

ニュース

オール印刷への道を開く、有機半導体TFT用材料

ICFPE2016報告

鵜飼 育弘 = Ukai Display Device Institute 2016/09/26 10:20

1. はじめに

フレキシブルおよびプリンテッドエレクトロニクスに関する国際会議「International Conference on Flexible and Printed Electronics 2016 (ICFPE2016)」(2016年9月6～8日、山形大学) 報告の最後は、「オール印刷への道を開く、有機半導体TFT用材料」と題して、DICの取り組みとポスターセッションでの論文を紹介する。

2. 有機半導体TFT用材料

本サイトで度々報告してきた有機半導体TFTを用いたフレキシブルな電子回路やディスプレイは、次世代技術として注目されており、最終的にはエレクトロニクス市場の主流になると考えられている。有機半導体材料の利点は、化学設計および合成によって電気的性質やプロセスを容易に調整できること、そして低温処理およびロール・ツー・ロール (R2R) 方式の印刷法によるグリーンプロセスの適用ができることである。しかも、完成したデバイスは、シリコン (Si) TFTや酸化物半導体TFTに比べて、フレキシブルへの適合性が優れていることが挙げられる。

有機薄膜トランジスタ (OTFT : Organic Thin Film Transistor) は、フレキシブル集積回路およびフレキシブルディスプレイ駆動回路の基本的な構成単位である。OTFTの構造は、無機半導体TFTと同様にゲート電極の配置から、トップゲート型とボトムゲート型に大別できる。また、ドレイン・ソース電極の配置からトップコンタクト、ボトムコンタクトがあり、これらを組み合わせたOTFTが開発・実用化されている。図1に、ボトムゲート、ボトムコンタクト型 (BGBC) OTFTの断面図を示す。

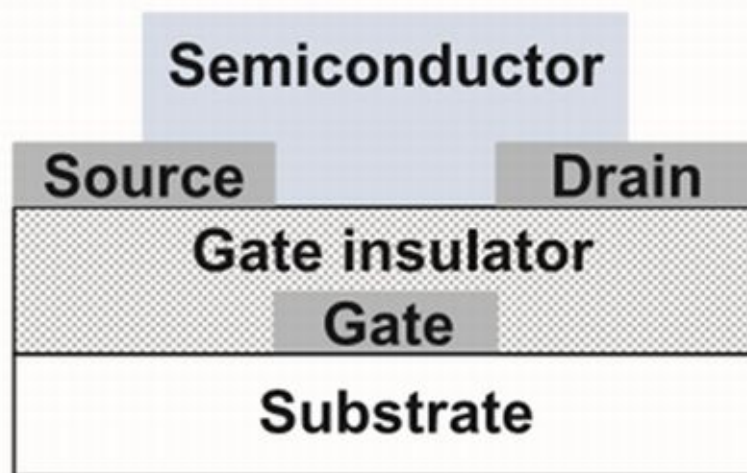


図1 BGBC型OTFTの構造
DICの資料。

OTFTを作製するには、導電体（電極）、半導体（アクティブチャンネル材料）から絶縁体（ゲート誘電体層および保護膜）に至る材料が必要である。

2.1 有機半導体材料

有機半導体は、電荷キャリアの種類に基づいて、P型（正孔が多数キャリア）とN型（電子が多数キャリア）の2種類に分けられる。また、半導体材料の分子量に対応して低分子系と高分子系に分けられる。

低分子系有機半導体材料は、一般に精製が容易で高品質の結晶を作りやすいという利点がある。しかし、均一で平坦性の高い結晶薄膜を得にくく、耐熱性にも難がある。一方、高分子系の性質は逆であり、成膜性や耐熱性は優れている。ところが、結晶性に課題があり、高移動度を実現するために200℃以上の熱処理が必要になる。原材料自体にも問題が残り、材料の精製や分子量分布の制御、合成が課題である。

高移動度P型有機半導体材料は、既報の通り、東京工業大学 教授の半那純一氏と准教授の飯野裕明氏のグループが開発した。この材料には大きく3つの成果があるという。（1）低分子系有機トランジスタ材料で耐熱性と成膜性を実現したこと、（2）多結晶膜で高いキャリア移動度を得たこと、（3）2分子層構造を利用してIGZOの特性を超える高移動度が実現できたことである。さらに、液晶の特定の性質を自在に引き出すことができる分子設計手法を確立し、容易に均一で平坦な成膜ができるようになった。製造プロセスに必要な耐熱性も備えた

材料といえる。高移動度を有する単結晶OTFTの報告がされているが、単結晶では素子間の特性ばらつきが大きい。一方、多結晶では素子の特性をそろえやすい。

これまで、有機溶媒に溶かすことができ、印刷法に適用可能な、キャリア移動度が高いP型有機半導体は数多く報告されてきた。一方、高性能なN型有機半導体はほとんど報告がなかった。これは、N型有機半導体が大気中の水や酸素に対して化学的に弱いことが原因で、電子デバイスに用いても高い電気特性を維持することが難しかったことによる。最近、N型有機半導体の安定性を大幅に改善し、しかも有機溶媒に溶けやすい性質と高い電気特性を両立する有機半導体材料を、山形大学と宇部興産が開発した。これらの材料を用いることでP型、N型両方の半導体がそろい、低消費電力な有機集積回路（CMOS）の実現が可能になる。

最近になって、両極性の挙動を示す有機半導体が報告された。このタイプの物質を用いることで、PチャンネルとNチャンネルの半導体を別々にパターンニングせずにCMOS回路を作製することが可能になる。

2.2 誘電体材料

OTFTのゲート誘電体材料は、できるだけ薄くてピンホールのないものであることが必要である。また、低電圧で動作するよう、誘電率の大きいものが理想的である。ゲート誘電体材料としては、無機、有機、および無機/有機ハイブリッド材料が研究されてきた。配向性が高く密な構造を持つ自己組織化単分子層（SAM：Self-Assemble Monolayer）は、最も薄くかつ高品質な誘電体層となる可能性を持っている。高誘電率の無機ナノ粒子をポリマーマトリックス中に組み込んだ場合には、薄膜の比誘電率が全体的に押し上げられる。

誘電体層の表面処理は有機半導体の特性に大きな影響を及ぼす。半導体層中で誘導される電荷キャリアのほとんどは半導体/誘電体界面から数nm以内の有機半導体層に局在するため、誘電体表面の化学的・物理的特性は電荷キャリアの輸送において重要な役割を果たす。

2.3 電極材料

OTFTが良好に機能するには、電極からの電荷注入が高効率でなければならない。そのためには、電極の仕事関数が有機半導体のエネルギーレベルに対して適切な値を持つことが必要であり、電荷注入のエネルギー障壁が低くなければならない。有機トランジスタの場合、通常、Pチャンネル型有機半導体には仕事関数の高い電極材料（Au、PdまたはITOなど）が用いられ、注入された正孔は有機半導体中を移動する。また、電極表面を自己組織化単分子膜

(SAM) で修飾することで、有機半導体への電荷注入を改善できることが見いだされている。例えば、Au電極を用いる場合、さまざまなチオールSAMを用いて電極を官能基化することで仕事関数を調整することができる。

溶液処理の可能な電極材料によって、低コストでの製造が可能になる。最近、200℃未満で処理できるAuまたはAgのナノ粒子インクが開発されている。その他の有望な電極材料の候補には、カーボンナノチューブ (CNT) 分散液やCuインクがある。

3. DICの取り組み

3.1 プリンテッドエレクトロニクスに対する研究開発

プリンテッドエレクトロニクス用インクは、原料素材の技術、インクとしての物性を実現する配合技術 (Ink Formulations)、量産技術を結集した成果である。OTFTを作製するには、電極材料としての導電インクだけでなく、ゲート絶縁体や有機半導体などさまざまな構成材料を使用する。そこで、システム全体に配慮し、素材/インク設計力、印刷機と調和させるノウハウなどの深耕してきた技術を基盤に、次世代技術の構築に貢献していくという (図2)。

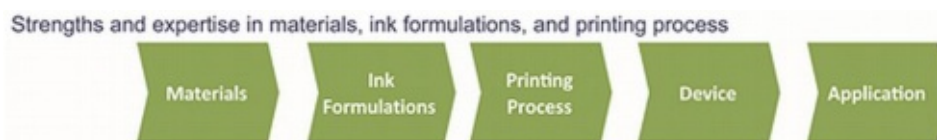


図2 プリンテッドエレクトロニクスに対するDICの研究開発
DICの資料。

有機半導体材料としては、P型が中心だが、N型も手掛けている。ゲート絶縁膜としては、紫外線 (UV) 硬化型樹脂を開発している。新たに開発したインクは既にサンプル出荷を始めている。

DICは、独自の分散技術により、グラビアオフセット印刷をはじめ、微粒子を噴射するインクジェット印刷や、5 μ m程度の精細な線描画が可能な反転オフセット印刷などに対応したプリンテッドエレクトロニクス用インクを開発している。特に、銀 (Ag) の超微粒子 (直径が10nm~30nm) から成る「ナノ銀分散体」や、マイクロメートルサイズの銀粒子を均一かつ精緻に分散させた導電性銀インクは、高い導電性や基材への密着性を実現した。また、焼成

温度が低いことからプラスチックなど耐熱性の低い基材にもパターンを形成でき、電子ペーパー、ディスプレイ、太陽電池、OTFTなど幅広い用途への活用が期待されている。

反転オフセット印刷用インクは、線幅/線間隔 (L/S) が $5\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ 以下と、高精細なパターンを実現することが可能である。図3に、反転オフセット印刷のプロセスを示す。印刷プロセスは、(1) シリコンブランケット全面にインキを塗布、(2) インクの塗布面に凸状の版を圧着し、シリコンブランケット面から凸部に接触した(非画線部) インクをすべブランケットから除去、(3) ブランケットに残っている(画線部) インクをすべて基板に転写、である。

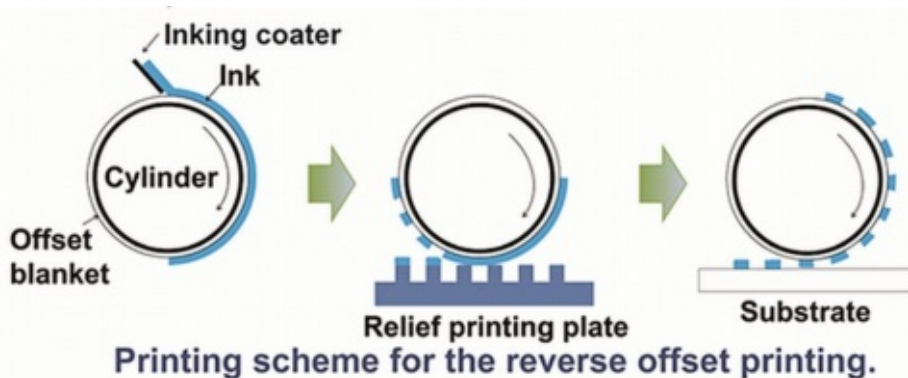


図3 反転オフセット印刷
DICの資料。

全工程印刷によるTFTの作製には、デバイス構造、インク、印刷装置およびプロセスなど、総合的に各工程に適した印刷方式とインクを選択が重要である。しかも、生産方式はR2Rが前提であり、各プロセスのタクトタイムと装置の稼働率を調整することが重要である。

3.2 全工程印刷によるOTFTと特性

今回のICFPEでは、全工程印刷によるOTFTについて、DIC、山形大学、理化学研究所のグループが“Fully ‘Printed’ organic thin-film transistor fabricated using newly designed materials”と題して発表した。

試作したOTFTの構造は、図1に示したBGBCでゲート電極およびソース・ドレイン電極はAgナノインクを反転オフセット印刷で形成した。チャンネル長は $20\mu\text{m}$ である。ゲート絶縁膜はUV硬化型樹脂を反転オフセット印刷で形成し、有機半導体は新規開発したP型材料をインクジェット印刷で形成した。表1に、OTFT用材料と印刷方法をまとめて示す。

	materials	printing process
Semiconductor	Newly-designed p-type organic semiconductor	Inkjet
Source/drain	Ag nanoparticle for source/drain electrode	Reverse offset
Gate insulator	Newly-designed UV curing resin	Reverse offset
Gate	Ag nanoparticle for gate electrode	Reverse offset

表1 OTFT用材料と印刷方法

DICの資料。

図4に、全工程印刷によるOTFTのトランスファ特性と偏光顕微鏡写真を示す。なお、顕微鏡写真のスケールは0.04mmである。OTFTのチャンネル長とチャンネル幅はそれぞれ20μmと100μmで、ゲート絶縁膜の厚みは850nmである。OTFT特性は、オン/オフ比が 10^6 、キャリア移動度が $1.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、しきい値電圧が1.1Vで、わずかにヒステリシスが見られる。

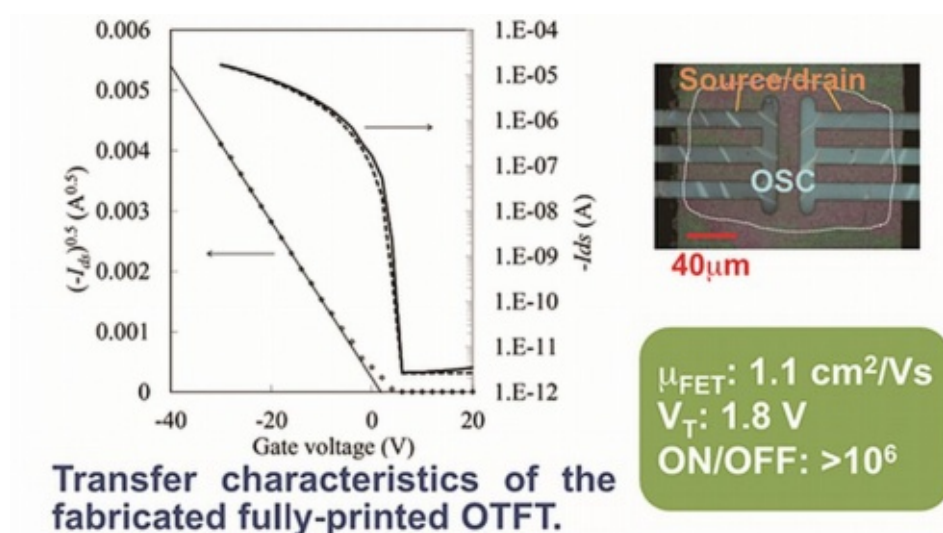


図4 全工程印刷によるOTFTのトランスファ特性

DICの資料。

有機半導体材料の探索により高移動度のOTFTが得られるようになったとはいえ、Si TFTに比べれば劣る。デバイスの動作電圧を低く、オン電流を大きくするためには、チャンネル長を小さく、チャンネル幅を大きくすれば良い。ところが、Si MOSFETのように高度のリソグラフィに頼る方法は、たとえ研究開発で良い結果が得られても、有機半導体材料の特徴を生かした大面積フレキシブルエレクトロニクス応用に適しているとは言いがたい。そこで、図5に示すように通常のトランジスタのように横方向に電流を流すのではなく、縦方向に電流を流すデバイスが研究されている。

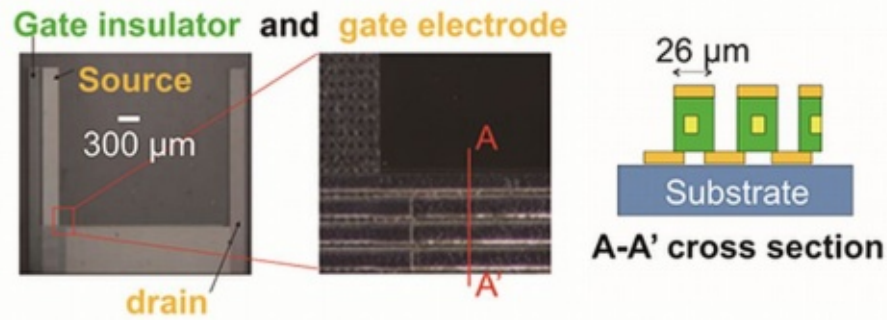


図5 全工程印刷による縦型OTFT
DICの資料。

4. おわりに

DICの全工程印刷によるOTFT用材料と特性を紹介した。DICのOTFT材料への取り組みは、先行しているナノ銀電極材料のみならず、有機半導体材料、ゲート絶縁膜や保護膜などの誘電材料など全てを対象にしている。このような日本の材料メーカーは珍しい。例えばOLEDの構成材料の一部では優れた材料を開発し供給していても、全てを対象としているところは皆無に近いのが現状である。

ところが、欧米メーカー、例えばドイツのMerck社やEvonik社は、TFT構成材料をほぼすべて供給している。しかも、社内に試作装置をそろえ、ユーザーの要求の応えられる体制を持つ。日本メーカーもこのような取り組みが必要と常々考えていたが、DICは対応できそうである。

今後は、競合他社と差異化できる材料とプロセス技術でプリントドエレクトロニクス業界に貢献されることを願っている。材料メーカーには、単なる材料売りから、プロセスのレシピを含めたソリューションビジネスへの転換が求められている。

この記事のURL : <http://techon.nikkeibp.co.jp/atcl/news/16/092404223/>

Copyright © 2016 Nikkei Business Publications, Inc. All Rights Reserved.

このページに掲載されている記事・写真・図表などの無断転載を禁じます。著作権は日経BP社、またはその情報提供者に帰属します。