

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5681878号
(P5681878)

(45) 発行日 平成27年3月11日(2015.3.11)

(24) 登録日 平成27年1月23日(2015.1.23)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 21/208 (2006.01)

H01L 21/208

21/208

Z

H01L 21/288 (2006.01)

H01L 21/288

21/288

Z

C01B 33/02 (2006.01)

C01B 33/02

33/02

D

請求項の数 10 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2010-506708 (P2010-506708)
 (86) (22) 出願日 平成20年5月3日 (2008.5.3)
 (65) 公表番号 特表2010-526445 (P2010-526445A)
 (43) 公表日 平成22年7月29日 (2010.7.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/062586
 (87) 国際公開番号 WO2008/137811
 (87) 国際公開日 平成20年11月13日 (2008.11.13)
 審査請求日 平成23年4月27日 (2011.4.27)
 (31) 優先権主張番号 60/927,984
 (32) 優先日 平成19年5月4日 (2007.5.4)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 60/997,335
 (32) 優先日 平成19年10月1日 (2007.10.1)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 514153274
 シン フィルム エレクトロニクス エーエスエー
 ノルウェー、エヌ-0230 オスロ、
 ソルリ、ポスト オフィス ボックス
 2911、ヘンリック イプセンズ
 ゲート 100
 (74) 代理人 100094318
 弁理士 山田 行一
 (74) 代理人 100123995
 弁理士 野田 雅一
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】パターン化導体、半導体及び誘電体材料のための印刷処理

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に材料を形成する方法であって、

a) 前記材料の前駆体と1つ又は複数の溶媒とを含み粘度が2から100cPまでであり前記前駆体の1~40%の質量負荷を有するインクを、前記基板上に成膜するステップと、

b) 前記成膜する間、前記成膜と同時又は前記成膜の直後に前記インクに紫外線を照射することによって、前記前駆体(又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体)を前記基板上に沈殿させるステップと、

c) 前記前駆体(又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体)を含む形体を形成するために、前記1つ又は複数の溶媒を十分に蒸発させるステップと、

d) 前記前駆体(又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体)を前記材料に転化するステップとを含み、

前記前駆体がポリシランを含み、

前記ポリシランは、15個以上のシリコン原子と水素とを有する化学種から本質的になる、方法。

【請求項 2】

前記前駆体が、ポリゲルマン及び/又はポリシラゲルマンをさらに含み、前記ポリゲルマンは、15個以上のゲルマニウム原子と水素とを有する化学種から本質的になり、前記ポリシラゲルマンは、15個以上のシリコン及びゲルマニウム原子と水素とを有する化学

10

20

種から本質的になる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記材料が、ドーム型の断面の輪郭を有する複数の形体を含む、請求項 1 に記載の方法。
。

【請求項 4】

前記 1 つ又は複数の溶媒が、C₅ ~ C₁₀ アルカン、C₅ ~ C₁₀ モノ若しくはビシクロアルカン、最大 3 個までの C₁ ~ C₄ アルキル基によって置換されている C₅ ~ C₁₀ アルカン、又は最大 3 個までの C₁ ~ C₄ アルキル基によって置換されている C₅ ~ C₁₀ モノ若しくはビシクロアルカンを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

10
基板上に材料を形成する方法であって、

a) 前記材料の前駆体と 1 つ又は複数の溶媒とを含み粘度が 2 から 100 cP までであるインクを、前記基板上に成膜するステップと、

b) 前記成膜の後 0.1 秒 ~ 10 秒以内に、前記インクに、0.5 ~ 10 W/cm² の範囲の出力及び 200 から 450 nm までの範囲の波長を有する紫外線を照射することによって、前記前駆体（又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体）を前記基板上に沈殿させるステップと、

c) 前記前駆体（又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体）を含む形体を形成するために、前記 1 つ又は複数の溶媒を十分に蒸発させるステップと、

d) 前記前駆体（又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体）を前記材料に転化するステップとを含み、
20

前記前駆体がポリシラン、ポリゲルマン及び / 又はポリシラゲルマンであり、

前記ポリシランは、15 個以上のシリコン原子と水素とを有する化学種から本質的になり、前記ポリゲルマンは、15 個以上のゲルマニウム原子と水素とを有する化学種から本質的になり、前記ポリシラゲルマンは、15 個以上のシリコン及びゲルマニウム原子と水素とを有する化学種から本質的になる、方法。

【請求項 6】

基板上に材料を形成する方法であって、

a) 前記材料の前駆体と 1 つ又は複数の溶媒とを含み粘度が 2 から 100 cP までであるインクを、前記基板上に成膜するステップと、
30

b) 前記成膜する間、前記成膜と同時又は前記成膜の直後に前記インクに紫外線を照射することによって、前記前駆体（又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体）を前記基板上に沈殿させるステップと、

c) 前記前駆体（又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体）を含む形体を形成するために、前記 1 つ又は複数の溶媒を十分に蒸発させるステップと、

d) 前記前駆体（又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体）を前記材料に転化するステップとを含み、
40

前記前駆体がポリシラン、ポリゲルマン及び / 又はポリシラゲルマンであり、

前記ポリシランは、15 個以上のシリコン原子と水素とを有する化学種から本質的になり、前記ポリゲルマンは、15 個以上のゲルマニウム原子と水素とを有する化学種から本質的になり、前記ポリシラゲルマンは、15 個以上のシリコン及びゲルマニウム原子と水素とを有する化学種から本質的になり、

前記前駆体を沈殿させるステップと前記 1 つ又は複数の溶媒を蒸発させるステップとが同時に起こる、方法。

【請求項 7】

前記成膜を不活性雰囲気中で行う、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

基板上に材料を形成する方法であって、

a) 前記材料の前駆体と 1 つ又は複数の溶媒とを含み粘度が 2 から 100 cP までであるインクを、前記基板上に成膜するステップと、
50

b) 前記成膜する間、前記成膜と同時又は前記成膜の直後に前記インクに紫外線を照射することによって、前記前駆体（又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体）を前記基板上に沈殿させるステップと、

c) 前記前駆体（又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体）を含む形体を形成するために、前記1つ又は複数の溶媒を十分に蒸発させるステップと、

d) 前記前駆体（又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体）を前記材料に転化するステップとを含み、

前記前駆体がポリシラン、ポリゲルマン及び／又はポリシラゲルマンであり、

前記ポリシランは、15個以上のシリコン原子と水素とを有する化学種から本質的になり、前記ポリゲルマンは、15個以上のゲルマニウム原子と水素とを有する化学種から本質的になり、前記ポリシラゲルマンは、15個以上のシリコン及びゲルマニウム原子と水素とを有する化学種から本質的になり、

前記インクが、前記ポリシラン、ポリゲルマン又はポリシラゲルマンを5～20重量%含む液相組成物であり、前記ポリシラン、ポリゲルマン又はポリシラゲルマンが、前記1つ又は複数の溶媒に可溶である、方法。 10

【請求項9】

前記インクが、前記ポリシラン及び前記1つ又は複数の溶媒から本質的になり、前記1つ又は複数の溶媒が、C₅～C₁₂直鎖若しくは分枝アルカン、C₅～C₁₀モノ若しくはビシクロアルカン、又は最大3個までのC₁～C₄アルキル基によって置換されているC₅～C₁₀モノ若しくはビシクロアルカンを含む、請求項1に記載の方法。 20

【請求項10】

基板上に材料を形成する方法であって、

a) 前記材料の前駆体と1つ又は複数の溶媒とを含み粘度が2から100cPまでであるインクを、前記基板上にパターンとして印刷するステップと、

b) 前記印刷する間、前記印刷と同時又は前記印刷の直後に前記インクに紫外線を照射することによって、前記前駆体（又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体）を前記基板上に沈殿させてピンニングラインを形成するステップと、

c) 前記ピンニングラインによって画定された前記前駆体（又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体）を含む形体を形成するために、前記1つ又は複数の溶媒を十分に蒸発させるステップと、

d) 前記前駆体（又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体）を前記材料に転化するステップとを含み、

前記前駆体がポリシラン、ポリゲルマン及び／又はポリシラゲルマンであり、

前記ポリシランは、15個以上のシリコン原子と水素とを有する化学種から本質的になり、前記ポリゲルマンは、15個以上のゲルマニウム原子と水素とを有する化学種から本質的になり、前記ポリシラゲルマンは、15個以上のシリコン及びゲルマニウム原子と水素とを有する化学種から本質的になる、方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【関連出願】

[0001]本出願は、それぞれ2007年5月4日及び2007年10月1日に出願した米国特許仮出願第60/927984号及び第60/997335号明細書（それぞれ、代理人事件整理番号IDR1101及びIDR1573）、並びに2008年5月2日に出願した米国特許出願第12/114741号明細書（代理人事件整理番号IDR1102）の利益を主張する。 40

【0002】

【発明の分野】

[0002]本発明の実施形態は、半導体、導体及び／又は誘電体の形体を形成するために、前駆体を含有する組成物をシリコン、ゲルマニウム、金属及び／又は誘電体に印刷するこ 50

と（例えば、インクジェット印刷）に関する。その実施形態は、誘電体、導体又は半導体の形体の限界寸法のより正確な制御を可能にする改良された印刷工程条件を提供する。所定の形状（例えば、ライン又はアイランド等の異方性形状）の半導体膜を印刷する一実施形態において、その印刷されるシリコン含有インクは固定又は「ピン留め」することができる。この実施形態及び下記のその他の実施形態は、形体のピンニング及び得られた膜輪郭の制御を改良することができる工程を提供する。結果として、半導体、金属又は誘電体の形体の限界寸法をより正確に制御することができる。

【0003】

〔背景の考察〕

[0003]既に、電気的に機能的な印刷された形体（特に高解像度の誘電体、導体及び半導体）の一定の限界寸法を正確に制御することにおける挑戦が存在している。従来の印刷工程条件は、印刷されたライン及びアイランドの長さ、高さ（厚さ）、断面の輪郭及び幅の不十分な制御をもたらしてきた。従って、薄膜トランジスタ（TFT）等の高性能デバイスにおける印刷された形体に対する理想的な輪郭を得るのは困難であった。

10

【0004】

[0004]従来の印刷工程は、成膜された材料（例えばインク）の位置及び大きさを固定するには吸収性基材（例えば、紙又は布）に頼ることができる。しかしながら、電子デバイスの製造に一般的に使用される基材は一般に非吸収性である。非吸収性基材に印刷されるインクは、液体として挙動し、その溶媒が蒸発するまで（又は蒸発しない限り）移動及び／又は広がる傾向にある。一般的に、付着したインクの蒸発速度はその端の近くが最大であり、その液滴の嵩からの液体は蒸発が起こるときその端に流れる傾向があり、その端近くに溶質粒子の堆積が生じる。この現象は、時に、「コーヒーリング」形成と称される。そのコーヒーリングの輪郭は、マイクロエレクトロニクス用途における半導体、導体及び／又は誘電体構造物に対しては望ましくなく、高性能デバイスを得るために肝要であるより均一に分布した形状（例えばドーム型の輪郭）を有する半導体、導体及び誘電体の形体を形成する印刷工程に対する必要性が存在する。

20

【0005】

[0005]有機電子印刷は、表面エネルギーのパターニング及び／又は印刷を用いて固体基板上に、予め画定した構造（フォトリソグラフィー又はその他の放射線に基づくパターニング工程によって形成される）、例えば、ウェルなど、となるように行われてきた。すべての追加工程、すべての印刷工程において、これらの方法は、好ましくは使用しない。活性成分（例えばSi）の異方性形状（典型的にはライン）を固定するためには、そのラインを固定又は「ピン留め」しなければならない。溶媒が蒸発するような液体をピンニングするための機構が無ければ、その液体は、通常それがライン又はパターンを形成するよりもしき1つ又は複数の球形の液滴を表面上に形成するまで縮小するであろう。

30

【0006】

〔発明の概要〕

[0006]本発明は、相対的に高性能の半導体（例えば、シリコン）、導体（例えば、金属）、及び誘電体（例えば、酸化物）の形体を印刷するための組成物及び工程に関する。より具体的には、本発明の実施形態は、シリコン、金属及び／又は誘電体の形体を形成するための改良された印刷工程（例えば、インクジェット印刷）、かかる印刷工程において有用な組成物、及びそこから形成された構造物に関する。印刷後の動力学的乾燥過程の間のインク中の誘電体、シリコン及び／又は金属前駆体の溶解性を制御することによって、得られる形体の輪郭の有利な制御が可能となる。従って、本明細書に記載のプロセスは、印刷された電子回路及びデバイス中の誘電体、半導体及び導体の形体（例えば、ライン、長方形、T型形状、L型形状、H型形状、ダンベル形状、タブ、円、四角、それらの組合せなど）の肝要な及び肝要ではない寸法のより正確な制御を可能にする。

40

【0007】

[0007]所定の形状（例えば、ライン、アイランド、長方形、T型形状、L型形状、H型形状、ダンベル形状、タブ、円、四角、それらの組合せ、又はその他のパターン）の半導

50

体、金属又は誘電体膜を印刷するために、その印刷されたインクは、固定又は「ピン留め」することができる。基板上に成膜された液体インクは、1つ又は複数のピンニングポイント（例えばピンニングライン）を形成することによってピン留めし、印刷された形体の外形を画定することができる（すなわち、液体が（1つ又は複数の）ピンニングポイントで固定されるようになる）。電子デバイスを製造するために使用される半導体又は他の基板上に印刷されたシリコン、金属又は誘電体インクから効果的に形体をピン留めするためには、その印刷されたインク中の溶質（シリコンの場合は、例えば、本質的に任意の形態のシリコン含有成分）は、そのインクの溶媒から沈殿しなければならない。溶質の沈殿によるピンニングは、印刷された半導体、誘電体又は金属含有液体の質量負荷、インク粘度、及び蒸発特性を変化させることによって制御することができる。さらに、望ましい形状での印刷された液体のピンニングは、その液体中の膜の前駆体の溶質の質量負荷の増大及び／又はその印刷されたインクの印刷と同時か印刷直後（例えば、0.1秒～10秒以内）の照射（例えば、紫外線、可視光、赤外線及び／又は化学線による）によって最適化することができる。印刷された液体を一定の線量及び波長の放射線により照射することにより、その印刷されたシリコン、金属又は誘電体インクの全部又は一部の架橋、異性化、オリゴマー化、重合及び／又はリガンド除去をもたらすことができ、それ故、順次ピンニングポイント又はエッジを形成する沈殿を形成することができる。質量負荷、粘度、蒸発特性及び／又は照射を均衡させることによって、画定良好な印刷された半導体、金属又は誘電体の形体の改良されたピンニング及び形成をもたらすことができる。好ましくは、その形体は、異方性形状及び／又はドーム型の断面の輪郭を有する。照射線量及び波長（複数可）（特に紫外線照射について）は、印刷されたシリコン含有インクに対するピンニング工程を制御するのに特別な重要性を有し得る。

【0008】

[0008]インク粘度もまた、その印刷されたインクから形成される構造物又は膜のピンニング及び輪郭に大いに影響を及ぼす可能性がある。インクが乾燥するときにそのインクの粘度を増大させる溶質は、「コーヒーリング」型の輪郭と対立してドーム型の輪郭を得る可能性及び／又は再現性を増すことができる。多くの用途において、ドーム型輪郭（特に、割付図における比較的短軸に沿った断面において）は、印刷された誘電体、半導体及び導体の用途における使用に対して理想的な輪郭であり得る。多くのインクにおいて、粘度は、該インク中により高い分子量（MW）の溶質、例えば、少なくとも15個のSi及び／又はGe原子を有するポリシラン又は他のIVA族化合物（例えば、Si及び／又はGeを含む化合物）、シリコン、ゲルマニウム、金属、金属酸化物及び／又は窒化物のナノ粒子などによって増大させることができる。増大した粘度は、ピンニングサイトの端への物質移行を弱める（又はその速度を落とす）傾向があり、ドーム型の輪郭をもたらすことができ、それを溶媒の蒸発の間維持することができる。

【0009】

[0009]本発明の実施形態は、誘電体、半導体又は導体の形体、例えば、ライン、長方形、T型形状、L型形状、H型形状、ダンベル形状、タブ、円、四角、それらの組合せなどの断面の輪郭及び／又は寸法のより正確な制御を可能にする改良された印刷工程条件を提供する。改良されたピンニング、及びより正確に制御された寸法を有する基板上の形体を印刷する（例えば、ライン又はその他の形状を形成するための液体の半導体含有組成物を印刷する）方法は、a) 材料の前駆体を含むインクを該基板上にパターンとして印刷するステップと、b) 該前駆体（又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体）を前記パターンとして沈殿させてピンニングラインを形成するステップと、c) 該ピンニングラインによって画定され、該前駆体（又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体）を含む該形体を形成するために、該溶媒を十分に蒸発させるステップと、d) 該前駆体（又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体）を該パターン化材料に転化するステップとを含む。該方法は、さらに、該前駆体インクを印刷する前に前記基板上に表面エネルギー変性剤を付着させることによって該インクの接触角を制御するステップを含むことができ、その前駆体（又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体）を転

10

20

30

40

50

化させるステップは、その前駆体（又はその誘導体及び／又は材料）を硬化することを含み得る。

【0010】

[0010]本発明のさらなる態様は、(i) (ポリ)シランとシリコン及び／又はゲルマニウムのナノ粒子とからなる群から選択される1から40重量%の半導体の前駆体（該(ポリ)シランは、少なくとも5個のシリコン及び／又はゲルマニウム原子と水素とを有する化学種から本質的になる）と、(ii)該(ポリ)シランを溶解できる溶媒とを一般に含むインク組成物であって、2から100cPまでの粘度を有する組成物に関する。いくつかの実施形態において、該(ポリ)シランは、15個以上のシリコン及び／又はゲルマニウム原子を含むことができ、及び／又は該組成物は、2から15cPまでの粘度を有することができる。該溶媒としては、炭化水素溶媒（アルカン、例えば、ヘキサン（複数可）、オクタン、又はデカンなど、或いはシクロアルカン、例えばシクロヘキサン、シクロオクタン、又はcis-デカリンなど）を挙げることができる。10

【0011】

[0011]本発明は、さらに、(1つ又は複数の)IVA族元素を含有する半導体材料を含み、ドーム型の輪郭を有するデバイス（例えば、キャパシタ、ダイオード、レジスタ、又はTFT）のパターンに関する。その半導体材料は、水素化されたアモルファスの微結晶性又は多結晶性シリコンを含むことができる。その半導体材料は、また、ゲルマニウム又はシリコンとゲルマニウムとの混合物も含むことができる。本発明は、ドープしたかドープしていない(ポリ)シラン、シリコン及び／又はゲルマニウムナノ粒子、或いはそれらの組合せを含むインクを用いる半導体デバイスにおける半導体チャネル（アイランド）及びシリコンゲートの両方の印刷のために使用することができる。本発明において、デバイス中のすべての又は実質的にすべてのパターン化した形体の寸法は、本印刷工程のパラメーター及び／又は条件によって直接画定することができる。20

【0012】

[0012]本明細書に記載の原則は、電気的に機能する材料の他の前駆体を含有するインク、例えば、有機金属化合物及び／又は金属ナノ粒子を含む金属インクなど、及び電気絶縁性の材料の前駆体を含有するインク、例えば、無機誘電体類（例えば、ケイ酸塩類、シリコーン類、セスキオキサン類、テトラアルコキシシラン類、トリアルコキシアルミニウム化合物類、チタンテトラアルコキシド類、及び／又はシリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニアなどのナノ粒子類）に対する前駆体として役立つ化合物を含むインクにも応用できるはずである。本発明の実施形態は、電子デバイスにおけるさまざまな形体を形成するための改良された印刷工程（例えばインクジェット印刷）に関する。記載されている工程は、形体寸法の比較的正確な制御を可能とし、好ましい実施形態においては、少なくとも1つの寸法に沿ったドーム型断面の輪郭を有する形体を提供する。印刷された構造物を形成するこのやり方は、(i)前駆体材料の効率的な使用及び(ii)成膜とパターンングを組み合わせて1つの印刷ステップにすることによって費用効率を良くすることができる。本発明は、薄膜トランジスタ類、キャパシタ類、ダイオード類、レジスタ類等、及びガラス（例えば石英）シート又はスリップ、プラスチック及び／又は金属ホイル、シート又はスラブ、シリコンウェーハなどを含むがそれらに限定されないさまざまな基板（そのすべては1つ又は複数のバッファ層（例えば、ポリイミド又はその他のポリマー、シリコン及び／又は酸化アルミニウムなど）をその上にさらに含むことができる）上の同じものを含む回路類の製造に応用することができる。その電気回路の用途としては、ディスプレイ、RFデバイス、センサー、揮発性及び不揮発性メモリ、太陽電池などが挙げられるがこれらに限定はされない。本発明のさらなる利点及びその他の有利性は、好ましい実施形態の詳細な説明から容易に明らかとなろう。3040

【図面の簡単な説明】

【0013】

[0013]

【図1A】実質的に角胴形及びドーム型輪郭を有する印刷されたライン／形体の典型的な50

実施形態の平面図を示す図である。 [0014]

【図1B】ドーム型の断面の輪郭を有する印刷されたライン／形体の典型的な実施形態の断面図を示す図である。 [0015]

【図2】ドーム型の断面の輪郭を有する印刷された半導体ライン／形体のグラフ表示を示す図である。 [0016]

【図3】本発明に従って形成された、印刷された半導体ラインのその幅に沿ったドーム型の断面の輪郭を有する平面的光画像を示す図である。 [0017]

【図4】図3の印刷された半導体ラインの断面の側面計スキャンを示す図である。 [0018]

【図5】本発明に従って形成された、第2の印刷された半導体ラインのその幅に沿ったドーム型の断面の輪郭を有する平面的光画像を示す図である。 [0019]

【図6】図5の印刷された半導体ラインの断面の側面計スキャンを示す図である。

【0014】

〔好ましい実施形態の詳細な説明〕

[0020] 次に本発明の好ましい実施形態について詳細に説明するが、その例は、添付の図面に画かれている。本発明を好ましい実施形態と共に説明するが、当然のことながら、それらは本発明をこれらの実施形態に限定することを意図するものではない。それどころか、本発明は、添付の特許請求の範囲によって規定される本発明の精神及び範囲の中に含むことができる代替物、修正点及び同等物に及ぶことが意図されている。その上に、以下の開示においては、本発明の完璧な理解を提供するために多数の具体的な詳細が加えられている。しかしながら、本発明がこれらの具体的な詳細が無くても実施できることは当業者には明らかであろう。他の点では、本発明の態様を必要に不明瞭にすることを避けるために、周知の方法、手順、構成部品、回路等は詳細には説明されていない。

【0015】

[0021] 本開示において、用語「堆積させる」（及びその文法的変形）は、堆積のすべての形態を包含することを意味しており、その文脈が別なふうに示していない限り、プランケット被覆、コーティング、及び印刷を含む。その上、ある材料に関して、語句の「から本質的になる」は、意図的に加えたドーパントであってそのドーパントを加えた材料（又はかかる材料から形成されたエレメント若しくは構造物）に一定の望ましい（及びまったく異なるかもしれない）物理的及び／又は電気的特性を与えることができるものを排除しない。用語「シラン」は、（1）シリコン及び／又はゲルマニウムと（2）水素とを主として含むかそれらから本質的になる化合物又は化合物の混合物を意味し、用語「ポリシラン」は、少なくとも15個のシリコン及び／又はゲルマニウム原子を有する化学種を主に含有する化合物又は化合物の混合物を意味する。用語「（ポリ）シラン」は、シラン類、ポリシラン類又はその両方である化合物又は化合物の群を意味する。上記の（ポリ）シラン種（すなわち、シラン及び／又はポリシラン）は、1つ又は複数の環状のリング及び特定の用途のための所与の組成物の特性に重大な悪影響を有さないハロゲン原子（C1など）の一定量又は原子百分率を含有することができる。用語「（シクロ）アルカン」は、炭素と水素とから本質的になり、直鎖、分枝状、又は環状であり得る化合物又は化合物の混合物を意味する。用語「（シクロ）シラン」は、（1）シリコン及び／又はゲルマニウムと（2）水素とから本質的になり、1つ又は複数の環状のリング及び15個未満のシリコン及び／又はゲルマニウム原子を含有することができる化合物又は化合物の混合物を意味する。用語「ヘテロ（シクロ）シラン」は、（1）シリコン及び／又はゲルマニウムと、（2）水素と、（3）B、P、As又はSb等の1つ又は複数のドーパント原子であって、通常の炭化水素、シリル又はゲルミル置換基によって置換されていることがあり、1つ又は複数の環状のリングを含有していることもあるものとから本質的になる化合物又は化合物の混合物を意味する。本出願の文脈において、用語「（ポリ）シラン」は、ヘテロ（シクロ）シランを含む。また、構造物又は形体の「主要表面」は、その構造物又は形体の最大の軸によって少なくとも一部は画定される表面である（例えば、その構造物が円形であり、その厚さより大きい半径を有する場合、その放射状の表面（複数可）がその構造物

10

20

30

40

50

の主要表面であり、また一方、その構造物が正方形、長方形又は卵形である場合、その構造物の主要表面は、一般的には、2つの最も大きい軸、通常長さ及び幅によって画定される表面である)。

【0016】

[0022]本発明は、(i) (ポリ)シラン、(ポリ)ゲルマン、(ポリ)シラゲルマン、及び/又は1から40重量%の量のシリコン及び/又はゲルマニウムのナノ粒子(該(ポリ)シラン、(ポリ)ゲルマン、(ポリ)シラゲルマンは、少なくとも5個のシリコン及び/又はゲルマニウム原子と水素とを有する化学種から本質的になる)と、(ii)該(ポリ)シラン、(ポリ)ゲルマン、(ポリ)シラゲルマン、及び/又はシリコン及び/又はゲルマニウムのナノ粒子が溶解する溶媒とを一般に含む組成物に関し、該組成物は、2から100(例えば、2~15)cPまでの粘度を有する。いくつかの実施形態において、該(ポリ)シラン、(ポリ)ゲルマン、(ポリ)シラゲルマン種は、15個以上のシリコン及び/又はゲルマニウム原子を含むことができる。該組成物は、式 $(AH_z)_n$ の環状IVA族化合物を有するか、さらに含むことができる。一般的に、式 $(AH_z)_n$ において、nは、3から20まであり、Aは、独立してSi又はGeであり、それぞれのnの場合のzは、独立して1又は2である。該溶媒としては、炭化水素溶媒(例えば、ヘキサン、オクタン、若しくはデカン等のアルカン、又はシクロヘキサン、シクロオクタン、若しくはcis-デカリン等のシクロアルカン)を挙げることができる。

10

【0017】

[0023]本発明は、さらに、該組成物を製造する方法に関するものであり、それは、溶媒と共に(ポリ)シラン、(ポリ)ゲルマン、(ポリ)シラゲルマン、及び/又はシリコン及び/又はゲルマニウムのナノ粒子(及び場合によって、環状のIVA族化合物)を組み合わせるステップと、該(ポリ)シラン、(ポリ)ゲルマン、(ポリ)シラゲルマン、及び/又はシリコン及び/又はゲルマニウムのナノ粒子(及び任意の環状のIVA族化合物)並びに該溶媒を十分に混合して該(ポリ)シラン、(ポリ)ゲルマン、(ポリ)シラゲルマン、及び/又はシリコン及び/又はゲルマニウムのナノ粒子(及び任意の環状のIVA族化合物)を該溶媒に溶解するステップとを含む。(シクロ)アルカン溶媒を含む組成物は、アレン又はその他の溶媒を含むほかの同質の組成物と比較して著しく良好な安定性を示すことができる。

20

【0018】

[0024]本発明の実施形態は、さらに、電子回路中の形体(例えば、半導体、導体及び/又は誘電体材料のパターン)を形成するためにインク組成物を印刷する方法(例えば、インクジェット印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷、フレキソグラフィー又はフレキソ印刷、マイクロスポットティング、筆塗り、シリンジ計量分配、ポンプ計量分配、吹き付けコーティング、スリットコーティング、押し出しコーティングなど)に関する。かかる実施形態は、半導体、導体又は誘電体の形体のより正確な寸法の制御を可能にする改良された印刷条件を提供する。形体を基板に印刷する(例えば、ライン又はその他の形状などの形体を形成するための前駆体物質を含む液体組成物を印刷する)該方法は、(a)材料の前駆体を含むインク(該インクは、2から100cPまでの粘度を有する)を基板上にパターンとして印刷するステップと、(b)該前駆体(又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体)を該パターンとして沈殿させてピンニングラインを形成するステップと、(c)前記ピンニングライン及び/又はパターンによって画定され、該前駆体(又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体)を含む該形体を形成するために、該溶媒を十分に蒸発させるステップと、(d)該前駆体(又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体)を該パターン化材料に転化するステップとを含むことができる。

30

【0019】

[0025]本発明のなおさらなる態様は、デバイス中のパターン化した半導体材料(例えば、キャパシタ、ダイオード、レジスタ、又はTFT)に関するものであり、該半導体材料は、(1つ又は複数の)IVA族元素(すなわち、Si及び/又はGe)を含み、ドーム

40

50

型の断面の輪郭を有する。さまざまな実施形態において、該半導体材料は、水素化されたアモルファスの微結晶性又は多結晶性シリコンを含むことができる。該半導体材料は、また、ゲルマニウム又はシリコンとゲルマニウムとの混合物も含むことができる。さまざまな実施形態において、該ⅤA族半導体材料は、約0.1未満の酸素原子%、約100pm未満の窒素、及び/又は約0.1原子%未満の炭素を含むことができる。該パターンのライン(又は形体)の幅は、約1から約100μmまで(例えば、1~20μm、2~10μm、又はその中の値の任意のその他の範囲)であり得る。該パターンの高さ(例えば、最大高さ)は、約5nmから約10μmまで(例えば、25nm~約1μm、又はその中の値の任意のその他の範囲)であり得る。

【0020】

10

〔典型的なインク及びその同じものを製造する方法〕

[0026]本発明の実施形態は、一般に、(i)インク組成物の1から40重量%の量のⅤA族元素前駆体(例えば、(ポリ)シラン、(ポリ)ゲルマン、(ポリ)シラゲルマン、及び/又はシリコン及び/又はゲルマニウムのナノ粒子)(該ⅤA族元素前駆体は、少なくとも5個のシリコン及び/又はゲルマニウム原子と水素とを有する化学種から本質的になる)と、(ii)該ⅤA族元素前駆体を溶解できる溶媒とを含むインク組成物であって、約2から約100cPまでの粘度を有する該組成物に関する。かくして、そのⅤA族元素の前駆体(元素の周期律表を参照して、好ましくは、Si及び/又はGe)は、水素化されたアモルファスの微結晶性又は多結晶性半導体膜の製造に有用な任意の直鎖の、分枝した、架橋した、環状又は多環式の(ポリ)シラン、(ポリ)ゲルマン、(ポリ)ゲルマシラン或いは(ポリ)シラゲルマン(以後、「(ポリ)シラン」)であり得る。いくつかの実施形態において、その(ポリ)シランは、15個以上のシリコン及び/又はゲルマニウム原子を含むことができ、及び/又は該(ポリ)シランは、1つ又は複数のドーパント原子をさらに含むことができる(例えば、ヘテロ(シクロ)シラン)。一定の好ましい実施形態において、該溶媒としては、炭化水素溶媒(例えば、シクロヘキサン、シクロオクタン、及びcis-デカリン等のシクロアルカン)が挙げられる。

20

【0021】

[0027]また、そのⅤA族元素の前駆体は、1つ又は複数の不動態化基により不動態化することができるシリコン及び/又はゲルマニウムのナノ粒子を含むことができる。その不動態化層は、共有結合(例えば、直接のシリコン-水素、シリコン-酸素又はシリコン-炭素結合)、配位結合、水素結合、ファンデルワールス力及び/又はイオン結合によって半導体ナノ粒子に化学的に結合させることができる。好ましくは、該不動態化層は、以下のものの1つ又は複数を含む:(i)アルコール及び/又はアルコラート、(ii)チオール及び/又はチオラート、(iii)アルキル、アリール及び/又はアラルキル基、(iv)水素、(v)ハロゲン、例えば、F、Cl、Br、及び/又はIなど、(vi)シリル及び/又はゲルミル基、一般に、1~4個のSi及び/又はGe原子並びに1つ又は複数のアルキル(例えば、メチル、エチル、t-ブチル)又はアリール(例えばフェニル)基をその上に含む、及び/又は(vii)界面活性剤、例えば、アミン、アミンオキシド、第四級アンモニウム塩、ベタイン、スルホベタイン、エーテル、ポリグリコール、ポリエーテル、ポリマー、有機エステル、ホスフィン、ホスフェート、スルホン酸、スルホネート、サルフェート、ケトン、及び/又はシリコーン。

30

【0022】

40

[0028]さまざまな実施形態において、該(ポリ)シランは、シリコン、ゲルマニウム及び水素に関して90%を超える原子純度を有する(すなわち、ポリシラン中の原子の90%より多くがSi、Ge又はHである)。1例において、該(ポリ)シランは、シリコン及び水素に関して90%を超える原子純度を有する。従って、該(ポリ)シランは、最大10原子%までの他の化学種(例えば、ホウ素、ガリウム、リン、ヒ素、アンチモン、ハロゲン類(例えば、F、Cl、Br、など)、炭素、酸素、窒素など)を、その他の化学種が、所与の用途に対するその(ポリ)シランから形成される膜の電気的特性に著しく悪影響を及ぼさない限りは含有することができる。一定の実施形態において、該(ポリ)シ

50

ランは、シリコン、ゲルマニウム、水素、及びドーパント元素に関して最大約10原子%（又は10原子%未満の任意の最大値）までの量で、1つ又は複数のドーパント原子（例えば、B、Ga、P、As、又はSb）をさらに含むことができる。しかしながら、好ましくは、該（ポリ）シランは、シリコン、ゲルマニウム及び水素に関して、少なくとも95%、少なくとも99%、又は90原子%より上の任意の最小値の原子純度を有する。特に好ましい実施形態において、その純度は、Si、Ge及びH（又はSi及びH）に関しては少なくとも99.9%である。

【0023】

[0029]他の実施形態において、該（ポリ）シラン化合物は、式 $A_n H_{2n+2}$ （例えば $Si_n H_{2n+2}$ ）、 $A_n H_{2n-p}$ （例えば $Si_n H_{2n-p}$ ）及び/又はシクロ-A_mH_{2m}（例えば $Si_m H_{2m}$ ）（ただし、Aは、Si及び/又はGeであり、nは、少なくとも5（例えば、5~1,000,000、10~1,000、15~250、又は5又は15の値の任意のその他の範囲）であり、pは、0又はnより大きくなない偶数の整数であり、mは、3から約20まで（例えば、5から8まで、又はその中の値の任意のその他の範囲）である）を有することができる。例えば、一般式 $Si_k H_{2k+2}$ 又は $-Si_k H_{2k-2}$ であり、式中kが、3、4、又は5、最大10、15又は20までの整数、或いはその中の値の任意の範囲（特にnが3~7である場合）である直鎖、環状、多環式、架橋又は分枝シラン類、並びにそれらのゲルマン及びシラゲルマン類似体は、米国特許出願公開第2005/0008880号及び第2008/0085373号明細書、並びに米国特許第7314513号明細書に開示されている技術によって製造することができる。10 20

【0024】

[0030]さらなる実施形態において、該（ポリ）シラン化合物は、3個から20個まで（例えば、3個から12個まで、5個から8個まで、又はその中の値の任意のその他の範囲）のSi及び/又はGe原子を有する上記の（環状）シラン類の1つ又は複数のポリマー又はコポリマーを含む（又はさらに含む）ことができる。例えば、該（ポリ）シランは、-(-A_kH_{2k}-)-又は-(c-A_mH_{2m-2})-の繰り返し単位のホモポリマー、-(-A_kH_{2k}-)-及び-(c-A_mH_{2m-2})-単位の1つ又は複数のブロックを含むブロックコポリマー（その各ブロックは所与のブロック中に1つ又は複数の上記単位を含むことができる）、又は上記単位のランダムコポリマーを含むことができ、そのどれもが、分枝、架橋しているか、又は（多）環式（例えば、縮合、又はそれ自身に架橋している）であってもよく、k及びmは、本明細書に記載の通りである。加えて、該（コ）ポリマーは、直鎖、分枝、架橋、環状、又は多環式のものであり得る。30

【0025】

[0031]該（ポリ）シラン組成物は、例えば、20、30、40、50又はそれ以上のシリコン原子をその中に有する1つ又は複数の比較的高分子量の（ポリ）シラン類を好ましくは含む。かような高分子量（ポリ）シラン類は、（ポリ）シラン組成物の粘度を増大させる傾向があり、それによって印刷用途（例えばインクジェット印刷）に対するその特性を改善する。その比較的高分子量の（ポリ）シラン（複数可）の量は、変化させることができ、一般的には、約2から約100cPまで（例えば、約2から約50cPまで、約2から約25cPまで、約2から約10cPまで、約2から約5cPまで、又はその中の値の任意のその他の範囲）の粘度を提供する量であるが、多くの場合、それは、該インクの約1重量%から約40重量%まで（例えば、該インクの約1重量%から約20重量%まで、又はその中の値の任意のその他の範囲）で変化し得る。40

【0026】

[0032]該インク組成物が、1つ又は複数のIVA族元素の前駆体を含むとき、該インク組成物は、一般に（しかし排他的ではなく）1つ又は複数の通常の半導体ドーパント原子（例えば、B、P、As又はSb）及び水素から本質的になる1つ又は複数のドーパント源をさらに含むことができ、それは少なくとも1つのそこに共有結合した置換基（例えば、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、又はシルゲルミル基）を有することができる。50

該ドーパント原子上の炭素含有置換基の存在は、そこから形成されたドープされた膜中の炭素の量の顕著な増加、又は、構造的に類似の(ポリ)シラン化合物類から形成されたドープされていない膜と比較して、上記膜の電気的、物理的及び機械的特性に対する顕著な悪影響を必ずしももたらさない可能性がある。例えば、そのドーパント源は、式 $D_a R^1 b$ を有することができ、ここで a' は 1 又は 2 であり、 b' は 3 a' であり、 R^1 の少なくとも a' の例は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール、 $C_7 \sim C_{10}$ アラルキル又は AR^2_3 であり、ここで R^2 は水素又は $A_y H_{2y+1}$ ($1 \leq y \leq 4$ 、好ましくは $y = 1$) であり、 R^1 の該 b' の例の残りは、独立して、H、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール、 $C_7 \sim C_{10}$ アラルキル又は AR^2_3 である。さまざまな実施形態において、該ドーパントは、式 $D(AH_3)_3$ を有しており、式中 D は P 又は B あり、及び / 又は A は Si 又は Ge である。本組成物は、最終的な膜中の望ましいドーピングレベルを提供するための適当な割合の IVA 族元素の前駆体(複数可)及びドーパント源(複数可)を含有することができる。例えば、該組成物の 0.00001 から約 20 容積 % (又はその中の値の任意の範囲、例えば、0.001 ~ 10 容積 % など)が、該ドーパント源から本質的になることができる。別法では、該ドーパント源(複数可)は、IVA 族元素の前駆体(複数可)中の Si 及び / 又は Ge 原子に対して約 0.0001 から約 10 原子 % (又はその中の値の任意の範囲)までのドーパント原子を提供する量で存在することができる。

【0027】

[0033] 別法では、本組成物は、1つ又は複数の金属前駆体、例えば、(有機)金属化合物類、錯体類、及び / 又はクラスター類；1つ又は複数の金属ナノ粒子類；並びにそれらの組合せなどを含むことができる。例えば、その(有機)金属化合物類、錯体類、及びクラスター類、並びに金属ナノ粒子類としては、既知の化合物類、錯体類、クラスター類及び / 又は金属類、例えば、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、ガリウム、インジウム、タリウム、スズ、鉛、及びビスマス、好ましくは、アルミニウム、チタン、ハフニウム、タンタル、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、及び金などのナノ粒子を挙げることができる。上記の金属化合物類、錯体類、クラスター類及び / 又はナノ粒子類中又はそれらと組み合わされて含まれるリガンド類、不動態化剤類、錯体種及び / 又は配位種又はその他の化学種は、該インクのさらなる処理と同時に電気的に活性な膜を提供することができる任意のものであり得る。しかしながら、好ましくは、該化合物類、錯体類、クラスター類及び / 又はナノ粒子類は、上記の電気的に活性な(1つ又は複数の)膜の電気的特性に悪影響を及ぼさない原子類、例えば、水素、ホウ素、シリコン、リン、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、インジウム、タリウム、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、セレンウム及びテルル、特に、水素、ホウ素、シリコン、リン、ゲルマニウム、ヒ素、及びアンチモンなどから本質的になるリガンド類、不動態化剤類、及び / 又は錯体種及び / 又は配位種をさらに含む。特定の場合、特に不安定炭素含有基、例えば t - ブチル基を、該金属の前駆体上のリガンドとして、又はリガンド、不動態化剤、及び / 又は錯体種及び / 又は配位種上の置換基として存在させることができる。そのような金属前駆体を含む組成物は通常、該(ポリ)シラン組成物と同じ粘度、質量負荷及び溶媒要件を有する。

【0028】

[0034] 本組成物中の溶媒は、該インク組成物に比較的高度の安定性を提供し、有利な粘度及び揮発度 [例えば、ノズル詰りを防ぐのに十分であり、印刷されたインクが比較的低温且つ比較的短時間で乾燥する(本明細書で説明するように)] を提供し、及び / 又は該組成物から概して容易に及び / 又は完全に除去することができるものであり得る。例えば、該溶媒は、好ましくは、該インクを 30 ~ 90 °C の温度の圧盤に印刷し、続いて 100 で 10 分間加熱することによって実質的に完全に除去されるものである。従って、該溶媒は、1つ又は複数の炭化水素溶媒、例えば、アルカン、モノシクロアルカン、ビシクロ

10

20

30

40

50

アルカン、置換モノシクロアルカン、置換ビシクロアルカン、(環状)シロキサン及び/又はフルオロアルカンなどを好ましくは含む。該溶媒類は、一般に、周囲温度(例えば、15~30℃)で液体であるものである。従って、該溶媒は、C₅~C₁₂の直鎖及び/又は分枝アルカン類; C₆~C₁₂のモノシクロアルカン類; 1個から2n個までのC₁~C₄アルキル若しくはハロゲン置換基又は1個からn個までのC₁~C₄アルコキシ置換基により置換されている(ここでnはそのモノシクロアルカン環内の炭素原子の数である)C₃~C₈モノシクロアルカン類; 式(R₃Si)(OSiR₂)_p(OSiR₃)のシロキサン類及び式(SiR₂O)_qのシクロシロキサン類[ここで、pは0~4であり、qは2~6(好ましくは3~5)であり、各R及びR'は、独立して、H,C₁~C₆アルキル、0~3個のC₁~C₄アルキル基により置換されているベンジル若しくはフェニルである(好ましくは、R'はメチルである)];並びに1~(2m+2)個のフッ素原子により置換されており、周囲温度で液体であるC₃~C₈フルオロアルカン類(ここで、mは該フルオロアルカン中の炭素の数である)からなる群から選択することができる。好ましい実施形態において、該溶媒は、C₅~C₁₀シクロアルカン(例えば、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、cis-デカリン等)を含む。別の実施形態において、該溶媒は、最大3個までのC₁~C₄アルキル基によって置換されてもよい1つ又は複数のC₅~C₁₀モノ及び/又はビシクロアルカンを含む。しかしながら、その他の無極の及び/又は非極性溶媒類[例えば、C₅~C₁₂アルカン類等の飽和炭化水素類、ジC₂~C₆アルキルエーテル、メチルC₄~C₆アルキルエーテル及びジC₁~C₄アルキルC₂~C₆アルキレンジエーテル(例えば、グリム)等の脂肪族エーテル類、テトラヒドロフラン及びジオキサン等の環状エーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等のアレーン類]が、本組成物中に含まれることがある。

【0029】

[0035]該組成物は、1つ又は複数の通常の添加剤、例えば、表面張力低下剤、界面活性剤、結合剤、増粘剤、光増感剤などをさらに含むことができる。しかしながら、該組成物には、該組成物から形成される薄膜の電気的特性に悪影響を及ぼす可能性のある原子又はその他の種(例えば、炭素、窒素、アルカリ金属類等)を導入し得る成分が存在しないことが望ましい。それらが存在するとき、該組成物中のこれらの成分の一般的な量は、該組成物の0.01重量%から10重量%まで(例えば、痕跡量、又は0.1重量%から5重量%まで)である。該表面張力低下剤は、該インク組成物の0.01重量%から1重量%まで、好ましくは0.02重量%~0.1重量%の量で存在することができる。特定の実施形態において、該表面張力低下剤は、通常の炭化水素界面活性剤、通常のフッ化炭素界面活性剤又はそれらの混合物を含むものであり得る。湿潤剤を該インク組成物の0.05重量%から1重量%まで、好ましくは0.1重量%~0.5重量%の量で存在することができる。しかしながら、1つ又は複数の比較的高分子量の(ポリ)シラン類(例えば、上記のような)を含む本インクの実施形態において、その比較的高分子量の(ポリ)シラン(複数可)は、該インクの湿潤特性を改良するのに有効であり得る。該界面活性剤は、該インクの0.01重量%から1重量%まで、好ましくは0.05重量%~0.5重量%の量で存在することができる。該結合剤及び/又は増粘剤は、所与の処理温度において所定の流動特性を有するインク組成物を提供するのに十分な量で存在することができる。

【0030】

[0036]しかしながら、かかる添加剤は、少しも必要ではない。実は、特に、かかるさらなる成分が、得られる薄膜の電気的性質に悪影響を及ぼす炭素、酸素、硫黄、窒素、又はハロゲン類等の十分に高いモル比の元素類を含む場合に、該インクからその添加剤を排除することは有利である。その結果、本組成物は、(1)該(ポリ)シラン及び/又はナノ粒子と、(2)該溶媒とから本質的になることができる。別法では、本組成物は、溶媒の添加なしの該(ポリ)シランから本質的になることができる。しかしながら、印刷用途における「無溶剤」の(ポリ)シランの使用は、その印刷及び/又は照射条件に対する照射出力、時間等の調整が必要となり得る。

【0031】

10

20

30

40

50

[0037]一実施形態において、I V A族前駆体インク組成物は、周囲温度で液相の成分から本質的になる。すべてが液相成分の使用は、固相成分の使用と関係のある多数の問題、例えば、該組成物中の成分の分布における不均一性（例えば、該組成物はコロイド又は懸濁液の形態をしている）及び／又は該基板上に形成された薄膜における不均一性（例えば、該固相成分（複数可）は該基板表面に沿って該組成物中の液相成分より低速で移動する傾向がある）などを避けることができる。

【0032】

[0038]（ポリ）シラン化合物類は、一般に、温度及び光の影響を受けやすい。従って、上記のようなインク組成物は、調製されると同時に、望ましくない異性化又は高分子量成分の発生を避けるために、低温（例えば、0°を下回るか、又は-40°以下）で、並びに光及び紫外線保護をして（例えば、暗い小瓶中に保存するか又はアルミホイルで包んで）保存する。
10

【0033】

[0039]本発明は、1つ又は複数のI V A族化合物を含む組成物（例えば、1つ又は複数の（ポリ）シラン類及び／又はナノ粒子類を含有するインク）を製造する方法にも関する。その方法は、該（ポリ）シラン（複数可）及び／又はナノ粒子と溶媒とを組み合わせるステップと、該（ポリ）シランを溶媒中に溶解するため、及び／又は該ナノ粒子を、該ナノ粒子含有インクを印刷するための十分な時間をかけて該インク中に懸濁させるために、該（ポリ）シラン（複数可）及び／又はナノ粒子並びに溶媒を十分に混合するステップとを含む。複数の本実施形態において、該組成物は、1から40重量%まで（例えば、5から30%まで、15から25%まで又はその中の値の任意のその他の範囲）の該（ポリ）シラン（複数可）及び／又はナノ粒子を含むか又はそれらから本質的になる。
20

【0034】

[0040]本発明において有用な該（ポリ）シラン材料は、低い炭素含量を有しており、コーティング（例えばスピンドルコーティング）工程又は印刷（例えばインクジェット印刷）工程によりシリコン薄膜を製造するための優れた物理的性質をどちらかといえば有する。これらの材料は、印刷された半導体デバイス類（例えば、トランジスタ類、キャパシタ類、ダイオード類等）及びその同じモノを含む回路類を、そのすべてが1つ又は複数のさらなる層をその上に持つことができる（例えば、1つ又は複数の誘電体、バッファ、平坦化及び／又は機械的支持機能を提供する）ガラス（例えば石英、アモルファス二酸化ケイ素等）のシート類、ウエーハ類又はスリップ類、プラスチック及び／又は金属のホイル類又はスラブ類（例えば、ポリイミド又はポリエチレンシート類、或いはステンレススチール又はアルミニウムのホイル類）、シリコンウエーハ類等を含むがこれらには限定されないさまざまな基板上に製造することに対して特異的に適する。かかる膜類及びデバイス類に関する用途（及び上記基板上にそこから製造される製品）としては、これらには限定されないディスプレイ類（例えば、フラットパネル、プラズマ、LCD、有機又は無機LED、電気泳動、等）、RF及び／又はRFIDデバイス類、EASデバイス類、いわゆる「スマート」タグ類（料金所タグ等の高周波デバイス）、センサー類、太陽電池などが挙げられる。
30

【0035】

〔半導体インクを印刷するための典型的方法〕

[0041]別の態様において、本発明は、（a）該材料の前駆体と溶媒とを含むインクを該基板上にパターンとして印刷するステップと、（b）該前駆体（又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体）を該パターンとして沈殿させてピンニングラインを形成するステップと、（c）該ピンニングライン及び／又はパターンによって画定されており、該前駆体（又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体）を含む該形体を形成するために、該溶媒を十分に蒸発させるステップと、（d）該前駆体（又はより高分子量の若しくはより不溶性のその誘導体）を、該パターン化材料に転化するステップとを含むパターン化された材料を印刷する方法に係する。好ましくは、そのパターン化した材料は、電気的に活性な材料、例えば、半導体（例えば、シリコン及び／又はゲルマニウム）、
40
50

金属（上記のもの）、又はそれらの組合せ（例えば、金属合金又は金属シリサイド）などを含む。しかしながら、パターン化材料を印刷する本方法は、また、誘電体前駆体物質のインクを印刷することにも応用可能である。

【0036】

[0042]上で述べたように、電子的機能材料の該前駆体は、1つ又は複数の（ポリ）シラン及び／又は1つ又は複数の金属前駆体、例えば、（有機）金属化合物類、（有機）金属錯体類、（有機）金属クラスター類、金属ナノ粒子類、及びそれらの組合せなどを含むことができる。本明細書に開示の該インクを印刷する方法は、IVA族元素の前駆体を含む液体組成物を基板上にインクジェット印刷するステップを好ましくは含み、そこではその基板の所定部分のみ（殆どの場合、印刷すなわちインクジェット印刷することができるパターンに相当する）が該組成物によって覆われる。しかしながら、典型的な別の印刷技術として、グラビア印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、レーザー書き込み、マイクロスパッティング、スクリーン印刷等が挙げられる。本発明は、また、非選択的（例えばブランケット）成膜技術、例えば、スピンドルコーティング、スライドバーコーティング、スピンドルコーティング、押し出しコーティング、メニスカスコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング等に対しても適切である。該印刷及び／又はコーティング技術は、その後の及び／又は同時の照射（例えば、紫外光による、以下の論述を参照）にさらに適合させることができる。10

【0037】

[0043]該基板は、半導体（例えばシリコン）、ガラス、セラミック、誘電体、プラスチック及び／又は金属のウエーハ、プレート、ディスク、シート及び／又はホイル、好ましくは、シリコンウエーハ、ガラスプレート、セラミックプレート若しくはディスク、プラスチックシート若しくはディスク、金属ホイル、金属シート若しくはディスク、及びラミネートした若しくは重構造のそれらの組合せからなる群から選択される部材を含むことができる。例えば、該基板は、その上に1つ又は複数の誘電体、バッファ、平坦化及び／又は機械的支持層（例えば、ポリイミド又はその他のポリマー、シリコン及び／又は酸化アルミニウム等）をさらに含むことができ、それらはそれら自体がパターン化されており、及び／又はその上にパターン化された半導体、導体及び／又は誘電体の形体を有することができる。従って、本インクは、コーティングを施した基板の一部に直接、又はその（コーティングを施した）基板の1つ又は複数のパターン化した形体上に少なくとも部分的に印刷することができる。上記のパターン化した形体は、印刷、フォトリソグラフィー、又はその他の既知のパターンング工程によって形成しておくことができる。本発明は、誘電体材料をコーティングしたプラスチックの薄いシート又は金属ホイル上に（半）導体パターンを印刷するのに特に適する。その誘電体層は、該ホイルへの電気的接続を容易にする開口部をその中に有することができる。1例において、そのホイルは、ワイヤレスデバイスのアンテナとしての役目を果たすことができる。2030

【0038】

[0044]一実施形態において、本発明は、上で開示したような液体（ポリ）シラン又は金属前駆体を含有するインクを、所定の断面の形体（例えばドーム型）及び／又は形状（例えば、ライン、長方形、T型形状、L型形状、H型形状、ダンベル形状又はタブ等の異方性形状、又はその他の形状、例えば、円若しくは四角、それらの任意の組合せ）を形成するために印刷することに関連する。図1A及び1Bに示されているように、印刷されたインク中の溶質（例えば（ポリ）シラン）は、印刷された形体（例えば、アイランド、ライン又はその他の形状）のコーナーにピンニングライン2を形成するために沈殿させることができる。形状ピンニングの制御は、特に該インク組成物の粘度が該材料の前駆体の質量負荷に対応する場合は、該質量負荷（すなわち、該溶質中の（ポリ）シランの量）を増すことにより、及び／又はそのインクを、印刷の途中又は直後（例えば、0.1秒～10秒以内）に、該溶質の重合又は架橋を、従って電気的に活性な材料のさらなる前駆体の沈殿を、もたらすことができる照射（例えば、紫外線放射による）によって改善することができる。その他の工程条件（例えば、インク前駆体の分子量、インク粘度、溶媒の蒸発速度4050

、基板温度、照射（例えば紫外線）出力、照射（例えば紫外線）波長等）を制御することによって、ラインのピンニングをさらに制御でき、印刷される形体の寸法（例えば、形体の幅及び高さ）の再現性を可能にすることができます。これらの工程の均衡によって、印刷後の適当な時間内の許容範囲のピンニングをもたらすことができる。その上、溶媒の蒸発速度の制御は、該溶質が沈殿する点に影響し、それ故、そのピンニングラインがいつ形成するかに影響を及ぼすことができる。

【0039】

[0045] (ポリ)シラン材料をインクジェット印刷する好ましい工程条件としては、該溶質材料の1～40重量%（好ましくは20～30重量%）の質量負荷、2～15cPの粘度、約1～100kHz（好ましくは、5～50kHz、10～25kHz、又はその中の値の任意の他の範囲）の印刷周波数、並びに、場合によって、0.1～15W/cm²（好ましくは、0.5～10W/cm²、1～5W/cm²、又はその中の値の任意の他の範囲）の紫外線出力、0.01mJ/cm²～1.2J/cm²の範囲の線量、及び200～450nm（好ましくは250～380nm、又はその中の値の任意の範囲）の紫外線波長を有する紫外線照射を挙げることができる。金属前駆体材料をインクジェット印刷する好ましい工程条件としては、該溶質の1～40重量%（好ましくは20～30重量%）の質量負荷、約1～100kHz（好ましくは、5～50kHz、10～25kHz、又はその中の値の任意の他の範囲）の印刷周波数、並びに、場合によって、0.1～15W/cm²（好ましくは、0.5～10W/cm²、1～5W/cm²、又はその中の値の任意の他の範囲）の紫外線出力、0.01mJ/cm²～1.2J/cm²の範囲の線量、及び450～1000nm（又はその中の値の任意の範囲）の紫外線波長を有する紫外線照射を挙げることができる。該基板は、所望の溶媒蒸発速度に従って同時に起こるように加熱する（蒸発させる溶媒によって、一般的には、30～90の範囲）ことができる。特定の実施形態において、液滴ピッチ又は液滴対液滴の間隔（2次元の配置のそれぞれの軸に沿って同じであるか異なり得る）は、約1～500μm（又はその中の値の任意の範囲）であり得、印刷されたインクと基板との間の接触角は、0°から約90°まで（又はその中の値の任意の範囲）であり得る。0°の接触角は、0°と測定された接触角を表すが、実際は、その接触角は、0°よりわずかに大きい。

【0040】

[0046] (ポリ)シラン材料を印刷するとき、その印刷ステップは、不活性及び/又は還元性雰囲気のもとで行うことができる。従って、その方法は、(i)基板が置かれている雰囲気をバージするステップと、次いで(ii)不活性及び/又は還元性ガスを印刷ステップの前にその雰囲気中に導入するステップとをさらに含み得る。さまざまな実施形態において、その不活性及び/又は還元性ガスは、He、Ar、N₂等を含むことができ、さらに、H₂、NH₃、SiH₄、及び/又はその他の気相還元剤の源をさらに含むことができる（例えば、最大約20容積%までの量で）。その不活性及び/又は還元性ガス雰囲気は、不注意による及び/又は望ましくない酸化物の形成が少しでも発生することを減らすことができる。好ましい実施形態においては、該組成物は、不十分なデバイスの性能をもたらす可能性のある形成される膜中の許容できない高い酸素含量を避けるために、不活性雰囲気（好ましくはO₂レベル<<1ppmを有する）のもとで印刷することができる。一実施形態において、該不活性雰囲気は、Arから本質的になり、さらに含むことができるのは、0.1ppm未満のO₂及び100ppm未満のN₂である。

【0041】

[0047] 本発明の一態様は、該基板上の組成物を成膜する間、又はその直後（例えば、0.1秒～10秒以内）に液相の（ポリ）シラン組成物に照射するステップを含む。（ポリ）シラン類を含む複数の実施形態において、この工程は、少なくとも1つの断面の外形寸法に沿ったドーム型の輪郭を有する半導体の外形を提供することができる。何らかの特定の理論に拘束されることを意図するものではないが、印刷の途中又は直後の該組成物の照射によって、その中の（ポリ）シラン化合物（複数可）のオリゴマー化、重合及び/又は架橋を引き起こされ、それによって、該組成物の揮発度が減少し、該組成物の粘度及び/

又はその中の該（ポリ）シラン化合物（複数可）の平均分子量が増大し、及び／又は印刷されたインクが、蒸発している間にコーヒーリング型の断面の輪郭を形成する傾向が減少するものと考えられる。該基板が、該印刷工程のある部分の間に照射が無くてIVA族元素の前駆体を含有する液相組成物により覆われている場合、そのインク組成物は広がり（例えば、（ポリ）シランインクの印刷されたパターンの縁又は外形に向かって移動する）、及び／又は望ましくない形状及び／又は断面の輪郭を有する印刷形体を形成する可能性がある。

【0042】

[0048]該照射ステップは、印刷されたインク組成物に、（ポリ）シラン材料の場合は、
200 nm～450 nm、例えば、220 nm～400 nm、又は250～380 nmの範囲（又はその中の値の任意のその他の範囲）、或いは、金属前駆体材料の場合、250
nm～1000 nm、例えば、450 nm～900 nm、又は480～780 nmの範囲（又はその中の値の任意のその他の範囲）の波長（又は波長域）を有する光を照射することを含み得る。
10
非紫外線のための適当な発生源としては、白色光源、Xeランプ、可視LED、ダウンコンバート性リン光体をコーティングした紫外LED、IRランプ及びレーザー、可視レーザー、等が挙げられ、ランプ出力口と照射すべき試料との間に置かれている1つ又は複数の紫外線フィルターを有する紫外線源を含む。紫外線の適当な発生源は、本質的に任意の紫外線源、例えば、水銀蒸気及び／又は水銀アークランプ、紫外LED、紫外レーザー、等、或いはランプ出力口と照射すべき試料との間に置かれている1つ又は複数の可視及び／又はIRフィルターを有する白色光源又はその他の非紫外線光源等を含むことができる。該放射線量は、約0.1～15、0.75～10又は1～5ワット/cm²（又はその中の値の任意のその他の範囲）の出力を有する光源を用いて、0.01 mJ/cm²～1.2 J/cm²の範囲内であり得、それは直接、又は光ガイド若しくはスリットを通して送ることができ、及び／又はそれは該基板及び／又は印刷された（ポリ）シランインクの位置に焦点を合わせることができる。印刷されたインクの一定の領域のみに選択的に照射するためには、該ランプからの放射線を、マスク（例えば、印刷された（ポリ）シランインクの照射を望まない領域で紫外線を一般に遮断するクロムのパターンをその上に有する石英板）を通せばよい。
20

【0043】

[0049]任意の形の放射線（より具体的には、任意の波長の光）を使用することができるが、該照射ステップは、紫外線を照射することを好ましくは含む。かかる照射は、架橋したオリゴマー及び／又はポリマーの水素化（ポリ）シランの膜を一般に生じ、それは後に、電子デバイスに適するアモルファス水素化半導体膜（例えば、アモルファス水素化シリコン膜）に転化することができ（例えば加熱によって）、それは場合によって本明細書において説明するさらなるアニーリングをした際に微晶質及び／又は多結晶質の膜を形成する。かくして本発明は、印刷された液体の（ポリ）シラン組成物から業務用品質を備えた半導体の形体を提供することができる。
30

【0044】

[0050]該照射ステップは、印刷／成膜ステップに関しては、不注意による及び／又は望ましくない酸化物形成の発生を減らすために、不活性及び／又は還元性ガスのもとで好ましくは行う。同様に、該照射ステップは、（i）該（ポリ）シランを架橋、異性化、オリゴマー化及び／又は重合するため、（ii）該基板上にオリゴ及び／又はポリシランを含む実質的に均一な層を形成するため、及び／又は（iii）該組成物の平均分子量を増し、粘度を増し、及び／又は揮発度を減少するために十分な時間の長さで行うことができる。
40

【0045】

[0051]大まかに、該方法は、ピンニングライン及び／又はパターンにより画定され、前駆体（又はより高分子量の又はより不溶性のそれらの誘導体）を含む形体を形成するため溶媒を蒸発させるステップと、その前駆体（又はより高分子量の又はより不溶性のそれらの誘導体）をパターン化材料に転化するステップとを含む。一実施形態において、溶媒
50

を蒸発させるステップは、印刷されたインク組成物（及び／又は基板）を、約30から約200まで（例えば、30から約90まで、約80から約120まで、又はその中の値の任意のその他の範囲）の温度に加熱し、さらに、(i)残っている溶媒を除去し、及び／又は(ii)該前駆体をパターン化材料に転化する（例えば、該組成物を硬化する）前に該前駆体材料（例えば（ポリ）シラン）をオリゴマー化及び／又は重合させることを含むことができる。1つの実施において、かかる加熱（溶媒を除去し、及び／又は該前駆体材料をオリゴマー化及び／又は重合するため）は、雰囲気をかかる加熱に対して制御することができる通常のオープン又は炉（又は封入することができるチャンバー内のIR加熱ランプ）も使用することもできるが、不活性雰囲気のもとでホットプレート上に該基板を置くことによって行われる。好ましい実施形態において、該溶媒は、上で説明したように、形成された膜中の許容できない高い酸素含量を避けるため、O₂レベル<<1ppmの不活性雰囲気（好ましくはN₂よりAr）のもとで蒸発させる。
10

【0046】

[0052]該方法は、その乾燥したパターン化前駆体を半導体、導体又は誘電体材料の膜に転化するための硬化ステップをさらに含むことができる。（ポリ）シラン類の場合、硬化は、乾燥した組成物を少なくとも約300（好ましくは、少なくとも約350、より好ましくは少なくとも約400）の温度に、該組成物を、シリコン及び／又はゲルマニウムを含むアモルファス水素化膜に転化する十分な時間の長さで加熱することを一般に含む。かかる加熱は、少なくとも1分、3分又は5分の時間の長さで行うことができる。一般的な実施形態においてその最大加熱時間は約1～4時間であり得るが、高品質の膜は、約450で10～30分の加熱の後に得ることができる。
20

【0047】

[0053]一般的な実施において、上に（ポリ）シラン膜を有する基板（前駆体インクを基板に印刷する方法について上で説明したようにして調製される）は、ホットプレート上に置いて、約80の温度で約5～20分間加熱する。その後、その基板は、アルゴン流（O₂<0.1ppm）下の約350～450の温度のオープン中に約5～20分間入れる（本明細書では時々「ハード硬化」と称される）。この手順により、水素化したアモルファスな微晶質の及び／又は一部多結晶性のシリコンの形体が生ずる。

【0048】

[0054]さらなる実施形態において、該方法は、該基板及び印刷した「ソフト硬化」及び「ハード硬化」した形体を、一定の所定の又は望ましい特性又は品質を有する膜を提供するのに十分な温度に及び時間の長さで加熱することを含むアニーリングステップをさらに含む。例えば、アニールする膜が水素化されたアモルファスシリコン及び／又はゲルマニウム膜を含むとき、炉中で約600又はそれ以上の温度に、大まかには少なくとも約20分の長さの時間加熱するのは、そのアモルファスシリコン及び／又はゲルマニウム膜を実質的に脱水素するのに十分である。より高温及び／又はより長時間にわたるアニーリングの実施は、該膜の一部又は全部を（再）結晶化させ及び／又はドーパントの少なくともいくらか（存在する場合）を活性化させることができる。別法では、微晶質の又は多結晶性シリコン及び／又はゲルマニウム膜を形成するための及び／又はドーパントを活性化するためのアニーリングは、通常のレーザー結晶化及び／又は紫外線フラッシュランプアニーリングを含むことができる。
30
40

【0049】

[0055]好ましい実施形態において、該印刷及び硬化工程は、本明細書に記載の、O₂レベル<<1ppmの同じ純粋に不活性な雰囲気（好ましくはN₂よりAr）中で行うことができる。一実施形態において、該不活性雰囲気は、Arから本質的になり、0.1ppm未満のO₂及び100ppm未満のN₂をさらに含んでもよい。

【0050】

[0056]基板に印刷されたインクから形成される構造物の輪郭及び寸法は、該基板の表面エネルギーを調節して該基板と印刷されたインクとの間の接触角を最適にすることによって制御及び改善することができる。該表面の液滴の全体の広がりは、基板上のインクの接
50

触角を増すことによって減少させることができる。印刷されたインクに対する望ましい接触角は、比較的低い（例えば、0°から15°まで）。かかる接触角は、該形体又はラインの幅を（及び、直接又は間接的に該形体又はラインの高さを）微調整するために使用することができる。

【0051】

[0057]基板の表面エネルギーは、望ましいパターンの輪郭が得られるように、表面変性剤を印刷するかそのような薬剤を該基板にコーティングすることによって、特定の基板（例えば、Siウエーハ表面、例としては二酸化ケイ素、Al_yO_z、TiN等が挙げられるSiO_x、窒化物、又は金属酸化物表面層をコーティングしたガラス基板又は金属ホイル）の上の印刷された液体の接触角を最適化することによって修正することができる。基板変性のために使用する具体的な塗料は、変性される表面に合わせることができる。例えば、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）等のシラザン類、トリメチルシリルクロリド等のハロシラン類、及びメチルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類は、Si及び/又は酸化ケイ素表面と反応させ、それらを変性することができる。10

【0052】

[0058]例えば、HMDS塗料が浄化したSi表面に蒸着される場合、印刷されたciss-デカリン中の（ポリ）シランを含有するインクに対して約35～40°の接触角を得ることができる。一実施形態において、ウエーハは、150℃に加熱し、N₂及び真空下で3回繰り返して該基板表面に吸着された水を除去することができる。それは、次に、HMDSの10～15トール（例えば12.8トール）の圧力下で、150℃で3分間加熱し、周囲温度まで冷却することができる。該ウエーハはそのときHMDSにより被覆されているものと考えられる。20

【0053】

[0059]該基板と印刷されたインクとの間の接触角は、Si表面を、H₂O₂水で10分間又は場合によって10分間のH₂O₂水洗浄が後に続く「ピラニア」洗浄（濃H₂SO₄/H₂O₂水溶液）で10分間洗浄することによって、さらに低下（0°の低さまで）させることができる。加えて、中間の接触角（例えば5°と30°の間）を、HMDSコーティング表面を採用し、所定時間及び所定UV出力（例えば、0.1～15ミリワット/cm²、10秒～30分）の制御されたUV/Oゾン処理、又は所定時間及び所定RF出力（例えば1～5000W、1秒～60分）の制御されたO₂/プラズマ処理により、その被覆率を減少させることによって生み出すことができる。HMDSを部分的に又は完全に除去する別の方法としては、所定時間（例えば1～60分）のH₂O₂及びH₂SO₄（ピラニア）の高温浴（例えば30～90℃）が挙げられる。これらの同じ方法又はそれらの変形を他の表面改質及び表面に適合させることができる。例えば、該方法は、親水性又は疎水性表面に適合させることができる。30

【0054】

[0060]表面エネルギー変性表面の高解像度パターンニングが、いくつかの方法によって得ることができる。パターン化した接触マスクは、HMDSコーティング試料の上に置き、UV/Oゾンに過剰暴露したとき、接触角が、露光されない場所では高く、表面が紫外線及びオゾンに暴露される場所では低下している（例えば、ほぼ0°）パターン化した表面をもたらすことができる。（ポリ）シランインクをかかる領域に印刷することによって、インクの液滴が低い接触角パターンの形状をとることが可能となる。本明細書に記載の表面エネルギーを調節、修正、変化又はパターン化する方法は、本明細書の他の場所に記載されている他の基板類及び層類にも応用可能である。40

【0055】

[0061]基板の表面エネルギーをパターン化するその他の方法としては、高解像度レーザー（UV、可視、又はIRレーザー印刷手段等）を使用して成膜後にHMDSコーティングした表面をパターン化することが挙げられる。異なる波長の光に感應する表面改質に対しては、選択された表面変性剤と反応させるため、又はそれを該基板に接着している結合を開裂させるために、IR、可視等の他のレーザー波長又は帯域を使用することができる50

。別の方法としては、液体の界面活性剤（H M D S 等）をポリ（ジメチルシロキサン）（P D M S ）又はその他の高解像度スタンプ又はローラー（例えば、グラビア印刷を用いる）から成膜させることを含む。

【 0 0 5 6 】

[0062]工程条件（例えば、質量負荷、インク前駆体の分子量、インク粘度、基板温度、U V 出力、U V 波長、印刷と照射との間の時間間隔、基板の表面エネルギー、等）の制御は、半導体、金属又は誘電体の形体の寸法（例えば、幅、長さ及び断面の輪郭）のより正確な制御及び再現性を可能にすることができます。上記の工程条件は、所定の幅、長さ及び断面の輪郭を有する印刷された形体（例えば、金属、誘電体又は半導体のライン、アイランド、長方形、T 型形状、L 型形状、H 型形状、ダンベル形状、タブ、円、四角、それらの組合せ等）を再現可能なように形成するために十分に制御することができます。10

【 0 0 5 7 】

〔典型的な半導体薄膜〕

[0063]本発明のなおさらなる態様は、水素化アモルファス微晶質又は多結晶性のI V A 族元素を含む所定の形状又は外形及び少なくとも1つの軸に沿ったドーム型の輪郭を有する半導体薄膜の形体又は構造物に関する。上記の印刷された半導体の形体を形成する方法は、I V A 族元素（複数可）を含有する半導体材料を含む基板上のパターン（ライン、アイランド、長方形、T 型形状、L 型形状、H 型形状、ダンベル形状、タブ、円、四角、それらの組合せ等）又はデバイス（例えば、キャパシタ、ダイオード、レジスタ、又はT F T ）の層を形成するために使用することができる。本発明による半導体の形体は、1つ又は複数のI V A 族元素（複数可）（例えば、S i 及び / 又はG e ）、及び約0 . 1 原子%未満の酸素（好ましくは0 . 0 5 原子%未満の酸素）、約1 0 0 p p m 未満の窒素（好ましくは、3 0 p p m 未満の窒素）、及び約0 . 1 原子%未満の炭素（好ましくは0 . 0 5 原子%未満の炭素）を一般に含む。該パターン化した形体は、約1 ~ 約1 0 0 μ m （例えば、2 ~ 5 0 μ m 、5 ~ 2 0 μ m 、又はその中の値の任意のその他の範囲）の幅を有することができる。該パターン化した形体は、約5 n m ~ 約1 0 μ m （例えば、2 5 n m ~ 約1 μ m 、5 0 n m ~ 約1 0 0 n m 又はその中の値の任意のその他の範囲）の（最大の）高さを有することができる。20

【 0 0 5 8 】

[0064]図1 A 及び1 B （これは、半導体ラインに必ずしも限定されない）は、本発明に従って形成することができる印刷されたライン又はアイランド1 を示す。図1 A は、幅W 及び丸い角又は末端3 を有する印刷されたライン又はアイランド1 の包括図を示す。図1 B は、印刷されたライン又はアイランド1 の幅を横断するドーム型の輪郭4 を有する印刷されたライン又はアイランド1 の断面図を示す。図1 A に戻って言及すると、印刷されたライン又はアイランド1 の長さに沿った断面の輪郭は、その長さの少なくとも一部（例えば、印刷されたライン又はアイランド1 の末端3 から長さ軸に沿った1 個より多い液滴直径の長さ軸に沿った点までの、好ましくはその中間点又はそのほぼ中間点における長さ軸に垂直な面によって画定される印刷されたライン又はアイランド1 のそれぞれ半分）に沿って実質的にドーム型であり得る。一実施形態において、印刷されたライン又はアイランド1 の最大高さH は、印刷されたライン又はアイランド1 の幅W より小さい。印刷されたライン又はアイランド1 の少なくとも1 つの軸に沿った、又は軸を横切る丸い角3 又はドーム型の輪郭4 は、通常のリソグラフィーで画定したデバイスの形体においては容易に得ることができない重要なデバイス及び信頼性の利点を見越すことができる。3040

【 0 0 5 9 】

[0065]例えば、少なくとも1 つの軸に沿って丸い角及びドーム型の輪郭を有する印刷された活性半導体の形体は、全体の形体にわたる（例えば、シリコン薄膜トランジスタにおけるチャネル領域にわたる）熱酸化物の均一な成長を可能にする。一般的に、尖った角におけるストレス効果によって、酸化ケイ素の成長は、遅れる可能性があり、これらの場所では著しく薄い誘電体がもたらされ得る。これは、早すぎる絶縁破壊及び漏洩をもたらし得る高められた電界効果及びこれらの位置における特定の作動電圧に対する漏洩を引き起50

こし得る。本発明の印刷された半導体、導体、及び／又は誘電体の形体のドーム型輪郭及び丸い角は、そのような問題を実質的に避け、そこから形成されるデバイスの品質、寿命、及び／又は収率を著しく改善することができる。

【 0 0 6 0 】

[0066] ドーム型輪郭及び丸い角を有する印刷されたゲート電極も印刷後の制御された等方性エッティングを可能にすことができ、それにより印刷されたトランジスタにおける限界寸法（ゲート長など）を減少させる簡単且つ有効な方法を提供することができる。2つ以上の形体が（金属相互接続など）交差点を有する場合（且つそれはその交差点で1つ又は複数のさらなる膜をその形体の間に有し得る）、その下にある形体（複数可）は、印刷することができ、本発明による丸い角及びドーム型の輪郭を有することができ、それが鋭い段のない滑らかなトポロジー転移を可能にし、それによってその上にある形体（複数可）及び／又は膜（複数可）のその成膜及び／又は形成（例えば印刷による）の途中の不連続を防ぐ。その結果、その後成膜又は印刷される構造物のより均一な段の被覆率を得ることができる。金属接続形体の場合、中間層誘電体の厚さは、鋭い角（通常のリソグラフィーで画定した金属形体に特有）は実質的に避けられるので減少させることができ、従って、鋭い角の上の等角被覆の問題は実質的に取り除くことができる。10

【 0 0 6 1 】

[0067] その上、本発明に従って印刷された半導体の形体の上又は面に形成されたゲート電極は、その印刷された半導体の形体中のトランジスタチャネルの上（又は面）の鋭い移行領域又は段と一般に重ならず、さもなければ付着されるとき不連続性であり得る電極材料（モリブデンなど）の使用を可能にする。通常の工程においては、かかる材料の使用は、それにより形成された形体の寸法を増加する高温のレジストリフロー、並びにゲート電極中若しくはそのための傾斜エッチ及び／又は合金元素の使用を必要とすることがある。論理デバイスについては、鋭い角及び相対的に薄いゲート酸化物の除去により、変動の源を減少し、漏洩を減少し、しきい電圧制御（ゲート酸化物の不均一性によって悪影響を受けることがある）を改善することができる。20

【 0 0 6 2 】

[0068] 印刷された構造物の断面の輪郭は、印刷された液体と基板との間の接触角を制御することによってさらに最適化することができる。これは、インクの質量負荷；インクの粘度及び沈殿に影響するインク溶質（例えば、（ポリ）シラン又は金属前駆体）の平均MW；照射線量；及び印刷操作の頻度[例えば、印刷ヘッドからの液滴の放出（又はその液滴の基板との接触）と基板上の液滴／アイランドへの任意的な照射との間の時間]に呼応して働く重要な因子である。基板の印刷された領域からのインク液滴の広がりは、基板上の液滴の接触角を増すことによって減少させることができる。その接触角は、基板の表面エネルギーを調節することによって制御することができる。IVA族元素前駆体インクの場合、基板表面をより疎水性にすることによって（例えば、該基板に疎水性化合物をコーティングする）、その接触角を増すことができる。シリコンウエーハ類及び金属ホイル類等の酸化物をコーティングした基板上に印刷されたIVA族元素前駆体インクについての基板接触角は、ある場合には0～15度（例えば、好ましくは0°より大きく5°まで）であり、かかる接触角は、形体幅を（及びその形体の高さ又は最大高さを直接又は間接的に）微調整するために調節することができる。3040

【 0 0 6 3 】

[0069] 丸い角及びドーム型の輪郭を有する印刷された形体は、そのドームの全体表面にわたる均一なケイ素化（又は接触形成）も可能にすことができる。所与のドーム面積（例えば、デバイス上の形体のフットプリント又は外形）に対して、該接触面積は、同じフットプリント又は外形のリソグラフィーで画定した形体より大きい可能性があり、それにより、他の点では同等なリソグラフィーで画定した形体に比して、金属シリサイドをその表面に含有するドーム型構造物のオーム抵抗を減少させる可能性を与えている。

【 0 0 6 4 】

[0070] 現在開示されている方法に従う液体インク組成物を印刷することにより、異方性50

形状（例えば、さまざまな幅、長さ及び高さの値を有し、又は全体の他の寸法に沿って、該形体の幅及び／又は長さ寸法の少なくとも1つに対して少なくとも2つの異なる所定の値を有する）、及び場合によって、図2の断面図において見られるように、少なくとも1つの寸法の中でスムーズに変化するドーム型断面の輪郭を有する印刷された形体を提供することができる（例えば、米国特許出願公開第2008/0048240号明細書参照）。本発明を用いて印刷可能な異方性形状としては、それらが印刷された形体の少なくとも1つの軸に沿って丸い角及び（場合によって）ドーム型の輪郭有する限り、長方形、T型形状、L型形状、H型形状、ダンベル形状、タブ（例えば、主要な又は本来の形状から直角の又は角を成す拡大）、及びそれらの組合せが挙げられる。当然ながら、本発明は、また、等方性の形状、例えば、円又は正方形などにも適用可能である。

10

【0065】

[0071]一実施形態において（例えば、図1Bに示されている）、印刷によって得られた理想的な構造物の断面の輪郭は、水平（X）の寸法の関数としての断面の上部表面に沿った点におけるタンジェントの値によって数学的に定義することができる（図2参照）。図2は、Wの断面幅を有する印刷された形体の意図された断面の輪郭を定義している。X₀は、該形体の最大高さにおける水平の点を示す（X₀は、場合によって、ドーム型の輪郭の水平中間点であり得る）。变数x_iは、X₀より小さい水平値を表す（すなわち、0 < x_i < X₀）。变数x_{i_i}は、X₀より大きい水平値を表す（すなわち、X₀ < x_{i_i} < W）。x_iの任意の値におけるタンジェントは、dy/dx_iによって与えられ、X₀におけるタンジェントは、dy/dX₀によって与えられる。図2のドーム型の輪郭は、x_iの任意の値に対してdy/dx_i > dy/dX₀によって定義することができ、ここでdy/dx_iは、x_iの連続的な増加をする各値において絶えず減少する。x_{i_i}の任意の値におけるタンジェントは、dy/dx_{i_i}によって与えられる。図2のドーム型の輪郭は、また、x_{i_i}の任意の値に対して、dy/dx_{i_i} < dy/dX₀によって定義することができ、ここでdy/dx_{i_i}は、x_{i_i}の連続的な減少をする各値において絶えず減少する。この段落及び図2で定義されているドーム型の輪郭は、本明細書で述べられているドーム型断面の輪郭を有する印刷された半導体、金属又は誘電体の形体の利点を提供する。しかしながら、この数学的な説明は、理想輪郭を提供しており、実際は、現在開示されている方法に従って印刷された形体の表面及び／又は輪郭中には小さな欠陥又は不整が存在し得ることを理解すべきである。

20

【0066】

[0072]図3～6は、本発明に従って実際に印刷した半導体の形体から集めた画像及び表面形状測定装置のデータを示す。図3は、8pL DPN（drive per nozzle）インクジェットヘッド及び1mLのカートリッジを有するディマティックス（Dimatix）DMP（Dimatix Materials Printer）インクジェットプリンターを用いて、1.1μmの熱酸化物が上に成長したSiウエーハ上に印刷された、蒸留したciss-デカリン中のシクロペンタシランの触媒脱水素カップリング（例えば、米国特許出願公開第2008/0085373号明細書参照）によって調製したポリシランの20重量%を含有するインクから形成された印刷ライン10の光学像を示す。印刷条件としては、50のプレート温度、500μmのフライハイト、5kHzの液滴印刷周波数、5m/秒の液滴速度、約0°の接触角、30μmのピッチ、及び5W/cm²のUV出力の1mJ/cm²の照射線量での250～450nmの波長照射の適用が挙げられる。印刷ライン10は、約70μmの平均幅及び約435μmの最大長さを有する。図3に示すように、印刷された形体は、実質的に丸い角を有する。

30

【0067】

[0073]図4は、図3の印刷ライン10の輪郭の表面形状測定装置のスキャンにより断面をプロットしているグラフである。そのy軸は、印刷ライン10の輪郭のnmでの高さを示し、一方、ライン10が印刷される基板の表面は0nmのところである。該データは、該印刷ラインが実質的に滑らかな、約45～50nmの最大高さを有するドーム型の輪郭を有することを示している。（該スキャンの中の高周波のノイズは測定中の環境振動に由

40

50

来している)。かかる形体は、薄膜トランジスタのチャネル層又はゲートとして特段の用途を有し得る。

【0068】

[0074]図5は、1 pL DPN (drive per nozzle) インクジェットヘッド及び1 mLのカートリッジを有するディマティックスDMP (Dimatix Materials Printer) インクジェットプリンターを用いて、1.1 μmの熱酸化物が上に成長したSiウエーハ上に印刷された、(i)シクロペンタシランの触媒脱水素カップリングによって調製したポリシランの20重量%、及び(ii)蒸留したcis-デカリン中の5重量%のシクロペンタシランを含有するインクから形成された印刷ライン15a～15bの光学像を示す。印刷条件としては、50 のプレート温度、50 10 μmのフライハイト、3 kHzの液滴印刷周波数、10 m / 秒の液滴速度、約0°の接触角、25 μmの最低ピッチ、及び0 W / cm²のUV出力での250～450 nmの波長照射の適用が挙げられる。印刷ライン15は、約20 μmの平均幅及び最大長さ > 50 0 μmを有する。図5に示すように、印刷された形体は、実質的に丸い角を有する。

【0069】

[0075]図6は、図5の1つの印刷ライン15a～15bの輪郭の表面形状測定装置のスキャンにより2次元のデータをプロットしているグラフである。そのy軸は、印刷ラインの輪郭のnmでの高さを示し、一方、ラインが印刷される基板の表面は0 nmのところであり、x軸は、輪郭スキャンのμmでの水平距離を示している。図6の該データは、この狭めの印刷ラインもまた、実質的に滑らかな、約65 nmの最大高さを有するドーム型の輪郭を有することを示している。同じインク及び同じ印刷条件を用いて印刷した他のラインは、同様の再現性のある結果を示した。 20

【0070】

[0076]特定の実施形態において、電気的に機能する材料のパターンは、100 nmから100 μmまで、好ましくは、0.5 μmから50 μmまで、より好ましくは、1 μmから20 μmまでの幅を有するたくさんのライン又はその他の形体を含むことができる。そのラインは、100 nmから100 μmまで、好ましくは、200 nmから50 μmまで、より好ましくは、500 nmから10 μmまでの形体間(例えばライン間)間隔(又はピッチ)を有することができる。その上、該形体の少なくともサブセットは、1 μmから5000 μmまで、好ましくは、2 μmから2000 μmまで、より好ましくは、5 μmから1000 μmまでの長さ、及び0.001 μmから1000 μmまで、好ましくは、0.01 μmから500 μmまで、より好ましくは、0.05 μmから250 μmまでの厚さ(又は最大高さ)を有することができる。その上、該形体は、第1の軸に沿った実質的に同一線上にある形体(例えば平行ライン)の第1の組、及び該第1の軸と垂直の第2の軸に沿った実質的に同一線上にある形体(例えば平行ライン)の第2の組を含むことができる。平衡及び垂直の形体は、隣接する形体(例えばライン)からの悪影響を最小限にし、及び/又は隣接する形体からの電磁界効果の予測可能性を最大にするけれども、パターン化した形体は、設計及び形成する(例えば、印刷によって)ことができる任意の形状及び/又は任意のコースを取ることができる。 30

【0071】

[0077]好ましい実施形態において、印刷された半導体薄膜の形体は、水素化アモルファス微晶質又は少なくとも部分的に多結晶性のIVA族元素の膜を含み、そのIVA族元素は、シリコン及びゲルマニウムの少なくとも1つを含むかそれらから本質的になり、ドープされていてもドープされていなくてもよい。特定の実施形態において、該薄膜構造物中のIVA族元素は、シリコンを含むか又はシリコンから本質的になり、ドーパント(B、P、As又はSb)であり得るが、好ましくはB又はPである)は、約10⁻⁶から約10⁻²個原子 / cm³までの濃度を有することができる。該薄膜中のドーパントの濃度プロファイルは、アモルファス状態を含めた膜の実質的な厚さ又は深さを通して著しく変動することはできない。

【0072】

10

20

30

40

50

[0078]印刷された半導体パターンは、 $0.005\text{ }\mu\text{m}$ から $1000\text{ }\mu\text{m}$ まで（例えば、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ から $10\text{ }\mu\text{m}$ まで、 $0.025\text{ }\mu\text{m}$ ～ $1\text{ }\mu\text{m}$ まで、又はその中の値の任意のその他の範囲）の最大高さを有することができる。本方法（複数可）により、及び／又は本組成物（複数可）から調製された印刷された形体は、照射がIV族前駆体インクの印刷に直ぐに続かない工程（例えば、照射が無いか又は約10秒を超える遅れがあるとき）により、及び／又はさもなければより低い粘度、より低い分子量の溶質、及び／又はより小さい質量負荷の溶質を有する同一の組成物から製造された膜と比較して、より大きい輪郭の均一性を示すことができる。

【0073】

[0079]同様に、該金属パターンは、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ から $1000\text{ }\mu\text{m}$ まで（例えば、 $0.025\text{ }\mu\text{m}$ から $10\text{ }\mu\text{m}$ まで、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ ～ $2\text{ }\mu\text{m}$ まで、又はその中の値の任意のその他の範囲）の最大高さを有することができる。本方法（複数可）により、及び／又は本組成物（複数可）から調製された膜は、他の工程により、及び／又はより低い粘度、より低い分子量の溶質、及び／又はより小さい質量負荷の溶質を有する他の金属前駆体インクから製造された膜と比較して、より大きい厚さ及び輪郭の均一性を示すことができる。

【0074】

〔典型的な薄膜デバイス〕

[0080]本発明は、目下の印刷された、ドーム型の半導体薄膜の形体、その印刷された半導体薄膜の形体の上部又は下部のデバイス端子層、及びその印刷された半導体薄膜の形体及び／又はそのデバイス端子層と接する1つ又は複数の金属化構造物を含んでいるデバイス、例えば、薄膜キャパシタ、ダイオード（例えば、ショットキー（S ch o t t k y ）ダイオード、ツェナー（Z e n e r ）ダイオード、フォトダイオード等）、レジスタ又は薄膜トランジスタなど、にも関する。一実施形態において、該薄膜トランジスタは、第1の印刷されたドーム型半導体薄膜形体、その上の薄い誘電体層、及びその上の第2の印刷されたドーム型半導体薄膜形体（場合によってドープされている）を有することができるトランジスタゲート層を含むボトムゲートトランジスタを有する。かかる実施形態においては、その第2の印刷された半導体薄膜形体は、トランジスタソース、チャネル及びドレンを含有する。別法では、該基板は、該トランジスタゲートを含むことができ、該（第1の）印刷されたドーム型半導体薄膜形体がトランジスタソース、チャネル及びドレンを含む。

【0075】

[0081]別の実施形態において、該トランジスタゲート層は、該トランジスタソース、チャネル及びドレンの上であり得る（いわゆる「トップゲート」トランジスタ）。いずれにせよ、該ソース／ドレン端子層は、印刷されたドーム型のドープした半導体薄膜形体を有する。しかしながら、「トップゲート」の場合には、そのトランジスタゲート層は、通常の半導体材料、通常の導電性材料、又は2つ以上の通常の半導体及び／又は導電性材料（例えば、遷移金属シリサイド、例えば、ニッケルシリサイド、チタンシリサイド、コバルトシリサイド、モリブデンシリサイド又はタングステンシリサイド等を大量にその上にドープしたシリコン）のラミネート物を含むことができる。そのトランジスタは、さらに、該ソース／ドレン端子層のソース及びドレン構造との物理的及び／又は電気的接触における（及び、場合によって、該ゲート層との物理的及び／又は電気的接触における）接触構造及び／又は1つ又は複数の金属化構造をさらに含むことができる。

【0076】

[0082]別の実施形態において、MOSキャパシタ等の薄膜キャパシタは、半導体層（例えば、ドープした又はドープしていないアモルファスSi又はポリシリコン）をその上に形成（例えば本発明に従って）することができるAl₂O₃等の酸化物層の下にAl等の下の金属層を含む。一般に、上の金属層（例えば、Al、Al合金、Ni又はAgの）を次にドープした半導体層の上に形成する。別の実施形態において、該半導体層は（i）下のドープしないか又は軽度にドープしたアモルファスシリコン又はポリシリコン層及び（ii）上の重度にドープしたアモルファスシリコン又はポリシリコン層を含む。一般に、

10

20

30

40

50

上のより重でドープしたシリコン層は、底部のより少なくドープした又はドープしていないシリコン層よりも薄い。別法では、そのキャパシタ層は逆にすることができる（例えば、下の金属の上にドープしたシリコン、その上に酸化物、その上に上の金属）。ツエナーダイオードは、同様の工程によって製造することができ、そこでは異なるドーパントのタイプ（例えば、p、n 又は i）及び / 又は濃度レベルを有する複数の（ドープした）半導体層を、当技術分野では周知のように連続して順次形成することができる。ショットキーダイオードもまた同様の工程によって製造することができ、そこでは 1 つ又は複数の（ドープした）半導体層（本発明に従って形成される）及び金属層を互いに接触させて（例えば、積み重ね又はラミネートタイプの構造の状態で）当技術分野では周知のような金属 - 半導体接合を形成するように形成される。かかるキャパシタ類及びダイオード類中の金属及び / 又は半導体層のどれか又はすべては、本発明に従って形成する（例えば、印刷する）ことができる。目下の印刷された、ドーム型の、ドープした半導体膜を含む光ダイオードは、また、本明細書の（1 つ又は複数の）説明及び当技術分野では周知の技術に従って、光伝導性又は感光性材料（例えば、目下のドープした半導体膜）が光を受け、かかる光に応えて変化する（しかし予測可能な及び / 又は既定の）電気的性質及び / 又は機能を提供するように構成することができるように形成することもできる。かかるダイオード構造物の例及びその同じものを如何に製造及び使用するかは、米国特許出願公開第 2007/0273515 号明細書及び米国特許第 7152804 号明細書に開示されている。

【0077】

〔薄膜デバイスを製造する典型的方法〕

[0083] 本発明は、さらに、(i) 本明細書に開示されている方法に従って基板上に（ドープした又はドープしていない）IVA 族前駆体インクを印刷するステップと、(ii) その印刷したインクを照射及び硬化して上で述べたような半導体薄膜を形成するステップと、(iii) その膜と電気的つながりをもつ金属化構造物を形成するステップとを含む、キャパシタ、ダイオード、レジスタ及び / 又はトランジスタ等のデバイスを製造する方法に関する。その金属化構造物は、通常の金属成膜（例えば、通常のスパッタリング又は蒸着）及びフォトリソグラフィーにより、本明細書で述べたような金属インクを用いる印刷及び / 又は他の成膜技術により、市販の金属ペーストを通常どおりに施すことにより、通常の電気めっき又は化学めっきにより、或いは別法では、金属ソース / ドレイン（及び場合によってはゲート）コンタクトを生ずるレーザーパターン化技術により形成することができる。該方法は、印刷された半導体薄膜上又は基板（例えば、従来の単結晶シリコンウエーハ）上に酸化物及び / 又は窒化物（例えば、酸化ケイ素、窒化ケイ素）を従来どおり成長又は成膜させるステップをさらに含む。典型的な薄膜トランジスタ（TFT）は、米国特許出願公開第 2007/0007342 号、第 2007/0287237 号、第 2008/0042212 号、第 2008/0044964 号、及び第 2008/0048240 号明細書に記載されている 1 つ又は複数の工程ステップを用いて製造できるが、それはそれとして、少なくとも 1 つのステップに対して本明細書に記載のインク組成物及び印刷方法を使用する（例えば、基板にドープした又はドープしていない IVA 族前駆体インクを印刷する）ことによって製造することができる。

【0078】

〔結論 /まとめ〕

[0084] 本発明の実施形態は、電気的に機能する（例えば、シリコン及び / 又は金属の）及び / 又は誘電体の形体を印刷すること（例えば、インクジェット印刷）に関する。該実施形態は、電気的に活性な形体、例えば半導体又は金属のラインなど、或いは誘電体の形体、例えば、「重ね印刷（print-on）」ドーパント又はパターン化した保護層などの重要な寸法のより正確な制御を可能にする改善された印刷工程条件を提供する。例えば、所定の形状又は外形（例えば、ライン、長方形、T 型形状、L 型形状、H 型形状、ダンベル形状、タブ、円、四角、それらの組合せなど）で印刷される半導体、金属又は誘電体のインクは、ピンニング工程の改善された制御によって提供することができる。ピンニングに関する制御を改善するため、印刷される前駆体インクは、印刷中又は直後に放射線

10

20

30

40

50

を照射することができる。本発明は、(例えば)ポリシラン、ポリゲルマン、及び/又はポリゲルマシラン含有インクを用いて、薄膜トランジスタのチャネル(アイランド)及びゲートの両方を印刷するために特に有用である。

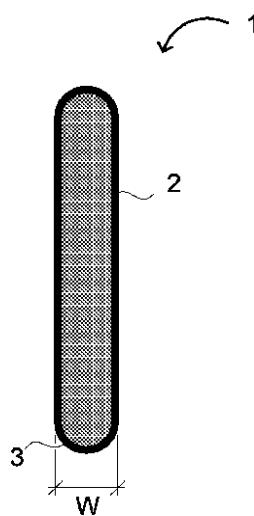
【0079】

[0085]本発明の具体的な実施形態のこれまでの記述は、説明及び記述を目的として示してきた。それらは、網羅的であるか又は本発明を開示した正確な形に限定することを意図されてはおらず、当然、上の教示を踏まえて多くの修正及び変更が可能である。該実施形態は、本発明の原理及びその実際の応用を最も良く説明するため、それによって、当技術分野の熟練した他の人々が本発明及び考えられる特定の用途に向くようにさまざまな修正をしたさまざまな実施形態を最も良く利用することを可能にするために選択され記述された。本発明の範囲は、本明細書に添付されている特許請求の範囲及びそれらに相当するものによって規定されることが意図されている。

10

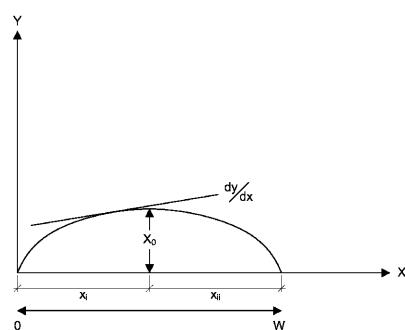
【図1A】

FIG. 1A



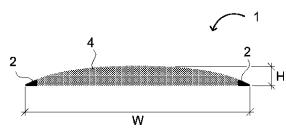
【図2】

FIG. 2



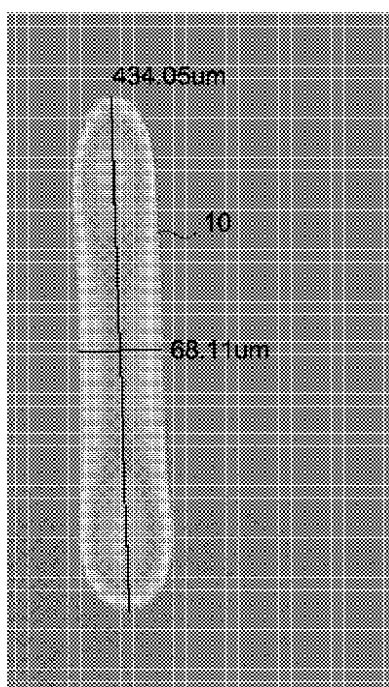
【図1B】

FIG. 1B



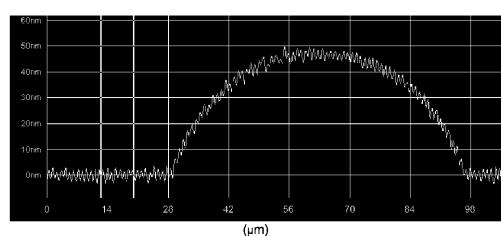
【図3】

FIG. 3



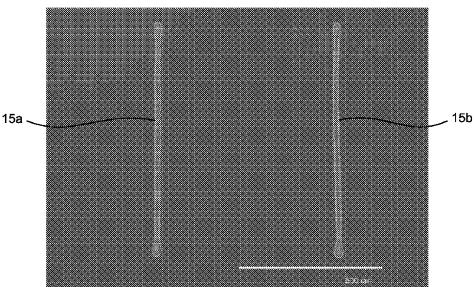
【図4】

FIG. 4



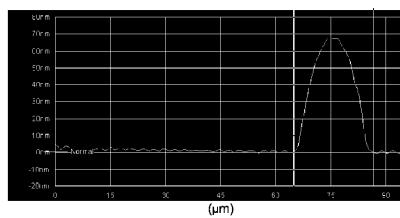
【図5】

FIG. 5



【図6】

FIG. 6



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 12/114,741

(32)優先日 平成20年5月2日(2008.5.2)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 シャー， エリック

アメリカ合衆国， カリフォルニア州， サンフランシスコ， グエッレロ ストリート 104
0 工一

(72)発明者 カマス， アーヴィンド

アメリカ合衆国， カリフォルニア州， マウンテン ヴュー， ティレラ コート 32

(72)発明者 ロッケンバーガー， ジョージ

アメリカ合衆国， カリフォルニア州， サン ホゼ， ナンバー8110， イースト テイラ
ー ストリート， 350

(72)発明者 森 育雄

アメリカ合衆国， カリフォルニア州， サン ホゼ， バーンサイド ドライヴ 6923

(72)発明者 モレサ， スティーヴン

アメリカ合衆国， カリフォルニア州， ミルピタス， サウス ヒルビュー ドライヴ 233

審査官 井上 由美子

(56)参考文献 特開2006-256918(JP,A)

特開2004-311945(JP,A)

米国特許出願公開第2007/0078252(US,A1)

国際公開第2006/093398(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/208

H01L 21/368

H01L 21/336

H01L 29/786

C01B 33/00

H01L 31/04