又は2回以上さらに置換されてよい。例えば、 R^4 又は R^8 又はその他の R 基（第2脂環式環における任意選択の追加の置換基、第2脂環式環がシクロヘキシル環である場合には4つの追加の R 基）の場合、又は Y 基の場合、アルキル基をアルコキシ基又は1つ又は2つ以上のフッ素原子で置換することができる。分子が2つ又は3つ以上の置換を有することができる場合には、特に断りのない限り、これらの置換基は結合して、脂肪族環又は不飽和環を形成することができる。

20

【0062】

R 基又は Y 基に関連して、上記アルキル基のうちのいずれかの例は、特に断りのない限り、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、 t -ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、及び同種のものである。炭素原子数1~6、典型的には炭素原子数1~4のアルキル基は、分枝状又は線状基を含むものとする。アルケニル基は、ビニル、1-プロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、及び同種のものであってよい。

30

【0063】

Y 基に関連して、アリール基は、フェニル、ナフチル、スチリル、及び同種のものであってよい。アラルキル基はベンジル、フェネチル、及び同種のものであってよい。前述のもののうちのいずれかの基上の有用な置換基は、アルコキシ、及び同種のものを含む。

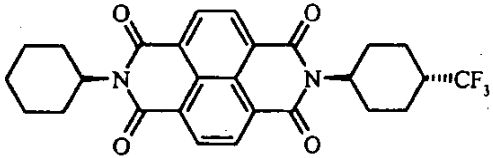
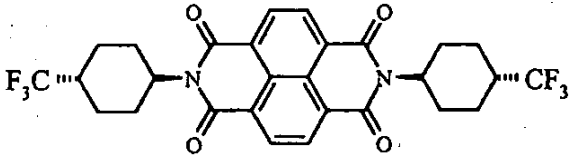
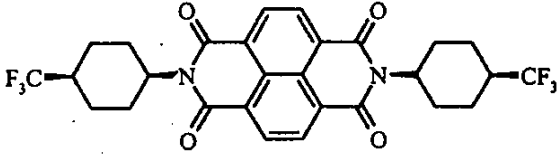
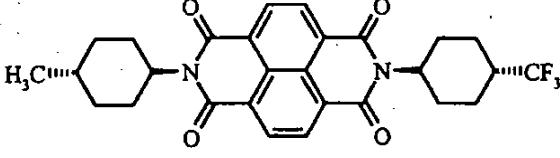
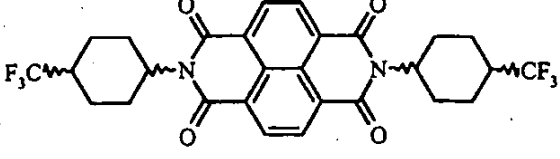
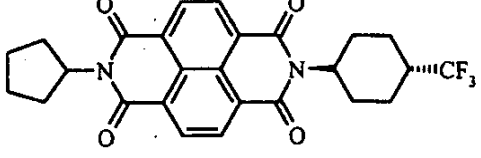
【0064】

有用な N ， N' -ジシクロアルキル置換型ナフタレン-1，4，5，8-ビス（ジカルボキシミド）誘導体の具体的な一例が、下記化合物I-1~I-9によって示されている。

40

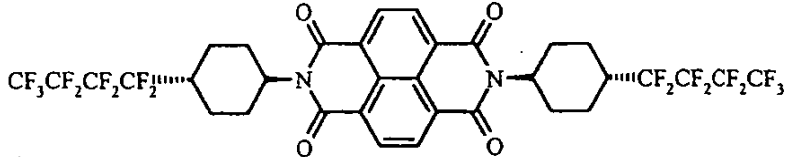
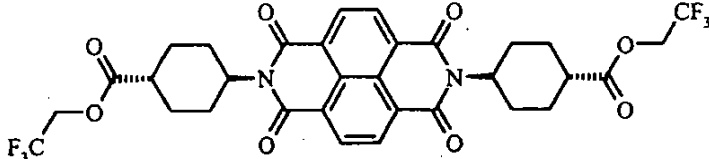
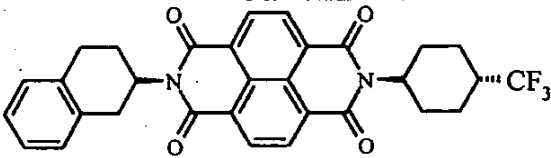
【0065】

【化 4】

I-1		
I-2		10
I-3		
I-4		20
I-5		
I-6		30

【 0 0 6 6 】

【化 5】

I-7	
I-8	
I-9	

10

20

【0067】

本発明において使用されるN，N'-フルオロ置換型ジシクロアルキル置換型ナフタレン-1，4，5，8-ビス(ジカルボキシミド)化合物は、例えば、高温で十分な時間にわたって、商業的に入手可能な1，4，5，8-ナフタレンテトラカルボン酸無水物と、(シス又はトランス)4-トリフルオロアルキル置換型シクロヘキシルアミンとの混合物を好適な溶剤中で反応させることにより、好都合に調製することができる。これにより、当業者ならば、分離及び精製に關与するコンベンショナルな技術を用いて、所望の生成物を得ることができる。結果としての材料は、標準的なクロマトグラフィ及びスペクトル測定によって、均一であることを証明し、そして所望の構造的配置によって特徴付けることができる。

30

【0068】

同様に、異なる脂環式環を有する化合物は、既知の1，8-N-シクロヘキシルカルボキシミド-4，5-ナフタレンジカルボン酸無水物と、立体配置制御された4-フッ素化アルキル置換型シクロヘキシルアミンとの混合物を溶剤中で反応させることにより、調製することができる。結果として生じたスラリーは、必要に応じて濾過、洗浄、空気乾燥、及び再結晶化することにより、指定構造と一致する固形材料として所望の生成物を提供することができる。

【0069】

下記例において説明する具体的な調製は、本発明の種々の化合物を調製する参考として、一例として、また、一般的な方法として含まれる。しかし、本発明の化合物は、技術分野において十分に確立した方法によるものを含め、他の方法又はここに含まれる手順の僅かな変更によって調製することができるので、これらの方法は限定的なものではない。

40

【0070】

本発明の別の態様は、半導体構成部分及びこのような構成部分を内蔵する電子デバイスの製造方法に関する。1つの態様の場合、基板を用意し、そして上記半導体材料層を基板に適用することができ、この層によって電気コンタクトが形成される。正確なプロセス順序は、所望の半導体構成部分の構造によって決定される。このように、有機電界効果トランジスタの製造に際して、例えばゲート電極を可撓性基板、例えば有機ポリマー・フィルム上に先ず堆積させ、次いで、ゲート電極を誘電体で絶縁することができ、次いでソース電極及びドレイン電極と、nチャネル半導体材料層とを上側に適用することができる。こ

50

のようなトランジスタの構造、ひいてはその製造順序は、当業者に知られた習慣的な形式で変化させることができる。従ってこの代わりに、ゲート電極を先ず堆積させ、続いてゲート誘電体を堆積させ、次いで有機半導体を適用することができ、そして最後にソース電極及びドレイン電極のためのコンタクトを半導体層上に堆積させることもできる。第3の構造では、先ずソース電極及びドレイン電極を堆積させ、次いで有機半導体を堆積させ、そして上側に誘電体及びゲート電極を堆積させることもできる。

【0071】

当業者に明らかなように、薄膜トランジスタの上記構成部分間に他の構造を構成し、且つ/又は中間表面改質層を挿入することができる。たいていの態様の場合、電界効果トランジスタは絶縁層、ゲート電極、本明細書中に記載された有機材料を含む半導体層、ソース電極、及びドレイン電極を含み、ゲート電極と有機半導体層との両方が絶縁層と接触し、そしてソース電極とドレイン電極との両方が半導体層と接触している限り、絶縁層、ゲート電極、半導体層、ソース電極、及びドレイン電極が任意の配列を成している。

【0072】

製造中、試験中、及び/又は使用中にOTFTを支持するために支持体を使用することができる。当業者に明らかなように、商業的な態様のために選択される支持体は、種々の態様を試験又はスクリーニングするために選択される支持体とは異なっていてよい。いくつかの態様の場合、支持体は、TFTのためのいかなる所要の電気機能も提供しない。このタイプの支持体は、本明細書において「非関与支持体」と称される。有用な材料は、有機又は無機材料を含むことができる。例えば、支持体は無機ガラス、セラミック・フォイル、高分子材料、充填高分子材料、被覆金属フォイル、アクリル、エポキシ、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、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)又はPEEKと呼ばれることがある)、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)(PEN)、ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)、ポリ(フェニレンスルフィド)(PPS)、及び繊維強化プラスチック(FRP)を含むことができる。

【0073】

本発明のいくつかの態様において、可撓性支持体が使用される。これはロール処理を可能にし、ロール処理は連続的に行われてよく、平ら且つ/又は硬質の支持体を凌ぐ、規模の経済性及び製造の経済性を提供する。選択された可撓性支持体は好ましくは、直径50cm未満、より好ましくは25cm未満、最も好ましくは10cm未満のシリンダーの周面に、素手のような低い力によって、歪み又は破断を生じさせずに巻き付けることができる。好ましい可撓性支持体は巻き上げることができる。

【0074】

本発明のいくつかの態様の場合、支持体は任意選択的である。例えば、図2のトップ形態において、ゲート電極及び/又はゲート誘電体が、結果として得られたTFTの意図された用途に十分な支持力を提供する場合には、支持体は必要とされない。加えて、支持体は一時的な支持体と組み合わせることができる。このような態様において、一時的な目的、例えば製造、搬送、試験、及び/又は貯蔵のために一時的な支持体が望まれる場合、支持体に一時的な支持体を取り外し可能に付着させるか、又は機械的に固定することができる。例えば、可撓性高分子支持体は硬質ガラス支持体に付着させることができ、硬質ガラス支持体は取り除くことができる。

【0075】

ゲート電極は任意の有用な導電性材料であってよい。金属、退縮ドーブ型半導体、導電性ポリマー、及び印刷可能材料、例えばカーボンインク又は銀-エポキシを含む、当業者に知られた種々様々なゲート材料も好適である。例えば、ゲート電極は、ドーブ型シリコン、又は金属、例えばアルミニウム、クロム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金、タンタル、及びチタンを含んでよい。導電性ポリマー、例えばポリアニリン、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)(PEDOT: PSS

10

20

30

40

50

）を使用することもできる。加えて、これらの材料から成る合金、組み合わせ、及び多層が有用であってよい。

【 0 0 7 6 】

本発明のいくつかの態様の場合、同じ材料がゲート電極機能を提供し、そして支持体の支持機能も提供する。例えば、ドーブ型シリコンは、ゲート電極として機能し、そしてO T F Tを支持することができる。

【 0 0 7 7 】

ゲート誘電体は、ゲート電極上に提供される。このゲート誘電体は、O T F Tデバイスの残りからゲート電極を電氣的に絶縁する。こうして、ゲート誘電体は、電気絶縁材料を含む。ゲート誘電体は、具体的なデバイス及び使用環境に応じて幅広く変化することができる好適な誘電定数を有するべきである。例えば、2 ~ 1 0 0 又はそれ以上の誘電定数が、ゲート誘電体に関して知られている。ゲート誘電体に有用な材料は、例えば無機電気絶縁材料を含んでよい。ゲート誘電体は、高分子材料、例えばポリビニリデンジフルオリド (P V D F)、シアノセルロース、ポリイミドなどを含むことができる。ゲート誘電体は、異なる誘電定数を有する種々異なる材料から成る複数の層を含むことができる。

【 0 0 7 8 】

ゲート誘電体にとって有用な材料の具体例は、ストロンチア酸塩、タンタル酸塩、チタン酸塩、ジルコン酸塩、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化タンタル、酸化チタン、窒化ケイ素、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、セレン化亜鉛、及び硫化亜鉛を含む。加えて、これらの例から成る合金、組み合わせ、及び多層をゲート誘電体のために使用することもできる。これらの材料のうち、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、及びセレン化亜鉛が好ましい。加えて、高分子材料、例えばポリイミド、及び高い誘電定数を示す絶縁体も好ましい。このような絶縁体が、米国特許第 5 , 9 8 1 , 9 7 0 号明細書 (Dimitrakopoulos他) に論じられている。

【 0 0 7 9 】

ゲート誘電体はO T F T内に別個の層として提供するか、又は例えばゲート誘電体を形成するためにゲート材料を酸化させることにより、ゲート上に形成することができる。誘電層は、異なる誘電定数を有する2つ又は3つ以上の層を含むことができる。

【 0 0 8 0 】

ソース電極及びドレイン電極は、ゲート誘電体によってゲート電極から分離されるのに対して、有機半導体層は、ソース電極及びドレイン電極の上側又は下側に位置することができる。ソース電極及びドレイン電極は、任意の有用な導電性材料であることが可能である。有用な材料は、ゲート電極に関して上述した材料のうちのほとんど、例えばアルミニウム、バリウム、カルシウム、クロム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金、チタン、ポリアニリン、P E D O T : P S S、他の導電性ポリマー、これらの合金、これらの組み合わせ、及びこれらの多層を含む。

【 0 0 8 1 】

薄膜電極 (例えばゲート電極、ソース電極、及びドレイン電極) は、任意の有用な手段、例えば物理的蒸着 (例えば熱蒸発、スパッタリング) 又はインクジェット印刷によって提供することができる。これらの電極のパターン化は、周知の方法、例えばシャドー・マスク、アディティブ・フォトリソグラフィ、サブトラクティブ・フォトリソグラフィ、印刷、マイクロコンタクト印刷、及びパターン塗布によって達成することができる。

【 0 0 8 2 】

有機半導体層は、薄膜トランジスタ物品に関して上述したように、ソース電極及びドレイン電極の上側又は下側に提供することができる。本発明はまた、本明細書中に記載された方法によって形成された複数のO T F Tを含む集積回路を提供する。上記N , N ' - ビス (フルオロアルキルシクロアルキル) ナフタレン - 1 , 4 , 5 , 8 - ビス (ジカルボキシミド) 化合物を使用して形成されたnチャネル半導体材料は、任意の好適な基板上に形成することができ、基板は、支持体及び任意の中間層、例えば当業者に知られたものを含む誘電体又は絶縁体材料を含むことができる。

【 0 0 8 3 】

本発明の薄膜トランジスタ又は集積回路を形成するプロセス全体を、支持体最大温度 450 未満、例えば 250 未満、又は典型的には 150 未満又は 100 未満で実施することができる。本明細書に含まれる本発明に関する知識を得れば、温度は一般に、支持体、及び当業者に知られた処理パラメータに応じて選択される。これらの温度は、伝統的な集積回路及び半導体の処理温度を十分に下回る。このことは、種々の比較的低廉な支持体、例えば可撓性高分子支持体のいずれかを使用することを可能にする。こうして、本発明は、有意に改善された性能を有する有機薄膜トランジスタを含有する比較的低廉な集積回路の製造を可能にする。

【 0 0 8 4 】

本発明において使用される化合物は容易に処理することができ、そして例えばこれらを蒸発させ得る程度に熱安定である。これらの化合物は有意な揮発度を有しているので、所望の場合には気相堆積が容易に達成される。このような化合物は、真空昇華によって基板上に堆積させることができる。

【 0 0 8 5 】

急速昇華法による堆積も可能である。このような 1 方法は、基板と、化合物を粉末形態で保持する供給源容器とを含有するチャンバに、35 m t o r r の真空を適用し、そして化合物が基板上に昇華するまで数分間にわたって容器を加熱することである。一般に、最も有用な化合物は整列膜を形成し、非晶質膜はあまり有用でない。

【 0 0 8 6 】

本発明の n チャネル半導体膜が有用であるようなデバイスは、特に薄膜トランジスタ (T F T)、特に有機電界効果薄膜トランジスタを含む。また、米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 2 1 2 0 4 号明細書 (L i u) の第 1 3 ~ 1 5 頁に記載されているような、有機 p - n 接合を有する種々のタイプのデバイス内に、このような膜を使用することもできる。

【 0 0 8 7 】

T F T 及びその他のデバイスが有用であるような電子デバイスは、例えば、より複雑な回路、例えばシフト・レジスタ、集積回路、論理回路、スマートカード、メモリー・デバイス、ラジオ周波数識別タグ、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、アクティブ・マトリックス・ディスプレイ (例えば液晶又は O L E D)、太陽電池、リング・オシレータ、及び相補回路、例えばインバータ回路を、例えば入手可能な p 型有機半導体材料、例えばペンタセンを使用して形成されたその他のトランジスタとの組み合わせにおいて含む。アクティブ・マトリックス・ディスプレイの場合、ディスプレイの画素の電圧保持回路の一部として、本発明によるトランジスタを使用することができる。本発明の T F T を含有するデバイスの場合、このような T F T は、当業者に知られた手段によって、作用接続される。

【 0 0 8 8 】

本発明はさらに、上記電子デバイスのいずれかの製造方法を提供する。このように本発明は、上記 T F T のうちの 1 つ又は 2 つ以上を含む物品内で具体化される。

【 実施例 】

【 0 0 8 9 】

一例であって本発明を限定するのではないことが意図される下記例によって、本発明の利点の実証される。

【 0 0 9 0 】

A . 材料の合成

Rademacher, A. 他、Chem. Ber. 1982 115, 2927 に記載されている一般的な方法又はその僅かな変更に従って、ナフタレン - 1 , 4 , 5 , 8 - テトラカルボン酸二無水物を過剰のフルオロアルキル置換型シクロアルキルアミン (R f N H ₂) で環化することによって、本発明において有用な対称 N , N ' - ビス (シクロアルキル) 置換型ナフタレン - 1 , 4 , 5 , 8 - ビス (ジカルボキシミド) 化合物を、従来通りに調製する。典型的な合成手

10

20

30

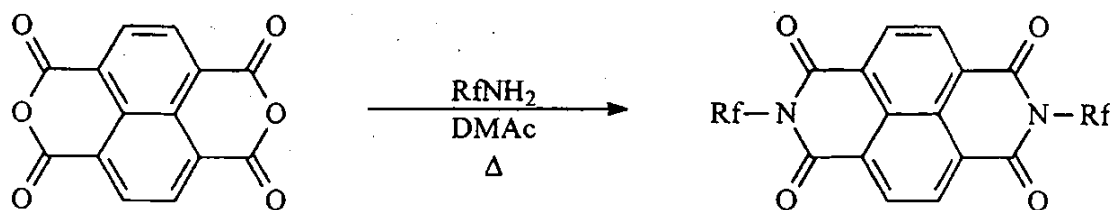
40

50

順の例として、化合物 I - 2、I - 3、I - 4、及び C - 1 の調製をここに記載する。

【 0 0 9 1 】

【 化 6 】



10

【 0 0 9 2 】

次に、必須のフルオロ置換型シクロアルキルアミンも、当業者に良く知られた種々の方法によって調製することができる。例として含まれるのは、トランス - 4 - トリフルオロメチルシクロヘキシルアミン及びシス - 4 - トリフルオロメチルシクロヘキシルアミンである。

【 0 0 9 3 】

本発明に使用される非対称置換型ナフタレン - 1 , 4 , 5 , 8 - ビス (ジカルボキシミド) 化合物は、上記と同様に調製することができ、ナフタレン - 1 , 4 , 5 , 8 - テトラカルボン酸二無水物の代わりに、必要なナフタレン - 1 , 8 - カルボキシミド - 4 , 5 - ジカルボン酸無水物を使用する (下記参照)。

20

【 0 0 9 4 】

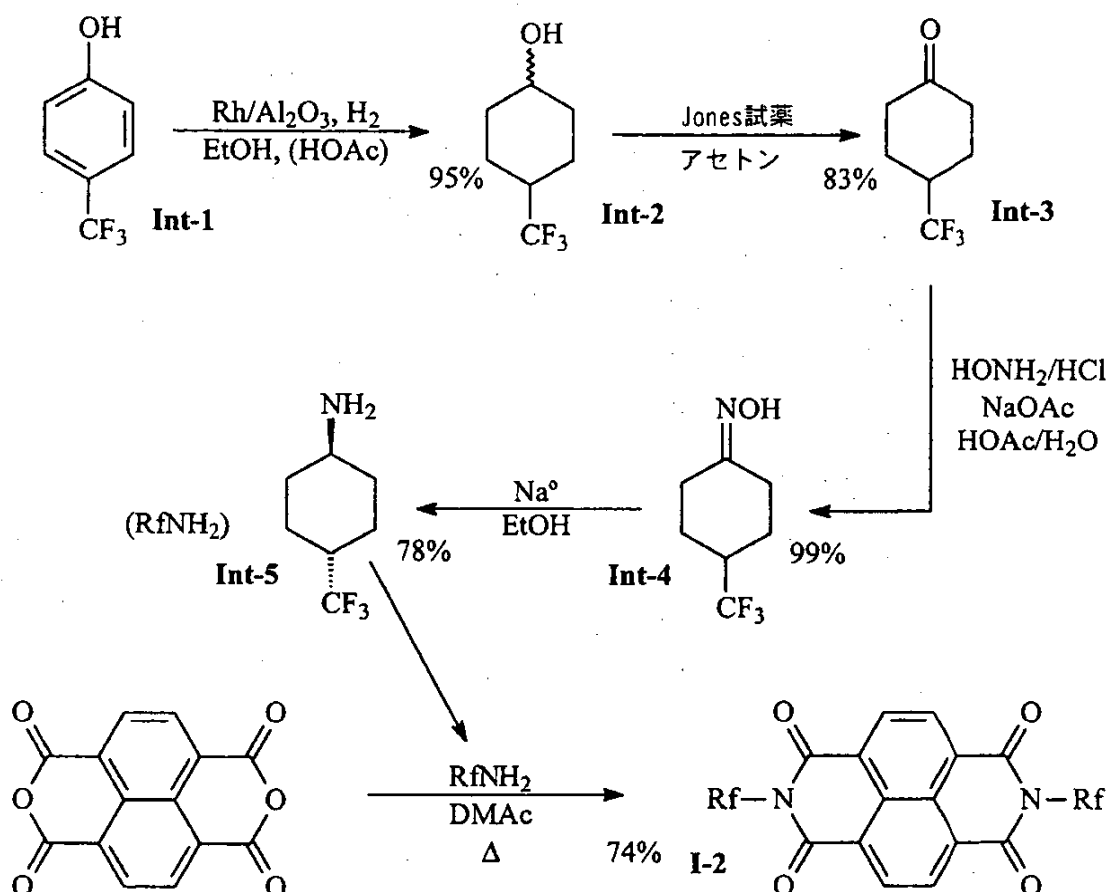
本発明の選択された他の化合物は、当業者に共通の類似の手順を用いて同様に調製した。

【 0 0 9 5 】

化合物 I - 2 の調製：

【 0 0 9 6 】

【化 7】



【 0 0 9 7 】

Int - 2 の調製 :

Int - 1 (CAS 402-45-9; 25.0 g、0.154 モル) と、2 ml の酢酸と、2.0 g の 10% アルミナ上ロジウムとの 200 ml のエタノール中の混合物を、16 時間にわたって水素圧力 ($P_0 = 52 \text{ psi}$) 下で Parr (登録商標) 装置において周囲温度で震盪させた。混合物を濾過することにより触媒を除去し、次いで濾液を真空中で濃縮することにより、Int - 2 を異性体アルコールの混合物として提供した (24.7 g、95%)。この材料は、その指定構造と合致するスペクトル特徴を示した。

【 0 0 9 8 】

Int - 3 の調製 :

アセトン 250 ml 中の Int - 2 (24.7 g、0.147 モル) の溶液を氷水浴内で冷却し、そして反応温度が 25 以下にとどまるように Jones 試薬 (硫酸中のクロム酸、46 ml) で処理した。添加後、低い温度で 15 分間にわたって、そして周囲温度で 45 分間にわたって混合物を撹拌した。混合物をイソプロピルアルコール (IPA) で処理することにより、残留オキシダントを破壊し、そして緑かった青色の混合物を珪藻土で処理し、そしてイソプロピルエーテル (IPE) で希釈した。全混合物を濾過し、そして固形物を IPE で洗浄し、そして合体させた濾液を真空中で濃縮した。残留物を水と IPE との間で分配した。有機物を乾燥させ、真空中で濃縮することにより、Int - 3 を無色油として提供した (20.0 g、83%)。この材料は、その指定構造と合致するスペクトル特徴を示した。

【 0 0 9 9 】

Int - 4 の調製 :

10

20

30

40

50

エタノール 50 ml 及び水 70 ml 中の Int - 3 (19 . 0 g、0 . 114 モル) と、ヒドロキシルアミン塩酸塩 (11 . 8 g、0 . 169 モル) と、酢酸ナトリウム (14 . 2 g、0 . 173 モル) との混合物を 3 時間にわたって還流させながら加熱した。混合物を冷却し、次いで酢酸エチルで抽出した。有機物を乾燥させ、そして真空中で濃縮した。トルエンを数部分で (3 × 150 ml) 添加し、そして蒸発分離することにより Int - 4 を無色固形物として提供した (20 . 5 g、99 %)。この材料は、その指定構造と合致するスペクトル特徴を示した。

【 0100 】

Int - 5 の調製 :

エタノール 350 ml 中の Int - 4 (18 . 1 g、0 . 100 モル) を還流するように加熱し、次いで 10 分間にわたってナトリウム金属片 (35 g、1 . 5 g 原子) で注意深く処理することにより、活発な還流を維持した。添加後、混合物をさらに 1 時間にわたって還流させながら加熱し、次いで冷却した。高粘度の混合物を塩酸 140 ml (T 55) 及び水 140 ml で処理した。高粘度の混合物を真空中で濃縮した。固形物を IPE で洗浄することにより、残留する中性不純物を除去した。結果として生じた固形物を水 250 ml 及び IPE 250 ml 中に懸濁し、そして 50 % 水性水酸化ナトリウム (pH 13) を添加することにより、溶液 pH を調節した。有機層を分離し、乾燥させ、そして真空中で濃縮することにより、Int - 5 を曇った無色に近い油として提供した (12 . 9 g、78 %)。この材料は、その指定構造と合致するスペクトル特徴を示した。

【 0101 】

I - 2 の調製 :

ナフタレン - 1 , 4 , 5 , 8 - テトラカルボン酸二無水物 (CAS 81 - 30 - 1 ; 0 . 67 g、2 . 5 mmol) の、N , N - ジメチルアセタミド (DMAc) 10 ml 中のスラリーを Int - 5 (1 . 0 g、6 mmol) で処理した。次いで、均一混合物を圧力溶液内に密閉し、次いで 1 時間にわたって 135 ~ 140 ° で加熱し、次いで冷却した。結果として生じたスラリーを数体積のメタノールで希釈し、そして濾過した。単離された固形物をメタノールで洗浄し、そして空気乾燥させることにより、I - 2 を桃色の固形物として提供した。この固形物を 50 ml の DMAc から再結晶化することにより、I - 2 をピンクの固形物 (1 . 05 g、74 %) として提供した。この材料は、その指定構造と合致するスペクトル特徴を示した。

【 0102 】

化合物 I - 3 の調製 :

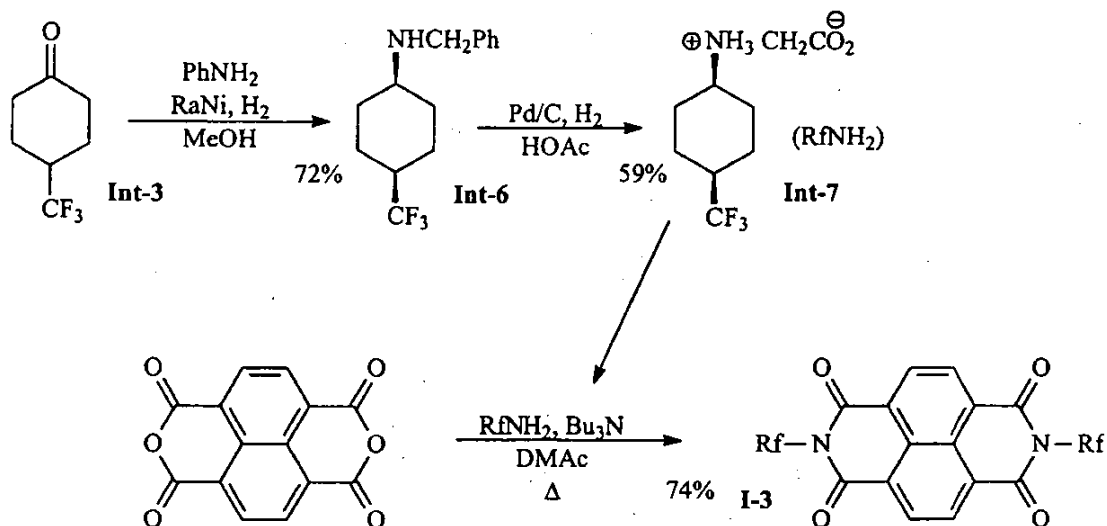
【 0103 】

10

20

30

【化 8】



10

【0104】

20

Int-6 の調製:

Int-3 (17.1 g, 0.103 mol) と、ベンジルアミン (16.3 g, 0.152 mol) と、5 g の Raney (登録商標) ニッケル触媒と、250 ml のメタノールとの混合物を、2 日間にわたって水素圧力 ($P_0 = 50 \text{ psi}$) 下で Parr (登録商標) 装置において周囲温度で震盪させた。混合物を注意深く濾過し、固形物をメタノールで洗浄した。合体させた濾液を真空中で濃縮した。残留物をシリカゲルに通し、塩化メチレンで溶出することにより、Int-6 を無色の油として提供した (19.0 g, 72%)。この材料は、その指定構造と合致するスペクトル特徴を示した。

【0105】

Int-7 の調製:

30

Int-6 (18.0 g, 70.0 mmol) と、1.5 g の 10% 炭素上パラジウムとの、酢酸 150 ml 中の混合物を、1 日間にわたって水素圧力 ($P_0 = 50 \text{ psi}$) 下で Parr (登録商標) 装置において 60 で震盪させた。混合物を注意深く濾過し、固形物をメタノールで洗浄した。合体させた濾液を真空中で濃縮した。キシレンを蒸発分離することにより、微量の酢酸を除去した。残留物を IPE とともに粉碎することにより、Int-7 を無色の固形物として提供した (9.42 g, 59%)。この材料は、その指定構造と合致するスペクトル特徴を示した。

【0106】

I-3 の調製:

1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 (0.67 g, 2.5 mmol) と Int-7 (1.42 g, 6.2 mmol) との混合物と、トリ-n-ブチルアミン (1.3 g, 7.0 mmol) と、10 ml の DMAc とを合体させ、次いで圧力溶液内に密閉した。混合物を 1 時間にわたって 135 ~ 140 で加熱し、次いで冷却した。結果として生じたスラリーをメタノールで希釈し、そして固形物を濾過した。固形物をメタノールで洗浄し、そして空気乾燥させることにより、桃色の固形物を提供した。この固形物を 50 ml の DMAc から再結晶化することにより、青みがかった黄色の固形物 (1.05 g, 74%) を提供した。この材料は、その指定構造と合致するスペクトル特徴を示した。

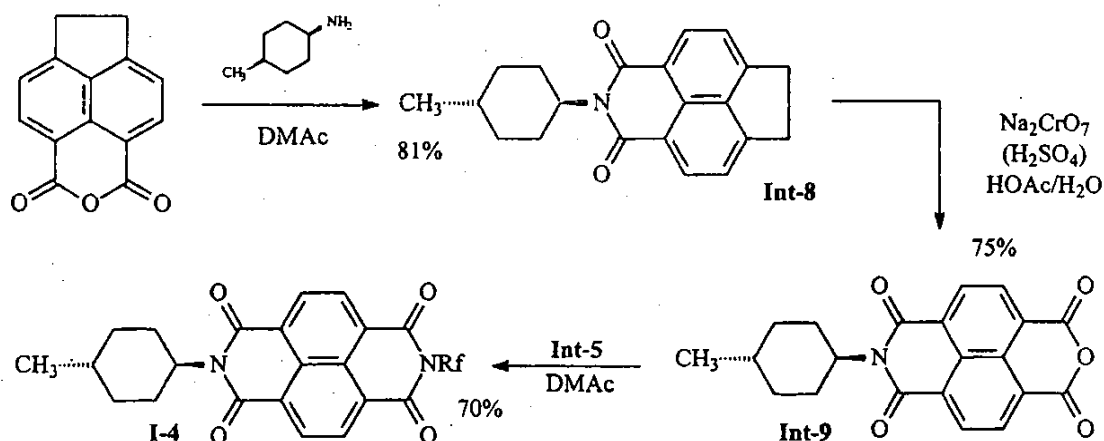
40

【0107】

化合物 I-4 の調製:

50

【化 9】



【0108】

Int-8の調製：

5,6-アセナフテンジカルボン酸無水物 (CAS 5699-00-3、11.2 g、50.0 mmol) の DMAc 50 ml 中のスラリーを、トランス-4-メチルシクロヘキシルアミン (CAS 2523-55-9; 6.78 g、60.0 mmol) で処理し、そして圧力溶液内に密閉した。混合物を 10 分間にわたって周囲温度で攪拌し、次いで 155 ~ 160 で 2 時間にわたって加熱した。結果として生じた暗色の溶液を 750 ml の水中に注ぎ込んだ。混合物を 10 分間にわたって攪拌し、次いで濾過した。蓄積した固形物を水で洗浄し、そして空気乾燥させることにより、暗色の溶液を提供した (15.7 g、98.4%)。この固形物は 1 リットルのジクロロメタン (DCM) 中で溶解し、次いで 2 リットルの DCM で溶出することによりシリカゲル (スラリー充填された 25 cm x 6 cm カラム) に通した。溶離液を真空中で濃縮することにより、固形物を提供した。固形物を、イソプロピルエーテルとヘプタンとの混合物 (200 ml; 1:1 v/v) 中で還流するように加熱し、次いで周囲温度まで冷やしておき、次いで固形物を濾過及び空気乾燥を介して単離し、黄色の固形物を提供した (15.0 g、94%)。この材料は、その指定構造と合致するスペクトル特徴を示した。

【0109】

Int-9の調製：

酢酸 200 ml と水 20 ml とのよく攪拌された溶液を 95 ~ 100 (内部) まで加熱し、そして重クロム酸ナトリウム二水和物 (34.2 g、0.115 mol) で処理した。添加とともに混合物温度が低下した。内部温度が 95 ~ 100 まで加熱されたら、N-(トランス-4-メチルシクロヘキシル)-5,6-アセナフテンジカルボン酸イミド (8.80 g、27.6 mmol) を一度に添加した。続いて、還流開始とともに強力な反応が生じた。混合物を 5 時間にわたって還流させながら攪拌し、その後、混合物を短時間冷やした。高温の混合物を氷上に注ぎ攪拌した。低温の混合物を濾過し、濾液が無色に見えるまで、単離された固形物を水で洗浄した。固形物を空気乾燥させることにより、ガラス状の固形物 (8.56 g、85.5%) を提供した。この材料は、その指定構造と合致するスペクトル特徴を示した。

【0110】

I-4の調製：

N-(トランス-4-メチルシクロヘキシル)-1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸無水物イミド (0.91 g、2.5 mmol) と Int-5 (0.50 g、3.0 mmol) との混合物と、10 ml の DMAc とを合体させ、次いで圧力溶液内に密閉し、そして 1 時間にわたって 135 ~ 140 で加熱し、次いで冷却した。結果として生

じたスラリーをメタノールで希釈し、そして固形物を濾過した。固形物をメタノールで洗浄し、次いで空気乾燥させることにより、シルバーグレーの固形物を提供した。粗固形物を 80 ml のキシレンから再結晶化することにより、青みがかった黄色の固形物 (0.54 g、42%) を提供した。この材料は、その指定構造と合致するスペクトル特徴を示した。

【0111】

I - 8 の調製：

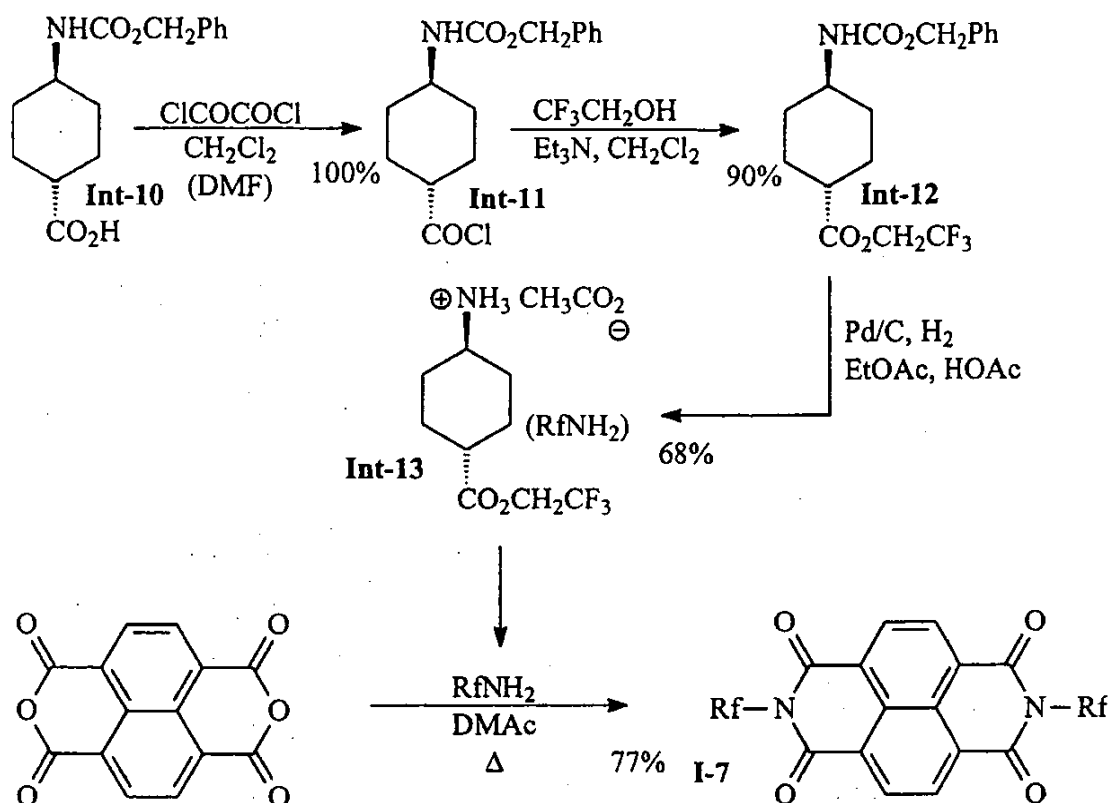
ナフタレン 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物 (CAS 81-30-1、0.67 g、2.5 mmol) の N, N - ジメチルアセタミド (DMAc) 10 ml 中のスラリーをトランス - 4 - (ノナフルオロブチル) - シクロヘキシルアミン [トランス - 4 - トリフルオロメチルシクロヘキシルアミン、Int - 5 に関して上述したように 4 - ノナフルオロフェノール (CAS 123068-23-5) から調製、2.5 g、7.6 mmol] で処理した。混合物を圧力溶液内に密閉し、次いで 1 時間にわたって 135 ~ 140 °C で加熱し、次いで冷却した。結果として生じたスラリーを水中に注ぎ込み、そして濾過した。単離された固形物を水で洗浄し、空気乾燥させた。固形物を 100 ml のキシレンから再結晶化することにより、I - 8 を桃色の固形物 (1.72 g、77%) として提供した。この材料は、その指定構造と合致するスペクトル特徴を示した。

【0112】

化合物 I - 7 の調製：

【0113】

【化10】



【0114】

Int - 11 の調製：

塩化メチレン 125 ml 中の Int - 10 (CAS 34771-04-5、5.4 g、18 mmol) の混合物を、塩化オキサリル (CAS 79-37-8、3.8 g、30 mmol) で、次いで一滴の N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) で処理し、続き

て活発にガスが発生した。ガス発生が遅くなったら、2滴目のDMFを添加した。ガス発生が終わると、混合物を真空中で濃縮した。続いて、ヘプタンを数回に分けて蒸発分離することにより、粗酸塩化物Int-11を提供した。

【0115】

Int-12の調製：

塩化メチレン120ml中の粗Int-11(18mmol)の溶液を、2,2,2-トリフルオロエチルアルコール(CAS 75-89-8、1.5ml、20.5mmol)で、次いでトリエチルアミン(3.6ml、27mmol)で順次処理した。混合物を周囲温度で2.5時間にわたって攪拌し、次いで、飽和含水ホウ酸で希釈した。有機物を分離し、乾燥させ、次いで真空中で濃縮することにより、Int-12(6.3g、90%)を提供した。この材料は、その指定構造と合致するスペクトル特徴を示した。

10

【0116】

Int-13の調製：

酢酸2mlを有する酢酸エチル150ml中のInt-12(6.0g、16.7mmol)の溶液を、10% Pd/C(約100mg)で処理し、次いで6.5時間にわたって水素圧力($P_0 = 50 \text{ psi}$)下でParr(登録商標)装置において周囲温度で震盪させた。混合物を濾過することにより触媒を除去し、濾液を真空中で濃縮することにより、ガラス状の油にした。この材料を、少量の酢酸を含有するIPE中で攪拌することにより、Int-13を無色固形物として提供した(3.2g、68%)。この材料は、その指定構造と合致するスペクトル特徴を示した。

20

【0117】

I-7の調製：

1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物(1.4g、5.2mmol)とInt-13(3.0g、10.5mmol)との混合物と、トリ-n-ブチルアミン(2.6ml、10.9mmol)と、9mlのDMAcとを合体させ、次いで圧力溶液内に密閉した。混合物を40分間にわたって135~140℃で加熱し、次いで冷却した。結果として生じたスラリーをメタノールで希釈し、そして固形物を濾過した。固形物をメタノールで洗浄し、そして空気乾燥させることにより、オフホワイトの固形物を提供した(2.79g、77%)。この材料は、その指定構造と合致するスペクトル特徴を示した。

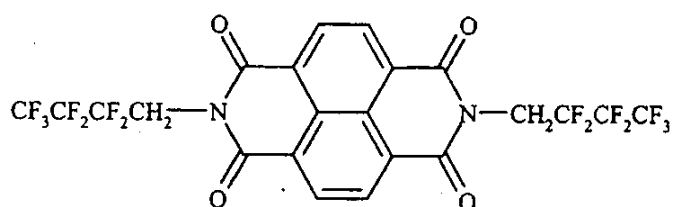
30

【0118】

化合物C-1は、下記のような商業的に入手可能な2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチルアミンから調製した。

【0119】

【化11】



C-1

40

【0120】

化合物C-1の調製：

ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物(CAS 81-30-1; 0.41g、1.5mmol)の、DMAc10mlの中のスラリーを2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチルアミン(CAS 377-99-2、0.69g、3

50

、5 mmol) で処理した。均一混合物を圧力溶液内に密閉し、次いで1時間にわたって135～140℃で加熱し、次いで冷却した。結果として生じたスラリーを数体積のメタノールで希釈し、そして濾過した。単離された固形物をメタノールで洗浄し、そして空気乾燥させることにより、C-1をオレンジ色の固形物として提供した。この固形物を50 mlの1-ブタノールから再結晶化することにより、C-1を黄色の固形物(0.54 g、56%)として提供した。この材料は、その指定構造と合致するスペクトル特徴を示した。

本発明の全ての化合物は、 $1.5 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-6}$ torrでトレイン昇華を行うことにより精製した。

【0121】

デバイスの調製：

本発明の種々の材料の電気特性を試験するために、トップ・コンタクト・ジオメトリーを使用して、電界効果トランジスタを典型的な形式で形成した。使用される基板は、トランジスタのゲートとしても役立つ、重度にドーパされたシリコン・ウェハーである。ゲート誘電体は、厚さ185 nmの熱成長させられたSiO₂層である。ゲート誘電体の表面を処理することにより電気特性を改善できることが、p型及びn型トランジスタの両方に関して、以前に示されている。本明細書中に記載された試験のほとんどの場合、酸化物表面は、薄い(<10 nm)スピン塗布ポリマー層、又はオクタデシルトリクロロシラン(OTS)の自己組織化単分子層(SAM)で処理された。典型的には、未処理酸化物試料が比較のための試験に含まれた。

【0122】

ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドから成るアクティブ層を、熱蒸発器内で真空蒸着によって堆積させた。堆積速度は1秒当たり0.1オングストロームである一方、基板温度は大抵の試験に関しては20℃に保持した。アクティブ層の厚さはいくつかの試験において種々様々であったが、しかし典型的には17～25 nmであった。厚さ50～60 nmの金コンタクトを、シャドー・マスクを通して堆積させた。チャネル幅を600 μmで保持する一方、チャネル長は50、100、又は150 μmであった。他のコンタクト材料の効果を見るために、いくつかの試験を実施した。いくつかのデバイスを、アクティブ材料の前にコンタクトが堆積されるボトム・コンタクト・ジオメトリーで形成した。

【0123】

デバイス測定及び分析

製作されたデバイスの電気的特徴付けを、Hewlett-Packard HP 4145b (登録商標)パラメータ分析器で実施した。空気中のデバイスの安定性を意図的に試験することを除けば、プローブ測定ステーションは、全ての測定に対して正のアルゴン環境内で保持した。白色光に対する感受性を検査するのでなければ、測定をナトリウム光下で実施した。デバイスを試験前に空気に曝露した。

【0124】

実施されるそれぞれの試験に対して、調製された各試料に関して4～12個の個々のデバイスを試験し、そしてその結果を平均した。各デバイス毎に、ゲート電圧(V_g)の種々の値に対するソース・ドレイン電圧(V_d)の関数として、ドレイン電流(I_d)を測定した。たいていのデバイスの場合、測定されるゲート電圧のそれぞれに対して、 V_d を0 Vから100 Vまで、典型的には25 V、50 V、75 V、及び100 Vで掃引した。これらの測定において、デバイスを通る漏れ電流を検出するために、ゲート電流(I_g)も記録した。さらに、各デバイスに関して、ソース・ドレイン電圧の種々の値に対するゲート電圧の関数として、ドレイン電流を測定した。たいていのデバイスの場合、測定されるドレイン電圧のそれぞれに対して、 V_g を0 Vから100 Vまで、典型的には25 V、50 V、75 V、及び100 Vで掃引した。

【0125】

データから抽出されたパラメータは、電界効果移動度(μ)、閾値電圧(V_{th})、閾値下勾配(S)、及び測定されたドレイン電流の I_{on}/I_{off} の比を含む。電界効果移動

10

20

30

40

50

度は飽和領域 ($V_d > V_g - V_{th}$) において抽出した。この領域内では、ドレイン電流は、下記等式：

【 0 1 2 6 】

【 数 1 】

$$I_d = \frac{W}{2L} \mu C_{ox} (V_g - V_{th})^2$$

10

【 0 1 2 7 】

によって提供される (Sze “Semiconductor Devices--Physics and Technology”, John Wiley & Sons (1981) 参照)。上記式中、 W はチャネル幅、そして L はチャネル長であり、 C_{ox} は酸化物層のキャパシタンスであり、これは、酸化物厚及び材料の誘電定数の関数である。この等式から、飽和電界効果移動度を、 I_d 対 V_g 曲線の線形部分に対する直線適合部分から抽出した。閾値電圧 V_{th} は、この直線適合部分の x 切片である。移動度は、線形領域 ($V_d < V_g - V_{th}$) から抽出することもできる。この場合、ドレイン電流は下記等式：

【 0 1 2 8 】

【 数 2 】

20

$$I_d = \frac{W}{L} \mu C_{ox} \left[V_d (V_g - V_{th}) - \frac{V_d^2}{2} \right]$$

【 0 1 2 9 】

によって提供される (Sze “Semiconductor Devices--Physics and Technology”, John Wiley & Sons (1981) 参照)。

【 0 1 3 0 】

30

これらの試験の場合には、線形領域における移動度は抽出しなかった。それというもの、このパラメータはコンタクトにおける注入の問題点によって著しく多くの影響を受けるからである。一般に、低 V_d における I_d 対 V_d の曲線が非線形であることは、デバイスの性能がコンタクトによる電荷の注入によって限られることを示す。所与のデバイスのコンタクトの不完全性とはほとんど無関係な結果を得るために、線形移動度ではなく飽和移動度を、デバイス性能の特性パラメータとして抽出した。

【 0 1 3 1 】

ドレイン電流の対数を、ゲート電圧の関数としてプロットした。 $\log I_d$ プロットから抽出されたパラメータは、 I_{on} / I_{off} 比、及び閾値下勾配 (S) を含む。 I_{on} / I_{off} 比は単純に、最小ドレイン電流に対する最大ドレイン電流の比であり、 S は、ドレイン電流が増大しつつある (すなわちデバイスがオンになりつつある) 領域内の I_d 曲線の勾配の逆数である。

40

【 0 1 3 2 】

結果：

下記例は、 N, N - 二置換型 - 1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド中のシクロヘキサン環における置換基の配座を制御することによって、 n チャネル半導体 OTFT デバイスにおける著しく改善された電気性能がもたらされることを実証する。

【 0 1 3 3 】

比較例 1：

この例は、OTS 改質 SiO_2 誘電体上の、 N, N' - (1H, 1H - ペルフルオロブ

50

チル) - 1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド C - 1 を含有する線状フッ素化アルキル鎖から形成された n 型 TFT デバイスを実証する。

【0134】

厚さ 185 nm の熱成長させられた SiO₂ 層を有する重度ドーブ型シリコン・ウェハーを、基板として使用した。ウェハーをピラニア溶液中で 10 分間にわたって洗浄し、続いて UV / オゾン・チャンバ内に 6 分間にわたって曝露した。次いで、洗浄された表面を、湿度制御環境下でヘプタン溶液から形成されたオクタデシルトリクロロシラン (OTS) の自己組織化単分子層で処理した。処理された表面の品質を保証するために水接触角及び層厚を測定した。良好な品質の OTS 層を有する表面の水接触角は > 90° であり、偏光解析法から測定された厚さは 27 ~ 35 であつた。

10

【0135】

Hewlett-Packard (登録商標) 4145B 半導体パラメータ分析器を使用してアルゴン雰囲気中で測定する前に、デバイスを空気に曝露した。各トランジスタ毎に、電界効果移動度 μ を、 $(I_D)^{1/2}$ 対 V_G プロットの勾配から計算した。平均移動度は、飽和領域において $0.33 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ であることが判った。平均オン / オフ比は 1.3×10^7 であり、そして平均閾値電圧は 39.17 V であつた。こうして調製されたデバイスに関して、最大 $0.4 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ の飽和移動度が測定された。

【0136】

発明例 1 :

精製された立体配置制御された N, N' - (トランス - 4 - トリフルオロメチルシクロヘキシル) - 1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド I - 2 を、 $2 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ の圧力及び 1 秒当たり 0.1 オングストロームの速度の真空昇華により、石英結晶によって測定して 17 ~ 20 nm の厚さまで堆積させた。堆積中に基板を室温 20 で保持した。短時間にわたって試料を空気に曝露したあと、続いて、シャドー・マスクを通して 50 ~ 60 nm の厚さまで Au ソース及びドレイン電極を堆積させた。形成されたデバイスのチャネル幅は 600 μm であり、チャネル長は 50 ~ 150 μm で変化した。複数の OTFT を調製し、そして 4 ~ 8 個の OTFT の代表試料を、それぞれの堆積作業に関して試験した。デバイスはアルゴン (Ar) 下及び空気中の両方で試験した。平均した結果を下記表 I に示す。

20

【0137】

30

【表 1】

表 I

	アクティブ OTFT 材料	試験条件	μ (cm^2 / Vs)	σ (μ)	V_{th} (V)	σ (V_{th})	I_{on} / I_{off}
比較例 1	C-1	アルゴン下	0.33	0.04	39.17	3.55	1.34×10^7
		空気	0.35	0.02	63.3	3.54	2.57×10^7
発明例 1	I-2	アルゴン下	0.49	0.01	17.75	0.46	1.05×10^7
		空気	0.37	0.02	17.49	1.6	7.78×10^6

40

【0138】

比較例 1 及び発明例 1 は、薄膜トランジスタ内の n 型材料として化合物 I - 2 を使用することの利点を明示している。発明例 1 の移動度及び V_{th} は両方とも、比較例 1 の結果を凌いで改善されており、これにより、線状フッ素化アルキル基を有するデバイスを使用する場合と比較して、フルオロアルキル基置換型シクロヘキサン環を使用することによるデバイス性能に対する有利な効果を実証する。本発明の材料の利点は、デバイスを空気中で試験した場合に、改善された安定性を示すことで特に明らかであつた。

【0139】

50

比較例 2 :

厚さ 185 nm の熱成長させられた SiO_2 層を有する重度ドーピング型シリコン・ウェハ－を、基板として使用した。ウェハ－をピラニア溶液中で 10 分間にわたって洗浄し、続いて UV / オゾン・チャンバ内に 6 分間にわたって曝露した。精製された C - 1 を、 2×10^{-7} Torr の圧力及び 1 秒当たり 0.1 オングストロームの速度の真空昇華により、石英結晶によって測定して 17 ~ 20 nm の厚さまで堆積させた。堆積中に基板を室温 20 で保持した。短時間にわたって試料を空気に曝露したあと、続いて、シャドー・マスクを通して 50 nm の厚さまで Au ソース及びドレイン電極を堆積させた。形成されたデバイスのチャンネル幅は 600 μm であり、チャンネル長は 50 ~ 150 μm で変化した。複数の OTFT を調製し、そして 4 ~ 8 個の OTFT の代表試料を、それぞれの堆積作業に

10

【0140】発明例 2 :

厚さ 185 nm の熱成長させられた SiO_2 層を有する重度ドーピング型シリコン・ウェハ－を、基板として使用した。ウェハ－をピラニア溶液中で 10 分間にわたって洗浄し、続いて UV / オゾン・チャンバ内に 6 分間にわたって曝露した。精製された I - 2 を、 2×10^{-7} Torr の圧力及び 1 秒当たり 0.1 オングストロームの速度の真空昇華により、石英結晶によって測定して 17 ~ 20 nm の厚さまで堆積させた。堆積中に基板を室温 20 で保持した。短時間にわたって試料を空気に曝露したあと、続いて、シャドー・マスクを通して 50 nm の厚さまで Au ソース及びドレイン電極を堆積させた。形成されたデバイスのチャンネル幅は 600 μm であり、チャンネル長は 50 ~ 150 μm で変化した。複数の OTFT を調製し、そして 4 ~ 8 個の OTFT の代表試料を、それぞれの堆積作業に

20

【0141】【表 2】

表 II

	アクティブ OTFT材料	試験条件	μ (cm^2/Vs)	σ (μ)	V_{th} (V)	σ (V_{th})	I_{on}/I_{off}
比較例 2	C-1	空気	7×10^{-3}	10^{-4}	69.9	2.57	5.25×10^4
発明例 2	I-2	空気	0.21	0.01	25.39	1.61	4.34×10^6

30

【0142】

比較例 2 及び発明例 2 は、薄膜トランジスタ内の SiO_2 誘電体上の n 型材料として化合物 I - 2 を使用することの利点を明示している。本発明のデバイスの移動度及び V_{th} は両方とも、比較例 2 の結果を凌いで改善されており、線状フッ素化アルキル基を含有するデバイスを上回る、フルオロアルキル基置換型シクロヘキサン環を含有するデバイスの性能に対する有利な効果を実証する。

40

【0143】発明例 3 :

この例は、本発明による N, N' - (シス - 4 - トリフルオロメチルシクロヘキシル) - 1, 4, 5, 8 - ナフタレン - テトラカルボン酸ジイミド (化合物 I - 3) を使用した場合の、n 型 TFT デバイスの改善された性能を実証する。化合物 I - 3 をアクティブ材料として含む n 型 OTFT デバイスを、発明例 1 において前述したように形成した。平均した結果を下記表 III に示す。

50

【 0 1 4 4 】

【 表 3 】

表III

	アクティブ OTFT材料	試験条件	μ (cm^2/Vs)	σ (μ)	V_{th} (V)	σ (V_{th})	I_{on}/I_{off}
比較例 1	C-1	Ar下	0.33	0.04	39.17	3.55	1.34×10^7
		空気	0.35	0.02	63.3	3.54	2.57×10^7
発明例 3	I-3	Ar下	0.19	0.01	20.43	3.67	3.44×10^7
		空気	0.20	0.03	20.21	1.62	7.55×10^6

10

【 0 1 4 5 】

比較例 1 及び発明例 3 は、薄膜トランジスタ内の n 型材料として化合物 I - 3 を使用することの利点を明示している。本発明のデバイスの V_{th} 位置は、比較例 1 を凌いで改善されており、線状フッ素化アルキル基を含有するデバイスを上回る、フルオロアルキル基置換型シクロヘキサン環を含有するデバイスの性能に対する有利な効果を実証する。本発明のデバイスの利点は、デバイスを空気中で試験した場合に特に明らかであった。

【 0 1 4 6 】

20

発明例 4 :

この例は、本発明による N - (トランス - 4 - メチルシクロヘキシル) - N' - (シス - 4 - トリフルオロメチル - シクロヘキシル) - 1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド (化合物 I - 4) を使用した場合の、n 型 TFT デバイスの改善された性能を実証する。化合物 I - 4 をアクティブ材料として含む n 型 TFT デバイスを、発明例 1 において前述したように形成した。平均した結果を下記表 IV に示す。

【 0 1 4 7 】

【 表 4 】

表IV

30

	アクティブ OTFT材料	試験条件	μ (cm^2/Vs)	σ (μ)	V_{th} (V)	σ (V_{th})	I_{on}/I_{off}
比較例 1	C-1	アルゴン下	0.33	0.04	39.17	3.55	1.34×10^7
		空気	0.35	0.02	63.3	3.54	2.57×10^7
発明例 4	I-4	アルゴン下	0.87	0.045	27.9	1.9	2.84×10^7
		空気	0.87	0.06	18.3	1.6	4.7×10^7

【 0 1 4 8 】

40

比較例 1 及び発明例 4 は、薄膜トランジスタ内の n 型材料として化合物 I - 4 を使用することの利点を明示している。本発明のデバイスの移動度及び V_{th} は両方とも、比較例 1 のデバイスを凌いで改善されており、線状フッ素化アルキル基を含有するデバイスを上回る、フルオロアルキル基置換型シクロヘキサン環を含有するデバイスの性能に対する有利な効果を実証する。本発明のデバイスの利点は、デバイスを空気中で試験した場合に特に明らかであった。

【 0 1 4 9 】

発明例 5 :

この例は、本発明による N, N' - (トランス - 4 - ペルフルオロブチルシクロヘキシル) - 1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド (化合物 I - 7) を使用し

50

た場合の、 n 型TFTデバイスの改善された性能を実証する。化合物I-7をアクティブ材料として含む n 型TFTデバイスを、発明例1において前述したように形成した。平均した結果を下記表Vに示す。

【0150】

【表5】

表V

	アクティブOTFT材料	試験条件	μ (cm^2/Vs)	σ (μ)	V_{th} (V)	σ (V_{th})	I_{on}/I_{off}
比較例1	C-1	アルゴン下	0.33	0.04	39.17	3.55	1.34×10^7
		空気	0.35	0.02	63.3	3.54	2.57×10^7
発明例5	I-7	アルゴン下	0.37	0.04	17.8	3.0	5.4×10^7
		空気	0.39	0.05	17.3	2.9	1.5×10^7

10

【0151】

比較例1及び発明例5は、薄膜トランジスタ内の n 型材料として化合物I-7を使用することの利点を明示している。移動度は2つのデバイスにおいて同等であるが、しかし本発明のデバイスの V_{th} は、比較例1のデバイスよりも著しく良好であった。これらの結果は、線状フッ素化アルキル基を有することと比較した場合の、フルオロアルキル基置換型シクロヘキサン環を有することの有利な効果を明示している。本発明のデバイスの V_{th} の利点は、デバイスを空气中で試験した場合に特に明らかであった。

20

【0152】

発明例6：

この例は、本発明による化合物I-8を使用した場合の、 n 型TFTデバイスの改善された性能を実証する。化合物I-7をアクティブ材料として含む n 型TFTデバイスを、発明例1において前述したように形成した。平均した結果を下記表VIに示す。

【0153】

【表6】

30

表VI

	アクティブOTFT材料	試験条件	μ (cm^2/Vs)	σ (μ)	V_{th} (V)	σ (V_{th})	I_{on}/I_{off}
比較例1	C-1	アルゴン下	0.33	0.04	39.17	3.55	1.34×10^7
		空気	0.35	0.02	63.3	3.54	2.57×10^7
発明例6	I-8	アルゴン下	0.21	0.03	27.9	4.2	4.3×10^6
		空気	0.25	0.05	25.3	4.0	2.0×10^6

40

【0154】

比較例1及び発明例6は、薄膜トランジスタ内の n 型材料として化合物I-8を使用することの利点を明示している。デバイス移動度は同等であるが、しかし本発明のデバイスの V_{th} は、比較例1のデバイスよりも著しく良好であった。このことは、線状フッ素化アルキル基を有するデバイスと比較した場合の、フルオロアルキル基置換型シクロヘキサン環を有するデバイスの有利な効果を明示している。本発明のデバイスの V_{th} の利点は、デバイスを空气中で試験した場合に特に明らかであった。

【符号の説明】

【0155】

50

20	ソース電極
28	基板
30	ドレイン電極
44	ゲート電極
56	ゲート誘電体
70	半導体

【図1】

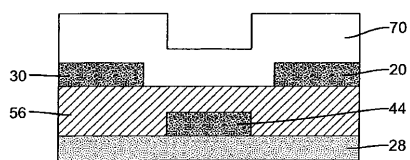


FIG. 1

【図2】

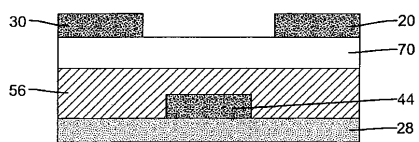


FIG. 2

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 F 1/1368 (2006.01) H 0 1 L 29/78 6 1 7 M
H 0 1 L 29/78 6 2 6 C
H 0 1 L 29/28 1 0 0 A
G 0 2 F 1/1368

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 シュクラ, ディーパク

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 5 0 , ロチェスター, ステイト ストリート 3 4 3

(72)発明者 ウェルター, トーマス ロバート

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 5 0 , ロチェスター, ステイト ストリート 3 4 3

審査官 大橋 達也

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 0 4 5 1 6 5 (J P , A)

国際公開第 2 0 0 7 / 0 6 1 6 1 4 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

H 0 1 L 5 1 / 3 0

C 0 7 D 4 7 1 / 0 6

G 0 2 F 1 / 1 3 6 8

H 0 1 L 2 1 / 3 3 6

H 0 1 L 2 9 / 7 8 6

H 0 1 L 5 1 / 0 5

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)