

# ネガ型感光性ポリチオフェンの開発

齋藤 悠太・東原 知哉・上田 充

東京工業大学大学院 理工学研究科 有機・高分子物質専攻

## 要旨

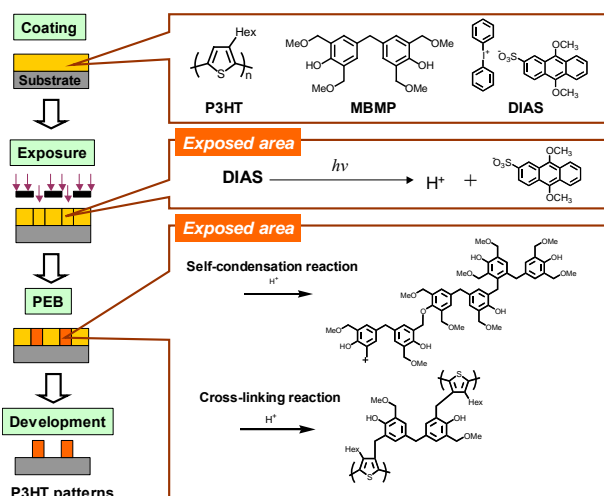
代表的な  $\pi$  共役系ポリマーであるポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) に、架橋剤と光酸発生剤(PAG)を添加した3成分系の化学増幅型感光性 P3HT を開発し、そのリソグラフィ特性について検討を行った結果、 $15\ \mu\text{m}$  の良好なネガ型パターンが得られた。さらにパターン化した P3HT を半導体層として用いた有機電界効果トランジスタ(OFET)を作成したところ、パターン化していない P3HT の特性に匹敵する高いホール移動度 ( $0.092\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ ) と on/off 比 ( $10^6$ ) を示した。

## 1. 緒言

スピコート法や印刷法などの溶液プロセスにより作製できる塗布型有機半導体を用いた OFET は、フレキシブル化や低コスト化、大面積化が可能であり、近年その研究が注目されている。その中でも、高いホール移動度と加工性を示す P3HT を有機半導体に用いた研究が広く行われている<sup>1</sup>。

P3HT の微細加工は主にマイクロコンタクト法やインクジェット法などにより行われてきた。しかしそれらの方法は煩雑な過程を踏むため、大面積化や低コスト化に不利である。一方フォトリソグラフィによる P3HT の直接パターンニングは、既存のリソグラフィ装置の利用が可能であり、簡便かつ信頼性の高い微細加工法として大きい利点を持つ。過去にポリチオフェン誘導体の直接パターンニングは数例報告されているが、長時間の紫外線露光が必要であることや、合成が煩雑であるといった問題が残っている。

そこで本研究では、P3HT に架橋剤として 4,4'-メチレンビス(2,6-ビス[メトキシメチル]フェノール) (MBMP)、PAG としてジフェニルヨードニウム-9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネート(DIAS)を添加することで、簡便な P3HT のパターンニング法を開発した。この感光性 P3HT(PS-P3HT)の感光性機構を Scheme 1 に示す。フィルム露光部において PAG から酸が発生する。続いての露光後加熱(PEB)において酸触媒による架橋剤と P3HT の



Scheme 1. Patterning process of PS-P3HT

架橋反応、架橋剤の自己縮合反応が進行し、現像液であるクロロホルムに不溶になる。最後に現像を行うことで、P3HT のネガ型パターンが得られる<sup>2</sup>。また、本研究で頭尾結合規則性のそろった P3HT(rr-P3HT)を用いたことで、パターン化された rr-P3HT が高いトランジスタ特性を示すことが期待できる。

## 2. 実験

### 2.1 rr-P3HT の合成

既報に従って Grignard メタセシス重合により rr-P3HT の合成を行った<sup>3</sup>。ジフェニルホスホノプロパン・ニッケルジクロリドを重合開始剤として用い、2-ブロモ-5-クロロマグネシオ-3-ヘキシルチオフェンをアルゴン下、THF 中、室温にて重合した。反応終了後にメタノール・水の混合溶液(2/1 v/v)に再沈殿し、ポリマーを得た。得られたポリマーの分子量及び頭尾結合規則性は GPC と <sup>1</sup>H-NMR にて確認した。(収率: 80 %,  $M_n = 12100$ ,  $M_w = 14300$ ,  $rr = 95\%$ )

### 2.2 感光性評価

rr-P3HT、MBMP、PTMA の三成分を 1,1,2,2-テトラクロロエタンに溶解させ、シリコンウエハ上にスピんキャストした。得られたフィルムを 80 °C、1 分間加熱し、膜厚 100 nm のフィルムを得た。このフィルムを高圧水銀灯で 5 分間露光し、それぞれの条件で PEB を行った後、クロロホルムを用いて現像を行った。

### 3.3 OFET 特性評価

ゲート電極の n ドープシリコン上に、ゲート絶縁膜として 300 nm のシリコン酸化膜を持つシリコンウエハにソース・ドレイン金電極をフォトリソグラフィにて作成した ( $W = 500\ \mu\text{m}$ ,  $L = 10\ \mu\text{m}$ )。ソース・ドレイン電極間に PS-P3HT をパターンニングした後、200 °C で 30 分間加熱し、続いて 1 wt%アンモニア水溶液を用いて脱ドープ処理を行った。最後に 180 °C で 30 分間アニーリングを行った後、OFET 特性の測定を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 感光性評価

この PS-P3HT の感光性機構では、PEB 中の酸触媒作用が重要なファクターとなる。そこでまず、PEB 条件について検討を行った。120~170 °C で 1 分間 PEB を行い、露光部及び未露光部の溶解速度を比較した(Figure 1)。その結果、PEB 温度が 140 °C 以上のときに効果的に架橋・自己縮合反応が進行し、露光部と未露光部の溶解速度差が大きくなることが分かった。

続いて PAG と架橋剤の添加剤量の最適化を行った。架橋剤添加量を 10 wt%に固定し、160 °C、1 分間の PEB 条件で露光部と未露光部の溶解速度差を比較したところ、PAG が 5 wt%のときには十分な溶解速度差が得られた。しかし PAG を 1 wt%にすると露光部が

溶け出してしまい、十分な溶解速度差が得られないことが分かった(Figure 2)。次に PAG 添加量を 5 wt% に固定し、各架橋剤添加量にて PEB170 °C、1 分間後の溶解速度を測定したところ、架橋剤 1 wt% では露光部でフィルムの溶解が見られたが、5 wt% 添加することで露光部での溶解速度は非常に小さくなった。

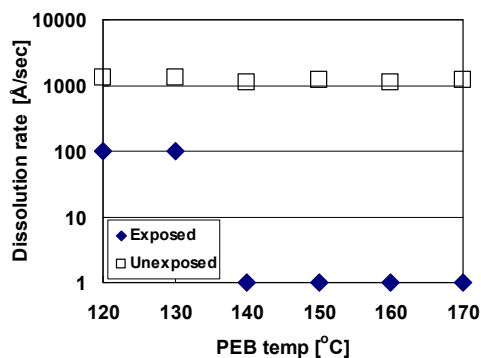


Figure 1. Effect of PEB temperature on the dissolution rate for the rr-P3HT/MBMP/DIAS (80/10/10 wt%) resist system under exposed and unexposed area.

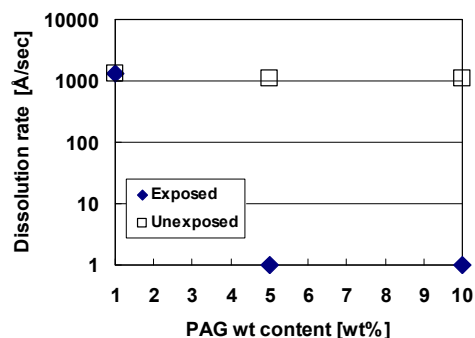


Figure 2. Effect of DIAS loading wt content on the dissolution rate for the resist system under exposed and unexposed area. The MBMP wt content was 10 wt%.

### 3.2 パターン作成

PEB 条件及び添加剤量の最適化検討を基に、組成が rr-P3HT(90 wt%)、MBMP(5 wt%)、PTMA(5 wt%) の PS-P3HT を用いたパターンニングを行

った(Figure 4)。その結果、15  $\mu\text{m}$  の良好なネガ型パターンが得られた。これは、OFET の有機半導体として要求されるパターンサイズを満たす。

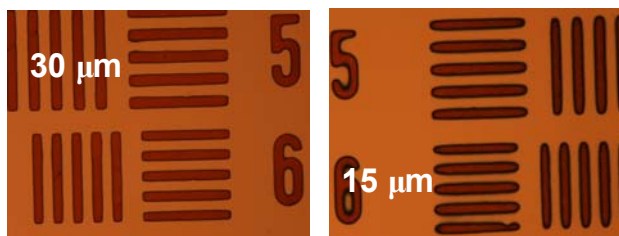


Figure 3. Optical images of patterned PSP3HT in 100 nm film thickness. The pre-bake condition, the exposure time and PEB condition were fixed to 120 °C for 1 min, for 5 min and 170 °C for 30 sec, respectively.

### 3.3 トランジスタ特性測定

最後にパターン化した PS-P3HT を半導体層に用いたボトムゲート・ボトムコンタクト型 OFET を作成し、そのトランジスタ特性の測定を行った。得られた遷移曲線を Figure 4 に示す。OFET 特性測定の結果、今回作成した OFET は、rr-P3HT に添加剤を加え、パターンニングを行ったにもかかわらず、元の rr-P3HT を用いたデバイスの OFET 特性と同程度の高いホール移動度(0.092  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )と on/off 比( $10^6$ )を示すことが分かった (Table 1)。

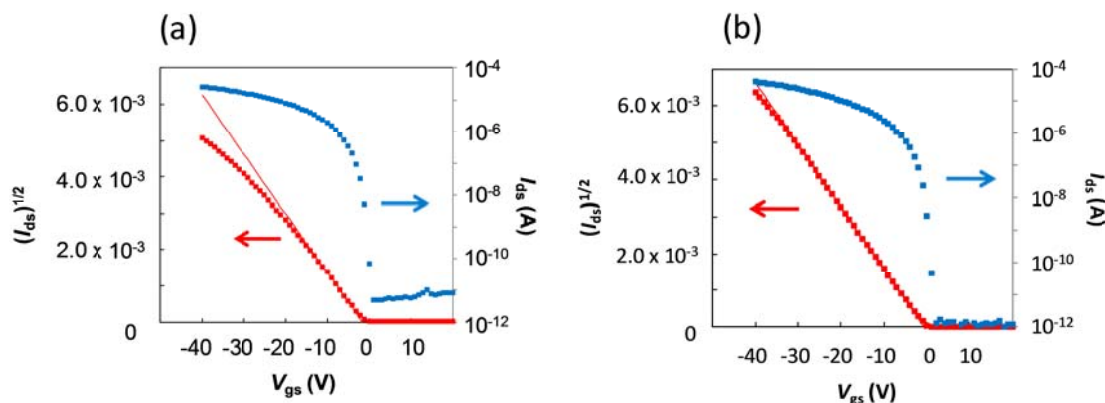


Figure 4. Plots of  $I_{ds}$  and  $I_{ds}^{1/2}$  versus  $V_{gs}$  using the devices with patterned rr-P3HT (a) and pristine rr-P3HT (b) ( $L = 10 \mu\text{m}$ ;  $W = 500 \mu\text{m}$ ).

Table 1 OFET properties with patterned or pristine rr-P3HT..

Organic semiconductor	Mobility $\mu$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	Threshold voltage $V_{th}$ (V)	on/off ratio $I_{on}/I_{off}$
Patterned rr-P3HT	0.092	-1.55	$5.4 \times 10^6$
rr-P3HT	0.099	-0.69	$5.9 \times 10^7$

#### 4. 結論

rr-P3HT に架橋剤として MBMP、PAG として DIAS を添加することで、フォトリソグラフィにより簡便に rr-P3HT をパターン化することに成功した。この PS-P3HT は線幅  $15 \mu\text{m}$  の良好なパターン形成能を有することが分かった。さらにパターン化した PS-P3HT を半導体層として用いた OFET を作成しその特性を評価したところ、パターン化していない P3HT の特性に匹敵する高いホール移動度 ( $0.092 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) と on/off 比 ( $10^6$ ) を示した。今回開発したパターン化法は、添加剤を用いた簡便な方法であり、さらにパターン形成後も半導体ポリマーの性質を保つことができるため、他の半導体ポリマーのパターン化への応用が期待される。

#### 5. 参考文献

1. S. Holdcroft, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1753-1765.
2. K. Mizoguchi, T. Higashihara, M. Ueda, *Polym. J.*, 2008, **40**, 645-650.
3. R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17542-17547.

齋藤悠太、東原知哉、上田充 東京工業大学大学院 理工学研究科 有機・高分子物質専攻

上田研究室 152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1 H120

Tel & Fax : 03-5734-2126 Email : [ueda.m.ad@m.titech.ac.jp](mailto:ueda.m.ad@m.titech.ac.jp)