(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4700162号
(P4700162)

(45)発行日　平成23年6月15日(2011.6.15)　(24)登録日　平成23年3月11日(2011.3.11)

(51)Int.Cl.		F I		
H01L 21/368	(2006.01)	H01L	21/368	L
H01L 51/05	(2006.01)	H01L	29/28	100A
H01L 51/40	(2006.01)	H01L	29/28	310J
H01L 29/786	(2006.01)	H01L	29/78	618B

請求項の数 18　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願2000-90010(P2000-90010)
(22)出願日　平成12年3月29日(2000.3.29)
(65)公開番号　特開2000-307172(P2000-307172A)
(43)公開日　平成12年11月2日(2000.11.2)
審査請求日　平成13年6月28日(2001.6.28)
審判番号　不服2008-12142(P2008-12142/J1)
審判請求日　平成20年5月13日(2008.5.13)
(31)優先権主張番号　09/280172
(32)優先日　平成11年3月29日(1999.3.29)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　596092698
アルカテル－ルーセント　ユーエスエー　インコーポレーテッド
アメリカ合衆国　０７９７４　ニュージャーシィ，マレイ　ヒル，マウンテン　アヴェニュー　６００－７００
(74)代理人　100094112
弁理士　岡部　讓
(74)代理人　100064447
弁理士　岡部　正夫
(74)代理人　100085176
弁理士　加藤　伸晃
(74)代理人　100096943
弁理士　臼井　伸一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機回路の作製プロセス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

基板表面を有する基板を準備する段階と、

溶媒と有機半導体化合物とからなる溶液を準備する段階と、

基板表面に基を結合させる役割を果たす試薬を用いて基板表面を処理する段階であって、該基はフッ素化シランを含み、溶液による基板表面のぬれやすさを減少させている基板処理段階と、

基板表面上に溶液を供給する段階と、

処理された基板表面の連続した領域上に有機半導体薄膜を形成するために、溶媒を蒸発させる段階とからなる有機回路の作製プロセス。

【請求項２】

請求項１に記載の作製プロセスにおいて、該連続した領域上の薄膜は少なくとも５のオン／オフ比を示すことを特徴とする有機回路の作製プロセス。

【請求項３】

請求項１に記載の作製プロセスにおいて、連続した領域上の薄膜が室温において約５×１０$^{-3}$ｃｍ^{2}Ｖ$^{-1}$ｓ$^{-1}$の荷電キャリヤ移動度を示すことを特徴とする有機回路の作製プロセス。

【請求項４】

請求項１に記載の作製プロセスにおいて、結合される基はフロオロアルキル鎖を含むことを特徴とする有機回路の作製プロセス。

【請求項５】
請求項１に記載の作製プロセスにおいて、前記領域上の薄膜が室温において少なくとも約10^{-4} $cm^2V^{-1}s^{-1}$の荷電キャリヤ移動度を示すことを特徴とする有機回路の作製プロセス。
【請求項６】
請求項５に記載の作製プロセスにおいて、該基板はさらに、該表面下にあるポリマ材料からなることを特徴とする有機回路の作製プロセス。
【請求項７】
請求項１に記載の作製プロセスにおいて、該溶液と該表面との間の角は、少なくとも５０°であることを特徴とする有機回路の作製プロセス。
【請求項８】
請求項１に記載の作製プロセスにおいて、該有機半導体化合物は、α，ω－ジヘキシル－α－セキチオフェン、α，ω－ジヘキシル－α－キンケチオフェン、α，ω－ビス（３－ブトキシプロピル）－α－セキチオフェン及びナフタレン１，４，５，８テトラカルボン酸ジイミドから選択されることを特徴とする有機回路の作製プロセス。
【請求項９】
請求項１に記載の作製プロセスにおいて、該薄膜は２cm^2より大きな連続した領域の範囲に及ぶことを特徴とする有機回路の作製プロセス。
【請求項１０】
請求項９に記載の作製プロセスにおいて、該連続した領域上の薄膜は少なくとも５のオン／オフ比を示すことを特徴とする有機回路の作製プロセス。
【請求項１１】
請求項１に記載の作製プロセスにおいて、該溶媒は極性の芳香溶媒であることを特徴とする有機回路の作製プロセス。
【請求項１２】
請求項１１に記載の作製プロセスにおいて、該溶媒中への該有機半導体材料の溶解度は約１０ないし約１０００ｐｐｍであることを特徴とする有機回路の作製プロセス。
【請求項１３】
フッ素化シランが結合されている表面を有する基板と、
該基板表面上に堆積された有機半導体フィルムとからなり、該フィルムは有機半導体化合物から形成され、該フィルムは連続した領域からなることを特徴とする有機回路。
【請求項１４】
連続した領域は少なくとも５のオン／オフ比を示す請求項１３記載の有機回路。
【請求項１５】
請求項１３に記載のデバイスにおいて、連続した領域は室温において少なくとも約５×10^{-3} $cm^2V^{-1}s^{-1}$の荷電キャリヤ移動度を示すことを特徴とする有機回路。
【請求項１６】
請求項１３に記載のデバイスにおいて、該基板はさらに、該フッ素化された表面下のポリマ材料からなることを特徴とする有機回路。
【請求項１７】
請求項１３に記載のデバイスにおいて、該有機半導体化合物はα，ω－ジヘキシル－α－セキチオフェン、α，ω－ジヘキシル－α－キンケチオフェン、α，ω－ビス（３－ブトキシプロピル）－α－セキチオフェン及びナフタレン１，４，５，８テトラカルボン酸ジイミドから選択されることを特徴とする有機回路。
【請求項１８】
請求項１３に記載のデバイスにおいて、該薄膜は、２cm^2より大きい連続した領域からなることを特徴とする有機回路。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【本発明の背景】

【本発明の分野】
本発明は有機薄膜トランジスタを含む回路のような有機回路の作製に係わる。
【０００２】
【関連技術の記述】
有機薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）はプラスチック回路、とりわけ携帯用コンピュータ及びポケットベルの表示駆動及びキャッシュカード及び認識標のメモリーのキーデバイスとなることが期待されている。典型的な有機ＴＦＴが図１に示されている。ＴＦＴはソース電極１０、ドレイン電極１２、ゲート電極、ゲート誘電体１６、基板１８及び半導体材料２０を含む。ＴＦＴが蓄電モードで動作する時、ソース１０から半導体中に注入された電荷は、移動でき、主に半導体－誘電体界面の約１００オングストローム内の薄いチャネル領域内で、ソース－ドレインチャネル電流を伝える。（たとえば、エム・エー・アラム（Ｍ．Ａ．Ａｌａｍ）ら、“有機トランジスタの二次元シミュレーション”アイイーイーイー・トランスアクションズ・オン・エレクトロン・デバイシズ（ＩＥＥＥ Ｔｒａｎｓａｃｔｉｏｎｓ ｏｎ Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｄｅｖｉｃｅｓ）、第４４巻、第８号（１９９７）を参照のこと）図１の形態において、電荷はチャネルを形成するために、ソース１０から横方向に注入する必要があるだけである。ゲート電界がない時、チャネルには理想的にはほとんど荷電キャリヤはなく、理想的にはソース－ドレイン伝導はない。オフ電流は蓄積モードＴＦＴの場合、ゲート電圧の印加により、チャネル中に意図的な電荷が注入されない時、ソース１０及びドレイン１２間に流れる電流と、定義される。このことは、閾値電圧として知られる電圧より、ゲート－ソース電圧がより正（ｐ－チャネルの場合）又は負（ｎ－チャネルの場合）の時起る。（たとえば、エス・エム・シー（Ｓ．Ｍ．Ｓｚｅ）、半導体デバイス－物理及び技術、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ（１９８５）を参照のこと）オン電流はチャネルが導電性の時に、ソース１０及びドレイン１２の間に流れる電流と定義される。ｐ－チャネル蓄積モードＴＦＴの場合、これはゲート－ソース電圧が閾値電圧より負の時、ｎ－チャネル蓄積モードＴＦＴの場合、ゲート－ソース電圧がより正の時起る。ｎ－チャネル動作の場合、この閾値電圧はゼロかわずかに正が望ましい。オンとオフ間のスイッチングは、ゲート誘電体１６を横切って容量を効果的に充電するゲート電極１４からの電界を、印加及び除去することにより、実現される。
【０００３】
そのようなＴＦＴを商用にする上で最も重要な要因の１つは、たとえばリールからリールへの印刷プロセスによるように、シリコン技術に比べ、速くかつ容易に（すなわち安価に）基板上に有機半導体材料を堆積できることである。なお、適切な電気的特性を示すためには、有機材料は薄く、均一な結晶薄膜として堆積させることが必要であるが、それは容易で安価なプロセスを用いたのでは難しい。（たとえば、シー・カイ（Ｃ．Ｃａｉ）ら、“超高真空中での自己整合：安定な面内方向性秩序を有する有機薄膜の成長、”ジャーナル・アメリカン・ケミカル・ソサイアティ（Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．）第１２０巻、８５６３（１９９８）を参照のこと）
【０００４】
従って、当業者は、可能な最も容易な作製技術により、有機半導体薄膜中に、必要な均一性と秩序を得ることを探究してきた。上で引用したカイ（Ｃａｉ）らは、秩序だった薄膜を得るために、有機分子ビーム堆積技術を用いるが、そのような技術は有機回路の大規模の作製には、適していない。他のグループはポリテトラフルオロエチレン層を有機半導体層用のテンプレートとして用いたが、有機材料は気相法により堆積させ、それはやはり安価な商業生産用には適していない。（たとえば、ピー・ダンマン（Ｐ．Ｄａｍｍａｎ）ら、“エピタキシャル成長により得られた有機化合物薄膜のモフォロジー及びＮＬＯ特性”オプティカル・マテリアルズ（Ｏｐｔｉｃａｌ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ）、第９巻、４２３（１９９８）及びピー・ラング（Ｐ．Ｌａｎｇ）ら、“方向性ＰＴＦＥ上に堆積させたセキチオフェン薄膜の基板依存方向性のスペクトル的検証”ジャーナル・フィジックス・ケミストリ（Ｊ．Ｐｈｙｓ．Ｃｈｅｍ．）、第１０１巻、８７０４（１９９７）を参照のこと）

【０００５】
上で引用したカイ（Ｃａｉ）らの文献で示されているように、液相技術は有機ＴＦＴの作製に、最も望ましい。なぜなら、それらは単に有機材料を溶液中に供給し、溶液を基板上に堆積させ、溶媒を除くことを含むからである。そのような液相技術はポリマ半導体材料に対しては、幾分成功したようであった。たとえば、ゼット・バオ（Ｚ．ＢａＯ）ら、“印刷技術により作製した高性能プラスチックトランジスタ”ケミカル・マテリアル（Ｃｈｅｍ．Ｍａｔｅｒ．）、第９巻、１２９９（１９９７）及びエイチ・サーリングハウス（Ｈ．Ｓｉｒｒｉｎｇｈａｕｓ）ら、“共役ポリマを基本とした集積光電子デバイス”サイエンス（Ｓｃｉｅｎｃｅ）、第２８０巻、（１９９８）に述べられているとうりである。しかし、ポリマ半導体材料は作製条件に非常に敏感で、高移動度及びオン／オフ比に必要なまで純化するのが困難で、本質的にバッチ毎の変化を示す。比較的低分子量のオリゴマ材料又はポリマ及び他の低分子量化合物は、それほど敏感ではなく、一般に雰囲気に敏感でなく、高い移動度及びオン／オフ比が可能なほど高純度に精製することが可能である。従って、オリゴマ半導体材料及び低分子量ポリマ材料のような低分子量化合物を堆積させるための液相技術は関心がもたれている。

【０００６】
たとえば、いくつかのグループは、チオフェンオリゴマ薄膜の溶液成型の実験をした。その場合、有機材料は本質的に基板上に滴下させ、溶媒は加熱により、蒸発させる。しかし、これらのプロセスでは一般にそのようなオリゴマ溶液成型からの均一性及び被覆度は低い。有用な半導体特性を示すたとえば１ｃｍ２ より大きな比較的大きな面積は、得ることが困難であった。より重要なことは、得られる移動度は小面積であっても、気相技術により形成された薄膜に比べ、許容できないほど低いか、不均一なことである。（たとえば、エイ・スタベル（Ａ．Ｓｔａｂｅｌ）及びジェイ・ピー・ラーベ（Ｊ．Ｐ．Ｒａｂｅ）“グラファイトとの界面におけるアルキル化オリゴチオフェンの走査トンネル顕微鏡”シンセチック・メタルズ（Ｓｙｎｔｈｅｔｉｃ Ｍｅｔａｌｓ）、第６７巻、４７（１９９４）；エイチ・イー・カッツ（Ｈ．Ｅ．Ｋａｔｚ）ら、“延伸及びオクサ置換α，ω－ジアルキルチオフェン・オリゴマの合成、溶解度及び電界効果移動度、極性中間生成物合成戦略の拡張及びトランジスタ基板上への溶液堆積”ケミストリ・オブ・マテリアルズ（Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ｏｆ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ）第１０巻、第２号、６３３（１９９８）及びエイチ・アキミチ（Ｈ．Ａｋｉｍｉｃｈｉ）ら、“ アルキル置換オリゴチオフェンを用いた電界効果トランジスタ”アプライド・フィジックス・レターズ（Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．）、第５８巻、第１４号、１５００（１９９１）を参照のこと）

【０００７】
基板上へのオリゴマ溶液のスピンコートは、より成功をみた。シー・ディー・ディミトラコポーロス（Ｃ．Ｄ．Ｄｉｍｉｔｒａｋｏｕｐｌｏｓ）ら、“トランス－トランス－２，５－ビス［２－｛５－（２，２′－ビチエニル）｝エテニル］チオフェン：合成、評価、薄膜堆積及び有機電界効果トランジスタの作製”、シンセチック・メタルズ（Ｓｙｎｔｈｅｔｉｃ Ｍｅｔａｌｓ）第８９巻、１９３（１９９７）及びエフ・ガーニア（Ｆ．Ｇａｒｎｉｅｒ）ら、“ジヘキシルクオータチオフェン、高性能を有する二次元液晶状有機半導体”ケミカル・マテリアル（Ｃｈｅｍ．Ｍａｔｅｒ．）、第１０巻、３３３４（１９９８）に述べられているとうりである。しかし、スピンコートは無駄が多く、溶液の多くが基板から飛び散る。また、この技術はたとえば柔軟な基板上へのリールからリールへのプロセスといった有機ＴＦＴの所望の印刷作製プロセスと両立せず、従って商用生産の可能性より、研究室用のプロセスである。

【０００８】
従って、低分子量有機半導体化合物から有機半導体薄膜を形成する改善された方法が望まれる。特に関心があるのは、溶液から均一な秩序だった有機薄膜を堆積させる非スピン技術である。

【０００９】
【発明の要約】

たとえば、オリゴマ有機半導体化合物といった比較的低分子量の溶液から、結晶又は多結晶有機半導体薄膜を形成するために、溶液成型のような有利な非スピン技術である液相技術が用いられる。得られる薄膜は、少なくとも１ｃｍ^2、少なくとも２ｃｍ^{2}であると有利な比較的大きな連続した面積で、室温において少なくとも約１０$^{-4}$ｃｍ^{2}Ｖ$^{-1}$ｓ$^{-1}$、少なくとも５×１０$^{-3}$ｃｍ^{2}Ｖ$^{-1}$ｓ$^{-1}$であると有利な望ましい荷電キャリヤ移動度を示す。薄膜はまた、少なくとも５、少なくとも１００であると有利なオン／オフ比を示す。

【００１０】

（ここで用いるように、オン／オフ比は飽和領域で動作するデバイスについて、両方の電流測定に同じドレイン電圧を用い、約１０$^{-8}$Ｆ／ｃｍ^{2}の容量と少なくとも１０^{10}Ω－ｃｍの低効率をもつ誘電体上に、空気中で１００ボルト未満のオンゲート電圧の少なくとも１つの値と、オフゼロゲート電圧で測定したソース－ドレイン電流の比をさす。有機半導体薄膜というのは、基板上の有機材料の連続した層をさし、少なくともその一部が室温で少なくとも約１０$^{-4}$ｃｍ^{2}Ｖ$^{-1}$ｓ$^{-1}$の荷電キャリヤ移動度を示す。ここで用いる有機半導体というのは、有機半導体薄膜の分子成分又は複数の成分をさし、そのような成分の全てが１０００より小さい分子量をもつ。）

【００１１】

低分子量有機半導体化合物の溶液から、これらの有機半導体薄膜を成功裡に作製するために適用すべきいくつかの原理があることがわかっている。第１に、結晶の核生成は溶液内での核生成に対し、溶液と基板の界面に本質的に制限すべきである。第２に、蓄積された溶液が許容できないほど領域を縮める前に、溶液からの固体の堆積を誘導することが望ましい。第３に、溶液だめの端部における重畳する速い結晶成長は、蓄積領域に渡る堆積に対し、避けるべきである。これらの原理により、基板が全体に二次元成長し、高い均一性と得られた薄膜中に秩序ができる。一実施例において、これらの原理は高い堆積温度、希釈溶液及びフッ素化した表面をもつ基板を用いることにより、本質的に満たされる。高温及び希釈溶液により、溶液内の核生成が減少し、一方フッ素化した表面は溶液－基板界面での核生成を促進する。

【００１２】

【本発明の詳細な記述】

本発明に従うと、たとえばオリゴマ有機半導体化合物のような比較的低分子量の溶液から、液相技術により、結晶又は多結晶有機半導体薄膜が形成される。溶液成型のような非スピン技術によると有利である。プロセスは４つの基本原理に従う。第１に、結晶の核生成は溶液内の核生成とは反対に、溶液と基板との間の界面に、本質的に限定される。第２に、溶液からの固体堆積は、蓄積された溶液が許容できない程領域を縮める前に起る。第３に重畳高速結晶成長を起す材料及び条件は、避けられる。第４に、薄膜は分離された結晶粒ではなく、本質的に連続したモフォロジーをもつべきである。本発明は低分子量化合物から、高品質有機半導体薄膜を成功裡に作製するために、これらの原理を適用する。

【００１３】

溶液内の核生成とは反対に、表面－溶液界面での核生成を促進するため、いくつかの指針に従った。多量の核生成が起らないように、高い過飽和の堆積条件は避けると有利である。温度は比較的高く保たれ、溶液は希薄に保たれ、きわめて不溶性の材料（たとえば１００℃で＜１０ｐｐｍの溶解限度）は避けられる。一実施例において、溶液は基板とのぬれが悪い。たとえば、接触角は少なくとも５０°である。（　以下で述べるように、たとえばフッ素化した表面を用いることによる。）大きい接触角により、大容量の溶液が与えられた表面領域上に置かれ、希釈溶液からでも十分な溶質の堆積が可能になる。

【００１４】

一般に、収縮は接触角が大きい時、減少するか避けられる。具体的には、大きな接触角により、蓄積した溶液は蒸発中、その端部で薄く重畳しなくなる。そのような薄い領域は不安定で、収縮する傾向がある。しかし、場合によっては、本発明に従い、有用な薄膜を堆積させることができる可能性がある。

【００１５】

上述のように、核生成前に過飽和を避ける傾向のある溶液を用いるのが有利である。この特性は溶液の試料をとって、溶質が溶解の温度及び濃度において、徐々に結晶化するか否か、あるいは結晶化が起る十分前に、飽和条件を過ぎて移動するか否かをモニターすることにより、試験できる。後者は堆積前に過飽和が起ることを示唆し、それにより大きな液滴が収縮し、小さな領域中に固体が突然堆積することになる。これらのいずれも本発明の有機半導体薄膜を作製する上で、望ましくない。更に、基板表面に対し、溶液が結晶粒に選択的にぬれることは望ましい。なぜなら、堆積した結晶粒がその場所に蓄積した溶液を保持し、それによって面積の収縮が妨げられるからである。そのような選択的なぬれは、堆積した材料上の溶液の接触角が基板表面上の溶液の接触角より小さければ、予想されるであろう。更に、もし最初の被覆面積を保ったまま、溶液液滴が十分薄くなるなら、結晶成長は二次元空間に閉じ込められるであろう。それによって望ましいモフォロジーが得られる。（そのように薄くなる場合、低接触角で有用な薄膜が得られる可能性がある。）

【００１６】

蓄積した溶液端における成長は、核生成と結晶核の拡大速度によって決まる。そのような核生成及び拡大に影響を及ぼす各種の要因については、広く研究されてきたが、具体的な関係は十分理解されていない。しかし、本発明において、より極性又は四極性芳香又はビチアゾールのような縮合芳香環系をもつ化合物は、溶液から選択的に堆積する傾向があり、望ましくないことに、蓄積部境界に形成された核において、特に雰囲気よりわずかに高い温度で堆積する。それに対し、より極性の小さいチオフェン系は蓄積部境界に沿ったそのような選択的な核生成を示さない。溶液だめの端部における速い成長を避ける傾向のある本発明に適した材料を決めるのに、簡単な試験が有用である。具体的には、溶液の液滴が基板上に置かれ、蒸着／堆積を可能にする。もし本質的に空の領域で分離されるか囲まれた環又は複数の環の形が現れるなら、材料系は所望の均一な二次元成長を促進させる可能性がなく、材料のはっきりした集成物を形成する傾向がある。

【００１７】

先に述べた指針にあわせることにより、一般に所望の相互に接続されたモフォロジーが得られる。具体的には端部での選択核生成を抑えることにより得られる二次元成長は、相互接続に寄与する。

【００１８】

半導体特性を示し、これらの原理にあう有機材料の溶質を用いた任意の基板／溶液系が所望の特性を示すと期待される。たとえば少なくとも１ｃｍ^2、少なくとも２ｃｍ^{2}であると有利な比較的大きな連続した領域上の有機半導体薄膜は、室温で少なくとも約１０$^{-4}$ｃｍ^{2}Ｖ$^{-1}$ｓ$^{-1}$、少なくとも５×１０$^{-3}$ｃｍ^{2}Ｖ$^{-1}$ｓ$^{-1}$であると有利な望ましい荷電キャリヤ移動度を示す。連続した領域の均一性は、この連続した領域の８０％が、連続領域の平均荷電キャリヤ移動度を示すようなものであると、有利である。この連続した領域は少なくとも５、少なくとも１００であると有利なオン／オフ比も示すと有利である。

【００１９】

フッ素化された有機表面がこれらの原理を満足するよう促進されれば有利である。特に、半導体化合物がフッ素化されれば有利である。上述のように、基板表面のぬれやすさを減少させること、特に非フッ素化溶媒により減少させ、それによって大きな接触角（たとえば少なくとも５０°）が得られるなら、フッ素化により、そのように満足させることは促進される。フッ素化された基板を得るために、フッ素化化合物で非フッ素化基板の表面を処理することが可能である。そのようにする技術には、フルオロアルキル鎖のようなフッ素化基を基板に結合させる効果をもつ試薬に基板を浸し、そのような試薬を基板上に蒸着させ、そのような基を含む材料を基板上にスピン塗布することが含まれる。また、これらの表面処理技術にたとえば蒸発又は洗浄により、溶媒又は結合工程の副生成物を除去することを含めることが可能である。基板上にフッ素化された材料を堆積させる代りに、たとえばフルオロアルキル鎖を多く含む誘電性ポリマ材料のようなフッ素化基板材料を用意することも可能である。

【００２０】

基板表面上のフッ素濃度は、溶液に対し、基板表面のぬれ特性を変えるのに十分にすべきである。具体的には、フッ素化シランによる非フッ素化基板の処理は、有利であることがわかっており、特にフッ素化シランを供給する前に、部分的にオリゴマ化する場合は有利である。部分的なオリゴマ化は一般に、（ａ）十分な水で約１．２ないし約３度のオリゴマ化を起させる（オリゴマ化とよばれる生成物が生じる）が、（ｂ）たとえばＨＣｌ水溶液でシランを部分的にゲル化し、得られた材料のキシレン可溶分を用いる（部分ゲル化とよばれる生成物が生じる）ことにより、行える。（有用なフッ素化シランには、それに固着された≧１脱離基を有するシリコン原子及び溶液の接触角を少なくとも１０°変えるのに十分なＣＦ基を供給する脱離基上にない有機基が含まれる。）そのようなフッ素化シランの１つは、$C_8F_{17}C_2H_4Si(OEt)_3$である。有機回路の作製のために、基板は典型的な場合、少なくとも10^{10}Ω－ｃｍの電気抵抗を示す絶縁性材料であるか、絶縁性材料の表面層を有する。絶縁性材料には、二酸化シリコン、ポリイミド及びポリビニルフェノールが含まれるが、これらに限定されない。

【００２１】

有機半導体薄膜を形成できる各種の低分子量有機半導電性化合物（１０００未満の分子量）が、ここで述べた指針を満たせる限り、本発明で用いるのに適している。いくつかの有用な化合物が当業者には知られている。ｐ形半導体である非極性チオフェンオリゴマは、特に使用に適している。本発明で有用なｐ形有機半導体化合物、特にフッ素化された基板表面とともに用いるのに有用なものには、α，ω－ジヘキシル－α－セキチオフェン（ＤＨα６Ｔ）、α，ω－ジヘキシル－α－キンケチオフェン（ＤＨα５Ｔ）及びα，ω－ビス（３－ブトキシプロピル）－α６Ｔが含まれる。

【００２２】

ｎ形有機半導体を用いることも可能である。具体的には、同時に出願された権利者を同じくする“Ｎ－チャネル半導体材料を含むデバイス”と題する出願（ここでの参照番号はカッツ－リー－ロビンガ（Ｋａｔｚ－Ｌｉ－Ｌｏｖｉｎｇｅｒ３１－２－３）に述べられているように、液相堆積から、有用なｎ－チャネル薄膜を形成することが可能である。考えられる化合物には縮合環テトラカルボン酸ジイミドが含まれ、それにはナフタレン１，４，５，８テトラカルボン酸ジイミド、ナフタレン２，３，６，７テトラカルボン酸ジイミド、アントラセン２，３，６，７テトラカルボン酸ジイミド及びそれらの複素環異性体が含まれる。化合物の有利な基の１つは、２つのイミド窒素に固着された４ないし１２の飽和原子、一般的には炭素原子の線状鎖を有するナフタレン１，４，５，８テトラカルボン酸ジイミドである。線状鎖の炭素上の置換基の少なくとも一部がフルオロ置換基であると有利である。それらは大気中での動作能力を改善するようにみえる。

【００２３】

適切な溶媒は、ぬれ、結晶核生成及び基板表面上の結晶成長とともに、用いる具体的な有機半導体化合物に基づいて選択される。多くの有機半導体材料は比較的不溶性で、約１０ないし約１０００ｐｐｍの溶媒中への溶解度範囲をもつ。一般に適度の溶解度を確実にするために、中程度に極性の芳香溶媒が用いられる。（中程度に極性の芳香溶媒というのは、典型的な場合、アルキル又はハロゲン置換基を有する芳香又は複素環芳香を含む化合物をさす。）適当な溶媒には、トルエン、クロロベンゼン、１，２，４－トリクロロベンゼン及び３－メチルチオフェンが含まれるが、これらには限定されない。ナフタリン又はアントラセンを基本とする化合物用の有用な溶媒には、トリフロロメチルフェニル基を含む中程度の極性の芳香溶媒が含まれる。

【００２４】

本発明のデバイスは、典型的な場合、有機半導体薄膜を含む回路で、そのような薄膜は必要に応じて、１ないし複数の薄膜トランジスタの能動材料である。（たとえば、エイチ・イー・カッツ（Ｈ．Ｅ．Ｋａｔｚ）、“薄膜トランジスタ半導体としての有機分子固体”ジャーナル・マテリアル・ケミストリ（Ｊ．Ｍａｔｅｒ．Ｃｈｅｍ．）、第７巻、第３号、３６９（１９９７）；及びエイチ・イー・カッツ（Ｈ．Ｅ．Ｋａｔｚ）ら、“オリゴ－及びポリチオフェン電界効果トランジスタ”、９章、ハンドブック・オブ・オリゴ及びポ

リチオフェンズ（Ｈａｎｄｂｏｏｋ　ｏｆ　Ｏｌｉｇｏ－ａｎｄ　Ｐｏｌｙｔｈｉｏｐｈｅｎｅｓ）、ディー・フィチョー（Ｄ．Ｆｉｃｈｏｕ）編、ウィリー（Ｗｉｌｅｙ）－ＶＣＨ（１９９９）を参照のこと）そのようなデバイスを形成するプロセスには、少なくとも１つの基板、電極材料又は誘電体材料を準備すること及び基板上に１ないし複数の有機半導体薄膜、電極又は誘電体を堆積させることを含む。プロセスを容易にするため、ポリイミドのようなポリマ絶縁性材料を用いることが可能である。１つの望ましい作製プロセスは、リールからリールへのプロセスである。その場合、基板材料の連続したシートが段階を進み、１ないし複数の材料を堆積させ、たとえば印刷技術により、各段階でパターン形成され、修正される。本発明に従うと、たとえば弁を通した分配、ノズルを通したスプレー、あるいは印刷技術により１ないし複数の有機半導体化合物を含む薄膜又は溶液だめを作り、溶媒を蒸発させ、有機半導体薄膜を残すことが可能である。基板を加熱するか、溶媒を供給する前、間又は後に、真空にすることが可能である。それによって、プロセス効率が改善され、費用が下げられるように、シートの他の部分から薄膜を受ける基板の領域を分離する必要なしに、有機半導体薄膜を形成することが可能である。

【００２５】

更に、ｐ－チャネル及びｎ－チャネル有機半導体材料の両方を用いると、本発明に従い、液相堆積により、相補回路を作製することが可能である。（たとえば、エイ・ドダバラプア（Ａ．Ｄｏｄａｂａｌａｐｕｒ）ら、“有機トランジスタを有する相補回路”アプライド・フィジックス・レターズ（Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．）第６９巻、第２７号、４２２７（１９９６）を参照のこと）特に、インバータのような簡単な要素が、相補回路構成を用いて実現されている。通常のＴＦＴ回路に比べ、相補回路の利点には、低パワー消散、より長い寿命及びより良い雑音許容度が含まれる。

【００２６】

本発明について、以下の例により、更に明らかにする。これらの例は、例を示すことを意図したものである。

例１及び例２

プロセス

用いた半導体化合物は、標準的な技術に従って作製した。クロロベンゼン及び１，２，４－トリクロロベンゼンを、濃硫酸及び炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、P_2O_5から蒸留した。他の溶媒は市販品の中の最も純度の高いものであった。

【００２７】

基板：二酸化シリコン（３０００オングストロームの熱酸化物をその上に有する高濃度リンドープ（ｎ形）シリコン；アモコポリイミド（アモコウルトラデル光学的焼きなまし可能なポリイミドの約１ないし２μｍで被覆されたインジウム・スズ酸化物ガラス。１２００ｒｐｍで８％Ｗ／Ｖ　γ－ブチロラセトン溶液からスピンコート、１３０℃で約１時間ベーク、約３０分間ＵＶ焼きなまし）；ＪＳＲポリイミド（ジェイエスアールオプチマＡＬ３０４６ポリイミドの約１ないし２μｍ、１４００ｒｐｍで８％Ｗ／Ｖ　γ－ブチロラセトン溶液からスピンコート、１２０℃で約１時間ベーク）；あるいはSiO_2／Ｓｉ基板上のポリビニルフェノール（約２０，０００の平均分子量を有する約１ないし２μｍのアルドリッチポリビニルフェノール、１２００ｒｐｍで８％のＷ／Ｖ－アセトン溶液からスピンコート）

【００２８】

フッ素化表面：フッ素化されたシラン、部分的にゲル化又はオリゴマ化されている。シランは８０℃で１０分間、キシレン中の１％ $C_8F_{17}C_2H_4Si(OEt)_3$試薬中に基板を浸すことにより堆積させ、トルエンで洗浄（エタノール中の１．２ＮＨＣｌの５％溶液（０．２５ないし０．５等量の水を含む）とともに加熱することにより、オリゴマ化されたシランは部分的に加水分解される。１０体積のトルエンを添加、エタノールを沸騰除去するため、再加熱）；あるいはフルオロアクリル酸塩（揮発性フッ素化溶媒中の３Ｍフルオロアクリル酸塩被覆７２２、２％溶液の重畳層を１２００ｒｐｍでスピンコートすることにより形成）

【００２９】
半導体薄膜は加熱されたピペットで、あらかじめ加熱された溶液の０．１ないし０．３ｍｌを、真空オーブン中で熱的に平衡になった基板上に、以下で示す温度において、大気圧で移すことにより形成した。溶媒が除去されるまで、０．２気圧の真空に１ないし２時間で引いた。金電極はシャドーマスクを通して、蒸着により堆積させた。塗布ブラシを用いて、イソプロパノール懸濁液からカーボン電極を塗布した。従来の技術により、評価を行った。
【００３０】
実施例１
６０℃±１０℃において、クロロベンゼンから未処理及びフッ素化基板の両方の上に、ＤＨα６Ｔを堆積させた。これらの試料について、表Ｉは溶液中のＤＨα６Ｔの濃度、基板、表面被膜（もしあるなら）、移動度、移動度を示した表面積を示す。
【００３１】
【表１】

表　Ｉ

濃度 (ppm)	基板	表面被膜	移動度 (cm^2/V-sec)	移動度を示す面積
30	アモコＰＩ	－	0.005-0.1	＜0.2
50	アモコＰＩ	－	～0.001	＜0.2
25	アモコＰＩ	3M 722	0.05	2-3
50	アモコＰＩ	フッ素化シラン（部分的にゲル化）	0.003-0.005	＞1
50	アモコＰＩ	フッ素化シラン（オリゴマ化）	0.06-0.08	＞1
50	アモコＰＩ	オクタデシルトリメトキシシラン（非フッ素化）	－	＜0.2
60	SiO_2／Si	－	0.1	＜0.2
75	アモコＰＩ	フッ素化シラン（オリゴマ化）	0.03	2

【００３２】
実施例２
６０ないし７０℃において、４００ｒｐｍの濃度で、いくつかの溶液から未処理及びフッ素化基板の両方の上に、ＤＨα５Ｔを堆積させた。これらの試料について、表ＩＩは具体的な溶媒、基板、表面被覆（もしあるなら）、移動度及び移動度を示した面積を示す。
【００３３】
【表２】

表　ＩＩ

溶媒	基板	表面被膜	移動度 (cm^2/V-sec)	移動度を示す面積
トルエン	SiO_2／Si	－	≦0.17	＞1[a]
トルエン	SiO_2／Si	フッ素化シラン（オリゴマ化）	0.05-0.06	＞1[b]
クロロベンゼン	SiO_2／Si	－	≦0.02	＞1[a]
クロロベンゼン	SiO_2／Si	フッ素化シラン（オリゴマ化）	0.03-0.04	＞1[b]
トルエン	JSR PI／SiO_2／Si	－	≦0.03	0.5[a]
トルエン	JSR PI／SiO_2／Si	フッ素化シラン（オリゴマ化）	0.04	＞1[b]
トルエン	ポリビニルフェノール SiO_2／Si	－	≦0.07	0.5[a]
トルエン	ポリビニルフェノール SiO_2／Si	フッ素化シラン（オリゴマ化）	0.06	＞1[b]
クロロベンゼン	SiO_2／Si	3M 722	0.03-0.04	1[b]

ａ．　非平坦被覆：薄膜中で測定したいくつかの移動度は、この移動度の値から、１０Ｘまで変化した。

ｂ．　平坦被覆：薄膜中の様々な領域で測定した移動度はすべてこの移動度の２分の１ないし２倍の範囲内であった。

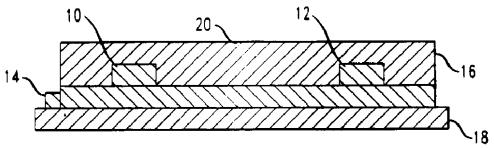
【００３４】

実施例３

ゆっくりした加熱により、α，α，α－トリフロロトルエン中の重量にして４００ｐｐｍのＮ，Ｎ’－ビス（１Ｈ，１Ｈ－ペルフルオルクチル）ナフタレン－１，４，５，８－テトラカルボン酸ジイミドの溶液を作製した。この溶液を約１００℃にあらかじめ加熱されたシリコン／SiO_2基板上で成型した。溶媒は約２分以内に蒸発した。基板の１cm^2の領域が、金電極で試験した時、著しいｎ－チャネル活性を示した薄い堆積物で被覆された。デバイス幅／長さ比が１．７のデバイスで、空気中で測定した最高の移動度は０．０７cm^2／Ｖｓであったが、領域の他の部分は１桁低い移動度を示した。

【００３５】
基板の被覆されていない領域は、真空下１００℃において、４００ｐｐｍのトルエンから、ＤＨα５Ｔの薄膜を成型するために用いた。チエニル化合物上に金電極を堆積させた。ジイミドデバイスのドレイン電極をチエニルデバイスのドレイン電極に接続し、接続から出力接触を形成することにより、インバータ回路を作製した。チエニルデバイスの実効的なＷ／Ｌ比は、１．７ないし０．１であった。ゲートを６０ボルトの範囲で走査し、チエニルデバイスのソースに１００ボルトの電圧を、ジイミドデバイスのソースに－１００ボルトを印加することにより、±０－１０ボルト及び±６８－９８ボルトの間で出力をスイッチした。９５ボルトもの高い出力電圧差及び１０もの高い利得が観測された。
【００３６】
ここで述べた本発明の明細書及び実施例を考察することにより、当業者には他の実施例が明らかであろう。
【図面の簡単な説明】
【図１】典型的な有機薄膜トランジスタを示す図。
【符号の説明】
１０　　ソース電極、ソース
１２　　ドレイン電極、ドレイン
１４　　ゲート電極
１６　　ゲート誘電体
１８　　基板
２０　　半導体材料

【図１】



フロントページの続き

(74)代理人 100101498
弁理士 越智 隆夫
(74)代理人 100104352
弁理士 朝日 伸光
(72)発明者 ハワード エダン カッツ
アメリカ合衆国 ０７９０１ ニュージャーシィ, サミット, バトラー パークウェイ １３５
(72)発明者 ウェンジー リー
アメリカ合衆国 ０７０６０ ニュージャーシィ, ノース プレーンフィールド, ルート ２２ １３００－アパートメント ７７

合議体
審判長 河口 雅英
審判官 小川 将之
審判官 小野田 誠

(56)参考文献 国際公開第９９／１２９８９（WO, A1）
特開平９－２４５６２５（ＪＰ, A）
特開平７－２２１３６７（ＪＰ, A）
H. Akimichi et al, Applied Physics Letters, 1991年4月8日, vol. 58, no. 4, pp. 1500－1502
J. C. Wittmann et al, Thin Solid Films, 1997年, vol. 303, pp. 207－212

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
H01L 51/00
H01L 29/78