

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4509228号  
(P4509228)

(45) 発行日 平成22年7月21日 (2010. 7. 21)

(24) 登録日 平成22年5月14日 (2010. 5. 14)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 29/786 (2006. 01)

H O 1 L 51/05 (2006. 01)

H O 1 L 51/40 (2006. 01)

H O 1 L 29/78 6 1 8 B

H O 1 L 29/78 6 1 7 T

H O 1 L 29/78 6 1 6 V

H O 1 L 29/78 6 1 7 M

H O 1 L 29/28 1 0 0 A

請求項の数 10 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-514099  
 (86) (22) 出願日 平成10年7月27日 (1998. 7. 27)  
 (65) 公表番号 特表2001-505002 (P2001-505002A)  
 (43) 公表日 平成13年4月10日 (2001. 4. 10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/IB1998/001144  
 (87) 国際公開番号 WO1999/010939  
 (87) 国際公開日 平成11年3月4日 (1999. 3. 4)  
 審査請求日 平成17年7月25日 (2005. 7. 25)  
 (31) 優先権主張番号 97202587.8  
 (32) 優先日 平成9年8月22日 (1997. 8. 22)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者  
 コーニンクレッカ フィリップス エレク  
 トロニクス エヌ ヴィ  
 オランダ国 5 6 2 1 ベーアー アイン  
 ドーフエン フルーネヴァウツウェッハ  
 1  
 (74) 代理人  
 弁理士 吉武 賢次  
 (74) 代理人  
 弁理士 橋谷 英俊  
 (74) 代理人  
 弁理士 関根 毅  
 (74) 代理人  
 弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機材料から成る電界効果トランジスタ及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板表面上に有機材料から成る電界効果トランジスタを製造する方法であって、  
 電気絶縁性基板表面を設けるステップ、  
 ソース及びドレイン電極を構成し且つ電気絶縁性領域と導電性領域とのパッチワークパター  
 ンを有する有機第 1 電極層を形成するステップ、  
 有機半導電性層を被着するステップ、  
 0.3 μmより薄い厚さを有する有機電気絶縁性層を被着するステップ、  
 ゲート電極を構成する有機第 2 電極層を被着させるステップ、  
 を具備していることを特徴とする有機材料から成る電界効果トランジスタの製造方法。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法において、  
 前記有機第 1 電極層を形成するステップは、  
 前記有機放射線感応層を被着させるステップ、  
 所望のパターンに従って前記有機放射線感応層に放射線を照射することによって、照射さ  
 れた電気絶縁性領域と照射されない導電性領域とのパッチワークパターンを形成するステ  
 ップ、  
 を実行することを特徴とする有機材料から成る電界効果トランジスタの製造方法。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の方法において、

20

前記有機放射線感応層は、導電性ポリアニリンと光化学ラジカル開始剤とを具備していることを特徴とする有機材料から成る電界効果トランジスタの製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の方法において、前記有機電気絶縁性層は、架橋結合されたポリマーを具備していることを特徴とする有機材料から成る電界効果トランジスタの製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の方法において、前記有機半導電性層が被着される前に、前記有機第 1 電極層の電気絶縁性領域を除去することによって、前記導電性領域の浮き出しパターンを有する有機第 1 電極層を形成することを特徴とする有機材料から成る電界効果トランジスタの製造方法。

10

【請求項 6】

基板表面上に有機材料から成る電界効果トランジスタの製造方法であって、電気絶縁性基板表面を設けるステップ、

導電性ポリアニリンと光化学ラジカル開始剤とを具備している溶液から、第 1 有機放射線感応層を形成するステップ、

所望のパターンに従って前記有機第 1 放射線感応層に放射線を照射することによってソース及びドレイン電極を構成し且つ照射された電気絶縁性領域と照射されない導電性領域とのパッチワークパターンを有する有機第 1 電極層を形成するステップ、

前記有機第 1 電極層を放射線不感応にするために充分な温度で前記有機第 1 電極層を加熱するステップ、

20

ポリチエニレンピニレンを具備する溶液から有機半導電性層を形成するステップ、

架橋結合できるポリマー合成物を塗布し、前記架橋結合できるポリマー合成物を架橋結合することによって、架橋結合されたポリマー合成物を具備している有機電気絶縁性層を形成するステップ、

導電性ポリアニリンと光化学ラジカル開始剤とを具備している溶液から、第 2 有機放射線感応層を塗布するステップ、

所望のパターンに従って前記第 2 有機放射線感応層に放射線を照射することによってゲート電極を構成し、且つ照射された電気絶縁性領域と照射されない導電性領域とのパッチワークパターンを有する有機第 2 電極層を形成するステップ、

を具備していることを特徴とする有機材料から成る電界効果トランジスタの製造方法。

30

【請求項 7】

基板表面上に有機材料から成る電界効果トランジスタを製造する方法であって、

電気絶縁性基板表面を設けるステップ、

ゲート電極を構成し且つ電気絶縁性領域と導電性領域とのパッチワークパターンを有する有機第 1 電極層を被着させるステップ、

0.3 μm より薄い厚さを有する有機電気絶縁性層を被着させるステップ、

ソース及びドレイン電極を構成する有機第 2 電極層を被着させるステップ、

を具備していることを特徴とする有機材料から成る電界効果トランジスタの製造方法。

【請求項 8】

前記有機第 2 電極層を被着させるステップの後に、前記有機半導電性層を被着させるステップを実行することを特徴とする、請求項 7 に記載の有機材料から成る電界効果トランジスタの製造方法。

40

【請求項 9】

ソース及びドレイン電極を構成し且つ電気絶縁領域と導電性領域とのパッチワークパターンを有する有機第 1 電極層、

有機半導電性層、

有機電気絶縁性層、及び

ゲート電極を構成する有機第 2 電極層、

の積層を具備している電界効果トランジスタにおいて、

前記有機電気絶縁性層の厚さが前記有機第 1 電極層と前記有機第 2 電極層との双方又はは

50

ずれか一方の厚さより厚く、且つ  $0.3 \mu\text{m}$  より薄いことを特徴とする有機材料から成る電界効果トランジスタ。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の有機材料から成る電界効果トランジスタを具備していることを特徴とする集積回路。

【発明の詳細な説明】

本発明は、有機材料から成る電界効果トランジスタを製造する方法に関するものである。

本発明は、有機材料から成る電界効果トランジスタにも関係している。

本発明は、更にそのような電界効果トランジスタ (FET) を具備している集積回路 (IC) に関係している。

有機材料から成る電界効果トランジスタを具備している集積回路、要するに有機電界効果トランジスタは、シリコン技術を用いて製造された集積回路を用いることがきわめて高価となり得る電子分野に対して良く適している。例題は電子バーコードを含む。

この技術に熟達した人々により周知のように、インバータ、NOR 及び NAND ゲートのような、一体化された論理ゲートは動作電圧において電圧増幅を達成することが絶対必要である。電圧増幅を達成するために、各個別の電界効果トランジスタが飽和された体制で動作されねばならず、その体制はチャネル相互コンダクタンスがチャネルコンダクタンスを超える体制である。

電圧増幅に対する前記の条件を満たす有機電界効果トランジスタを提供する、冒頭文節に述べた種類の方法は、1994 年発行の Science 誌第 265 巻第 1684 - 1686 頁に公表された Garnier 他による論文から知られている。前記の既知の方法においては、 $1.5 \mu\text{m}$  厚さのポリエステルフィルムが作り上げられ、一方側に  $10 \mu\text{m}$  厚さのゲート電極を、且つ他方側にソース及びドレイン電極を形成するように、黒鉛を満たされたポリマインクで両面上に印刷される。ソースとドレインとの間に  $40 \text{ nm}$  の半導電性セキシチオフェン層がそれからフラッシュ蒸着を用いて堆積される。

この既知の方法の欠点は、この方法により与えられる有機電界効果トランジスタが、むしろ高い (負の) ソースドレイン電圧においてのみ、電圧増幅に対する条件を満たすことである。典型的には、その差は  $30 \text{ V}$  又はそれ以上である。電池運転されるような、多くの電子分野に対しては、そのような電圧は高過ぎる。

また、とりわけ、この方法が  $1.5 \mu\text{m}$  だけの層上への作成および印刷を伴うので、この方法は非常に实际的でない。そのような薄いフィルムは非常にもろく、且つ取り扱い中に容易に裂け、欠陥のある装置へ導く。

本発明の目的は、なかんずく、有機材料から成る電界効果トランジスタを製造する新奇な方法を提供することである。この新奇な方法は、実際的な方法で、 $30 \text{ V}$  より大幅に少ない、特に  $10 \text{ V}$  より少ないソースドレイン電圧差において、電圧増幅の条件を満たす有機電界効果トランジスタの製造を可能にしないといけない。

本発明のこの目的は、基板表面上に有機材料から成る電界効果トランジスタを製造する方法であって、

電気絶縁性基板表面を設けるステップ、

ソース及びドレイン電極を構成し且つ電気絶縁性領域と導電性領域とのパッチワークパターンを有する有機第 1 電極層を形成するステップ、

有機半導電性層を被着するステップ、

$0.3 \mu\text{m}$  より薄い厚さを有する有機電気絶縁性層を被着するステップ、

ゲート電極を構成する有機第 2 電極層を被着するステップ、

を具備している。

本発明による方法を用いて、 $10 \text{ V}$  以下の、例えば、約  $2.5 \text{ V}$  のソースドレイン電圧において、電圧増幅の条件を満たす電界効果トランジスタを製造することが可能である。

本発明は、有機電界効果トランジスタが  $10 \text{ V}$  より小さいソースドレイン電圧差において電圧増幅の条件を満たさねばならない場合には、非常に薄い電気絶縁性層、すなわち  $0.3 \mu\text{m}$  又はそれ以下の厚さを有する層が必要であると言う洞察を基礎としている。本発明

10

20

30

40

50

は更に、（絶縁性層が電極を堆積するための基板として用いられている既知の方法と対照的に）薄い絶縁性層がこの電界効果トランジスタの製造を通して基板により支持される場合に、そのような薄い絶縁性層が実際的な方法でのみ得ることができるという洞察を基礎としている。もっとも都合良く、その絶縁性層が実質的に平坦である表面へ被着される。電気絶縁性領域と導電性領域とのパッチワークパターンの形で第1電極層を製造することは、実質的に平坦な表面を与える（その電気絶縁性領域と導電性領域との間の厚さの差は $0.05\mu\text{m}$ 又はそれ以下である）。

本発明による方法は簡単で且つ費用的に有効である。その方法は数ステップを伴う。絶縁性及び半導電性層と同時に、第1及び第2電極層が、スピンコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、カーテンコーティング、シルクスクリーン印刷、オフセット印刷、ラングミュア-プロジェクト及びドクターブレード技術のような、本質的に既知のコーティング技術を用いて、溶液から被着することができ、またこれらにより被着するのが好ましい。

本発明による方法を使用することにより得られた電界効果トランジスタは普通の方法で動作する。その半導電性層はある領域、ソース及びドレイン電極を相互接続するチャンネルを具えている。ゲート電極はその絶縁性層によってチャンネルから電氣的に絶縁され且つそのチャンネルと重複している。ソース電極とドレイン電極との間に電圧が印加された場合には、電流、すなわちソースドレイン電流がそのチャンネルを通して流れる。ゲート電圧を印加することにより、電界がその半導電性層の両端間に確立され、その電界が、ゲート電圧と電荷キャリアとの双方の極性に依存して、そのチャンネル内の自由電荷キャリア分布を修正し、それによりチャンネルの抵抗率とソースドレイン電流とを変える。ゲート電圧が一定に保たれている間にソースドレイン電圧が増加された場合には、ソースドレイン電流が飽和し始め、且つある点で電圧増幅の条件、すなわちチャンネルコンダクタンスを超えるチャンネル相互コンダクタンスが満たされる。

第1電極層は電気絶縁性領域と導電性領域とを具え、それらの領域はあらゆる便利な形状であり得る。ソース及びドレイン電極は別々の導電性領域により構成されている。かくしてもっと多くのソースとドレインとの間の電流を許容するチャンネル幅を増大するために、ソース電極とドレイン電極とはなるべくインターデジタイト構造にする。

別々の導電性領域間、特にソース電極とドレイン電極との間の漏洩電流と電圧降下とを最少にするために、絶縁性領域のシート抵抗が可能なかぎり高くされる必要がある。適切なシート抵抗は $10^{10}\Omega/\square$ を超え、もっと良くするためには $10^{12}\Omega/\square$ を超え、更にもっと良くするためには $10^{13}\Omega/\square$ を超える。

電極層の導電性領域の導電率は、ソースドレイン電流がそのチャンネルの抵抗率により実質的に決められるように選択される。その導電性領域の適切な導電率は $0.1\text{S}/\text{cm}$ あるいはより良くは $1\text{S}/\text{cm}$ であり、又は更により良くは $10\text{S}/\text{cm}$ 以上である。

パッチワークパターン化された第1電極層を形成することは、例えば溶液から絶縁状態に半導電性ポリマーを被着し、フォトリソグラフィ的にフォトレジスト層を被着しパターン化し、ポリマーを局所的に絶縁性状態から導電性状態に変化させるドーパントを選択的に内方に拡散させることにより導電性領域を導入することにより行われる。

好適には、パッチワークパターン化された第1電極層がフォトリソグラフィの精密な技術を用いることなく被着される。これは有機第1電極が有機放射線感応層を被着する方法ステップ、

所望のパターンに従って前記の放射線感応層に放射線を照射することによってソース電極とドレイン電極とを構成する有機第1電極層を形成し、且つ照射された電気絶縁性領域と照射されない導電性領域とのパッチワークパターンを有する方法ステップ、を実行することにより形成されることを特徴とする、本発明による方法の一実施例により達成される。本発明において効果的であることを確かめた放射線感応層の例は、米国特許明細書第5,620,800号及び第5,447,824号に開示されている。

本発明の背景内では、導電性のポリアニリンと光化学ラジカル開始剤とを具えている放射線感応層が好適に用いられている。驚くべきことに、そのような層が例えば110にお

10

20

30

40

50

ける単純な熱処理により、放射線不感応にされ得ることが見出された。集積回路が製造されねばならない場合、特に多レベル相互接続が必要である場合に、この特性が非常に有利であり、なぜかと言うと、その特性が第2（及びあらゆる他の）電極層を与えるのに使用された放射線により影響されている第1電極層のパターン無しで、同じ放射線感応合成物と方法ステップとを使用するパッチワークパターン化されるべき第2（及びあらゆる他の）電極層を可能にするからである。

第1電極層上へ有機半導電性層が被着される。適切な半導電性層は、共役ポリマー（本発明の背景においては、用語ポリマーはオリゴマーを含む）及び結合（ヘテロ置換された）多環式炭化水素のような、二重結合と三重結合との両方又はいずれか一方の広範な共役系を有する有機化合物を含むものである。例はポリピロール、ポリフェニレン、ポリチオフェン、ポリフェニレンビニレン、ポリ（ジ）アセチレン、ポリフラン及びポリアニリンを含んでいる。この技術に熟達した人々により既知のように、そのような化合物は、酸化剤、還元剤と（ブレンステッド）酸との両方又はいずれか一方によりドーピングすることにより、半導電性にされ得る。半導電性化合物を準備する方法が、その化合物がドーパントをはっきりと加えることなく、半導電性状態の化合物が得られるものである場合があり、その場合にはその化合物が故意でなくドーパされたと言える。

次の層が溶剤を用いて溶液から設けられねばならない場合には、その半導電性層は膨張し得て、あるいは溶剤が除去される前に次の層内へ溶けさえもし得て、従って境界の定義を破壊する。これが起こるのを防止するために、溶ける前駆物質化合物から得られる不溶性半導電性化合物が好適に用いられる。そのような化合物、すなわちポリチエニレンビニレン及びペンタセンの例は、1995年発行のScience誌第270巻第972-974頁にBrown他による刊行物に記載されている。

その半導電性層上に有機電気絶縁性層が被着され、その層が半導電性層からゲート電極を電氣的に絶縁する。

その有機電気絶縁層は好適に、低いゲート電圧を用いてソースとドレインとの間に大きい電流を誘起するように、高いキャパシタンスを有しており、このことは、大きい誘電体定数と小さい層厚さとの両方又はいずれか一方を有する材料を用いることにより達成される。

ゲートとソースノドレインとの間の短絡回路と漏洩電流との両方又はいずれか一方の危険を低減するために、その絶縁層の厚さはなるべく0.05  $\mu\text{m}$ より大きくする。

適切な有機電気絶縁性材料の例は米国特許明細書第5,347,144号に開示されている。

次の層がその電気絶縁性層上へ溶液から塗布される場合には、溶剤がその溶液から蒸発してしまう前に、その電気絶縁性層が膨張し、溶け、あるいは次の層と混合するという危険がある。この危険を低減するために、架橋結合により不溶性にし得る絶縁性材料を使用することが好ましいことを確かめた。本発明による方法の好適な実施例はそれ故に、有機電気絶縁性層が架橋結合されたポリマーを具えることを特徴としている。

非常に効果的であると確かめられた架橋結合できるポリマーはポリビニルフェノールである。それはヘキサメトキシメチレンメラミンのような架橋結合剤を加え且つ加熱することにより架橋結合され得る。

有機電界効果トランジスタはゲート電極を収容する第2電極層を被着することにより完成される。絶縁性層がすでに適切な位置にあれば、層厚さ及び堆積過程（の変形）はそれほど重要ではない。例えば、第2電極層は、上記に引用されたGarnier他による論文に開示された方法、すなわち黒鉛を満たされたポリマーインクの印刷を用いて適切に被着され得る。しかしながら、第2電極層を第1電極層と同じように被着すれば、より経済的で且つより高い解像度を可能にする有機電界効果トランジスタを製造する方法になる。

本発明の方法は電気絶縁性基板表面を設けることを伴う。その表面は平坦で且つ平滑でなくてはならない。適当な基板は、セラミック、ガラス、シリカ又は、好適には、ポリスチレン、ポリアミド、ポリアミド及びポリエステル箔のような（積層された）ポリマー箔である。導電性ポリアニリン及び光化学ラジカル開始剤を具えている第1電極層が被着され

10

20

30

40

50

る場合には、その基板表面は好適に（架橋結合された）ポリビニルフェノール又はポリビニルアルコールを具えている。

本発明による方法の好適な実施例は請求項 6 による方法である。

この方法は、次の層を溶液から被着する度に、先行する層の膨張又は溶解が起こらないことで特に好適なことが確かめられた。その上この方法は、 $1 \sim 2 \mu\text{m}$  程度に小さいチャネル長さを有する電界効果トランジスタが、信頼でき且つ実際的な方法で作り出されることを可能にする。

本発明者は、本発明による方法を用いて製造された電界効果トランジスタが、高いソースドレイン電圧差で長時間（数分 - 数時間）働かされた場合に、その電界効果トランジスタの性能が、その電界効果トランジスタが  $10 \text{ V}$  以下の電圧における電圧増幅に対する条件を、もはや満たさない程度まで劣化するという危険があることを観察した。この危険を低減するために、本発明による方法の好適な実施例は、半導電性製層が被着される前に、第 1 電極層の電気絶縁性領域が除去され、それにより導電性領域の浮き出しパターンを表示する第 1 電極層を形成することを特徴としている。

その第 1 電極層がポリアニリンを具える場合には、除去は、例えば、 $N$ -メチルピロリドン内の電気絶縁性領域を選択的に溶解することにより達成され得る。

驚くべきことに、浮き出しパターンの存在は、ソース（ドレイン）電極及びゲート電極間の短絡又は漏洩電流の劇的な増大は生じない。少なくともこれは、第 1 電極層の厚さが絶縁性層の厚さより小さくなるように選ばれた場合が該当することが確かめられた。明らかに、この基準を満たす浮き出しパターンは、非常に薄い絶縁層が実際的な方法で被着され得る基板表面として働くために、前記の表面の能力の観点から、多かれ少なかれ平坦である表面を提供する。

本発明による方法（の好適な実施例）を使用することにより得られたこの電界効果トランジスタはトップゲート電界効果トランジスタである。しかしながら、ボトムゲート電界効果トランジスタが望まれる場合には、本発明による方法が、ゲート電極が第 1 電極層により構成され且つドレイン電極が第 2 電極層により構成され、且つ半導電性層と電気絶縁性層とが逆の順序で形成されることで、簡単に修正されることが、この技術に熟達した人々には明らかであろう。更にもう一つのボトムゲート電界効果トランジスタは、そのボトムゲート電界効果トランジスタを製造する方法が、第 2 電極層と半導電性層とが逆の順序で形成されることで修正された場合に得られる。

本発明は有機材料から成る電界効果トランジスタにも関係しており、それはソース及びドレイン電極を構成し且つ導電性領域の浮き出しパターンを有する有機第 1 電極層、

有機半導電性層、

有機電気絶縁性層、及び

ゲート電極を収容する有機第 2 電極層、の積層を具えている電界効果トランジスタである。

浮き出しパターン化された第 1 電極層の存在により、この層の厚さがその絶縁性層の厚さより薄い場合には、ソース（ドレイン）電極とゲート電極との間の大きな漏洩電流を生じないという、上述した注目に値する利点は、その浮き出しパターンを準備する方法には無関係に有効なままである。本発明によると、その電界効果トランジスタはそれ故に、電気絶縁性層の厚さが第 1 電極層と第 2 電極層との両方又はいずれか一方の厚さより厚く、且つ  $0.3 \mu\text{m}$  より薄いことを特徴としている。 $0.3 \mu\text{m}$  地形上に  $0.3 \mu\text{m}$  の層を被着することは、平坦でなく平坦化されてもいない絶縁性層に帰着することは明らかである。驚くべきことには、平坦化された絶縁性層の使用は無駄である。第 1 電極層と第 2 電極層との両方又はいずれか一方により定義される表面が、その表面に被着されるはずの絶縁性層の層厚さより小さい地形を有する場合には、短絡がほとんど生じない。 $10 \text{ V}$  以下のソースドレイン電圧差における電圧増幅のための条件を満たすために、その絶縁性層は  $0.3 \mu\text{m}$  より薄い厚さを有さねばならない。その絶縁性層は平坦からほど遠くてもよいので、その層厚さは、同じ方法を用いて、その絶縁層が平坦な表面上へ被着された場合に得

られたであろう厚さとして定義される。

特開平 1 - 2 5 9 5 6 3 号公報に、有機材料から成る電界効果トランジスタが開示されている。前記の文書は、そのような装置を製造する方法を開示しておらず、言うまでも無く 1 0 V のソースドレイン電圧以下の電圧増幅のための条件を満たす電界効果トランジスタを作り出す実際的な方法を開示していない。その既知の電界効果トランジスタはパッチワークパターン化された電極層を有さず、且つ平坦化された絶縁性層の厚さが特定されていない。

本発明は、本発明による電界効果トランジスタ又は本発明による方法により得ることができる電界効果トランジスタを具えている集積回路にも関係している。

第 1 電極層と第 2 電極層とのパターンを変えることが、単一基板表面上に 1 個だけでなく、複数の有機電界効果トランジスタが作り出されねばならない場合に行われる必要があることのすべてである。

本発明のこれらの態様が以下に記載する実施例から明らかになり、本発明のその他の態様が以下に記載する実施例を参照して解明されるであろう。

#### 【図面の簡単な説明】

図 1 は本発明による方法を用いて製造された電界効果トランジスタの透過性平面図を図式的に示す。

図 2 は図 1 における線 I ~ I 上で取られた断面図を図式的に示す。

図 3 は、0 V から - 1 0 V までのソースドレイン電圧を変化させ戻した場合の、本発明による方法を用いて製造された電界効果トランジスタの、( V で示された ) 特定されたゲート電圧  $V_g$  における、( V で示された ) ソースドレイン電圧  $V_{sd}$  と、( n A で示された ) ソースドレイン電流  $I_{sd}$  との間の関係のグラフを示す。

#### 典型的な実施例 1

図 1 は本発明による方法を用いて製造された電界効果トランジスタ 1 の ( 一部分の ) 透過性平面図を ( 比例尺でなく描かれて ) 図式的に示している。図 2 は、図 1 における線 I ~ I 上で取られた断面図で、電界効果トランジスタ 1 を ( 比例尺でなく描かれて ) 図式的に示している。その電界効果トランジスタ 1 は、電気絶縁性領域 3 1 と導電性領域 3 2 及び 3 3 とのパッチワークパターンを表示している有機第 1 電極層 3 を上に設けられている、電気絶縁性基板 2 を具えている。導電性領域 3 2 はソースを収容し、導電性領域 3 3 はドレイン電極を収容している。有機半導電性層 4 は ( チャンネル長さ及び幅の定義を示すように描かれた ) チャンネル 4 1 を具えており、そのチャンネル長さ  $L$  は参照符号 4 1 1 により示されチャンネル幅  $W$  は参照符号 4 1 2 により示されている。有機半導電性層 4 及び従ってチャンネル 4 1 を覆うものは有機電気絶縁性層 5 である。それがゲート電極をチャンネル 4 1 から電氣的に絶縁し、前記のゲート電極は第 2 電極層 6 の電気導電性領域 6 2 により収容されている。この特定の例においては、これは本質的ではないが、第 2 電極層 6 は電気絶縁性領域 6 1 と導電性領域 6 2 とのパッチワークパターンを表示する。

本発明による方法の一例として、電界効果トランジスタ 1 は以下のように製造され得る。すなわち、

#### A ) 導電性ポリアニリン溶液の準備

エマルダインベースのポリアニリン ( N e s t e ) ( 0 . 7 g , 7 . 7 m m o l ) と樟脳スルホン酸 ( J a n s s e n ) ( 0 . 8 g , 3 . 7 m m o l ) とがモルタルと一緒に粉碎されて、且つ窒素を満たされたグローブボックス内で乳棒ですられる。その混合物が二つに分けられて、各々 3 0 g の m - クレゾールを含んでいる 2 個の 3 0 m l ポリエチレン瓶及び 3 個の瑪瑙ボール ( 0 . 9 m m 直径 ) 内に置かれる。それらは 1 4 - 1 8 時間の間全速力で動作する振動篩 ( R e t s c h M M 2 ) 内に置かれる。それらの瓶の内容は結合され且つそれから 5 分間超音波処理される。その混合物が室温まで冷却されてそれから超音波処理 ( s o n i f i c a t i o n ) が反復される。この混合物がそれから 2 時間の間 1 2 5 0 0 r p m で遠心分離機にかけられる。かくして得られた導電性ポリアニリン溶液が、遠心分離管の底に幾らかの固体を残して、ピペットで吸い取られる。

#### B ) 前駆物質ポリチエニレンビニレン溶液の準備

10.0 g (0.028 mol) 2,5-チエニレンディメチレンービス(テトラハイドロチオフェニウム炭化物(供給者オランダ、グロニンゲン、Syncom BV)の量が、100 mlのメタノールと鉍物除去された水との2/1の容積率混合物内に溶かされ、窒素環境内で-22℃まで冷却される。ペンタン(120 ml)が加えられ且つそれから100 mlのメタノールと鉍物除去された水との2/1の容積率混合物内に溶かされて、且つ-22℃まで冷やされた水酸化ナトリウム(1.07 g, 0.0268 mol)が、-22℃に保たれた攪拌されたモノマー溶液へ即時に加えられる。その温度は2時間の間維持されて、その混合物がそれから1.5 mlの2NHClを用いて中和される。二日間フラスコ内に貯蔵した後に、液体部分が静かに別の容器へ移しかえられ、且つ残りの固体前駆物質ポリ(2,5-チエニレンビニレン)がメタノールにより3回洗われて真空中で乾燥される。その前駆物質ポリマーは、それからデクロロメタン内に溶かされて、濾過(Minex LS 5 μm及びMinex SRO 5 μm)の後に、ガラス基板上にスピンコート(3 s / 500 rpm, 7 s / 1000 rpm)された場合に0.05 μmフィルムを与えるはずの溶液を得るように濃縮される。

#### C) 電界効果トランジスタ1の製造

65 μmポリアミド箔(供給者Sellotape)が3インチシリコンウエハー上に固定される。36 gのプロピレングリコールメチルエーテルアセテート(Aldrich)内の10.0 g (0.083 mol)ポリビニルフェノール(Poly Sciences Inc., cat # 6527)及び1.625 g (4.17 mmol)ヘキサメトキシメチレンメラミン(CyanamidからのCyme 1300)の溶液が、その箔上にスピンコートされ(3 s / 500 rpm, 27 s / 2000 rpm)且つそれから加熱板上で1分間110℃において乾燥される。5分間の5% v/v HClを含んでいる窒素環境内の125℃における架橋結合が、1.47 μmの架橋結合されたポリビニルフェノールフィルムを産出する。かくして得られた積層が、そのポリビニルフェノール被覆された面が、次の層が上に被着される基板表面として作用する。

145 mgの光化学ラジカル開始剤に対して、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(商品名Irgacure 184, Ciba Geigy)が6 gのAにより準備された導電性ポリアニリン溶液を加えられる。よく混合し且つ1分間2回超音波処理及び間に冷却の後に、かくして得られた放射線感応溶液が冷却され且つ濾過される(Minex FA, 1 μm)。それから放射線感応層が、基板2のポリビニルフェノール被覆された表面上に、1 mlの放射線感応溶液をスピンコーティングすることにより(3 s / 500 rpm, 7 s / 2000 rpm)形成されて、且つ加熱板上で乾燥される(90℃で2分)。そのウエファが500 Wのキセノンランプを装備されたKarl Suss MJB 3 整列機内に置かれ且つ3分間窒素により洗われる。それぞれ1 mmと3 mmとのチャンネル幅において10, 5, 3, 2 μmのチャンネル長さを有する複数のインターデジテッドソース及びドレイン電極パターンを定義するマスク(そのマスクの透明範囲が領域32及び33に対応している)が放射線感応層と接触するようにされる。窒素により連続的に洗っている間に、放射線感応層が強い紫外線光によりマスクを介し照射され(60 s, 240 nmにおいて20 mW/cm<sup>2</sup>)、それにより照射された領域31と照射されない領域32及び33とのパッチワークパターンを表示する第1電極層3を形成する。そのウエファがそれから反応されなかった光化学ラジカル開始剤を除去するように加熱板上で(110℃で3分、150℃で1分)加熱される。第1電極層3は今や照射に用いられる強い紫外線光に不感応で且つほぼ平坦で、照射された領域の厚さは0.25 μmであり、照射されない領域の厚さは0.22 μmである。範囲31のシート抵抗は4 × 10<sup>13</sup> g/(導電率10 - 9 S/cm)であり、範囲32及び33のシート抵抗は7609/(導電率60 S/cm)である。

前記B)の処理において準備された3 mlの前駆物質ポリチエニレンビニレン溶液が、濾過(Millex SR 0.5 μm)された直後に、第1電極層3上にスピンコートされる(3 s / 500 rpm, 7 s / 1000 rpm)。この前駆物質層はそれから2.3 × 10<sup>-3</sup> barの分圧でHClガスを含む窒素環境内で、10分間150℃で加熱板上で加熱され、か

10

20

30

40

50



くしてその前駆物質層をポリチエニレシピニレンを具えている50nm厚さの有機半導電性層4に変換する。

続いて、36gのプロピレングリコールメチルエーテルアセテート(Aldrich)内に溶かされた4.0g(0.034mol)ポリビニルフェノール(Poly Sciences Inc., cat#6527)及び0.65g(1.66mmol)ヘキサメトキシメチレシメラミン(CyanamidからのCyme1300)から成る、3mlの架橋結合できる化合物が、有機半導電性層4上にスピンコートされ(3s/500rpm, 27s/2500rpm)、且つ加熱板上で1分間110℃で乾燥される。5分間5%容積率HC1含んでいる窒素環境内で125℃における架橋結合が、0.27μmの架橋結合されたポリビニルフェノールの電気絶縁性層5を提供する。この交差結合されたポリビニルフェノールの誘電体定数は4.78であり、その導電率は(1kHzにおいて)4.4×10<sup>-11</sup>S/cmである。

10

異なるマスクが用いられることを除いて、第1電極層3を被着するために用いられたのと同じ過程に従って、第2電極層6がその電気絶縁性層5上に被着される。その第2電極層6は、照射された電気絶縁性領域61と(一つだけの領域が示された)照射されない導電性領域62とのパッチワークパターンを表示し、その照射されない導電性領域62がゲート電極を収容する。

有機材料から成る電界効果トランジスタ1の製造は今や完成した。

周囲の状況からこの電界効果トランジスタ1を(機械的に)保護するために、この電界効果トランジスタ1は、38.5gのN-メチルピロリドン内で1.5g(0.028mol)ポリアクリロニトリル(Poly Sciences Inc cat#3914)の濾過された(Milllex LS 50mm)溶液をスピンコート(3s/500rpm, 7s/2000rpm)することにより得られた0.5μmのカプセル化層により覆われ、且つ1分間110℃で乾燥される。代りに、25g N-メチルピロリドン内の25gポリビニリデンフルオライド(Poly Sciences Inc, cat#15190)の溶液が用いられ得る。

20

#### 典型的実施例 2

図3は、0Vから-10Vまでのソースドレイン電圧掃引とその戻りを受けた時の、(Vで示された)ソースドレイン電圧V<sub>sd</sub>と、典型的な実施例1の方法を用いて製造された電界効果トランジスタ1の、(Vで示された)特定されたゲート電圧V<sub>g</sub>における、(nAで示された)ソースドレイン電流I<sub>sd</sub>との間の関係のグラフを示している。この実施例においては、チャネル長さLは20μmと等しく、且つチャネル幅Wは1mmと等しい。約2.5Vのソースドレイン電圧差において、そのチャネルの相互コンダクタンスはチャネルコンダクタンスを越え、かくして電圧増幅のための条件を満たす。電圧掃引は実質的に無視できるヒステリシスを示している。電流I<sub>sd</sub>(V<sub>sd</sub> = -10V, V<sub>g</sub> = -10V)とI<sub>sd</sub>(V<sub>sd</sub> = -10V, V<sub>g</sub> = 0V)との比、要するにオン/オフ比、は25である。電界効果トランジスタ移動度は10<sup>-4</sup>cm<sup>2</sup>/Vsである。

30

3、5又は100μmのチャネル長さを有する電界効果トランジスタにより類似の結果が得られる。

#### 典型的実施例 3

40

(本発明に従っていない)

典型的実施例1の方法が、パッチワークパターン化された第1電極層3が浮き出しパターンを表示する電極層により置き換えられるような差によって反復される。その浮き出しパターンはシャドウマスクを用いて真空蒸着によって得られた0.25μm厚さの金領域から成っている。ソース及びドレイン電極を収容するこの金領域は、チャネル幅が10mmであり且つチャネル長さが10μmであるように置かれる。

図3に示されたのと類似する電圧掃引を実行することにより、電圧増幅のための条件が10V以下のソースドレイン電圧差において満たされることが見出された。

この実施例において得られた電界効果トランジスタは実質的に有機材料から成っておらず、且つそれだけで本発明による電界効果トランジスタではないけれども、本発明によって

50

、絶縁層の厚さ（この場合  $0.27 \mu\text{m}$ ）より薄い地形（この場合  $0.25 \mu\text{m}$ ）を有する浮き出しパターンが用いられた場合には、電界効果トランジスタが  $10 \text{ V}$  以下の電圧増幅のための条件を満たし得る得ることを証明している。

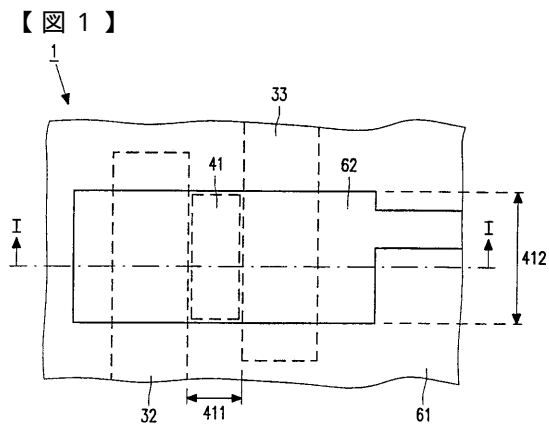


FIG. 1

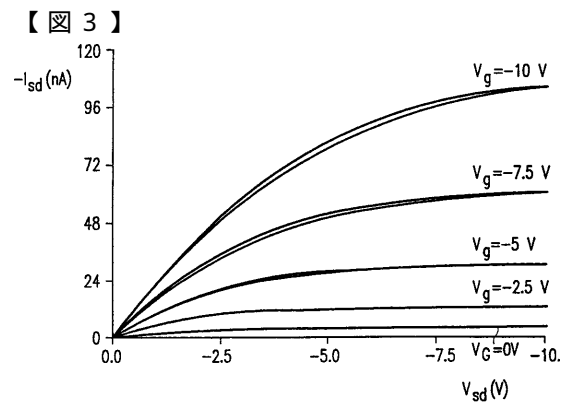


FIG. 3

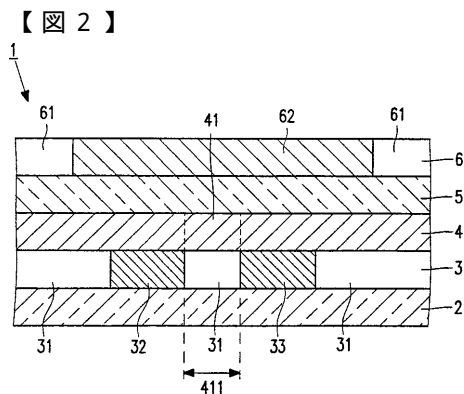


FIG. 2

---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
                   H 0 1 L 29/28 3 1 0 J  
                   H 0 1 L 29/28 3 7 0  
                   H 0 1 L 29/28 3 9 0

(74)代理人  
           弁理士 杉村 興作

(74)代理人  
           弁理士 杉村 純子

(72)発明者 ミュートセルス コルネリス マルクス ヨハネス  
           オランダ国 5 6 5 6 アーアー アインドーフエン プロフ ホルストラーン 6

(72)発明者 デ レーウ ダホベルト ミヘル  
           オランダ国 5 6 5 6 アーアー アインドーフエン プロフ ホルストラーン 6

(72)発明者 ドゥリューリー クリストファー ジョン  
           オランダ国 5 6 5 6 アーアー アインドーフエン プロフ ホルストラーン 6

審査官 河本 充雄

(56)参考文献 特開平05 - 048094 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L 29/786

H01L 21/336

H01L 51/05

H01L 51/40