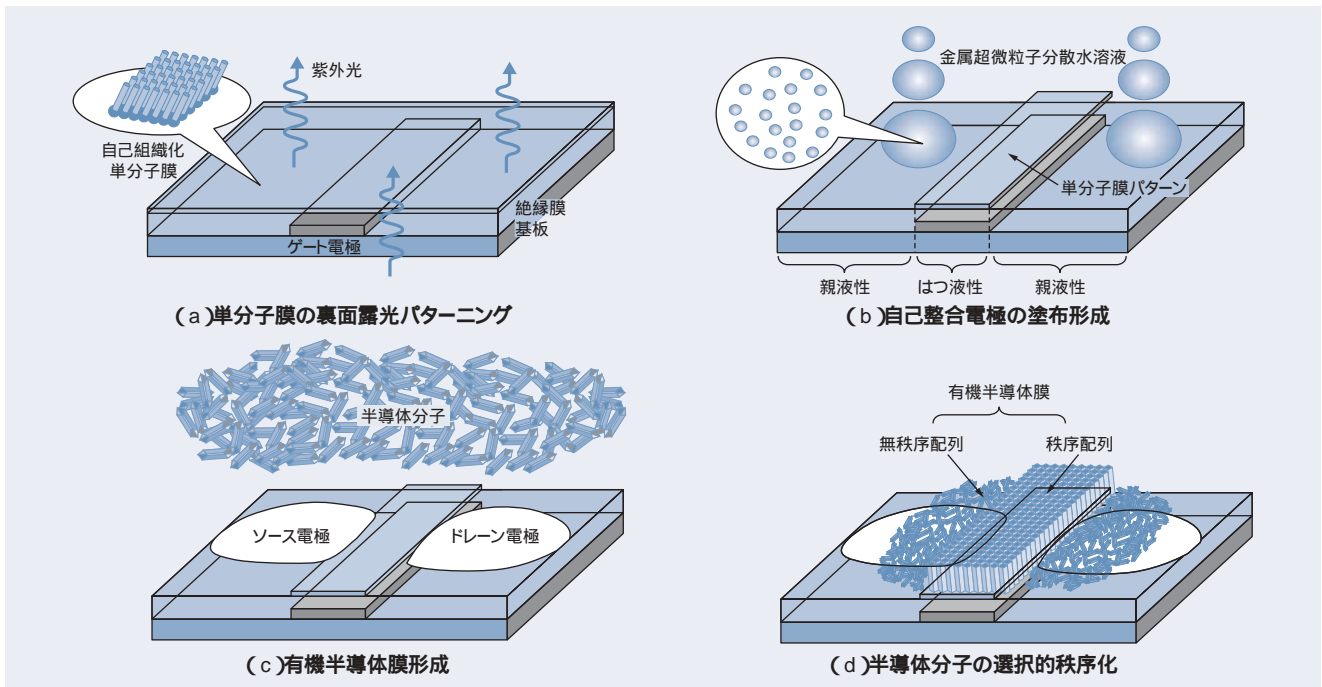


# ナノ材料を利用した有機トランジスタ

## Organic Transistors Fabricated by Using Nano-materials

安藤 正彦 Masahiko Ando 川崎 昌宏 Masahiro Kawasaki  
 今関 周治 Shūji Imazeki 佐々木 洋 Hiroshi Sasaki



### ナノ材料の特徴を利用した有機トランジスタの自己整合集積製の概要

ゲート電極をマスクにして光パターンニングした単分子膜の作用により、金属超微粒子と半導体分子の集積状態と配列状態が位置制御され、有機半導体と電極どうしの位置が自動的に整合した素子構造が出来上がる。

コピキタス情報社会を実現するため、シートディスプレイ、ICタグ、センサなど新しいタイプの電子デバイスをこれまでになく低コストで大量生産できる技術が求められている。これに対応して、フラットディスプレイの表示デバイスとして実績が蓄積されてきた有機エレクトロニクス技術をトランジスタの分野へ生かす、有機トランジスタの研究が活発になってきた。有機トランジスタはまだ、性能や信頼性でシリコンには及ばないものの、印刷製法を使って低コストで大量生産ができ、常温でフレキシブル基板にも形成できるという特徴を生かした応用に向けて、急速に研究が進展している。ディスプレイ駆動の用途では、性能は実用レベルに近づき

つつあるものの、微細素子の印刷製法に大きな課題を残している。

日立製作所は、ナノ材料の性質を利用した有機トランジスタの自己整合集積製法を産業技術総合研究所、光産業技術振興協会と共同開発した。この製法では、有機分子や超微粒子といったナノ材料が自然に集まって構造形成する自己集積現象を利用して、半導体と電極どうしが位置整合した微細素子を形成する。これによって部品どうしの正確な位置合わせが不要になることから、材料ナノテクノロジーを基盤とした新しい「モノづくり」の世界が見えてきた。

## 1 はじめに

いつでも、どこでも、だれでも情報を利用でき、安心して快適なコピキタス情報社会を実現するため、人と人、人と物とを

シームレスにつなぐシートディスプレイやICタグ(荷札)、センサなど、新しいタイプの電子デバイスの開発が活発化している。これらのデバイスでは、フレキシブルで薄くて小さい(見えない)といった従来製品にはない新しい機能を要求されると同時に、これまでになく低コストで大量生産できることが求められ

ている。

このようなニーズに対応して、ナノメートルサイズの有機分子を用いた有機エレクトロニクスに期待が集まり、研究開発が進展している。有機エレクトロニクスには、特にディスプレイ分野で応用実績が多い。液晶分子の電気光学応答を利用する液晶ディスプレイは、携帯電話やノートパソコン、テレビとしてすでに商品化されている。最近では、半導体分子の多層膜を用いた有機EL (Electroluminescence) や微粒子分散マイクロカプセルを用いた電子ペーパーなどが、ますます薄いディスプレイに向けて実用化の段階に入りつつある。このような中で、常温プロセスでプラスチックなどのフレキシブル基板上に形成できる有機トランジスタ(有機TFT(Thin Film Transistor))の研究が注目を集めている。

ここでは、ナノ材料の性質を利用した有機トランジスタの自己整合集積製法について述べる。

## 2 有機トランジスタの狙い

有機TFTの研究は、まず、シートディスプレイのアクティブ駆動スイッチや低周波のICタグ回路への適用を目指している。現時点では速度や耐久性ではシリコンに太刀打ちできないものの、材料を溶液化して低コストな印刷法で大量生産できるため、高価な真空装置や光リソグラフィーを用いるシリコンと比べて大幅なコスト削減が期待できる。性能もここ10年の間に急速に向上し、ディスプレイ駆動に用いられるアモルファスシリコンと同等以上のスイッチ性能が得られるようになっている<sup>1)</sup>。しかし、インクジェットや転写法などの印刷製法をそのまま使っただけでは、電極、絶縁膜、半導体といった部品の位置が数十マイクロメートル程度ずれてしまう。このため、TFTを高密度に集積化できないという課題があり、ディスプレイを試作した例も報告され始めているが、十分な画質が得られていない。

日立製作所は、この問題を解決するため、位置合わせを細かく調整する必要がない有機TFTの印刷製法を開発した<sup>2)3)</sup>。この製法では、有機分子や超微粒子などのナノ材料が自然に集まって構造形成する「自己集積」、または「自己組織化」現象を利用する。自己集積現象を大面積基板上で精度よく行うために、基板表面に自己組織的に形成した単分子膜の基準パターンを転写する。この単分子膜パターンの作用により、基板上に塗布する金属超微粒子と半導体分子の集積状態や配列状態を位置制御する。このようにして、有機半導体と電極どうしの位置が自動的に整合した素子構造が出来上がる。この有機TFTの印刷製法を、原理を示す場合は「自己整合集積製法」、効果を示す場合は「アラインメントフリー製法」とそれぞれ呼んでいる。

## 3 有機トランジスタの自己整合集積製法

今回開発した有機TFTの自己整合集積製法の概要は以下のとおりである(59ページの図参照)。

- (1) 基板上に、ゲート電極、絶縁膜、単分子膜、ソース・ドレイン電極、および半導体の順番で積層した素子を作る。
- (2) ゲート電極と絶縁膜を形成した基板を単分子分散溶液に浸漬し、絶縁膜表面に自己組織的に単分子膜を形成する。次に、基板の裏面から紫外光を照射して不要な単分子膜を分解、除去する。これにより、光が当たらないゲート電極上部にゲート電極形状を転写した単分子膜パターンが残る。この単分子膜には、金属超微粒子溶液をはじき(はつ液性)、有機半導体の分子配列を秩序化する材料を用いる。単分子膜が除去された表面は相対的に金属超微粒子溶液が塗りやすく(親液性)、分子配列を無秩序化する性質が付与される。
- (3) このように表面処理した絶縁膜上に金属超微粒子溶液を塗布する。金属超微粒子が単分子膜の端まで広がった状態で加熱、焼成してソース・ドレイン電極を形成する。
- (4) ソース・ドレイン電極の上に、有機半導体分子を塗布する。単分子膜上では、有機分子が秩序配列して導電性が向上し、半導体膜として機能する。反対に、単分子膜がない領域では、有機分子配列が乱れて導電性が低下し、半導体膜の機能が低下する。

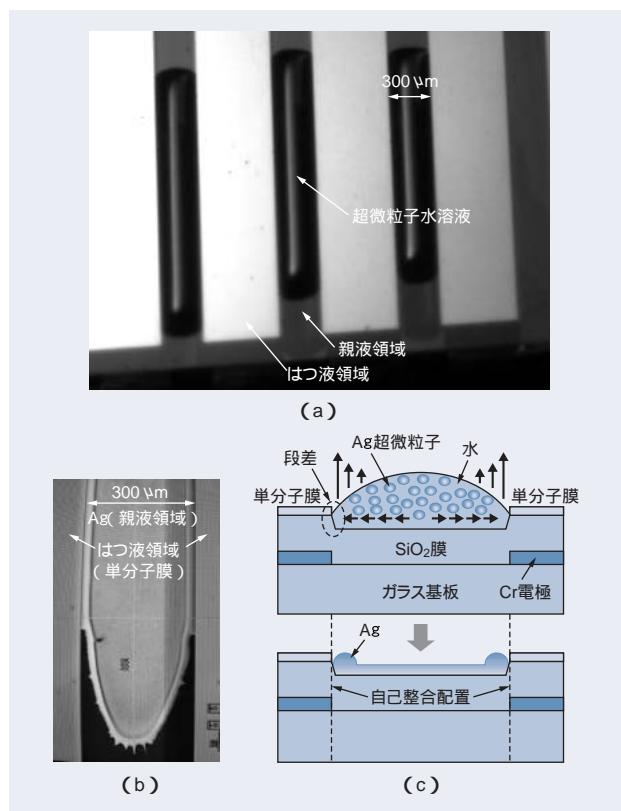


図1 塗布電極と自己整合メカニズム

はつ液領域に挟まれた親液領域に充てんされたAg超微粒子水溶液を焼成する過程で、コーヒー染みと同じ原理で自己整合電極が自然に形成される。

以上のように、ゲート電極形状を転写した単分子膜を介して、ソース・ドレーン電極と半導体膜がゲート電極に対して自然に位置整合した自己整合構造の有機TFTが形成される。したがって、最初にゲート電極さえ精度よく形成すれば、その上に形成する部品の正確な位置合わせは不要となる。

日立製作所は、この製法の原理を実証するため、有機TFTを試作した。ゲート電極には光リソグラフィー加工したCr膜、絶縁膜にはプラズマCVD(化学気相成長)法で形成したSiO<sub>2</sub>膜を用いた。ソース・ドレーン電極はAg超微粒子水溶液で塗布形成した。半導体膜には、代表的な有機半導体材料として、低分子系のペンタセン蒸着膜と高分子系のF8T2(ポリフルオレンチオフェン共重合体)塗布膜を用いた。

焼成前後の塗布電極の顕微鏡写真と自己整合電極の形成メカニズムを図1に示す。幅800 μm、間隔300 μmで配置された複数の下部電極の上部に単分子膜によるはつ液領域が形成されている。単分子膜が除去された下部電極のすきまには親液領域が形成される。各領域での水滴の接触角はそれぞれ約110度、30度である。この親液領域にゲート電極端部まで充てんしたAg超微粒子水溶液の接触角は約45度である。120℃で、10分間焼成して溶媒の水を蒸発させ、Ag超微粒子どうしを融着して電極を形成する。上部電極と下部電極との間にすきまがなく、塗って乾かすだけで自己整合電極が形成できる(図1(b)参照)。塗布電極の周縁に約20 μmの均一幅で隆起が見られることから、自己整合塗布電極の形成メカニズムは「コーヒーマシ効果<sup>4)</sup>」と考えられる。基板上に滴下された微粒子分散溶液が乾く過程で、基板との接触角を一定に保つために、液滴中央から周縁に向かって溶媒の流れが生じる。この流れによって運ばれた微粒子が

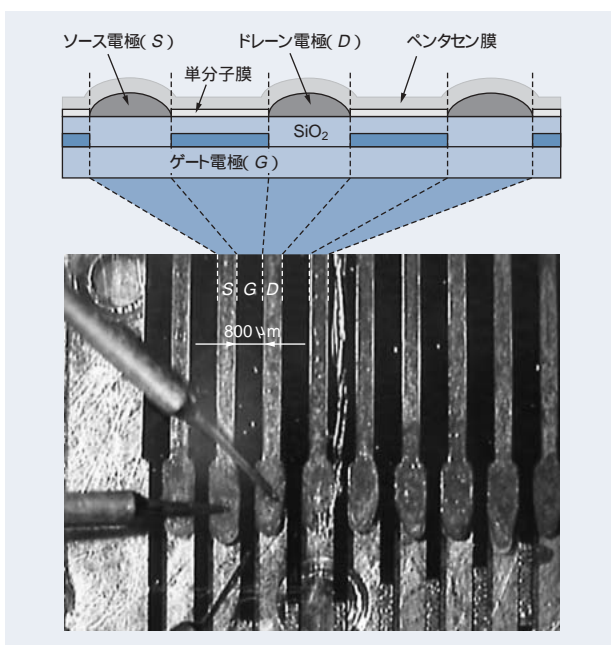
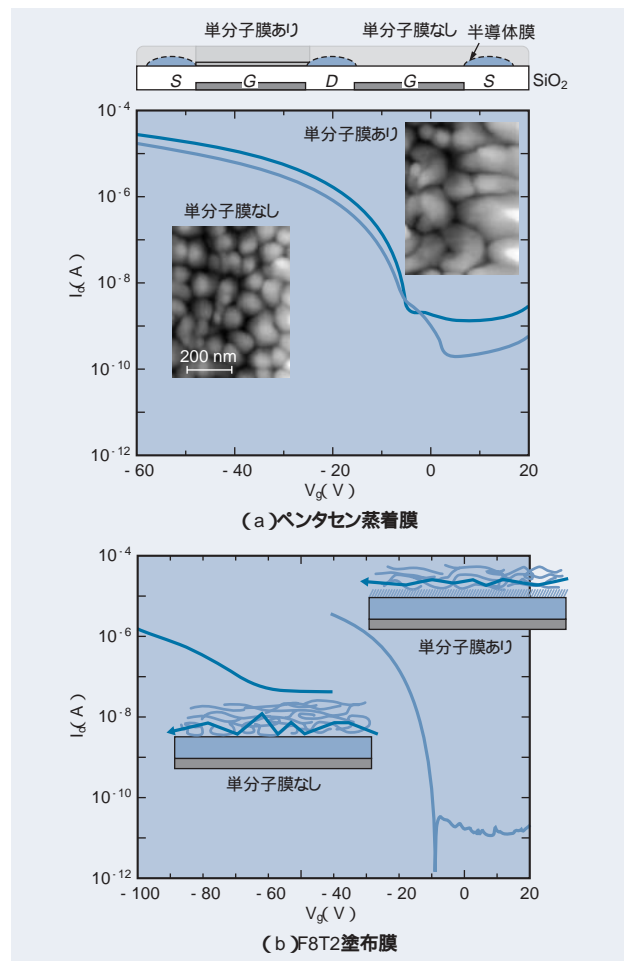


図2 試作した有機TFTの断面模式図(上)と平面写真(下)  
相対的に暗く見えるストライプ状のゲート電極(はつ液部)のすきま(親液部)に自己整合電極が塗布形成されている。

たい積して周縁が隆起する。また、下部電極の厚みで絶縁膜表面上に形成される親水性の段差部が、溶液を下部電極端にピン止めする働きがあり、上下電極がすきまなく形成される<sup>5)</sup>。

試作した有機TFTの平面顕微鏡写真と断面模式図を図2に示す。塗布電極上にペンタセン蒸着膜が50 nmの厚さにたい積している。チャンネル長800 μm、チャンネル幅10 mmのTFTがストライプ状に形成されている。同図の写真の中央にある傷は、ペンタセン蒸着膜を電氣的に分離するために施したものである。相対的に暗く見えるゲート電極列に挟まれた位置に、マイクロピペットを用いて手作業で塗布したソース・ドレーン電極が自己整合配置している。コーヒーマシ効果によるソース・ドレーン電極端の隆起も再現性よく見られる。この製法で、電極幅7 μm、電極間隔3 μmの微細な自己整合電極が塗布形成できることを確認している。

低分子蒸着膜(ペンタセン)と高分子塗布膜(F8T2)を半導体に用いた有機TFTのドレーン電流のゲート電圧依存性を図3に示す。電流が流れるゲート電極直上の絶縁膜表面上に、単分子膜があるTFTと単分子膜がないTFTの特性を比較して、単分子膜による半導体分子の選択的な秩序配列効果を確認する。ペンタセンの場合、単分子膜によってオン



注：略語説明 I<sub>d</sub>(ドレーン電流), V<sub>g</sub>(ゲート電圧)  
図3 有機TFT特性の単分子膜依存性  
有機半導体膜に、ペンタセン蒸着膜(a)、またはF8T2塗布膜(b)を用いると、いずれの場合も単分子膜によってTFT特性が向上する。



電流が増加し、オフ電流が約一けた減少することがわかる(同図(a)参照)。電界効果移動度は、 $0.15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、しきい値電圧-5 V、電流オン・オフ比5けたと、従来製法と同等の性能が得られている。半導体膜表面の原子間力顕微鏡像から、単分子膜によって結晶粒径が約100 nmから200 nm以上まで増加していることがわかる<sup>5)</sup>。結晶粒径が増大することで電流キャリアの粒界での散乱と熱キャリア生成が減少するため、オン電流が増加し、オフ電流が減少したと理解できる。F8T2の場合は、単分子膜がないとスイッチ動作に50 V以上の電圧が必要で電流値も小さいのに対して、単分子膜があると動作電圧が大幅に減少して急しゅんなスイッチ特性を示す。これは、同図(b)に模式的に示すように単分子膜によって絶縁膜直上で半導体高分子の配向秩序が向上したものと推定される<sup>7)</sup>。以上のように、いずれの材料でも、程度の差はあるものの、単分子によって半導体分子配列が選択的に制御されたことがわかる。ゲート電極上からはみ出た半導体膜の機能を低減すれば、オフ電流やディスプレイ特有の光リーク電流を抑制することができる。

## 4 今後の展望

有機TFTの自己整合集積製法では、基板表面全体に形成した単分子膜を光で加工してパターン形成するトップダウン的手法と、単分子パターンで指定された位置で半導体分子と金属超微粒子を選択的に自己集積、配列させるボトムアップ的手法をうまく組み合わせている。この結果、大面積基板上でも素子構造をアラインメントフリーにした印刷が可能になる。今後は、すべての部品を印刷形成するために、材料とプロセスの開発を推進し、この製法を用いて、ディスプレイ駆動用のアクティブマトリクス基板を製造する技術を検討する。

半導体や金属などの機能性材料の印刷製法は、従来の印刷製法とは大きく異なる側面を持つ。ナノ材料を溶液として所定の場所まで輸送し、加熱蒸発によって溶媒を除去しながら溶質であるナノ材料の集合状態、結合状態、および配列状態を制御して機能性材料の性質を発現させる必要がある。このプロセスは生物が体内で組織を形づくるプロセスとの類似性があり<sup>8)</sup>、将来は、半導体、ナノ・バイオ技術の分野を横断的に融合した魅力ある「モノづくり」技術に進展していくことが期待できる。

## 5 おわりに

ここでは、ナノ材料の特徴を生かして、位置合わせなく素子を印刷形成する有機TFTの自己整合集積製法について述べた。

日立製作所は、このような電子部品の新しい低コスト大量生産製法を用いて、ユーザーにいつでも身近で魅力あるエレクトロニクス製品を提供できる技術の向上、開発を目指している。

なお、この研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)プロジェクト「高効率有機デバイスの開発事業」で行われたものである。ここで、関係各位に深く感謝する次第である。

### 参考文献

- 1) C. D. Dimitrakopoulos, et al. : Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics, Adv. Mater. 14, 99(2002)
- 2) M. Ando, et al. : Organic Thin-film Transistors with Alignment-Free Printable Electrodes : Ext. Abst. 2003 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, p.22( Tokyo, Sept. 16-18, 2003 )
- 3) M. Ando, et al. : Self-Aligned Self-Assembly Process for Fabricating Organic Thin-Film Transistors, to appear in Appl. Phys. Lett.
- 4) R. D. Deegan, et al. : Capillary Flow as the Cause of Ring Stains from Dried Liquid Drops : Nature 389, 827(1997)
- 5) J. Z. Wang, et al. : Dewetting of Conducting Polymer Inkjet Droplets on Patterned Surfaces : Nature Materials 3, 171(2004)
- 6) Frank-J. Meyer zu Heringdorf, et al. : Growth Dynamics of Pentacene Thin Films, Nature 412, 517(2001)
- 7) A. Salleo, et al. : Polymer Thin-Film Transistors with Chemically Modified Dielectric Interfaces, Appl. Phys. Lett. 81, 4383(2002)
- 8) P. G. de Gennes : Soft Matter : Nobel Prize Lecture( Dec.1991 )

### 執筆者紹介



安藤 正彦

1986年日立製作所入社、基礎研究所 ナノ材料・デバイスラボ 所属(日立研究所 材料研究所 在勤)  
現在、有機エレクトロニクスの研究開発に従事  
工学博士  
応用物理学会会員、電子情報通信学会会員  
E-mail : anmasa @ rd. hitachi. co. jp



今関 周治

1977年日立製作所入社、基礎研究所 ナノ材料・デバイスラボ 所属  
現在、有機トランジスタの研究開発に従事  
理学博士  
応用物理学会会員、熱分析学会会員、色材協会会員、日本化学学会会員  
E-mail : simazeki @ rd. hitachi. co. jp



川崎 昌宏

1999年日立製作所入社、基礎研究所 ナノ材料・デバイスラボ 所属  
現在、有機トランジスタの研究開発に従事  
応用物理学会会員  
E-mail : mkawasa @ rd. hitachi. co. jp



佐々木 洋

1988年日立製作所入社、日立研究所 材料研究所 画像デバイス研究部 所属  
現在、表面処理関連の研究に従事  
薬学博士  
日本画像学会会員、日本印刷学会会員  
E-mail : hssasaki @ gm. hrl. hitachi. co. jp