

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4401826号
(P4401826)

(45) 発行日 平成22年1月20日 (2010. 1. 20)

(24) 登録日 平成21年11月6日 (2009. 11. 6)

(51) Int. Cl.

F I

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

H O 1 L 29/78 6 1 8 B

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

H O 1 L 29/28 1 0 0 A

H O 1 L 51/30 (2006. 01)

H O 1 L 29/28 2 5 0 F

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2004-67440 (P2004-67440)
 (22) 出願日 平成16年3月10日 (2004. 3. 10)
 (65) 公開番号 特開2005-259875 (P2005-259875A)
 (43) 公開日 平成17年9月22日 (2005. 9. 22)
 審査請求日 平成18年12月12日 (2006. 12. 12)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100090538
 弁理士 西山 恵三
 (74) 代理人 100096965
 弁理士 内尾 裕一
 (72) 発明者 三浦 大祐
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内
 (72) 発明者 中山 寛晴
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電界効果型トランジスタおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

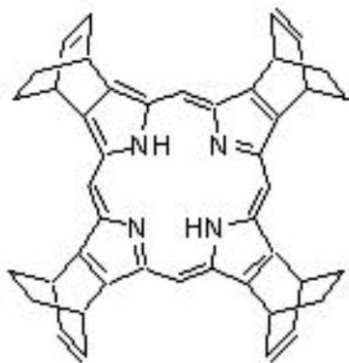
ソース電極とドレイン電極とゲート電極と絶縁層と有機半導体層を有する電界効果型トランジスタであって、該有機半導体層が少なくともポルフィリン化合物を含み、該有機半導体層において CuK X線回折ブラッグ角 (2) 9.9° 以上 10.4° 以下の範囲における最大回折強度 I_1 が 23.0° 以上 26.0° 以下の範囲における最大回折強度 I_2 よりも強く、

前記有機半導体層が、

前記ポルフィリン化合物の前駆体である下記構造式で示されるテトラピシクロ体の、無金属体が加熱されたことで得られたものであり、

前記有機半導体層はメチルシルセスキオキサンの界面層と接しており、前記界面層は前記絶縁層と前記有機半導体層との間に配置されていることを特徴とする電界効果型トランジスタ。

【化 1】



10

【請求項 2】

前記最大回折強度 I_1 と I_2 の比 I_1 / I_2 が 2 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の電界効果型トランジスタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電界効果型トランジスタ、該電界効果型トランジスタの製造方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

有機半導体を用いた薄膜トランジスタの開発は、1980年代後半から徐々に活発になってきており、近年では基本性能としてアモルファスシリコンの薄膜トランジスタの特性を越えるに至っている。有機材料は加工が容易であり、一般に薄膜 FET (Field Effect Transistor) が形成されるプラスチック基板と親和性が高いため、薄膜デバイス内の半導体層としての使用は魅力的である。有機半導体に関する研究として、これまでに特許文献 1 に開示されているペンタセンやテトラセンといったアセン類、特許文献 2 に開示されている鉛フタロシアニンを含むフタロシアニン類、ペリレンやそのテトラカルボン酸誘導体といった低分子化合物、特許文献 3 には -チエニールもしくはセクシチオフエンと呼ばれるチオフエン 6 量体を代表例とする芳香族オリゴマー、さら

30

【0003】

これらの化合物を半導体層としてデバイス化する場合に必要な非線形光学特性、導電性、半導電性などの特性は材料の純度のみでなく結晶性や配向性に大きく依存する。共役系が拡張された化合物、例えば、ペンタセンの蒸着膜が CuK X 線回折のブラッグ角 2θ に示す回折などが報告されている (特許文献 4)。この報告以外にもペンタセンの蒸着膜を半導体層に用いた電界効果型トランジスタは多数報告されていて、その結晶性や配向性が優れているために高い電界効果移動度を示すことが知られている。しかしペンタセンは大気中において不安定で酸化を受けやすく、劣化しやすいことや、真空製膜を行うための装置が必要になりコスト高になるという課題があった。

40

【0004】

一方、低分子化合物を用いた塗布プロセス後、熱を加えて有機半導体化合物に変換する方法で作製した電界効果型トランジスタも報告されている。この場合、テトラクロロベンゼンを加熱により脱離するが、沸点が高く常圧では系内に残存するためにペンタセンの結晶性を阻害するという課題があった (非特許文献 2)。またエチレンの脱離によりペンタセンへ変換する方法も報告されているが、この場合もエチレンの脱離が起こりにくいことが指摘されていて前駆体として不十分であるとされている (非特許文献 3)。

【0005】

また、かさ高いピシクロ [2.2.2] オクタジエン骨格が縮環したポルフィリンを 2

50

10 で加熱して得られるテトラベンゾポルフィリンが有機半導体として利用することが可能であると報告されている（非特許文献4、特許文献5、特許文献6）。しかしこの場合キャリアの移動に対して最適な結晶配列になっていないと考えられ、十分な特性が得られていなかった。

【特許文献1】特開平5-55568号公報

【特許文献2】特開平5-190877号公報

【特許文献3】特開平8-264805号公報

【特許文献4】特開平2001-94107号公報

【特許文献5】特開2003-304014

【特許文献6】特開2004-6750

10

【非特許文献1】Advanced Materials 2002年第2号p.99

【非特許文献2】J. Appl. Phys. 79巻1996年p.2136

【非特許文献3】Advanced Materials 1999年11巻p.480

【非特許文献4】日本化学会第81春季年会2002年講演予稿集II p.990(2F9-14)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

以上述べたように従来、有機半導体化合物を用いた電界効果型トランジスタは真空製膜などの工程を経ることで結晶性、配向性を有する半導体層を形成してきたが、その代表例であるアセン類などは酸化を受け劣化しやすいという課題があった。また、塗布法により簡便な方法がとられたものは、十分な特性を示す結晶性、配向性を備えた膜を作製することが課題となっていた。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち本発明は、ソース電極とドレイン電極とゲート電極と絶縁層と有機半導体層を有する電界効果型トランジスタであって、該有機半導体層が少なくともポルフィリン化合物を含み、該有機半導体層においてCuK α X線回折ブラッグ角(2 θ)9.9°以上10.4°以下の範囲における最大回折強度I₁が23.0°以上26.0°以下の範囲における最大回折強度I₂よりも強く、

30

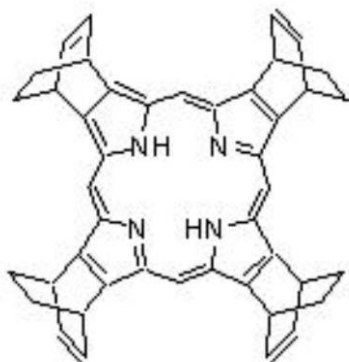
前記有機半導体層が、

前記ポルフィリン化合物の前駆体である下記構造式で示されるテトラビシクロ体の、無金属体が加熱されたことで得られたものであり、

前記有機半導体層はメチルシルセスキオキサンの界面層と接しており、前記界面層は前記絶縁層と前記有機半導体層との間に配置されていることを特徴とする電界効果型トランジスタである。

【0008】

【化1】



40

【0009】

50

また本発明は、前記最大回折強度 I_1 と I_2 の比 I_1 / I_2 が 2 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の電界効果型トランジスタである。

【発明の効果】

【0016】

本発明の電界効果型トランジスタは、簡便に作製できる上、結晶性や配向性に優れているため高い電界効果移動度と ON / OFF 比を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の電界効果型トランジスタは有機半導体層を有する電界効果型トランジスタであって、該有機半導体層が少なくともポルフィリン化合物を含み、該有機半導体層において Cu K X 線回折ブラッグ角 (2 θ) 9.9° 以上 10.4° 以下の範囲における最大回折強度 I_1 が 23.0° 以上 26.0° 以下の範囲における最大回折強度 I_2 よりも強く、前記有機半導体層が前記ポルフィリン化合物の前駆体であるビスクロ [2.2.2] オクタジエン骨格を有する化合物からなる溶液を基板上に塗布し加熱して得られたものであるものに関する。

【0018】

本発明の電界効果型トランジスタは少なくともポルフィリン化合物を含み、かつ Cu K X 線回折ブラッグ角 (2 θ) 9.9° 以上 10.4° の領域における最大回折強度 I_1 が 23.0° 以上 26.0° の領域における最大回折強度 I_2 よりも強い有機半導体層を用いることに関する。

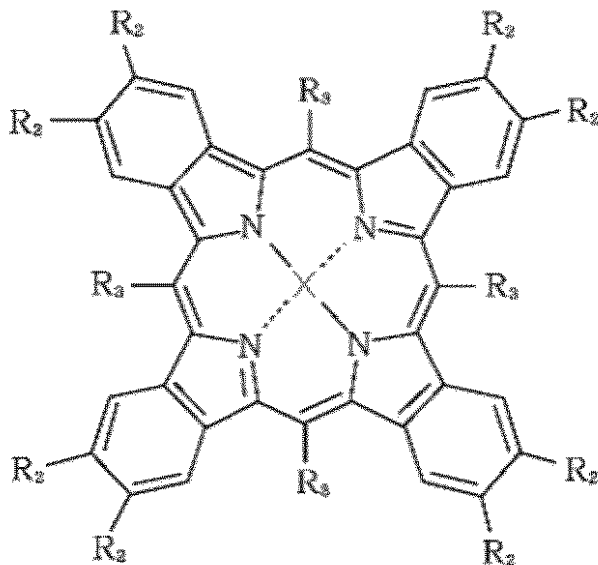
【0019】

前記ポルフィリン化合物は、少なくともポルフィリン骨格を分子内に有していればその構造は限定されないが、好ましくは下記一般式 (1) で表されるテトラベンゾポルフィリンであり、さらに好ましくは下記一般式 (2) を含む溶媒溶液を基板上に塗布した後、加熱により一般式 (1) のテトラベンゾポルフィリンが得られることである。

一般式 (1)

【0020】

【化 1】



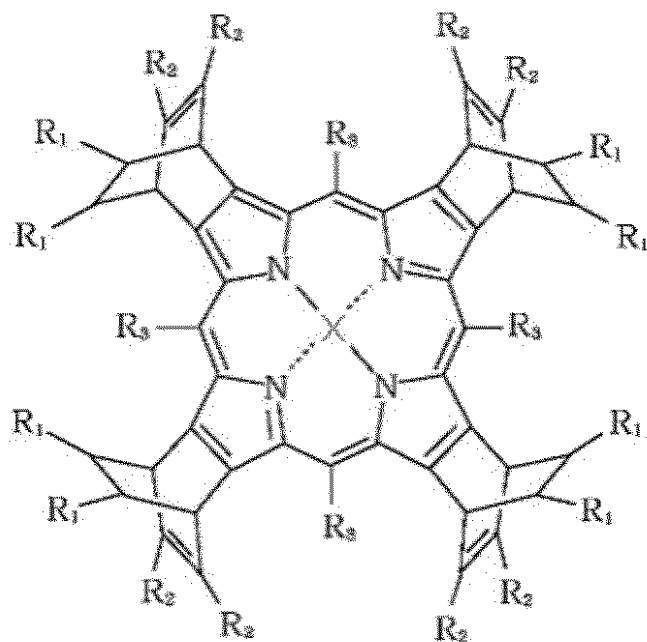
【0021】

式中、 R_2 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、水酸基、または炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、オキシアルキル基、チオアルキル基、アルキルエステル基より選ばれる少なくとも 1 種を示し、 R_2 は同じまたは異なっても良い。 R_3 は水素原子または置換基を有して良いアリール基より選ばれる少なくとも 1 種を示す。 R_3 は同じまたは異なっても良い。 X は水素原子または金属原子を示す。

一般式 (2)

【 0 0 2 2 】

【 化 2 】



10

20

【 0 0 2 3 】

式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、水酸基、または炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、オキシアルキル基、チオアルキル基、アルキルエステル基より選ばれる少なくとも 1 種を示し、 R_1 および R_2 は同じまたは異なっても良い。 R_3 は水素原子または置換基を有して良いアリール基より選ばれる少なくとも 1 種を示す。 R_3 は同じまたは異なっても良い。 X は水素原子または金属原子を示す。

【 0 0 2 4 】

本発明において、有機半導体層中に、中心金属が異なる 2 種以上のポルフィリン化合物や構造の異なる 2 種以上のポルフィリン化合物が混合されていても構わない。好ましくは少なくとも無金属テトラベンゾポルフィリンが含まれていることである。

30

【 0 0 2 5 】

本発明者らは、一般式 (1) に示すようなポルフィリン化合物の結晶性、配向性に着目し、検討を重ねた結果、CuK X 線回折で高角側よりも低角側により強い回折をもつ電界効果型トランジスタが、そうでないものよりも高い電界効果移動度を示すという知見を得た。

【 0 0 2 6 】

この知見に基づき、鋭意研究を重ねたところ、少なくともポルフィリン化合物を含み、かつ CuK X 線回折ブラッグ角 (2 θ) 9.9° 以上 10.4° 以下の範囲における最大回折強度 I_1 が 23.0° 以上 26.0° 以下の範囲における最大回折強度 I_2 よりも強く、前記有機半導体層が前記ポルフィリン化合物の前駆体であるビスクロ [2.2.2] オクタジエン骨格を有する化合物からなる溶液を基板上に塗布し加熱して得られたものであることにより、有機半導体層を有する電界効果型トランジスタが、高い電界効果移動度と ON/OFF 比を示すことを見出した。より好ましくは I_1 / I_2 が 2 以上である。これにより本発明はなされた。このビスクロ [2.2.2] オクタジエン骨格を有する化合物とはすなわち後述する一般式 (3) の化合物である。

40

【 0 0 2 7 】

この理由は明らかではないが、横型構造の電界効果型トランジスタにおいては、拡張された共役系を有する有機分子はその分子平面を基板に対して垂直方向に配向させたほうが高い電界効果移動度を示すことが知られている。

50

【 0 0 2 8 】

本発明の有機半導体層における低角側にみられる回折は、共役平面を有する有機化合物の分子平面が基板と垂直に配置された構造体であることを示しているのではないかと本発明者らは推測している。

【 0 0 2 9 】

発明の X 線回折測定は次の条件で行った。

使用機：理学電機社製 R A D - R X 広角 X 線回折装置

X 線管球：C u

管電圧：5 0 K V

管電流：1 5 0 m A

スキャン方法：2 / スキャン

スキャン速度：2 d e g . / m i n .

サンプリング間隔：0 . 0 2 d e g .

積算時間：1 s

積算回数：1 4 回

測定温度：室温 (2 0)

なお、 $\theta = 0^\circ$ は基板平面に設定した。

【 0 0 3 0 】

本発明における回折強度 I_1 、 I_2 は回折ピークの頂点の強度からベースラインの強度を差し引いた値である。

【 0 0 3 1 】

本発明において X 線回折のピークの形状は製造時の条件の相違によってわずかではあるが異なる場合がある。またピークの先端部がスプリットする場合もある。

【 0 0 3 2 】

本発明をさらに詳細に説明する。

【 0 0 3 3 】

本発明においては、前記一般式 (2) で表されるピシクロポルフィリン化合物 (以下、ピシクロ体と記す) のピシクロオクタジエン環に結合した置換基 R_1 は、熱処理によって一般式 (1) で表されるテトラベンゾポルフィリン化合物 (以下、ベンゾ体と記す) に変換される時に $R_1 - CH = CH - R_1$ となって脱離する。そのため R_1 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、水酸基、または炭素数 1 以上 1 2 以下のアルキル基、オキシアルキル基、チオアルキル基、アルキルエステル基より選ばれる少なくとも 1 種であれば良く、それらの 2 種以上が組み合わされていても良い。炭素数が 1 2 を越えると脱離成分の分子量が増して、ベンゾ体膜中に脱離成分が残存して十分な半導体特性が得られない。最も好ましくは R_1 が水素原子である。

【 0 0 3 4 】

一般式 (2) で表されるピシクロ体の置換基 R_2 は、熱処理後に得られる一般式 (1) で表されるベンゾ体にも置換基として残る。そのため置換基 R_2 はベンゾ体の配向に影響を与える。 R_2 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、水酸基、または炭素数 1 以上 1 2 以下のアルキル基、オキシアルキル基、チオアルキル基、アルキルエステル基より選ばれる少なくとも 1 種であれば良く、それらの 2 種以上が組み合わされていても良い。 R_2 の炭素数が 1 2 を越えると分子全体に対するポルフィリン環の存在率が下がるためポルフィリン環同士が配向し難くなり十分な半導体特性が得られない。最も好ましくは R_2 が水素原子であり、ポルフィリン環同士のスタッキングがより起こりやすく膜の結晶性が向上する。

【 0 0 3 5 】

また X は水素原子または金属原子を示す。X の一例として、H、C u、Z n、N i、C o、M g、F e 等の各種金属や、A l C l、T i O、F e C l、S i C l₂ 等の原子団などがある。X は特に限定されないが、水素原子または銅原子が特に好ましい。特に本発明の実施系においては水素原子が好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

有機半導体層の作製法としては、ビシクロ体を有機溶媒に溶解させてから基材に塗布し、その後に加熱することでベンゾ体の結晶化膜を得る方法が好ましい。

【 0 0 3 7 】

ビシクロ体を溶解するために用いられる有機溶媒はビシクロ体が反応したり、析出しなければ特に限定されない。また、2種以上の有機溶媒を混合して用いても良い。塗膜表面の平滑性や膜厚の均一性を考慮に入れるとハロゲン溶媒を使用することが好ましい。ハロゲン溶媒の例としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、1, 2 - ジクロロエチレンなどが挙げられる。溶液の濃度は所望の膜厚によって任意に調節されるが、好ましくは0.01 ~ 5重量%である。

10

【 0 0 3 8 】

塗布方法としては、慣用のコーティング方法、例えばスピンコーティング法、キャスト法、スプレー塗布法、ドクターブレード法、ダイコーティング法、ディッピング法、印刷法、インクジェット法、滴下法等により塗布する。これらの方法のうち、塗布量を制御して所望の膜厚の成膜ができるという点で好ましい方法はスピンコーティング法、ディッピング法、スプレー塗布法、インクジェット法である。

【 0 0 3 9 】

また、半導体層中に極力ゴミなどを混入させないために事前にメンブランフィルタで濾過することが望ましい。なぜならば、不溶分や外部からのゴミの混入は均一な配向を妨げ、OFF電流の増加やON/OFF比の低下を引き起こすからである。また、ベンゾ体の塗膜は100以下で予備乾燥することもできる。

20

【 0 0 4 0 】

塗布形成されたビシクロ体の膜は加熱によってレトロディールスアルダー反応を引き起こし、 $R_1 - CH = CH - R_1$ の脱離を伴うベンゾ体への変換が起こる。ベンゾ体の生成と同時にポルフィリン環同士のスタッキングによる結晶生長を引き起こし、ベンゾ体の結晶化膜が得られる。また、脱離反応は140以上で起こるが、より高い電界効果移動度を得るための加熱温度としては150 ~ 280、好ましくは170 ~ 230の範囲が望ましい。150未満では結晶生長が十分な結晶化膜が得られず、280を越えると急激な膜収縮のためにクラックが発生する。

【 0 0 4 1 】

加熱はホットプレート上、熱風循環型オープンや真空オープン等で行われるが、均一配向を得るためにはホットプレート上で瞬時に加熱する方法が好ましい。

30

【 0 0 4 2 】

また、より高い結晶性を得るためには加熱前の塗膜を布などで軽く擦るラビング処理を行うことが好ましい。ラビング処理に使用する布はレーヨン、木綿、絹などが挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 4 3 】

これらの操作によって得られるベンゾ体の配向膜を用いた有機半導体層の膜厚は10 ~ 200 nm、好ましくは20 ~ 100 nmである。ここで言う膜厚とは表面粗さ計や段差計などで測定した膜厚の平均値である。

40

【 0 0 4 4 】

また本発明のポルフィリン化合物をフタロシアニン等の他の一般的な有機半導体化合物に置き換えても本発明と同等の効果が得られると考えられる。

【 0 0 4 5 】

また本発明で得られた有機膜は電界効果型トランジスタに用いることが最も好ましいが、他のデバイス等にも応用が可能である。

【 0 0 4 6 】

図1 ~ 図4は本発明の電界効果型トランジスタの一部を拡大して示す模式図である。本発明の電界効果型トランジスタは、ゲート電極1、ゲート絶縁層2、界面層3、有機半導体層4、ソース電極5、ドレイン電極6から構成される。

50

【 0 0 4 7 】

ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極としては、導電性材料であれば特に限定されず、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン鉛、タンタル、インジウム、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、およびこれらの合金や、インジウム・錫酸化物等の導電性金属酸化物、あるいはドーピング等で導電率を向上させた無機および有機半導体、例えばシリコン単結晶、ポリシリコン、アモルファスシリコン、ゲルマニウム、グラファイト、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチエニレンビニレン、ポリパラフェニレンビニレン等が挙げられる。電極の作製方法としてはスパッタ法、蒸着法、溶液やペーストからの印刷法、インクジェット法などが挙げられる。また、電極材料としては、上に挙げた中でも半導体層との接触面において電気抵抗が少ないものが好ましい。

10

【 0 0 4 8 】

ゲート絶縁層としては、ビシクロ体の溶液が均一に塗布できるものであれば何でもよいが、誘電率が高く、導電率が低いものが好ましい。例としては、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化タンタルなどの無機酸化物や窒化物、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリエーテル、シロキサン含有ポリマー等が挙げられる。また、上記絶縁材料の中でも、表面の平滑性の高いものが好ましい。

【 0 0 4 9 】

ビシクロ体の溶液の絶縁層上での塗膜均一性を向上させたり、加熱によりベンゾ体の膜の配向を均一にするために、絶縁層表面を改質することもできる。その方法としてはオゾン、プラズマ、ヘキサメチルジシラザンガスをを用いた乾式処理や、有機溶剤にテトラアルコキシシラン、トリクロロシラン、界面活性剤などを溶解した溶液を用いた湿式処理などが挙げられる。

20

【 0 0 5 0 】

本発明における電界効果型トランジスタ構造はトップコンタクト電極型、ボトムコンタクト電極型等があるが、そのいずれでも良い。また横型に限定されるものではなく、縦型でもよい。

【 実施例 】

【 0 0 5 1 】

以下に合成例および実施例を示すが、本発明はそれらの実施例に限られるものではない。

30

【 0 0 5 2 】

(合成例 1)

工程 1 - 1

1, 3 - シクロヘキサジエン 3.16 g (39.5 mmol)、トランス - 1, 2 - ビス(フェニルスルフォニル)エチレン 10.5 g (34.1 mmol) トルエン 200 ml の混合液を 7 時間還流させた後、冷却、減圧下濃縮することにより反応混合物を得ることができる。この反応粗生成物を再結晶(クロロホルム/ヘキサン)することにより 5, 6 - ビス(フェニルスルフォニル) - ビシクロ[2.2.2]オクタ - 2 - エン(13.8 g、35.6 mmol、収量 90%) が得られる。

40

【 0 0 5 3 】

工程 1 - 2

得られた 5, 6 - ビス(フェニルスルフォニル) - ビシクロ[2.2.2]オクタ - 2 - エン 7.76 g (20 mmol)、無水テトラヒドロフラン 50 ml の混合液の反応系を窒素置換し、イソシアノ酢酸エチル 2.425 ml (22 mmol) を加え 0 に冷却する。カリウム t - ブトキシド(50 ml / 1 M THF 溶液)を 2 時間かけて滴下した後、室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、希塩酸を加えてから反応混合物を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、蒸留水、飽和食塩水の順で洗浄し無水硫酸ナトリウムで乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム)で精製し、エチル - 4, 7 - ジヒドロ

50

- 4, 7 - エタノ - 2 H - イソインドール - 1 - カルボキシレートを得た (3 . 5 g、16 mmol、収率 80 %)。

【 0054 】

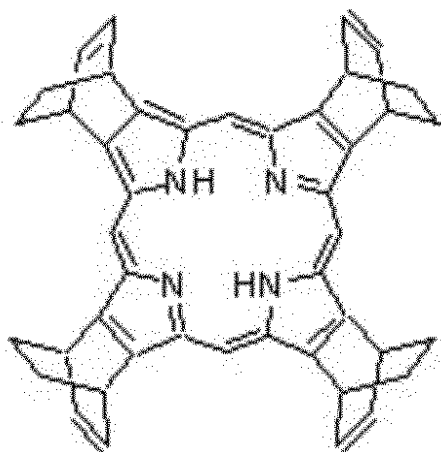
工程 1 - 3

アルゴン雰囲気下、得られたエチル - 4, 7 - ジヒドロ - 4, 7 - エタノ - 2 H - イソインドール - 1 - カルボキシレート 0 . 42 g (1 . 92 mmol)、無水 THF 50 ml の混合溶液を 0℃ まで冷却し、水素化リチウムアルミニウム粉 0 . 228 g (6 mmol) を加え、2 時間攪拌した。その後、THF を除去し、クロロホルムで抽出し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、蒸留水、飽和食塩水の順で洗浄し無水硫酸ナトリウムで乾燥した。この反応溶液を濾過、アルゴン置換、遮光し、p - トルエンスルホン酸 10 mg を加え 12 時間室温で攪拌した。さらに p - クロラニル 0 . 11 g を加え 12 時間室温で攪拌した。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、蒸留水、飽和食塩水の順で洗浄し無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶液を濃縮後、アルミナカラムクロマトグラフィー (クロロホルム) と再結晶 (クロロホルム / メタノール) により下記の式 (3) で表わされる無金属テトラピシクロ体を得た (0 . 060 g、0 . 097 mmol、収率 20 %)。

一般式 (3)

【 0055 】

【 化 3 】



【 0056 】

工程 1 - 4

得られた無金属テトラピシクロ体 0 . 02 g (0 . 032 mmol) と酢酸銅 (II) 一水和物 0 . 019 g (0 . 1 mmol) のクロロホルム 30 ml 溶液を室温で 3 時間攪拌した。反応溶液を蒸留水と飽和食塩水とで洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶液を濃縮後、クロロホルム / メタノールで再結晶し、テトラピシクロ銅錯体を得た (0 . 022 g、収率 100 %)。

【 0057 】

(樹脂溶液 a の調製)

エタノール 49 . 5 g、1 - ブタノール 49 . 5 g よりなる混合溶媒に市販のフレーク状のメチルシルセスキオキサン (MSQ) (昭和電工製、商品名 GR 650) 1 . 0 g を溶解させることで、1 重量 % 濃度の溶液を調製した。この液を樹脂溶液 a とする。

【 0058 】

(実施例 1)

図 1 に本実施例における電界効果型トランジスタの構造を示す。実施例 1 は参考例である。

【 0059 】

まず、ハイドロゲン N 型のシリコン基板をゲート電極 1 とした。シリコン基板表層を熱酸化して得られる 5000 Å の酸化シリコン膜を絶縁層 2 とした。この基板上に合成例 1 で

合成した無金属テトラピシクロ体とテトラピシクロ銅錯体の混合（重量比 1 / 1）1 重量 % クロロホルム溶液からスピコート法により塗膜を形成した（回転数 1 0 0 0 r p m）。さらに基板を 2 2 0 ° で加熱して有機半導体層 4 を形成した。その後、マスクを用いて金ソース電極 5、金ドレイン電極 6 を作製した。電極の作製条件は以下の通りである。蒸着装置チャンバー内の真空度は 1×10^{-6} t o r r、基板の温度は室温、膜厚は 1 0 0 n m であった。

【 0 0 6 0 】

以上の手順でチャネル長 $L = 50 \mu m$ 、チャネル幅 $W = 3 mm$ の電界効果型トランジスタを作製した。作製したトランジスタの $V_d - I_d$ 、 $V_g - I_d$ 曲線を A g i l e n t 社（製）のパラメーターアナライザー 4 1 5 6 C（商品名）を用いて測定した。

10

【 0 0 6 1 】

移動度 μ (cm^2 / Vs) は以下の式 (1) に従って算出した。

$$I_d = \mu (C_i W / 2 L) (V_g - V_{th})^2 \quad (\text{式 1})$$

ここで、 C_i はゲート絶縁膜の単位面積あたりの静電容量 (F / cm^2)、 W 、 L はそれぞれ実施例で示したチャネル幅 (mm)、チャネル長 (μm) である。また I_d 、 V_g 、 V_{th} はそれぞれドレイン電流 (A)、ゲート電圧 (V)、しきい値電圧 (V) である。また、 $V_d = -80 V$ における $V_g = -80 V$ と $0 V$ の I_d の比を ON / OFF 比とした。

【 0 0 6 2 】

また前述の条件で作製したトランジスタ基板の C u K X 線回折を行った。以上の結果を表 1、図 6 に示す。

20

【 0 0 6 3 】

（実施例 2）

図 2 に本実施例における電界効果型トランジスタの構造を示す。まず、ハイドロブ N 型のシリコン基板をゲート電極 1 とした。シリコン基板表層を熱酸化して得られる 5 0 0 0 の酸化シリコン膜を絶縁層 2 とした。次に絶縁層の表面に樹脂溶液 a をスピコート法（回転数 5 0 0 0 r p m）で塗布した。次にこの塗膜をホットプレート上に移して 1 0 0 ° で 5 分、2 0 0 ° で 2 0 分加熱した。触針式段差計での測定によると膜厚は 5 0 n m であった。これを界面層 3 とした。この基板上に合成例 1 で合成した無金属テトラピシクロ体の 1 重量 % クロロホルム溶液からスピコート法により塗膜を形成した（回転数 1 0 0 0 r p m）。さらに基板を 2 0 0 ° で加熱して有機半導体層 4 を形成した。その後、前述の条件でマスクを用いて金ソース電極 5、金ドレイン電極 6 を作製した。

30

【 0 0 6 4 】

以上の手順でチャネル長 $L = 50 \mu m$ 、チャネル幅 $W = 3 mm$ の電界効果型トランジスタを作製し電気特性を評価した。また前述の条件で作製したトランジスタ基板の C u K X 線回折を行った。以上の結果を表 1、図 5、7 に示す。なお図 5 は $V_d - I_d$ 曲線で $V_g = 0 \sim -80 V$ (s t e p : 2 0 V) で測定を行った結果である。

【 0 0 6 5 】

（実施例 3）

図 3 に本実施例における電界効果型トランジスタの構造を示す。まず、ハイドロブ N 型のシリコン基板をゲート電極 1 とした。シリコン基板表層を熱酸化して得られる 5 0 0 0 の酸化シリコン膜を絶縁層 2 とした。次に絶縁層の表面に樹脂溶液 a をスピコート法（回転数 5 0 0 0 r p m）で塗布した。次にこの塗膜をホットプレート上に移して 1 0 0 ° で 5 分、2 0 0 ° で 2 0 分加熱した。触針式段差計での測定によると膜厚は 5 0 n m であった。これを界面層 3 とした。前述の条件で、マスクを用いて金ソース電極 5、ドレイン電極 6 を作製した。この基板上に合成例 1 で合成した無金属テトラピシクロ体の 1 重量 % クロロホルム溶液からスピコート法により塗膜を形成した（回転数 1 0 0 0 r p m）。さらに基板を 2 2 0 ° で加熱して有機半導体層 4 を形成した。

40

【 0 0 6 6 】

以上の手順でチャネル長 $L = 50 \mu m$ 、チャネル幅 $W = 3 mm$ の電界効果型トランジスタ

50

タを作製し電気特性を評価した。また前述の条件で作製したトランジスタ基板のCuK X線回折を行った。以上の結果を表1、図8に示す。

【0067】

(比較例1)

図4に本比較例における電界効果型トランジスタの構造を示す。

【0068】

まず、ハイドロブN型のシリコン基板をゲート電極1とした。シリコン基板表層を熱酸化して得られる5000Åの酸化シリコン膜を絶縁層2とした。その上にクロム、金の順に蒸着を行い、通常の光リソグラフィ技術で $L = 50\text{ }\mu\text{m}$ 、 $W = 10.26\text{ mm}$ のくし型構造のソース電極5、ドレイン電極6を形成した。続いて、この基板上に合成例1で合成した無金属テトラピシクロ体の0.8重量%クロロホルム溶液からスピコート法により塗膜を形成した。さらに基板を190℃で加熱して、有機半導体層4を形成した。

【0069】

以上の手順で電界効果型トランジスタを作成し電気特性を評価した。また前述の条件で作製したトランジスタ基板のCuK X線回折を行った。以上の結果を表1、図9に示す。

【0070】

【表1】

	移動度(cm^2/Vs)	ON/OFF比	I_1/I_2
実施例1	1.5×10^{-1}	1.2×10^5	13
実施例2	5.2×10^{-1}	2.3×10^5	2.8
実施例3	1.3×10^{-1}	1.6×10^5	2.5
比較例1	2.3×10^{-3}	3.3×10^2	<0.2

【図面の簡単な説明】

【0071】

【図1】本発明の電界効果型トランジスタの一部を拡大して示す模式図である。

【図2】本発明の電界効果型トランジスタの一部を拡大して示す模式図である。

【図3】本発明の電界効果型トランジスタの一部を拡大して示す模式図である。

【図4】本発明の電界効果型トランジスタの一部を拡大して示す模式図である。

【図5】本発明の実施例2で得られた電界効果型トランジスタの電気特性を示す図である。

【図6】本発明の実施例1で得られたトランジスタ基板上的X線回折図である。

【図7】本発明の実施例2で得られたトランジスタ基板上的X線回折図である。

【図8】本発明の実施例3で得られたトランジスタ基板上的X線回折図である。

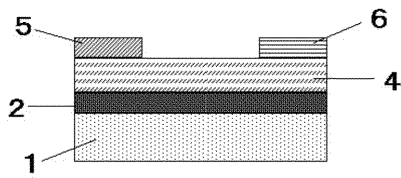
【図9】本発明の比較例1で得られたトランジスタ基板上的X線回折図である。

【符号の説明】

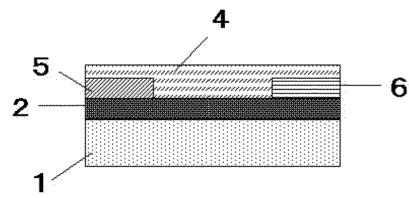
【0072】

- 1 ゲート電極
- 2 絶縁層
- 3 界面層
- 4 有機半導体層
- 5 ソース電極
- 6 ドレイン電極

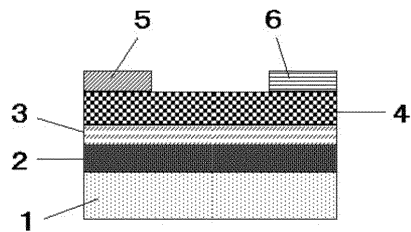
【図 1】



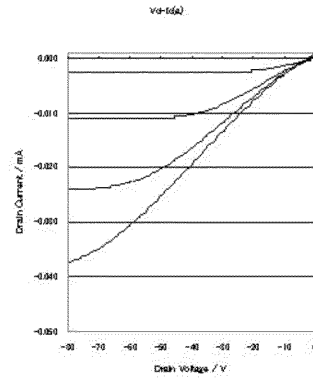
【図 4】



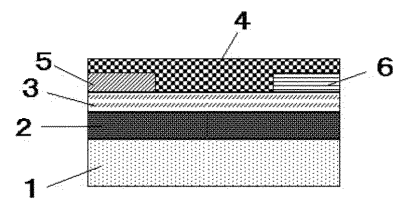
【図 2】



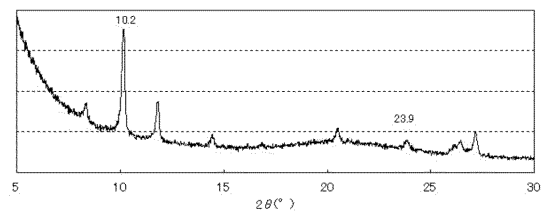
【図 5】



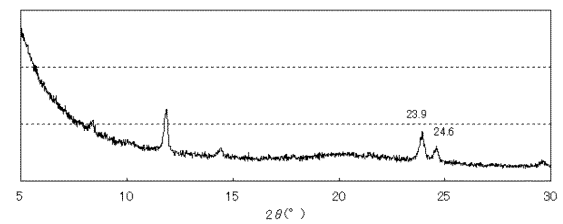
【図 3】



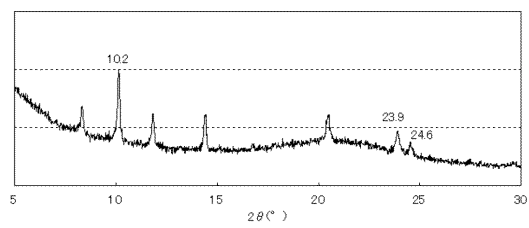
【図 6】



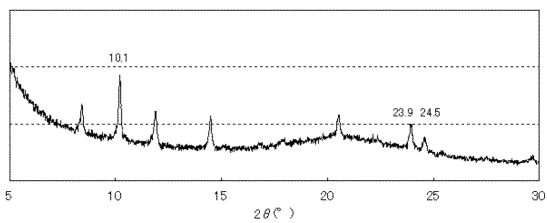
【図 9】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

- (72)発明者 大西 俊暢
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 久保田 純
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 榎本 茜
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 杉山 さとみ
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 綿引 隆

- (56)参考文献 特開2003-304014(JP,A)
特開2004-006750(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/336
H01L 29/786
H01L 51/05
H01L 51/30