

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600048

研究課題名(和文) ナノスケールのオール塗布型トランジスタ作製

研究課題名(英文) Fabrication of fully solution-processed nano-scale transistors

研究代表者

坂上 知 (Sakanoue, Tomo)

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号：60615681

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：塗布によって低コストかつ簡便に微細な電極配線や有機半導体をナノスケールでパターンニングするための基盤技術を確立し、塗布型高性能トランジスタの作製を目的とした。塗布パターンニングのための新たな基盤技術として、撥液性のフッ素系ポリマーを微細加工するためのフォトレジストを開発し、基板上に親撥処理を施す技術を確立した。金属あるいは半導体インクは、基板の親液部分にのみ形成され、微細なパターンが形成可能なことを確認した。またこの技術を100 ppiのディスプレイのバックプレーン回路の作製へと応用し、産業化にも十分に適用可能な技術であることを示した。

研究成果の概要(英文)：A noble fine nanoscale patterning technique of metallic electrodes and organic semiconductors from solution process was developed for fabrication of low-cost and high-performance transistors. The key technique developed for is the patterning of fluorinated polymer films of which the hydrophobicity was used as the repellent bank. The newly developed photoresist was able to form spin-coated films even on the hydrophobic fluorinated polymers and enabled patterning of hydrophobicity on the substrate, which enabled patterning of metal or semiconductor films by using selective dewetting technique. Furthermore, this technique was utilized for fabricating backplane circuits of active-matrix display having 100 ppi resolution.

研究分野：有機トランジスタ

キーワード：有機トランジスタ イオン液体 フッ素系界面活性剤 フッ素系ポリマー フォトレジスト

1. 研究開始当初の背景

近年、超低コストの電子デバイス作製や、生産エネルギーの省エネルギー化を実現するためにインクジェットやグラビア印刷などによって電子デバイスを作製するプリンテッドエレクトロニクスが注目されている。最近では、日米欧の各国で予算規模の大きな産学連携プロジェクトが動き、RF-ID タグやディスプレイなどが試作されて実用化が期待されている。

一方で、現在実現されている塗布型トランジスタは、現実の製品へ利用を考えた際には、多くの課題を残している。デモンストレーションとしてトランジスタを印刷プロセスによって作製した報告や、電荷移動度も充分大きなものも報告されているが、シリコンや酸化半導体等の現在のデバイスには劣るために、技術のシーズとニーズはマッチングしているとは言いがたい。特に印刷技術のパターニング精度は未熟で、シリコンや酸化半導体で求められる加工スケールを十分に満足させるものは少ない。例えば、一般的にディスプレイのバックプレーンではフォトリソグラフィによって加工された数ミクロンのチャンネル長を有するトランジスタが作製されているが、多くの場合、印刷技術によって実現されるチャンネル長は10ミクロン以上の解像度の低いものであった。この解像度の低さを解決するために、現状の印刷プロセスの解像度を高めることも検討されており、数ミクロンのものも報告がされてきている。しかし、新たな印刷技術、印刷装置の開発は、大掛かりな印刷装置の導入が求められ、プリンテッドエレクトロニクスのそもそものメリットである低コスト化とは相反してしまいかねない。そのため、低コストで高スループットという印刷技術の本来の利点を失わずに、現在のフォトリソグラフィの解像度を超えてナノスケールのパターニングが出来れば、プリンテッドエレクトロニクス技術のブレイクスルーとなり得る。

トランジスタを塗布で作製する上でのもう一つの課題は、ゲート絶縁膜である。数マイクロ～ナノスケールのチャンネル長を有するトランジスタでは、スケーリング則に従ってゲート絶縁膜も十分に薄くしなければ、ソース・ドレイン間の横電界のみによって電流が流れてしまい、ゲート電圧による電流変調が十分にできない。このため、プリンテッドエレクトロニクスにおいては、十分に薄いゲート絶縁膜を塗布技術によって作製することが求められる。しかし、塗布によって作製したゲート絶縁膜において十分な絶縁性を確保するためには、一般的に百ナノメートル以上と分厚いことが課題となっている。

さらにトランジスタの集積化を考えた際には、各素子の分離が求められる。有機半導体材料は塗布によって製膜可能であるが、却って微細な素子間の分離が困難となっており、リーク電流やクロストークと言った問題

を抱えており、塗布による素子分離の手法確立も急務となっている。

2. 研究の目的

本研究では、従来の塗布技術の限界を超える解像度での塗布パターニングに挑戦し、ナノスケールのオール塗布トランジスタ作製およびそのための周辺技術の確立を目指す。有機半導体やカーボンナノチューブ、酸化半導体など、塗布によって形成できる半導体材料には多くのものが提案され、実用に十分な性能を示すことが明らかとなっているが、最先端のエレクトロニクスに対応できるだけのパターニング技術には多くの問題点がある。そこで、本研究では、(i) 容易な塗布法でナノスケールの電極を作製すること、(ii) 短いチャンネル長を有するトランジスタにおいても短チャンネル効果の問題がないデバイスを作製する方法を確立すること、(iii) 塗布によって作製した半導体薄膜をパターニングする技術を確立すること、の3点を目的とした。

3. 研究の方法

上述の(i) および(iii)のパターニングの目的に対しては、フッ素系ポリマーを微細加工し撥液バンクとして利用する手法を提案し、半導体インクあるいは金属ナノインクの濡れ性を基板上でコントロールすることを検討した。フッ素系ポリマーにはサイトップを用い、これをナノスケールに加工することでインクの付着の制御をナノスケールで行うことを試みた。大きな課題に、フッ素系ポリマーは撥液性が高く、その表面にはレジストが塗布できずにパターニングが難しいという課題があった。そのため、始めにフッ素系ポリマー自身をソフトナノインプリント技術やリソグラフィ技術を用いてパターニング加工する技術の確立を行った後に、実際にインクを塗布し、電極および半導体パターンを微細にコントロールすることを試みた。

(ii)の課題のゲート絶縁膜の薄膜化には、電解質をゲート誘電体として用いる手法を検討した。一般的には極薄の塗布型絶縁材料を用いられるが、極薄膜での均一性を実現することは難しい。さらに、ピンホールや絶縁破壊の可能性も高く、将来的な産業化には適用は難しい。そこで全く新しいゲート絶縁層として、近年注目されているイオン液体をゲート絶縁膜とする技術を利用した。電解質に電圧を印加すると、電極/電解質界面の極薄い領域(およそ1ナノメートル)に電界が集中するため、擬似的に極めて薄い絶縁層を用いた効果と同等の効果が期待できる。また、電極間距離に関わらずに、印加電圧は電極界面/電界質界面にのみに集中する。そのため、デバイス作製時に精密に制御をしていく必要がないという点に大きなメリットを有する。そこで電解質材料にイオン液体を用いて短チャンネルのトランジスタの駆動を試みた。

4. 研究成果

はじめに(i)および(iii)の課題に対して、熱ナノインプリントによってフッ素系ポリマーをパターンニングし、撥液バンクを作製することに取り組んだ。基板上にサイトップを塗布し、サイトップのガラス転移点 (108°C) を超える温度 120 °C で石英製モールドを押し付けてモールドパターンを転写した後に、酸素プラズマで削ったが、良好なパターンの転写はかなわなかった。特にフッ素系ポリマー薄膜が基板界面、あるいはモールド側の界面から剥がれるかをコントロールできずうまくパターンが転写することがかなわなかった。そこで、フォトリソグラフィ技術によってフッ素系ポリマーのパターンニングを検討した。しかし、サイトップのようなフッ素系ポリマーは、表面自由エネルギーが極めて小さいために、フォトレジスト等の膜を製膜することが出来ない。酸素プラズマ等で表面改質をすることで塗布が出来ることが報告されているが、この場合だと優れた撥液性まで失われ、半導体および金属ナノインクの撥液バンクとしての機能は失われてしまう。そこで、新たなパターンニングの手法として、フッ素系界面活性剤をフォトレジストに混合させることを検討した。様々なフッ素系界面活性剤を検討した結果、ポリマー性かつノニオン系のフッ素系界面活性剤 (AGC セイミケミカル製 S-386) をポジ型フォトレジスト S1813G (ロームアンドハース製) に混合させた溶液は、サイトップ上でスピコートをした際にも良好なレジスト薄膜が形成できることを見出した。

フッ素系界面活性剤の効果を確認するために、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (PGMEA) の液滴の接触角を測定した (図 1 (b), (c))。接触角はフッ素系界面活性剤を添加前の 110° から 50° まで低下し、フッ素系ポリマー上でも塗布が可能なレベルまでに濡れ性が向上していることが分かった。このフッ素系界面活性剤の導入は、その後の UV 露光や現像等の通常のフォトリソグラフィのプロセスにも大きな影響は見られず、良好なレジストパターンをフッ素系ポリマー上に形成できることを見出した。このパターンに酸素プラズマエッチングを行った後に、レジストをアセトンにて除去すると、フッ素系ポリマーのパターンを基板上に作製することが可能となった (図 2 (a))。作製されたパターンは良好な撥液性を持っているために、様々なインクをパターンニングできる。図 2 (b) には例として、電極で用いる銀ナノインクを塗布した際の顕微鏡写真を示す。所有のフォトリソグラフィの装置の関係上、電極間隔は $20\ \mu\text{m}$ と広いが、良好なパターンが形成されている。Deep UV 光を用いたフォトリソグラフィ等を利用すれば、より高精細なパターンも可能であり、ナノスケールへの適用も可能になると考えられる。

実際に、素子の集積化の実現のために 100

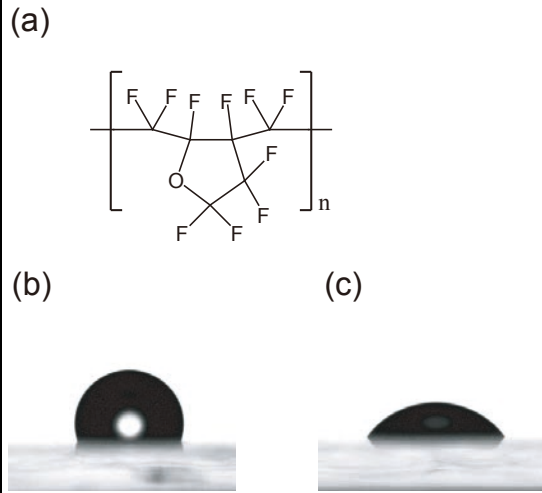


図 1 (a)撥液バンクとして用いたフッ素系ポリマーサイトップの構造。(b), (c)サイトップ膜上の PGMEA 液滴の接触角の変化。フッ素系界面活性剤を添加していない PGMEA 溶液 (b)、フッ素系界面活性剤を 0.02 wt% の添加した際の PGMEA 溶液の接触角 (c)。

ppi のディスプレイへ有機半導体のパターンニングの技術を適用した。図 2 (c) には本技術を用いて作製したディスプレイのバックプレーンの顕微鏡写真を示す。駆動トランジスタ、選択トランジスタのサイズは $50\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ および $28\ \mu\text{m} \times 29\ \mu\text{m}$ であり、所望の部分のみに有機半導体が形成されていることが分かる。このパターンニングの効果はオン/オフ比の性能として極めて顕著に観察された。図 3 には有機半導体に 2,8-difluoro-5,11-bis(triethylsilylethyl) anthradithiophene (diF-TESADT) を用いた際の駆動トランジスタの特性を示す移動度は、パターンニングなしの場合では $1.3\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、パターンニングを行った場合は $1.2\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ とほとんど差はなく、パターンニングのプロセスにおいて移動度の低下はないことが分かる。一方で、パターンニングをすることで、オン/オフ比は 10^2 から 10^7 と劇的な変化を与えた。これはパターンニングされたために、トランジスタのチャネル部分以外のところから流れるリーク電流を抑制できたことに起因している。特にディスプレイでのリーク電流は素子間のクロストークや消費電力に大きく影響をおよぼすため、半導体パターンニングがディスプレイ設計には極めて重要であると言える。

さらに、このトランジスタのバックプレーン回路を有機 EL パネルと組みあせることで作製した解像度 100 ppi のフレキシブルディスプレイに映像を出すことに成功した。これは、本手法が実際のフレキシブル有機 EL ディスプレイへと適用できるほどに、産業的にも応用が期待できることを示している。

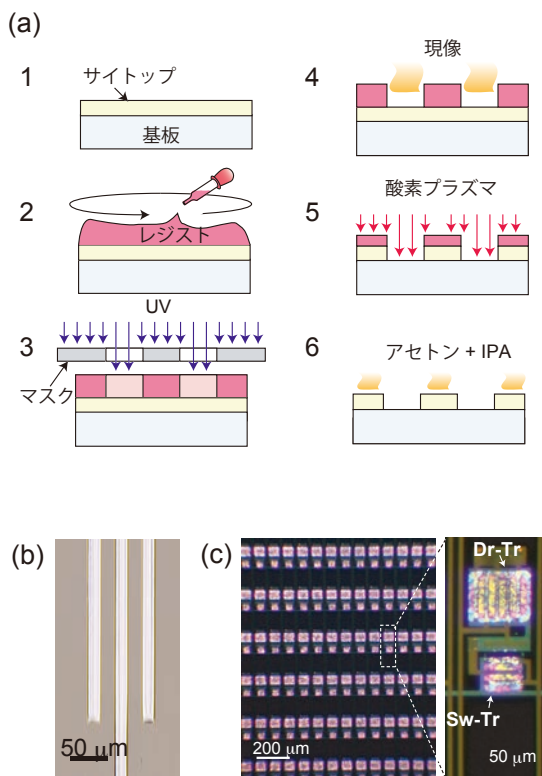


図2 (a) サイトトップのパターニング方法。サイトトップが形成された基板の上にフッ素系界面活性剤を含んだレジストを塗布し、通常のリソグラフィを行う。その後酸素プラズマエッチング、およびアセトン、IPAで洗浄することでサイトトップのパターニングが可能となる。サイトトップのパターン上は撥液性、基板上は親液性であるために、半導体インクあるいは金属ナノインクは基板表面が出ている部分のみに選択的にと不可能である。(b) サイトトップを撥液バンクとして作製された銀ナノインクから作製された電極。(c) サイトトップをサイトトップを撥液バンクとして作製された 100 ppi の解像度を有するディスプレイのバックプレーン回路。

(ii) のゲート絶縁膜の課題検討のためには、リソグラフィを用いて作製した 2 ミクロンの短チャネル電極の上に高分子半導体 poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (PBTTT) 膜を作製し、ゲート誘電体にはイオン液体 1-Butyl-1-methyl-pyrrolidinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (BMP-TFSI) を用いてデバイスを作製した。図には作製したデバイスの構造、出力特性および伝達特性を示す。0.5 V のゲート電圧印加によって明瞭なトランジスタ特性が観察されている。重要な点として、わずか 0.5 V の電圧以下にもかかわらず、トランジスタが良好な飽和特性を見せていること、またオン/オフ比が 10^4 という電流の変調が実現された点である。このことから、2 ミクロンとい

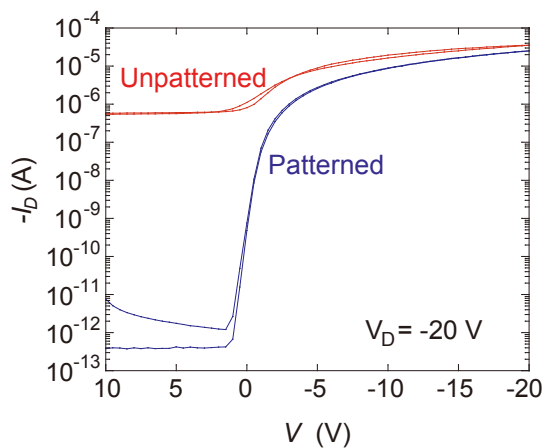


図3 有機半導体のパターニングの有無によるトランジスタの伝達特性の比較。パターニングによってオン/オフ比が 10^2 から 10^7 へと大幅に向上している。

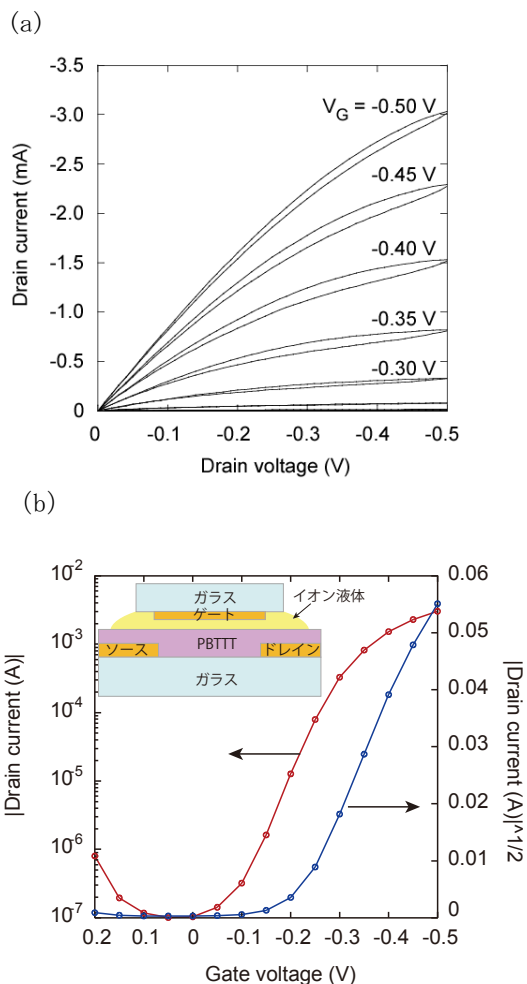


図3 イオン液体をゲートとする PBTTT を用いた出力特性 (a) およびドレイン電圧 -0.5 V 時の伝達特性 (b)。ソース/ドレイン電極はガラス基板上に作製され、その上に PBTTT スピンコート膜が形成されている。その上にイオン液体 BMP-TFSI を滴下してゲート電極と成る金をパターニングした基板を置いている (b) 図中)。

う短チャネルのトランジスタにおいても、イオン液体を利用することで、良好なトランジスタが実現できることが分かった。本デバイスのようにイオン液体をゲート絶縁体として用いるデバイスでは、イオン液体が半導体の中に染みこみ、電荷の蓄積量を求めて移動度を算出するのは困難と成る。そこで、電荷の蓄積量を求めてデバイスの移動度を求めるために、分光によってキャリア密度の蓄積量の算出を行った結果、 $3.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ という値が得られ、そこから電荷移動度を求めると $0.76 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という PBTTT デバイスとしてはリーズナブルな移動度を求めることが出来た。

以上をまとめると、撥液バンクを利用して、塗布によって電極や半導体層をパターンニング形成する手法を提案し、高解像度ディスプレイに応用できることを示した。特に新たに構築したフッ素系ポリマーを微細加工する技術は、様々な機能性のインクをパターンニングする手法として有用であると考えられる。一方で、本手法はナノスケールの塗布型デバイス作製に十分に適応可能であると考えられるが、装置の都合上マイクロスケールに留まってしまった点には課題が残った。今後、ナノスケールのデバイス作製とその動特性の測定等を検討していくことが望まれる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3件)

1. K.Maruyama, K. Sawabe, T. Sakanoue, J. -P. Li, W. Takahashi, S. Hotta, Y. Iwasa, T. Takenobu “Ambipolar light-emitting organic single-crystal transistors with a grating resonator”*Sci. Rep.* 5:10221, 1-10 (2015). DOI:10.1038/srep10221, 査読有
2. M. Masashi, H. Katagiri, T. Sakanoue, S. Tokito “Characterization of new rubrene analogues with heteroaryl substituents” *Cryst. Growth Des.* 15, 442-448 (2015). DOI:10.1021/cg501519a, 査読有
3. T. Sakanoue, M. Mizukami, S. Oku, Y. Yoshimura, M. Abiko, S. Tokito “Fluorosurfactant-assisted photolithography for patterning of perfluoropolymers and solution-processed organic semiconductors for printed displays” *Appl. Phys. Expr.* 7, 101602 (2014). DOI:10.7567/APEX.7.101602, 査読有

〔学会発表〕(計 3件)

1. M. Masumi, T. Sakanoue, W. Takahashi, S. Hotta, T. Takenobu “Investigation of optical losses in BP3T-based light-emitting transistors” Eighth International conference on

molecular electronics and bioelectronics, 22-24 June 2015, Tokyo.

2. M. Miyazaki, T. Sakanoue, W. Takahashi, S. Hotta, T. Takenobu “Polaron effect on optical amplification characteristics of BP3T single crystals” The 5th international symposium on organic and inorganic electronic materials and related nanotechnologies (EM-NANO2015), 16-19 June 2015, Niigata.
3. T. Sakanoue, “High performance organic light-emitting device based on light-emitting polymers and ionic liquids” 2014 International Conference for leading and young materials scientists (IC-LYMS) 23 December, 2014, Sanya, China. 招待講演

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1件)

名称：テトラセン誘導体およびその製造方法およびそれを用いた有機トランジスタ素子、ならびにそれら素子から構成される有機エレクトロニクスデバイス

発明者：儘田正史、坂上知、時任静士、片桐洋史

権利者：国立大学法人山形大学

種類：特許

番号：特願 2014-077476

出願年月日：2014年04月04日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂上 知 (SAKANOU, Tomo)

早稲田大学・理工学術院・主任研究員

研究者番号：60615681

(2) 研究連携者

水上 誠 (MIZUKAMI, Makoto)

山形大学大学院・理工学研究科・准教授

研究者番号：70625524