

新規光硬化型ポリマーを用いた親水-撥水パターンニング による微細電極形成

奥	慎	也 ^{*1}
山	川	浩 ^{*2}
片	桐	章 ^{*3}
李	廷	輝 ^{*1}
福	田	貴 ^{*1}
田	麿	正雄 ^{*4}

Fabrication of Fine Electrodes by Hydrophilic/Hydrophobic Patterning Using a Novel Photo-crosslinkable Polymer

Shinya OKU
Hiroshi YAMAKAWA
Fumiaki KATAGIRI
Junghwi LEE
Takashi FUKUDA
Masao TANABIKI

A novel, photo-crosslinkable styrene-based polymer was developed for use in printed electronics. This polymer exhibited high electrical insulation and a low dielectric constant. Upon exposure to parallel vacuum ultraviolet irradiation the polymer became hydrophilic, which created patterned regions that formation of Ag electrodes from aqueous solution. Solution-processed short-channel organic thin-film-transistors (OTFTs) with printed silver electrodes were fabricated and investigated.

1. はじめに

薄いプラスチックフィルム上に印刷技術で電子回路を形成するプリンテッドエレクトロニクスが注目されている。本技術により、軽量、かつ、柔軟性に優れたフレキシブルディスプレイやセンサなどのデバイスを実現でき、ウェアラブル/ヘルスケアデバイスへの活用が期待されている [1-3]。このようなプリンテッドエレクトロニクスの実用化に向けて、印刷技術によ

る高精細な薄膜トランジスタ (TFT) の作製技術が重要であり、金属インクを用いた 10 μ m 以下の微細電極パターン形成方法が大きな技術課題となっている。また、TFT を構成する有機半導体、絶縁材料、電極材料は安価なポリエチレンテレフタレート (PET) やポリエチレンナフタレート (PEN) フィルムを基板基材として使用することを想定すると、低温、かつ、短時間で成膜可能な材料が求められる。とくに、TFT の絶縁材は半導体との界面で電流の担い手となるキャリア (電子、正孔) の輸送や電極配線間の寄生容量に関係するためデバイス性能に大きく影響する。そのため優れた電気絶縁性を有するとともに低誘電率材料であることが求められる。また、電極材料である金属ナノ

*1 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
 *2 ファンクショナルポリマー研究所 所長付
 *3 ファンクショナルポリマー研究所 光学材料グループ
 *4 ファンクショナルポリマー研究所 情報材料グループ

粒子インクを印刷・パターニングする上で絶縁膜の表面自由エネルギーや表面粗さも重要なファクターとなる。

このような背景を鑑みて、我々は 100℃未満の低温、かつ、短時間の光照射で硬化可能な光硬化型絶縁材である新規スチレンベースポリマー（開発コード：PC200）を開発した。PC200 硬化膜表面は撥水性であるが、真空紫外光（VUV）の照射により容易に表面を親水性へ改質することが可能である。本稿では、PC200 硬化膜の電気物性のほか、真空紫外光による PC200 表面の親水-撥水パターニング技術を用いた微細印刷電極形成、及び、著者らがこれまでに開発してきた高移動度有機半導体材料（開発コード：TS5）[4]と組み合わせた有機 TFT を試作・評価したので報告する。

なお、本技術の開発目的は次世代エレクトロニクス材料と新規市場の創出であり、本技術は材料・デバイス作製プロセスを組み合わせたソリューションを提供することでプリントエレクトロニクスの実用化の促進とエレクトロニクス産業の発展に貢献することを目指す。

2. 実験

[1] 材料

開発した光硬化型絶縁材 PC200 の構造を Fig. 1 に示す。PC200 はトルエン、キシレン、メチルエチルケトン、アニソールなど様々な有機溶剤に可溶である。PC200 は光架橋基としてビニルカルコン基を有しており、室温、常圧下で UV 照射 ($\lambda = 365 \text{ nm}$) し、短時間の光照射 ($100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) で硬化することができる。PC200 とプリントエレクトロニクスの絶縁材

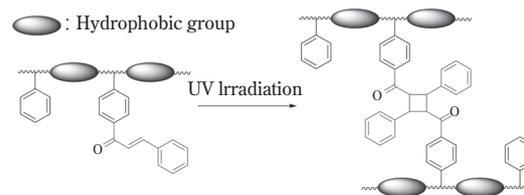


Fig. 1 Crosslinking of styrene-based polymer following ultraviolet(UV) irradiation

Table 1 Surface properties of PC200

Polymer Insulator	Surface energy (mN/m)		
	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
PC200	26.4	0.7	27.1
Cross-linked PVP	37.2	7.1	44.3

としてよく知られている架橋ポリビニルフェノール樹脂の表面特性を Table 1 に示す。PC200 は表面エネルギー (γ_s) が低く、とくに表面エネルギーの極性部分 (γ_s^p) が小さく、キャリアトラップが生じにくい設計となっている。

[2] 真空紫外光を用いた微細電極形成方法

真空紫外光 (VUV) を用いたパターニング方法 [5,6] を Fig. 2 に示す。ガラス、または、ポリエチレンナフタレート (PEN) 上に PC200 溶液をスピコートし、厚さ 100 nm の PC200 絶縁膜を成膜した。次に本基板を VUV 照射装置 (ウシオ電機製、 $\lambda = 150\text{-}200 \text{ nm}$) によりフォトマスクを介して VUV を 180 秒照射した。ここで、PC200 は疎水性ユニットを含むため、絶縁膜表面は水接触角で 100° 以上を示し疎水性であるが、VUV が照射された箇所は分子間の結合が切断され親水性 (水接触角 10° 以下) となり、マスクパターンに

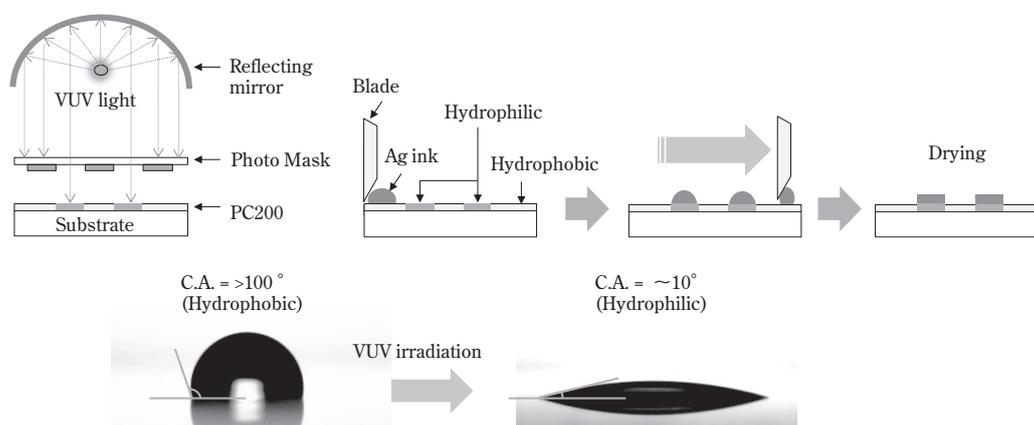


Fig. 2 Direct patterning of fine electrodes by VUV irradiation

応じて絶縁膜表面に微細な親水-撥水パターンが形成される。その後、PC200 絶縁膜上に市販水系 Ag ナノ粒子インクをブレードコート (速度: 140 mm/s) することで親水性表面のみに Ag ナノ粒子インクを塗り分けることができる。最後に基板を大気中で 120°C 30 分焼成することで微細にパターニングされた Ag 電極を形成した。

[3] 有機 TFT の作製

Fig. 3 に試作した有機 TFT の構造を示す。PEN フィルム基板上に PC200 溶液をスピコート、光照射しアンダーコート層とした。次に、上述した VUV パターニング技術と Ag ナノ粒子インクを用いて TFT のソース電極、ドレイン電極を形成した。ソース電極-ドレイン電極間のギャップ (チャンネル長) は 5 ~ 20 μm とした。その後、電極の接触抵抗を改善するため自己組織化単分子膜により電極の表面処理を行った。次に、TS5 インクをスピコートし半導体層を形成した。その上に TFT の絶縁膜としてパリレン C を CVD により成膜した。最後にソース・ドレイン電極と同様の手法

でゲート電極を形成することでトップゲート型構造の有機 TFT を試作した。本 TFT の最大プロセス温度は 120°C である。

3. 結果

[1] PC200 硬化膜の電気絶縁性

PC200 硬化膜表面の原子間力顕微鏡 (AFM) イメージを Fig. 4 a) に示す。PC200 硬化膜の表面粗さは 0.5 nm であり優れた平坦性を示すことが分かった。金属 / PC200 硬化膜 / 金属の MIM キャパシタ構造を用いて PC200 の電気絶縁性能を調査した結果、絶縁破壊強度は 3 MV/cm 以上、リーク電流も低く (10^{-8} A/cm² 未満) 優れた絶縁性能を示すことが分かった。また、PC200 硬化膜の比誘電率は 2.7 (1kHz) と低誘電率であることが分かった。

[2] 微細電極のダイレクトパターニング

印刷された Ag 電極の線幅を Fig. 5 a) に示す。VUV を用いた PC200 硬化膜表面の親水-撥水パター

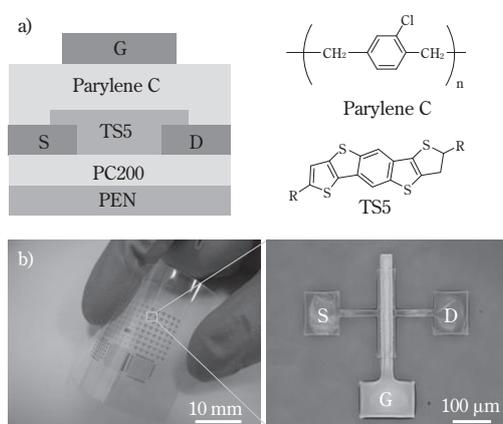


Fig. 3 a) Schematic illustration of the fabricated OTFT, and the chemical structure of a TS5
b) Photograph of the short-channel OTFTs fabricated on the plastic substrate, and a magnified image of the top-gate OTFT

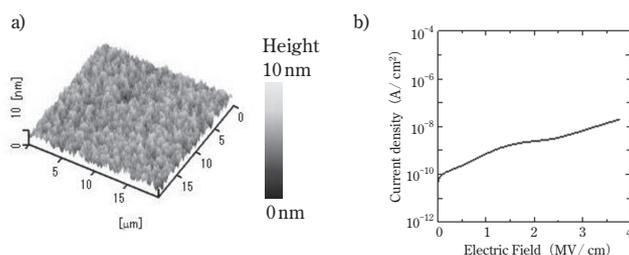


Fig. 4 a) AFM topography image of the spin-coated PC200 insulating layer
b) Leakage current of PC200 insulating layer

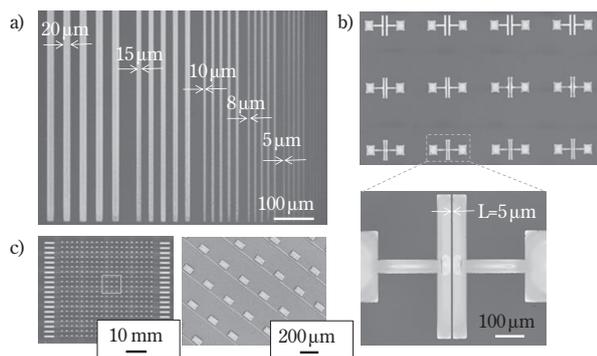


Fig. 5 Photograph of a) Ag electrode lines, b) Source/Drain electrodes with 5, 10 and 20 μm gaps, and c) a 100 dpi printed electrode with a minimum line and space of 10 μm

ニングのアシストにより、5～20 μm までの線幅を正確に塗り分けられることを確認した。また、ソース・ドレイン電極間のギャップであるチャンネル長が異なる電極パターンを **Fig. 5 b)** に示す。本パターンにおいて最小チャンネル長は5 μm の形成を確認できた。さらに本手法で最小電極線幅/間隔 10 μm (精細度 100 dpi) の微細な電極パターンを形成することができた (**Fig. 5 c)**)。従来のフォトリソグラフィと異なり、フォ

トレジスト、現像、エッチングを用いずにこれら微細な電極を印刷で形成できたことは極めて重要である。

[3] 有機 TFT の電気特性

試作した短チャンネル有機 TFT の伝達特性と出力特性を **Fig. 6 a)**, **b)** にそれぞれ示す。チャンネル幅/長はそれぞれ 500 / 10 μm である。試作した有機 TFT は室温中での測定の結果、0V 近傍で急峻な立ち上がりを示し、サブスレッショルドスイングは 0.3V/dec、閾値電圧は -0.8 V であった。電流のヒステリシスは無視できるほど小さかった。ホール移動度は最大 0.42 cm^2/Vs (平均 0.26 cm^2/Vs)、電流オンオフ比は 10^8 以上が得られ、短チャンネル長の実用的な TFT 素子で既存のアモルファスシリコン TFT と同等の性能が確認された。**Fig. 7** に試作した有機 TFT のチャンネル長と移動度の関係を示す。チャンネル長 L の値が小さくなるほど移動度が低下傾向にあり、チャンネル長に伴う電極-半導体間の接触抵抗の違いが支配的な要因として考えられる。従って、接触抵抗をさらに抑制することにより TFT の移動度を改善することが可能であると予想される。

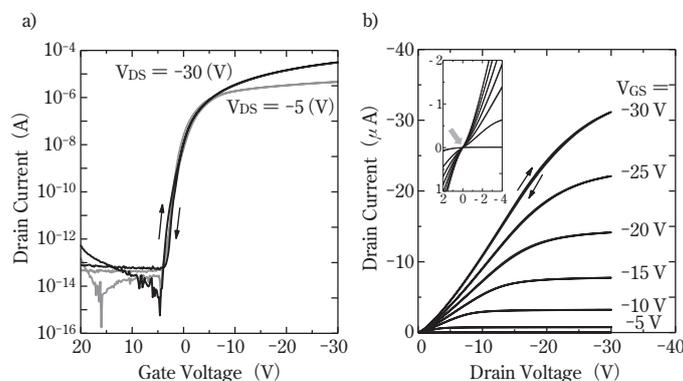


Fig. 6 Performance of representative top-gate/bottom-contact short-channel OTFT devices that contain the PC200 as a planarization layer. a) TFT transfer plots of current versus V_{GS} . b) The current-voltage output plot as a function of V_{GS} . Inset shows low-voltage scan (axes same as the main plot) highlighting the linear I-V characteristics and the line of intersection through the origin

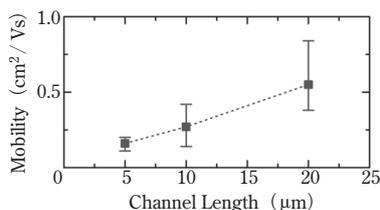


Fig. 7 Channel length dependence of hole mobility

4. まとめ

新規なスチレンベースポリマー (PC200) を開発した。本材料はスピンコートなどの簡便な手法でプラスチック基材へ塗布、UV照射することで低温・短時間で成膜可能である。PC200 硬化膜は、表面平坦性が高く (RMS = 0.5 nm)、高い電気絶縁性 (> 3MV/cm) と低誘電率 ($\epsilon_r = 2.7$) を有することが分かった。加えて、真空紫外光により PC200 硬化膜表面を微細に親水-撥水パターンニングしておくことで Ag ナノ粒子インクを微細に塗り分けることが可能であり、最小線幅 5 μm の微細電極配線パターンの形成を確認した。さらに、当社の有機半導体材料 (TS5) を半導体層とする短チャネル長 (10 μm) の有機 TFT を試作し、最大移動度 0.46 cm^2/Vs と高い電流オンオフ比 10^8 が得られ、既存アモルファスシリコン TFT と同等の性能を有することが分かった。これら結果により、PC200 がプリントドエレクトロニクス向け材料として有用であることが示された。

参考文献

- [1] 奥 慎也、水上 誠、時任静士、*Electrochemistry*, 81, 478 (2013)
- [2] M. Mizukami, S.-I. Cho, K. Watanabe, M. Abiko, Y. Suzuri, and Shizuo Tokito, *IEEE Electron. Dev. Lett.*, 39,39 (2018)
- [3] R. Shiwaku, H. Matsui, K. Hayasaka, Y. Takeda, T. Fukuda, D. Kumaki, and S. Tokito, *Adv. Electron. Mater.*, 3,1600557 (2017)
- [4] T. Fukuda, S. Hamura and M. Watanabe, SID Display Week 2013
- [5] T. Minari, M. Kano, T. Miyadera, S.-D. Wang, Y. Aoyagi and K. Tsukagoshi, *Appl. Phys. Lett.*, 94,093307 (2009)
- [6] X. Liu, M. Kanehara, C. Liu, K. Sakamoto, T. Yasuda, J. Takeya and T. Minari, *Adv. Mater.* 28,6568 (2016)

