

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17457

研究課題名(和文)印刷薄膜トランジスタ高性能化に向けた印刷電極の仕事関数制御

研究課題名(英文)Work function control of printed electrode for high performance printed thin film transistors

研究代表者

熊木 大介 (Kumaki, Daisuke)

山形大学・有機材料システム研究推進本部・准教授

研究者番号：80597146

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電極化した後の仕事関数を制御できる、有機半導体デバイス高性能化のための新しい銀ナノ粒子インクを開発することを目的とする。銀ナノ粒子を被覆する有機保護分子に極性の大きい有機分子を意図的に導入し、焼成後もその分子だけを電極内に残存させることで、印刷された銀ナノ粒子電極の仕事関数を制御する。仕事関数制御によって、有機半導体とのエネルギー障壁を低減することができ、最終的には、有機トランジスタの低電圧動作や集積回路における寄生抵抗低減などデバイス高性能化につなげる。

研究成果の概要(英文)：In this research, we have developed new silver nanoparticle ink, which can control the work function after electrode fabrication, for high performance organic semiconductor device. By intentionally introducing a large polar organic molecule on the silver nanoparticle surface as the organic protective molecule, the work function of the printed silver nanoparticle electrode can be controlled by the electrode sintering. The controlled work function can reduce energy barriers with organic semiconductors and printed electrode, lead to higher device performance such as low voltage operation of organic transistors and reduced parasitic resistance in integrated circuits.

研究分野：有機半導体デバイス

キーワード：有機トランジスタ 銀ナノ粒子インク 仕事関数 電荷注入障壁

1. 研究開始当初の背景

近年、シリコン半導体や酸化物半導体に匹敵する $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の移動度を示す、高結晶性の塗布可能な有機半導体が報告されており、有機トランジスタの性能向上が目覚ましい。塗布型有機半導体の高移動度化が進む一方で、電極と有機半導体のエネルギー障壁などに起因した大きなコンタクト抵抗がトランジスタの動作速度を大きく律速しており、回路応用にとって非常に大きな課題となっている。

これまでの先行研究では、エネルギー障壁を低減するための蒸着電極の表面処理法 (Nature Materials, 7, 216) や、エネルギー障壁が小さい電極材料や酸化物を蒸着積層する電極構造 (Applied Physics Letters, 90, 073504) が報告されているものの、近年開発が進む、印刷可能な電極材料 (例えば金属ナノ粒子インク等) を用いて有機半導体とのエネルギー障壁を低減できるような界面設計手法に関しては、明らかになっていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、電極化した後の仕事関数を制御できる、有機半導体デバイス高性能化のための新しい銀ナノ粒子インクを開発することを目的とする。銀ナノ粒子を被覆する有機保護分子に極性の大きい有機分子を意図的に導入し、焼成後もその分子だけを電極内に残存させることで、印刷された銀ナノ粒子電極の仕事関数を制御する。仕事関数制御によって、有機半導体とのエネルギー障壁を低減することができ、最終的には、有機トランジスタの低電圧動作や集積回路における寄生抵抗低減などデバイス高性能化につなげる。

3. 研究の方法

大きく分けて、①仕事関数制御できる銀ナノ粒子インクの合成、②有機トランジスタの高性能化の2つの研究内容で進める。①では、仕事関数制御と分散安定性が両立する銀ナノ粒子の合成に重点を置く。②では、本銀ナノ粒子を用いてデバイス構造を最適化しながら高性能化を図る。仕事関数制御に適した有機保護分子の選定や、印刷装置に適したインク溶媒の選定が重要となるため、適宜、初年度にも、インクジェット装置などを用いてデバイス作製の予備検討を進め、印刷装置に合うインク特性を検証しながらインク改良を進める。

4. 研究成果

(1) 導入する保護分子の検討

電極に導入して仕事関数制御に効果が見込まれるドナー性、アクセプタ性の保護分子の選定を行った。これまでのデバイス実験の検討結果から、ドナー性分子としてメチルベンゼン骨格を持つ保護分子、アクセプタ性分

子としてパーフルオロベンゼン骨格を持つ保護分子を選択した。それらを使って電極表面処理を行った結果を図1に示した。仕事関数を 4.1eV ~ 5.3eV まで変化させることが可能であることが確認できた。

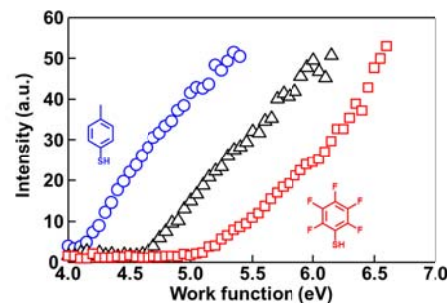


図1 仕事関数の変化

(2) 銀ナノ粒子インクの合成

次に、選定した仕事関数制御に有効と考えられる保護分子をさまざまな導入して新規な銀ナノ粒子を合成した。合成法はすでに報告されているシュウ酸架橋銀アミン錯体を経由した熱分解法を用いた (M. Kurihara et al., J. Nanosci. Nanotechnol. Vol. 9, p. 461 (2009))。

銀ナノ粒子は、ナノメートルオーダーの銀ナノ粒子の周囲を界面活性剤となる有機保護分子が被覆した構造となっており、適切な有機保護分子を導入することで各種溶媒に安定に銀粒子を分散させることが可能となる (図2)。

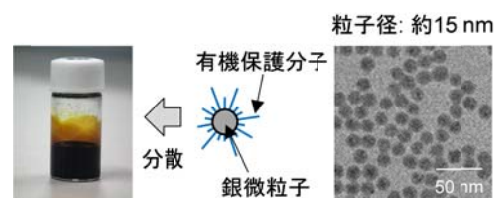


図2 銀ナノ粒子インクと粒子サイズ

図3に示されるように、合成した銀ナノ粒子インクのスピコート成膜後の膜の平滑性の評価することで、銀ナノ粒子の各種溶媒に対する分散安定性について一時的なチェックを行った。分散性の高いインクでは、非常に平滑な膜面を形成できたのに対して、分散性が悪いインクでは、非常に平滑性が悪くクラックなども見受けられた。溶媒の組み合わせを最適化することで分散性の高いインクへ改良することができた。

また、スピコート膜を用いて導電性の測定、仕事関数測定を行った。合成した各銀ナノ粒子インクについて、 120°C で30分の焼成後の電極の体積抵抗率を評価し、電気特性の評価を行った。銀ナノ粒子の構造と溶媒の組

み合わせを最適化することで、120℃の焼成で $10 \mu \Omega \text{ cm}$ 以下の体積抵抗率を得ることができた。また、その時の仕事関数を測定した結果、4.2eV~5.2eVの範囲で仕事関数を制御できることが確認でき、目的とする銀ナノ粒子インクの合成に成功した。



図3 スピンコート膜の平滑性

(3) 銀ナノ粒子インクの印刷特性

合成した銀ナノ粒子をデバイス応用するため、図5に示されるインクジェット装置で塗布できるインクへ改良を試みた。銀ナノ粒子はコロイド状態で分散しているため、溶媒の極性に分散安定性が大きく左右される。合成した銀ナノ粒子と相溶性が高い溶媒を選定し分散安定性の改善を図った。

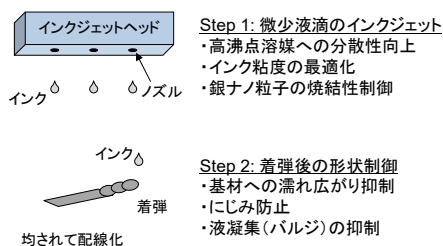


図4 インクの改良



図5 インクジェット装置



線幅: $60 \mu\text{m}$
線間隔: $10 \mu\text{m}$

図6 印刷配線の顕微鏡写真

図6にインクジェット装置を使って印刷した電極の顕微鏡写真を示した。線幅 $40 \mu\text{m}$ の微細な配線を描画できることが確認できた。また、焼成温度 120°C で $20 \mu \Omega \text{ cm}$ 以下の抵抗率が得られ、インクジェット電極として問題ない性能を有していることが確認できた。インクジェット装置に適用できる銀ナノ粒子インクにインク調整することができた。

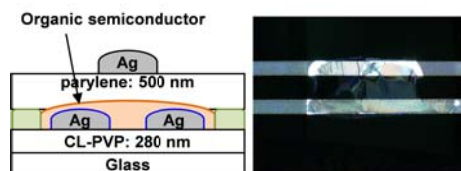


図7 有機トランジスタの構造

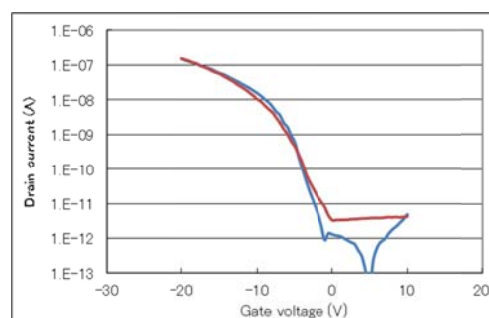


図8 トランジスタの特性

(4) 有機トランジスタへの応用

最後に、合成した新規な銀ナノ粒子インクを用いて、実際の印刷型有機トランジスタを作製した。図7に作成した有機トランジスタのデバイス構造と顕微鏡写真を示した。ポリビニルフェノールとメラミンを混合した架橋性ポリビニルフェノール (CL-PVP) をスピンコート成膜した後 150°C でアニールし下地層を形成した。インクジェット装置で各電極形状に銀ナノ粒子インクをパターンした後、 150°C で焼成することで電極形成した。低分子有機半導体である diF-TES-ADT5) とポリスチレンをメシチレンに溶解させた混合インクを調整し、インクジェット印刷することで有機半導体層を形成した。ゲート絶縁膜としてパリレンを 500nm の厚さで成膜した。銀ナノ粒子インクの印刷特性をインクジェット装置に最適化することで、チャンネル長 $10 \mu\text{m}$ の有機 TFT を作製することができた。

図8に得られたトランジスタ特性を示した。図8に示すように、オフ状態で 10^{-12}A だった電流値が、ゲート電圧 0V 付近でオン状態となり電流増加がはじまり、ゲート電圧 -20V で 10^{-7}A を超えた。電流オン・オフ比は5桁程度が得られ高いスイッチング特性を有していることが確認できた。

仕事関数制御を行っていない通常の銀ナノ粒子インクと新しく開発された銀ナノ粒

子インクについてトランジスタ特性を比較した。通常のインクを用いた場合、 $0.03\text{cm}^2/\text{Vs}$ の移動度が得られたのに対して、仕事関数制御を導入した新しい銀ナノ粒子インクでは、 $0.08\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度の移動度が得られ、やや特性改善する傾向が得られた。しかしながら、通常のインクを用いて電極をSAM処理した場合には、 $0.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の移動度が得られており、本事業で開発したインクを用いた有機トランジスタの特性は不十分であることが分かった。今後改善を試みる予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. Yasunori Takeda, Kazuma Hayasaka, Rei Shiwaku, Koji Yokosawa, Takeo Shiba, Masashi Mamada, Daisuke Kumaki, Kenjiro Fukuda and Shizuo Tokito, "Fabrication of Ultra-Thin Printed Organic TFT CMOS Logic Circuits Optimized for Low-Voltage Wearable Sensor Applications", Scientific Reports(査読あり), 6, (2016), 25714.

〔学会発表〕(計 2 件)

1. 熊木 大介, "印刷プロセスを使った有機集積回路の高性能化技術", JOEM アカデミー 2016 プログラム、山形大学工学部、山形県、2016年9月29日

2. Daisuke Shiokawa, Konami Izumi, Daisuke Kumaki, Shizuo Tokito, "Development of Silver Nanoparticle Ink for Gravure Offset Printing", International Conference on Flexible and Printed Electronics (2016 ICFPE), P10-3, September 6-8, Yamagata University, Yonezawa, Japan

〔図書〕(計 2 件)

1. 熊木 大介、時任 静士、日刊工業新聞、工業材料、"銀ナノ粒子インクの開発と有機トランジスタへの応用"、2017年2月号(Vol. 65, No. 2)、4 ページ

2. 熊木 大介、日本印刷学会、印刷学会誌、"印刷集積回路に向けた銀ナノ粒子インクの開発"、2016年53巻4号、4 ページ

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://tokitolabo.yz.yamagata-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

熊木 大介 (KUMAKI, Daisuke)

山形大学・有機材料システム研究推進本部・准教授