

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-245559

(P2006-245559A)

(43) 公開日 平成18年9月14日(2006.9.14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 29/786 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 8 B	5 F 1 1 0
HO 1 L 51/05 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 8 E	
HO 1 L 51/30 (2006.01)	HO 1 L 29/28 1 0 0 A	
HO 1 L 51/40 (2006.01)	HO 1 L 29/28 2 5 0 F	
	HO 1 L 29/28 2 8 0	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-27498 (P2006-27498)	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社
(22) 出願日	平成18年2月3日(2006.2.3)		東京都港区芝五丁目33番8号
(31) 優先権主張番号	特願2005-30896 (P2005-30896)	(74) 代理人	100103997 弁理士 長谷川 暁司
(32) 優先日	平成17年2月7日(2005.2.7)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	荒牧 晋司 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
		(72) 発明者	酒井 良正 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 電界効果トランジスタ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 支持基板上に、アザアヌレン構造を有する化合物からなる有機半導体を含有する有機半導体層を少なくとも有する電界効果トランジスタにおいて、閾値電圧、及び、On/Off比の優れた電界効果トランジスタ、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 支持基板上に、アザアヌレン構造を有する化合物からなる有機半導体を含有する有機半導体層を少なくとも有する電界効果トランジスタであって、該有機半導体層の両面いずれかの少なくとも一部表面に隣接して、メルカプト基を含有する層を有する電界効果トランジスタ、及び、支持基板上に、アザアヌレン構造を有する化合物からなる有機半導体を含有する有機半導体層を少なくとも有する電界効果トランジスタを製造するにおいて、該有機半導体層の両面いずれかの少なくとも一部表面に隣接する層の表面を、メルカプト基を有する表面処理剤で処理する電界効果トランジスタの製造方法。

【選択図】 なし。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持基板上に、アザアヌレン構造を有する化合物からなる有機半導体を含有する有機半導体層を少なくとも有する電界効果トランジスタであって、該有機半導体層の両面いずれかの少なくとも一部表面に隣接して、メルカプト基を含有する層を有することを特徴とする電界効果トランジスタ。

【請求項 2】

メルカプト基を含有する層と接する有機半導体層の一部表面が、有機半導体層に接してソース電極とドレイン電極を間隔をおいて有する電界効果トランジスタの該ソース電極とドレイン電極間の有機半導体層表面である請求項 1 に記載の電界効果トランジスタ。

10

【請求項 3】

アザアヌレン構造を有する化合物が、ポルフィリン化合物である請求項 1 又は 2 に記載の電界効果トランジスタ。

【請求項 4】

ゲート絶縁層を有する電界効果トランジスタであって、メルカプト基を含有する層が、ゲート絶縁層である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の電界効果トランジスタ。

【請求項 5】

ゲート絶縁層が、メルカプト基を含有する高分子を含む、請求項 4 に記載の電界効果トランジスタ。

【請求項 6】

支持基板上に、アザアヌレン構造を有する化合物からなる有機半導体を含有する有機半導体層を少なくとも有する電界効果トランジスタを製造するにおいて、該有機半導体層の両面いずれかの少なくとも一部表面に隣接する層の表面を、メルカプト基を有する表面処理剤で処理することを特徴とする電界効果トランジスタの製造方法。

20

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の電界効果トランジスタをピクセル内のスイッチング素子に用いた、アクティブマトリクスディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電界効果トランジスタ及びその製造方法に関し、更に詳しくは、有機半導体層を有する電界効果トランジスタ及びその製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

有機半導体層を有する電界効果トランジスタは、従前のシリコン等の無機半導体を用いた蒸着等の高温プロセスによる層形成方法に比して、低温プロセスでの層形成が可能であり、支持基板にプラスチック等を用いて半導体層を形成でき、それにより軽量化、耐衝撃性等の付与されたトランジスタの製造が可能となり、又、溶液の塗布や印刷法等を用いた層形成が可能なものもあり、それにより大面積のトランジスタを低コストで製造できる等の利点がある。更に、材料のバリエーションが豊富であり、分子構造を変化させることにより容易に材料特性を根本的に変化させることができるため、異なる機能を組み合わせることで、無機半導体では不可能な機能を有するトランジスタを実現できることも期待され、注目されている。

40

【0003】

このような有機半導体層を有する電界効果トランジスタにおける有機半導体として、例えば、ペンタセン等の芳香族縮合炭化水素、チオフェン環が 4 個以上連結したオリゴチオフェン類、又、ポリチオフェンやポリフルオレン等の高分子化合物等が電界効果トランジスタに応用できる有機半導体として知られている（例えば、非特許文献 1 参照。）。更に、それらの有機化合物が溶液の塗布プロセスによる層形成が困難であるのに対して、溶液の塗布プロセスによる層形成が容易であり、且つ、高い移動度を発現し得る有機半導体とし

50

て、ポルフィリン構造を有する化合物からなる有機半導体が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

一方、特許文献2には、ペンタセンやフラレンを半導体とする電界効果トランジスタにおいて、アミノ基、アルキル基、トリフロロメチル基を有する層を半導体とゲート絶縁膜間に形成し、閾値電圧を制御する方法が記載されている。

【非特許文献1】C. R. Kagan, P. Andry編集「Thin-Film Transistors」(Marcel Dekker, New York 2003)

【特許文献1】特開2004-6750号公報

【特許文献2】特開2005-32774号公報

【0004】

10

しかしながら、本発明者等の検討によると、ポルフィリン構造に代表されるアザアヌレン構造を有する化合物からなる有機半導体といえども、電界効果トランジスタとしての閾値電圧の絶対値が0Vから大きく外れたり、On/Off比が小さくなるという問題を内在し、これらの点において市場の要求を十分に満足し得てはいないことが判明した。

特に、アクティブマトリクススイッチング素子用途においては、閾値電圧の絶対値が0V付近になる事が望ましい。本発明者らの検討に依れば、アザアヌレン化合物を半導体とし、特許文献2にあるような表面処理では、閾値電圧が正または負の大きな値となってしまう、0V近くにならない問題がある事が判明した。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0005】

本発明は、前述の従来技術に鑑みてなされたものであって、従って、本発明は、支持基板上に、アザアヌレン構造を有する化合物からなる有機半導体を含む有機半導体層を少なくとも有する電界効果トランジスタにおいて、閾値電圧、及び、On/Off比の優れた電界効果トランジスタ、及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、有機半導体層の表面に隣接してメルカプト基を含む層を存在させることにより、前記目的を達成できることを見出し本発明に到達したもので、従って、本発明は、支持基板上に、アザアヌレン構造を有する化合物からなる有機半導体を含む有機半導体層を少なくとも有する電界効果トランジスタであって、該有機半導体層の両面いずれかの少なくとも一部表面に隣接して、メルカプト基を含む層を有する電界効果トランジスタ、及び、支持基板上に、アザアヌレン構造を有する化合物からなる有機半導体を含む有機半導体層を少なくとも有する電界効果トランジスタを製造するにおいて、該有機半導体層の両面いずれかの少なくとも一部表面に隣接する層の表面を、メルカプト基を有する表面処理剤で処理する電界効果トランジスタの製造方法、を要旨とする。

30

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、支持基板上に、アザアヌレン構造を有する化合物からなる有機半導体を含む有機半導体層を少なくとも有する電界効果トランジスタにおいて、閾値電圧、及び、On/Off比の優れた電界効果トランジスタ、及びその製造方法を提供することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

電界効果トランジスタは、支持基板上に、ゲート絶縁層により隔離されたゲート電極及び半導体層と、該半導体層に接して設けられたソース電極及びドレイン電極とを有してなり、ゲート電極に電圧が印加されると、ソース電極とドレイン電極との間の半導体層と隣接する層との界面には電流の流路（チャンネル）が形成され、この構成により、ゲート電極から印加する入力電圧によってソース電極とドレイン電極との間を流れる電流を制御する

50

機構となっている。

【0009】

又、その電界効果トランジスタの構造を図面に基づいて説明すると、図1(A)~(D)は、各々、電界効果トランジスタの代表的構造を示す縦断面図であり、図1(A)~(D)において、1は支持基板、2はゲート電極、3はゲート絶縁層、4は半導体層、5はソース電極、6はドレイン電極であり、図1(A)に示されるボトムゲート・ボトムコンタクト型、図1(B)に示されるボトムゲート・トップコンタクト型、図1(C)に示されるトップゲート・ボトムコンタクト型、及び図1(D)に示されるトップゲート・トップコンタクト型等が挙げられ、更に、図示省略するが、各電界効果トランジスタの図面上最上部には、オーバーコート層が形成されている場合もある。

10

【0010】

かくの如き電界効果トランジスタにおいて、本発明の電界効果トランジスタの各構成要素について以下に説明する。

<支持基板>

本発明の電界効果トランジスタにおいて、支持基板1としては、従来の電界効果トランジスタにおいて用いられている基板を用いることができる。その材料としては、電界効果トランジスタ及びその上に作製される表示素子、表示パネル等を支持できるものであればよく、公知のガラス、酸化珪素、及び珪素等の金属等の無機材料、並びに各種有機ポリマー等の有機材料等が挙げられ、これらは、例えば、無機材料の基板の表面に有機ポリマー等をコーティングして表面に絶縁層を形成した基板等の無機材料と有機材料との併用の場合も含めて2種以上を組み合わせることもできる。尚、有機ポリマーとしては、例えば、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミド、ポリエーテルスルホン、エポキシ樹脂、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリパラバン酸、ポリシルセスキオキサン、ポリビニルフェノール、及びポリオレフィン等が挙げられ、又、これらの有機ポリマーは、必要に応じて、充填材、添加剤等を含んでいてもよい。

20

【0011】

又、前記支持基板材料による基板の厚みは、0.01~10mmの範囲であるのが好ましく、0.05~2mmの範囲であるのが特に好ましい。これら範囲の中で、例えば、有機ポリマーの基板の場合は、0.05~0.1mm程度とし、ガラス、珪素等の基板の場合は、0.1~10mm程度とするのが好ましい。又、基板は、複数の層からなる積層体であってよい。

30

【0012】

<ゲート電極>

本発明の電界効果トランジスタにおいて、ゲート電極2としては、従来の電界効果トランジスタにおいて用いられている導電性材料を用いることができる。例えば、白金、金、アルミニウム、クロム、ニッケル、銅、チタン、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ナトリウム等の金属の他、 InO_2 、 SnO_2 、ITO等の導電性金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン等の導電性高分子、及び、それらに塩酸、硫酸、スルホン酸等の酸、 PF_6 、 AsF_5 、 FeCl_3 等のルイス酸、沃素等のハロゲン原子、ナトリウム、カリウム等の金属原子等のドーパントを添加したもの、並びに、カーボンブラック、グラファイト粉、金属微粒子等を分散した導電性の複合材料等が挙げられる。

40

【0013】

これらの導電性材料によるゲート電極は、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、塗布法、印刷法、ゾルゲル法等により形成された膜を、必要に応じて所望の形状にパターンニングすることにより形成される。そのパターンニング法としては、例えば、フォトレジストのパターンニングと、エッチング液によるウェットエッチングや反応性のプラズマによるドライエッチング等のエッチングを組み合わせたフォトリソグラフィ法、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法、マイクロコンタクトプリンティング法等のソフトリソグラフィの手法、及びこれらの手法を複数組み合わせる手法

50

等が挙げられる。又、レーザーや電子線等のエネルギー線を照射して材料を除去したり、材料の導電性を変化させることにより、直接パターンを形成することも可能である。

【0014】

これらゲート電極の厚みは、1nm以上であるのが好ましく、10nm以上であるのが特に好ましい。又、100nm以下であるのが好ましく、50nm以下であるのが特に好ましい。

【0015】

<ゲート絶縁層>

本発明の電界効果トランジスタにおいて、ゲート絶縁層3としては、従来の電界効果トランジスタにおいて用いられている材料を用いることができる。例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリビニルフェノール、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリスルホン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の有機ポリマー等の有機材料、及び、二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン等の酸化物、窒化珪素等の窒化物、 $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 等の強誘電性酸化物等の無機材料が挙げられる。又、有機材料と無機材料との混合物も用いられ、例えば、上記酸化物や窒化物、強誘電性酸化物等の粒子を分散させた上記有機ポリマー等が挙げられる。

10

【0016】

尚、ゲート絶縁層は、スピンコーティングやブレードコーティング等の塗布法、蒸着法、スパッタ法、スクリーン印刷やインクジェット等の印刷法、アルミ上のアルマイトのよう

20

に金属上に酸化膜を形成する方法等、材料特性に合わせた方法で形成することができる。

【0017】

又、ゲート絶縁層の厚みは、膜厚が薄すぎるとリーク電流が発生するおそれが生じることから、 $0.1\mu m$ 以上であるのが好ましく、 $0.2\mu m$ 以上であるのが特に好ましく、又、厚すぎるとゲート絶縁層としての容量が低下し、ゲート電圧印加時のキャリア誘起量が低下することから、 $4\mu m$ 以下であるのが好ましく、 $2\mu m$ 以下であるのが特に好ましい。尚、一般にゲート絶縁層の静電容量が大きくなる程、ゲート電圧を低電圧で駆動できることになるので有利になり、これには、誘電率の大きな絶縁材料を用いるか、絶縁層の厚さを薄くすることで対応できる。

30

【0018】

<半導体層>

本発明の電界効果トランジスタにおいて、半導体層4としては、アザアヌレン構造を有する化合物からなる有機半導体を含む有機半導体層であることを必須とし、アザアヌレン構造を有する有機半導体を含む場合には、電界効果トランジスタとして高い移動度を発現することが困難となり、又、本発明の効果を有効に発現することができないこととなる。

【0019】

ここで、アザアヌレン構造とは、C-C結合とC=C結合とが交互に共役して単環を形成した単環状共役ポリエン(アヌレン)の炭素原子の一部が窒素原子に置換したものであり、本発明においては、その16員環である〔16〕アザアヌレン構造が好ましく、その〔16〕アザアヌレン構造を有する化合物として、代表的には、ポルフィリン化合物、及びフタロシアニン化合物が挙げられる。これらは、同じく有機半導体として知られているペンタセンやオリゴチオフェン等の分子構造が棒状であるのに対し、平面性の高い環状構造を有している。

40

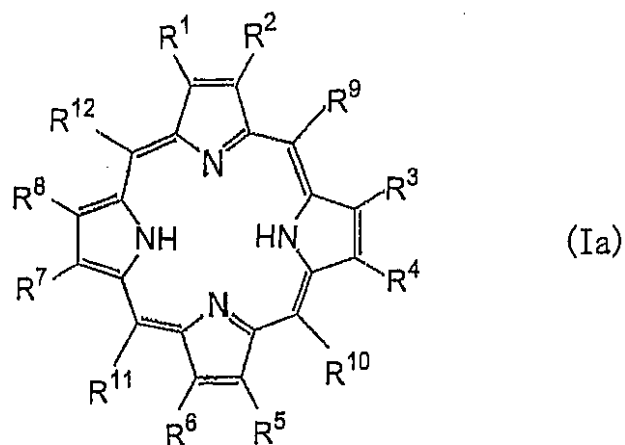
【0020】

これらの中でも、本発明の電界効果トランジスタの半導体層を構成する有機半導体としては、下記一般式(1a)で表される無金属ポルフィリン化合物、及び下記一般式(1b)で表される金属配位ポルフィリン化合物が好ましい。

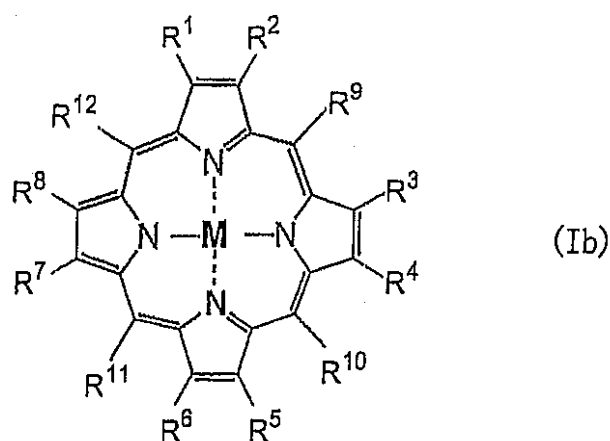
【0021】

50

【化1】



10



20

【0022】

30

〔前記一般式(Ia)及び(Ib)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、置換基を有していてもよいアミノ基、ニトロ基、1価の有機基、又はハロゲン原子を示し、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} はそれぞれ独立して、水素原子、1価の有機基、又はハロゲン原子を示し、Mは金属原子を示す。〕

【0023】

前記一般式(Ia)及び(Ib)において、 $R^1 \sim R^8$ のアミノ基の置換基としては、例えば、炭素数1~10のアルキル基等が挙げられ、又、 $R^1 \sim R^8$ の1価の有機基としては、炭素数1~10のものであるのが好ましく、具体的には、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシル基、カルボキシル基と炭素数1~10のアルコールとのエステル基、ホルミル基、カルバモイル基等が挙げられ、これらの有機基は置換基を有していてもよい。又、 $R^1 \sim R^8$ のハロゲン原子としては、例えば、弗素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等が挙げられる。

40

【0024】

又、隣り合う R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、及び R^7 と R^8 とは、結合して環を形成していてもよく、その場合に形成される環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等の芳香族環；ピリジン環、キノリン環、フラン環、チオフェン環等の複素環；シクロヘキセン環等の脂環式環等が挙げられる。

【0025】

又、 $R^9 \sim R^{12}$ の1価の有機基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、カルボキシル基と炭素数1~10のアルコールとのエステル基、アリアル基等が挙げら

50

れ、これらの有機基は置換基を有していてもよい。又、 $R^9 \sim R^{12}$ のハロゲン原子としては、例えば、弗素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等が挙げられる。又、Mの金属原子としては、銅、ニッケル、鉄、亜鉛であるのが好ましく、銅、又は亜鉛であるのが特に好ましい。

【0026】

以上のポルフィリン化合物の具体例としては、例えば、前記特許文献1に記載されたものを挙げることができる。その中でも、テトラベンゾポルフィリン類は、塗布プロセスで半導体層を形成することができる有機半導体として特に好ましく、又、無金属テトラベンゾポルフィリン、及び、銅、亜鉛等の二価の金属錯体が特に好ましい。

【0027】

尚、フタロシアニン化合物としては、無金属フタロシアニン、銅、亜鉛等の二価の金属錯体、更には水素原子がフッ素原子に置換されたフロロフタロシアニン及びその二価金属錯体が好ましい例として挙げられる。

【0028】

以上のアザアヌレン構造を有する化合物からなる有機半導体は、1種が単独で用いられていてもよく、2種以上の混合物として用いられていてもよい。又、有機半導体層には、酸化防止剤等の各種添加剤が添加されていてもよい。

【0029】

本発明の電界効果トランジスタにおける前記半導体層は、前記有機半導体の溶液を用いて塗布法、或いは印刷法等により溶液層を形成した後、乾燥させることにより形成することができる。その際の溶媒としては、前記有機半導体を溶解させ得るものであれば制限はなく、有機半導体の種類等に応じて任意の溶媒を用いることができる。

【0030】

又、溶液の層を形成する方法としても、特に制限はなく、例えば、キャストイング、スピニング、ディップコーティング、ブレードコーティング、ワイヤバーコーティング、スプレーコーティング等の塗布法、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法、マイクロコンタクトプリンティング法等のソフトリソグラフィ法等が挙げられる。尚、これらの手法は適宜2種以上組み合わせ用いてもよい。更に、塗布に類似する手法として、水面上に形成した半導体材料の単分子膜を基板に移して積層するラングミュア・プロジェクト法、液晶や融液状態の半導体材料を2枚の基板で挟んだり毛管現象で2枚の基板間に導入したりする方法等も挙げられる。

【0031】

尚、前記方法によりポルフィリン化合物の有機半導体層を形成する場合、ポルフィリン化合物自体を溶媒に溶解した溶液を塗布等する方法の他に、ポルフィリン化合物の前駆体を溶媒に溶解した前駆体溶液を調製し、この前駆体溶液を塗布等した後、該前駆体の化学構造を変化させて最終的なポルフィリン化合物として半導体層を形成する方法を採ることもできる。この方法は、特に溶媒に難溶なポルフィリン化合物の有機半導体層を形成する場合に有効である。

【0032】

前駆体を用いてポルフィリン化合物の有機半導体層を形成する場合のその前駆体としては、例えば、次に示すビシクロ構造を有するポルフィリン化合物は、加熱によりエチレン分子が解離して、ベンゼン環に変化する。尚、下記ビシクロ構造及びそれが変化したベンゼン環の2本の結合手は、ポルフィリンに連結する結合手である。

【0033】

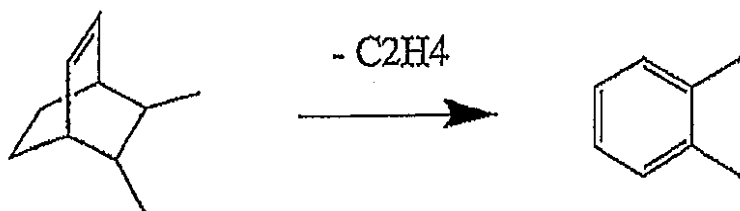
10

20

30

40

【化2】



【0034】

10

一般に、溶液を用いた有機半導体層の形成では、成膜性が高くならず、結晶性の高い有機半導体層が得られにくいとされているが、上記前駆体を用いる方法によれば、溶液を用いて結晶性の高い優れた特性を有する有機半導体層を得ることができる。即ち、ビシクロ構造は立体的に嵩高いため、結晶性が低く、そのため、ビシクロ構造を有する分子は溶解性が良好であり、その溶液を塗布した際に、結晶性が低い、又は無定形な塗布膜が得られやすい。又、ビシクロ構造は、加熱工程を経ることによりベンゼン環に変化すると平面性の良好な分子構造になるために、結晶性が良好になる。従って、ビシクロ構造を有する前駆体からの化学変化を利用することにより、溶媒への溶解性が低いポルフィリン化合物でも、結晶性の良好なポルフィリン化合物よりなる有機半導体層を、塗布等により得ることができる。尚、前駆体を最終的なポルフィリン化合物に変換する際の加熱は、塗布溶媒を留去する等の他の目的を兼ねていてもよい。

20

【0035】

前記ポルフィリン化合物として、ピロール環にベンゼン環が縮合しているベンゾポルフィリン化合物は、前駆体としてのビシクロ構造を有するものから得ることができるので、上記の方法を用いて塗布等により有機半導体層を形成するのに有利である。

【0036】

又、前駆体を用いて有機半導体層を形成する場合には、前駆体溶液の塗布や印刷等の形成工程と加熱等の化学構造変化工程とを繰り返せば、前駆体と有機半導体材料との溶解性が異なることを利用して有機半導体層が前駆体溶液に溶解しないようにしながら積層し、厚い膜を形成することが可能となる。

30

【0037】

尚、本発明において、有機半導体層は、真空プロセスで形成されたものであってもよい。その場合には、有機半導体化合物を坩堝や金属のポートに入れて真空中で加熱し、支持基板に付着させる真空蒸着法が用いられる。この際、真空度としては、 1×10^{-3} Torr以下が好ましく、 1×10^{-5} Torr以下が更に好ましい。又、支持基板の温度でトランジスタの特性が変化するので、最適な支持基板温度を選択する必要があるが、 $0 \sim 200$ の範囲が好ましい。又、蒸着速度としては、 0.01 /秒以上、 100 /秒以下とするのが好ましく、 0.1 /秒以上、 10 /秒以下とするのが更に好ましい。有機半導体化合物を蒸発させる方法としては、加熱の他、加速したアルゴン等のイオンを衝突させるスパッタ法等も用いることができる。

40

【0038】

又、形成された有機半導体層には、半導体層の特性を変化させることを目的として微量の元素や原子団、分子、高分子等の不純物を含有させる、所謂、ドーピングがなされていてもよい。その際のドーピング方法としては、形成しようとする有機半導体層の特性等に応じて公知のものを任意に用いることができる。具体例を挙げると、酸素、水素、塩酸、硫酸、スルホン酸等の酸、 PF_5 、 AsF_5 、 $FeCl_3$ 等のルイス酸、沃素等のハロゲン原子、ナトリウム、カリウム等の金属原子等のドーパントを用いて、例えば、有機半導体材料や前駆体の溶液にそれらドーパントを混合したり、前駆体層の形成の段階でそれらドーパントのガスや溶液に接触或いは浸漬させたりする、有機半導体層形成前に処理する方法、及び、形成した有機半導体層をそれらドーパントのガスや溶液に接触或いは浸漬さ

50

せたり、又は電気化学的な処理をしたりする、有機半導体層形成後に処理する方法等が採られる。これらのドーピング処理により、キャリア密度の増加或いは減少による電気伝導度の変化、キャリアの極性（p型又はn型）の変化、フェルミ準位の変化等の効果が得られる。

【0039】

又、形成された有機半導体層を、例えば、加熱処理することにより、層形成時に生じた層中の歪みを緩和し、特性の向上や安定化を図ったり、酸素や水素等の酸化性或いは還元性の気体や液体に晒すことにより、例えば層中のキャリア密度の増加或いは減少等の酸化或いは還元による特性変化を誘起したりする等の、後処理を施すこともできる。

【0040】

本発明の電界効果トランジスタにおいて、有機半導体層は、単一の層から形成されていてもよく、2以上の層から形成されていてもよい。又、有機半導体層の膜厚は、厚くなるほど漏れ電流が増加するおそれが大きくなることから、必要な機能を果たせる範囲で薄いほど好ましく、10 μm以下であるのが好ましく、1 μm以下であるのが更に好ましく、500 nm以下であるのが特に好ましく、200 nm以下であるのが最も好ましい。又、1 nm以上であるのが好ましく、5 nm以上であるのが更に好ましく、10 nm以上であるのが特に好ましい。

【0041】

<ソース電極、ドレイン電極>

電界効果トランジスタにおいて、ソース電極5は、配線を通じて外部から電流が流入する電極であり、ドレイン電極6は、配線を通じて外部に電流を送り出す電極であり、前述した半導体層4に接して設けられている。本発明の電界効果トランジスタにおいて、ソース電極5及びドレイン電極6の材料としては、従来の電界効果トランジスタに用いられている導電性材料を用いることができ、例えば、前記ゲート電極2の材料として挙げたと同様の材料が挙げられる。

【0042】

又、これらの導電性材料によるソース電極及びドレイン電極の形成方法も、前記ゲート電極の成膜法及び必要に応じたパターンニング法として挙げたと同様の成膜法及びパターンニング法により形成される。又、レーザーや電子線等のエネルギー線を照射して電極外の部分を除去したり、電極材の導電性を変化させたりすることにより、直接にパターンを形成することもできる。中で、ソース電極及びドレイン電極におけるパターンニング法としては、フォトリソグラフィ法による方法が好ましい。そのフォトリソグラフィ法としては、電極材を成膜し、成膜の電極外の部分をエッチングにより除去する方法、及び、電極外の部分にレジスト等を塗布等によりパターンニングした後、その上に電極材を成膜し、しかる後、レジスト等を溶解する溶剤で溶出することにより、その上に成膜された電極材を除去する方法（リフトオフ法）、に大別されるが、本発明におけるソース電極及びドレイン電極の形成におけるパターンニング方法としては、前者の、電極材成膜の電極外の部分をエッチングにより除去する方法が好ましい。

【0043】

又、これらソース電極及びドレイン電極の厚みも、1 nm以上であるのが好ましく、10 nm以上であるのが特に好ましい。又、100 nm以下であるのが好ましく、50 nm以下であるのが特に好ましい。又、ソース電極とドレイン電極間の間隔（チャンネル長さL）は100 μm以下として形成するのが好ましく、50 μm以下として形成するのが特に好ましく、チャンネル幅Wは2,000 μm以下として形成するのが好ましく、500 μm以下として形成するのが特に好ましく、L/Wは1以下として形成するのが好ましく、0.1以下として形成するのが特に好ましい。

【0044】

<オーバーコート層>

本発明の電界効果トランジスタにおいて、オーバーコート層の材料としては、例えば、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン、ポリイミド、ポ

10

20

30

40

50

リウレタン、エポキシ樹脂等の有機ポリマー、酸化珪素、酸化アルミニウム、窒化珪素等の金属酸化物や窒化物等の無機物が挙げられる。

【0045】

又、オーバーコート層の形成方法としては、公知の各種方法を任意に用い得るが、オーバーコート層が有機ポリマーからなる場合は、例えばその溶液を塗布した後、乾燥させて有機ポリマー層とする方法、それらのモノマーを塗布した後、重合してポリマー層とする方法等が挙げられ、又、成膜後に架橋処理等の後処理を適宜行ってもよい。又、オーバーコート層が無機物からなる場合は、例えば、スパッタリング法、蒸着法等による方法や、ゾルゲル法に代表される溶液を用いた方法等が挙げられる。オーバーコート層は複数層形成してその効果を高めることもできる。

10

【0046】

<メルカプト基含有層>

そして、本発明の電界効果トランジスタにおいては、アザアヌレン構造を有する化合物からなる有機半導体層を含有する前記有機半導体層の両面いずれかの少なくとも一部表面に隣接して、即ち、例えば、図1(A)に示される電界効果トランジスタであれば、半導体層4の表面であって、隣接するゲート絶縁層3の表面、或いは、隣接するソース電極5の表面、或いは、隣接するドレイン電極6の表面、或いは、半導体層4の図面上剥き出しの表面等のいずれか、又、図1(B)に示される電界効果トランジスタであれば、半導体層4の表面であって、隣接するゲート絶縁層3の表面、或いは、隣接するソース電極5の表面、或いは、隣接するドレイン電極6の表面、或いは、半導体層4の図面上剥き出しの表面等のいずれか、又、図1(C)に示される電界効果トランジスタであれば、半導体層4の表面であって、隣接する支持基板1の表面、或いは、隣接するソース電極5の表面、或いは、隣接するドレイン電極6の表面、或いは、隣接するゲート絶縁層3の表面等のいずれか、又、図1(D)に示される電界効果トランジスタであれば、半導体層4の表面であって、隣接する支持基板1の表面、或いは、隣接するソース電極5の表面、或いは、隣接するドレイン電極6の表面、或いは、隣接するゲート絶縁層3の表面等のいずれかに、メルカプト基を含有する層を有する。

20

【0047】

これらの中で、本発明の電界効果トランジスタは、メルカプト基含有層を、少なくとも、ソース電極とドレイン電極間の有機半導体層表面に隣接して、即ち、例えば、図1(A)に示される電界効果トランジスタであれば、ソース電極5とドレイン電極6で挟まれるゲート絶縁層3の表面、又、図1(B)に示される電界効果トランジスタであれば、ソース電極5とドレイン電極6で挟まれる半導体層4の表面、又、図1(C)に示される電界効果トランジスタであれば、ソース電極5とドレイン電極6で挟まれる支持基板1の表面、又、図1(D)に示される電界効果トランジスタであれば、ソース電極5とドレイン電極6で挟まれるゲート絶縁層3の表面に、有するのが好ましい。

30

【0048】

又、本発明において、有機半導体層の表面に隣接してメルカプト基含有層を有するとは、(1)隣接する層の表面にメルカプト基が存在する場合、又は、(2)隣接する層或いは電極との間にメルカプト基含有層が存在する場合、又は、(3)隣接する層全体にメルカプト基が存在する場合、のいずれかを意味する。

40

中でも、(3)の場合が望ましい。さらにはメルカプト基含有層が半導体と接するゲート絶縁層あるいはオーバーコート層、支持基板である事が好ましく、より好ましくは、ゲート絶縁層あるいはオーバーコート層、であり、特に好ましくはゲート絶縁層である。これらの層は複数層からなっても良く、有機半導体層に隣接する層にメルカプト基を含有していれば良い。また(3)の場合、メルカプト基含有層は、均一に膜を形成する為にある程度の厚みがある事が望ましく、5nm以上、好ましくは10nmが望ましい。ゲート絶縁層は厚すぎると駆動電圧が上がってしまうことや、厚膜の形成が塗布乾燥が難しくなること、さらには用いる材料の量のコストが高くなることから、10μm以下、好ましくは1μm以下が望ましい。

50

【 0 0 4 9 】

そして、前記(1)の場合において、隣接する層の表面にメルカプト基を存在させるには、メルカプト基を有する表面処理剤で隣接する層の表面を処理し、隣接する層の表面の該層を構成する材料にメルカプト基を化学的に結合させるか、若しくは物理的に吸着等させる方法等が採られ、又、前記(2)の場合において、隣接する層或いは電極との間にメルカプト基含有層を存在させるには、隣接する層或いは電極上にメルカプト基含有化合物の層を形成する方法等が採られ、又、前記(3)の場合において、隣接する層全体にメルカプト基を存在させるには、隣接する層を構成する材料にメルカプト基含有化合物を用いて層を形成する方法等が採られる。

【 0 0 5 0 】

その際、前記(1)の場合に用いられる、メルカプト基を有する表面処理剤は、隣接する層を構成する材料の種類によって適宜選択されるが、例えば、隣接する層が、ガラス、酸化珪素、或いはポリビニルフェノール等の、表面に水酸基を有する材料で形成された支持基板である場合や、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール等の、表面に水酸基を有する材料で形成されたゲート絶縁層である場合等においては、メルカプト基含有シランカップリング剤が好適であり、具体的には、例えば、メルカプトトリメチルシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、それらのトリアルコキシシリル部分が層材料の水酸基と反応して、隣接する層の表面にメルカプト基を存在させることができる。

【 0 0 5 1 】

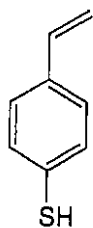
又、前記(2)の場合に用いられるメルカプト基含有化合物、及び、前記(3)の場合に用いられるメルカプト基含有化合物としては、前記支持基板、前記ゲート絶縁層、或いは前記オーバーコート層等において挙げたポリマー材料にメルカプト基を付加したものが挙げられ、そのメルカプト基が付加されたポリマーの構成単位としては、具体的には、例えば、以下に示す化合物等が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

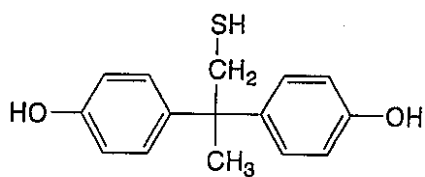
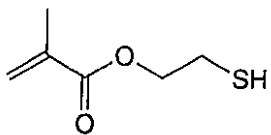
10

20

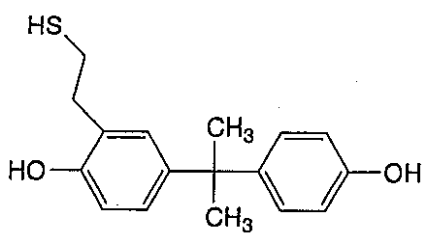
【化 3】



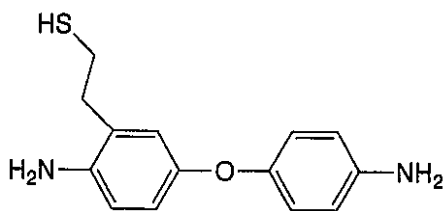
10



20



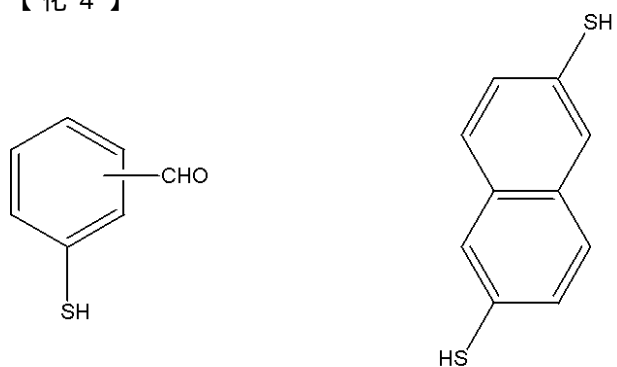
30



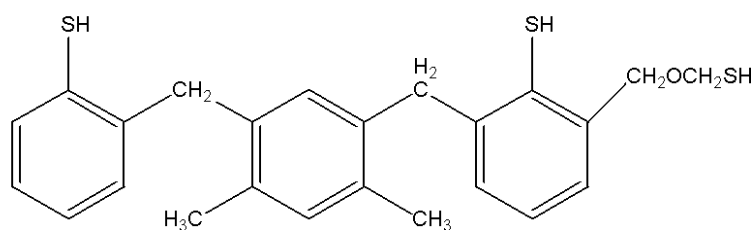
40

【 0 0 5 3 】

【化4】



10



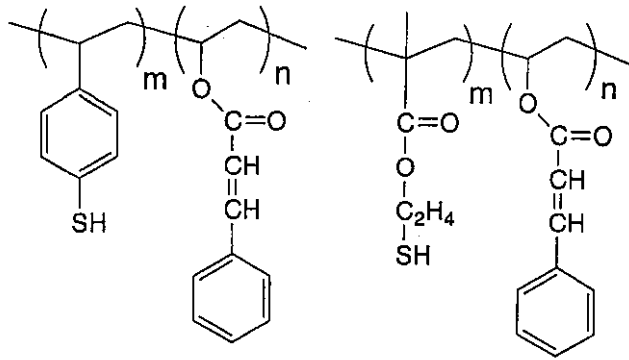
【0054】

尚、これらの化合物は、そのまま用いることもできるが、一般にメルカプト基は重合を阻害したり、触媒毒となることがあるので、その場合には、アセチル基のような、容易に脱離させることのできる保護基で保護して重合し、重合後に脱保護するのが好ましい。これらのメルカプト基含有化合物を構成単位としたポリマーの具体例を以下に示す。

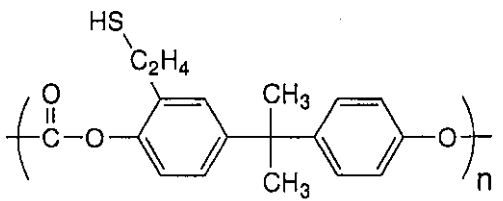
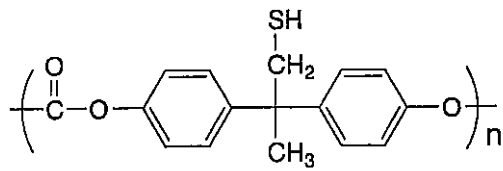
20

【0055】

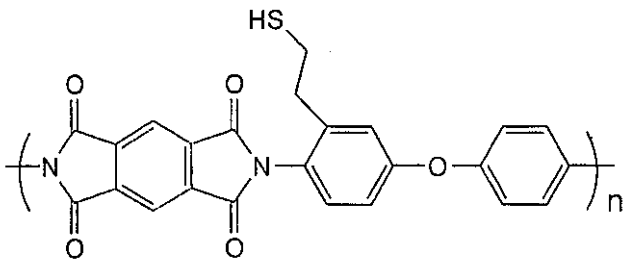
【化5】



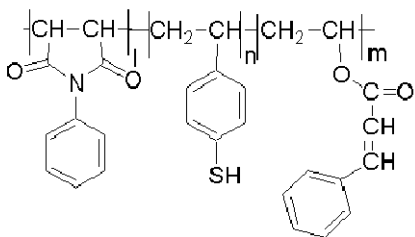
10



20

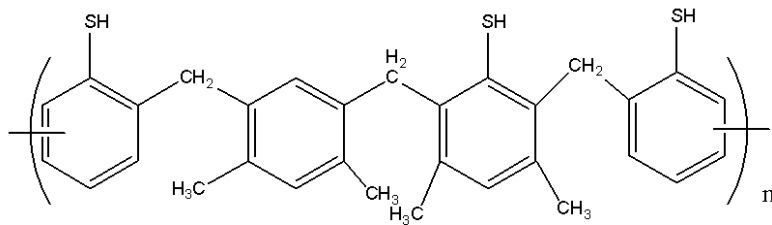
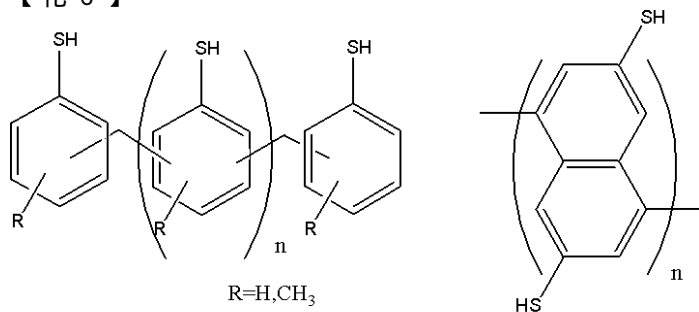


30



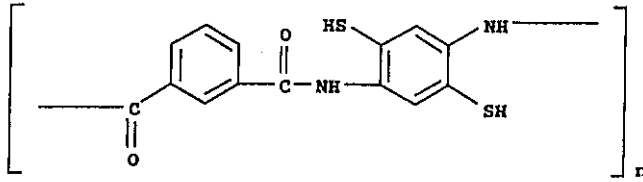
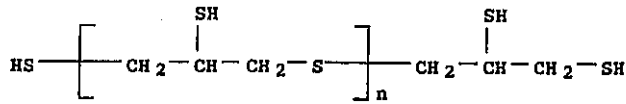
【0056】

【化6】

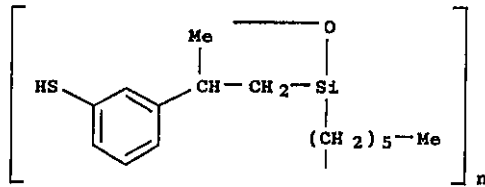


【0057】

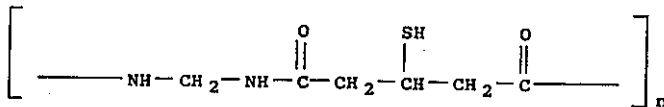
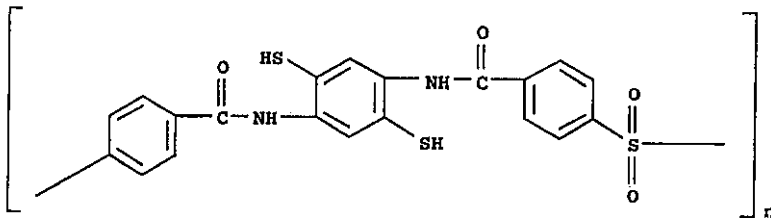
【化7】



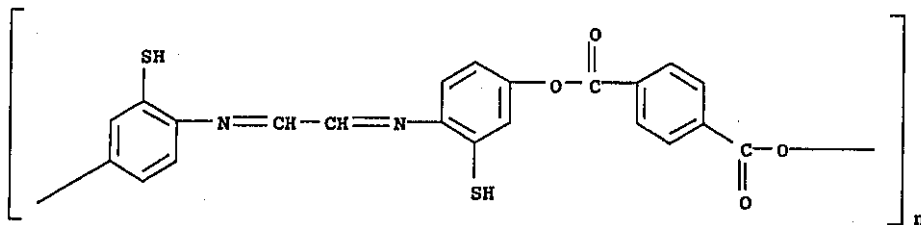
10



20



30



【0058】

40

有機半導体層の表面に隣接する前記メルカプト基含有層において、メルカプト基の量としては、 1×10^{-8} モル/ 100 m^2 以上であるのが好ましく、 6.5×10^{-8} モル/ 100 m^2 以上であるのがより好ましく、 1×10^{-7} モル/ 100 m^2 以上であるのが更に好ましく、 6.5×10^{-7} モル/ 100 m^2 以上であるのが特に好ましく、 1×10^{-6} モル/ 100 m^2 以上であるのが更に好ましく、 6.5×10^{-6} モル/ 100 m^2 以上であるのが最も好ましく、又、 1×10^{-2} モル/ 100 m^2 以下であるのが好ましく、 6.5×10^{-3} モル/ 100 m^2 以下であるのが好ましい。

【0059】

尚、メルカプト基の量の定量方法としては、例えば、次のような方法が採られる。

(a)メルカプト基に特異的に結合する化合物を結合させて、その結合した化合物の量

50

を測定する方法。具体的には、例えば、Journal of Chromatography B、659巻、227-241頁に挙げられている、メルカプト基と結合する化合物（以下、「標識化合物」と言う。）を用い、定量したい表面を侵さない溶媒にこの標識化合物を溶解し、その溶液に、表面にメルカプト基を有する対象物を浸漬してメルカプト基に標識化合物を結合させ、結合した標識化合物を定量することでメルカプト基を定量する。又、使用後の標識化合物溶液の標識化合物濃度を定量分析し、その減少量からメルカプト基の量を見積もることもできる。尚、標識化合物に蛍光性の化合物を用いれば、蛍光を測定することで高感度で定量することができる。

(b) ESCAやSIMS等の表面分析手法を用いて、メルカプト基に由来する硫黄原子と隣接層由来の原子のシグナルの強度比から測定する方法。この場合、上記(a)の方法を用いて検量線を作成しておけば定量することができる。 10

有機半導体層に隣接する層全体にメルカプト基を含有する場合には、半導体層とメルカプト基含有層を積層して製膜する際に界面が混じりあう事が起こるので、際表面にあるメルカプト基に加え、層内部のメルカプト基も半導体と相互作用する。この場合のメルカプト基の含有量は、 10^{-5} モル/g以上であるのが好ましく、さらに望ましくは、 10^{-4} モル/g以上、さらには 10^{-3} モル/g以上が好ましい。

【0060】

尚、本発明において、有機半導体層の表面に隣接して前記メルカプト基含有層を存在させることによりトランジスタ特性が改良される理由は、明らかではないが、一つには、メルカプト基による有機半導体へのドーブ/脱ドーブ効果が考えられる。これは、半導体に接する層の電子吸引性あるいは供与性により、半導体中にドーブ/脱ドーブに類似の作用を及ぼすもので、半導体中のキャリア密度の増減を引き起こす。通常は、アミノ基のような電子供与性の大きい基はp型半導体のキャリア（正孔）密度を下げて閾値電圧を負の方向にシフトさせ、トリフロロメチル基のような電子吸引性の大きい基は、キャリア密度を増加させて閾値電圧を負の方向にシフトさせる効果を及ぼすことが期待される。アザヌレン半導体の正に大きな閾値電圧を負の方向にシフトさせて、0V付近にするためには、適度な負の方向にシフトを引き起こす基を用いることが必要であるが、トリフロロメチル基は逆効果であり、アミノ基は電子供与性が強すぎて閾値電圧が大きな負の値になってしまい、メチル基ではほとんど効果が無く、メルカプト基を用いるのが最も効果的である。 20

又、もう一つには、界面状態の変化に由来する有機半導体層と隣接層間の界面状態の変化が考えられる。半導体層は、メルカプト基を有する隣接層表面に形成される場合、その形成方法の如何にかかわらず、その表面の影響下で半導体層が成長する。閾値電圧は、半導体層中のキャリア密度に関係する以外に、トラップにも関係すると考えられる。例えば、半導体層中の深いトラップに捕獲されたキャリア伝導に寄与しないキャリアは、閾値電圧として電気特性に関係する。このようなトラップは、チャンネルの形成される半導体層の隣接層付近の半導体層中に形成されるものによるので、隣接層にメルカプト基が存在することにより、トラップの形成様式が異なってくることが考えられる。 30

【実施例】

【0061】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。 40

【0062】

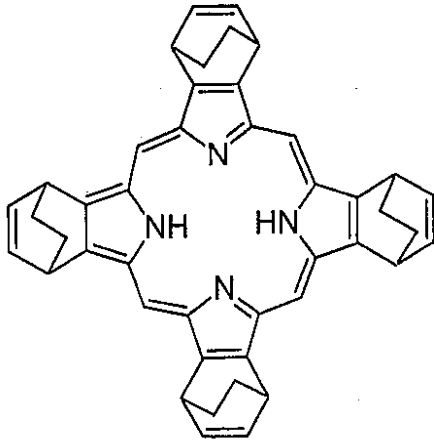
実施例1

300nmの酸化膜（ゲート絶縁層）を形成したn型のシリコン基板（Sbドーブ、抵抗率 0.02 cm 以下、住友金属工業社製）（ゲート電極）を、0.5規定の塩酸水溶液に6時間浸漬させた後、減圧乾燥し、次いで3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（アルドリッチ社製）に6時間浸漬させ、ジクロロメタンで洗浄することにより、酸化膜表面にメルカプト基を付加させた後、その上に、フォトレジスト（日本ゼオン社製「ZPN1100」）用いたリフトオフ法で間隔（L） $10 \mu\text{m}$ 、幅（W） $500 \mu\text{m}$ のギャップを有する金電極（ソース電極、ドレイン電極）を形成し 50

た。次いで、形成した電極パターンを有するシリコン基板を140℃で30分間加熱処理をした後、ソース電極とドレイン電極間に、下記構造のポルフィリン化合物の0.7重量%クロロホルム溶液をスピコートし、200℃で5分間加熱して、該ポルフィリン化合物をテトラベンゾポルフィリンに変換させることにより、テトラベンゾポルフィリンからなる有機半導体層を有し、前記図1(A)に示されるボトムゲート・ボトムコンタクト型の電界効果トランジスタを作製した。尚、その際の層形成、及び電極の形成は、全て窒素雰囲気中で行った。

【0063】

【化8】



10

20

【0064】

前記で得られた電界効果トランジスタについて、アジレントテクノロジー社製半導体パラメータアナライザ「4155C」を用いて、以下に示す方法で、移動度 μ 、閾値電圧 V_t 、及びOn/Off比を測定したところ、移動度 $\mu = 0.13 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 、閾値電圧 $V_t = -3.5 \text{ V}$ 、On/Off比 $= 3 \times 10^5$ であった。

【0065】

< 移動度 μ 、閾値電圧 V_t >

ソース電極とドレイン電極間に印加された電圧 V_d に対して流れる電流を I_d 、ソース電極とゲート電極に印加される電圧を V_g 、閾値電圧を V_t 、ゲート絶縁層の単位面積当たりの静電容量を C_i 、ソース電極とドレイン電極の間隔を L 、幅を W 、半導体層の移動度を μ とすると、その動作は下記(1)又は(2)式の関係で表すことができ、異なる V_g に対する I_d の変化を測定し、 $I_d^{1/2}$ と V_g とをプロットしたグラフにおける傾きとして移動度 μ を求め、又、そのグラフの I_d 切片から閾値電圧 V_t を求めた。

30

$V_d < V_g - V_t$ のとき、

$$I_d = \mu C_i (W/L) \{ (V_g - V_t) V_d - (V_d^2 / 2) \} \quad (1)$$

$V_d > V_g$ のとき、

$$I_d = (1/2) \mu C_i (W/L) (V_g - V_t)^2 \quad (2)$$

40

【0066】

< On/Off比 >

ソース電極とドレイン電極間に印加された電圧 V_d を -30 V に固定し、ソース電極とゲート電極に印加される電圧 V_g を、 -50 V 、 $+30 \text{ V}$ にした時のソース電極とドレイン電極間に流れる電流 $I_d(-50 \text{ V})$ 、 $I_d(+30 \text{ V})$ をそれぞれ測定し、これらの比 $I_d(-50 \text{ V}) / I_d(+30 \text{ V})$ によってOn/Off比を算出した。

【0067】

実施例2

300nmの酸化膜(ゲート絶縁層)を形成したn型のシリコン基板(抵抗率5~15cm)(ゲート電極)上に、フォトリソグラフィーで間隔(L)2~100 μm 、幅(W)500 μm のギャップを有する金/クロム電極(ソース電極、ドレイン電極)を形成

50

し、又、この電極と異なる位置の酸化膜をフッ酸/フッ化アンモニウム液でエッチングし、むき出しになった珪素部分に金を蒸着し、これをシリコン基板(ゲート電極)に電圧を印加するための電極とした。次いで、この基板を3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(アルドリッチ社)に6時間浸漬させ、ジクロロメタンで洗浄することにより、酸化膜表面にメルカプト基を付加させた後、その上に、実施例1で用いたと同じポルフィリン化合物の0.7重量%クロロホルム溶液をスピコートし、200で5分間加熱して、該ポルフィリン化合物をテトラベンゾポルフィリンに変換させることにより、テトラベンゾポルフィリンからなる有機半導体層を有し、前記図1(A)に示されるボトムゲート・ボトムコンタクト型の電界効果トランジスタを作製した。尚、その際の層形成、及び電極の形成は、全て窒素雰囲気中で行った。

10

【0068】

前記で得られた電界効果トランジスタについて、実施例1におけると同様にして、移動度 μ 、閾値電圧 V_t 、及び O_n/O_{off} 比を測定したところ、移動度 $\mu = 0.11 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 、閾値電圧 $V_t = -0.2 \text{ V}$ 、 O_n/O_{off} 比 $= 5.2 \times 10^5$ であった。

【0069】

実施例3

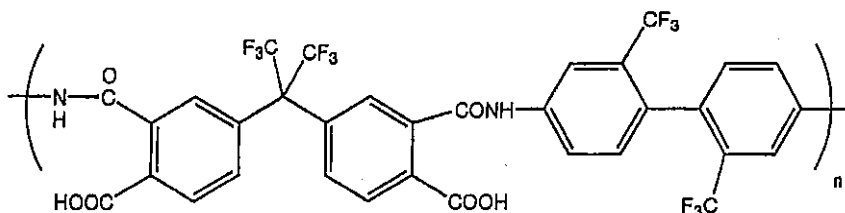
ITOガラス板(豊和産業社製、 $2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$)上に、フォトレジスト(日本ゼオン社製「ZPN1100」)を用いてパターンニングを行い、1重量%の塩化鉄(II)を溶解させた1規定の塩化水素水溶液で不要のITOをエッチングし、洗浄することによりゲート電極を形成した。次いで、その上に、下記構造の弗化ポリイミドの10重量%シクロヘキサノン溶液(0.2 μm のPTFEフィルターで加圧濾過したもの)を、1500rpmの回転数でスピコートし、180で乾燥することにより、ポリイミドからなり、膜厚8000のゲート絶縁層を形成した。引き続き、このゲート絶縁層上を、ソース電極及びドレイン電極を形成するためシャドーマスクで覆い、クロムを50、金を1000の厚さで蒸着することにより、間隔(L)1000 μm 、幅(W)40 μm でソース電極及びドレイン電極を形成し、次いで、この基板を3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(アルドリッチ社)に6時間浸漬させ、ジクロロメタンで洗浄することにより、ゲート絶縁層のポリイミド中の未反応のカルボキシル基とメルカプトトリメチルシランのトリアルコキシシリル部分とを反応させ、ゲート絶縁層表面にメルカプト基を付加させた後、その上に、実施例1で用いたと同じポルフィリン化合物の0.7重量%クロロホルム溶液をスピコートし、180で10分間加熱して、該ポルフィリン化合物をテトラベンゾポルフィリンに変換させることにより、テトラベンゾポルフィリンからなる半導体層を有し、前記図1(A)に示されるボトムゲート・ボトムコンタクト型の電界効果トランジスタを作製した。尚、その際の層形成、及び電極の形成は、全て窒素雰囲気中で行った。

20

30

【0070】

【化9】



40

【0071】

前記で得られた電界効果トランジスタについて、実施例1におけると同様にして、移動度 μ 、閾値電圧 V_t 、及び O_n/O_{off} 比を測定したところ、移動度 $\mu = 0.11 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 、閾値電圧 $V_t = -0.3 \text{ V}$ 、 O_n/O_{off} 比 $= 9.4 \times 10^3$ であった。

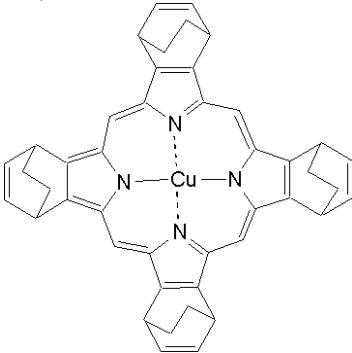
実施例4

50

実施例 1 で、半導体を形成する材料として、下記構造式のものを用いた他は、全く同様の素子を作製し、FET特性を評価したところ、移動度 $\mu = 0.40 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 、閾値電圧 $V_t = 5.3 \text{ V}$ 、On/Off比 = 4.2×10^6 であった。

【0072】

【化10】



10

【0073】

実施例 5

実施例 2 で、半導体を形成する材料として、実施例 4 と同じものを用いた他は、全く同様の素子を作製し、FET特性を評価したところ、移動度 $\mu = 0.35 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 、閾値電圧 $V_t = 12.3 \text{ V}$ 、On/Off比 = 4.7×10^3 であった。

【0074】

合成例 1: p - ビニルベンゼンチオールの合成

室温、窒素雰囲気下でテトラヒドロフラン (THF) : 53 mL に Mg 粉末 1.64 g を分散させ、4-プロモスチレン (アルドリッチ製) 8 mL をゆっくり滴下した。途中反応熱の上昇を抑えるために段階的に冷却を行い、-15℃まで冷却してグリニャール反応液を調整した。この温度のまま反応液に硫黄粉末 (アルドリッチ製) を投入し3時間かけて徐々に0℃まで戻した。3時間後、反応液に1NのNaOH水溶液を加えて攪拌した。この反応液をろ別し、エーテルで分液した。水層を回収し、室温で減圧濃縮した。この水層に1NHClを徐々に加えてpH6.5に調整すると薄黄色に着色した。この水層をベンゼンで分液して、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥、濃縮して目的物である p - ビニルベンゼンチオールを得た。¹ H - NMR : 3.45 (-SH, s, 1H)、7.02 - 7.38 (-C₆H₄-, m, 4H)、GC - MS : m/e = 136

30

【0075】

合成例 2 : アセチル基によるチオール保護

- 5、窒素雰囲気下でTHF300 mLに合成例1で得られた p - ビニルベンゼンチオール 2.7 g を溶解させ、脱酸剤としてピリジン 10 mL を加えた。1時間良く攪拌し、その後アセチルクロライド 3 g をゆっくり滴下した。滴下終了後、1時間攪拌するとピリジン塩酸塩が析出した。このピリジン塩酸塩を濾別してろ液を低温で減圧濃縮し、さらにベンゼンと水で分液抽出し、有機層を低温で減圧濃縮して薄黄色液体を得た。この液体をアルミナカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン) で精製して目的物を得た。¹ H - NMR : 7.02 - 7.38 (-C₆H₄-, m, 4H)、GC - MS : m/e = 178

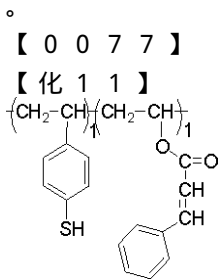
40

【0076】

合成例 3 : メルカプト基含有ポリマー A

合成例 2 で精製したアセチル保護基つき p - ビニルベンゼンチオール 1.8 g と桂皮酸ビニル (アルドリッチ製) 1.7 g = 1 : 1 を遮光状態、窒素中でTHFに10wt%濃度で溶解させ、重合開始剤 2, 2' - アゾビス - イソブチロニトリル (キシダ化学製) を 0.01% の割合で加え、8時間加熱還流を行った。反応終了後、反応液をメタノールに投入して再沈殿を行い、白色固体ポリマーを得た。ポリスチレン換算によるGPC測定の結果、数平均分子量は30,000、重量平均分子量は90,000であった。得られたポリマーのアセチル基脱保護反応は、ポリマーを再びTHFに溶解させ、1N塩酸水溶液に再沈殿させて行った。脱保護反応を行ったポリマーの乾燥は減圧下で行い、下記構造式のポリマー A を得た

50



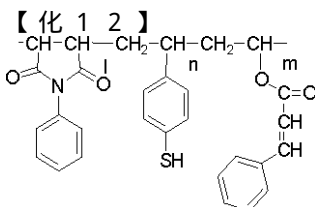
ポリマー A

【 0 0 7 8 】

合成例 4：メルカプト基含有ポリマー B

合成例 2 で精製したアセチル保護基つき p - ビニルベンゼンチオール 1 . 8 g と桂皮酸ビニル (アルドリッチ製) 0 . 9 g および無水マレイン酸 (アルドリッチ製) 0 . 5 g = 2 : 1 : 1 を遮光状態、窒素中で THF に 10wt% 濃度で溶解させ、重合開始剤 2 , 2 ' - アゾビス - イソブチロニトリル (キシダ化学製) を 0.01% の割合で加え、8 時間加熱還流を行った。反応終了後、反応液をメタノールに投入して再沈殿を行い、白色固体ポリマーを得た。このポリマーを N - メチルピロリドン 2 0 0 m L に溶解させ、遮光状態、窒素雰囲気下にしてアニリン 1 0 0 m L を加えて、3 時間加熱還流した。反応終了後、1N 塩酸水溶液に再沈殿させてアセチル基の脱保護反応を併せて行い、白色固体ポリマーを得た。ポリスチレン換算による G P C 測定の結果、数平均分子量は 2 0 , 0 0 0 、重量平均分子量は 7 0 , 0 0 0 であった。得られたポリマーのアセチル基脱保護反応は、ポリマーを再び THF に溶解させ、1N 塩酸水溶液に再沈殿させて行った。脱保護反応を行ったポリマーの乾燥は減圧下で行い、下記構造式のポリマー B を得た。

【 0 0 7 9 】



ポリマー B

【 0 0 8 0 】

実施例 6

I T O ガラス板 (豊和産業社製、2 . 5 c m x 2 . 5 c m) 上に、フォトレジスト (日本ゼオン社製「Z P N 1 1 0 0」) を用いてパターンニングを行い、1 重量% の塩化鉄 (I I) を溶解させた 1 規定の塩化水素水溶液で不要の I T O をエッチングし、洗浄することによりゲート電極を形成した。次いで、その上に、合成例 3 で得られたポリマー A の 1 0 重量% N - メチルピロリドン溶液 (0 . 2 μ m の P T F E フィルターで加圧濾過したものを)、2 0 0 0 r p m の回転数でスピンコートし、膜厚 3 0 0 0 のフィルムを作製した。このフィルムに超高圧水銀灯を用いた紫外線露光装置で紫外線を照射して、桂皮酸部位の光架橋反応を行い、溶媒に対する不溶化を行ってゲート絶縁層を形成した。引き続き、このゲート絶縁層上を、ソース電極及びドレイン電極を形成するためフォトリソグラフィ (ナガセケムテックス社: ポジ型リフトオフレジスト N P R 9 7 0 0 T) でパターンニングを行い、クロムを 5 0 、金を 1 0 0 0 の厚さで蒸着することにより、間隔 (L) 1 0 μ m 、幅 (W) 5 0 0 μ m でソース電極及びドレイン電極を形成し、その上に、実施例 4 で用いたと同じポルフィリン化合物の 0 . 7 重量% クロロホルム溶液をスピンコートし、1 8 0 で 1 0 分間加熱して、該ポルフィリン化合物をテトラベンゾポルフィリンに変換させることにより、テトラベンゾポルフィリンからなる半導体層を有し、前記図 1 (A) に示されるボトムゲート・ボトムコンタクト型の電界効果トランジスタを作製した。尚、その際の層形成、及び電極の形成は、全て窒素雰囲気中で行った。

10

20

30

40

50

【0081】

前記で得られた電界効果トランジスタについて、実施例1におけると同様にして、移動度 μ 、閾値電圧 V_t 、及びOn/Off比を測定したところ、移動度 $\mu = 0.11 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 、閾値電圧 $V_t = 0.3 \text{ V}$ 、On/Off比 $= 1.0 \times 10^3$ であった。

【0082】

実施例7

ITOガラス板(豊和産業社製、 $2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$)上に、フォトレジスト(日本ゼオン社製「ZPN1100」)を用いてパターンニングを行い、1重量%の塩化鉄(II)を溶解させた1規定の塩化水素水溶液で不要のITOをエッチングし、洗浄することによりゲート電極を形成した。次いで、その上に、合成例4で得られたポリマーBの10重量%N-メチルピロリドン溶液($0.2 \mu\text{m}$ のPTFEフィルターで加圧濾過したもの)を、 2000 rpm の回転数でスピンコートし、膜厚 3000 \AA のフィルムを作製した。このフィルムに超高圧水銀灯を用いた紫外線露光装置で紫外線を照射して、桂皮酸部位の光架橋反応を行い、溶媒に対する不溶化を行ってゲート絶縁層を形成した。引き続き、このゲート絶縁層上を、ソース電極及びドレイン電極を形成するためフォトリソグラフィ(ナガセケムテックス社:ポジ型リフトオフレジストNPR9700T)でパターンニングを行い、クロムを 50 \AA 、金を 1000 \AA の厚さで蒸着することにより、間隔(L) $10 \mu\text{m}$ 、幅(W) $500 \mu\text{m}$ でソース電極及びドレイン電極を形成し、その上に、実施例4で用いたと同じポルフィリン化合物の0.7重量%クロロホルム溶液をスピンコートし、 180°C で10分間加熱して、該ポルフィリン化合物をテトラベンゾポルフィリンに変換させることにより、テトラベンゾポルフィリンからなる半導体層を有し、前記図1(A)に示されるボトムゲート・ボトムコンタクト型の電界効果トランジスタを作製した。尚、その際の層形成、及び電極の形成は、全て窒素雰囲気中で行った。

【0083】

前記で得られた電界効果トランジスタについて、実施例1におけると同様にして、移動度 μ 、閾値電圧 V_t 、及びOn/Off比を測定したところ、移動度 $\mu = 0.3 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 、閾値電圧 $V_t = 5 \text{ V}$ 、On/Off比 $= 2.3 \times 10^5$ であった。

【0084】

比較例1

実施例2において、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランによる浸漬処理を行わなかった外は、実施例2におけると同様にして電界効果トランジスタを作製し、実施例1におけると同様にして、移動度 μ 、閾値電圧 V_t 、及びOn/Off比を測定したところ、移動度 $\mu = 0.07 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 、閾値電圧 $V_t = +10.7 \text{ V}$ 、On/Off比 $= 4.5 \times 10^4$ であった。

【0085】

比較例2

実施例2において、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランに代えてヘキサメチレンジシラザンを用いて浸漬処理を行った外は、実施例2におけると同様にして電界効果トランジスタを作製し、実施例1におけると同様にして閾値電圧 V_t を測定したところ、閾値電圧 V_t は+側に大きい値を示し、実施例程の V_t の改善は見られなかった。

【0086】

比較例3

実施例3において、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランによる浸漬処理を行わなかった外は、実施例3におけると同様にして電界効果トランジスタを作製し、実施例1におけると同様にして、移動度 μ 、閾値電圧 V_t 、及びOn/Off比を測定したところ、移動度 $\mu = 0.39 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 、閾値電圧 $V_t = +24 \text{ V}$ 、On/Off比 $= 1.1 \times 10^3$ であった。

比較例4

実施例5において、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランによる浸漬処理を行わなかった外は、実施例5におけると同様にして電界効果トランジスタを作製し、実施例1

10

20

30

40

50

におけると同様にして、移動度 μ 、閾値電圧 V_t 、及び O_n / O_{ff} 比を測定したところ、移動度 $\mu = 0.95 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 、閾値電圧 $V_t = +26.4$ 、 O_n / O_{ff} 比 = 8.7×10^2 であった。

【0087】

比較例 5

300 nm の酸化膜（ゲート絶縁層）を形成した n 型のシリコン基板（抵抗率 5 ~ 15 cm ）（ゲート電極）上に、フォトリソグラフィーで間隔（L）2 ~ 100 μm 、幅（W）500 μm のギャップを有する金/クロム電極（ソース電極、ドレイン電極）を形成し、又、この電極と異なる位置の酸化膜をフッ酸/フッ化アンモニウム液でエッチングし、むき出しになった珪素部分に金を蒸着し、これをシリコン基板（ゲート電極）に電圧を印加するための電極とした。次いで、この基板を（3-メルカプトプロピル）トリメトキシシラン（アルドリッチ社）に 6 時間浸漬させ、ジクロロメタンで洗浄することにより、酸化膜表面にメルカプト基を付加させた後、その上に、ペンタセン（東京化成製）を真空蒸着法（真空度 5×10^{-6} Torr；基板温度 70）により蒸着を行い、ペンタセンからなる有機半導体層を有し、前記図 1（A）に示されるボトムゲート・ボトムコンタクト型の電界効果トランジスタを作製した。

10

【0088】

前記で得られた電界効果トランジスタについて、実施例 1 におけると同様にして、移動度 μ 、閾値電圧 V_t 、及び O_n / O_{ff} 比を測定したところ、移動度 $\mu = 0.14 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 、閾値電圧 $V_t = -4 \text{ V}$ 、 O_n / O_{ff} 比 = 4.6×10^4 であった。

20

【0089】

比較例 6

比較例 5 において、（3-メルカプトプロピル）トリメトキシシランによる浸漬処理を行わなかった以外は、比較例 5 と同様にして電界効果トランジスタを作製し、実施例 1 におけると同様にして、移動度 μ 、閾値電圧 V_t 、及び O_n / O_{ff} 比を測定したところ、移動度 $\mu = 0.17 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 、閾値電圧 $V_t = -6 \text{ V}$ 、 O_n / O_{ff} 比 = 1.2×10^5 であった。その結果、比較例 5 とほぼ同等の V_t であり、比較例 5 の様なペンタセンとメルカプト基の組み合わせでは、改善は見られなかった。

【0090】

比較例 7

300 nm の酸化膜（ゲート絶縁層）を形成した n 型のシリコン基板（抵抗率 5 ~ 15 cm ）（ゲート電極）上に、フォトリソグラフィーで間隔（L）2 ~ 100 μm 、幅（W）500 μm のギャップを有する金/クロム電極（ソース電極、ドレイン電極）を形成し、又、この電極と異なる位置の酸化膜をフッ酸/フッ化アンモニウム液でエッチングし、むき出しになった珪素部分に金を蒸着し、これをシリコン基板（ゲート電極）に電圧を印加するための電極とした。次いで、この基板を - アミノプロピルトリエトキシシラン（GE 東芝シリコン社）に 6 時間浸漬させ、ジクロロメタンで洗浄することにより、酸化膜表面にメルカプト基を付加させた後、その上に、実施例 1 で用いたと同じポルフィリン化合物の 0.7 重量% クロロホルム溶液をスピンコートし、200 で 5 分間加熱して、該ポルフィリン化合物をテトラベンゾポルフィリンに変換させることにより、テトラベン

30

40

ゾポルフィリン からなる有機半導体層を有し、前記図 1（A）に示されるボトムゲート・ボトムコンタクト型の電界効果トランジスタを作製した。尚、その際の層形成、及び電極の形成は、全て窒素雰囲気中で行った。

【0091】

前記で得られた電界効果トランジスタについて、実施例 1 におけると同様にして、移動度 μ 、閾値電圧 V_t 、及び O_n / O_{ff} 比を測定したところ、移動度 $\mu = 3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 、閾値電圧 $V_t = -18 \text{ V}$ 、 O_n / O_{ff} 比 = 3.2×10^3 であり、 V_t が大きく - 側へシフトして、実用的な値から外れてしまった。

【産業上の利用可能性】

【0092】

50

本発明の電界効果トランジスタは、ディスプレイのアクティブマトリクスにおける表示ピクセル画素のスイッチング素子として利用することができる。これは、ゲート電極に印加される電圧でソース電極とドレイン電極間の電流をスイッチングできることを利用して、ある表示素子に電圧を印加或いは電流を供給する時のみスイッチを入れ、その他の時間は回路を切断することにより、高速、高コントラストな表示を行うものである。適用される表示素子としては、液晶表示素子、高分子分散型液晶表示素子、電気泳動表示素子、エレクトロルミネッセンス素子、エレクトロクロミック素子等が挙げられる。

【0093】

特に、本発明の電界効果トランジスタは、低温プロセスでの素子作製が可能であり、プラスチックや紙等の高温処理に耐え難い基板を用いることができ、又、塗布或いは印刷プロセスでの素子作製が可能であることから、大面積のディスプレイへの応用にも適している。又、従来のアクティブマトリクスで使用されるシリコン半導体を用いた画素用スイッチ素子の代替としても、省エネルギー、低コストプロセスの可能な素子として有利である。

10

【0094】

又、トランジスタを集積することにより、デジタル素子やアナログ素子が実現できる。これらの例としては、AND、OR、NAND、NOT等の論理回路、メモリー素子、発振素子、増幅素子等が挙げられる。更にこれらを組み合わせることにより、ICカードやICタグ等を作製することもできる。

【0095】

又、有機半導体が、ガスや化学物質、温度等の外部の刺激により、特性が大きく変化することを利用して、センサーへの応用も考えられる。例えば、気体や液体との接触により変化する量を測定することにより、定性的或いは定量的にそれに含まれている化学物質を掲出することが可能である。

20

【図面の簡単な説明】

【0096】

【図1】電界効果トランジスタの代表的構造を示す縦断面図である。

【図2】合成例1のp-ビニルベンゼンチオール質量分析スペクトルである。

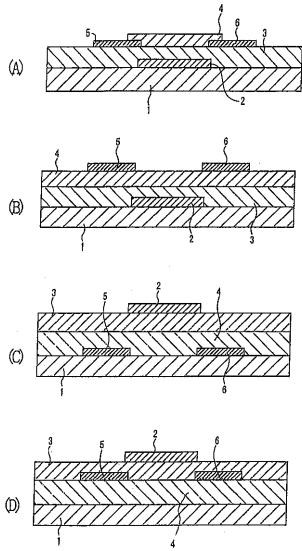
【符号の説明】

【0097】

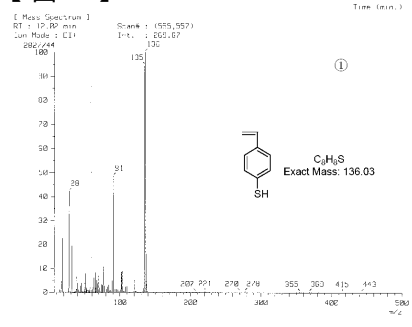
- 1 支持基板
- 2 ゲート電極
- 3 ゲート絶縁層
- 4 半導体層
- 5 ソース電極
- 6 ドレイン電極

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 L 29/28 3 1 0 J

(72)発明者 芳山 龍一

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

Fターム(参考) 5F110 AA05 AA08 BB01 CC01 CC03 CC05 CC07 DD01 DD02 DD03
DD05 DD13 EE01 EE02 EE03 EE04 EE07 EE08 EE42 EE43
EE44 FF01 FF02 FF03 FF24 FF27 FF28 GG05 GG19 GG24
GG28 GG29 GG42 GG57 HK01 HK02 HK03 HK04 HK07 HK21
HK32 HK33 NN02 NN22 NN23 NN24 NN27 NN33 NN34 NN36
QQ14