

インクジェット法を用いた有機半導体結晶薄膜の p/n 微細パターンニングと CMOS 論理回路

物質系専攻 47-146013 岸 柁之

指導教員：竹谷純一(教授)

キーワード：有機トランジスタ、インクジェット、単結晶、CMOS、無電解めっき

【序論】

現代社会を支えるエレクトロニクスは無機半導体を基礎に発展してきたが、近年、精力的な材料研究により、半導体の性質を示す有機物である有機半導体が注目を集めている。有機半導体は、軽い、フレキシブル、有機溶媒に容易に溶解できるという特長を持ち、特に有機溶媒への高い溶解性は、塗布法を用いてデバイスを作製するプリンテッドエレクトロニクスと相性がよく、真空フリー・低温プロセスによる低コスト・省エネルギー化に大きな期待が寄せられている。有機半導体を用いたデバイスの一つに有機トランジスタがある。トランジスタは集積することでディスプレイの駆動回路や論理回路などに用いられ現代の高度情報化社会を大きく支えており、これに有機半導体を用いることで、フレキシブルなディスプレイや、低価格な RF-ID タグなどが作製できると期待されている。実用的に有機トランジスタを用いるにはさまざまな課題があるが、中でも高移動度化と p/n トランジスタの微細パターンニングが大きな課題になっている。高移動度化に関しては、活発な材料開発と薄膜作製プロセスの発展により、近年 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える高い移動度を持つ結晶性薄膜を塗布法で作製した例も報告されている[1]。また微細化に関しては、インクジェット法などを用いて数 $100 \mu\text{m}$ オーダーまで小さいトランジスタの作製が報告されてきた[2]。しかし、今まで高移動度かつ $10 \mu\text{m}$ オーダーで有機トランジスタを塗布法でパターンニングした例は報告されていなかった。

そこで本研究では、近年開発された $1\text{-}10 \mu\text{m}$ の微細加工ができるサブフェムトリットルインクジェット加工装置(スーパーインクジェット;SIJ)を用いて、高移動度かつ微細に p/n 有機トランジスタを塗布法で作製することを目的に実験を行った。

【実験方法】

本研究では塗布装置に上述の SIJ (株式会社 SIJ テクノロジ)を用いた。

実験 1 まず SIJ で良好な結晶膜を塗布可能なインクの検討を行った。SIJ ではノズルと基板の間に高電界をかけ、インクを帯電・微小液滴化して吐出する(図 1)。そのため溶媒には高誘電率が求められる。一方、一般にインクジェット法で薄膜を作製するには高い溶解性が求められる。しかし高誘電率の溶媒は極性溶媒であることが多く、比較的無極性である有機半導体を溶解させるには適していない。そこでインクの溶媒として、低極性であるが高溶解性をもつ溶媒と、高極性である溶媒の混合溶媒を用い、薄膜作製条件を最適化する実験を行った。有機半導体には岡本ら[3]によって報告された C6-DNT-VW を、溶媒には *o*-ジクロロベンゼン(ODCB)とアセトニトリル(MeCN)を用いた。次に論理回路への応用を見据え、p/n 型半導体を SIJ で作製し、基本的な論理回路であるイン

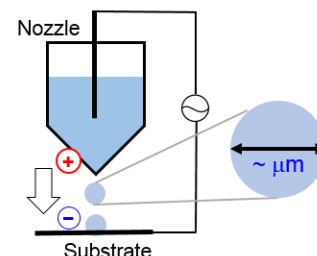


図 1. SIJ の吐出原理

バータの作製を行った。n型半導体に宇部興産株式会社で開発された TU-3 を、溶媒に 1-メチルナフタレン(1-MN)と MeCN を用いた。

実験 2 塗布法の利点を生かすには電極の作製も塗布法で微細に行う必要がある。本研究では半導体上に電極を塗布する手法に、無電解めっき法[3]を用いた。無電解めっき法はある金属触媒から別の金属を成長させる手法であり、有機半導体に良い電荷注入を示す金を溶液法で作製できることが特長である。まず触媒となる銀ナノインクを有機半導体上にパターンするためのバンクとして、旭硝子株式会社の開発品フッ素ポリマーを C6-DNT-VW 上にインクジェットし、ついでハリマ化成株式会社の銀ナノインク NPS-J をバンク内に塗布した。次に基板を日本エレクトロプレイング・エンジニアーズ株式会社のめっき液に浸漬させて金を成長させ、55°C で 1 時間乾燥させることで電極を作製した。

【結果・考察】

実験 1 ODCB と MeCN は、混合比 5:1 のとき良好に SIJ で吐出できるため、この比で混合したものに C6-DNT-VW を飽和濃度に近い 0.725 wt% に溶解させたインクを用いた。このインクを用い、速度を変えて塗布した結果を図 2 に示す。図 2 から、描画スピードを早くすると線幅も細くなり、膜厚も薄くなること、また速度を速くし過ぎると結晶成長が描画速度に追いつかなくなり、結晶が途切れてしまうこともわかった。このため今回の薄膜作製には 1-2 mm/s 程度の速度が適切であるとみなした。この速度で描いた薄膜の偏光顕微鏡写真を図 2 のグラフ内に示す。結晶を 45° 回転させると一斉に消光することから、単結晶の薄膜が作製できていることがわかる。さらにこの薄膜を用い、電極を真空蒸着法で作製してボトムゲート/トップコンタクト型の有機トランジスタの特性を評価した結果を図 3 に示す。チャンネル長 $L = 20 \mu\text{m}$ 、 $200 \mu\text{m}$ ともに移動度 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上とインクジェット法で作製されたトランジスタとしては最高レベルの特性を示し、かつ両者の移動度が同程度であることから、均質性の高い薄膜が得られていることがわかる。この結果から、SIJ で有機半導体を塗布する際には混合溶媒を使用することが有効

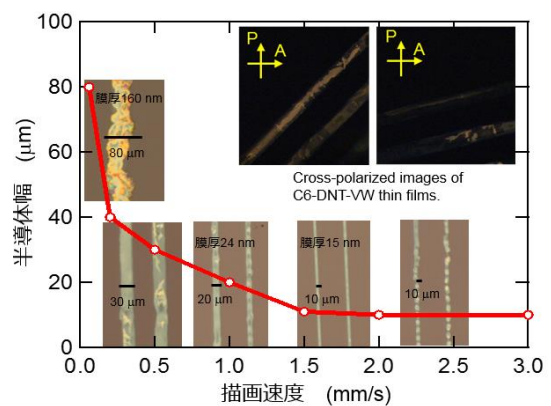


図 2. SIJ 法で作製された C6-DNT-VW 結晶性薄膜の描画速度と線幅の関係(グラフ内に描画速度 2 mm/s の偏光顕微鏡像を示した)

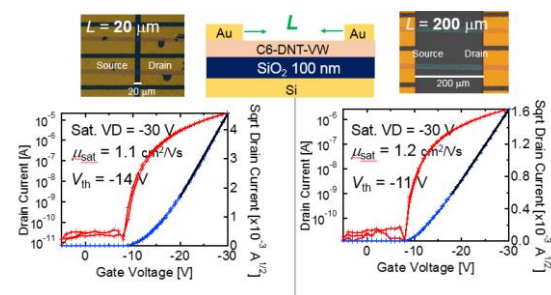


図 3. SIJ で塗布した結晶性薄膜を用いて作製した(左) $L = 20 \mu\text{m}$ 、(右) $L = 200 \mu\text{m}$ の有機トランジスタの顕微鏡写真と伝達特性

であることが示されたので、同様に n 型半導体 TU-3 を 1-MN と MeCN を 5:1 に混合した溶液に 0.05 wt% 溶解させ、SIJ で薄膜を作製した。これらを直列につなぎインバータを作製し、特性を評価したものを図 4 に示す。インバータはゲート電圧 V_{in} が高いときは V_{out} に 0 V を、 V_{in} が 0 V 付近と低いときは V_{out} に電源電圧 V_{dd} を出力する回路である。図 4 の特性から作製されたインバータ

は良好な動作をしており、インバータの特性の指標である電圧ドロップの傾き(Gain)は 60 と、インクジェット法で作製されたインバータとして最高レベルの特性を示した。

実験 2 作製した電極と薄膜の顕微鏡写真およびトランジスタの伝達特性を図 5 に示す。無電解めっきを行った電極はチャンネル長 $11\ \mu\text{m}$ であり、インクジェット法で半導体上に作製された金電極としては最小レベルである。このトランジスタは移動度 $1\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ と、蒸着法で作製したトランジスタと同程度の特性を示した。ただし閾値電圧が真空蒸着法のトランジスタよりも大きくなった。これはめっき工程で何らかのトラップ準位が導入されたからだと考えられる。今後はめっき液の改善やアクセプタによるホールドーピングなどで閾値を $0\ \text{V}$ 付近にすることが必要である。

【総括】

本研究では、混合溶媒を用いて SIJ を行うことにより、チャンネル長 $L = 11\ \mu\text{m}$ 、チャンネル幅 $W = 11\ \mu\text{m}$ ときわめて小さい、 $1\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ の高い移動度を示す p 型トランジスタを塗布法で作製することに成功し、同様に作製された n 型トランジスタと組み合わせることでゲイン 60 の良好な特性を示すインバータにも成功した。さらに無電解めっき法で作製した p 型トランジスタも、蒸着法と同様に移動度 $1\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高い特性を示した。

【参考文献】

- [1] J. Soeda, J. Takeya *et al*, *Appl. Phys. Express.* **6**, 076503 (2013).
- [2] C. K. Song *et al*, *Microelectron. Eng.*, **95**, 1 (2012).
- [3] T. Okamoto *et al.*, *Adv. Mater.*, **25**, 6392-7, (2013).
- [4] M. Ito, J. Takeya *et al*, *Org. Electron.*, **14**, 2144 (2013).

【学会発表】

第 76 回応用物理学会秋季学術講演会口頭発表

「インクジェットと無電解めっき法による有機トランジスタの微細パターニング」

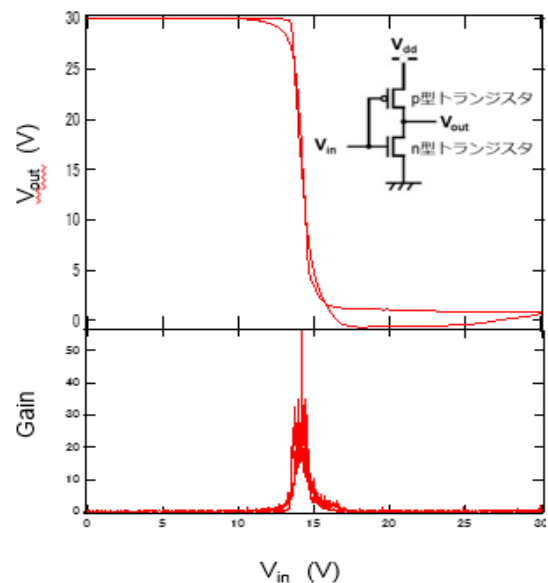


図 4 . SIJ でパターニングした p/n 型トランジスタを用いたインバータの伝達特性と Gain

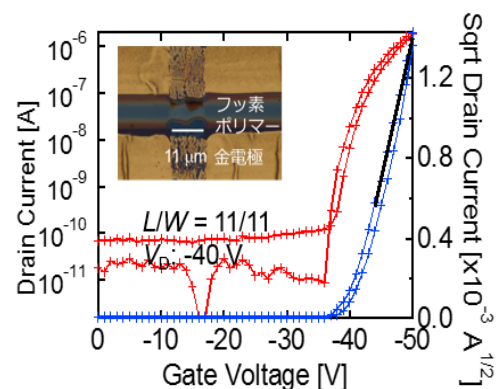


図 5. 無電解めっき法で作製した有機トランジスタ ($L/W = 11/11$)の顕微鏡写真と伝達特性