

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 29 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K13797

研究課題名(和文) 微細な電極を有する印刷型有機トランジスタの高性能化と集積回路応用

研究課題名(英文) High-performance integrated circuit application of printed organic transistors with fine electrodes

研究代表者

竹田 泰典 (Takeda, Yasunori)

山形大学・有機材料システム研究推進本部・助教

研究者番号：40805636

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：従来のフォトリソグラフィ工程に迫る線幅5マイクロメートル以下が実現可能な反転オフセット印刷法と銀ナノ粒子印刷を用いて、微細な印刷型電極の形成に成功し、相補型集積回路へ応用した。印刷型電極表面の有機物残渣のトランジスタ特性への影響をXPS測定等で明らかにした。また、作製されたリングオシレータと増幅回路は、従来のインクジェット印刷法で形成された回路と比較して10倍以上の高速動作化を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、一般的に特性が低いとされてきた印刷法で形成された有機薄膜トランジスタ(OTFT)の特性劣化の要因の一つが銀ナノ粒子インク中に含まれる有機物が電極表面に残留していることであることを明らかにしたことで、印刷型OTFT特性の改善の指針が明らかになり学術的にインパクトがあると考えられる。また、微細なパターンングが可能な印刷法を用いることで集積回路の大幅な特性改善が実現できたことで、新しい電子デバイスの実現可能性が高まり、学術だけでなく産業界にも影響があると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We succeeded in forming fine printed electrodes using the reverse offset printing method and silver nanoparticles ink. Under optimum conditions, we achieved a line width of 5 μm or less, which is close to the conventional photolithography process, and applied it to a complementary integrated circuit. The effect of organic residue on the surface of the printed electrode on the transistor characteristics was clarified by XPS measurement. In addition, the ring oscillator and the amplifier circuit that were produced realized 10 times or more high speed operation compared with the circuit formed by the conventional inkjet printing method.

研究分野：印刷エレクトロニクス

キーワード：有機薄膜トランジスタ 印刷エレクトロニクス 集積回路 反転オフセット印刷 XPS表面分析

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜トランジスタ (Organic Thin Film Transistor : OTFT) は、有機半導体を半導体層 (活性層) に用いた TFT であり、有機材料の特徴である柔軟性や低温プロセスでのデバイス製造、また可溶性を活かした溶液プロセスでのデバイス製造という従来のシリコンを代表とする無機半導体にはない特徴を有している。このため、柔軟性を活かしたフレキシブルディスプレイやウェアラブルデバイスの開発、また印刷技術を適用した全印刷型製造プロセス開発や低コスト電子デバイスの開発に着目が集まっている。

OTFT を実際のデバイス実装や社会に普及させていくためには、OTFT の「可溶性」と「低温プロセス」を活かし、PET フィルムに代表される安価なフレキシブル基板上を用いた大面積領域に電子デバイスを製造することが必要不可欠である。

これまでに報告されている OTFT を用いて製造された有機集積回路の特性比較を図 1 に示す。集積回路の動作速度の比較には、インバータ回路をリング状に接続したリングオシレーターを構成した時の、1 段あたりの伝搬遅延時間 (Signal delay per stage) で比較されることが多い。2012 年にマックスプランク研究所の Hagen Klauk らの研究グループが真空蒸着法を主な製造プロセスとして、4.2 V 駆動で遅延時間 230 ns とい高速動作を報告している [1]。しかし、この結果は、特殊なメタルマスクによる短チャネルの実現と蒸着法で形成された有機半導体を用いて実現されている。一般的に、蒸着法で形成された有機半導体は特性が安定し性能も高い。印刷技術を用いて作製された有機集積回路の報告に着目していくと、大きく 2 つに分けることができ、それは (1) デバイス製造プロセスの一部に印刷法が用いられている場合と (2) 製造プロセスのすべてが印刷法や塗布法で成っているものである。 (1) では、低電圧駆動と低速動作 (600  $\mu$ s / 10 V [2])、もしくは高電圧駆動で比較的高速動作 (0.9  $\mu$ s / 50 V) [3]、(2) では高電圧駆動、低速動作 (31  $\mu$ s / 100 V) [4] というように、真空蒸着プロセスを用いて製造された集積回路と比較して性能が劣っていた。このため、真空蒸着法やスパッタ法、フォトリソグラフィ法といわれる従来のプロセスに匹敵する性能をもつ有機集積回路を印刷法により実現することが OTFT を用いた電子デバイスの実用化に重要な課題となる。

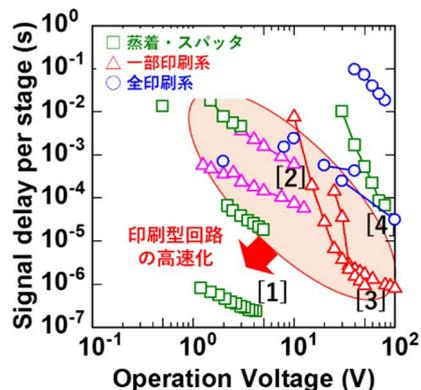


図 1. 有機集積回路の動作速度の現状

申請者は、これまでインクジェット印刷法を主軸として有機集積回路に関する研究を行ってきた [2,5]。この中で、(1) 印刷型電極の形成精度の低さ (低解像度、微細化が困難) や (2) 高いコンタクト抵抗による短チャネル化時の移動度の低下という課題が印刷型有機集積回路の特性向上に向けて重要であることが分かった。印刷型電極の電極形状は、印刷手法に大きく依存しており、一般的にオフセット印刷の方が印刷版から転写体を介して基材にインクが転写されるため、高精細な電極が形成しやすく、高解像度化 (電極の微細化) も可能である。申請者は、これまで反転オフセット印刷法を用いた電極形成と OTFT への応用に関する研究も行ってきており [6]、電極の電極形状の安定化と微細化に成功している。しかし、高いコンタクト抵抗を有しており、非常に性能は低いものであった。これより、電極の微細化と同時にコンタクト抵抗の低減を行うことが非常に重要であることが明らかになった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、印刷法によって作製された OTFT の特性を向上させることと、増幅回路や発振回路など集積回路の高性能化 (高速動作化) を実現し、センサデバイスと組み合わせた新しい電子デバイス実現への作製プロセス開発や電気的特性改善手法の指針を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

初めに、本研究で用いる電極形成法である反転オフセット印刷法のプロセス概略図を図 2 に示す。印刷プロセスは大きく 3 つに分けることができる。(1) 転写体となるブランケット上への導電性インク (銀ナノ粒子インク) の塗工、(2) 銀印刷版を用いたブランケット上の銀ナノ粒子インク薄膜のパターニング、(3) ブランケット上に残った薄膜の基材への転写である。

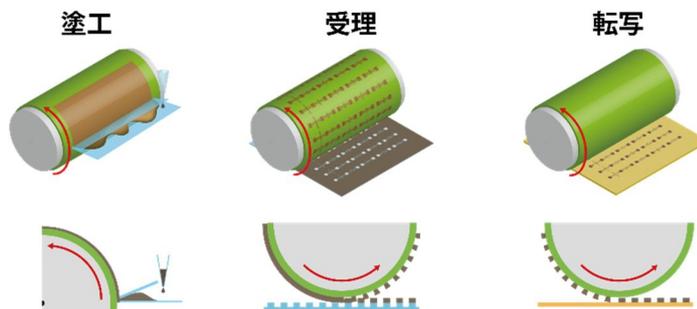


図 2. 反転オフセット印刷法のプロセスフロー

銀ナノ粒子インクと転写体であるブランケットの選定：銀ナノ粒子インクを PDMS を主成分

とするブランケット（転写体）上に実際に塗工し、均一な膜が形成できるかどうか塗工を試行する。

印刷型銀電極への表面処理方法：印刷型銀電極表面の洗浄方法には、有機溶媒への浸漬（IPA）、プラズマ表面クリーニング（N<sub>2</sub>）と、OTFTのソース・ドレイン（SD）電極表面の改質では一般的なペンタフルオロベンゼンチオール（PFBT）を組み合わせ、p型OTFT用のSD電極を形成しトランジスタ特性を比較した。また、X線光電子分光法（XPS）により表面分析を行い、表面の物性状態を測定した。

相補型有機集積回路の作製：相補型集積回路は、p型有機半導体を用いたp型OTFTとn型有機半導体を用いたn型OTFTの両方を集積して作製される。ここでは、n型OTFTの上にp型OTFTに形成される積層構造を用いてデバイスを作製した。ここで、n型OTFTは、ボトムコンタクト・トップゲート（BC-TG）、p型OTFTは、ボトムコンタクト・ボトムゲート（BC-BG）構造を用い、同一平面状のp型とn型OTFTのSD電極形成を防ぎ、p型とn型それぞれに適した電極表面修飾（自己組織化単分子膜）を浸漬法で処理することを可能にしている。今回、絶縁膜の形成には、化学気相成長（CVD）で形成されるパリレン（ポリパラキシレン）を用いているが、他の層は印刷/溶液法で形成されている。積層構造を用いた相補型有機集積回路のデバイス構造概略図を図3に示す。

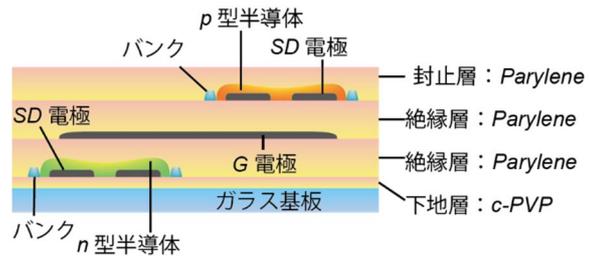


図3. 積層構造を用いた相補型集積回路の概略図

#### 4. 研究成果

本研究で得られた成果を次に示す。

##### ・(1)微細電極の形成(銀ナノ粒子インクとブランケットの選定)

反転オフセット印刷装置にセットされたPDMSを主成分とするブランケット（転写体）に銀ナノ粒子インクを塗工し、インクの塗工性（濡れ性）や薄膜の均一性を評価したのちに、印刷版を用いたパターンニング性能の評価を行った。

様々なインクを用いて評価を行った結果、最終的には銀ナノ粒子インクにはRO100GE（フューチャーインク株式会社）又はL-Ag RP/T2-D12（株式会社アルバック）とブランケットにはシルブラン（株式会社金陽社）の組み合わせで、高精度な印刷パターンを実現した。図4に本印刷法で形成された電極の顕微鏡像を示す。形成された印刷型銀電極は、線幅 5.5 μm / 線間隔 1 μm 以下を実現し、印刷法で形成された銀電極では非常に高い印刷性を示した。



図4. 印刷法で形成された銀電極（線幅 5.5 μm）

##### ・(2)印刷型銀電極への表面処理

(1)で導出された条件を元に、OTFT用の電極パターンを形成した。形成された銀電極の表面には、加熱（焼成）後にも銀ナノ粒子インク中に含まれている有機材料が残渣として存在し、OTFTへ応用した際には、有機半導体材料からSD電極への電荷注入の妨げとなる。このため、電極表面のクリーニング手法の探索を行った。また、電極表面への自己組織化単分子膜（SAM）の効果も同様にOTFT特性の比較により観測した。

DTBDT-C<sub>6</sub>（東ソー株式会社）を有機半導体、パリレン（diX-SR）を絶縁膜に用いて、ボトムコンタクト・トップゲート（BC-TG）構造のOTFTを形成した。作製されたOTFTチャネル長は25 μm、チャネル幅は500 μmである。作製されたOTFTは、未処理の場合には、0.006 cm<sup>2</sup>/Vsであったが、焼成後にイソプロピルアルコール（IPA）に浸漬させることで、0.04 cm<sup>2</sup>/Vsまで向上することが分かった。また、焼成後に窒素プラズマ（N<sub>2</sub>）で表面を処理することで、2.35 cm<sup>2</sup>/Vsまで向上することが分かった。しかしながら、窒素プラズマ処理の場合には、非常に大きなヒステリシスが発生しており、その影響による移動度の過大算出も含まれていると考えられる。

次に、SAM処理の効果であるが、IPA処理後にペンタフルオロベンゼンチオール（PFBT）処理を行った結果、0.4 cm<sup>2</sup>/Vsの移動度を得ており、SAM処理の有無で約10倍の特性の改善の効果が見られた。更に窒素プラズマ処理後にPFBT処理を行うことで、1.66 cm<sup>2</sup>/Vsの移動度が達成され、未処理の状態から大幅な特性の改善に成功した。PFBT処理を行った際には、大きなヒステリシスの影響は見られなかった。表1にOTFT特性の比較を示す。

表 1. 電極表面洗浄と電極表面修飾の違いによる OTFT の特性比較

	Nontreated	IPA	N <sub>2</sub> Plasma	IPA-PFBT	N2P-PFBT
$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	0.006	0.04	2.35*	0.40	1.66
V <sub>th</sub>	-6.22	-6.38	-1.06	-0.93	-0.03

この時、XPS による電極表面の分析を行った。検出された元素は C、O、F、Cl、Ag であり、未処理の場合には、多くの炭素 (C) が検出されており、IPA 処理を行うことで僅かに炭素 (C) が減少、窒素プラズマ処理後には、大幅な炭素 (C) の減少が観測された。これは、電極表面に残留する有機物が電荷の注入を阻害していることを示唆している結果である。

・ (3)相補型有機集積回路の作製

相補型集積回路の作製プロセスを構築し、実際にリング発振回路(リングオシレータ)と増幅回路の作製を行った。相補型集積回路の構築では、p 型有機半導体に diF-TES-ADT を用いて研究を行った。これは、過去にインクジェット印刷法を用いて作製された集積回路の結果と比較し、短チャンネル化による特性改善の効果を観るためである。相補型集積回路には、積層構造を用いており構造は図 3 に示した通りである。多くの工程を有しているが、主に印刷プロセスで作製されるため必要な作製時間は比較的短時間である。

作製されたリングオシレータは、インクジェット印刷法と比較して凡そ 10 倍の高速動作化に成功した(図 5: 緑は真空プロセス、青・赤は一部印刷プロセス、橙色は全印刷プロセス)。これは、電極の微細化による上下電極間オーバーラップ寄生容量の低減によるものと、短チャンネル化により高速動作化実現されたと考える。

また作製された増幅回路の入出力特性とオープンループゲイン特性を図 6 に示す。増幅回路は、入力に 50 Hz / 50 mV の微小なサイン波を入力したところ 1 V のサイン波を出力した。この結果より、20 倍の増幅効果があることが分かった。また、過去に測定されたインクジェット印刷法で形成された増幅回路とゲイン特性を比較したところ、反転オフセット印刷法(図 6 中では ROP)はインクジェット印刷法(図 6 中 IJ-P)と比較して、約 40 倍の高速動作化を実現していることが分かった。これは、リングオシレータの結果と同様に、電極の微細化による寄生容量とチャンネル長の低減による効果であると考えられる。

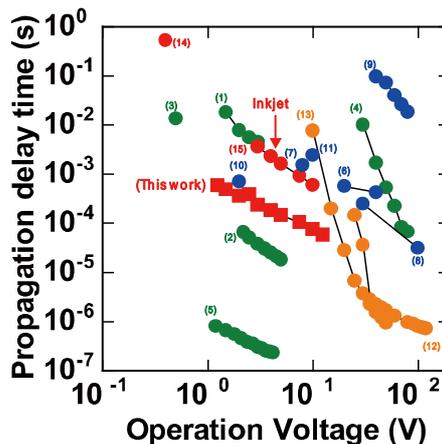


図 5. リングオシレータの特性比較

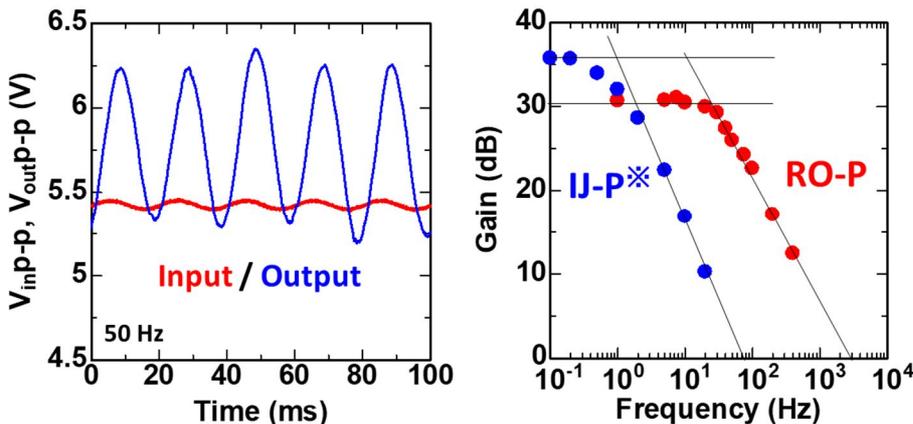


図 6. 作製された増幅回路の電気的特性 (左: 入出力特性、右: オープンループゲイン特性)

これらの結果より、印刷法で形成された銀電極表面の有機物除去、SAM 処理が OTFT 特性向上に大きく影響することが明らかになった。また、微細なパターンを実現可能な反転オフセット印刷を用いることで、リングオシレータ回路や増幅回路といった有機集積回路の大幅な特性改善が達成された。これより、一部であるがセンサデバイスと組み合わせた新しい電子デバイス実現への作製プロセス開発や電気的特性改善手法の指針が明らかになった。

**【参考文献】**

[1] F. Ante et al., *small* **8**, 73 (2012). [2] Y. Takeda et al., *Sci. Rep.* **6**, 25714 (2016). [3] A. J. Kronemeijer et al., *Adv. Mater.* **24**, 1558 (2012). [4] S. Mandal et al., *Org. Electron.* **20**, 132 (2015). [5] Y. Takeda et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 04DK03 (2015). [6] Y. Takeda et al., *Adv. Electron. Mater.* **4**, 1700313 (2018). [7] Y. Takeda et al., *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2**, pp.763-768 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yasunori Takeda, Tomohito Sekine, Rei Shiwaku, Tomohide Murase, Hiroyuki Matsui, Daisuke Kumaki, Shizuo Tokito	4. 巻 8
2. 論文標題 Printed Organic Complementary Inverter with Single SAM Process Using a p-type D-A Polymer Semiconductor	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 applied sciences	6. 最初と最後の頁 1331
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.3390/app8081331">https://doi.org/10.3390/app8081331</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 竹田泰典、塩飽梨、村瀬友英、関根智仁、松井弘之、熊木大介、時任静士
2. 発表標題 電極処理不要なp型高分子半導体を用いた相補型リングオシレータ回路
3. 学会等名 第79回 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yasunori Takeda, Kazuma Hayasaka, Rei Shiwaku, Susumu Morita, Tomohito Sekine, Tomoko Okamoto, Yasuhiro Tanaka, Hiroyuki Matsui, Daisuke Kumaki, Kousuke Tanabe, Shizuo Tokito
2. 発表標題 Organic Complementary Integrated Circuits Fabricated with Reverse Offset Printed Electrodes
3. 学会等名 First International Conference on 4D Materials and Systems (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹田泰典、逸見悠大、山崎錬、圓岡岳、村瀬友英、関根智仁、松井弘之、熊木大介、時任静士
2. 発表標題 均一なチャンネル長を有する印刷電極を用いた塗布型有機トランジスタの特性ばらつき評価
3. 学会等名 第66回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----