

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4635181号  
(P4635181)

(45) 発行日 平成23年2月16日(2011.2.16)

(24) 登録日 平成22年12月3日(2010.12.3)

(51) Int.Cl.	F 1	
HO 1 L 29/786 (2006.01)	HO 1 L 29/78	6 1 6 V
HO 1 L 21/28 (2006.01)	HO 1 L 29/78	6 1 8 B
HO 1 L 51/05 (2006.01)	HO 1 L 29/78	6 1 3 A
HO 1 L 51/30 (2006.01)	HO 1 L 21/28	3 0 1 B
HO 1 L 21/8238 (2006.01)	HO 1 L 29/28	1 0 0 A
請求項の数 2 (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2005-49759 (P2005-49759)	(73) 特許権者	301021533
(22) 出願日	平成17年2月24日(2005.2.24)		独立行政法人産業技術総合研究所
(65) 公開番号	特開2006-237271 (P2006-237271A)		東京都千代田区霞が関1-3-1
(43) 公開日	平成18年9月7日(2006.9.7)	(72) 発明者	高橋 幸裕
審査請求日	平成19年2月13日(2007.2.13)		茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
		(72) 発明者	長谷川 達生
			茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
		(72) 発明者	阿部 恭
			茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
		(72) 発明者	十倉 好紀
			茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機半導体層と、該有機半導体層との電気的接点を構成し、電子供与性分子材料と電子受容性分子材料の組み合わせからなる導電性電荷移動錯体を用いて形成したソース及びドレイン電極であって、該有機半導体層 - 該ソース及びドレイン電極界面において該有機半導体層の電子が収容される伝導帯と該ソース及びドレイン電極のフェルミ準位が一致し、単一の該有機半導体層に電子を注入するソース及びドレイン電極を有するN型電界効果トランジスタと、該有機半導体層と、該有機半導体層との電気的接点を構成し、該N型電界効果トランジスタにおける電子供与性分子材料と電子受容性分子材料の組み合わせとは異なる組み合わせからなる導電性電荷移動錯体を用いて形成したソース及びドレイン電極であって、該有機半導体層 - 該ソース及びドレイン電極界面において該有機半導体層の正孔が収容される価電子帯と該ソース及びドレイン電極のフェルミ準位が一致し、単一の該有機半導体層に正孔を注入するソース及びドレイン電極を有するP型電界効果トランジスタの、少なくとも二種の電界効果トランジスタを備えたことを特徴とする電界効果型有機半導体装置。

【請求項2】

上記P型電界効果トランジスタと、上記N型電界効果トランジスタにより相補型論理回路を構成した、請求項1記載の電界効果型有機半導体装置。

【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機半導体装置における電極に関し、さらに詳しくは、有機半導体装置を構成する有機半導体層に電流を流すための電氣的接点となる電極が導電性の高い電荷移動錯体系の有機材料を構成要素とし、単一の有機半導体層に電子を効率よく注入する電極と正孔を効率よく注入する電極をともに備えた有機半導体装置用の電極に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

有機半導体からなる電子装置は、シリコン半導体装置の安価な代替品として注目されている。特に、著しく製造コストのかかる工程が必要なシリコン半導体装置と比べ有機半導体装置は、安価に製造することが可能であり、経済性が優先される場合には有用である。また有機半導体装置のその他の利点として、大面積の電子装置を作ることが容易であること、製造工程に高温プロセスを必要としないことからプラスチック基板上への形成が可能であること、また機械的な折り曲げに対し素子特性を劣化させないなどの特性を持つため、シリコン半導体装置では不可能な、大面積で機械的にフレキシブルな電子装置を製造することが可能である点が挙げられる。

## 【0003】

有機半導体装置の中でも、有機半導体薄膜電界効果トランジスタは近年研究開発が大きく進展し、その構成要素となる有機半導体材料として、分子量1000以下の種々の低分子系有機材料が提案されている。

中でも、有機半導体としてペンタセンを用いた有機半導体薄膜電界効果トランジスタでは、 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高いホール移動度を示すP型電界効果トランジスタが得られている。また、キャリアが負の電荷を持つ電子であるN型電界効果トランジスタに関しては、先に出願した特許願（特願2004-228575号）においてN型電界効果トランジスタを得る方法について提案が行われた。

しかしながら、単一の有機半導体層に注入するキャリアの極性を制御することにより、P型として動作する電界効果トランジスタと、N型として動作する電界効果トランジスタをともに構築する方法は知られていない。

## 【0004】

上述の理由から、単一の有機半導体層のみを用いて、P型電界効果トランジスタとN型電界効果トランジスタの両者からなる相補型論理回路を構築することは困難である。相補型論理回路は、エネルギー効率がよく小型化に有利なため、現在の集積回路では欠かすことができないことから、それぞれ異なる有機半導体層から構成されたP型電界効果トランジスタとN型電界効果トランジスタを組み合わせることがこれまで考えられてきた。

しかしながら、単一の有機半導体層にP型電界効果トランジスタと、N型電界効果トランジスタをともに形成した単純な構成の相補型論理回路を実現することができれば、製造プロセスの簡略化によるコストの低減や装置の小型化、さらには相補型論理回路の動作を安定化させることが可能になる。

## 【0005】

単一の有機半導体層に、P型、N型で動作する電界効果トランジスタをともに構築するための必要条件は、有機半導体層との電氣的接点を構成する電極として、有機半導体層にP型のため正孔を高効率で注入するための電極と、N型のため電子を高効率で注入するための電極の二種類のものとともに備える装置を実現することである。そのためには、電極材料の特性を、有機半導体層に正孔及び電子を高効率で注入できるようそれぞれ整合させる、すなわちP型では有機半導体層において正孔が収容される価電子帯と電極のフェルミ準位が有機半導体-電極界面で整合し、またN型では有機半導体層において電子が収容される伝導帯と電極のフェルミ準位が有機半導体-電極界面で整合していることが必要である。しかしながら、通常有機半導体の伝導帯はバンド幅が小さく、種類の限られた通常の金属材料によって、電極のフェルミ準位を有機半導体の伝導帯や価電子帯に整合させることは一般的に困難である。

【特許文献1】米国特許第5347144号明細書

【特許文献2】米国特許第5625199号明細書

【特許文献3】米国特許第652816号明細書

【特許文献4】特開2002-204012号公報

【特許文献5】特開2002-353165号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記の従来の問題点に鑑み、本発明は、単一の有機半導体層にP型として動作する電極と、N型として動作する電極を併せ持つ高性能の有機半導体装置を実現することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために、本発明は、有機半導体層と、該有機半導体層との電気的接点を構成し、電子供与性分子材料と電子受容性分子材料の組み合わせからなる導電性電荷移動錯体を用いて形成したソース及びドレイン電極であって、該有機半導体層 - 該ソース及びドレイン電極界面において該有機半導体層の電子が収容される伝導帯と該ソース及びドレイン電極のフェルミ準位が一致し、単一の該有機半導体層に電子を注入するソース及びドレイン電極を有するN型電界効果トランジスタと、該有機半導体層と、該有機半導体層との電気的接点を構成し、該N型電界効果トランジスタにおける電子供与性分子材料と電子受容性分子材料の組み合わせとは異なる組み合わせからなる導電性電荷移動錯体を用いて形成したソース及びドレイン電極であって、該有機半導体層 - 該ソース及びドレイン電極界面において該有機半導体層の正孔が収容される価電子帯と該ソース及びドレイン電極のフェルミ準位が一致し、単一の該有機半導体層に正孔を注入するソース及びドレイン電極を有するP型電界効果トランジスタの、少なくとも二種の電界効果トランジスタを備えた電界効果型有機半導体装置を提供する。

20

【0010】

また本発明は、上記P型電界効果トランジスタと、上記N型電界効果トランジスタにより相補型論理回路を構成した、電界効果型有機半導体装置を提供する。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

一般に、有機半導体薄膜からなる有機半導体装置は、図1～図6に示すような構造を有する。これらの有機半導体装置は、ガラス、シリコン、プラスチックなどよりなる基板10を備えている。安価な又はフレキシブルなデバイスが求められる場合には、通常ポリエチレンナフタレート(PEN)などのプラスチック基板が用いられる。

【0012】

有機半導体装置の中でもP型及びN型の二つの有機半導体薄膜電界効果トランジスタからなる相補型論理回路の一種であるCMOSインバーター回路は、図1の上面外観図及び図2の断面図に示すような構造あるいは図3の断面図に示すような構造を有する。そして、ゲート電極に相当する接点1は、基板又は基板上に形成された導体膜20を介して、誘電体層30と接触している。誘電体材料には、周知の材料である例えば二酸化珪素、窒化珪素、ポリイミド、ポリエチレン、ポリパラキシリレン(パリレン)、酸化アルミニウムなどが使用される。

40

また図4の断面図に示すP型及びN型の二つの有機半導体単結晶トランジスタからなるCMOSインバーター回路では、有機半導体単結晶層50上に接点2、3、4、5を介して誘電体層30が形成される。

【0013】

上記のCMOSインバーター回路は、5個の空間的に離間された接点1、2、3、4、5を有する。外部装置との接続は、1に入力信号、2に定電圧電源をつなぎ、4を接地すること

50

によって、3、又は5から出力信号が得られる。インバーター回路を構成する電界効果トランジスタのゲート電極に相当する接点1は、基板又は基板上に形成された導体膜を介して、あるいは直接、誘電体層30と接触している。図2のCMOSインバーター回路では、P型電界効果トランジスタのソース・ドレイン電極に相当する二つの空間的に離間された接点(2、3)、及びN型電界効果トランジスタのソース・ドレイン電極に相当する二つの空間的に離間された接点(4、5)が、単一の有機半導体層40上に直接形成されている。

#### 【0014】

図3の有機半導体薄膜トランジスタでは、P型電界効果トランジスタのソース・ドレイン電極に相当する二つの空間的に離間された接点(2、3)、及びN型電界効果トランジスタのソース・ドレイン電極に相当する二つの空間的に離間された接点(4、5)が基板上の誘電体層30上に形成されている。上記有機半導体薄膜トランジスタにおける有機半導体層40の厚みは通常、約150nm～約5nmである。

10

#### 【0015】

また有機半導体単結晶トランジスタを示す図4の構造では、P型電界効果トランジスタのソース・ドレイン電極に相当する二つの空間的に離間された接点(2、3)、及びN型電界効果トランジスタのソース・ドレイン電極に相当する二つの空間的に離間された接点(4、5)が全て単一の有機半導体単結晶層50上に形成されている。

#### 【0016】

図1の上面外観図にあるCMOSインバーター回路は、ソース・ドレイン電極をそれぞれ平行に対向して配置したものであるが、図5のようにドレイン電極を、ソース電極を囲むように配置することもできる。図5の配置では、正孔及び電子を有効に収集できる利点がある。

20

#### 【0017】

有機半導体薄膜層40及び有機半導体単結晶層50を構成する有機材料としては、例えばペンタセン、ルブレン、ヘキサチオフエン、ヘキサメチレンテトラチアフルバレン、ジベンゾテトラチアフルバレン、フタロシアニンのような単成分有機半導体、あるいはジベンゾテトラチアフルバレン-テトラシアノキノジメタン(DBTTF-TCNQ)、ピスエチレンジチオテトラチアフルバレン-ジフルオロテトラシアノキノジメタン(BEDTTTF-F2TCNQ)のような有機電荷移動型錯体系の有機半導体がいられる。

30

#### 【0018】

本発明に係る接点(2、3)及び(4、5)は、有機半導体薄膜層40、あるいは有機半導体単結晶層50に正孔及び電子を高効率で注入できるように、その材料に整合した導電性の高い電荷移動錯体系の有機材料が選択される。すなわち、図7に示すように、接点(2、3)に対応するP型電界効果トランジスタの電極から有機半導体層に正孔を高効率に注入するためには、有機半導体層-電極界面において正孔が収容される価電子帯と電極のフェルミ準位が一致することが必要であり、また接点(4、5)に対応するN型電界効果トランジスタの電極から有機半導体層に電子を高効率に注入するためには、有機半導体層-電極界面において電子が収容される伝導帯と電極のフェルミ準位が一致している必要がある。この条件を満足するため、正孔を高効率に注入するためのP型電界効果トランジスタの電極又はその一部としては、有機半導体層を構成する分子材料と類似のイオン化エネルギーを持つ分子材料に、電子供与性分子材料を組み合わせることで導電性の高い電荷移動錯体を形成したものをを用い、また一方電子を高効率に注入するためのN型電界効果トランジスタの電極又はその一部としては、有機半導体層を構成する分子材料と類似の電子親和力を持つ分子材料に、電子受容性分子材料を組み合わせることで導電性の高い電荷移動錯体を形成したものをを用いることが最も適当である。

40

#### 【0019】

例えば、有機半導体層がテトラシアノキノジメタン(TCNQ)、あるいはジベンゾテトラチアフルバレン-テトラシアノキノジメタン(DBTTF-TCNQ)で構成されている場合には、正孔を高効率に注入するためのP型電界効果トランジスタの電極又はその一部として、DB

50

TTFに電子供与性分子テトラフルオロテトラシアノキノジメタン (F4TCNQ)を組み合わせさせた電荷移動錯体ジベンゾテトラチアフルバレン - テトラフルオロテトラシアノキノジメタン (DBTTF - F4TCNQ)、あるいはその類似物質を用いることにより、電荷移動錯体内での部分的な電荷移動のため、該電極又はその一部のフェルミエネルギー準位がDBTTFの最高占有分子軌道 (HOMO) からなる伝導帯内において有機半導体層の価電子帯のエネルギー準位と整合し、かつ導電性の極めて高い金属的な材料であることから適当であり、また電子を高効率に注入するためのN型電界効果トランジスタの電極又はその一部としては、テトラシアノキノジメタン (TCNQ)に電子供与性分子テトラチアフルバレン (TTF)を組み合わせさせた電荷移動錯体テトラチアフルバレン - テトラシアノキノジメタン (TTF - TCNQ)、あるいはその類似物質を用いることにより、電荷移動錯体内での部分的な電荷移動のため、該電極又はその一部のフェルミエネルギー準位がTCNQの最低非占有分子軌道 (LUMO) からなる伝導帯内において有機半導体層の伝導帯のエネルギー準位と整合し、かつ導電性の極めて高い金属的な材料が得られることから適当である。

10

#### 【0020】

本発明は、電界効果トランジスタ以外にも、正孔及び電子の双方の伝導を利用する有機半導体装置、例えば有機バイポーラトランジスタ、有機太陽電池、有機エレクトロルミネッセンスダイオード等にも適用可能である。

図6に示すような有機エレクトロルミネッセンスダイオードでは、基板10上にインジウム - スズ酸化物 (ITO) からなる接点を形成する透明電極層60、接点を形成する電極層2、有機半導体層40、及び接点を形成する電極層4の多層構造をとる。

20

そして有機半導体層40に対する電極層2、及び4に適用すれば正孔及び電子の双方を利用した、効率の良い有機エレクトロルミネッセンスダイオードが得られる。

#### 【実施例】

#### 【0021】

以下本発明の実施例について説明する。

ここでは、有機半導体薄膜トランジスタと全く同一の原理で動作する有機半導体結晶トランジスタ、とりわけ、チャンネル部分が単一の結晶からなるため結果の再現性が良好で電極の効果の判別することが容易な、図4の構造を持つ有機半導体単結晶トランジスタに関する実施例について説明する。

#### 【0022】

本実施例で用いた有機半導体単結晶であるジベンゾテトラチアフルバレン - テトラシアノキノジメタン (DBTTF - TCNQ) 単結晶は、各原料分子、すなわちジベンゾテトラチアフルバレン (DBTTF) 分子とテトラシアノキノジメタン (TCNQ) 分子を20mbarの窒素ガスを封入したガラス管内で共に昇華することによって得た。

30

電子を高効率に注入するためのN型電界効果トランジスタの電極として用いた導電性の高い電荷移動型錯体テトラチアフルバレン - テトラシアノキノジメタン (TTF-TCNQ) は、テトラチアフルバレン (TTF) とテトラシアノキノジメタン (TCNQ) をそれぞれ有機溶媒、たとえばアセトニトリル中に溶解させた後、二つの溶液を混合して錯形成反応させることによって粉末状の試料として得た。

#### 【0023】

図4に示すP型有機半導体単結晶トランジスタ及びN型有機半導体単結晶トランジスタを、上記のプロセスによって調製した有機半導体単結晶、有機分子材料ならびに導電性の高い電荷移動型錯体材料を用いて製造した。図4の単結晶トランジスタの製造の際に、P型有機半導体単結晶トランジスタの電極を形成するためにシャドウマスクによって接点チャンネルを画定し、単結晶の平滑な結晶成長面の上に、ジベンゾテトラチアフルバレン (DBTTF) とテトラフルオロテトラシアノキノジメタン (F4TCNQ) をそれぞれの蒸着源で加熱して蒸着し電荷移動型錯体薄膜を対向基板である単結晶上で形成する二源真空蒸着法によって厚さ約100nm程度になるように形成した。またN型有機半導体単結晶トランジスタの電極を形成するためにシャドウマスクによって接点チャンネルを画定し、単結晶の平滑な結晶成長面の上に、調整したテトラチアフルバレン - テトラシアノキノジメタン (TTF - TCNQ)

40

50

をひとつの蒸着源で加熱して電荷移動型錯体薄膜を厚さ約100nm程度になるように、真空蒸着法によって形成した。なお本発明で用いられる電子供与性分子材料及び電子受容性分子材料からなる導電性の高い電荷移動錯体薄膜は、上記の真空蒸着法以外にも、キャスト法、インクジェット法又はスタンプ法などのいずれかの方法によって形成することが可能である。

上記のP型有機半導体単結晶トランジスタ及びN型有機半導体単結晶トランジスタはいずれも、チャンネルの幅は約250 $\mu\text{m}$ で、チャンネルの長さは25~200 $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0024】

次にゲート絶縁層として、1 $\mu\text{m}$ の厚みを持つパリレン高分子絶縁膜を公知の気相重合法を用いて付着させた。さらに絶縁層の上に30nm程度の厚みの銀を蒸着してゲート電極を形成し、金線を繋ぐ事によって電界効果トランジスタを得た。直流の電界効果特性を常温・常圧下、あるいはクライオスタット中にサンプルを封入し、アジレントテクノロジー社半導体評価解析装置E5270を用いて評価した。

#### 【0025】

ジベンゾテトラチアフルバレン - テトラフルオロテトラシアノキノジメタン(DBTTF-F4TCNQ)のソース・ドレイン電極を持つジベンゾテトラチアフルバレン - テトラシアノキノジメタン(DBTTF-TCNQ)単結晶トランジスタ、及びテトラチアフルバレン - テトラシアノキノジメタン(TTF-TCNQ)のソース・ドレイン電極を持つジベンゾテトラチアフルバレン - テトラシアノキノジメタン(DBTTF-TCNQ)単結晶トランジスタについて、ドレイン電圧を5Vに固定してb軸方向のゲート電圧依存性を測定した結果を図8に示す。これらのトランジスタは、DBTTF-F4TCNQを電極として用いたデバイスはP型、またTTF-TCNQを電極として用いたデバイスはN型の電界効果トランジスタの動作特性を示した。

#### 【0026】

標準的な電界効果トランジスタの方程式： $\mu=(dID/dVG)[L/(WCiVD)]$ を用いて線形領域で移動度を評価したところ、ジベンゾテトラチアフルバレン - テトラフルオロテトラシアノキノジメタン(DBTTF-F4TCNQ)を電極材料に用いたP型電界効果トランジスタの正孔移動度は0.08 $\text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。またテトラチアフルバレン - テトラシアノキノジメタン(TTF-TCNQ)を電極材料に用いたN型電界効果トランジスタの電子移動度は1.1 $\text{cm}^2/\text{Vs}$ と見積もられた。但し、 $C_i$ はゲート絶縁層の絶縁容量、 $L$ と $W$ はそれぞれチャンネル長とチャンネル幅、 $V_G$ はゲート電圧、 $V_D$ はドレイン電圧、 $I_D$ はソース・ドレイン電流、 $\mu$ は移動度である。

#### 【0027】

上記の結果から、構成分子が異なりフェルミ準位の大きく異なる導電性電荷移動錯体を要素とするソース・ドレイン電極をそれぞれ形成することにより、単一の有機半導体上に、P型電界効果トランジスタとN型電界効果トランジスタをとともに構築可能である事が明らかになった。

なお、上記の実施例は、あくまで本発明の理解を容易にするためのものであり、この実施例に限定されるものではない。すなわち、本発明の技術思想に基づく変形、他の態様は、当然本発明に包含されるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0028】

【図1】P型有機半導体薄膜トランジスタとN型有機薄膜トランジスタからなるCMOSインバーター回路の上面の概観図である。

【図2】P型有機半導体薄膜トランジスタとN型有機薄膜トランジスタからなるCMOSインバーター回路の断面図である。

【図3】P型有機半導体薄膜トランジスタとN型有機薄膜トランジスタからなるCMOSインバーター回路の断面図である。

【図4】P型有機半導体薄膜トランジスタとN型有機薄膜トランジスタからなるCMOSインバーター回路の断面図である。

10

20

30

40

50

【図5】P型有機半導体単結晶トランジスタとN型有機薄膜トランジスタからなる他のCMOSインバーター回路の上面の概観図である。

【図6】有機エレクトロルミネッセンスダイオードの断面概略説明図である。

【図7】本発明に係る導電性の高い有機材料を電極として用いた場合の有機半導体 - 電極界面のバンド図である。

【図8】二種類の有機半導体単結晶トランジスタにおける、一定のドレイン電圧を加えた状態でゲート電圧の変化に対するドレイン電流の変化を示すグラフである。

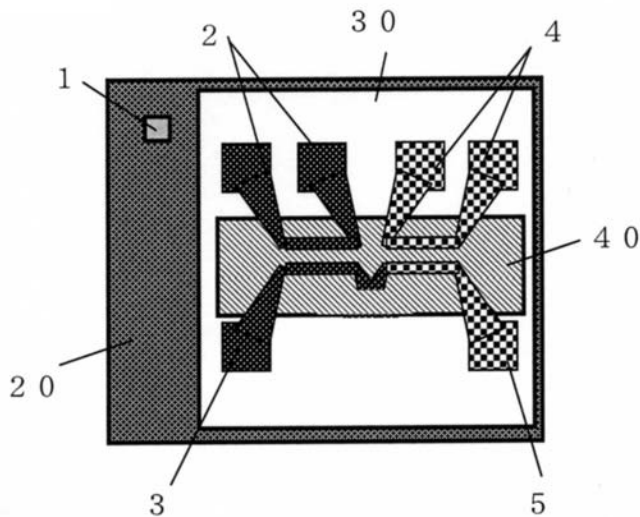
【符号の説明】

【0029】

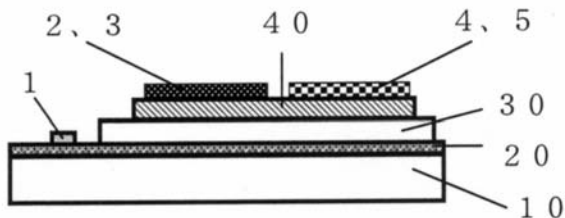
- 1 ゲート電極となる電気的接点
- 2、3 正孔注入電極となる電気的接点
- 4、5 電子注入電極となる電気的接点
- 10 基板
- 20 導体膜
- 30 誘電体層
- 40 有機半導体薄膜層
- 50 有機半導体単結晶
- 60 透明電極

10

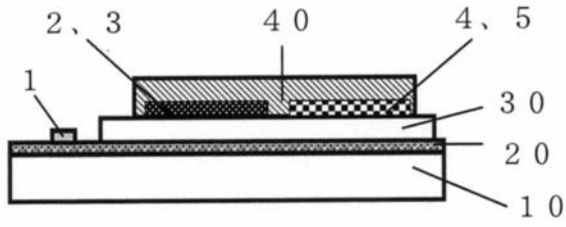
【図1】



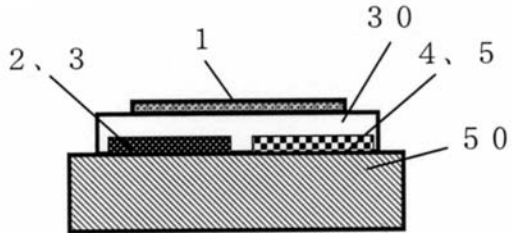
【図2】



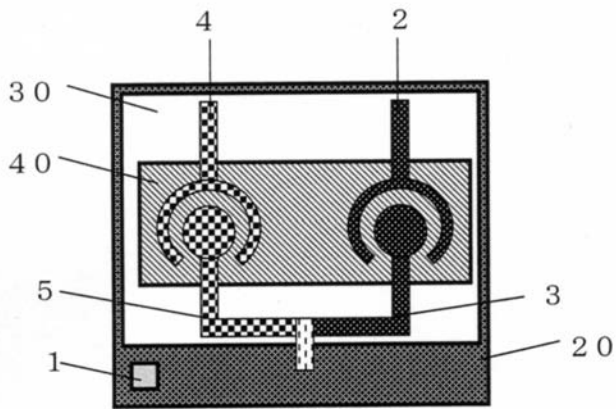
【図3】



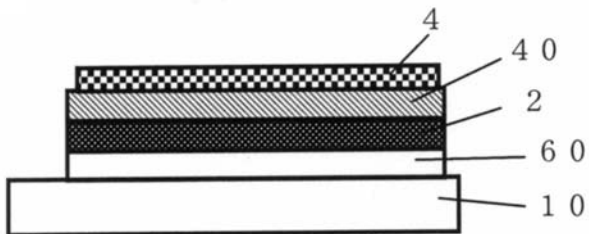
【図4】



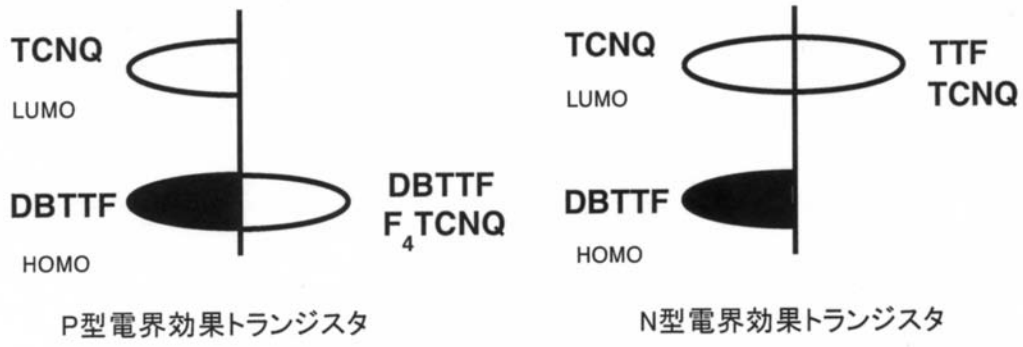
【図5】



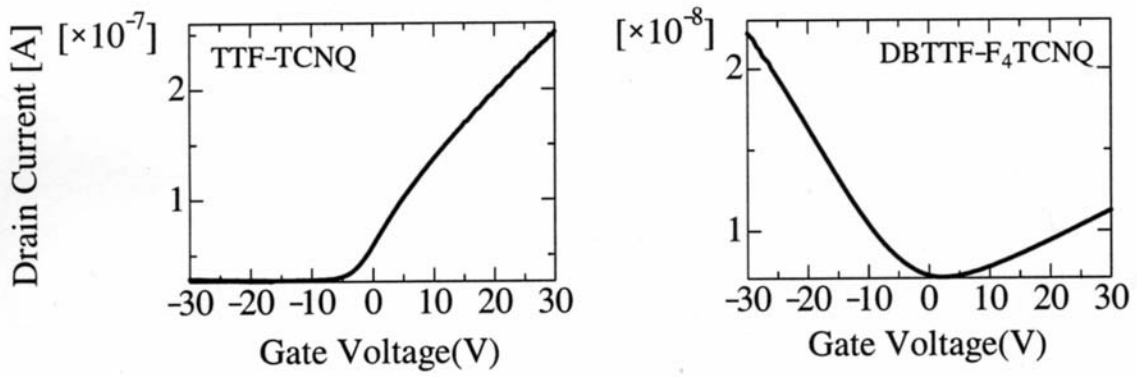
【図6】



【 図 7 】



【 図 8 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 L 27/092 (2006.01) H 0 1 L 29/28 2 2 0 B  
H 0 1 L 27/08 3 2 1 F

審査官 小出 輝

(56)参考文献 特開2002-204012(JP,A)  
特開2001-177109(JP,A)  
高橋 幸裕ら, n型有機錯体単結晶FETへの高効率キャリア注入, 日本物理学会講演概要集, 2004年 8月25日, 59(2-4), p.762、13pWH-13

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H 0 1 L 2 9 / 7 8 6  
H 0 1 L 2 1 / 2 8  
H 0 1 L 2 1 / 8 2 3 8  
H 0 1 L 2 7 / 0 9 2  
H 0 1 L 5 1 / 0 5  
H 0 1 L 5 1 / 3 0  
C i N i i