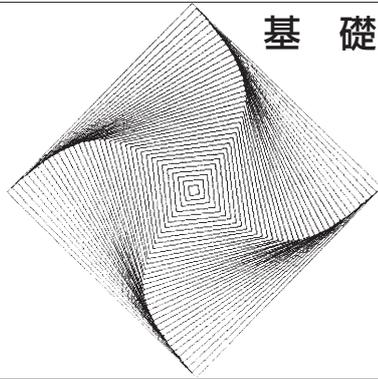


有機分子デバイスの製膜技術 II 印刷法

八瀬 清志

〈基礎編〉



室温、大気圧下での大面積かつ微細パターンの印刷法としてのマイクロコンタクトプリント (μ CP) 法を概説し、有機デバイス用の各種部材のサブ μ m でのパターンニングの現状を紹介する。また、 μ CP 法を応用した核形成と結晶成長による高品質薄膜の作製技術を述べる。

Keywords : organic device, print, microcontact printing, soft lithography

1. ま え が き

機能性有機分子を用いた薄膜デバイスとして、薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor: TFT) あるいは素子構造としての電界効果トランジスタ (Field Effect Transistor: FET)、有機電界発光 (Electroluminescent: EL) 素子および薄膜太陽電池やメモリーなどが研究から実用化を目指した開発が進められている¹⁻⁵⁾。その素子構造は、図 1 に示すように、透明基板または絶縁性基板上有機半導体 (または色素) の積層膜、および電極材料に加えて、必要に応じて保護膜・封止膜を形成するものである。

また、ディスプレイ用の画素制御用の TFT の場合には、各画素中に少なくとも一つの TFT を配置する必要がある、アレイ化、パターンニング化も必要である。

現状では、有機材料の精製が可能であり、溶媒などの不純物の混入を無視できる真空蒸着を用いた製膜が行われており、有機 TFT 駆動の有機 EL や、高効率の EL および太陽電池が低分子系材料を用いて研究されている⁶⁻⁸⁾。

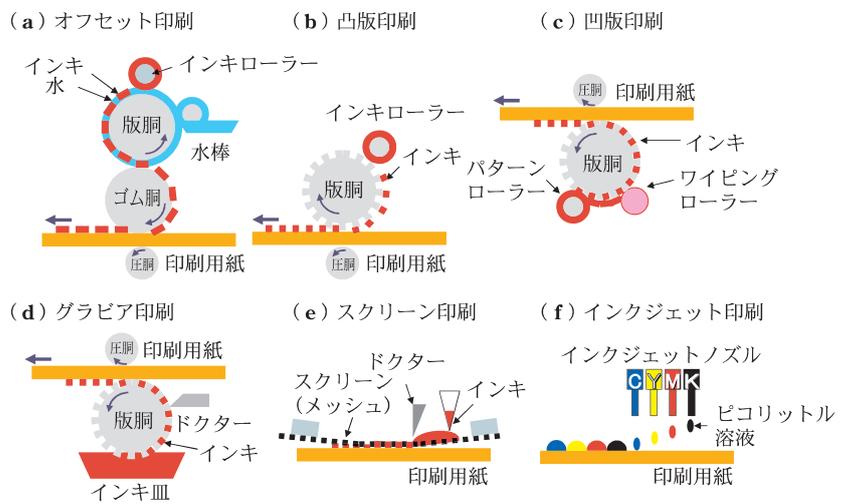


図 2 各種印刷法。

本稿においては、有機・高分子系材料の特徴である印刷法を用いた製膜法を紹介する。特に、サブ μ m オーダーでの大面積パターンニングが可能なマイクロコンタクトプリント (μ CP) 法を中心にして、最近の成果を含めて紹介する。

2. 各種印刷法

有機デバイスを作成する場合、溶液系からのスピコート法が一般的に用いられている。しかし、パターンニングを行う場合には、図 2 に示すような印刷法がある。金属板の表面をエッチングで文字や絵をパターンニングした原版をローラに巻きつけたオフセット印刷 (a)、凸版印刷 (b)、凹版印刷 (c)、およびグラビア印刷 (d) があり、パターン化したプラスチック・シートのメッシュを用いる

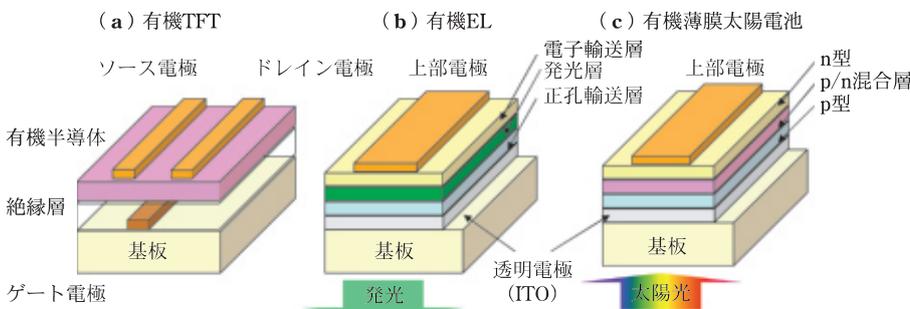


図 1 有機デバイスの積層構造。

(独) 産業技術総合研究所 光技術研究部門 〒 305-8565 つくば市東 1-1-1. e-mail : k.yase@aist.go.jp 分類番号 9.2, 2.6
 Fabrication of organic molecular devices (II) Printing method. Kiyoshi YASE. Photonics Research Institute, National Institute of
 Advanced Industrial Science and Technology (AIST) (1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8565)

スクリーン印刷(e)に加え、版を必要としないインクジェット法(f)がある。(a)から(e)では粘性の高いインクが、一方、(f)では低いものが用いられている。これらは、いずれも新聞や書籍などを印刷する際に用いられているものである。精細度やインクとしての顔料溶液の濃度や溶媒によって、用いる手法を選択している。

細かなパターンングを必要としない有機薄膜太陽電池では、n型半導体としてのフラーレン誘導体を分散させた導電性高分子をスクリーン印刷で作製したり、有機ELディスプレイの赤(R)、緑(G)および青(B)の画素の塗りわけをインクジェット法で行ったりしている。

しかし、図2に示す既存の印刷法においては、版の微細加工を含めて、精細度において10 μ m以下にすることが難しい。唯一、インクジェット法では数 μ mでの描画は可能である。しかし、この場合は、被転写基板表面をフォトリソグラフィ(PL)法を用いて、噴出インクがほかの部分にいかないように、表面処理したバンク(土手)をあらかじめ作製することが必要である。その意味で、工程が多くかかるため、タクトタイムが長くなってしまふ。

少なくとも、有機TFTにおいては、ソース電極(S)とドレイン電極(D)の間隔(チャンネル長:L)を小さくすることで、素子のスイッチング特性がよくなることは知られており、数 μ mでのチャンネル長を確保できれば、ポリチオフェン(Regio-Regular poly-3-hexylthiophene: P3HT)などの通常の導電性高分子においても、10⁻³cm²/V \cdot sオーダーの移動度と10⁵のon/off比を保証できる⁹⁾。その意味で、サブ μ mでの描画が可能なマイクロコンタクトプリント(μ CP)法が着目されるようになってきた^{10,11)}。

また、既存の印刷法においては、シアン(C)、イエロー(Y)、マゼンタ(M)およびブラック(K)のインクを「塗り分ける」ことで、カラー表示が可能であるが、有機デバイスにおいては、有機半導体、電極、絶縁層などの異なる部材を「塗り重ねる」ことが必要である。そのため、より精度の高い位置合わせに加え、シリコーンゴム(PDMS)などのゴム状の弾性(エラストマー性)を利用したコンフォーマル印刷(Comformal Printing)が重要で、数百nmからサブ μ mの段差を有する、すでにパターン印刷した表面、すなわち非平面への印刷技術の開発が必要である。

3. マイクロコンタクトプリント(μ CP)法

1993年にハーバード大学のG.M. ホワイトサイドらが、末端にチオール基(-SH)を有するアルカンチオールを用いて、金のマイクロパターンング法を、ソフトリソグラフィと命名して報告した^{12,13)}。

まず、シリコン・ウェハーを通常のフォトリソグラフィ法でパターンングし、マスターを作成する(図3(a))。シ

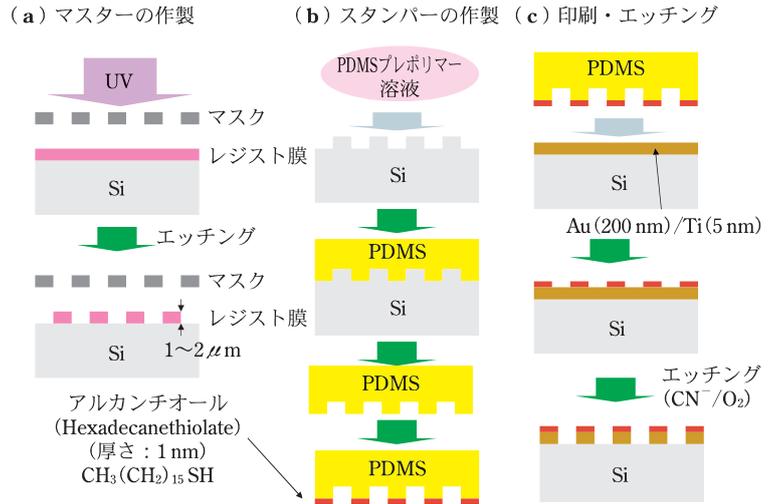


図3 ソフトリソグラフィ法。

リコン基板の上にレジスト膜を塗布した後に、マスクを介して紫外(UV)光を照射し、シリコンをエッチングする。次に、マスター基板を用いて熱可塑性のシリコーンゴムに微細な凹凸パターンを転写し、スタンパーとする(図3(b))。マスター基板上にポリジメチルシリコーン(PDMS: (CH₃)₂Si-O-)のプレポリマー溶液(Sylgard 184 (Dow Corning) または KE106 (信越化学工業))を塗布し、加熱により硬化させた後、型からはく離し、スタンパーとする。このPDMSスタンパーの凸部にアルカンチオール溶液を吸着させる。最終段階として、印刷とエッチングの工程に入る(図3(c))。チタンおよび金を真空蒸着した別のシリコンウェハーを準備し、これに厚さ1nmの単分子膜を接触(コンタクト)により印刷し、反応性イオンエッチング(CN⁻/O₂)により、アルカンチオールのない下地が出ている部分をエッチングする。

この手法の最大の特徴は、エッチングのマスクとしてのアルカンチオール単分子膜が1nmしかないということであり、そのために、パターンの再現性、ホールなどのアスペクト比が高いということである。

次に、ホワイトサイドのグループは、自己組織化膜(Self-Assembled Monolayer: SAM)としてのアルカンチオールの末端を疎水性のメチル基(-CH₃)ではなく、親水性のカルボキシル基(-COOH)にすることで、サブ μ mオーダーでの表面の親水・疎水性のパターンングを行った(図4)¹⁴⁾。この場合、スタンパーとしてはポジとネガの2種類が必要であるが、表面エネルギーの異なる微細構造パターンを創出できる。一方、親水・疎水という制御ばかりではなく、末端をビニル基(-CH=CH₂)にすることで重合性を付与したり、メチル基やカルボキシル基に加えてアミノ基(-NH₂)によりパターンングすることで、たんばくなどの選択的吸着を行わせたり、カルボキシル基と触媒金属または銅イオンの強い親和性による無電解メッキを行うことで、細線の形成を試みている^{15,16)}。

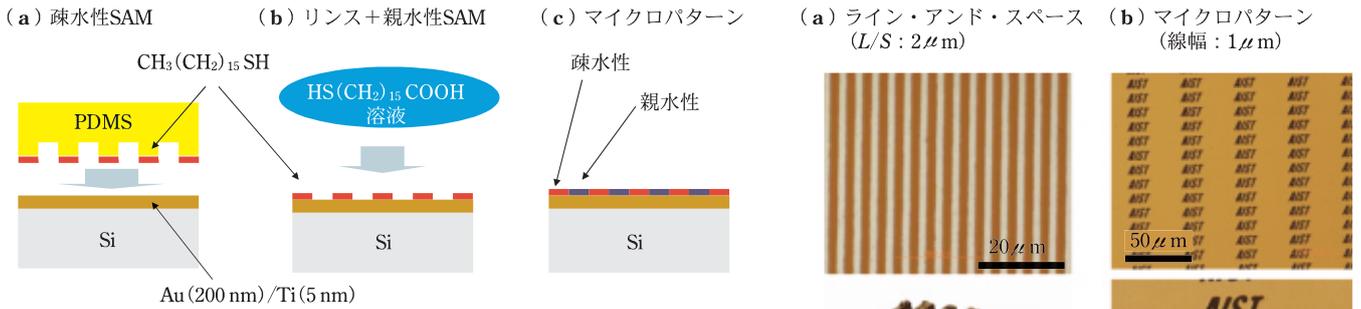


図4 表面の親水・疎水性のマイクロパターンニング。

これらのソフトリソグラフィーは、単にPDMSスタンパーの凸部への単分子膜の吸着を利用した、いわゆる凸版印刷ではなく、凹部へのインキの埋め込みによる凹版印刷や、スタンパーを被転写基板上に圧着させた後、凹部への溶液の毛細管現象を利用した注入 (Solvent-Assisted Micromolding: SAMIM, Micromolding in capillaries: MIMIC), などが試みられ、ナノ・マイクロ印刷法として多くの研究がある^{10,11,15)}。最近では、図4のマイクロパターンニングによるたんばくの選択的吸着を利用したバイオチップや上記のMIMIC法によるマイクロ流路の形成などが試みられている。

しかしながら、シリコン・ウェハー上へのマスター・パターンの形成およびスタンパーの形態保持という点で、たかだか数インチ径での実験であった。

ここ数年、これらのナノ・マイクロ印刷法は、有機半導体や導電性高分子、および金属のナノ粒子などの電子機能性材料のパターニングに応用されるようになり、それぞれの部材のインキ化が進められている⁹⁾。

本章においては、電極および配線用材料としての金属ナノ粒子とポリチオフェンの μ CP法による μ mオーダーでのパターンニングと、有機TFT応用に向けたわれわれの研究成果を紹介する。

ここで、配線を含め電気伝導性の微細パターンを形成する場合、サブ μ mの幅、または間隔に対応する細線においては、それなりの厚さを保持しておくことが必要である。図5に、 μ CP法における厚膜形成の工夫と、金属ナノ粒子などで必要な製膜後の焼成を避ける工夫を示す。図3および図4のソフトリソグラフィーにおいては、転写される膜は厚さとして1nmの単分子膜であった。しかし、スタンパーとしてのPDMSの表面の凹凸は、0.5~1 μ mである。この凹部にインキを充てんすることで、図2の凹版印刷に対応した製膜により、1 μ mに達する厚膜の作成が可能である (図5(a))。

一方、150~200°Cでの焼結が必要な材料においては、シリコンまたはガラス基

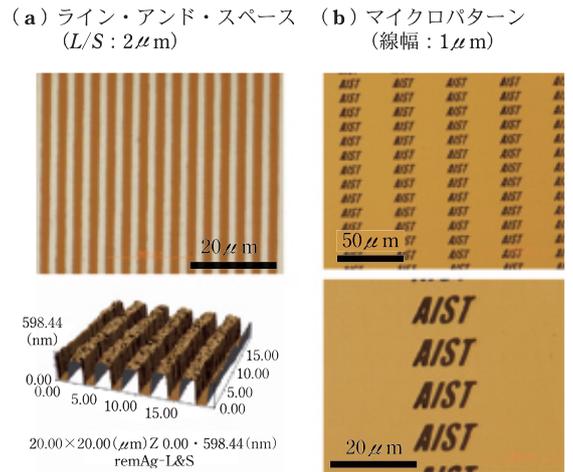


図5 特殊印刷法。

板上にスピコート法に必要な厚さの薄膜を形成し、その後、加熱により焼結・硬化させる。この場合、表面処理したPDMSスタンパーをこの薄膜に圧力をかけながら接触させると、PDMSの凸部に薄膜が転写される。その薄膜付きのPDMSを被転写基板に押し付ける凸版印刷に加え、基板に残った薄膜を、別の被転写基板と接触させることで平版印刷させることもできる。このように、被転写基板としてプラスチックなどの高温処理が不可能なフレキシブルな基板にも、厚さが保証されたパターンを形成することが可能となる。最後の、平版印刷法は、反転印刷法ともいわれている。

これらの特殊印刷法により作成された銀ナノ粒子の細線と微細パターンを図6に示す。図6(a)では、急しゅんなエッジを有する幅2 μ mのL/Sが得られており、その膜厚も600nmに達している。また、同図(b)では、幅1 μ mの

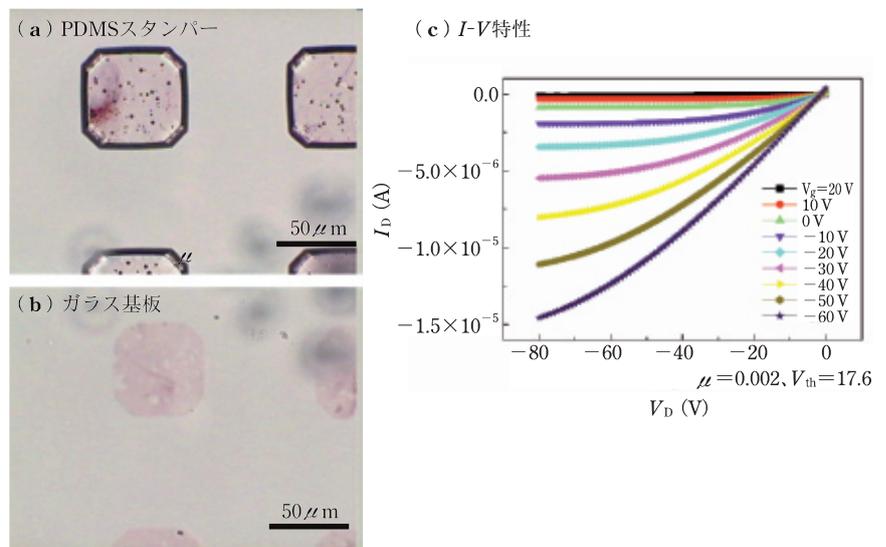


図6 銀ナノ粒子のマイクロコンタクト印刷：(a) L/S: 2 μ m, 厚さ600nm, (b) 線幅: 1 μ m, 厚さ60nm.

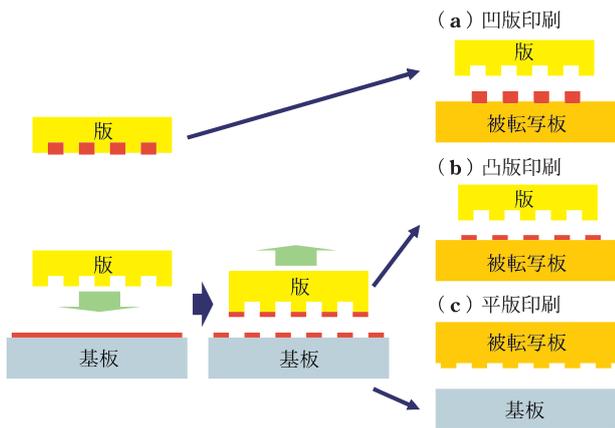


図7 P3HTの μ CPおよびそのトランジスタ特性.

「AIST」パターンが、厚さ 60 nm で形成されている。

さらに、有機半導体としてのポリチオフェンの μ CP法による 50 μ m のロッド・パターン（凸部：50 μ m² で、間隔 100 μ m）の印刷例を図7(a)および(b)に示す。この離散的なP3HTのパターンを酸化膜付きのシリコン基板上に作成し、その後、ソース・ドレイン電極を真空蒸着法によりマスク蒸着し、そのトランジスタ特性を評価した。その結果を図7(c)に示すが、スピコート法で、連続膜として作成した場合と同等の 2×10^{-3} cm²/V \cdot sの移動度が得られた。

これらのマイクロパターンは、図8に示す6インチ径のPDMSスタンプを用いて印刷されたものである。このスタンプには、1, 2, 5および10 μ mのL/Sおよびドットとホールの微細パターンが5 mm²に形成されており、それを3 \times 3で1組として、全域に形成されたものである。白色光の照射により、干渉色が見えることから、この微細パターンが全域に形成されていることがわかる。

4. マイクロパターンニング法による高結晶性薄膜の作成

前章においては、大面積かつ μ mオーダーでの微細パターンの形成技術を紹介した。しかし、ここで得られる薄膜は非晶質であり、図1(a)に示したTFT構造のトランジスタにおいては、もし、有機半導体がソース電極とドレイン電極の間で、単結晶あるいは分子が配向していれば、優れた電子・光特性を示すことが期待される。

その意味で、 μ CP法における溶液を介した薄膜形成においても、核形成を制御し、より大きな結晶領域を形成する工夫、あるいは、特定方向に高分子鎖を並ばせる工夫が考え出されている¹⁷⁻²⁰。

図9にZ.バオらによって提案されている「選択的核形成および結晶成長」の概念を示す。まず、自己組織化膜(SAM)をPDMSスタンプにより平滑固体表面に印刷し、そのSAMを結晶核として、有機半導体溶液へのディップコートまたは溶液の滴下、あるいは真空蒸着により結晶成長さ

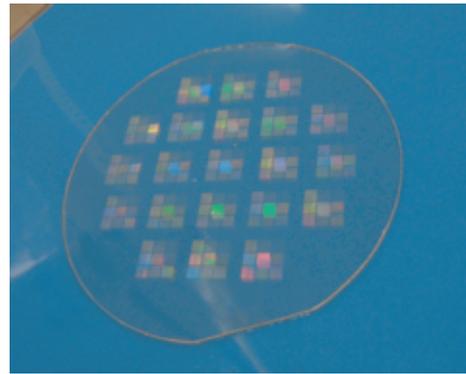


図8 6インチ径のPDMSスタンプ：全域に微細パターンが形成されている。

せることで、結晶性に優れた離散的な結晶薄膜が得られる。これらの高品質有機半導体薄膜により、ディスプレイにおける画素駆動用のTFTとしての応用が試みられている。

また、本稿で紹介したP3HTなどの高分子は、固体表面で圧力をかけながら掃引するだけで、分子軸をそろえることが知られている。スピコートした薄膜表面を布でこするラビング法とは異なり、光電子機能有機材料の高配向薄膜が得られるという点でも興味深い。詳細は、引用文献にゆずる²¹。

5. おすび

シリコンなどの無機半導体においては、種結晶を用いて融液から引き上げた単結晶インゴットをスライスしたウエハーを微細加工することで、高集積の電子デバイスが形成されている。しかし、有機半導体は、結晶性基板上へのエピタキシャル成長を利用した真空蒸着においても数 μ mオーダーの結晶領域しか得られない⁸。逆に、有機デバイスにおいては、分子レベルからのボトムアップ的な結晶成長が重要である。「必要な部材を必要な場所に、必要な量だけおいてくる」というオン・デマンド印刷技術が重要である。また、単に基板全面に非晶質薄膜を形成するだけではなく、ディスプレイや各種デバイスにおいて、画素あるいはチップ

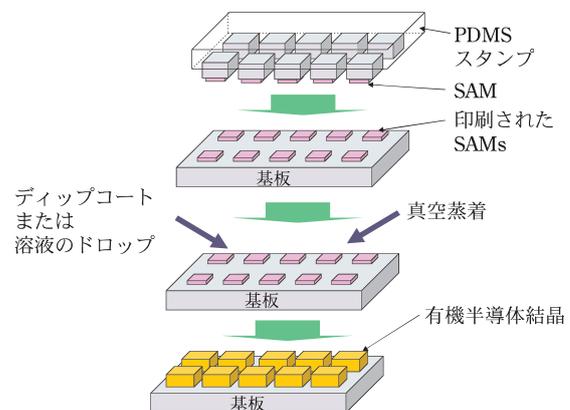


図9 マイクロコンタクト法を用いた選択的核形成および結晶成長.

プの必要な場所に結晶核を離散的に印刷しておき、そこからの数 μm サイズの結晶を成長させるということは、有機材料の特徴を最大限に生かした製膜法として注目される。

これらの薄膜化技術が、プラスチックなどの低融点材料の上に大面積で形成できるようになることが、フレキシブルディスプレイの実現、そして真の意味での有機エレクトロニクスの台頭につながっていくと考える。事実、十数年前にはカメラで撮影したフィルムを写真屋で現像、プリントしてもらっていたが、現在ではデジタルカメラで撮影した画像は、600~1200 dpi (Dots per Inch) の高精細印刷が自宅の印刷装置でできるようになってきている。近い将来には、半導体、導電体および絶縁体のインクを用いて電子回路がオン・デマンドで印刷できるようになってくると思われる。

文 献

- 1) 工藤一浩 監修:有機トランジスタの技術—材料開発, 作製法, 素子設計— (技術情報協会, 2003).
- 2) 工藤一浩 監修:有機トランジスタ材料の評価と応用 (シーエムシー出版, 2005).
- 3) 筒井哲夫 監修:有機ELハンドブック (リアライズ理工センター, 2004).
- 4) 佐藤佳晴 監修:有機EL材料技術 (シーエムシー出版, 2004).
- 5) 時任静士, 安達千波矢, 村田英幸:有機ELディスプレイ (オーム社, 2004).
- 6) 内藤裕義, 久保野敦史, 舟橋正浩, 吉本尚起 監修:有機エレクトロニクスにおける分子配向技術, 第1章 総論—分子配向技術, p.1 (シーエムシー出版, 2007).
- 7) 戒能俊邦 監修:情報・通信用光有機材料の最新技術, 第2章 プラスチック・エレクトロニクスおよびフォトニクス—有機薄膜トランジスタ, 発光素子および太陽電池, p.33 (シーエムシー出版, 2007).
- 8) 八瀬清志: 応用物理 **77**, 56 (2008).
- 9) A. Takakuwa, M. Ikawa, M. Fujita and K. Yase: Jpn.J.Appl. Phys. **46** (9A), 5960 (2007).
- 10) 藤平正道: 日本印刷学会誌 **41**, 261 (2004).
- 11) B. Michel, A. Bernard, A. Bietsch, E. Delamar, M. Geissler, D. Juncker, H. Kind, J.-P. Renault, H. Rothuizen, H. Schmid, P. Schmidt-Winkel, R. Stutz and H. Wolf: “Printing meets lithography: Soft approaches to high-resolution patterning”, IBM J. RES. & DEV. **45**, 697 (2001).
- 12) A. Kumar and G. M. Whitesides: Appl.Phys.Lett. **63**, 2002 (1993).
- 13) A. Kumar, H. A. Biebuyck and G. M. Whitesides: “Patterning self-assembled monolayers: Applications in materials science”, Langmuir **10**, 1498 (1994).
- 14) A. Kumar, N. L. Abbott, E. Kim, H. A. Biebuyck and G. M. Whitesides: Acc.Chem.Res. **28**, 219 (1995).
- 15) Y. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul and G. M. Whitesides: Chem. Rev. **99**, 1823 (1999).
- 16) T. Deng, H. Wu, S. T. Brittain and G. M. Whitesides: Anal. Chem. **72**, 3176 (2000).
- 17) C. Reese and Z. Bao: Materials Today **10**, 20 (2007).
- 18) A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, M. M. Ling, S. Liu, R. J. Tseng, C. Reese, M. E. Roberts, Y. Yang, F. Wudl and Z. Bao: Nature **444**, 913 (2006).
- 19) A. L. Briseno, J. Aizenberg, Y.-J. Han, R. A. Penkala, H. Moon, A. J. Lovonger, K. Kloc and Z. Bao: J.Am.Chem.Soc. **127**, 12164 (2005).
- 20) A. L. Briseno, R. J. Tseng, M.-M. Ling, E. H. L. Falcao, Y. Yang, F. Wudl and Z. Bao: Adv.Mater. **18**, 2320 (2006).
- 21) 谷垣宣孝, 三崎雅裕, 吉田郵司: 応用物理 **75**, 877 (2006).

(2007年10月5日 受理)



八瀬 清志

1980年大阪大学大学院理学研究科博士前期課程修了, 83年京都大学大学院理学研究科博士後期課程単位取得退学, 86年より広島大学生物生産学部助手および助教授を経て, 92年より通商産業省工業技術院繊維高分子材料研究所, 物質工学工業技術研究所の主任研究員および室長, 01年より現職。配向・配列制御有機デバイスの作製と構造・物性評価技術を研究。