

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4904541号
(P4904541)

(45) 発行日 平成24年3月28日 (2012.3.28)

(24) 登録日 平成24年1月20日 (2012.1.20)

| (51) Int.Cl. | F I |
|-------------------------|----------------------|
| HO 1 L 51/40 (2006.01) | HO 1 L 29/28 3 1 O E |
| HO 1 L 29/786 (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 8 E |
| HO 1 L 51/30 (2006.01) | HO 1 L 29/28 1 0 0 A |
| | HO 1 L 29/28 2 5 O E |

請求項の数 14 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2006-511347 (P2006-511347)
 (86) (22) 出願日 平成17年3月24日 (2005.3.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2005/006199
 (87) 国際公開番号 W02005/091377
 (87) 国際公開日 平成17年9月29日 (2005.9.29)
 審査請求日 平成18年9月22日 (2006.9.22)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-88077 (P2004-88077)
 (32) 優先日 平成16年3月24日 (2004.3.24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 503360115
 独立行政法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
 (74) 代理人 100082876
 弁理士 平山 一幸
 (72) 発明者 鯉沼 秀臣
 東京都杉並区荻窪3-47-8
 (72) 発明者 伊高 健治
 神奈川県横浜市青葉区美しが丘2-17-41
 (72) 発明者 山城 貢
 神奈川県横浜市青葉区松風台21-13-S205
 審査官 吉田 安子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機薄膜を有する基板及びそれを用いたトランジスタ並びにそれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

絶縁基板上に、バッファー層と有機薄膜とが順次積層され、
 上記バッファー層は、上記有機薄膜の2次元成長を促進するペンタセン又はフッ素化ペンタセンからなり、
 上記有機薄膜は、C_nフラレン（ここで、nは60以上の整数）又はルブレンからなり、
 上記有機薄膜が平坦に配向されている、有機薄膜を有する基板。

【請求項2】

前記絶縁基板と前記バッファー層との間に、さらにSiO₂又はAl₂O₃薄膜が挿入されている、請求項1に記載の有機薄膜を有する基板。

【請求項3】

前記絶縁基板は、サファイア基板である、請求項1に記載の有機薄膜を有する基板。

【請求項4】

前記サファイア基板の表面が平坦化处理されている、請求項3に記載の有機薄膜を有する基板。

【請求項5】

前記バッファー層が分子層単位で積層されている、請求項1に記載の有機薄膜を有する基板。

【請求項6】

10

20

前記 C_n フラーレンは、 C_{60} である、請求項 1 に記載の有機薄膜を有する基板。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 の何れかに記載された有機薄膜を有する基板を備えたトランジスタであって、

前記有機薄膜は、電界効果トランジスタのチャンネルとなる、トランジスタ。

【請求項 8】

絶縁基板上に、バッファ層と有機薄膜とが順次積層される工程を含み、

上記絶縁基板上に上記有機薄膜の 2 次元成長を促進するバッファ層となるペンタセン又はフッ素化ペンタセンを堆積し、

上記バッファ層上に有機薄膜となる C_n フラーレン（ここで、 n は 60 以上の整数）又はルブレンを堆積し、

上記有機薄膜を平坦に配向する、有機薄膜を有する基板の製造方法。

10

【請求項 9】

前記絶縁基板と前記バッファ層との間に、さらに SiO_2 又は Al_2O_3 薄膜を挿入する、請求項 8 に記載の有機薄膜を有する基板の製造方法。

【請求項 10】

前記絶縁基板を、サファイア基板とする、請求項 8 又は 9 に記載の有機薄膜を有する基板の製造方法。

【請求項 11】

前記サファイア基板の表面を平坦化处理する、請求項 10 に記載の有機薄膜を有する基板の製造方法。

20

【請求項 12】

前記バッファ層を分子層単位で積層する、請求項 8 に記載の有機薄膜を有する基板の製造方法。

【請求項 13】

前記 C_n フラーレンを、 C_{60} とする、請求項 8 に記載の有機薄膜を有する基板の製造方法。

【請求項 14】

請求項 8 ~ 13 の何れかに記載された有機薄膜を有する基板の製造方法を用いたトランジスタの製造方法であって、

30

前記有機薄膜を、電界効果トランジスタのチャンネルとする、トランジスタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明は、有機薄膜を有する基板及びそれを用いたトランジスタ並びにそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

近年、有機半導体を用いたデバイスの進歩は目覚ましいものがあり、有機半導体薄膜をチャンネルとする電界効果トランジスタ（以下、単に FET と呼ぶ）の研究が鋭意進められている。これらの FET は、大部分が p 型 FET であり、n 型 FET の報告例は少ない。n 型有機半導体として、フルーレン (C_{60}) が注目されている。FET や超格子構造を有するデバイスでは、原子レベルで、組成や膜厚の異なる薄膜を順次形成するために、2 次元的な薄膜を作製する必要がある。

40

しかしながら、従来の無機半導体であるシリコンや化合物半導体と比べると、その製造レベルは非常に低い。

これらの有機半導体薄膜の製造方法の一つとして真空蒸着法が知られており、金属上には、 C_{60} 薄膜が 2 次元的に成膜できることが知られている。また、 C_{60} などのフルーレン系材料による電界効果トランジスタを製造するためには、金属上ではなく Si や絶縁物基板上に高品質な薄膜を堆積する必要がある。例えば、非特許文献 1 には、水素で終端したシリコン (Si) 基板上への C_{60} 薄膜形成が報告されている。

図 16 は、文献 1 (K. Ueno 他 2 名, Van der Waals Epita

50

xy on Hydrogen-Terminated Si(III) Surface
 s and Investigation of its Growth Mechan-
 ism by Atomic Force Microscope, 1995年 Cr-
 ystal Growth, Vol. 150, pp. 1180-1185)のSi基板上
 へ堆積したC₆₀の薄膜のAFM(原子間力顕微鏡)写真であり、(A)がAFM像、(B)がC₆₀薄膜の断面模式図である。なお、AFM像の測定領域は4μm×4μmである。図から明らかなように、2次元成長は得られなく、厚さが約10nm(100)で、1~2μmの大きさの柱状結晶がSi基板上に点在し、所謂3次元成長している。

ペンタセンを用いた有機FETの電界効果移動度は、1cm²・V⁻¹・s⁻¹程度の値である(例えば、文献2:Y.-Y.Lin他3名, Stacked Pentacene Layer Organic Thin-Film Transistors with Improved Characteristics, 1997年, IEEE Electr. Device Lett., Vol. 18, No. 12, pp. 606-608を参照)。この値はアモルファスSiよりも大きい値である。有機FETの場合も半導体によるFETと同様に、電流駆動力を増すために電界効果移動度が大きい材料が望まれている。

10

最近、下記文献3及び4において、単結晶のルブレソ(5, 6, 11, 12-テトラフェニルナフタセン)のa軸及びb軸に沿う電界効果移動度が、それぞれ、4.4cm²・V⁻¹・s⁻¹、15.4cm²・V⁻¹・s⁻¹という非常に大きな値を有することが報告されている。

20

文献3:V.C.Sundar他7名, Elastometric Transistor Stamps: Reversible Probing of Charge Transport in Organic Crystals, 2004年 Science, Vol. 303, pp. 1644-1646

文献4:R.W.I.De Boer他3名 Organic Single-Crystal Field-Effect Transistors 2004年 Phys. Stat. Sol. A, Vol. 201, No. 6, pp. 1302-1331

しかしながら、分子線蒸着装置により通常用いられる石英、コーニングガラスやサファイア基板上にルブレソを堆積してもアモルファス状の薄膜しか得られない。図17は、従来のサファイア基板上に堆積したルブレソ薄膜の5×5μm²の原子間力顕微鏡像を示す図であり、基板温度が、それぞれ(A)室温、(B)100の場合を示している。図から明らかなように、得られたルブレソ膜はアモルファス膜であった。

30

C₆₀などのフラーレン系材料による電界効果トランジスタを実用化するためには、金属上ではなく、Siや絶縁物基板上に平坦な2次元成長膜を形成することが強く要求されている。しかしながら、C₆₀薄膜を絶縁基板上に成長させる場合には、柱状成長をしやすく、高品質な薄膜が得られていない。

また、従来のルブレソ薄膜は、アモルファス膜しか得られず、殆どFET特性などの機能を示さない。さらに、このアモルファス薄膜は非常に酸素と反応しやすいため、真空中では橙色をしていたものが大気に取り出すと透明になる。このように薄膜化が困難であるために、単結晶で非常に大きな電界効果移動度が報告されても、FETの実用化に必要な高品質な薄膜が得られていない。

40

【発明の開示】

本発明者らは、種々検討の結果、C₆₀やルブレソなどの有機材料とサファイア基板などとの間に、ペンタセンなどの材料からなるバッファ層を挿入することにより、C₆₀やルブレソなどの有機材料を二次元成長できることを見出し、本発明に想到した。

本発明は上記課題に鑑み、C₆₀やルブレソなどの有機薄膜を二次元成長できる、有機薄膜を有する基板を提供することを第1の目的とする。

本発明は、上記有機薄膜基板を用いたトランジスタを提供することを第2の目的とする。

さらに本発明は、上記有機薄膜基板及びこれを用いたトランジスタの製造方法を提供す

50

ることを第3の目的とする。

上記の第1の目的を達成するため、本発明は、基板上に、バッファ層と有機薄膜とを順次積層した有機薄膜基板であって、バッファ層は有機薄膜の2次元成長を促進し、有機薄膜を平坦に配向させることを特徴とする。

本発明は、基板上に、バッファ層と有機薄膜とを順次積層した有機薄膜基板であって、バッファ層はアセン系芳香族またはその誘導体であり、バッファ層が有機薄膜の2次元成長を促進し、有機薄膜を平坦に配向させることを特徴とする。

本発明は、基板上に、バッファ層と有機薄膜とを順次積層した有機薄膜基板であって、バッファ層はアセン系芳香族またはその誘導体であり、有機薄膜は C_n フラーレン(ここで、 n は60以上の整数)、 C_n フラーレン誘導体、ルブレンの何れかであり、バッファ層が有機薄膜の2次元成長を促進し、有機薄膜を平坦に配向させることを特徴とする。

10

上記構成において、好ましくは、基板とバッファ層との間にバッファ層と配向しやすい層が挿入されている。

上記基板は絶縁基板、好ましくはサファイア基板であり、バッファ層は、アセン系芳香族または誘導体、好ましくはペンタセン又はフッ素化ペンタセンであり、有機薄膜は C_n フラーレン(ここで、 n は60以上の整数)、 C_n フラーレン誘導体、ルブレンの何れかである。好ましくは、サファイア基板の表面は平坦化処理され、ペンタセン又はフッ素化ペンタセンから成るバッファ層が分子層単位で積層されている。

上記構成によれば、 C_{60} やルブレンなどの有機薄膜の結晶成長が従来困難であった絶縁性の基板との間に特定の材料からなるバッファ層を挿入することにより、非常に平坦な単分子層単位の薄膜を形成できるため、これを成長させてから有機薄膜を成長させることができる。このため、基板と C_{60} やルブレンなどの有機薄膜との間の歪を緩和させて、 C_{60} やルブレンなどの有機薄膜を二次元成長でき、しかも、その結晶粒径を拡大させることができる。これにより、結晶品質の高い有機薄膜が得られ、有機薄膜の移動度などの諸特性が向上した、有機薄膜を有する基板を提供することができる。

20

上記の第2の目的を達成するため、本発明のトランジスタは、基板上に形成された有機薄膜を備えたトランジスタであって、有機薄膜が、有機薄膜の2次元成長を促進し、有機薄膜を平坦に配向させるバッファ層を介して基板に積層されていることを特徴とする。

本発明のトランジスタは、基板上に形成された有機薄膜を備えたトランジスタであって、有機薄膜が、有機薄膜の2次元成長を促進し、有機薄膜を平坦に配向させるアセン系芳香族またはその誘導体からなるバッファ層を介して上記基板に積層されていることを特徴とする。

30

本発明のトランジスタは、基板上に形成された有機薄膜を備えたトランジスタであって、有機薄膜が、有機薄膜の2次元成長を促進し、有機薄膜を平坦に配向させるアセン系芳香族またはその誘導体からなるバッファ層を介して上記基板に積層されており、有機薄膜は C_n フラーレン(ここで、 n は60以上の整数)、 C_n フラーレン誘導体、ルブレンの何れかであることを特徴とする。

上記構成において、好ましくは、基板とバッファ層との間にバッファ層と配向しやすい層が挿入されている。好ましくは、基板はサファイア基板であり、バッファ層はアセン系芳香族または誘導体であり、有機薄膜は C_n フラーレン(ここで、 n は60以上の整数)、 C_n フラーレン誘導体、ルブレンの何れかである。また、好ましくは、バッファ層はペンタセン又はフッ素化ペンタセン、有機薄膜は C_{60} 又はルブレンである。

40

上記構成によれば、 C_{60} やルブレンなどの有機薄膜と基板との間に、特定の材料からなるバッファ層を挿入することにより基板と C_{60} やルブレンなどの有機薄膜との間の歪を緩和して、 C_{60} などの有機薄膜を二次元成長でき、その結晶粒径を拡大させることができる。このため、結晶品質の高い有機薄膜が得られる。従って、有機薄膜の移動度が向上することにより性能の高い電界効果トランジスタなどのトランジスタを提供することができる。

さらに、上記の第3の目的を達成するため、本発明の有機薄膜基板の製造方法は、基板

50

上に、バッファ層と有機薄膜とが順次積層される工程を含み、バッファ層が有機薄膜の2次元成長を促進し、有機薄膜を平坦に配向させることを特徴とする。

上記構成において、基板とバッファ層との間にバッファ層と配向しやすい層を挿入してもよい。

好ましくは、基板は絶縁基板、とくにサファイア基板であり、バッファ層はアセン系芳香族または誘導体、好ましくは、ペンタセン又はフッ素化ペンタセンであり、有機薄膜は C_n フラーレン(ここで、 n は60以上の整数)、 C_n フラーレン誘導体、ルブレンの何れかである。また、好ましくは、サファイア基板の表面は平坦化処理され、ペンタセン又はフッ素化ペンタセンから成るバッファ層が分子層単位で積層されている。この発明によれば、基板上に結晶品質の高い有機薄膜を形成することができる。

10

また、本発明のトランジスタの製造方法は、基板上有機薄膜を形成し、この有機薄膜が、有機薄膜の2次元成長を促進し、有機薄膜を平坦に配向させるバッファ層を介して基板に積層されていることを特徴とするものである。

上記構成において、基板とバッファ層との間にバッファ層と配向しやすい層を挿入してもよい。好ましくは、基板は絶縁基板、好ましくはサファイア基板であり、バッファ層はアセン系芳香族または誘導体、好ましくは、ペンタセン又はフッ素化ペンタセンであり、有機薄膜は C_n フラーレン(ここで、 n は60以上の整数)、 C_n フラーレン誘導体、ルブレンの何れかである。好ましくは、サファイア基板の表面は平坦化処理され、ペンタセン又はフッ素化ペンタセンから成るバッファ層は分子層単位で積層されている。

上記構成によれば、基板上に結晶品質の高い有機薄膜を形成し、この有機薄膜を用いたトランジスタを製造することができる。

20

本発明によれば、絶縁基板などの表面にバッファ層を介した結晶品質の高い、有機薄膜を有する基板を得ることができる。また、この有機薄膜を用いたトランジスタ並びにそれらの製造方法が提供されることになる。

【図面の簡単な説明】

図1は、本発明に係る第1の実施形態による有機薄膜を有する基板の断面図である。

図2は、本発明に係る第1の実施形態による有機薄膜を有する基板の変形例の断面図である。

図3は、本発明に係る第2の実施形態による有機薄膜を有する基板を用いたトランジスタの構造を模式的に示す断面図である。

30

図4は、本発明に係る第2の実施形態による有機薄膜を有する基板を用いたトランジスタの変形例の断面図である。

図5は、本発明の有機薄膜を有する基板の製造に用いる分子線蒸着装置の構成を模式的に示す図である。

図6は、実施例1の有機薄膜を有する基板の C_{60} 表面を原子間力顕微鏡で観察した写真である。

図7(A)、(B)は、それぞれ、実施例2の有機薄膜を有する基板のX線回折結果及びRHEED像を示す図である。

図8は、実施例3のn型電界効果トランジスタのゲート電圧とドレイン電流($V_g - I_d$)特性を示す図である。

40

図9は、比較例の有機薄膜を有する基板の C_{60} 表面を原子間力顕微鏡で観察した写真である。

図10(A)、(B)は、それぞれ、比較例の有機薄膜を有する基板のX線回折結果及びRHEED像を示す図である。

図11は、実施例2及び比較例の C_{60} 薄膜の紫外可視吸収スペクトルを示す図である。

図12(A)は、実施例4の有機薄膜を有する基板の模式的な斜視図、(B)はルブレン薄膜4の原子間力顕微鏡像を示す図である。

図13は、実施例4の有機薄膜を有する基板のX線回折結果を示す図であり、(A)がバッファ層がない場合、(B)及び(C)が、1分子層のペンタセンバッファ層を挿

50

入した場合で、基板温度が、それぞれ、室温及び100の場合を示している。

図14は、実施例4の1分子層のペンタセンバッファー層上のルブレ薄膜において、(A)が表面の原子間力顕微鏡像を示す写真である、(B)が表面の高さ分布を示す図である。

図15は、実施例5の電界効果トランジスタのゲート電圧とドレイン電流($V_g - I_d$)特性を示す図である。

図16は、Si基板上へ堆積した従来の C_{60} 薄膜のAFM(原子間力顕微鏡)写真であり、(A)がAFM像、(B)が C_{60} 薄膜の断面模式図である。

図17は、従来のサファイア基板上に堆積したルブレ薄膜の $5 \times 5 \mu m^2$ の原子間力顕微鏡像を示す図であり、基板温度が、それぞれ(A)室温、(B)100の場合を示している。

10

【発明を実施するための最良の形態】

本発明は以下の詳細な説明及び本発明の幾つかの実施の形態を示す添付図面によって、よりよく理解されるものとなろう。なお、添付図面に示す実施例は本発明を特定又は限定するものではなく、本発明の趣旨の説明及び理解を容易とするためだけのものである。

以下、図面に示した実施形態に基づいて本発明を詳細に説明する。各図において同一又は対応する部材には同一符号を用いる。

第1の実施の形態

初めに本発明の第1の実施の形態による有機薄膜を有する基板について説明する。

図1は、本発明に係る第1の実施形態による有機薄膜を有する基板の断面図である。図1に示すように、本発明の有機薄膜を有する基板1は、基板2上に、第1の有機材料から成るバッファー層3と、第2の有機材料として C_{60} などの有機薄膜4と、が順次積層されている構造を有している。

20

このバッファー層3は有機薄膜4を配向させる機能を有している。このため、従来、膜状ではない柱状結晶やアモルファス薄膜しか得られなかった有機材料において、結晶からなる有機薄膜4を、基板1上に成長させることができる。

ここで、基板2は、六方晶系のサファイア基板、ガラス基板、石英基板及びポリイミドのような有機材料が配向しやすい基板であれば何でもよい。そして、基板2の表面は可能な限り平坦な基板を使用することが望ましいが、基板2の表面荒さがバッファー層3となる材料の分子層程度以下とすることが好適である。例えば、上記バッファー層3が後述するペンタセン薄膜3の場合、表面粗さが約15程度の基板であれば、本発明の手法が適用可能である。また、基板2の上にデバイス構造を形成するのに必要な他の金属や絶縁体の薄膜を積層した基板に成膜を行う場合でも、同様の面粗さが局所的に満たされていればよい。

30

また、バッファー層3は、三斜晶系のペンタセン又はフッ素化ペンタセンをはじめとするアセン系有機材料とその誘導体を用いることができる。

また、有機薄膜4は、 C_n フラレン(ここで、 n は60以上の整数)、 C_n フラレン誘導体、ルブレン(5, 6, 11, 12-テトラフェニルナフタセン)の何れかを用いることができる。 C_n フラレンとしては、六方晶系の C_{60} のほかに、 C_{70} 、 C_{120} などを用いることができる。

40

図2は、本発明に係る第1の実施形態による有機薄膜を有する基板の変形例の断面図である。図2に示すように、本発明の有機薄膜を有する基板10が、図1の有機薄膜を有する基板1の構造と異なるのは、基板2とバッファー層3との間に、さらに、基板2及び/又はバッファー層3と配向しやすい層5が挿入されている点である。この基板2及び/又はバッファー層3と配向しやすい層5は、絶縁層を用いることができる。ここで、絶縁層5は、基板2上に堆積した SiO_2 や Al_2O_3 薄膜などでもよい。

このようにして、本発明の有機薄膜を有する基板1, 10においては、バッファー層3の厚さを1分子層から10分子層程度挿入することにより、 C_{60} やルブレンなどの有機薄膜4自体の配向性をよくすることができ、また、有機薄膜4と基板2との格子歪が緩和できる。なお、本発明においては、上記の1分子層から10分子層程度のバッファー層3

50

の膜厚を分子層単位のバッファ層 3 と呼ぶ。

ここで、バッファ層 3 の挿入により有機薄膜 4 の 2 次元成長が得られ易くなる理由について説明する。ペンタセン又はフッ素化ペンタセン薄膜から成るバッファ層 3 及び C₆₀ 薄膜 4 の場合について推察する。ペンタセン自体は、電子がベンゼン環に垂直に飛び出しており、それらの方向が重要となる。一般に有機薄膜の電子は、金属には配向の相性がよいが、絶縁物とは反発し易い。しかしながら、ペンタセン又はフッ素化ペンタセン薄膜 3 が基板 2 に堆積した後は、ペンタセン薄膜 3 の電子が歪んでいると推定される。このため、ペンタセン薄膜 3 上に C₆₀ を堆積した場合には、C₆₀ の 2 次元成長が得られ易くなると考えられる。これにより、バッファ層 3 の挿入によって C₆₀ などの有機薄膜 4 の 2 次元成長が促進され、著しく平坦性が改善された有機薄膜 4 を有する基板 1, 10 が得られる。

10

第 2 の実施の形態

次に、本発明の有機薄膜を有する基板を用いたトランジスタに係る第 2 の実施形態を説明する。

図 3 は、本発明に係る第 2 の実施形態による有機薄膜を有する基板を用いたトランジスタの構造を模式的に示す断面図である。トランジスタとして、電界効果トランジスタの場合を示している。図に示すように、電界効果トランジスタ 20 は、絶縁性の基板 25 上に、バッファ層 3 と有機薄膜 4 とが順次積層され、有機薄膜 4 上にゲート絶縁膜 21 が堆積された構造を有している。そして、ゲート絶縁膜 21 上にはゲート電極 22 が、チャンネルとなる有機薄膜 4 上には、ソース電極 23 及びドレイン電極 24 が配設されている。

20

図 4 は、本発明に係る第 2 の実施形態による有機薄膜を有する基板を用いたトランジスタの変形例の断面図である。トランジスタは電界効果トランジスタの場合を示している。図に示すように、電界効果トランジスタ 30 は、ゲート電極 22 とゲート絶縁膜 21 が堆積された基板 25 上に、バッファ層 3 と有機薄膜 4 とが順次積層された構造を有し、ゲート絶縁膜 21 内にゲート電極 22 が、チャンネルとなる有機薄膜 4 上には、ソース電極 23 及びドレイン電極 24 が、それぞれ配設されている。最上層には、保護膜 26 が堆積されていてもよい。

なお、ゲート電極 22、ソース電極 23 及びドレイン電極 24 は、図示しない領域で、ボンディング領域が形成されている。

ゲート絶縁膜 21 の材料としては、酸化アルミニウム、酸化ハフニウム、窒化シリコン、誘電性ポリマーなどの酸化物、硫化物、有機物などを用いることができる。これらの材料のうちで、特に、リーク電流が少なく、絶縁破壊電圧が高く、誘電率の大きい材料が、電界を印加し易いという点で好ましい。

30

また、ゲート電極 22 の材料としては、アルミニウム (Al)、金 (Au) 又はこれらの材料を添加したシリコン (Si) などを用いることができる。有機薄膜 4 の仕事関数や FET の動作方法によって、これらの材料の適切なものを用いればよい。また、ソース電極 23 及びドレイン電極 24 の材料としては、アルミニウムや金などが挙げられる。これらの材料は電気伝導度が高く、有機薄膜 4 との仕事関数の整合性がよいものを選択するのが好ましいが、FET の目的とする出力によって選択すればよい。さらに、保護膜 26 の材料としては、アルミナや窒化シリコンのような絶縁物などが挙げられる。

40

また、上記有機薄膜を有する基板を用いたトランジスタ 20, 30 の各層は、蒸着法、分子線エピタキシー法、高周波スパッタ法などの各種薄膜堆積法やフォトリソグラフィ法やシャドーマスクなどを用いて製造することができる。

本発明の有機薄膜を有する基板を用いたトランジスタ 20, 30 においては、そのチャンネルとなる有機薄膜 4 がバッファ層 3 上に形成されているため、その結晶品質が高い。このため、有機薄膜 4 の電界移動度が向上し、非常に大きな相互コンダクタンス (g_m) が得られることになる。これにより、本発明のトランジスタ 20, 30 によれば、性能の高いトランジスタが得られる。

第 3 の実施の形態

次に、本発明の有機薄膜を有する基板の製造方法に係る第 3 の実施形態を説明する。

50

本発明の有機薄膜を有する基板 1 は、基板 2 上に分子層単位でバッファ層 3 の厚みを制御できる薄膜堆積法によりバッファ層 3 を堆積し、次に、バッファ層 3 上に、六方晶系の C_{60} 薄膜 4 などをも望の厚さに堆積することにより製造されることができ

る。また、本発明の有機薄膜を有する基板 10 は、基板 2 上に SiO_2 などの絶縁膜 5 を堆積し、次に、絶縁膜 5 上に分子層単位でバッファ層 3 の厚みを制御できる薄膜堆積法によりバッファ層 3 を堆積し、最後に、バッファ層 3 上に、 C_{60} 薄膜 4 を所望の厚さに堆積することにより製造することができ

る。ここで、基板 2 に予め SiO_2 などの絶縁膜 5 を堆積しておいて、バッファ層 3 及び C_{60} 薄膜 4 だけを連続的に堆積してもよい。上記の薄膜堆積方法としては、基板上に分子層単位で少なくともバッファ層 3 の厚みを制御できる薄膜堆積法であれば、どの方法を用いて製造してもよい。もちろん、バッファ層 3 と共に、 C_{60} 薄膜 4 の厚みを分子層単位で制御してもよい。このような、薄膜堆積方法としては、各種真空蒸着法、真空蒸着法の一種である分子線蒸着法及びレーザーアブレーション法等が挙げられる。

上記堆積法に用いることができる堆積装置の一例を示す。

図 5 は、本発明の有機薄膜を有する基板の製造に用いる分子線蒸着装置の構成を模式的に示す図である。分子線蒸着装置 40 は、超高真空チャンバ 41 内に、基板 42 を保持するホルダー 43 と、ヒーターなどの基板加熱手段 45 とが設けられ、さらに、超高真空チャンバ 41 の下部に、バッファ層 3 及び有機薄膜 4 の蒸発源としての分子線源のつぼ 44 (44A, 44B) 及びルツボ加熱用電源 44C が配設されている。

超高真空チャンバ 41 は、真空排気装置 46 により排気される。分子線源のつぼ 44 は、所謂クヌーセンセルであり、つぼ 44 の中に入れた個別の蒸発源を加熱して蒸発させる。出てくる蒸気を分子線の形で加熱されている基板 42 に当て、基板 42 上に、バッファ層 3 及び有機薄膜 4 を堆積させる。分子線源のつぼ 44 の上部には、シャッタ 47 が設けられ、基板 42 への分子線の照射の有無を制御している。

また、超高真空チャンバ 41 には、堆積させるバッファ層 3 及び有機薄膜 4 の膜厚を測定するための膜厚測定手段 48 が配設されている。この膜厚測定手段 48 は、堆積させる層の膜厚を分子層単位で制御するために、分解層単位の分解能を備えていればよく、水晶振動子膜厚計や光反射による膜厚計などを用いることができる。

さらに、超高真空チャンバ 41 には、基板への堆積膜厚など基板面内で変化させるためのマスク機構 49 が備えられてよい。このマスク機構 49 は、1 回の成膜で、基板 42 へ堆積させる薄膜の面内厚さを連続的に変化させることができる、所謂コンビナトリアルマスクが好適である。

上述した実施形態においては、本発明による有機薄膜を有する基板、それを用いたトランジスタ、有機薄膜を有する基板の製造方法について説明した。

上記有機薄膜を有する基板に、さらに、トランジスタ構造に必要なゲート絶縁膜や電極は、ゲート絶縁膜や電極層を各種の堆積方法で行い、さらにマスク工程などを用いることによりトランジスタを製造することができる。また、同一基板上に電界効果トランジスタから成る集積回路を製造することもできる。

【実施例 1】

実施例 1 として、表面が [1120] 面のサファイア基板 2 上に、ペンタセン薄膜を用いたバッファ層 3 と C_{60} 薄膜 4 とを堆積した有機薄膜を有する基板 1 を製造した。

最初に、サファイア基板 2 を大気中において、1000 で 3 時間及び 750 で 3 時間のアニール処理を施し、原子レベルで平坦なステップテラス構造を有する表面とした。このサファイア基板 2 を 5×10^{-8} Torr よりも高い真空度にした分子線蒸着装置 40 (図 5 参照) 内に設置した。また、ルツボ 44A 及び 44B の蒸着源としては、それぞれ、ペンタセン及び C_{60} を用いた。

次に、サファイア基板 2 の温度を室温とし、ルツボ 44A の温度を 200 ~ 300 に設定し、ルツボ 44A 内のペンタセンを蒸発させて、1 分子層 (約 15) のペンタセンから成るバッファ層 3 をサファイア基板 2 上に堆積した。このときのペンタセン薄膜

10

20

30

40

50

4の成膜速度は、3～4 /分であった。次に、サファイア基板2の温度を150 に設定した後、ルツボ44Bの温度を300～400 に設定し、ルツボ44B内のC₆₀を蒸発させて、膜厚約150 (約20分子層)のC₆₀薄膜4をバッファー層3上に堆積した。このときのC₆₀薄膜4の成膜速度は5 /分であった。

上記有機薄膜を有する基板1の表面を、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察した。図6は、実施例1の有機薄膜を有する基板1のC₆₀表面を原子間力顕微鏡で観察した写真である。ここで、観察範囲は1μm×1μmである。図から明らかなように、後述するバッファー層3のない比較例においては多数の結晶粒界が観察されるのに対して、実施例1のC₆₀薄膜4においては結晶粒径が著しく増大し、さらに、ファセット面が観察され、2次元成長が得られていることが分かった。そして、実施例1の基板1は、その平坦性及び結晶性が高く、電界効果トランジスタなどのデバイス化ができた。

10

ここで、上記有機薄膜を有する基板1の各格子定数について説明する。

サファイア基板2は六方晶系であり、その格子定数は、 $a = 4.765$, $c = 13.001$ である(文献5:信光社カタログ、2002年、<http://www.shinkosha.com/products/rutile/nm04.html>を参照)。また、バッファー層3のペンタセンは三斜晶系であり、その薄膜の格子定数はバルクとは異なり、 $a = 6.11$, $b = 7.61$, $c = 15.33$ である(文献6:J.S.Wu他1名 Electron diffraction of thin-film pentacene 2004年 J. Appl. Cryst., Vol. 37, p. 78参照)。さらに、実施例1のC₆₀薄膜4は六方晶系であり、その格子定数は実測したところ、 $a = 10.08$, $c = 16.31$ であった。また、C₆₀薄膜の格子定数は、例えば、 $a = 10.02$, $c = 16.36$ と報告されている(文献7:「化学」化学同人社発行、1991年12月、Vol. 46, p. 857を参照)。

20

【実施例2】

C₆₀薄膜4をコンビナトリアルマスクにより、その膜厚を面内で変化させた以外は、実施例1と同様にして基板1を製造した。ペンタセン薄膜のバッファー層3の厚みは1分子層であり、C₆₀薄膜4の膜厚は面内で、ほぼ0～500 の厚み傾斜分布が得られた。

図7(A),(B)は、それぞれ実施例2の有機薄膜を有する基板1のX線回折結果及びRHEED像を示す図である。図7(A)の横軸は角度2 (度)を示し、縦軸は回折X線強度(任意目盛り)を示している。ここで、C₆₀薄膜4の膜厚は500 である。図から明らかなように、各回折面からの強度の強い回折が得られた(図6の(002)面など参照)。同様に、図7(B)に示すRHEED像からも明瞭な電子線回折像(白い線状部分)が得られた。これによりC₆₀薄膜4の結晶品質が優れていることが分かった。

30

実施例2で得られた有機薄膜4において、C₆₀の膜厚が異なる種々の有機薄膜4の結晶粒径及び移動度を測定した。その結果、C₆₀薄膜4の結晶粒径が大きくなるにつれて、移動度が増大することが分かった。

【実施例3】

C₆₀薄膜4をチャンネルとする電界効果トランジスタ30を製造した(図4参照)。平坦化したサファイア基板2上に、真空蒸着法を用いてゲート電極22となるアルミニウムを200～400 蒸着し、引き続き、RFマグネトロンスパッタ法によりゲート絶縁膜21となる酸化アルミニウムを約2000 堆積した。次に、実施例1と同様の方法で、酸化アルミニウムから成るゲート絶縁膜21上に、1分子層から3分子層程度のフッ素化ペンタセンバッファー層3と約500 のC₆₀薄膜4とを順次堆積した。堆積には、クヌーセンセルを有する分子線蒸着装置40を使用した。次に、ソース電極23及びドレイン電極24として、マグネシウム(Mg)を、パルスレーザー堆積法を用いて堆積した。この際、メタルシャドーマスクを用いて素子形成を行った。最後に、素子最上層に保護膜26となるアルミナ薄膜を約5000 堆積し、実施例3のn型電界効果トランジスタ30を製造した。

40

この実施例3のn型電界効果トランジスタのチャンネルの電界移動度は、0.01～0.

50

$1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。

図8は、実施例3のn型電界効果トランジスタのゲート電圧とドレイン電流 ($V_g - I_d$) 特性を示す図である。図において、横軸はゲート電圧 (V)、縦軸はドレイン電流 (A) を示している。ドレイン電圧は60Vである。

図から明らかなように、ゲート電極22に対して、約-20~60Vのゲート電圧 V_g を印加すると、 $V_g > 20 \text{ V}$ では、 V_g の変化に対応して、ドレイン電流 I_d が変化していることが確認でき、所謂エンハンスメント型のIV特性が得られた。

比較例

比較例として、実施例1においてバッファ層3を挿入しない基板、即ちサファイア基板2上に直接 C_{60} 薄膜4を設けた有機薄膜を有する基板を、実施例1と同様に製造した。 C_{60} 薄膜の厚さは、約150 であった。

図9は、比較例の C_{60} 表面を原子間力顕微鏡で観察した写真である。ここで、観察範囲は $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ である。図から明らかなように、多数の結晶粒界が観察され、2次元成長ではなく従来の3次元成長であることが分かる。この比較例は、非常に深い結晶粒界が存在し、その後で、電界効果トランジスタなどのデバイス化が困難であった。

また、図10(A)、(B)は、それぞれ比較例の有機薄膜を有する基板のX線回折結果及びRHEED像を示す図である。図10(A)の横軸は角度 2θ (度)を示し、縦軸は回折X線強度(任意目盛り)を示している。ここで、 C_{60} 薄膜の膜厚は500 である。図から明らかなように、殆どX線回折が得られなかった。また、図10(B)のRHEED像においても、明瞭な電子線回折像が得られなかった。これにより比較例の C_{60} 薄膜の結晶性が悪いことが分かった。

次に、実施例2及び比較例の C_{60} 薄膜の紫外可視吸収スペクトルについて対比した。

図11は、実施例2及び比較例の C_{60} 薄膜の紫外可視吸収スペクトルを示す図である。図の縦軸は吸光度(任意目盛り)を示し、横軸は波長(nm)を示している。ここで、実施例2及び比較例の C_{60} 薄膜の膜厚は何れも500 である。図から明らかなように、比較例に対して実施例2では強度の強い明瞭な吸収が生じた。特に、実施例2では220nmの吸収ピークが観測されるのに対して、比較例では観測されなかった。これにより、実施例2の C_{60} 薄膜4の結晶品質が高いことが明らかになった。

【実施例4】

実施例4として、有機薄膜をルブレンとした以外は、実施例1と同じ方法で、[1120]面のサファイア基板2上に、ペンタセン薄膜を用いたバッファ層3とルブレン薄膜4とを堆積した基板1を製造した。原子レベルで平坦なステップテラス構造を有する表面処理を施したサファイア基板2を $1 \times 10^{-9} \text{ Torr}$ (約 $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$) の真空度にした分子線蒸着装置4内に設置した。また、ルツボ44A及び44Bの蒸着源としては、それぞれ、ペンタセン及びルブレンを用いた。

次に、ペンタセンを蒸発させて、コンビナトリアル法によりその膜厚を0~1分子層(約15)の膜厚分布となるように、ペンタセンから成るバッファ層3をサファイア基板2上に堆積した。このときのペンタセン薄膜3の成膜速度は、3~4 /分であった。次に、サファイア基板2の温度を室温又は100 に設定した後、ルツボ44Bの温度を300 ~ 400 に設定し、ルツボ44B内のルブレンを蒸発させて、平均膜厚として、約230 (約9分子層)のルブレン薄膜4をバッファ層3上に堆積した。このときのルブレン薄膜4の成膜速度は、6~18 (0.6~1.8 nm) /分であった。

図12(A)は実施例4の有機薄膜を有する基板1の模式的な斜視図、(B)はルブレン薄膜4の原子間力顕微鏡像を示す図である。図12(A)に示すように、ペンタセンバッファ層3は、左側より右側に行くにしたがって厚さが厚くなり、右端側(d)の厚さが1分子層となっている。原子間力顕微鏡による測定は、図12(A)の(a)~(d)の領域で行い、観察範囲は $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ である。その結果を、それぞれ図12(B)の(i)~(iv)に示している。

図12(B)から明らかなように、(i)~(iv)とペンタセンバッファ層3が厚くなると共に、ルブレンの成長様式が大きく変化することが分かった。図12(B)(i

10

20

30

40

50

v) に示すように、基板 2 がペンタセンのバッファ層 3 により、その厚さが 1 分子層で覆われることによって、ルブレ薄膜 4 の結晶粒径が著しく増大し、平坦性が著しく増大しファセット面が観察され、2 次元成長が得られていることが分かった。

図 1 3 は、実施例 4 の有機薄膜を有する基板 1 の X 線回折結果を示す図であり、(A) がバッファ層がない場合、(B) 及び (C) が、1 分子層のペンタセンバッファ層 3 を挿入した場合で、基板温度が、それぞれ、室温及び 100 の場合を示している。図の横軸は角度 2θ (度) を示し、縦軸は回折 X 線強度 (任意目盛り) を示している。ここで、ルブレ薄膜 4 の膜厚は、50 nm (500 Å) である。

図から明らかなように、1 分子層のペンタセンバッファ層 3 を挿入した場合には、各回折面からの強度の強い回折が得られた (図 1 3 の黒丸 (●) 参照)。これに対して、バッファ層がない場合にはルブレからの回折は観測されず、基板 2 からの回折しか観測されなかった。

10

図 1 4 は、実施例 4 の 1 分子層のペンタセンバッファ層 3 上のルブレ薄膜 4 において、(A) が表面の原子間力顕微鏡像を示す写真である、(B) が表面の高さ分布を示す図である。ここで、観察範囲は $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ である。図 1 4 (B) において、縦軸は高さ (nm) を示し、横軸は距離 (nm) を示している。

図 1 4 (A) から明らかなように、実施例 4 のルブレ薄膜 4 においては結晶粒径が $0.1 \sim 0.5\ \mu\text{m}$ と著しく増大し、2 次元成長が得られていることが分かった。そして、その断面の形状測定からは、ステップが約 1.3 nm であることが分かり、ルブレ薄膜 4 が c 軸方向に配向していることが判明した。

20

以上のことから、サファイア基板 2 上に 1 分子層のペンタセンバッファ層 3 を設け、その表面に結晶性のあるルブレ薄膜 4 を形成することができた。さらに、このルブレ薄膜 4 は平坦性及び結晶性が高く、電界効果トランジスタなどのデバイス化ができた。

【実施例 5】

実施例 5 として、p 型ルブレ薄膜 4 をチャンネルとする電界効果トランジスタ 30 を製造した (図 4 参照)。この電界効果トランジスタ 30 は、ゲート電極 22 を膜厚 30 nm の Al とし、ゲート絶縁膜 21 を 300 nm の酸化アルミニウムとし、さらに、ソース電極 23 及びドレイン電極 24 として、膜厚 10 nm の Ni と 30 nm の Au を順に堆積した以外は、実施例 3 と同様にして製造した。

具体的には、実施例 3 と同じ表面処理を施したサファイア基板 22 上に、ゲート電極 22 及びゲート絶縁膜 21 を形成した後に、2 nm のペンタセンバッファ層 3 を堆積し、チャンネルとなる膜厚 50 nm のルブレ薄膜 4 を成長した。この表面にソース電極 23 及びドレイン電極 24 を形成し、最後に、素子最上層に保護膜 26 となるアルミナ薄膜を堆積し、実施例 5 の電界効果トランジスタ 30 を製造した。

30

この実施例 5 の電界効果トランジスタのチャンネルの電界移動度は、 $0.05\ \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。

図 1 5 は実施例 5 の電界効果トランジスタのゲート電圧とドレイン電流 ($V_g - I_d$) 特性を示す図である。図において、横軸はゲート電圧 (V)、縦軸はドレイン電流 (A) を示している。図において、ドレイン電圧は 70 V である。

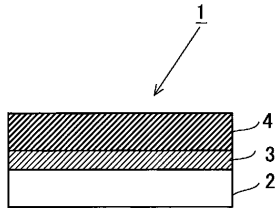
図から明らかなように、ゲート電極 22 に対して、約 $-70 \sim 70\ \text{V}$ のゲート電圧 V_g を印加すると、 $V_g < 40\ \text{V}$ では、 V_g の低下に対応して、ドレイン電流 I_d が増大する $I-V$ 特性が得られた。

40

本発明は、上記実施例に限定されることなく、特許請求の範囲に記載した発明の範囲内で種々の変形が可能であり、それらも本発明の範囲内に含まれることはいうまでもない。例えば、上記実施の形態で説明したトランジスタは電界効果トランジスタに限らず、他のトランジスタにも適用し得ることは勿論である。

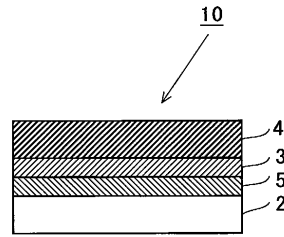
【図1】

図1



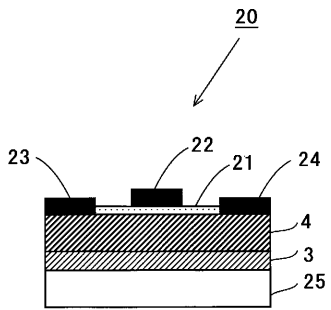
【図2】

図2



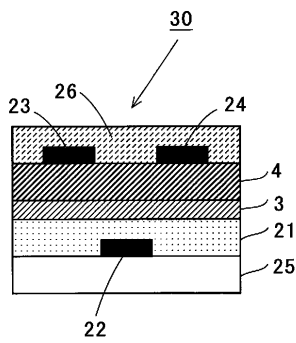
【図3】

図3



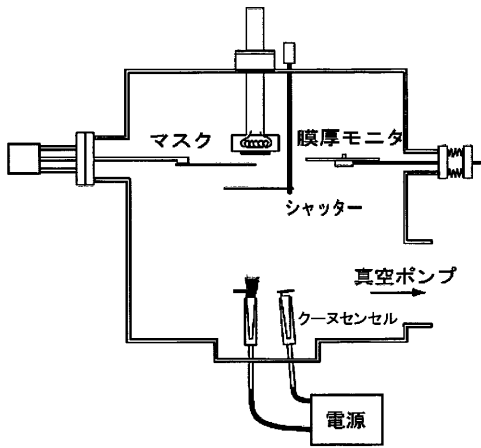
【図4】

図4



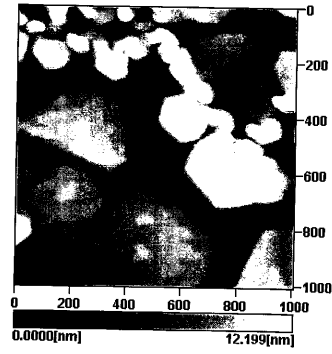
【 図 5 】

図 5



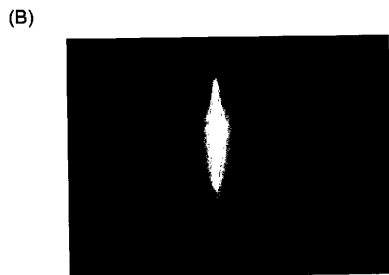
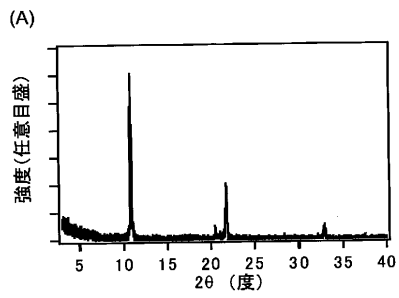
【 図 6 】

図 6



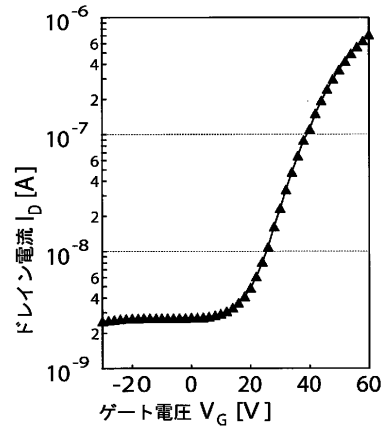
【 図 7 】

図 7



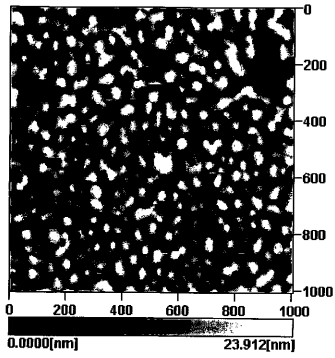
【 図 8 】

図 8



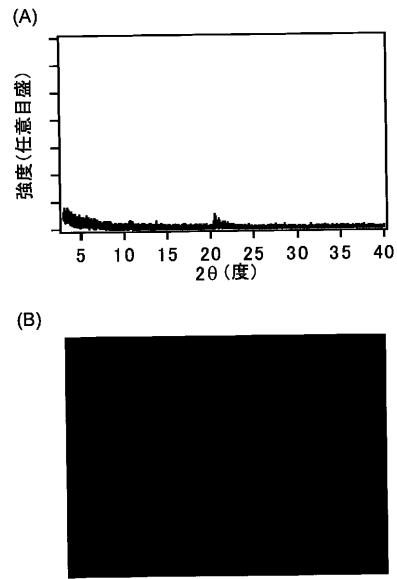
【 図 9 】

図 9



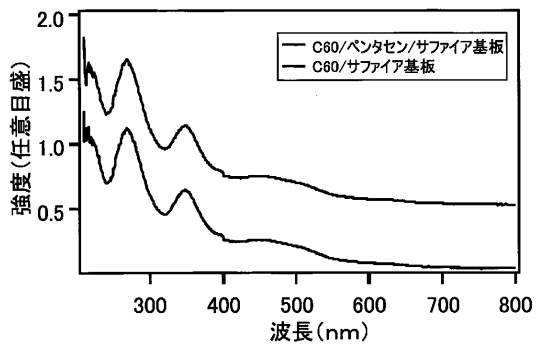
【 図 10 】

図 10



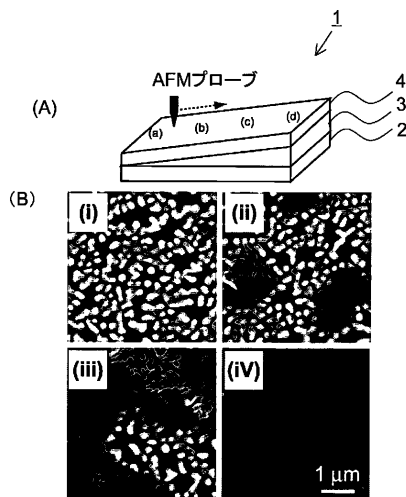
【 図 11 】

図 11



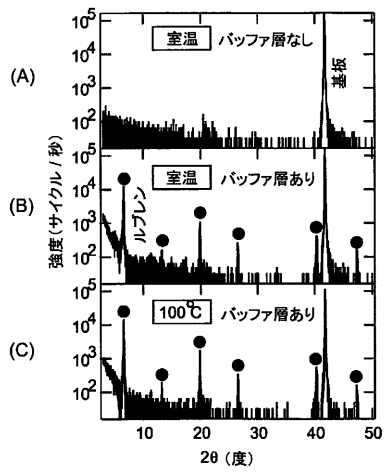
【 図 12 】

図 12



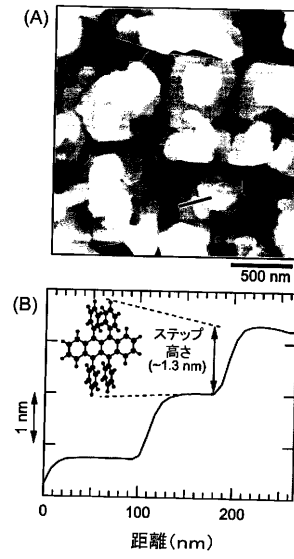
【 図 1 3 】

図 1 3



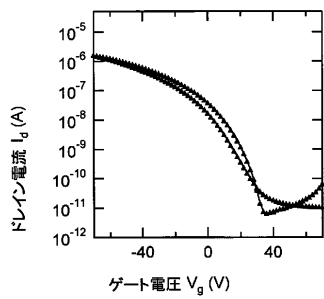
【 図 1 4 】

図 1 4



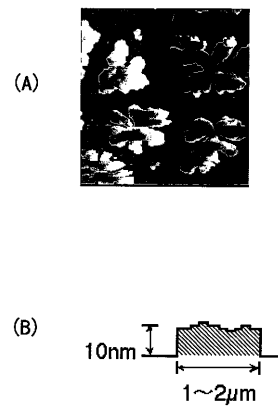
【 図 1 5 】

図 1 5



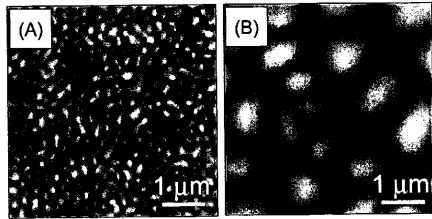
【 図 1 6 】

図 1 6



【図 17】

図 17



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-307172(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

H01L 51/40