

均一な特性を有する有機トランジスタアレイ

福 田 憲 二 郎^{*1}
 熊 木 大 介^{*1}
 時 任 静 士^{*1}
 福 田 貴^{*2}
 渡 辺 真 人^{*2}

Printed Organic Transistors with Uniform Electrical Performance

Kenjiro FUKUDA
 Daisuke KUMAKI
 Shizuo TOKITO
 Takashi FUKUDA
 Makoto WATANABE

It is generally known that the improvement of uniformity of electrical performance of printed electronic devices is a big challenge to be overcome to achieve their practical application. However, it has been hard to achieve both high electrical performance and high performance uniformity in a number of devices. Here we report on the fabrication of printed organic thin-film transistor (TFT) arrays with very uniform and high electrical performances. The organic TFTs were printed on source/drain electrodes using dithieno[2,3-d;2',3'-d']benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene (DTBDT-C6), as the semiconducting layer, from a semiconductor solution by using a dispenser. By controlling both the drop volume and the DTBDT-C6 solution area by the printing system, and restricting the flow of DTBDT-C6 solution by the bank and source/drain electrodes, a large single-domain crystalline with good reproducibility grew along the channels of TFTs. One hundred transistors on a plastic substrate exhibited excellent uniformities in electrical performances, as well as a high mobility of $1.9 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$. The most notable result was an extraordinary small standard deviation in the threshold voltage.

1. 緒 言

プリントド有機薄膜トランジスタ (OTFT) デバイスに求められるものは高いキャリア移動度である。プリントド有機半導体のキャリア移動度はその結晶性に強く影響を受ける。そのため、移動度を向上させることを目的とする研究は、新規な溶解する有機半導体材料を開発することに留まらず [1-4]、半導体層内に大きな結晶ドメインを形成することができる印

刷方法の確立をも含めた探求がなされてきた [4-8]。最近の研究では、インクジェット印刷でパターンニングし、 $10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以上の高いキャリア移動度を示す半導体層を有する高性能プリントド OTFT デバイス報告されている [5]。そのような塗布型有機半導体の高い移動度はプリントド OTFT をフレキシブルディスプレイ [9,10]、低価格 RFID タグ [11]、ウェアラブルセンサ [12-15]、バイオ及び医療向け [16] のような新規用途へ導くことになる。

これまでプリントド OTFT デバイスの移動度を向上させる多くの研究が行われてきたが、OTFT の電

* 1 山形大学大学院理工学研究科

* 2 ファンクショナルポリマー研究所/有機電子材料グループ

気性能のばらつきを減少させる課題に関してはほとんど報告されていない [17,18]。OTFT デバイス性能における大きなばらつきは回路設計を複雑にし、例え充分高いキャリア移動度であったとしても論理回路に大きなばらつきを持つ OTFT デバイスは用途が制限される。さらに半導体結晶の不均一性が OTFT デバイスの電気性能を著しく低下させることが確認されている。不純物によるわずかな不秩序及び結晶粒界がキャリア移動度及び閾値電圧等の特性のばらつきを増大させる [5,8]。その上過去に報告された研究の大部分は、OTFT デバイスのソース/ドレイン (S/D) 電極として真空蒸着の金属層 (典型例は金) が使用されてきた。OTFT デバイスの大面積デバイス用途への適性を示すには、印刷技術が半導体層と同様に他の層にも適用されなければならない。薄膜電子デバイス用途においては、蒸着金属層と比較して印刷された金属層は通常大きな表面粗さや空隙のような欠陥を有する。ボトムコンタクト OTFT デバイスでは印刷電極が使用された時 S/D 電極の形状のため、大きな均一な半導体層の形成はより難しくなる。トップコンタクト TFT デバイスは別の問題が存在する。即ち、電極インク中の溶媒が有機半導体層に浸透するあるいはダメージを与える。これが溶媒の選択及び印刷方法を制限することになる [19,20]。プリント OTFT 回路において重要なことは、高キャリア移動度、高電流オン・オフ比、低サブスレッショルドスイング値、理想的な閾値電圧 (0 V)、そしてこれらの特性のばらつきが最小である等の良好な電気特性が得られることである。本研究では、空气中安定で簡易的な印刷方法が適用できる有機半導体材料を用いることによって、高いレベルで超低ばらつきな電気性能を有するプリント OTFT デバイスを作製することを探索した。

2. 実 験

[1] DTBDT-C6 の合成

新たに開発した方法に従い合成した [21]。

[2] OTFT の作製

(1) フレキシブル基板

厚み 125 μm のポリエチレンナフタレート (帝人デュボンフィルム社製、Teonex) をフレキシブル基板として用いた。

(2) 表面平滑層の形成

グローブボックス内で 10mL のサンプル管にポリビニルフェノール (シグマーアルドリッチ社、Mw ~

25,000) 0.5g とプロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセテート (関東化学社、鹿特級) 4.5g を加え 10 時間攪拌することで得られた溶液 2g と、グローブボックス内で 10mL のサンプル管にポリ (メラミン-co-ホルムアルデヒド) (シグマーアルドリッチ、Mn ~ 432) 0.5g とプロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセテート (関東化学社、鹿特級) 4.5g を加え 10 時間攪拌することで得られた溶液 2g を混ぜて得られた溶液を、上述のフレキシブル基板上にて、スピコーターを用いてスピコート製膜 (1,500 rpm) を行った後、150°C × 60 分の熱処理により膜厚 100nm の架橋ポリビニルフェノールの表面平滑層を形成した。

(3) ゲート電極の形成

上述で形成した表面平滑層を、酸素プラズマ表面処理装置 (サムコ社製、プラズマドライクリーナー PC-300) を用いて酸素プラズマ (100w、1 分間) で処理した後、銀ナノ粒子インク水溶液 (DIC 社製、JAGLT-01) を 10 μl のカートリッジを用いたインクジェット装置 (富士フィルム Dimatix 社製、DMP-2831、ステージ温度 30°C) にて、滴下間隔 60 μm で描画し、テストチャンバー (エスペック社製、H-221、温度 30°C、湿度 95% RH) 内で 30 分間乾燥させた後、140°C × 60 分焼成することで厚み 100nm、線幅 400 μm のゲート電極を形成した。

(4) ゲート絶縁膜の形成

ジクロロジパラキシリレン (商品名: dix-C) (第三化成社) 0.9g をラボコータ (日本パリレン社製、PDS2010) にて、上述のゲート電極を形成したフレキシブル基板上に真空蒸着することで膜厚 550nm のポリ (クロロパラキシリレン) のゲート絶縁膜を形成した。

(5) ソース・ドレイン電極の形成

上述のゲート絶縁膜上に銀ナノ粒子インク (ハリマ化成社製、NPS-JL) を、インクジェット装置 (富士フィルム Dimatix 社製、DMP-2831、ステージ温度 50°C) を用いて滴下間隔 60 μm で描画した後、120°C × 60 分間焼成することでチャンネル長 90 μm 、チャンネル幅 1100 μm のソース・ドレイン電極を形成した。

(6) ソース・ドレイン電極修飾

上述のソース・ドレイン電極を形成したフレキシブル基板をペンタフルオロベンゼンチオール (シグマーアルドリッチ) と 2-プロパノール (和光純薬工業) を合わせた溶液 (5 mM) に 3 分間浸漬した後、乾燥させることでソース・ドレイン電極修飾を行った。

(7) 隔壁層の形成

上述のソース・ドレイン電極修飾を行ったフレキシブル基板を 30℃に保ち、その上に商品名：テフロン（デュボン社製、AF1600）をディスペンサー装置（武蔵エンジニアリング社製、描画速度 20mm/sec、吐出圧 7 kPa、ノズル温度 30℃）にて描画した後、大気中で 10 分間乾燥させることで、厚さ 200nm、線幅 300 μ m、内径 1.1mm \times 2.5mm のソース・ドレイン電極を囲う隔壁層を形成した。

(8) 有機半導体層の形成と有機薄膜トランジスタの作製

空気下 10mL サンプル管に、トルエン 3.0g、及び DTBBDT-C6 30mg を加え、50℃に加熱して溶解させることで調製した有機半導体層形成用溶液を、ディスペンサー装置（武蔵エンジニアリング社製、描画速度 20mm/sec、吐出圧 1kPa、ノズル温度 30℃）を用いて、上述で作製した隔壁層（30℃に保持）内に滴下し、乾燥させることで有機半導体層を形成させ、ボトムゲートボトムコンタクト型の有機薄膜トランジスタを作製した。

[3] 半導体・電気物性の測定

半導体パラメーターアナライザー（ケースレー社製、4200-SCS）を用いて、作製した有機薄膜トランジスタの電気物性をドレイン電圧（ $V_d = -20V$ ）で、ゲート電圧（ V_g ）を +10 \sim -20 V まで 0.5V 刻みで走査し、伝達物性の評価を行った。キャリア移動度は 1.9cm²/V \cdot sec、しきい値電圧は -0.16V、電流オン・オフ比は 2.9 $\times 10^8$ であった。

3. 結 果

[1] プリント OTFT デバイスの作製

プリント OTFT デバイスは、ポリエチレンナフタレート（PEN）フィルム上に最高プロセス温度 120℃で作製した。Fig. 1 は作製したボトムゲートボトムコンタクト TFT デバイスの概略図である。プリ

ンテッド OTFT デバイスの均一性を改良するため、有機半導体層としてジチエノ [2,3-d;2',3'-d'] ベンゾ [1,2-b;4,5-b'] ジチオフェン（DTBBDT-C6）を用いた [22,23]。DTBBDT-C6 は溶液プロセス用の有望な材料の一つであり、新たに開発した合成ルートにより合成した [21]。絶縁層を除く全ての層を印刷技術により形成した。電極について、2 種類の銀ナノ粒子インクを用いた [24]。フルオロポリマー層を印刷領域を規定するバンクとして用いた。半導体層はディスペンサー装置によりバンクによって囲われた部分に印刷される。これらの印刷技術が半導体溶液のインク容量とパターン部分の正確な制御を可能にする。

[2] 結晶観察

S/D 電極のないパリレン-C 上に印刷された半導体層においては、比較的大きなグレイン (>100 μ m) の結晶がディスペンサーから吐出されたインクの着地点から放射状に生成した。端部では 10 μ m 程度のより小さな結晶グレインが不規則に積層したが、これはコーヒー染み効果によるものである [25]。レーザー顕微鏡測定により単結晶グレインの厚みは 60nm 以上であり、単結晶格子パラメーター c [22] の 30 倍以上に相当する。実際の TFT デバイスでは、断面解析から凹形状の電極がパリレン-C 上に形成されていたことが判明した。一方、S/D 電極のあるパリレン-C 上に印刷された DTBBDT-C6 については、無秩序な結晶グレインの発生を抑制するため、半導体溶液の吐出地点はチャンネルの中央から離れたところにした。得られた結晶グレインサイズは 100 μ m 以上であり、単一ドメインの結晶層がソースドレイン電極間のチャンネル領域に渡って広がっていた。溶液の流動はバンク層と S/D 電極により制限され (Fig. 2)、TFT デバイスのチャンネルに沿って、結晶が成長した。チャンネル部分の半導体層の表面形状は AFM により評価した。AFM 像から単一グレインの厚さは約 80nm と見積もられ、S/D 電極のないパリレン-C 表面上に得られた膜厚と

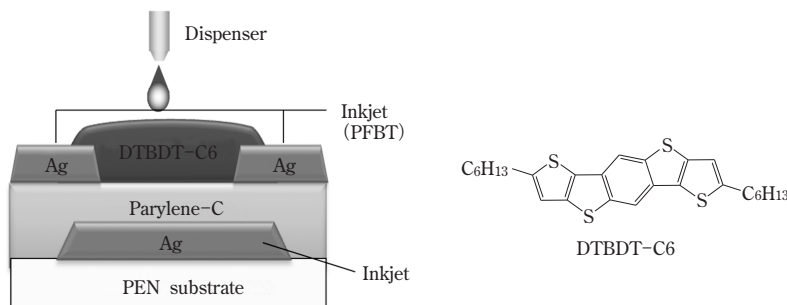


Fig. 1 Printed OTFT

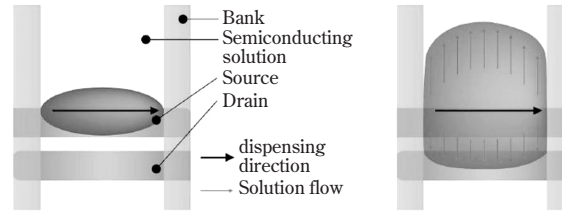


Fig. 2 Crystal growth of printed DTBDT-C6 layer

ほぼ同等である。拡大像からグレイン中に1.8nm厚みのステップとテラスが形成がされていることが明らかになった。この厚みはアウトオブプレーンXRDから得られた結果に対応している。これらの結果からキャリアを伝導するに十分な厚みの半導体層が電極パターンと絶縁層上の大きな領域に形成されることが示された。

[3] TFT 特性

電気物性は大気条件で測定し、作製したデバイスは優れた大気安定性を示した。Fig. 3aは、作製したOTFTデバイスの伝達特性を示し、トランジスタ性能はヒステリシスが無視できることから優れていた。飽和領域の移動度は $1.9\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であり、オン・オフ比は 10^8 を超えた。特筆すべきはほぼ理想的な閾値電圧(V_{TH})と非常に低いサブスレッショルドスウィング(SS)を示したことである。即ち、 V_{TH} は -0.16V

(理想値は 0V)、SSは 0.17 であった。我々の知る限りでは、このSS値はこれまで報告されたプリントドOTFTデバイスの中で最小であり、蒸着電極と超薄膜ハイブリッドゲート絶縁層のOTFTに匹敵するものである[26]。Fig. 3bは対応する出力特性を示す。高いゲート電圧(V_{GS})がTFTデバイスに印加された場合、出力曲線には飽和領域が現れないことから比較的高い接触抵抗(R_{C})を持つ。RCを見積もるためトランスファライン方法を用いた[27]。即ち、 $13\ \mu\text{m}$ から $160\ \mu\text{m}$ の範囲のチャンネル長を有するTFTデバイスを作製し、オン-抵抗(R_{ON})値を出力特性から決定した。 R_{C} はチャンネル長を0に直線に外挿し、 V_{GS} の関数としてプロットすることで得られた(Fig. 3c)。接触抵抗は、 V_{GS} が -20V において $20\ \text{k}\ \Omega\ \text{cm}$ であった。その数値は、以前報告したキャリア移動度が約 $0.8\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ のオール印刷OTFTのほぼ10倍大きい[28]。

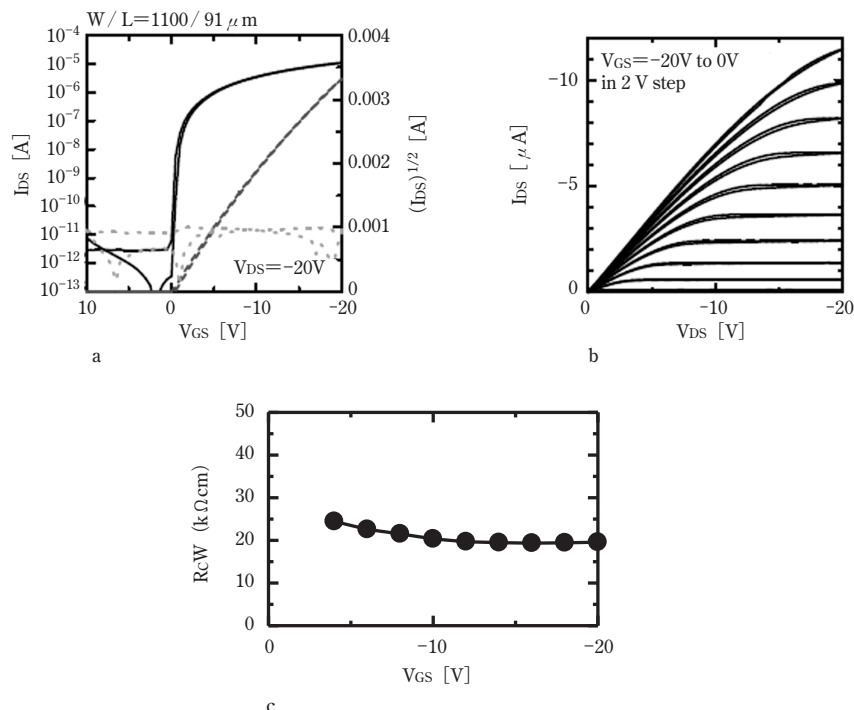


Fig. 3 Electrical characteristics of printed OTFT devices

[4] TFT デバイスアレイの分散性能

Fig. 4a に示したように、 10×10 のデバイス配置を持つ OTFT アレイを PEN フィルム上に作製した。平均のチャンネル幅 (W) とチャンネル長 (L) はそれぞれ $960 \mu\text{m}$ 、 $90 \mu\text{m}$ であった。 W/L の標準偏差 (σ) は 0.95 であり、9% のばらつきに対応する。すべての TFT デバイスが良好に機能した。すべての TFT デバイスの伝達特性を Fig. 4b にプロットした。この図はアレイ中の一つ一つのデバイスがほぼ同じ伝達特性を持つことを示している。アレイの 100 個のデバイスのターンオン電圧の全ばらつきは、約 0.65V と見積もられた。動作電圧 (20V) 中のばらつきが最大でもわずか 3% であることから TFT デバイスの W/L 比のばらつきより小さい。トランジスタアレイの移動度及び閾値電圧の分布を Fig. 4c, d にプロットした。飽和式の移動度は平均 $1.1 \pm 0.17 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ で、15% の不均一性に対応する。最大移動度は $1.5 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ である一方、閾値電圧の平均値は $-0.12 \pm 0.09 \text{V}$ で、動作電圧 (20V) 中 0.4% の広がりに対応する。電流オン・オフ比の対数の平均値は 8.0 ± 0.38 で 5% の広がり、平均 SS 値は 0.23 ± 0.03 で 14% の広がりに対応した。これらのトランジスタ特性は大変再現性のあるものであった。

4. 考 察

我々の印刷技術は他の研究グループによって用いられているもの [5-8] よりかなり簡素化されている。インク容積と半導体溶液の印刷開始地点はディスペンサ印刷システム、インク溶液を固定する疎水性バンク層、及び比較的粗い表面形状の印刷銀電極を用いてより正確に確定した。この簡素化した方法によりチャンネル領域に渡って大きなグレインの半導体層を高度な均一性でよりよく配列させることができる。逆に、ドロップキャストによる DTBDT-C6 層で作製した OTFT アレイは、結晶ドメインが不規則に成長し、移動度の低下と電気性能の大きなばらつきを示した。この傾向は 2,8-ジフルオロ-5,11-トリエチルシリルエチニルアントラジチオフェン (diF-TES-ADT) 等の異なる半導体材料においても観察された。一般的により厚みのある半導体層は好ましくない電流経路を形成する傾向にあり、より大きなオフ電流値の原因となる [28]。実際に、ドロップキャストで製膜した diF-TES-ADT 膜で作製した OTFT アレイは電流オン・オフ比のおおきなばらつきを示した。しかし、DTBDT-C6 層の厚みは伝達特性のオフ電流に影響しなかった。それゆえ半導体材料の適切な選択と印刷手法の開発の両方が優れた電気特性と均一性の OTFT デバイスを作製するの

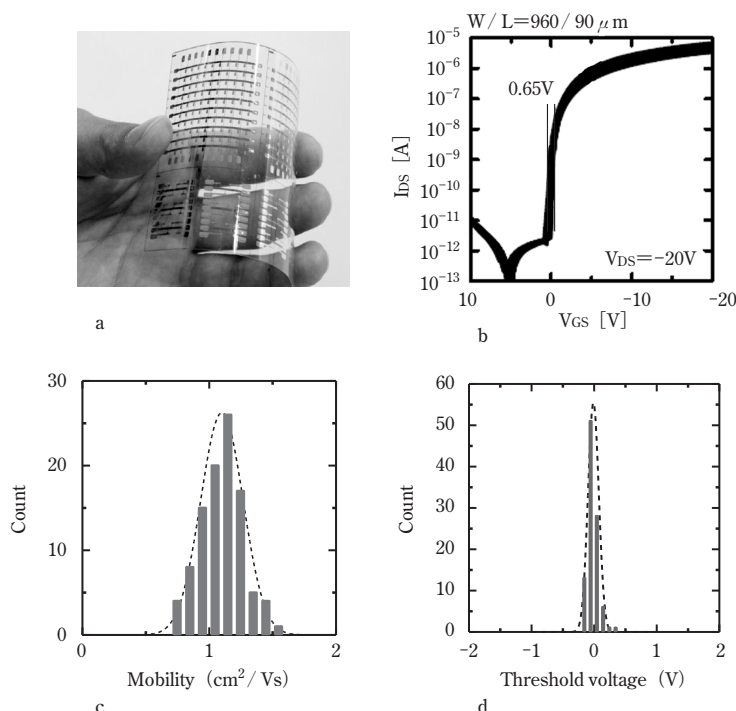


Fig. 4 OTFT array with uniform electrical performance

に必要とされる。本研究で得られた平均キャリア移動度は約 $1.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ で、従来のアモルファスシリコン TFT の移動度より高い。S/D 接触抵抗を減少させることが、キャリア移動度をさらに改善することにつながる。現在、我々は銀の印刷 S/D 電極表面を処理することで接触抵抗を下げる取り組みを行っている。さらにデバイスは $125 \mu\text{m}$ の薄いプラスチック基板上に作られるので、TFT はウェアラブルセンサに重要な良好な機械的柔軟性を示した。

5. まとめ

本研究は、優れた電気特性、均一なデバイス性能、そして機械的柔軟性を持つプリント OTFT デバイスの作製が可能であることを示した。我々は過去の研究でほとんど取り上げられることのなかった均一性に着目し、フレキシブルな基板上に印刷で作製した OTFT デバイスが充分均一な電気特性を有することを明らかにした。デバイスは特に閾値電圧とターンオン電圧の極めて均一な分布を示し、この結果は回路設計の観点から重要である。これらの結果は、プリント OTFT デバイスを用いた工業的な論理回路の開発を大きく促進し、新しい用途開発を推進させると思われる。

文 献

- [1] H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, H. Ikeda, M. Kuwabara, T. Yui, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 15732 (2007)
- [2] K. Niimi, M. J. Kang, E. Miyazaki, I. Osaka, K. Takimiya, *Org. Lett.*, 13, 3430 (2011)
- [3] C. Mitsui, T. Okamoto, M. Yamagishi, J. Tsurumi, K. Yoshimoto, K. Nakahara, J. Soeda, Y. Hirose, H. Sato, A. Yamano, T. Uemura, J. Takeya, *Adv. Mater.*, 26, 4546 (2014)
- [4] H. - R. Tseng, H. Phan, C. Luo, M. Wang, L. A. Perez, S. N. Patel, L. Ying, E. J. Kramer, T. - Q. Nguyen, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, 26, 2993 (2014)
- [5] H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai, T. Hasegawa, *Nature*, 475, 364 (2011)
- [6] K. Nakayama, Y. Hirose, J. Soeda, M. Yoshizumi, T. Uemura, M. Uno, W. Li, M. J. Kang, M. Yamagishi, Y. Okada, E. Miyazaki, Y. Nakazawa, A. Nakao, K. Takimiya, J. Takeya, *Adv. Mater.*, 23, 1626 (2011)
- [7] Y. Diao, B. C - K. Tee, G. Giri, J. Xu, D. H. Kim, H. A. Becerril, R. M. Stoltenberg, T. H. Lee, G. Xue, S. C. B. Mannsfeld, Z. Bao *Nat. Mater.*, 12, 665 (2013)
- [8] Y. Yuan, G. Giri, A. L. Ayzner, A. P. Zoombelt, S. C. B. Mannsfeld, J. Chen, D. Nordlund, M. F. Toney, J. Huang, Z. Bao, *Nat. Commun.*, 5, 3005 (2014)
- [9] M. Noda, N. Kobayashi, M. Katsuhara, A. Yumoto, S. Ushikura, R. Yasuda, N. Hirai, G. Yukawa, I. Yagi, K. Nomoto, T. Urabe *J. Soc. Inf. Display*, 19, 316 (2011)
- [10] S. Steudel, K. Myny, S. Schols, P. Vicca, S. Smout, A. Tripathi, B. van der Putten, J. - L. van der Steen, M. van Neer, F. Schütze, O. R. Hild, E. van Veenendaal, P. van Lieshout, M. van Mil, J. Genoe, G. Gelinck, P. Heremans, *Org. Electron.*, 13, 1729 (2012)
- [11] K. Myny, S. Steudel, S. Smout, P. Vicca, F. Furthner, B. van der Putten, A. K. Tripathi, G. H. Gelinck, J. Genoe, W. Dehaene, P. Heremans, *Org. Electron.*, 11, 1176 (2010)
- [12] T. Someya, Y. Kato, T. Sekitani, S. Iba, Y. Noguchi, Y. Murase, H. Kawaguchi, T. Sakurai, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 102, 12321 (2005)
- [13] S. C. B. Mannsfeld, B. C - K. Tee, R. M. Stoltenberg, C. V. H - H. Chen, S. Barman, B. V. O. Muir, A. N. Sokolov, C. Reese, Z. Bao, *Nat. Mater.*, 9, 859 (2010)
- [14] N. T. Tien, S. Jeon, D. - I. Kim, T. Q. Trung, M. Jang, B. - U. Hwang, K. - E. Byun, J. Bae, E. Lee, J. B. - H. Tok, Z. Bao, N. - E. Lee, J. - J. Park, *Adv. Mater.*, 26, 796 (2014)
- [15] L. Torsi, A. Dodabalapur, *Anal. Chem.*, 77, 380A (2005)
- [16] K. Kuribara, H. Wang, N. Uchiyama, K. Fukuda, T. Yokota, U. Zschieschang, C. Jaye, D. Fischer, H. Klauk, T. Yamamoto, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, T. Sekitani, Y. - L. Loo, T. Someya, *Nature Commun.*, 3, 723 (2012)
- [17] W. Kang, M. Kitamura, Y. Arakawa, *Org. Electron.*, 14, 644 (2013)
- [18] K. L. McCall, S. D. Ogier, B. A. Brown, S. R. Rutter, M. Palumbo, Y. U. Lee, L. A. Evans, T. J. Pease, *Proc. IDW.*, 12, 747 (2012)

-
- [19] Y. Noguchi, T. Sekitani, T. Yokota, T. Someya.
Appl. Phys. Lett., 93, 043303 (2008)
- [20] T. Yokota, T. Sekitani, Y. Kato, K. Kuribara,
U. Zschieschanga, H. Klauk, T. Yamamoto, K.
Takimiya, H. Kuwabara, M. Ikeda, T. Someya,
MRS Commun., 1, 3 (2011)
- [21] JAPAN patent, JP2012206952-A
- [22] P. Gao, D. Beckmann, H. N. Tsao, X. Feng, V.
Enkelmann, M. Baumgarten, W. Pisula, and K.
Müllen, *Adv. Mater.*, 21, 213 (2009)
- [23] L. Li, P. Gao, M. Naumgarten, K. Müllen, N. Lu,
H. Fuchs, and L. Chi, *Adv. Mater.*, 25, 3419 (2013)
- [24] Y. Takeda, Y. Yoshimura, Y. Kobayashi, D.
Kumaki, K. Fukuda, S. Tokito. *Org. Electron.*, 14,
3362 (2013)
- [25] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber,
S. R. Nagel, T. A. Witten, *Nature*, 389, 827 (1997)
- [26] U. Zschieschang, M. J. Kang, K. Takimiya, T.
Sekitani, T. Someya, T. W. Canzler, A. Werner,
J. Blochwitz - Nimothd and H. Klauk, *J. Mater.
Chem.*, 22, 4273 (2012)
- [27] H. Klauk, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, L.
Zhou, C. D. Sheraw, J. A. Nichols, T. N. Jackson,
Solid - State Electron., 47, 297-301 (2003)
- [28] K. Fukuda, Y. Takeda, M. Mizukami, D. Kumaki,
S. Tokito. *Sci. Rep.*, 4, 3947 (2014)

