
新規ポリイミド絶縁膜を用いた有機薄膜トランジスタ作製

Fabrication of Organic Thin-Film Transistors by using a Novel Polyimide Insulating Film

田野 隆徳*

Takanori TANO

友野 英紀*

Hidenori TOMONO

近藤 浩*

Hiroshi KONDOH

藤村 浩*

Koh FUJIMURA

要 旨

ペーパーライクディスプレイの駆動素子への適用を目指し、有機薄膜トランジスタを印刷法で作製することが可能な、新規の有機絶縁膜とプロセス技術を開発した。新規の有機絶縁膜はアルキル部位を有するポリイミドからなり、その薄膜は紫外線照射により表面エネルギーの制御が可能である。表面エネルギーの差を利用した電極パターンニングプロセスにより、インクジェット法でチャンネル長 $5\mu\text{m}$ の有機薄膜トランジスタを作製することができた。また、この有機絶縁膜をゲート絶縁膜に用いることで、シリコン熱酸化膜（代表的なゲート絶縁膜）よりも高い電界効果移動度を有する有機薄膜トランジスタが得られた。

ABSTRACT

A novel organic insulating film that will be used to fabricate organic thin-film transistors (OTFTs) by printing method is proposed for the application to driver devices of paper-like displays. Surface energy of the insulating film which consists of newly obtained polyimide material with alkyl parts is controllable by ultraviolet irradiation. The difference in surface energy between two states of insulating films allows adoption of an ink-jet method with water-based electrode ink, which is deposited onto high surface energy area. Sample OTFTs with $5\mu\text{m}$ gate channel-length are successfully fabricated, and show higher field-effect mobility than that of silicon thermal oxidation film for gate insulator.

* 研究開発本部 環境技術研究所

Environmental Technology R&D Center, Research and Development Group

1. 背景と目的

パーソナルコンピュータの普及やネットワークの整備などに伴い、ここ十数年でオフィス環境が大きく変化してきている。すなわち大量の情報が瞬時に個人間で行き交い、これらの情報を記録するためにコンピュータのメモリーは増大の一途をたどり、また処理速度を上げるためにトランジスタの性能向上の競争は留まるところを知らない。その一方で一時的に使用するためにプリントアウトされた紙が大量にゴミとなって排出され、省資源の観点から問題となっている。我々は、紙の使用量を低減し、机上であるいは携帯時において必要な情報を快適に参照でき、オフィスあるいはモバイル環境での知的創造活動を支援するメディアとしてペーパー・ライク・ディスプレイが必要であると考え、これを実現するための研究開発をすすめている。これは紙のように薄くて軽く、フレキシブルで使いやすく、印刷物と同等の視認性をもつディスプレイである。

このようなフレキシブルなディスプレイを実現するための駆動素子として、有機薄膜トランジスタ（有機TFT）が注目されている¹⁻⁵⁾。有機TFTを印刷法により形成することで、大画面でフレキシブルなディスプレイの駆動素子を低コストに製造できると期待されている。TFTの性能を決定する因子としてソース・ドレイン電極間隔（チャンネル長）があり、これは短いほどよいが、上記ディスプレイの駆動素子として用いるためには、 $5\mu\text{m}$ 程度にパターンニングされる必要がある。通常の印刷法では $20\mu\text{m}$ 以下の微細な間隔で電極をパターンニングすることは困難であるため、フォトリソグラフィ法でポリイミドのセパレータを形成し、インクジェット法で $5\mu\text{m}$ のチャンネル長の有機TFTを作製するなどの研究が行われている^{4,5)}。

我々は、紫外線の照射によって疎水性の薄膜表面が親水性へと変化するアルキル部位を有する新規なポリイミド材料（新規ポリイミド材料）を見出し、この新規ポリイミド材料をゲート絶縁膜として用いて、紫外線照射によって濡れ性制御した表面に導電性材料を含むインクを塗布することで、微細なチャンネル長の有機TFTを作製する技術の開発を行っている。

本稿では、新規ポリイミド材料をゲート絶縁膜に用いた有機TFTの特性、および濡れ性制御による電極パターンニング

とそれを用いて作製した有機TFTの特性について報告する。

2. 実験

2-1 濡れ性変化特性

アルキル部位を有する新規ポリイミドおよび従来から有機TFTのゲート絶縁膜に用いられている他の高分子材料薄膜の紫外線照射による濡れ性変化を評価した。濡れ性を表す指標としては水の接触角を用いた。これはFig.1に示すように基板上的高分子薄膜表面に水を乗せたときの水と高分子薄膜とのなす角で表される。高分子薄膜表面が撥水性の場合には薄膜表面は低表面エネルギーであり接触角は大きい。一方、親水性の場合には薄膜表面は高表面エネルギーであり接触角は小さい。

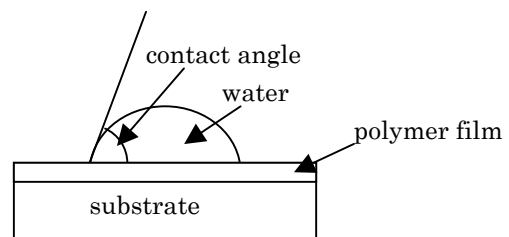


Fig.1 Schematic cross-section of the measurement of water contact angle of a polymer film.

2-2 有機TFT特性評価

Fig.2に示すボトムコンタクト構造の有機TFTを作製し、トランジスタ特性を評価した。

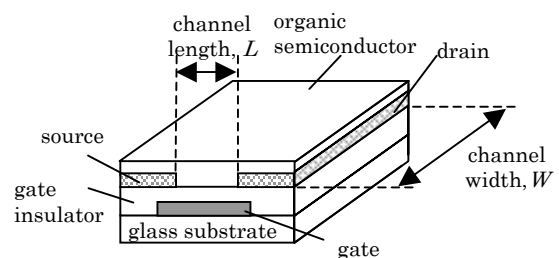


Fig.2 Schematic cross-section of the organic transistors geometry used in this study.

ポリイミド（チッソ石油化学製）をゲート絶縁膜に用いた有機TFTの作製は次のように行った。洗浄したガラス基板上にメタルマスクを介し真空蒸着法によりAlのゲート電極

(厚さ70nm)を作製した。続いてポリイミド溶液をスピコートした後焼成し絶縁膜を得た。焼成後の膜厚は250~300nmである。さらにメタルマスクを用いた真空蒸着法にてAuのソース・ドレイン電極(厚さ60nm)を作製した。素子のチャンネル長は50 μ m, チャンネル幅は4mmである。最後に有機半導体のトルエン溶液をスピコートし, 加熱乾燥した。ベーク後の膜厚は80nmである。ここで有機半導体材料には当社で開発したスチルベン系材料を用いた (Fig.3) ⁶⁾。

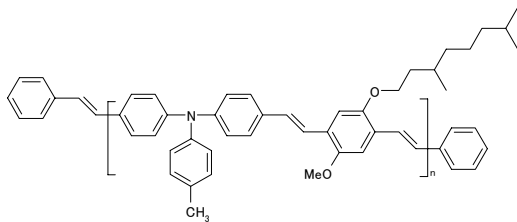


Fig.3 The molecular structure of organic semiconductor material used in this study.

ポリイミドをゲート絶縁膜に用いた有機TFTとのトランジスタ特性を比較するためシリコン熱酸化膜 (以下熱酸化膜とする) をゲート絶縁膜に用いた有機TFTを作製した。背面にAl電極をつけたn型ドーパのシリコン基板 (熱酸化膜厚50nm) を用い, ソース・ドレイン電極, 有機半導体膜を順次, 上記と同様の方法で形成した。素子のチャンネル長は50 μ m, チャンネル幅は10mmである。

熱酸化膜表面を自己組織化膜により疎水化処理するとトランジスタ特性 (移動度やオンオフ比) が向上することが報告されている⁶⁻⁸⁾。そこでヘキサメチルジシラザン (HMDS) 膜により疎水化処理した熱酸化膜を用い, 上記と同様にして有機TFTを作製した

作製したトランジスタの電界効果移動度 (μ) は式 (1) より求めた。

$$\mu = \frac{2LI_{ds}}{WC_i(V_g - V_{th})^2} \quad (1)$$

ここで, Lはチャンネル長, I_{ds} は飽和領域におけるドレイン電流値, Wはチャンネル幅, C_i はゲート絶縁膜の単位面積当たりの容量, V_g はゲート電圧, V_{th} はしきい値電圧である。

2-3 電極パターンニング

新規ポリイミドをゲート絶縁膜として用い, 濡れ性制御

した表面にインクジェットで電極材料を塗布した有機TFTを作製し, その特性を評価した。電極材料にはインクジェットで塗布することが可能な水分散系の導電性高分子を用いた。水分散系の導電性高分子材料にはポリアニリン (PANI) や, ポリスチレンスルホン酸をドーパしたポリエチレンジオキチオフェン (PEDOT/PSS) などがあるが, 今回は比抵抗が $10^{-3} \Omega\text{cm}$ のPEDOT/PSSを電極材料として用いた。

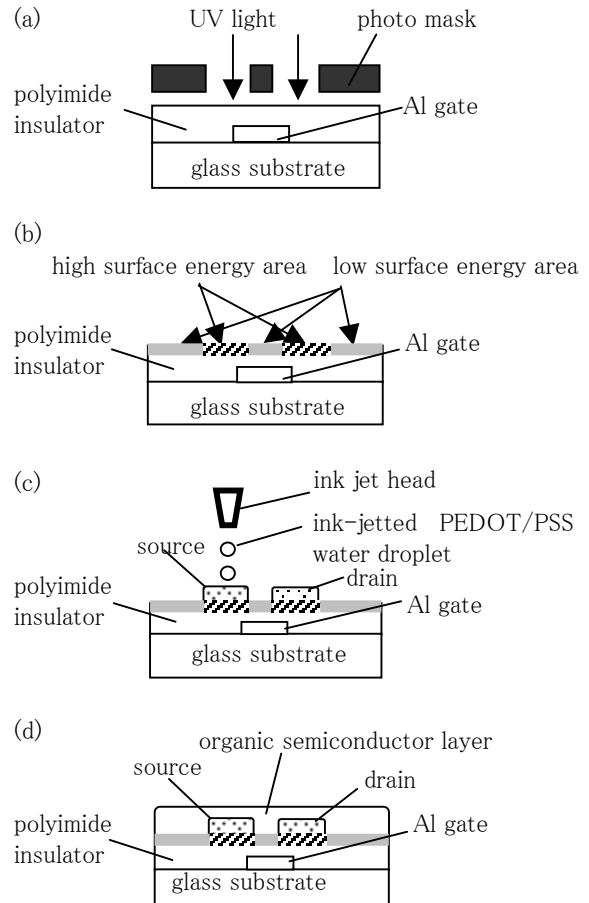


Fig.4 Schematic of the process for fabrication of OTFTs;(a) UV light exposure, (b) Formation of areas with different surface energy, (c) Fabrication of source/drain electrodes by ink-jet method, (d) Fabrication of semiconductor layer by spin coating.

電極パターンニングはFig.4に示すように行なった。まず, ゲート電極としてメタルマスクを用いてAlを真空蒸着したガラス基板上に新規ポリイミド材料をスピコートして焼成した。膜厚は200nmとした。次にFig.4(a)に示すようにフォトマスクを介して紫外線を照射した。光源には超高圧水銀ランプ (ウシオ電機, SPOT CURE VIS-50101AA) を用いた。これ

により、Fig.4(b)に示すようにポリイミド薄膜表面に濡れ性パターン部（高表面エネルギー部）を形成した。次にFig.4(c)に示すようにインクジェット法により電極材料であるPEDOT/PSSを高表面エネルギー部に塗布した。ポリイミド薄膜表面の低表面エネルギー部は撥水性でPEDOT/PSSをはじき高表面エネルギー部はPEDOT/PSSによって濡れるため、高解像度でソース・ドレイン電極を形成することができる。最後にスチルベン系有機半導体材料をスピコートして有機TFTを作製した(Fig.4(d))。作製した有機TFTのチャンネル長は $5\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ である。

3. 結果と考察

3-1 濡れ性変化特性

各種高分子薄膜に紫外線を照射した前後の水の接触角の変化をFig.5に示す。従来一般的なポリイミド材料の接触角は、紫外線照射前では 50° であり、紫外線照射後には 20° へと変化した。また、撥水性の高いフッ素系樹脂の場合、紫外線照射前の接触角は 100° と大きい、紫外線を照射しても接触角は変化しなかった。それに対して、新規ポリイミド材料の接触角は紫外線照射前には 100° であり、紫外線照射後には 20° となった。このように新規ポリイミド材料は紫外線の照射によって、撥水性の強い表面から親水性の表面へと大きく濡れ性が変化することがわかった。

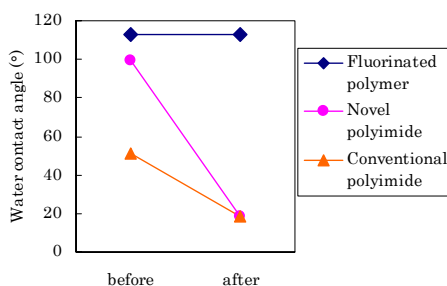


Fig.5 Water contact angle of various thin films before and after UV irradiation.

3-2 有機TFT特性評価

Fig.6(a)に新規ポリイミドをゲート絶縁膜に用いた有機TFTの特性を示す。また熱酸化膜を用いた有機TFTの特性を

Fig.6(b)に示す。Fig.6(a)に示されるようにソース・ドレイン間に流れる電流 (I_{ds}) は直線領域と飽和領域から成り立ち、ゲート電圧 (V_g) を変えることで I_{ds} が変調されている。すなわちFig.6(b)に示した金属-無機酸化物-有機半導体からなるMOSトランジスタと同様の特性を示している。そこで、電界効果移動度 (μ) をMOSトランジスタの式(1)より求めた。オンオフ比は $V_{ds}=-20\text{V}$ において、 $V_g=-20\text{V}$ (オン) 時と $V_g=0\text{V}$ (オフ) 時のドレイン電流 I_{ds} の比を計算して求めた。

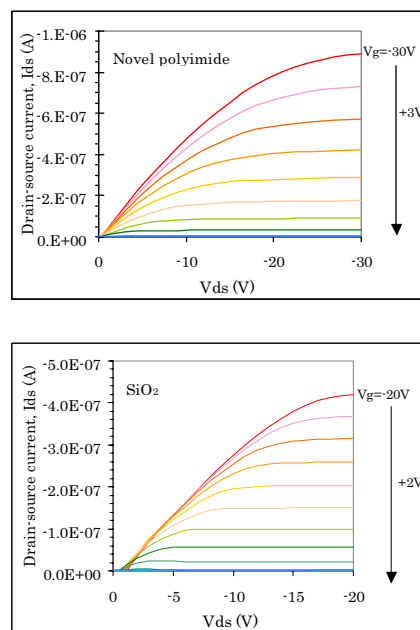


Fig.6 Output characteristics of OTFTs; (a)using novel polyimide insulator with channel length $L=50\mu\text{m}$ and channel width $W=4\text{mm}$ and (b) composed of SiO_2 insulator with channel length $L=50\mu\text{m}$ and channel width $W=10\text{mm}$.

結果をTable 1に示す。新規ポリイミドを用いた有機TFTは、 $\mu = 1.7 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、熱酸化膜を用いたものに比べ移動度が1桁大きいという結果が得られた。一方、オフ電流 (I_{off}) およびオンオフ比はほぼ同程度の値であり、新規ポリイミドはゲート絶縁膜として熱酸化膜と同等以上の性能を有することがわかった。

Table 1 Properties of organic transistors obtained from different gate insulators.

	Field-effect mobility, μ (cm^2/Vs)	I_{off} (nA)	On/Off ratio	Water contact angle
Novel polyimide	1.7×10^{-3}	-0.13	~3000	100°
Conventional polyimide	7.5×10^{-4}	-0.32	~300	50°
SiO ₂ (thermal oxidation)	1.3×10^{-4}	-0.12	~3400	< 20°
SiO ₂ (thermal oxidation) +HMDS film	4.8×10^{-4}	-0.22	~6400	80°

アルキル部位を有していない一般的なポリイミド（ポリイミドとする）をゲート絶縁膜に用いた有機TFTを作製した。結果をTable 1に示す。ポリイミドを用いた場合、移動度は新規ポリイミドの1/2以下であり、またオンオフ比は1桁小さかった。この結果は、アルキル部位の有無による絶縁膜表面特性の相違を反映していると考えられるので、接触角との対応を見た（Table 1）。新規ポリイミドならびにポリイミドの接触角は、それぞれ約100°、50°であり、新規ポリイミドの絶縁膜表面はより疎水的である。疎水性の高い表面を有する絶縁膜の方がトランジスタ特性が良いという傾向は、熱酸化膜を絶縁膜とした場合でも見られ、疎水化処理（HMDS処理）を施した熱酸化膜（接触角約80°）を用いた素子では、未処理の素子（接触角20°以下）より移動度ならびにオンオフ比が2倍以上向上した（Table 1）。熱酸化膜表面の疎水化処理によるトランジスタ特性向上の要因としては、自己組織化膜形成表面のダイポールモーメントによる効果や、疎水性表面に吸着する水分子数が減少するためトラップサイトが減少する効果などが報告されている^{9, 10)}。また最近では水分子が有機半導体層に吸着するとオン電流が低下するといった現象も報告されており、表面や界面近傍での水分子とトランジスタ特性の関係が議論されている¹¹⁾。いずれにしても、熱酸化膜を疎水化処理することでトランジスタ特性が向上する場合と同様のメカニズムが新規ポリイミド膜でも働いていると考えられる。

3-3 電極パターンニング

インクジェットパターンニングによって電極を作製したTFTのチャンネル部の例をFig.7に示す。チャンネル部と電極部の濡れ性の差が大きいためチャンネル長5 μm の解像度で電極をパ

ターニングできており、濡れ性制御とインクジェット法を使ったパターンニング法によって微細パターンニングが可能であることが確認できた。

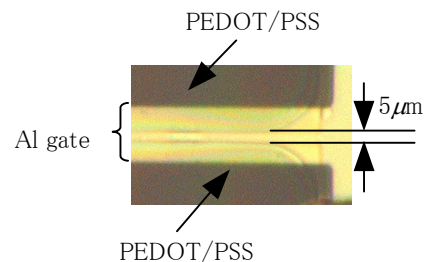


Fig.7 Optical micrograph of an ink-jet printed TFT ($L=5 \mu\text{m}$).

次にインクジェットパターンニングした有機TFTの特性を示す。Fig.8に示すのはチャンネル長30 μm 、チャンネル幅1mmのTFT素子のトランジスタ特性である。 V_g によって I_{ds} を変調することができ、TFT動作していることがわかる。

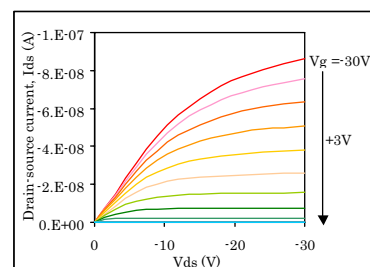


Fig.8 Output characteristics of an ink-jet printed OTFT with channel length $L=30 \mu\text{m}$ and channel width $W=1\text{mm}$.

得られた移動度 $\mu = 4 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、オンオフ比は1000であり、3-2節で示した新規ポリイミドを使いAu蒸着膜をソース・ドレイン電極に用いたTFT素子と比較して移動度、オンオフ比ともに1/3程度の特性だった。オフ電流はAu蒸着膜を使ったTFT素子と比べて同等の値が得られているので、移動度やオンオフ比が小さい原因はオン電流が小さいからだといえる。この原因の詳細については現在検討中である。

以上のように濡れ性制御とインクジェット法を使ったパターンニングによって5 μm のチャンネル長形成が可能であることを確認できた。しかし、得られた素子の出力特性はAu蒸着電極を用いたTFT素子と比較して十分に満足できるものではなかった。また、PEDOT/PSSインクについても、インクジェット吐出性と成膜性との両立が充分とはいえない。これらの課題の解決のためには電極インク材料の更なる検討が必

要であると考えられる。

4. まとめ

紫外線照射により膜表面の濡れ性を変えられる新規ポリイミド材料を見出した。この材料をゲート絶縁膜に用いて有機TFTを作製しその特性を評価したところ、シリコン熱酸化膜を用いたトランジスタよりも高い電界効果移動度が得られた。また絶縁膜表面の濡れ性制御とインクジェット法を使ったパターンニングにより、5 μ mのチャネル長形成が可能であることを確認し、トランジスタ動作を確認できた。

5. 今後の展開

インクジェット法による有機TFTの特性改善およびパターンニング性能の向上を目指し、電極インク材料の検討を行う。

謝辞

有機TFTの開発にあたり、チッソ石油化学株式会社様よりポリイミド材料を提供していただきました。ここに深く感謝致します。

参考文献

- 1) F.Garnier, et al. : All-polymer field-effect transistor realized by printing techniques, *Science*, 265, (1994), pp1684-1686.
- 2) Z.Bao, et al. : High-performance organic transistors fabricated by printing techniques, *Chemistry of Materials*, 9, (1997), pp1299-1301.
- 3) H.Sirringhaus, et al. : High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits, *Science*, 290, (2000), pp2123-2126.
- 4) 下田達也, 川瀬健夫 : インクジェットプリント法による有機トランジスタ, *応用物理*, 第70巻, (2001), pp1452-1456.
- 5) G.B.Blanchet, et al. : Large area, high resolution, dry printing of conducting polymers for organic electronics, *Applied Physics Letters*, 82, (2003), pp463-465.
- 6) 秋山善一, その他 : 応用物理学会第51回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 29a-ZN-10, (2004), p1468.
- 7) S.Salleo, et al. : Polymer thin-film transistors with chemically modified dielectric interfaces, *Applied Physics Letters*, 81, (2002), pp4383-4385.
- 8) S.Kobayashi, et al. : Control of carrier density by self-assembled monolayers in organic field-effect transistors, *Nature Materials*, 5, (2004), pp317-322.
- 9) T.Yasuda, et al. : Organic field-effect transistors with gate dielectric films of poly-p-xylylene derivatives prepared by chemical vapor deposition, *Japanese Journal of Applied Physics*, 42, (2003), pp6614-6618.
- 10) 洲上宏幸, 肥塚裕至 : 有機トランジスタの現状と課題, *機能材料*, 第24巻, (2004), pp7-15.
- 11) 染谷隆夫 : 有機トランジスターの化学センサー応用, *機能材料*, 第24巻, (2004), pp42-49.