

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820119

研究課題名(和文) カルド樹脂を絶縁膜に用いた有機TFTの高性能化とフレキシブルディスプレイへの展開

研究課題名(英文) Performance improvement of organic thin-film transistors using cardo polymer as the gate dielectric and application to a flexible display

研究代表者

奥 慎也 (Oku, Shinya)

山形大学・理工学研究科・助教

研究者番号：80625525

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“カルド構造”をもつ高分子樹脂を有機薄膜トランジスタ(TFT)のゲート絶縁膜として用い、有機TFTの基本性能改善と信頼性向上を実現した。開発したカルド樹脂絶縁膜は高い平坦性と絶縁性が得られ、フォトリソグラフィ等のデバイス作製工程にも優れた耐性を示した。本絶縁膜を用いた有機TFTは、良好なスイッチング特性が得られ、ゲートバイアスストレスに対して高い駆動安定性を示した。さらに、本研究をフレキシブル有機ELディスプレイへ応用し、静止画・動画の均一性の高い表示動作を確認した。本研究より、カルド樹脂が有機TFTのゲート絶縁膜、及び、次世代ディスプレイ材料として極めて有望であることが示された。

研究成果の概要(英文)：In this project, we investigated the performance characteristic of cardo polymer gate dielectric for organic thin-film transistors (OTFTs). The 400-nm-thick films of a spin-coated cardo polymer had very low surface roughness and excellent electrical insulating properties. The bottom-contact type, pentacene-based short channel OTFT showed excellent performance such as a hole mobility of 0.15 cm²/Vs and large ON/OFF ratio of above 10. In addition, the fabricated OTFT demonstrated high stability against gate bias stress.

Moreover, we fabricated organic light-emitting diode (OLED) display driven by active matrix backplane based on solution-processed OTFTs using cardo polymer gate dielectric. It had 384 × 128 pixels at a resolution of 300 dpi, and successfully displayed images and videos.

These results demonstrate that our cardo polymer material is a good candidate for a physically and chemically robust dielectric material suitable for realizing various flexible electronics applications.

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 カルド ディスプレイ 絶縁膜 有機EL 高分子

1. 研究開始当初の背景

(1) トランジスタの活性層に炭素骨格を基本とする有機化合物を用いた有機薄膜トランジスタ(TFT : Thin-Film Transistor)は、従来の Si 系 TFT に比べて低温(室温~150°C)で作製できるため、プラスチックフィルム基板上に直接、有機 TFT を形成することが可能である。また、印刷等の簡便な作製プロセスを用いることで、軽量・柔軟性を有したトランジスタを大面積、かつ、安価に作製することができる。そのため、フレキシブルディスプレイやフレキシブルセンサ、無線周波数識別タグといった次世代エレクトロニクスデバイスへの応用が期待されている。

(2) 有機 TFT の課題としてキャリア移動度や出力電流の ON/OFF 比の向上、駆動安定性や信頼性の確保など有機 TFT の高性能化が挙げられる。これまでに、高いキャリア移動度と大気安定性をもつ新規有機半導体材料の開発や、有機半導体の結晶性を高めるための成膜手法が開発され、有機 TFT の性能改善に関する報告が国内外で相次いでいる。一方、有機 TFT の性能は有機半導体そのものの性質だけでなく、ゲート絶縁膜の性質や有機半導体との界面の状態によっても大きく影響する。

(3) 有機 TFT のゲート絶縁膜として、下記、性能・特徴が要求される。

- ① 高絶縁性
- ② 耐熱・耐薬品性
- ③ 電荷トラップとなる不安定構造(水酸基)を分子内に含まない
- ④ 有機半導体の結晶性を高めるために平滑な表面を持つ
- ⑤ 低温で硬化する
- ⑥ 塗布プロセスで成膜可能

これまでに金属酸化膜や、高分子化合物、無機/有機ハイブリッド材料の絶縁膜が研究されてきたが、上記要求を考慮すると、高分子化合物による絶縁膜が最も有力である。これまでに、ポリビニルフェノール(PVP)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリスチレン(PS)、ポリイミド等が広く用いられている。しかしながら、上記①~⑥は、高分子化合物の構造や性質によってトレードオフの関係にあり、全ての条件を満たした高分子化合物は未だ見つかっていない。そのため、有機 TFT のゲート絶縁膜に適した高分子化合物の開発が求められている。

(4) 本研究では、上記要求事項を全て満たしうる材料として、カルド構造をもつ高分子化合物を提案する。カルド構造とは、炭素原子に四つの芳香環が結合した蝶番のような構造のことである。例えば、フルオレンに各種ベンゼン環を結合させると、立体配置を持

ったフルオレン誘導体が得られる(図1)。この分子は多数の芳香環を有するため、高屈折率、高耐熱性を示し、さらに、各芳香環がそれぞれ異なる向きに面するため、光学的異方性を打ち消して低複屈折となる。よって、プラスチックレンズ等の光学材料用途に優れた特性を有し、近年では、カルド結合の炭素の位置に様々な化合物を配置することで、優れた光学的特性を有する化合物の開発が行われている。一方、有機エレクトロニクス分野において、カルド構造を有するπ共役化合物は、有機 EL(Electro Luminescence)素子の青色発光材料、もしくは、電子輸送材料としての研究がなされている。しかし、カルド構造分子を有機半導体として用いることのみ注目され、誘電体として用いた前例はなく、電気絶縁材料として有機 TFT へ向けた研究もなされていない。

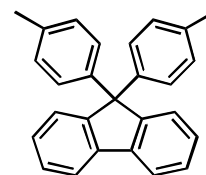


図1 代表的なカルド構造分子
(9,9-diarylfuorene)

2. 研究の目的

剛直な分子構造である“カルド構造”をもつ新規な高分子化合物を有機 TFT のゲート絶縁膜として用い、有機 TFT の基本性能の改善と信頼性向上の実現を目的としている。さらに、本研究をフレキシブル有機 EL ディスプレイへ展開し、次世代ディスプレイ実現のための基盤技術の確立を目指す。具体的には、下記(1)~(3)を実施した。

- (1) 有機 TFT のゲート絶縁膜に適したカルド樹脂の分子構造を決定し、高絶縁性、ピンホールレスによる高い歩留まりを保つゲート絶縁膜を開発する。
- (2) カルド樹脂の誘電特性、有機 TFT の動作機構、及び、劣化機構を評価し、デバイスの基本性能の改善と信頼性向上を実現する。
- (3) カルド樹脂をゲート絶縁膜に用いた有機 TFT で有機 EL の駆動回路を構成しアクティブマトリクス駆動方式のフレキシブル有機 EL ディスプレイを実現する。

3. 研究の方法

(1) 有機 TFT のゲート絶縁膜に適したカルド樹脂の開発と評価

カルド樹脂は耐熱性、耐薬品性に優れる材料であり、置換基やモノマーを自在に組み合わせることによって新しい機能をもつカルド樹脂を合成可能である。本研究では、熱寸法安定性や耐水性・耐薬品性、及び、電気絶縁性に優れるエポキシや光硬化性のアクリレートモノマー等を付与したカルド樹脂(20 wt% PGMEA 溶液)を検討した。カルド樹脂の合成と供給は新日鉄住金化学株式会社の協力を得た。絶縁膜のピンホールやディフェクトの調査は AFM による表面観察を行い、絶縁膜の表面のラフネスも含めて総合的に評価を行った。カルド樹脂の絶縁性については絶縁破壊試験から評価を行った。

(2) カルド樹脂の誘電特性、有機 TFT の動作機構、及び、劣化機構の評価

①カルド樹脂の誘電特性評価

誘電特性の評価において、Al/カルド樹脂絶縁膜/Al のサンドイッチ構造を有する素子を作製した。まず、ガラス基板上にメタルマスクを介して Al(50 nm)を真空蒸着し、幅 100 μm の電極を形成した。次にカルド樹脂をスピコートし、UV 硬化後、150°Cでポストベーク処理を行うことで厚さ 400 nm のゲート絶縁膜を形成した。最後に上部電極となる Al(50 nm)を下部電極と同様の手法で垂直に交差するように形成した。作製した試料は LCR メーターを用いて誘電特性を評価した。

②有機 TFT の試作と評価

ガラス基板上に Al(50 nm)ゲート電極を形成した後、カルド樹脂を成膜して厚さ 400 nm のゲート絶縁膜を形成した。次にフォトリソグラフィを用いて Au(50 nm)ソース・ドレイン電極を形成した後、有機半導体としてペンタセンを真空蒸着し、チャンネル長 5 μm の典型的なボトムゲート/ボトムコンタクト型有機 TFT を作製した(図2)。作製した素子は N_2 雰囲気下にてトランジスタ特性の測定と DC バイアスストレス試験を実施し、デバイスの劣化機構を評価した。

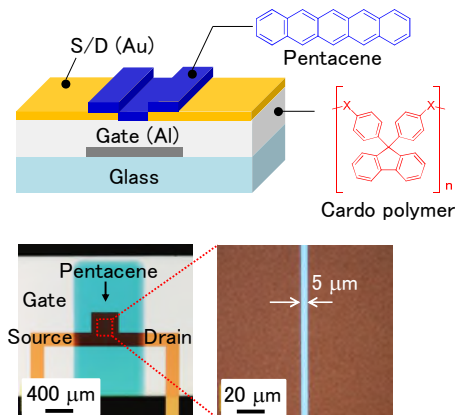


図2 試作した有機 TFT

(3) フレキシブル有機 EL ディスプレイの試作

本研究で試作したフレキシブル有機ELディスプレイの概略図を図3に示す。ディスプレイの画素回路は画素選択用の Switching-TFT(Sw-TFT)、有機ELへ電流を供給する Driving-TFT(Dr-TFT)、容量Csの2T-1Cで構成した。有機TFTは電極の微細形成が容易なボトムゲート・ボトムコンタクト型構造を用いた。また、有機EL素子の発光方式はプラスチックフィルム基板側に発光させるボトムエミッション型とした。本研究では、ディスプレイサイズ3.25 cm×3.25 cm、画素数 384×128、画素密度300 dpi (サブ画素サイズ: 84.7 μm ×254 μm)、Sw-TrとDr-Trのチャンネル長L/チャンネル幅Wをそれぞれ5/56 μm 、5/160 μm としたフレキシブル有機ELディスプレイを作製した。

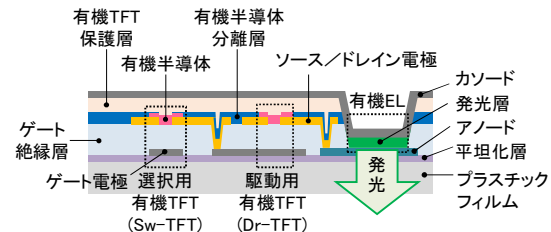


図3 試作したフレキシブル有機 EL ディスプレイの概略図

フィルム基板として透明性、耐薬品性に優れたポリエチレンナフタレート(PEN)フィルム(125 μm)を用いた。PEN フィルムは粘着層を介してガラス支持基板に固定した状態ですべての作製工程を行った。フレキシブル有機 EL ディスプレイの作製工程を図4①~⑤に示す。

①フッ素系ポリマーと窒化シリコン膜を積層したガスバリア、平坦化膜を形成後、真空蒸着法とフォトリソグラフィにより有機 TFT のゲート電極(Al)と有機 EL のアノード電極(IZO: Indium Zinc Oxide)を形成した。

②スピコート法でカルド樹脂を塗布後、UV 露光し、150°Cでのポストベーク処理によってゲート絶縁膜(400 nm)を形成した。その後、Sw-Tr と Dr-Tr を接続するためのコンタクトホールをドライエッチングで形成した。

③真空蒸着法とフォトリソグラフィによりソース・ドレイン電極(Au)を形成した。その上に、有機半導体の素子間分離を行うフッ素系ポリマーの撥液バンクをフォトリソグラフィで形成した。

④有機半導体は塗布型の有機半導体(Merck S-1200)をソリューションシェアリング法により形成し、バンク上とバンク内のゲート絶縁膜の接触角差により有機半導体を自己組織的にパターンニングした。その上にスピコート法でフッ素系ポリマーの積層膜を形成し、有機半導体の保護膜とした。

また、フォトリソグラフィ法とドライエッチングにより有機 EL 画素電極上を開口した。

⑤真空蒸着法により開口部に燐光材料の $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 、及び、カソード電極(AI)を真空蒸着で成膜した。有機 EL は単色(緑色)発光の構成とした。最後に、ガラス支持基板から PEN フィルムを剥離し、ガスバリア層が形成された封止用フィルムを貼り合わせて完成とした。

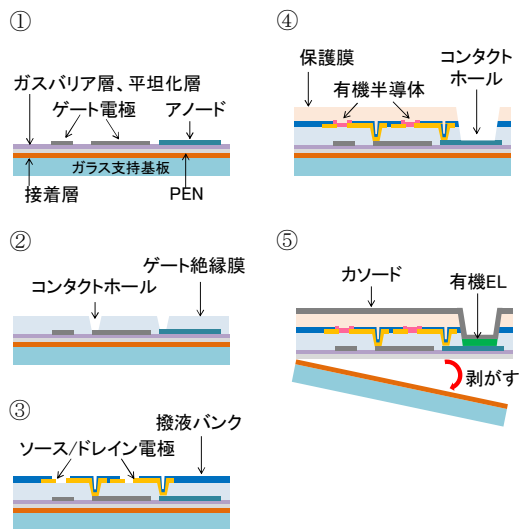


図4 フレキシブル有機 EL ディスプレイの作製工程

4. 研究成果

(1) 有機 TFT のゲート絶縁膜に適したカルド樹脂の開発と評価

本研究で開発したカルド樹脂と、参照としてメラミン樹脂で架橋した PVP、Teflon、PMMA、PS 膜表面の AFM 像を図5に示す。いずれも、ピンホール等の欠陥は観察されず、成膜後の表面の 2 乗平均粗さ(RMS)は 0.2~0.3 nm 程の平坦性の高い膜が得られた。一方、絶縁膜表面に真空蒸着法で Au を成膜した後、ウェットエッチングで除去した後の表面粗さはカルド樹脂で 0.5 nm、その他の高分子絶縁膜上では 1 nm 以上と異なる結果が得られた。カルド樹脂はフォトリソグラフィ後も高い表面平坦性を維持し、耐熱・耐薬品性に優れた材料といえる。また、本カルド絶縁膜の絶縁破壊試験を行ったところ 4 MV/cm 以上の高い絶縁耐性が得られた。

(2) カルド樹脂の誘電特性、有機 TFT の動作機構、及び、劣化機構の評価

①カルド樹脂の成膜と誘電特性評価

図6にカルド樹脂絶縁膜の比誘電率 ϵ_r の周波数依存性を示す。 $10^2 \sim 10^6$ Hz の周波数域において ϵ_r は 4.0 とほぼ一定となり、誘電分散も観察されなかった。したがって、イオン伝導などの影響も低いといえる。本結果より、本研究で開発したカルド樹脂絶縁膜は有機 TFT の絶縁膜として期待できる材料であることが分かった。

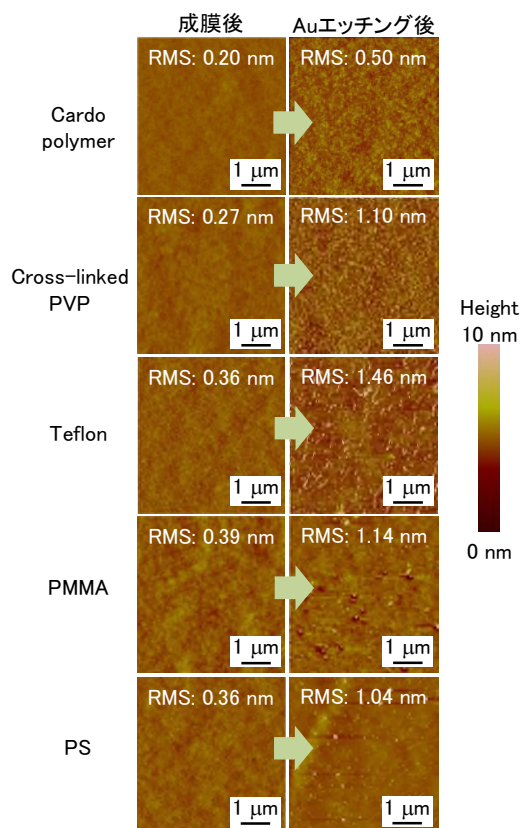


図5 各高分子絶縁膜の AFM 像

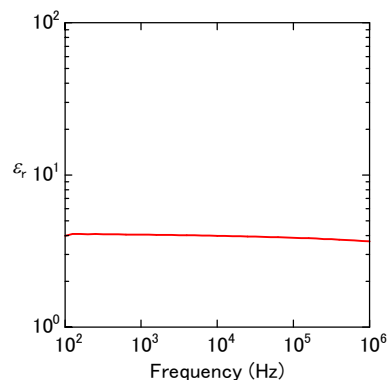


図6 カルド樹脂絶縁膜の誘電特性

②有機 TFT の試作と評価

図7に試作した有機 TFT の伝達特性とバイアスストレス試験の測定結果を示す。ゲート絶縁膜にカルド樹脂を用いた素子はキャリア移動度 $0.15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、電流 on/off 比 10^7 以上が得られ、電流ヒステリシスのない良好な特性を得た。バイアスストレス試験の結果、 $V_{\text{GS}} = -20 \text{ V}$ 印加後(10,000 秒)におけるオン電流、閾値電圧シフトの変動はわずか 10% と 0.8 V で安定した特性であることを確認した(図7(a),(b))。一方、参照として作製した架橋 PVP 用いた素子のキャリア移動度は $0.04 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、電流ヒステリシスも発生し、トランジスタ性能は低かった。バイアスストレス後のオン電流、閾値電圧シフトも 30%、2.8 V とカルド樹脂に比べ変動量が大きかった(図7(c),(d))。本結果は、ソース・ドレイン電極形成後のゲ

ート絶縁膜の表面粗さが影響していると推察される。カルド樹脂は、高平坦性を有し、かつ、電荷トラップの少ない良好な有機半導体/絶縁膜界面が形成されていると推測され、有機 TFT の基本性能と信頼性の向上を実現できた。

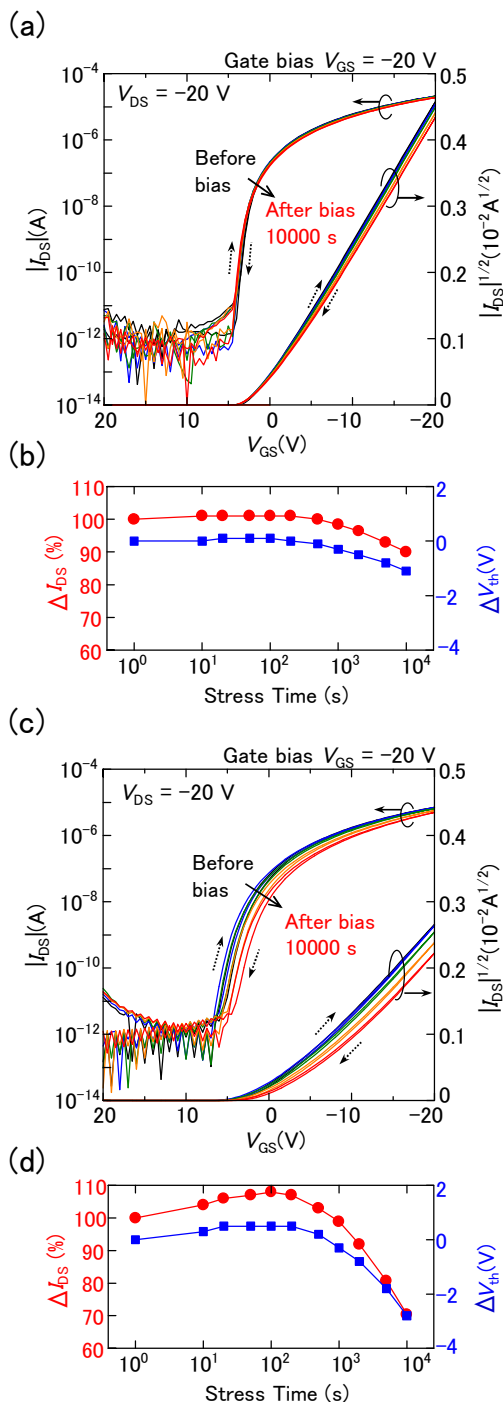


図7 有機 TFT の伝達特性とバイアスストレス測定結果 (a), (b) カルド樹脂、(c), (d)架橋 PVP ゲート絶縁膜

(3) フレキシブル有機 EL ディスプレイ
 作製したフレキシブル有機 EL ディスプレイの有機 TFT バックプレーン、及び、画素構造を図8に、有機 TFT バックプレーンの伝達

特性を図9に示す。トランジスタ特性はキャリア移動度 $0.17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、出力電流の on/off 比は 10^8 以上が得られ、電流ヒステリシスのほとんどない良好なスイッチング特性を得た。

ディスプレイと駆動回路を FPC で接続し、記録再生の評価を行った。図10はディスプレイを駆動発光した静止画である。有機 TFT の画素選択電圧 V_{scan} 、データ電圧 V_{data} 等を制御することでディスプレイの静止画、動画とも正常に動作し、画面全体において均一性の高い表示動作を確認した。駆動周波数は 60 Hz から 240 Hz に高めても動画の追従性は良く、有機 TFT が正常に動作していることを確認した。発光輝度は有機 EL のカソード電圧 $V_{ee} = -23 \text{ V}$ の時、 107 cd/m^2 が得られた。これらはカルド樹脂ゲート絶縁膜の導入により均一で安定したトランジスタ特性が実現できた効果と考えられる。

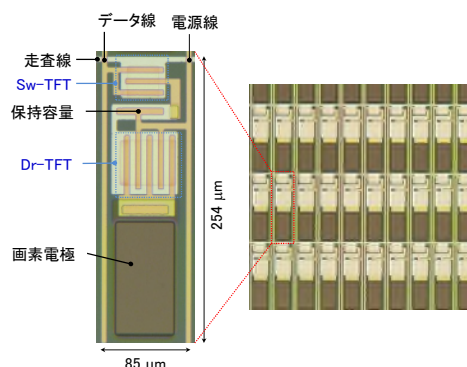


図8 有機 TFT バックプレーンと画素構造

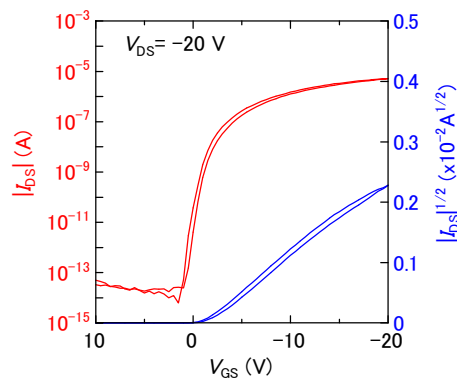


図9 有機 TFT バックプレーンの伝達特性



図10 フレキシブル有機 EL ディスプレイの静止画表示の様子

本研究より、カルド樹脂が高い平坦性と絶縁性を示すほか、複雑なデバイス作製プロセスにも耐性を有し、有機 TFT のゲート絶縁膜、及び、次世代ディスプレイ材料として極めて有望であることが示された。これは、将来の低コスト・プリンテッドエレクトロニクスを実現するための先端電気電子材料として重要な成果である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Tomo Sakanoue, Makoto Mizukami, Shinya Oku, Yudai Yoshimura, Miho Abiko, and Shizuo Tokito, Fluorosurfactant-assisted photolithography for patterning of perfluoropolymers and solution-processed organic semiconductors for printed displays, Appl. Phys. Express, **7**, 101602 (2014). DOI:10.7567/APEX.7.101602 (査読有)

[学会発表] (計 4 件)

- ① 水上 誠、奥 慎也、時任 静士、塗布型有機トランジスタ駆動によるフレキシブル有機 EL ディスプレイの開発、映像情報メディア学会情報ディスプレイ研究会、2014年7月29日、機械振興会館、東京都港区
- ② 水上 誠、安彦 美穂、立津 雅弘、奥 慎也、儘田 正史、趙 勝一、時任 静士、塗布型有機 TFT を用いたフレキシブル有機 EL ディスプレイの開発、有機 EL 討論会第 18 回例会、2014年7月17日、千葉大学けやき会館、千葉県千葉市
- ③ 奥 慎也、坂上 知、熊木 大介、水上 誠、時任 静士、カルド樹脂をゲート絶縁膜に用いた高安定な有機 TFT、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、2013年9月19日、同志社大学京田辺キャンパス、京都府京田辺市
- ④ 水上 誠、安彦 美穂、立津 雅弘、奥 慎也、儘田 正史、坂上 知、時任 静士、有機 TFT を用いたフレキシブル有機 EL ディスプレイの要素技術開発、有機 EL 討論会第 16 回例会、2013年6月27日、日本科学未来館みらい CAN ホール、東京都江東区

[図書] (計 1 件)

- ① Shinya Oku, Makoto Mizukami, and Shizuo Tokito, The Electrochemical Society of Japan, Electrochemistry **81**(6), 2013, 478-483. DOI:10.5796/electrochemistry.81.478

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: ゲート絶縁膜、有機薄膜トランジスタ、及び有機薄膜トランジスタの製造方法
発明者: 奥 慎也 他、5名
権利者: 山形大学、新日鉄住金化学株式会社
種類: 特許
番号: 特願 2013-177649
出願年月日: 平成 24 年 8 月 29 日
国内外の別: 国内

名称: ゲート絶縁膜、有機薄膜トランジスタ、及び有機薄膜トランジスタの製造方法
発明者: 奥 慎也 他、5名
権利者: 山形大学、新日鉄住金化学株式会社
種類: 特許
番号: 特願 2013-177648
出願年月日: 平成 24 年 8 月 29 日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥 慎也 (OKU, Shinya)
山形大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 80625525

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

趙 勝一 (CHO, Seung-Il)
山形大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 10732464

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

時任 静士 (TOKITO, Shizuo)
山形大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 80197863

坂上 知 (SAKANOU, Tomo)
早稲田大学・理工学術院・准教授
研究者番号: 60615681

(4) 研究協力者

立津 雅弘 (TATETSU, Masahiro)
安彦 美穂 (ABIKO, Miho)
高野 正臣 (TAKANO, Masaomi)
福松 敬之 (FUKUMATSU, Noriyuki)