

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 12 月 11 日(11.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/196487 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/30 (2006.01) C08G 61/10 (2006.01)
C07C 2/68 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
C07C 15/14 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
C07C 15/20 (2006.01) H01L 51/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/064563
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 27 日(27.05.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-116758 2013 年 6 月 3 日(03.06.2013) JP
- (71) 出願人: 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 加賀谷 宗仁 (KAGAYA, Munchito); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 1 7 東京エレクトロン株式会社内 Ibaraki (JP). 松本 貴士 (MATSUMOTO, Takashi); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 1 7 東京エレクトロン株式会社内

Ibaraki (JP). 加藤 大輝 (KATO, Taiki); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 1 7 東京エレクトロン株式会社内 Ibaraki (JP).

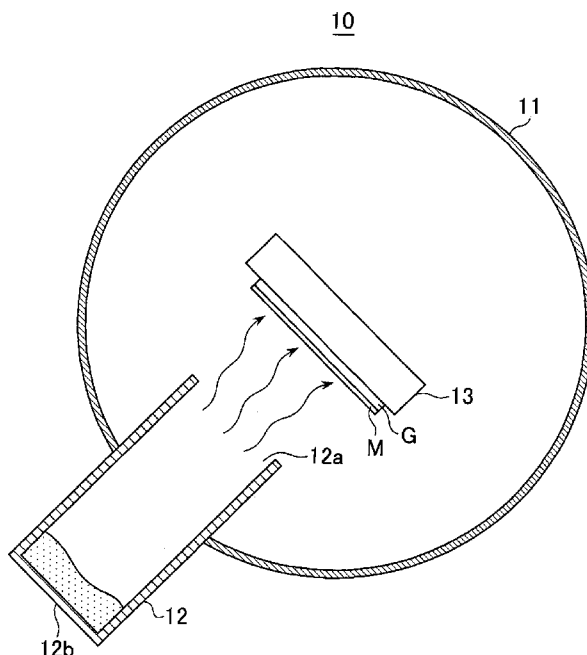
- (74) 代理人: 別役 重尚, 外 (BECCHAKU, Shigehisa et al.); 〒1050004 東京都港区新橋 5 丁目 2 2 番 1 0 号 松岡田村町ビル 7 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC SEMICONDUCTOR FILM, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND TRANSISTOR STRUCTURE

(54) 発明の名称: 有機半導体膜、その製造方法及びトランジスタ構造

図 1



(57) Abstract: Provided is an organic semiconductor film with which a desired band gap can be securely achieved. In an ultrahigh vacuum film formation device (10), 5,5',5'', 5''', 5''''-hexabromocyclohexa-m-phenylene (CHP) powder is made to sublime from a fuel cell (12) by the application of heat energy, bromine is made to separate out by causing the CHP molecules to collide with a catalyst metal layer (M) of a substrate (G), and a plurality of generated phenyl radicals are made to mutually bond through Ullmann reactions, thereby forming a two-dimensional network structure of carbon atoms.

(57) 要約: 所望のバンドギャップを確実に得ることができる有機半導体膜を提供する。超高真空成膜装置 10 において、原料セル 12 から粉末の 5, 5', 5'', 5''', 5''''-ヘキサブロモシクロヘキサ-m-フェニレン (CHP) を熱エネルギーを付与して昇華させ、基板 G の触媒金属層 M に CHP の分子を衝突させて臭素を脱離させ、生成された複数のフェニルラジカルをウルマン反応によって互いに重合させて、炭素原子の二次元ネットワーク構造を形成する。



(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明細書

[発明の名称] 有機半導体膜、その製造方法及びトランジスタ構造

[技術分野]

[0001]

- 5 本発明は、有機半導体膜、その製造方法及びトランジスタ構造に関し、特に、疑似グラフェン構造を有する有機半導体膜に関する。

[背景技術]

[0002]

- 従来、トランジスタ構造の配線には金属、例えば、Cuが用いられているが、
10 Cu等の金属配線材料によって形成された極微細配線構造では、細線効果によって伝導電子が界面における非弾性散乱の影響を強く受けるため、配線が高抵抗化するという問題がある。

[0003]

- 一方、グラフェンは極めて長い平均自由行程や高移動度を有しており、微細配
15 線構造に適用した場合、Cuを超える低抵抗の配線の実現の可能性も示されている（例えば、非特許文献1参照）。したがって、より微細な積層構造や配線構造を実現する必要がある次世代のトランジスタ構造では、Cuの代わりにグラフェンを配線膜に用いることが検討されている。

[0004]

- 20 グラフェンの生成方法として代表的な方法であるCVD法（例えば、熱CVD法やプラズマCVD法）では、基板表面を触媒金属層で覆い、該触媒金属層を活性化した後、原料ガスから分解された炭素原子を一度活性化された触媒金属層へ溶かし込み、該炭素原子を再結晶させる。すなわち、比較的大面積の基板上において直接グラフェンを生成することができるため、CVD法は既存の半導体デバイス形成プロセスへ容易に適合させることができる。
25

[0005]

CVD法のうち、熱CVD法では原料ガスを熱分解するために基板を約100

0℃まで加熱する必要がある、トランジスタ構造における他の配線膜や絶縁膜が変質するおそれがある。そのため、現状では、原料ガスをプラズマで分解することにより、基板を比較的低温、例えば、600℃以下までしか加熱する必要がないプラズマCVD法が主に用いられている。プラズマCVD法では原料ガスとして、例えば、炭化水素系ガスを用い、該炭化水素系ガスからプラズマを生成し、
5 プラズマ中の炭素ラジカルを触媒金属層へ溶かし込む（例えば、特許文献1参照）。

[0006]

ところで、グラフェンは半金属であり、自身を流れる電流をオフにすることが
10 できないため、チャンネルに用いた場合にスイッチング動作が実現できないが、これに対応して、グラフェンにおいてスイッチング動作の実現に必要なバンドギャップを発生させるための種々の手法が提案されている。

[0007]

具体的には、上述のプラズマCVD法で生成された薄膜状のグラフェンをナノ
15 スケールの短冊状に加工してグラフェンナノリボンを形成し、若しくは、所定のパターンに従って孔を穿設することによってグラフェンナノメッシュを形成することにより、狭小部を形成して量子サイズ効果によってバンドギャップを発生させることが提案されている（例えば、非特許文献2乃至4参照）。例えば、量子
20 サイズ効果によって500meVのバンドギャップを発生させるには、グラフェンナノリボンの幅を8nm以下に加工する必要があることが報告されている（例えば、非特許文献5参照）。

[先行技術文献]

[特許文献]

[0008]

25 [特許文献1] 特開2010-212619号公報

[非特許文献]

[0009]

[非特許文献 1] A. Naeemi and J. D. Meindl, IEEE EDL, 28, p.428 (2007)

[非特許文献 2] X. Wang et al., Phys. Rev. Lett., 100, 206803 (2008)

[非特許文献 3] J. Bai et al., Nat. Nanotechnol., 5, 190 (2010)

5 [非特許文献 4] W. Oswald et al., Phys. Rev. B, 85, 115431 (2012)

[非特許文献 5] F. Schwierz et al., Nat. Nanotechnol., 5, 486 (2010)

[発明の概要]

[発明が解決しようとする課題]

[0010]

10 すなわち、所望の値のバンドギャップを得るにはグラフェンに Å (オングストローム) オーダーでのリソグラフィ加工を施す必要があるが、Å オーダーでのリソグラフィ加工は実現が困難である。

[0011]

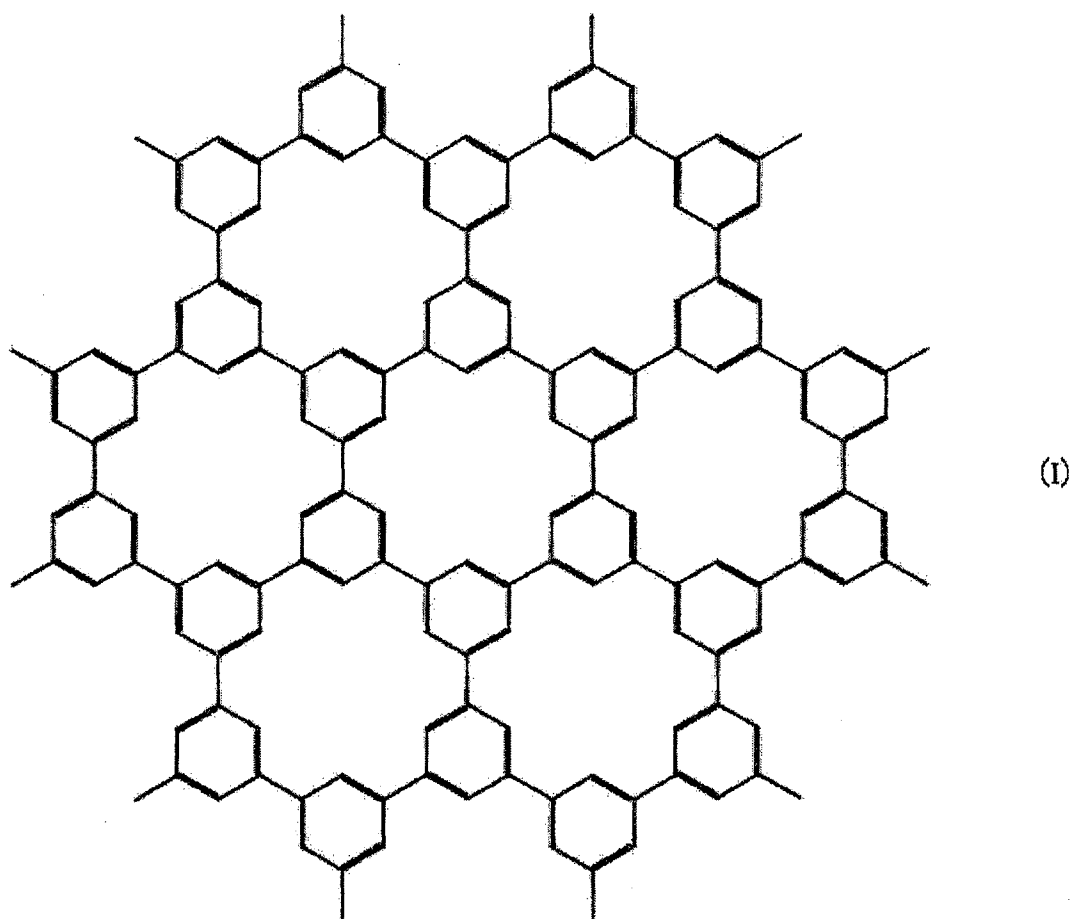
本発明の課題は、所望のバンドギャップを確実に得ることができる有機半導体
15 膜、その製造方法及びトランジスタ構造を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

[0012]

上記課題を解決するために、本発明によれば、下記式 (I)

[化 1]



で表される二次元ネットワーク構造が連続して形成される疑似グラフェン構造を有する有機半導体膜が提供される。

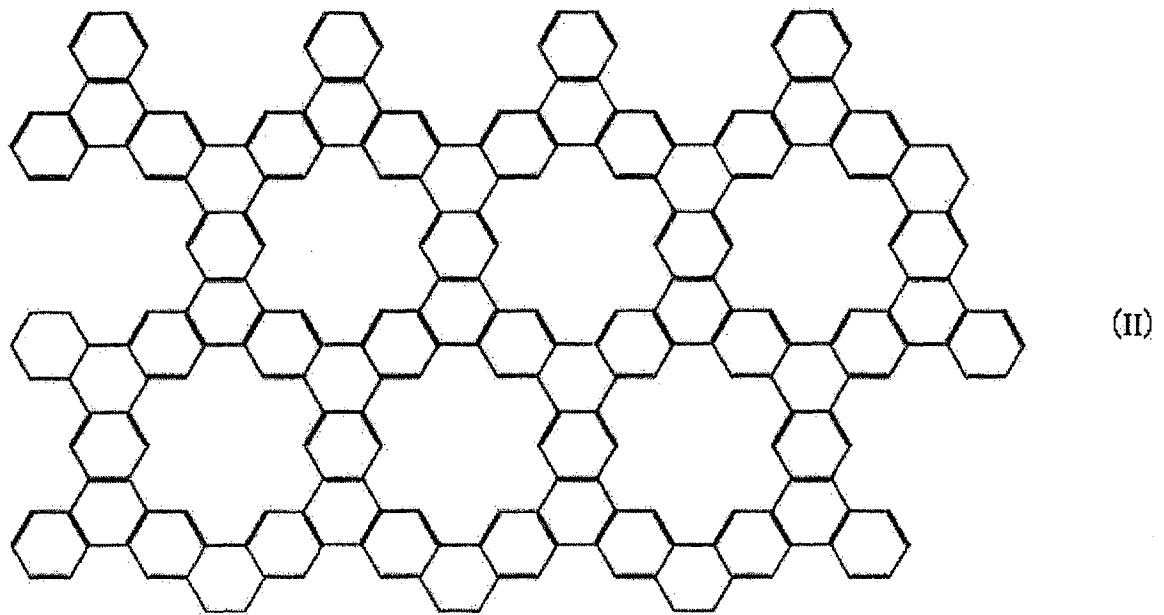
[0013]

- 5 本発明において、前記疑似グラフェン構造は前記二次元ネットワーク構造の単層からなることが好ましい。

[0014]

上記課題を解決するために、本発明によれば、下記式 (II)

[化2]



で表される二次元ネットワーク構造が連続して形成される疑似グラフェン構造を有する有機半導体膜が提供される。

[0015]

- 5 本発明において、前記疑似グラフェン構造は前記二次元ネットワーク構造の単層からなることが好ましい。

[0016]

上記課題を解決するために、本発明によれば、前記請求項1又は2記載の有機半導体膜における前記二次元ネットワーク構造が、複数の5, 5', 5'', 5'''

- 10 , 5'''' , 5''''' -ヘキサブROMシクロヘキサ-*m*-フェニレン（以下、単に「CHP」という。）を互いに重合反応させて形成され、前記CHPは側鎖に臭素を有する有機半導体膜の製造方法が提供される。

[0017]

- 15 本発明において、前記二次元ネットワーク構造は、前記複数のCHPを、触媒能を有する単結晶金属の表面に蒸着させることによって形成されることが好ましい。

[0018]

本発明において、前記単結晶金属が面心立方格子を有する場合、前記単結晶金

属の表面を前記面心立方格子における（１１１）面で構成することが好ましい。

[００１９]

本発明において、前記単結晶金属が六方最密構造を有する場合、前記単結晶金属の表面を前記六方最密構造における（０００１）面で構成することが好ましい。
5。

[００２０]

本発明において、前記二次元ネットワーク構造は、前記複数のＣＨＰを、触媒能を有するグレインを含む多結晶金属の表面に蒸着させることによって形成されることが好ましい。

10 [００２１]

本発明において、前記多結晶金属が面心立方格子を有する場合、前記グレインの表面を前記面心立方格子における（１１１）面で構成することが好ましい。

[００２２]

本発明において、前記多結晶金属が六方最密構造を有する場合、前記グレイン
15 の表面を前記六方最密構造における（０００１）面で構成することが好ましい。

[００２３]

上記課題を解決するために、本発明によれば、前記請求項３又は４記載の有機半導体膜における前記二次元ネットワーク構造が、複数の２，３，６，７，１０，
，１１－ヘキサプロモトリフェニレン（以下、単に「ＨＢＴＰ」という。）を互
20 いに重合反応させて形成される有機半導体膜の製造方法が提供される。

[００２４]

本発明において、前記二次元ネットワーク構造は、前記複数のＨＢＴＰを、触媒能を有する単結晶金属の表面に蒸着させることによって形成されることが好ましい。
25

[００２５]

本発明において、前記単結晶金属が面心立方格子を有する場合、前記単結晶金属の表面を前記面心立方格子における（１１１）面で構成することが好ましい。

[0026]

本発明において、前記単結晶金属が六方最密構造を有する場合、前記単結晶金属の表面を前記六方最密構造における(0001)面で構成することが好ましい。

5 [0027]

本発明において、前記二次元ネットワーク構造は、前記複数のHBTPを、触媒能を有するグレインを含む多結晶金属の表面に蒸着させることによって形成されることが好ましい。

[0028]

- 10 本発明において、前記多結晶金属が面心立方格子を有する場合、前記グレインの表面を前記面心立方格子における(111)面で構成することが好ましい。

[0029]

本発明において、前記多結晶金属が六方最密構造を有する場合、前記グレインの表面を前記六方最密構造における(0001)面で構成することが好ましい。

15 [0030]

上記課題を解決するために、本発明によれば、請求項1乃至4のいずれか1項に記載の有機半導体膜をチャンネルに用いるトランジスタ構造が提供される。

[発明の効果]

[0031]

- 20 本発明によれば、有機半導体膜は、有機化合物の分子の二次元ネットワーク構造が連続して形成される疑似グラフェン構造を有するが、当該二次元ネットワーク構造は有機化合物の分子の自発的秩序形成に基づいて形成されるため、当該二次元ネットワーク構造のネックや端の形状は有機化合物の分子の形状や修飾基に応じて一意に決定される。このとき、ネックは各原子の結合手によって構成されるため、ネック幅をÅオーダーに設定することができる。すなわち、幅がÅオーダーであるネックを各有機化合物の分子の自発的秩序形成に基づいて一意に形成
- 25 することができるため、所望のバンドギャップを確実に得ることができる。

[図面の簡単な説明]

[0032]

[図1] 本発明の第1の実施の形態に係る有機半導体膜を製造するための成膜装置の構成を概略的に示す断面図である。

5 [図2] CHPの重合によって形成される二次元ネットワーク構造を有する疑似グラフェン構造のバンド図である。

[図3] HBTTPの重合によって形成される二次元ネットワーク構造を有する疑似グラフェン構造のバンド図である。

10 [図4] 本発明の第1及び第2の実施の形態に係る有機半導体膜が適用されるボトムゲート型の薄膜トランジスタ構造の実施例の構成を概略的に示す断面図である。

[図5] 各実施の形態に係る有機半導体膜が適用されるボトムゲート型の薄膜トランジスタ構造の第1の変形例の構成を概略的に示す断面図である。

15 [図6] 各実施の形態に係る有機半導体膜が適用されるボトムゲート型の薄膜トランジスタ構造の第2の変形例の構成を概略的に示す断面図である。

[図7] 各実施の形態に係る有機半導体膜が適用されるボトムゲート型の薄膜トランジスタ構造の第3の変形例の構成を概略的に示す断面図である。

[図8] 各実施の形態に係る有機半導体膜が適用されるトップゲート型の薄膜トランジスタ構造の実施例の構成を概略的に示す断面図である。

20 [図9] 各実施の形態に係る有機半導体膜が適用されるトップゲート型の薄膜トランジスタ構造の第1の変形例の構成を概略的に示す断面図である。

[図10] 各実施の形態に係る有機半導体膜が適用されるトップゲート型の薄膜トランジスタ構造の第2の変形例の構成を概略的に示す断面図である。

[発明を実施するための形態]

25 [0033]

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

[0034]

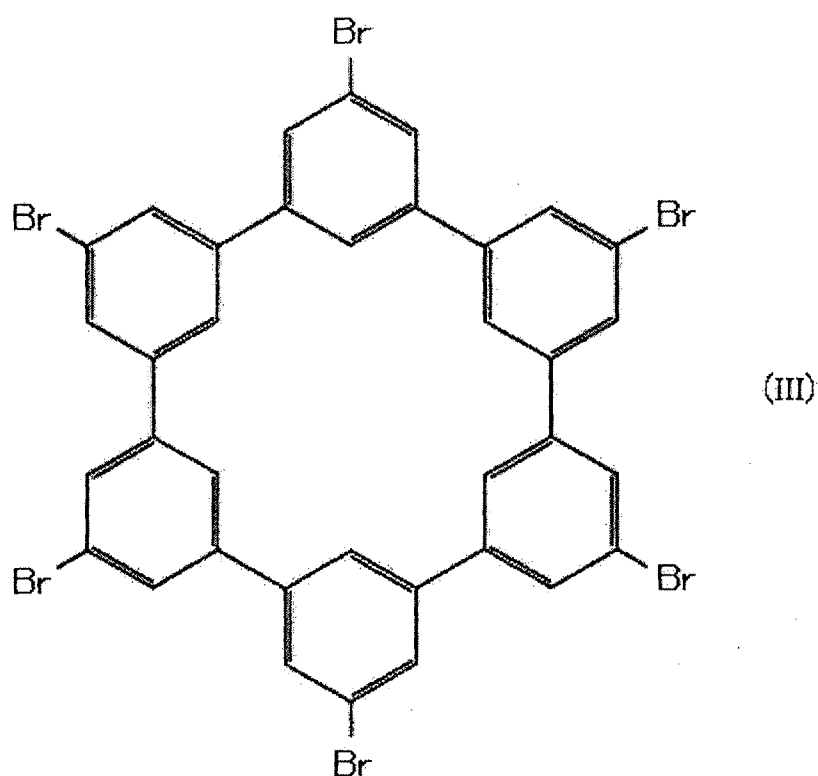
まず、本発明の第1の実施の形態に係る有機半導体膜について説明する。

[0035]

本実施の形態に係る有機半導体膜は、下記式(III)で表される有機化合物の分子であるCHPから製造される。

5 [0036]

[化3]

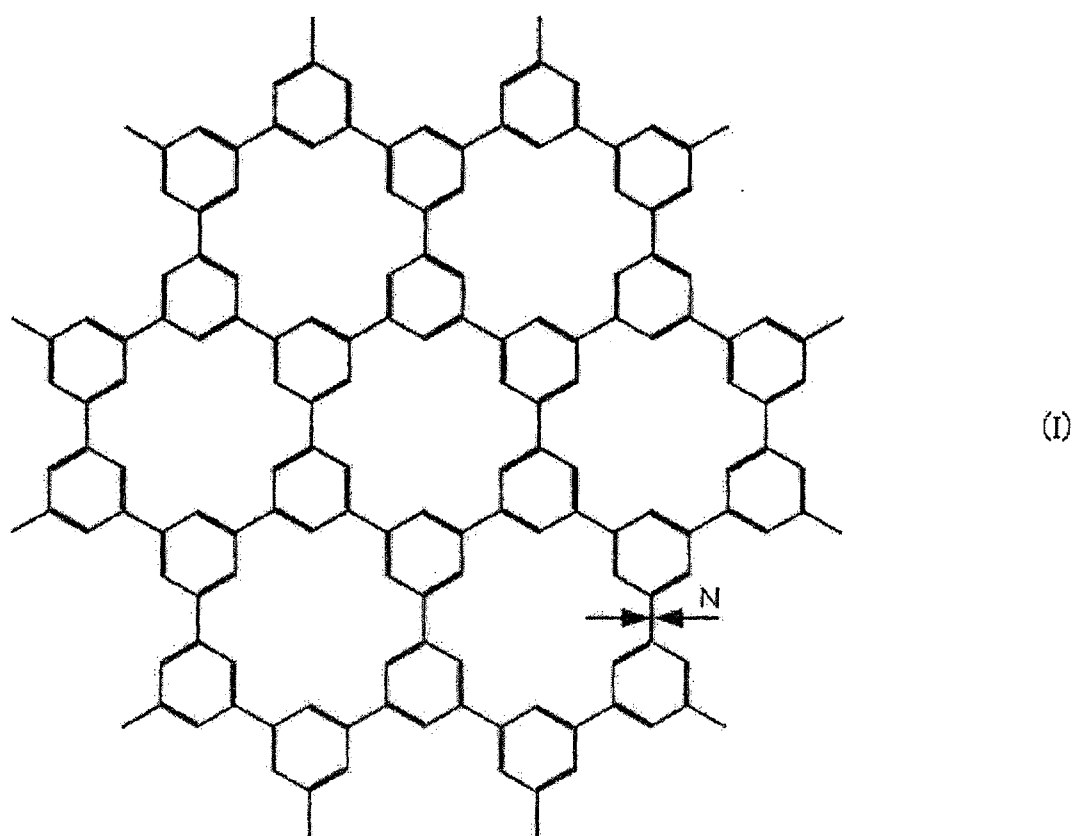


[0037]

上記式(III)で表されるCHPは側鎖にハロゲンとしての臭素を有し、本実施
10 の形態では、複数の上記式(III)で表されるCHPから下記式(I)で表される二
次元ネットワーク構造を形成する。なお、以下、本実施の形態におけるCHPは
特に説明がなければ側鎖に臭素を有するものとする。

[0038]

[化1]



[0039]

また、本実施の形態に係る有機半導体膜では、上記式 (I) で表される二次元ネットワーク構造（以下、「第1の二次元ネットワーク構造」という。）を連続させて疑似グラフェン構造を形成する。第1の二次元ネットワーク構造におけるネックは隣接する2つのフェニル基を繋ぐ結合手の部分であり（上記式 (I) において「N」で示す。）、該ネックの幅はÅオーダーである。

[0040]

通常、有機化合物の分子によって形成される二次元ネットワーク構造は、各有機化合物の分子の自発的秩序形成に基づいて形成されるため、当該二次元ネットワーク構造のネック幅や端形状は有機化合物の分子の形状や修飾基に応じて決定される。したがって、第1の二次元ネットワーク構造も、CHPの形状や修飾基に応じて一意に決定され、第1の二次元ネットワーク構造におけるネックも一意に決定される。すなわち、複数のCHPから第1の二次元ネットワーク構造を形成し、疑似グラフェン構造を得ることによって有機半導体膜を製造する場合、必

ず幅がÅオーダーのネックを形成することができるため、ネックにおける量子サイズ効果によって所望のバンドギャップを確実に得ることができる。

[0041]

図1は、本実施の形態に係る有機半導体膜を製造するための成膜装置の構成を
5 概略的に示す断面図である。

[0042]

図1において、超高真空成膜装置10は、チャンバ11と、該チャンバ11へ
取り付けられる原料セル12とを備える。チャンバ11内には、例えば、シリコ
ン基板、ガラス基板やプラスチック（高分子）基板からなる基板Gを装着可能な
10 ステージ13が配置され、該ステージ13はヒータ（図示しない）を内蔵し、装
着された基板Gを加熱する。また、チャンバ11は排気装置（図示しない）を有
し、該排気装置はチャンバ11内部を排気して減圧する。

[0043]

原料セル12は一端が開放された円筒状の本体を有し、開放された端部12a
15 がステージ13に対向するようにチャンバ11へ取り付けられ、内部に有機化合
物（例えば、CHP）の粉体等を收容する。また、原料セル12は開放されてい
ない端部12bの近傍にヒータ（図示しない）を有し、該ヒータは本体へ收容さ
れた有機化合物を加熱して昇華させる。

[0044]

20 超高真空成膜装置10では、昇華した有機化合物がチャンバ11内部へ進入し
て基板Gの表面に形成された触媒金属層Mの表面へ蒸着される。触媒金属層Mは
、触媒能を有する単結晶金属、例えば、面心立方格子を有する遷移金属（Cu、
Ni、Au等）や六方最密構造を有する遷移金属（Co、Ru等）、又はこれら
の遷移金属を含む合金からなり、単結晶金属が面心立方格子を有する遷移金属で
25 ある場合、触媒金属層Mの表面が面心立方格子における最密の結晶面である（1
11）面で構成され、単結晶金属が六方最密構造を有する遷移金属である場合、
触媒金属層Mの表面が六方最密構造における最密の結晶面である（0001）面

で構成される。

[0045]

原料セル12において熱エネルギーを付与された複数のCHPの分子は触媒金属層Mへ衝突し、各分子が有するエネルギー及び触媒金属層Mの触媒作用によってCHPの分子から臭素が脱離して複数のフェニルラジカルが生成される。各フェニルラジカルは、触媒金属層Mの触媒作用、ステージ13のヒータからの加熱及び各分子が有するエネルギーに起因するウルマン反応によって互いに重合する。このとき、各フェニルラジカルはCHPの分子の自発的秩序形成に基づいて重合し、これにより、第1の二次元ネットワーク構造が形成される。なお、本実施の形態では、CHPの分子の触媒金属層Mへの衝突やCHPの分子からの臭素の脱離は気相で行われる。

[0046]

各フェニルラジカルが重合する際、臭素の脱離及びウルマン反応は界面反応であるために触媒金属層Mの表面に直接接触するCHPの分子のみにおいて発生し、さらに、ウルマン反応の際、各フェニルラジカルはフェニル基の蜂の巣構造が、触媒金属層Mの表面を構成する最密の結晶面（例えば、触媒金属層Mが面心立方格子を有する遷移金属からなる場合は(111)面であり、触媒金属層Mが六方最密構造を有する遷移金属からなる場合は(0001)面である。）と格子整合しやすいため、フェニルラジカルは触媒金属層Mの表面に沿って進行する。したがって、触媒金属層Mの表面において形成される第1の二次元ネットワーク構造は単層となる。

[0047]

本実施の形態では、触媒金属層Mが単結晶金属ではなく、触媒能を有し、グレインを含む多結晶金属、例えば、面心立方格子を有する遷移金属（Cu、Ni、Au等）や六方最密構造を有する遷移金属（Co、Ru等）、又はこれらの遷移金属を含む合金によって構成され、多結晶金属が面心立方格子を有する遷移金属である場合、グレインの表面が面心立方格子における最密の結晶面である(111

）面で構成され、多結晶金属が六方最密構造を有する遷移金属である場合、グレインの表面が六方最密構造における最密の結晶面である（0001）面で構成されてもよい。この場合も触媒作用によって臭素が脱離し、フェニルラジカルが重合するが、各フェニルラジカルがフェニル基の蜂の巣構造が、グレインの表面を構成する最密の結晶面と格子整合しやすいため、フェニルラジカルはグレインの表面に沿って進行して単層の第1の二次元ネットワーク構造が形成される。

[0048]

なお、第1の二次元ネットワーク構造を形成するために、側鎖に臭素を有するCHPではなく、側鎖にハロゲンとしてのヨウ素を有するCHPを用いることも考えられる。しかしながら、ヨウ素は蒸気圧が臭素よりも低く、第1の二次元ネットワーク構造を形成する際に脱離したヨウ素同士が結合し、固体として触媒金属層Mの表面に残存するおそれがあるため、第1の二次元ネットワーク構造によって構成される疑似グラフェン構造を得る際にヨウ素を有するCHPを用いるのは好ましくない。

[0049]

次いで、本発明者は、密度汎関数法に基づく第一原理計算により、第1の二次元ネットワーク構造によって構成される疑似グラフェン構造のバンドギャップを算出したところ、図2に示すように、バンド図において伝導帯下端（図中において実線の円で示す。）及び価電子帯上端（図中において破線の円で示す。）が分離してバンドギャップが発生するのを確認した。図2のバンド図におけるバンドギャップは2.27 eVであった。すなわち、第1の二次元ネットワーク構造によって構成される疑似グラフェン構造を有する有機半導体膜はスイッチング動作を実現するために必要な半導体特性を示すことが分かった。

25 [0050]

また、本発明者は、量子化学計算によって有機化合物からの臭素の脱離に要するエネルギーを算出した。具体的には、有機化合物としてブロモベンゼン（ C_6H_5Br ）を用いた。

- 5 Br) やテトラ (4-ブロモフェニル) ポルフィリン (Br_4TTP) からの臭素 (Br_2) の脱離に要するエネルギー、及び臭素ラジカルの脱離エネルギーを算出したところ、これらのエネルギーが約 3 eV 以上であることを算出した。すなわち、有機化合物からの臭素や臭素ラジカルの脱離には大きなエネルギーを要し
- 5 、有機化合物の加熱だけでは臭素等の脱離が困難であり、触媒金属の触媒作用やさらなるエネルギー付与 (例えば、レーザ光照射による光エネルギーの付与) が必要であることが分かった。

[0051]

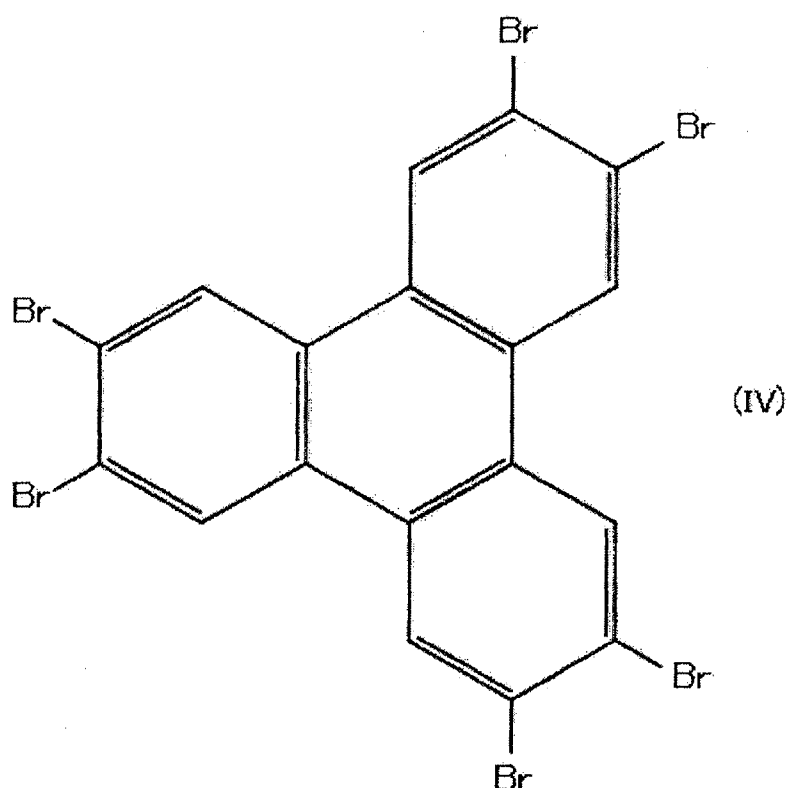
次に、本発明の第2の実施の形態に係る有機半導体膜について説明する。

10 [0052]

本実施の形態に係る有機半導体膜は、下記式 (IV) で表される有機化合物の分子である HBTTP から製造される。

[0053]

[化4]

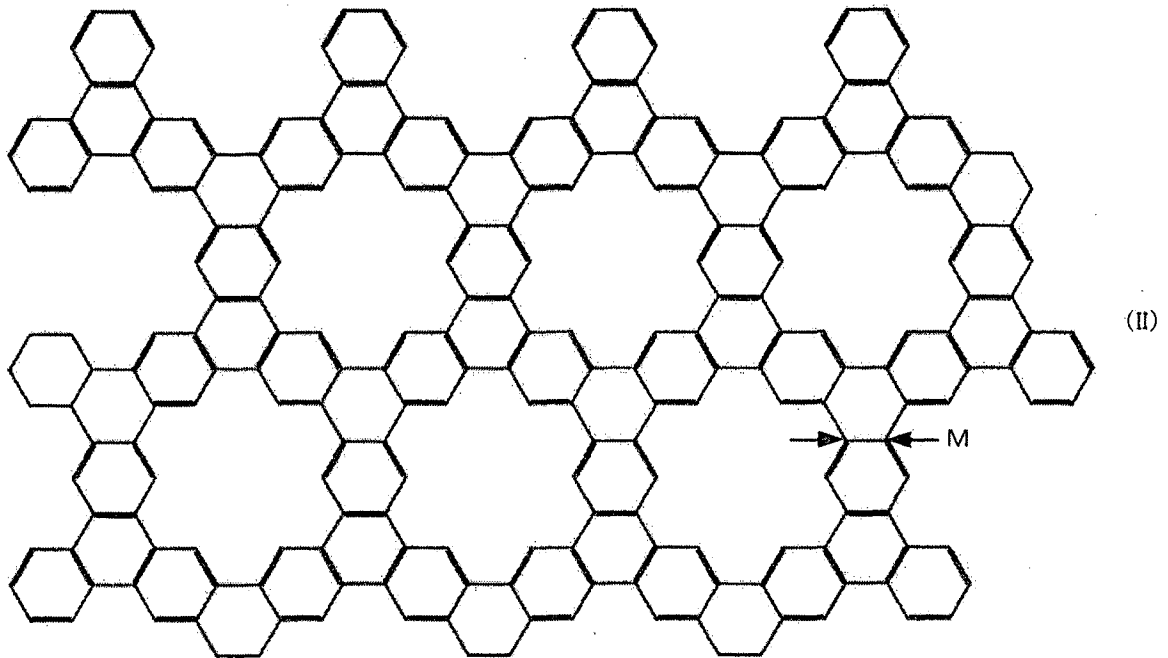


[0054]

上記式 (IV) で表される H B T P は側鎖にハロゲンとしての臭素を有し、本実施の形態では、複数の上記式 (IV) で表される H B T P から下記式 (II) で表される二次元ネットワーク構造を形成する。

5 [0055]

[化2]



[0056]

また、本実施の形態に係る有機半導体膜では、上記式 (II) で表される二次元ネットワーク構造（以下、「第2の二次元ネットワーク構造」という。）を連続させて疑似グラフェン構造を形成する。第2の二次元ネットワーク構造におけるネックは隣接する2つのフェニル基の間の部分であり（上記式 (II) において「M」で示す。）、該ネックの幅はÅオーダーであり、フェニル基における炭素原子間結合距離に等しい約1.42 Åである。

15 [0057]

第1の二次元ネットワーク構造と同様に、第2の二次元ネットワーク構造におけるネックもH B T Pの形状や修飾基に応じて一意に決定される。すなわち、複

数のHBT Pから第2の二次元ネットワーク構造を形成し、疑似グラフェン構造を得ることによって有機半導体膜を製造する場合、必ず幅がÅオーダーのネックを形成することができるため、ネックにおける量子サイズ効果によって所望のバンドギャップを確実に得ることができる。

5 [0058]

なお、HBT Pから有機半導体膜を製造する際も、図1の超高真空成膜装置10を用いるが、第1の実施の形態と同様に、触媒金属層Mの触媒作用等によって臭素が脱離して生成されるフェニルラジカルはウルマン反応によって互いに重合し、各フェニルラジカルが重合する際、臭素の脱離及びウルマン反応は界面反応であるために触媒金属層Mに直接接触するHBT Pの分子のみに発生し、さらに、ウルマン反応の際、各フェニルラジカルフェニル基の蜂の巣構造が、触媒金属層Mの表面を構成する最密の結晶面（例えば、触媒金属層Mが面心立方格子を有する遷移金属からなる場合は(111)面であり、触媒金属層Mが六方最密構造を有する遷移金属からなる場合は(0001)面である。）と格子整合しやすいため、フェニルラジカル15の重合は触媒金属層Mの表面に沿って進行する。したがって、触媒金属層Mの表面において形成される第2の二次元ネットワーク構造は単層となる。

[0059]

本実施の形態でも、第1の実施の形態と同様に、触媒金属層Mが単結晶金属ではなく、触媒能を有し、且つグレインを含む多結晶金属、例えば、面心立方格子を有する遷移金属(Cu、Ni、Au等)や六方最密構造を有する遷移金属(Co、Ru等)、又はこれらの遷移金属を含む合金によって構成され、多結晶金属が面心立方格子を有する遷移金属である場合、グレインの表面が面心立方格子における最密の結晶面である(111)面で構成され、多結晶金属が六方最密構造を有する遷移金属である場合、グレインの表面が六方最密構造における最密の結晶面である(0001)面で構成されてもよい。この場合も、フェニルラジカル25の重合はグレインの表面に沿って進行して単層の第2の二次元ネットワーク構造が

形成される。

[0060]

次いで、本発明者は、第1の実施の形態と同様に、密度汎関数法に基づく第一原理計算により、第2の二次元ネットワーク構造によって構成される疑似グラフェン構造のバンドギャップを算出したところ、図3に示すように、バンド図において伝導帯下端（図中において実線の円で示す。）及び価電子帯上端（図中において破線の円で示す。）が分離してバンドギャップが発生するのを確認した。図3のバンド図におけるバンドギャップは1.77 eVであった。すなわち、第2の二次元ネットワーク構造によって構成される疑似グラフェン構造を有する有機半導体膜もスイッチング動作を実現するために必要な半導体特性を示すことが分かった。

[0061]

以下、各実施の形態に係る有機半導体膜が適用される薄膜トランジスタ構造の構成について説明する。

15 [0062]

まず、ボトムゲート型の薄膜トランジスタ構造の構成について説明する。

[0063]

図4は、各実施の形態に係る有機半導体膜が適用されるボトムゲート型の薄膜トランジスタ構造の実施例の構成を概略的に示す断面図である。

20 [0064]

図4において、薄膜トランジスタ構造14は、基板（図示しない）の上に形成されたゲート電極15と、該ゲート電極15上に形成されたゲート絶縁膜16と、該ゲート絶縁膜16上に形成されたチャネル層17と、該チャネル層17上に形成されたソース電極18及びドレイン電極19とを備え、チャネル層17は第1の実施の形態に係る有機半導体膜、若しくは第2の実施の形態に係る有機半導体膜からなる。

[0065]

図5は、各実施の形態に係る有機半導体膜が適用されるボトムゲート型の薄膜トランジスタ構造の第1の変形例の構成を概略的に示す断面図である。

[0066]

図5において、薄膜トランジスタ構造20は、基板21上に形成されたゲート電極22と、基板21及びゲート電極22を覆うように形成されたゲート絶縁膜23と、該ゲート絶縁膜23上に形成されたチャネル層24と、該チャネル層24上に形成されたソース電極25及びドレイン電極26とを備え、チャネル層24は第1の実施の形態に係る有機半導体膜、若しくは第2の実施の形態に係る有機半導体膜からなる。

10 [0067]

図6は、各実施の形態に係る有機半導体膜が適用されるボトムゲート型の薄膜トランジスタ構造の第2の変形例の構成を概略的に示す断面図である。

[0068]

図6において、薄膜トランジスタ構造27は、基板（図示しない）上に成膜されたアンダーコート層28と、該アンダーコート層28の上に部分的に形成されたゲート電極29と、アンダーコート層28及びゲート電極29を覆うように形成されたゲート絶縁膜30と、該ゲート絶縁膜30の上においてゲート電極29の直上に配置されるように形成されたチャネル層31と、ゲート絶縁膜30の上においてチャネル層31の両脇にそれぞれ形成されたソース電極32及びドレイン電極33と、チャネル層31、ソース電極32及びドレイン電極33を覆うように形成されたパッシベーション層34とを備え、チャネル層31は、第1の実施の形態に係る有機半導体膜、若しくは第2の実施の形態に係る有機半導体膜からなる。

[0069]

25 図7は、各実施の形態に係る有機半導体膜が適用されるボトムゲート型の薄膜トランジスタ構造の第3の変形例の構成を概略的に示す断面図である。

[0070]

図7において、薄膜トランジスタ構造35は、基板（図示しない）上に成膜されたアンダーコート層28と、該アンダーコート層28の上に部分的に形成されたゲート電極29と、アンダーコート層28及びゲート電極29を覆うように形成されたゲート絶縁膜30と、該ゲート絶縁膜30の上においてゲート電極29の直上に配置されるように形成されたチャネル層31と、ゲート絶縁膜30の上においてチャネル層31の両脇にそれぞれ形成されたソース電極32及びドレイン電極33と、チャネル層31を覆うように形成されたエッチングストoppa層36と、エッチングストoppa層36、ソース電極32及びドレイン電極33を覆うように形成されたパッシベーション層37とを備え、チャネル層31は、第1の実施の形態に係る有機半導体膜、若しくは第2の実施の形態に係る有機半導体膜からなる。

[0071]

次に、トップゲート型の薄膜トランジスタ構造の構成について説明する。

[0072]

図8は、各実施の形態に係る有機半導体膜が適用されるトップゲート型の薄膜トランジスタ構造の実施例の構成を概略的に示す断面図である。

[0073]

図8において、薄膜トランジスタ構造38は、基板39の上に形成されたチャネル層40と、該チャネル層40上において互いに離間して形成されたソース電極41及びドレイン電極42と、チャネル層40上においてソース電極41及びドレイン電極42の間に形成されたゲート絶縁膜43と、該ゲート絶縁膜43の上に形成されたゲート電極44とを備え、チャネル層40は第1の実施の形態に係る有機半導体膜、若しくは第2の実施の形態に係る有機半導体膜からなる。なお、基板39及びチャネル層40の間にパッシベーション層を介在させてもよい。

[0074]

図9は、各実施の形態に係る有機半導体膜が適用されるトップゲート型の薄膜

トランジスタ構造の第 1 の変形例の構成を概略的に示す断面図である。

[0075]

図 9 において、薄膜トランジスタ構造 4 5 は、基板（図示しない）上に形成されたアンダーコート層 4 6 と、該アンダーコート層 4 6 の上に部分的に形成されたチャンネル層 4 7 と、アンダーコート層 4 6 の上においてチャンネル層 4 7 の両脇にそれぞれ形成されたソース電極 4 8 及びドレイン電極 4 9 と、チャンネル層 4 7、ソース電極 4 8 及びドレイン電極 4 9 を覆うように形成されたゲート絶縁膜 5 0 と、該ゲート絶縁膜 5 0 の上においてチャンネル層 4 7 の直上に配置されるように形成されたゲート電極 5 1 と、該ゲート電極 5 1 及びゲート絶縁膜 5 0 を覆うように形成されたパッシベーション層 5 2 とを備え、チャンネル層 4 7 は第 1 の実施の形態に係る有機半導体膜、若しくは第 2 の実施の形態に係る有機半導体膜からなる。

[0076]

図 1 0 は、各実施の形態に係る有機半導体膜が適用されるトップゲート型の薄膜トランジスタ構造の第 2 の変形例の構成を概略的に示す断面図である。

[0077]

図 1 0 において、薄膜トランジスタ構造 5 3 は、基板（図示しない）上に形成されたアンダーコート層 4 6 と、該アンダーコート層 4 6 の上に部分的に形成されたチャンネル層 4 7 と、該チャンネル層 4 7 に接続されたソース電極 5 4 及びドレイン電極 5 5 と、アンダーコート層 4 6 及びチャンネル層 4 7 を覆うように形成されたゲート絶縁膜 5 0 と、該ゲート絶縁膜 5 0 の上においてチャンネル層 4 7 の直上に配置されるように形成されたゲート電極 5 1 と、ゲート電極 5 1 及びゲート絶縁膜 5 0 を覆うように形成された層間ゲート絶縁膜 5 6 と、該層間ゲート絶縁膜 5 6、ソース電極 5 4 及びドレイン電極 5 5 を覆うように形成されたパッシベーション層 5 7 とを備え、チャンネル層 4 7 は第 1 の実施の形態に係る有機半導体膜、若しくは第 2 の実施の形態に係る有機半導体膜からなる。

[0078]

各実施の形態に係る有機半導体膜は単層の疑似グラフェン構造からなるので、チャンネル層 17、24、31、40 及び 47 を厚さが数 Å の薄膜として形成することができる。これらの有機半導体膜にはバンドギャップが発生するため、薄膜トランジスタ構造 14、20、27、35、38、45 及び 53 はスイッチング
5 動作を行うことができる。

[0079]

薄膜トランジスタ構造 14、20、27、35、38、45、53 において、基板 21、39 は、フレキシブルな部材、例えば、ガラス薄板、金属薄板（例えば、ステンレス）、又は樹脂基板（例えば、ポリカーボネート、ポリエチレンテ
10 レフタレート、ポリエチレンナフタレート、環状オレフィン系高分子（ATRON、APEL、ZEONEX）、ポリアリレート、芳香族ポリエーテルケトン、芳香族ポリエーテルスルホン、全芳香族ポリケトンやポリイミド）からなるのが好ましい。

[0080]

15 また、ゲート絶縁膜 16、23、30、43、50 は、ポリマー材料（例えば、ポリクロロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリオキシメチレン、ポリビニルクロライド、ポリフッ化ビニリデン、シアノエチルプルラン、ポリメチルメタクリレート、ポリサルフォン、ポリカーボネート、ポリビニルフェノール、ポリスチレやポリイミド）、又は無機材料（例えば、 SiO_2 、 SiN 、 Al_2O_3
20 、 HfO_2 や BN ）からなるのが好ましい。

[0081]

さらに、ゲート電極 15、22、29、44、51、ソース電極 18、25、32、41、48 及びドレイン電極 19、26、33、42、49 は、金属（例えば、 Ag 、 Al 、 Cu 、 Pt 、 Au 、 Ni 、 Co 、 Pd 、 Ti や Cr ）、酸化
25 物導電体（例えば、ITO（酸化インジウム錫）や ZnO （酸化亜鉛））、又は有機材料系導電体（例えば、導電性ポリマー）からなるのが好ましい。

[0082]

以上、本発明について、上述した各実施の形態を用いて説明したが、本発明は上述した各実施の形態に限定されるものではない。

[0083]

例えば、各実施の形態に係る有機半導体膜は図1の超高真空成膜装置10を用いて製造されたが、各実施の形態に係る有機半導体膜を従来の蒸着成膜装置（例えば、低真空成膜装置や抵抗加熱式成膜装置）によって製造してもよい。

[0084]

本出願は、2013年6月3日出願された日本出願第2013-116758号に基づく優先権を主張するものであり、当該日本出願に記載された全内容を本出願に援用する。

[符号の説明]

[0085]

14 薄膜トランジスタ構造

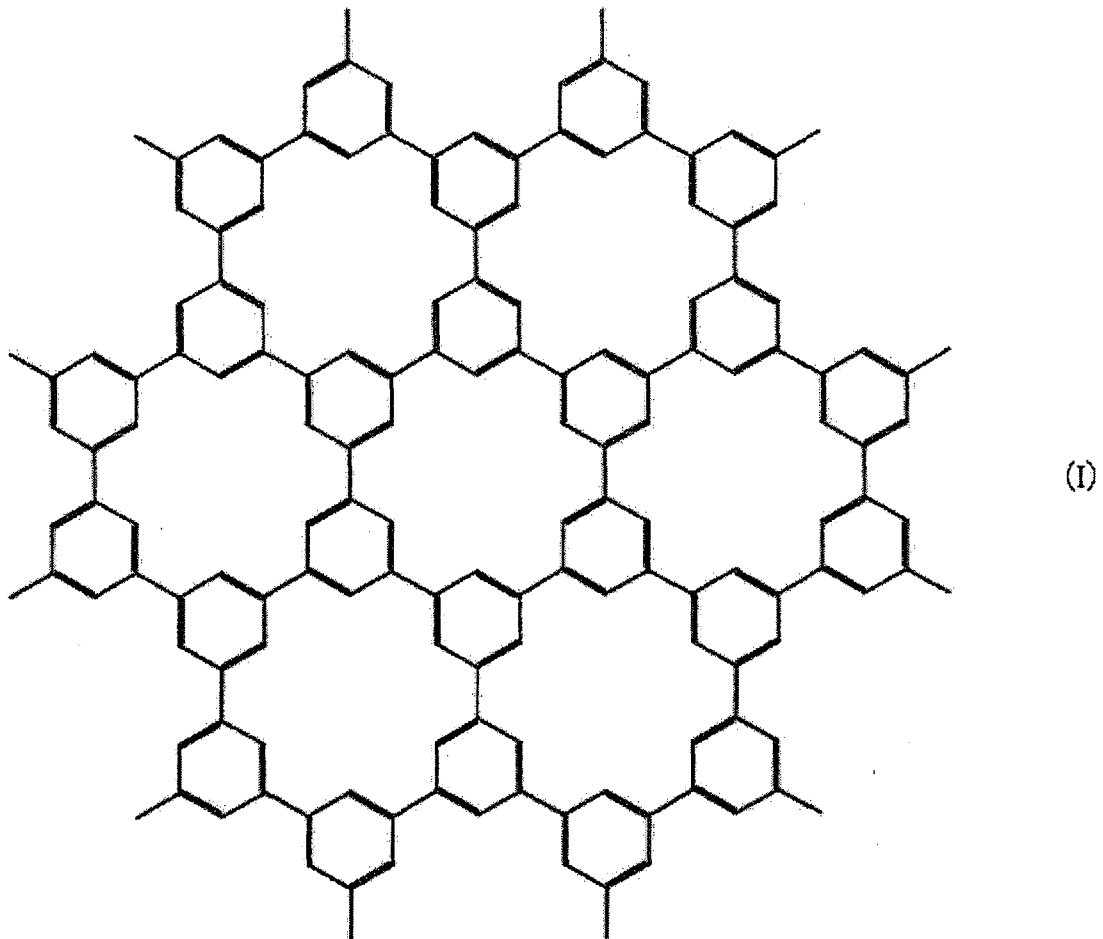
17 チャネル層

請求の範囲

[請求項 1]

下記式 (I)

[化 1]



5

で表される二次元ネットワーク構造が連続して形成される疑似グラフェン構造を有することを特徴とする有機半導体膜。

[請求項 2]

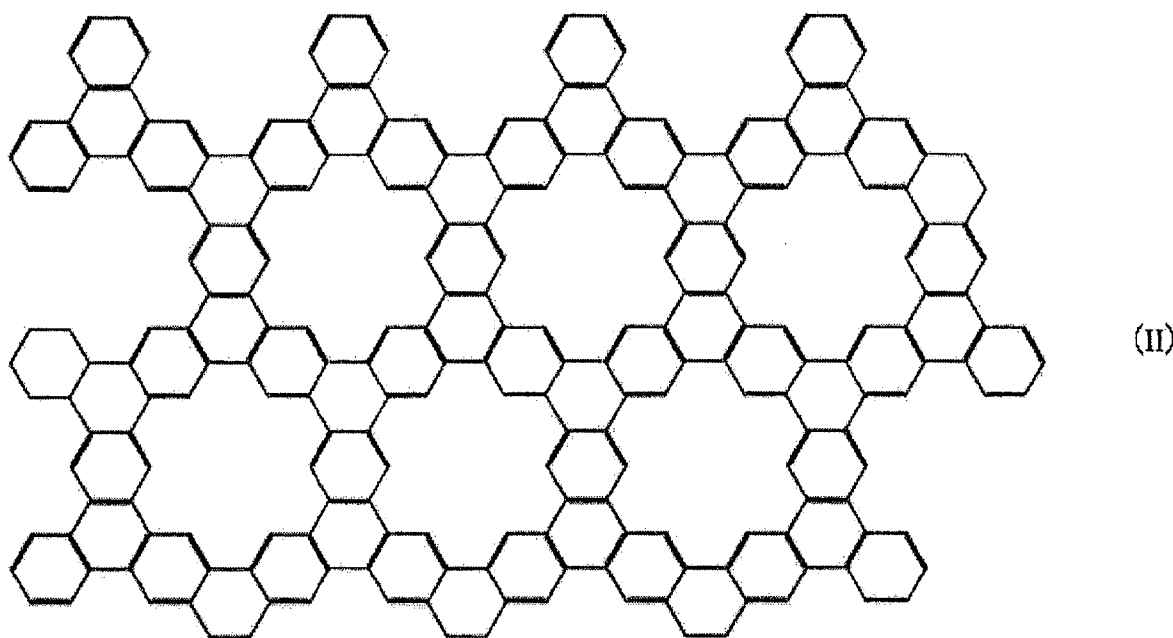
前記疑似グラフェン構造は前記二次元ネットワーク構造の単層からなることを特徴とする請求項 1 記載の有機半導体膜。

10

[請求項 3]

下記式 (II)

[化 2]



で表される二次元ネットワーク構造が連続して形成される疑似グラフェン構造を有することを特徴とする有機半導体膜。

[請求項 4]

- 5 前記疑似グラフェン構造は前記二次元ネットワーク構造の単層からなることを特徴とする請求項 3 記載の有機半導体膜。

[請求項 5]

- 10 前記請求項 1 又は 2 記載の有機半導体膜における前記二次元ネットワーク構造が、複数の 5, 5', 5'', 5''', 5'''' , 5''''' -ヘキサプロモシクロヘキサ-*m*-フェニレン (CHP) を互いに重合反応させて形成され、前記 CHP は側鎖に臭素を有することを特徴とする有機半導体膜の製造方法。

[請求項 6]

- 15 前記二次元ネットワーク構造は、前記複数の CHP を、触媒能を有する単結晶金属の表面に蒸着させることによって形成されることを特徴とする請求項 5 記載の有機半導体膜の製造方法。

[請求項 7]

前記単結晶金属が面心立方格子を有する場合、前記単結晶金属の表面を前記面心立方格子における (1 1 1) 面で構成することを特徴とする請求項 6 記載の有

機半導体膜の製造方法。

[請求項 8]

前記単結晶金属が六方最密構造を有する場合、前記単結晶金属の表面を前記六方最密構造における (0 0 0 1) 面で構成することを特徴とする請求項 6 記載の

5 有機半導体膜の製造方法。

[請求項 9]

前記二次元ネットワーク構造は、前記複数の C H P を、触媒能を有するグレインを含む多結晶金属の表面に蒸着させることによって形成されることを特徴とする請求項 5 記載の有機半導体膜の製造方法。

10 [請求項 1 0]

前記多結晶金属が面心立方格子を有する場合、前記グレインの表面を前記面心立方格子における (1 1 1) 面で構成することを特徴とする請求項 9 記載の有機半導体膜の製造方法。

[請求項 1 1]

15 前記多結晶金属が六方最密構造を有する場合、前記グレインの表面を前記六方最密構造における (0 0 0 1) 面で構成することを特徴とする請求項 9 記載の有機半導体膜の製造方法。

[請求項 1 2]

前記請求項 3 又は 4 記載の有機半導体膜における前記二次元ネットワーク構造
20 が、複数の 2, 3, 6, 7, 1 0, 1 1-ヘキサブロモトリフェニレン (H B T P) を互いに重合反応させて形成されることを特徴とする有機半導体膜の製造方法。

[請求項 1 3]

前記二次元ネットワーク構造は、前記複数の H B T P を、触媒能を有する単結
25 晶金属の表面に蒸着させることによって形成されることを特徴とする請求項 1 2 記載の有機半導体膜の製造方法。

[請求項 1 4]

前記単結晶金属が面心立方格子を有する場合、前記単結晶金属の表面を前記面心立方格子における（１１１）面で構成することを特徴とする請求項１３記載の有機半導体膜の製造方法。

[請求項１５]

- ５ 前記単結晶金属が六方最密構造を有する場合、前記単結晶金属の表面を前記六方最密構造における（０００１）面で構成することを特徴とする請求項１３記載の有機半導体膜の製造方法。

[請求項１６]

- 前記二次元ネットワーク構造は、前記複数のＨＢＴＰを、触媒能を有するグレインを含む多結晶金属の表面に蒸着させることによって形成されることを特徴とする請求項１２記載の有機半導体膜の製造方法。
- １０

[請求項１７]

- 前記多結晶金属が面心立方格子を有する場合、前記グレインの表面を前記面心立方格子における（１１１）面で構成することを特徴とする請求項１６記載の有機半導体膜の製造方法。
- １５

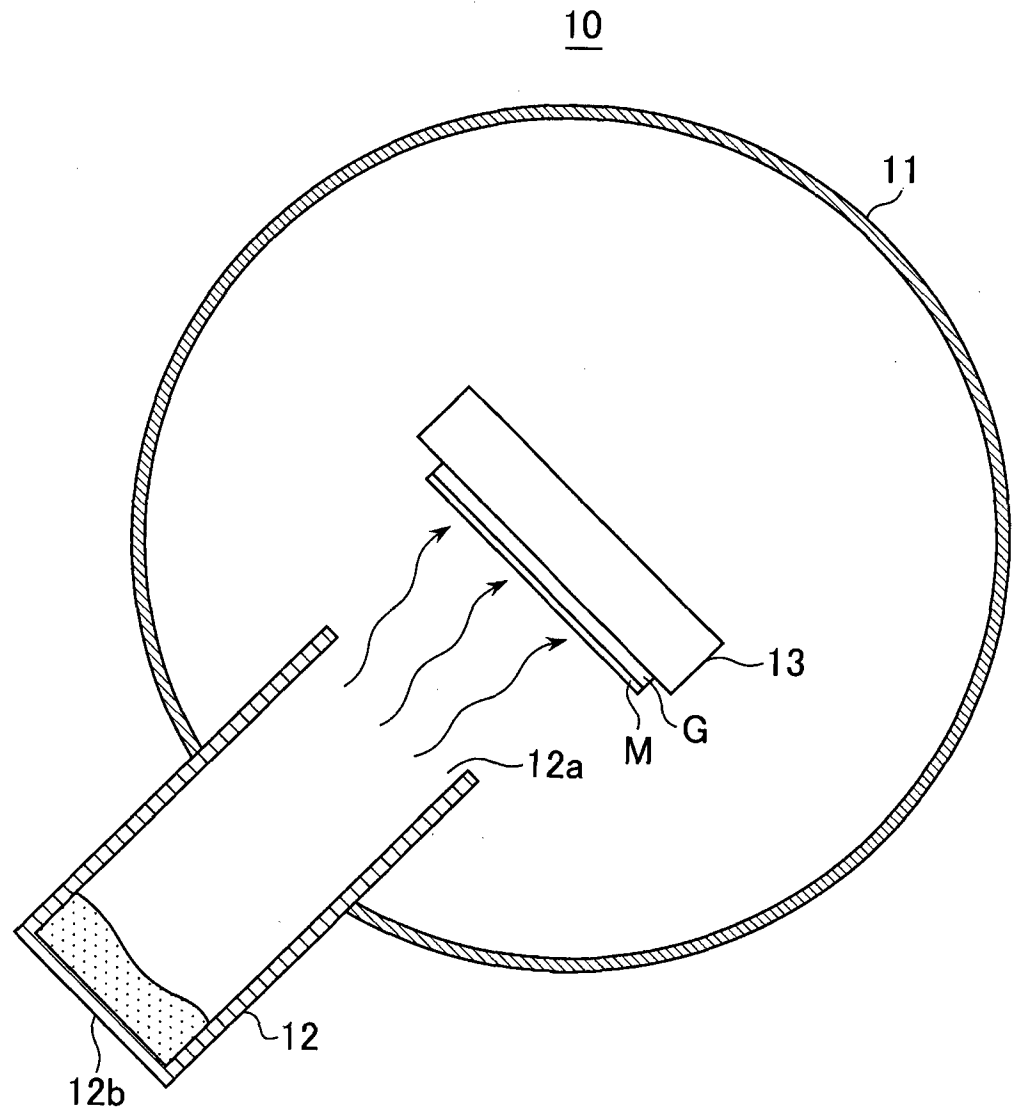
[請求項１８]

前記多結晶金属が六方最密構造を有する場合、前記グレインの表面を前記六方最密構造における（０００１）面で構成することを特徴とする請求項１６記載の有機半導体膜の製造方法。

- ２０ [請求項１９]

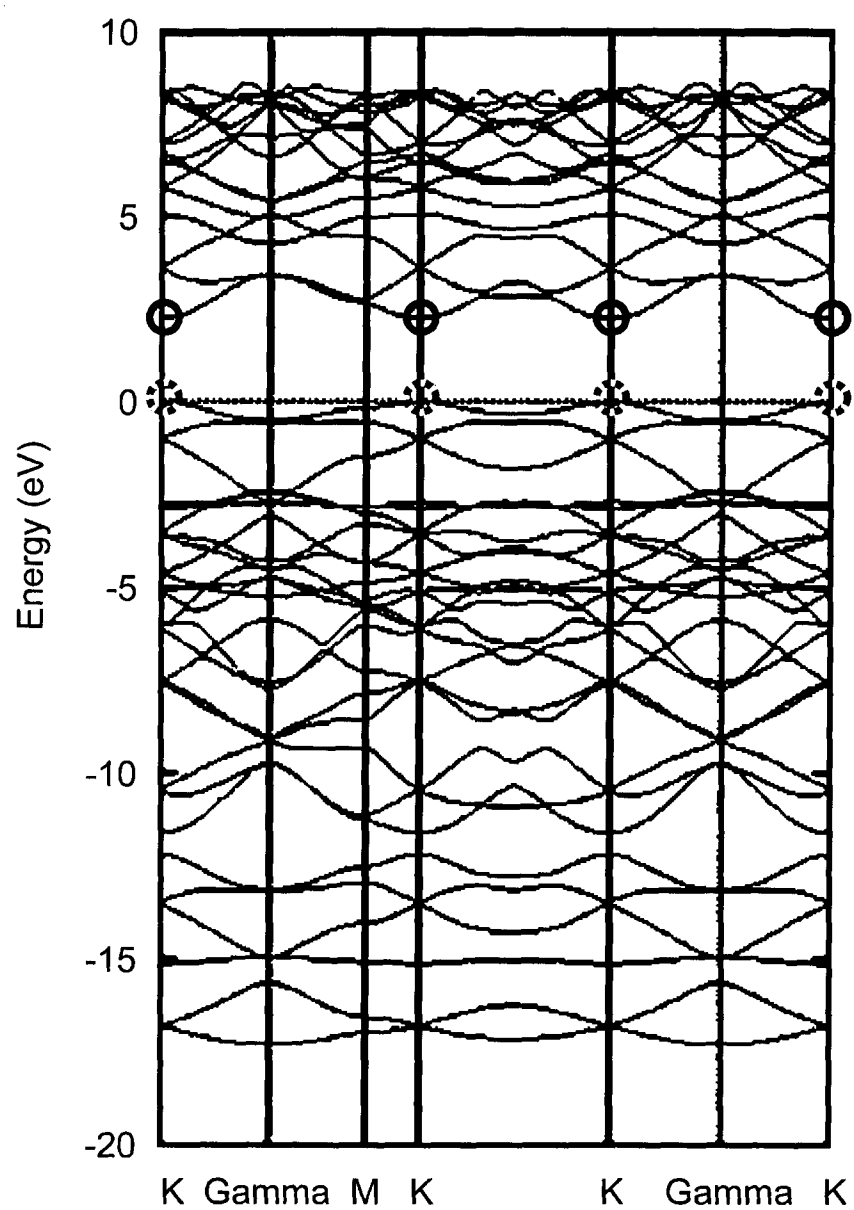
請求項１乃至４のいずれか１項に記載の有機半導体膜をチャンネルに用いることを特徴とするトランジスタ構造。

図 1



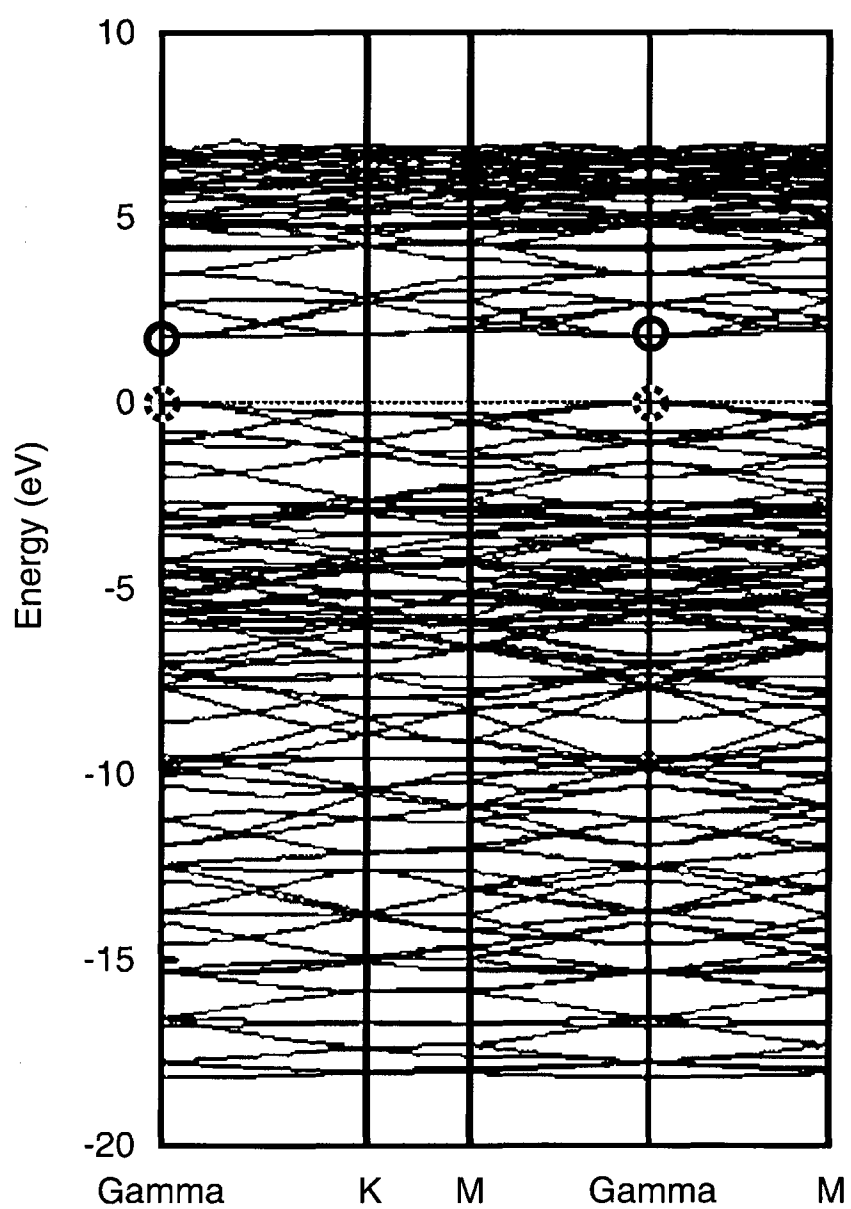
2/10

図 2



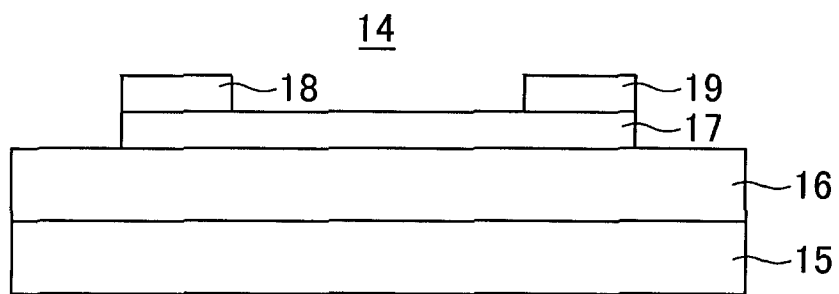
3/10

図 3



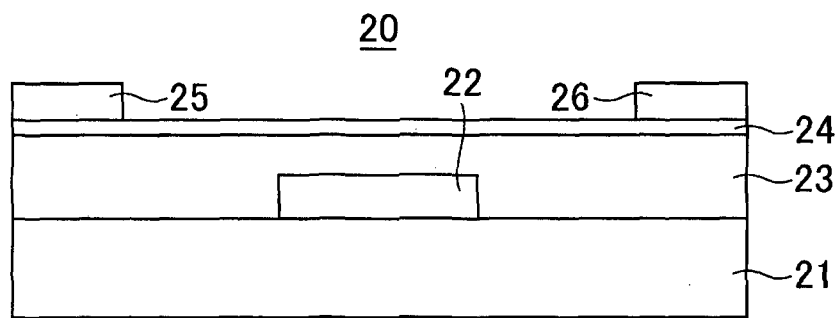
4/10

図 4



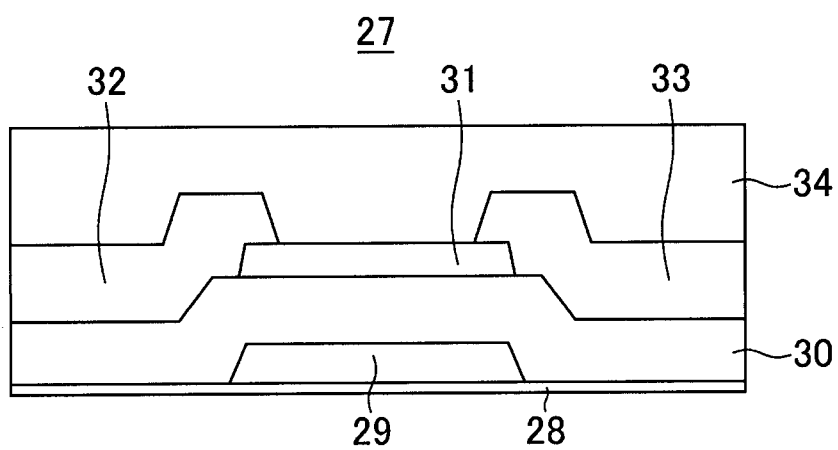
5/10

図 5



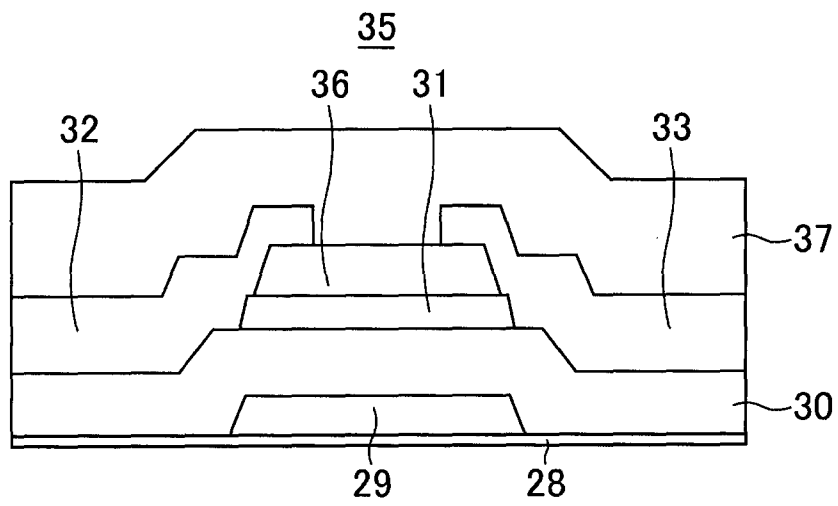
6/10

図 6



7/10

図 7



8/10

図 8

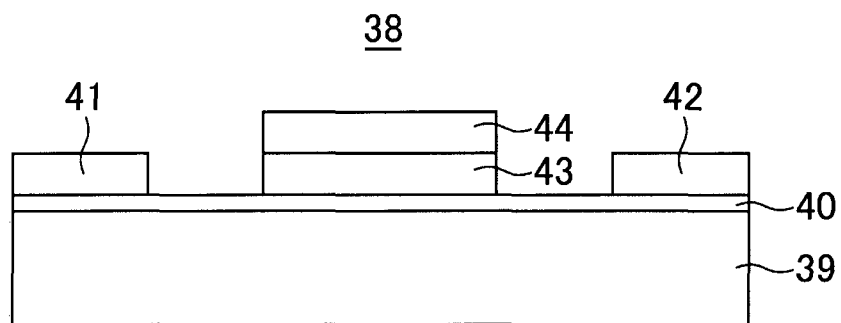


図 9

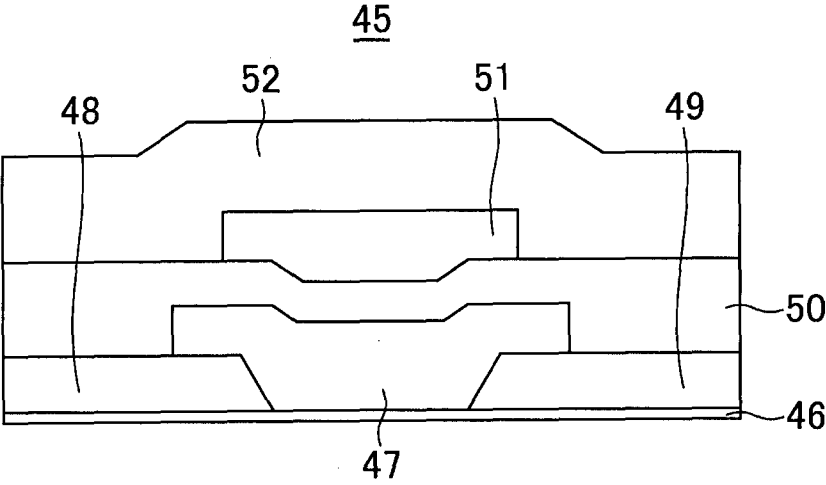
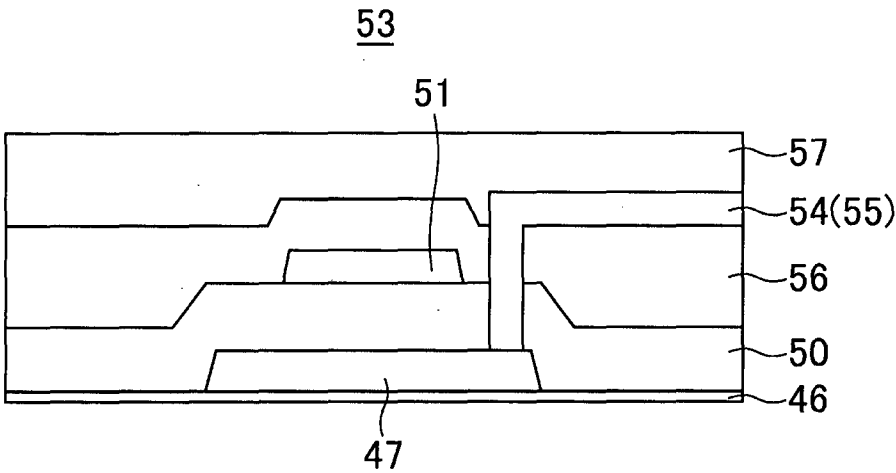


図 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064563

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/30(2006.01)i, C07C2/68(2006.01)i, C07C15/14(2006.01)i, C07C15/20(2006.01)i, C08G61/10(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/30, C07C2/68, C07C15/14, C07C15/20, C08G61/10, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/40

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Marco BIERI et al., "Two-Dimensional Polymer Formation on Surfaces: Insight into the Roles of Precursor Mobility and Reactivity", Journal of the American Chemical Society, Vol. 132, American Chemical Society, 2010.11.02, p. 16669-16676	1, 2, 5-11 3, 4, 12-19
A	Balázs HAJGATÓ et al., "Novel series of giant polycyclic aromatic hydrocarbons: electronic structure and aromaticity", Chemical Physics Letters, Vol. 385, Elsevier B.V., 2004, p. 512-518	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 June, 2014 (23.06.14)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2014 (08.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064563

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-516422 A (University of Leeds), 13 May 2003 (13.05.2003), entire text; all drawings & US 2003/0160212 A1 & GB 9928883 D & EP 1240272 A & WO 2001/042391 A2 & AU 2190701 A	1-19
A	JP 2007-242712 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 20 September 2007 (20.09.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-19
A	WO 2011/111719 A1 (Nagoya University), 15 September 2011 (15.09.2011), entire text; all drawings & EP 2546219 A1 & CN 102822123 A	1-19
A	JP 2013-74208 A (Fujitsu Ltd.), 22 April 2013 (22.04.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L51/30(2006.01)i, C07C2/68(2006.01)i, C07C15/14(2006.01)i, C07C15/20(2006.01)i,
C08G61/10(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L51/30, C07C2/68, C07C15/14, C07C15/20, C08G61/10, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	Marco BIERI et al., "Two-Dimensional Polymer Formation on Surfaces: Insight into the Roles of Precursor Mobility and Reactivity", Journal of the American Chemical Society, Vol. 132, American Chemical Society, 2010.11.02, p. 16669-16676	1, 2, 5-11 3, 4, 12-19
A	Balázs HAJGATÓ et al., "Novel series of giant polycyclic aromatic hydrocarbons: electronic structure and aromaticity", Chemical Physics Letters, Vol. 385, Elsevier B.V., 2004, p. 512-518	1-19

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

鈴木 聡一郎

5 F

3 8 6 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-516422 A (ユニヴァーシティ・オヴ・リーズ) 2003.05.13, 全文、全図 & US 2003/0160212 A1 & GB 9928883 D & EP 1240272 A & WO 2001/042391 A2 & AU 2190701 A	1-19
A	JP 2007-242712 A (株式会社豊田中央研究所) 2007.09.20, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-19
A	WO 2011/111719 A1 (国立大学法人名古屋大学) 2011.09.15, 全文、全図 & EP 2546219 A1 & CN 102822123 A	1-19
A	JP 2013-74208 A (富士通株式会社) 2013.04.22, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-19