(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2009-10102
(P2009-10102A)
(43)公開日　平成21年1月15日(2009.1.15)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01L 29/47	***(2006.01)***	H01L	29/48	D	4M104
H01L 29/872	***(2006.01)***	H01L	29/28	100A	5F110
H01L 51/05	***(2006.01)***	H01L	29/78	618B	
H01L 29/786	***(2006.01)***	H01L	29/78	616V	

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 9 頁）

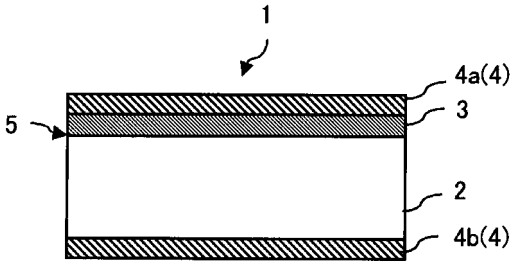
(21)出願番号　特願2007-168897 (P2007-168897)
(22)出願日　平成19年6月27日 (2007.6.27)

(71)出願人　000001339
グンゼ株式会社
京都府綾部市青野町膳所１番地
(74)代理人　100107478
弁理士　橋本　薫
(72)発明者　清原　章夫
滋賀県守山市森川原町１６３番地　グンゼ株式会社研究開発センター内
(72)発明者　羽根　友子
滋賀県守山市森川原町１６３番地　グンゼ株式会社研究開発センター内

Ｆターム(参考)　4M104 AA09 AA10 BB04 BB05 BB06 BB07 BB08 BB09 CC03 DD33 DD34 DD37 DD43 GG03 GG12
5F110 AA30 CC03 GG05 GG24 HK02 HK33 HK50

(54)【発明の名称】半導体素子

(57)【要約】
【課題】大気中での取り扱いの容易な新たなｎ型の有機半導体材料を提供する。
【解決手段】パーフルオロ系イオン交換樹脂または炭化水素系イオン交換樹脂で形成される有機半導体層２と、金、銀、白金、ニッケル、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、オスミニウム、イリジウムの何れかから選択される貴金属系金属で構成される金属層３との接合部５を備えて有機半導体素子を構成する。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
イオン交換樹脂薄膜と貴金属系金属との接合部を備える半導体素子。
【請求項２】
前記イオン交換樹脂薄膜が、パーフルオロ系イオン交換樹脂または炭化水素系イオン交換樹脂で形成され、前記貴金属系金属が金、銀、白金、ニッケル、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、オスミニウム、イリジウムの何れかから選択される請求項１記載の半導体素子。
【請求項３】
少なくとも第一電極と第二電極を備え、第一電極と第二電極間でキャリアを移動させるｎ型有機半導体を備える半導体素子であって、前記ｎ型有機半導体がイオン交換樹脂薄膜で構成されている半導体素子。
【請求項４】
前記イオン交換樹脂薄膜が、パーフルオロ系イオン交換樹脂または炭化水素系イオン交換樹脂で形成される請求項３記載の半導体素子。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、有機半導体材料を用いた半導体素子に関する。
【背景技術】
【０００２】
柔軟性、軽量性、耐衝撃性といった有機材料が備える特性を活かした有機半導体素子の研究開発が進められ、様々な提案がなされている。
【０００３】
例えば、特許文献１や特許文献２には、電界効果トランジスタ（field-effect transistor：ＦＥＴ）に用いられる有機半導体材料として、導電性高分子化合物、共役高分子化合物といった高分子化合物、又は、低分子化合物を利用したｐ型有機半導体材料が提案されている。
【０００４】
また、特許文献３には、ｎ型半導体として適用可能な有機半導体材料として、π共役構造を有する２価の有機基を備えた共重合高分子化合物が提案されている。
【特許文献１】特開昭６１－２０２４６９号公報
【特許文献２】特許第２９８４３７０号公報
【特許文献３】特開２００６－２５３３０５号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
一般に、半導体特性はｐ型でもｎ型でも同様にトランジスタ素子に利用できるが、ｐ型とｎ型の両方を用いた相補型素子は非常に消費電力が小さく、応答速度も高くなることが期待されるため、集積回路素子への応用が望まれている。
【０００６】
しかし、これまでに見出された有機半導体材料の殆どは電荷輸送キャリアが正孔であるｐ型の半導体特性を有するもので、電子をキャリアとするｎ型有機半導体材料は検討されてきたものの、化合物自体の安定性等に課題があり、特に酸素による劣化が大きいため、大気中での取り扱いが非常に困難であるという問題があり、特許文献３に示すようなｎ型の材料は非常に限られたものであった。
【０００７】
このような背景の下、本願発明者らは、新たなｎ型の有機半導体材料を見出すべく、鋭意研究を重ねていた。
【０００８】

本発明の目的は、大気中での取り扱いの容易な新たなｎ型の有機半導体材料を提供する点にある。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

上述の目的を達成するため、本発明による半導体素子の第一の特徴構成は、特許請求の範囲の書類の請求項１に記載した通り、イオン交換樹脂薄膜と貴金属系金属との接合部を備える点にある。

【００１０】

本願発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、イオン交換樹脂薄膜に貴金属系金属を接合させることにより、金属とｎ型半導体との接合により生じるごとき整流特性が現れることを見出したのである。

【００１１】

そして、前記イオン交換樹脂薄膜が、パーフルオロ系イオン交換樹脂または炭化水素系イオン交換樹脂で形成され、前記貴金属系金属が金、銀、白金、ニッケル、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、オスミニウム、イリジウムの何れかから選択されることにより、好ましい特性が得られる。

【００１２】

同第二の特徴構成は、同請求項３に記載した通り、少なくとも第一電極と第二電極を備え、第一電極と第二電極間でキャリアを移動させるｎ型有機半導体を備える半導体素子であって、前記ｎ型有機半導体がイオン交換樹脂薄膜で構成されている点にある。

【００１３】

また、上述のイオン交換樹脂薄膜が、パーフルオロ系イオン交換樹脂または炭化水素系イオン交換樹脂で形成されることが好ましい。

【発明の効果】

【００１４】

本発明により、大気中での取り扱いの容易な新たなｎ型の有機半導体材料を提供することができるようになった。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１５】

以下、本発明による半導体素子について説明する。図１に示すように、半導体素子１は、一対の電極４（４ａ，４ｂ）間に、パーフルオロ系イオン交換樹脂でなる有機半導体層２と白金を用いた貴金属系の金属層３との接合部５を備えて構成されている。

【００１６】

有機半導体層２は、パーフルオロスルフォン酸系、パーフルオロカルボン酸系等のパーフルオロ系高分子でなるイオン交換樹脂薄膜で構成され、具体的には、ナフィオン（デュポン社登録商標：Ｎａｆｉｏｎ）やアシプレックス（旭化成株式会社製）等が好適に使用できる。

【００１７】

有機半導体層２を構成するイオン交換樹脂薄膜として、パーフルオロ系イオン交換樹脂薄膜に代えて、炭化水素系イオン交換樹脂薄膜を用いることも可能であり、何れも大気中で安定な特性を備える。

【００１８】

このようなイオン交換樹脂薄膜により構成される有機半導体層２に接合される金属層３として、白金以外に、金、銀、ニッケル、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、オスミニウム、イリジウムといった貴金属系金属を使用することが可能である。

【００１９】

有機半導体層２に接合される貴金属系の金属層３は、例えば、スパッタリングにより形成することができ、他に、真空蒸着、電子照射、ＣＶＤ、ＰＶＤ法等により形成することも可能である。

【００２０】

上述の接合部５に対して、貴金属系の金属層３側に正、有機半導体層２側に負の電圧を印加すると順方向電流が流れ、極性を反転させると殆ど電流が流れない整流作用が現れる。つまり、貴金属系の金属層３と有機半導体層２を接合することによりダイオードが形成される。

【００２１】

このような整流特性が現れるメカニズムの詳細は解析されてはいないが、例えば、白金の仕事関数φは５．４８ｅＶであり、ナフィオン（デュポン社登録商標：Ｎａｆｉｏｎ）の仕事関数φはそれより低い５．３５ｅＶであることから、有機半導体層２と金属層３との接合部５に、ショットキイ障壁のごとき電位障壁が形成されるものと解することもできる。つまり、有機半導体層２にｎ型有機半導体としての特性が示される。

【００２２】

このようなｎ型有機半導体としての特性が示される有機半導体層２を用いることにより、トランジスタ等の半導体素子を構成することができるようになる。

【００２３】

例えば、図２に示すように、基板９上に形成された第三電極８（ゲート）の上にゲート酸化膜７を形成し、さらにゲート酸化膜７の上部にｐ型半導体でなる第一電極６ａ（ドレイン）及び第二電極６ｂ（ソース）を形成し、第一電極６ａ及び第二電極６ｂを含む表面を覆うように本発明による有機半導体層２（ｎチャンネル領域）を形成することにより、ｎチャンネル電界効果トランジスタを構成することができる。

【実施例】

【００２４】

実施例１：イオン交換樹脂薄膜として、デュポン社から購入した厚さ１００μｍのパーフルオロ系高分子であるナフィオン膜（ＮＲＥ－２１２）を５ｃｍ角にカットし、カットしたナフィオン膜を濾紙で挟み、上方から１３０℃に加熱したアイロンで押圧し、濾紙に水が浸透しなくなるまで繰り返して水分を飛ばした。

【００２５】

このようにして十分に水分を飛ばしたナフィオン膜の片面に４ｃｍ角の範囲で、３０秒のスパッタリング時間で貴金属系の金属の一例である白金(Ｐｔ）を被膜させて、４ｎｍの膜厚の金属層３を形成した。白金(Ｐｔ）のスパッタリング条件は、出力３００Ｗ、ガス流量アルゴン(Ａｒ）２０ｃｃ／ｍｉｎ．である。

【００２６】

金属層３が被膜されたナフィオン膜２を銅ニッケル製の一対の電極４で挟み有機半導体素子である有機ダイオードを試作した。

【００２７】

試作した有機ダイオードに対して、ソニー・テクトロニクス社製のカーブトレーサ（型式５７６）を用いてＩ－Ｖ特性を確認したところ、図３に示すように、金属層３側に正、有機半導体層２側に負の電圧を印加すると順方向電流が流れ、極性を反転させると殆ど電流が流れない整流特性が得られた。同様の方法で試作した金属層３の膜厚が２０ｎｍ、３６ｎｍの有機ダイオードに対しても、同様のＩ－Ｖ特性が確認された。

【００２８】

実施例２：実施例１と同様に十分に水分を飛ばしたナフィオン膜の片面に４ｃｍ角の範囲で、３０秒のスパッタリング時間で貴金属系の金属の一例であるパラジウム(Ｐｄ）を被膜させて、２０ｎｍの膜厚の金属層３を形成した。パラジウム(Ｐｄ）のスパッタリング条件は、出力５５０Ｗ、ガス流量アルゴン(Ａｒ）２０ｃｃ／ｍｉｎ．である。

【００２９】

試作した有機ダイオードに対して、前記カーブトレーサを用いてＩ－Ｖ特性を確認したところ、図４に示すように、金属層３に正、有機半導体層２に負の電圧を印加すると順方向電流が流れ、極性を反転させると順方向電流より電流値が減少する整流特性整流特性が得られた。

【００３０】

実施例３：実施例１と同様に十分に水分を飛ばしたナフィオン膜の片面に４ｃｍ角の範囲で、３０秒のスパッタリング時間で貴金属系の金属の一例であるニッケル(Ｎｉ）を被膜させて、１５ｎｍの膜厚の金属層３を形成した。ニッケル(Ｎｉ）のスパッタリング条件は、出力３００Ｗ、ガス流量アルゴン(Ａｒ）２０ｃｃ／ｍｉｎ．である。

【００３１】

試作した有機ダイオードに対して、前記カーブトレーサを用いてＩ－Ｖ特性を確認したところ、図５に示すように、金属層３に正、有機半導体層２に負の電圧を印加すると順方向電流が流れ、極性を反転させると順方向電流より電流値が減少する整流特性が得られた。

【００３２】

実施例４：イオン交換樹脂薄膜として、アトムス社から購入した厚さ１００μｍの炭化水素系陽イオン交換樹脂であるネオセプタＣＭＳ膜を５ｃｍ角にカットし、上述と同様にして水分を飛ばして、片面に４ｃｍ角の範囲で、３０秒のスパッタリング時間で白金（Ｐｔ）を被膜させて、４ｎｍの膜厚の金属層３を形成した。白金（Ｐｔ）のスパッタリング条件は、出力３００Ｗ、ガス流量アルゴン（Ａｒ）２０ｃｃ／ｍｉｎ．である。

【００３３】

試作した有機ダイオードに対して、前記カーブトレーサを用いてＩ－Ｖ特性を確認したところ、図６に示すように、金属層３に正、有機半導体層２に負の電圧を印加すると順方向電流が流れ、極性を反転させると順方向電流より電流値が減少する整流特性が得られた。

【００３４】

実施例５：実施例４と同様に十分に水分を飛ばしたネオセプタＣＭＳ膜の片面に４ｃｍ角の範囲で、３０秒のスパッタリング時間でパラジウム（Ｐｄ）を被膜させて、２０ｎｍの膜厚の金属層３を形成した。パラジウム（Ｐｄ）のスパッタリング条件は、出力５５０Ｗ、ガス流量アルゴン（Ａｒ）２０ｃｃ／ｍｉｎ．である。

【００３５】

試作した有機ダイオードに対して、前記カーブトレーサを用いてＩ－Ｖ特性を確認したところ、図７に示すように、金属層３に正、有機半導体層２に負の電圧を印加すると順方向電流が流れ、極性を反転させると順方向電流より電流値が減少する整流特性が得られた。

【００３６】

実施例６：実施例４と同様に十分に水分を飛ばしたネオセプタＣＭＳ膜の片面に４ｃｍ角の範囲で、３０秒のスパッタリング時間でニッケル（Ｎｉ）を被膜させて、１５ｎｍの膜厚の金属層３を形成した。ニッケル（Ｎｉ）のスパッタリング条件は、出力３００Ｗ、ガス流量アルゴン（Ａｒ）２０ｃｃ／ｍｉｎ．である。

【００３７】

試作した有機ダイオードに対して、前記カーブトレーサを用いてＩ－Ｖ特性を確認したところ、図８に示すように、有機半導体層２に負の電圧を印加すると順方向電流が流れ、極性を反転させると順方向電流より電流値が減少する整流特性が得られた。

【００３８】

実施例７：イオン交換樹脂薄膜として、アトムス社から購入した厚さ１００μｍの炭化水素系陰イオン交換樹脂であるネオセプタＡＣＳ膜を５ｃｍ角にカットし、上述と同様にして水分を飛ばして、片面に４ｃｍ角の範囲で、３０秒のスパッタリング時間で白金（Ｐｔ）を被膜させて、４ｎｍの膜厚の金属層３を形成した。白金（Ｐｔ）のスパッタリング条件は、出力３００Ｗ、ガス流量アルゴン（Ａｒ）２０ｃｃ／ｍｉｎ．である。

【００３９】

試作した有機ダイオードに対して、前記カーブトレーサを用いてＩ－Ｖ特性を確認したところ、図９に示すように、金属層３側に正、有機半導体層２側に負の電圧を印加すると順方向電流が流れ、極性を反転させると殆ど電流が流れない整流特性が得られた。

【００４０】

実施例８：イオン交換樹脂薄膜として、和光アルドリッチ社から購入した厚さ１００μｍのスチレン系イオン交換樹脂であるＰＯＬＹ(styrene-ran-ethylene) 膜を５ｃｍ角にカットし、上述と同様にして水分を飛ばして、片面に４ｃｍ角の範囲で、３０秒のスパッタリング時間で白金（Ｐｔ）を被膜させて、４ｎｍの膜厚の金属層３を形成した。白金（Ｐｔ）のスパッタリング条件は、出力３００Ｗ、ガス流量アルゴン（Ａｒ）２０ｃｃ／ｍｉｎ．である。

【００４１】

試作した有機ダイオードに対して、前記カーブトレーサを用いてＩ－Ｖ特性を確認したところ、図１０に示すように、金属層３側に正、有機半導体層２側に負の電圧を印加すると順方向電流が流れ、極性を反転させると殆ど電流が流れない整流特性が得られた。

【図面の簡単な説明】

【００４２】

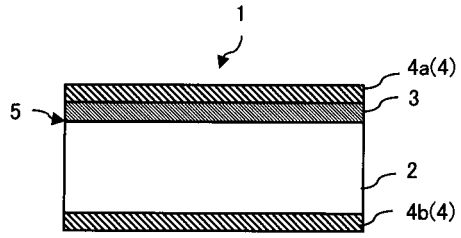
【図１】本発明による半導体素子(ダイオード)の構成図
【図２】別実施形態を示す半導体素子（ＦＥＴ）の構成図
【図３】実施例１の有機半導体素子のＩ－Ｖ特性図
【図４】実施例２の有機半導体素子のＩ－Ｖ特性図
【図５】実施例３の有機半導体素子のＩ－Ｖ特性図
【図６】実施例４の有機半導体素子のＩ－Ｖ特性図
【図７】実施例５の有機半導体素子のＩ－Ｖ特性図
【図８】実施例６の有機半導体素子のＩ－Ｖ特性図
【図９】実施例７の有機半導体素子のＩ－Ｖ特性図
【図１０】実施例８の有機半導体素子のＩ－Ｖ特性図

【符号の説明】

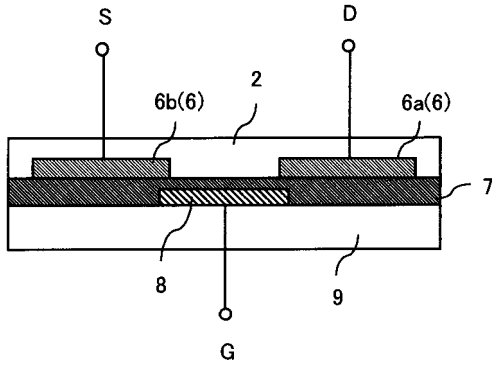
【００４３】

１：半導体素子
２：有機半導体層
３：貴金属系の金属層
４：電極４
５：接合部５
６ａ：第一電極（ドレイン）
６ｂ：第二電極（ソース）
７：ゲート酸化膜
８：第三電極(ゲート)
９：基板

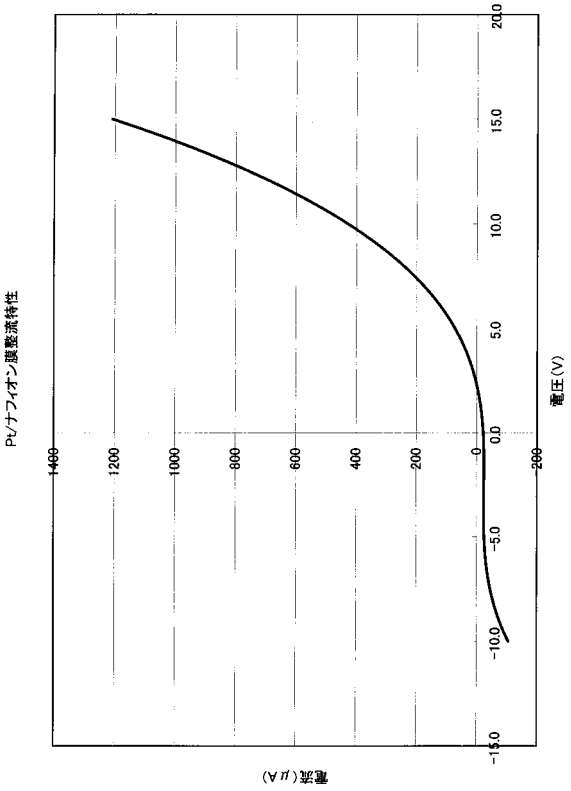
【図１】


1
4a(4)
3
5
2
4b(4)

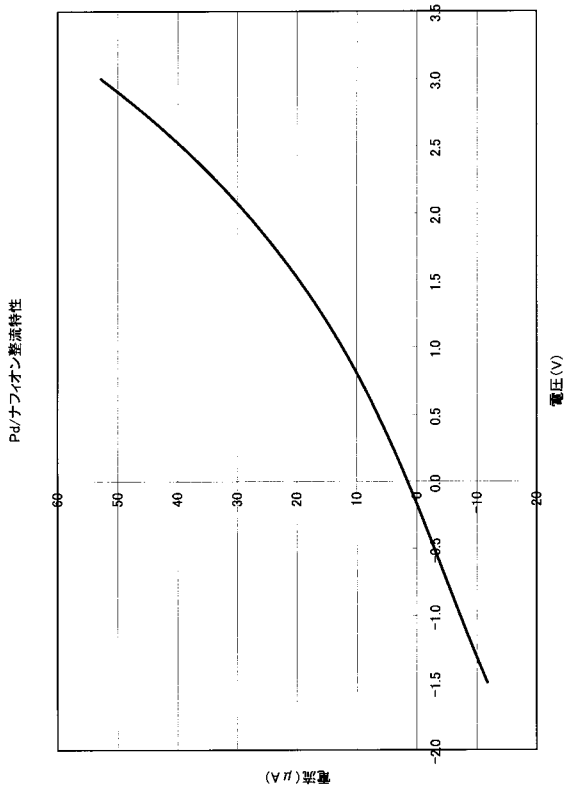
【図２】


S
D
2
6b(6)
6a(6)
7
8
9
G

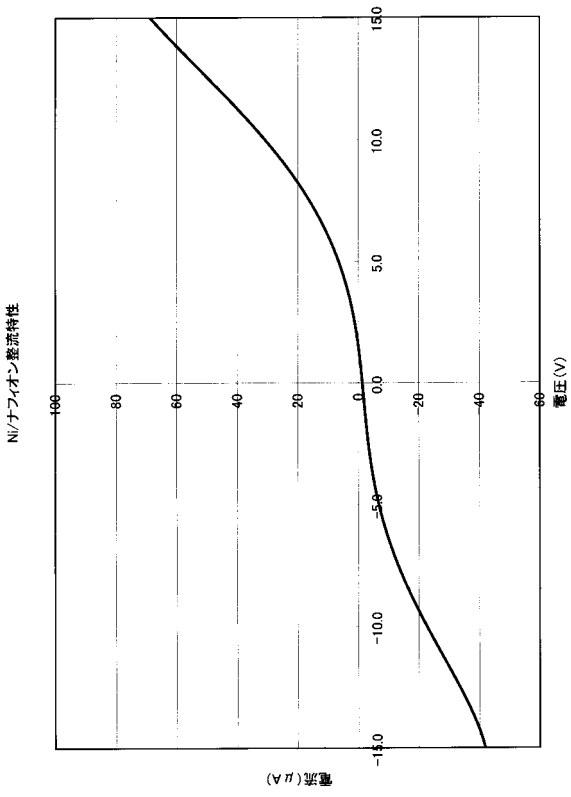
【図３】


Pt/ナフィオン膜整流特性
電圧(V)
電流(μA)

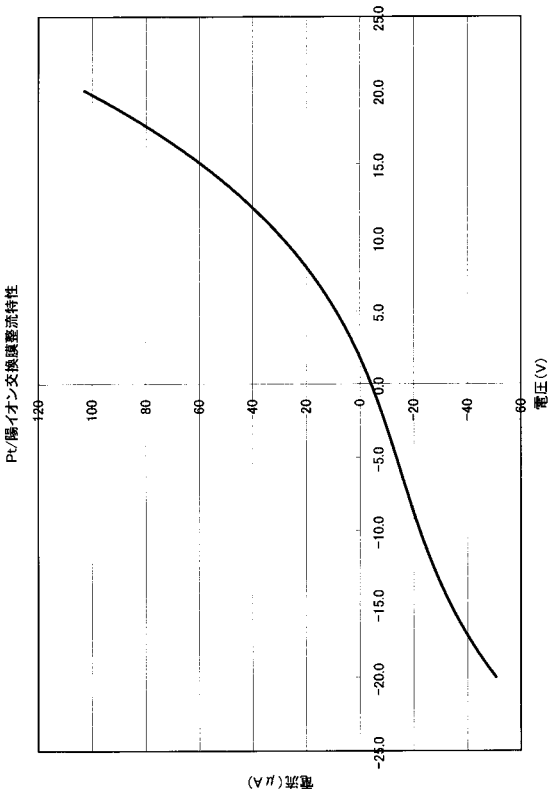
【図４】


Pd/ナフィオン整流特性
電圧(V)
電流(μA)

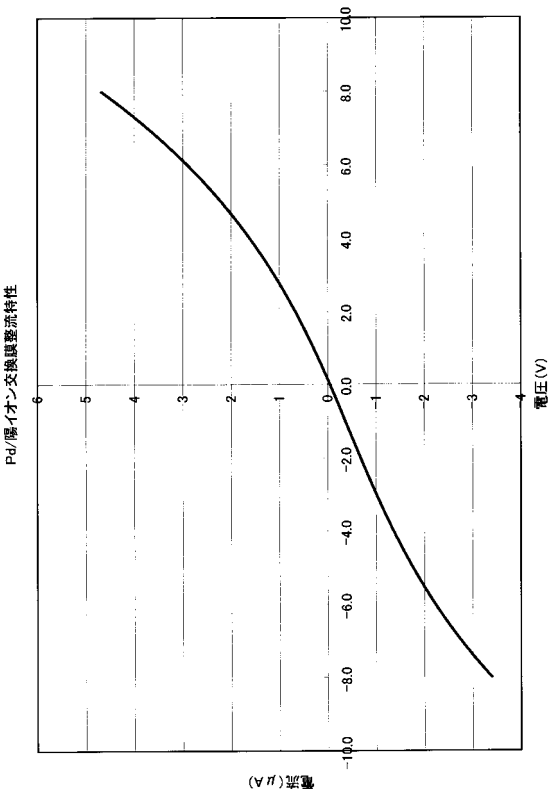
【図５】


Ni/ナフィオン整流特性
電圧(V)
電流(μA)

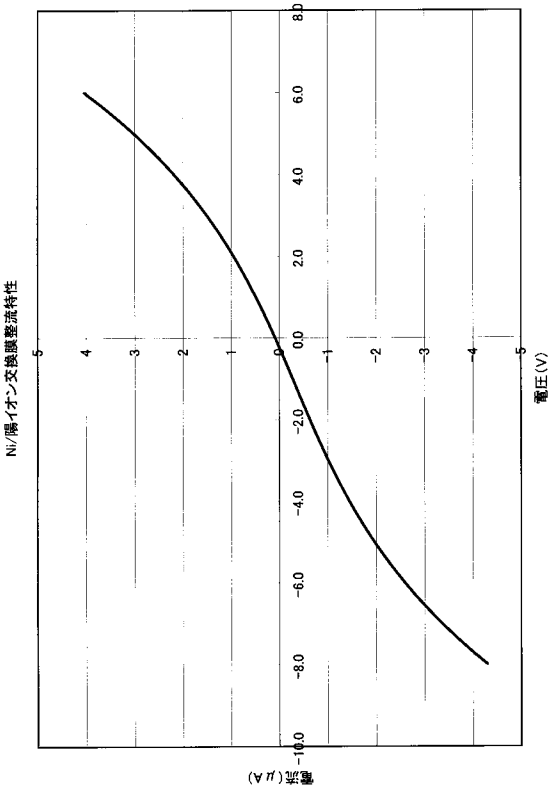
【図６】


Pt/陽イオン交換膜整流特性
電圧(V)
電流(μA)

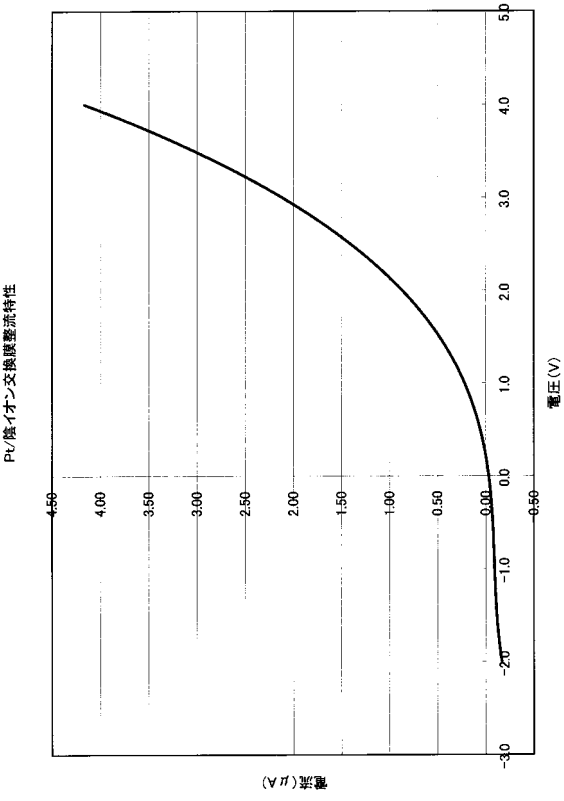
【図７】


Pd/陽イオン交換膜整流特性
電圧(V)
電流(μA)

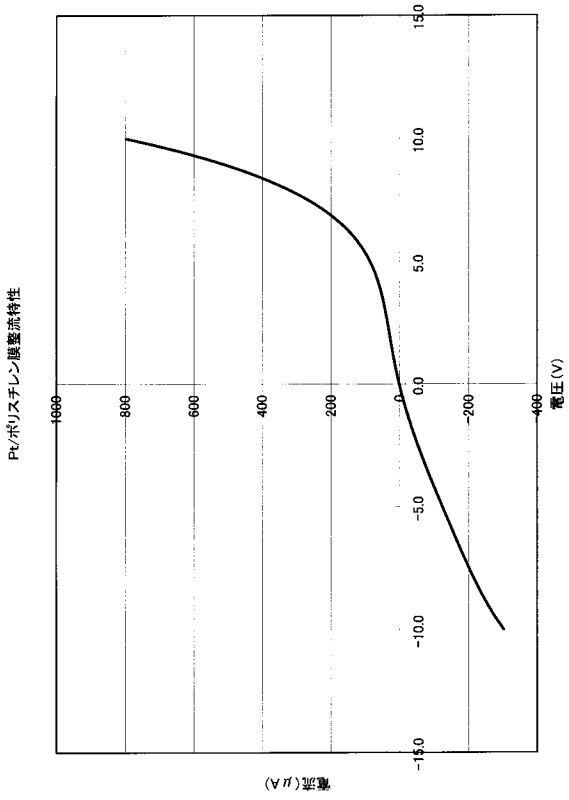
【図８】


Ni/陽イオン交換膜整流特性
電圧(V)
電流(μA)

【図９】


Pt/陰イオン交換膜整流特性
電圧(V)
電流(μA)

【図１０】


Pt/ポリスチレン膜整流特性
電流(μA)
電圧(V)
1000
800
600
400
200
0
-200
-400
15.0
10.0
5.0
0.0
-5.0
-10.0
-15.0