

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（S）

研究期間：2008～2012

課題番号：20676005

研究課題名（和文） ナノ印刷技術による伸縮自在な大面積シート集積回路

研究課題名（英文）Stretchable Large-Area Integrated Circuits by Nano-Printing Technology

研究代表者

染谷 隆夫（SOMEYA TAKAO）

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：90292755

研究成果の概要（和文）：

本研究では、ナノ印刷技術を駆使して、ゴムのように伸縮自在な大面積シート集積回路を実現した。最終年度は、実用化への最大の懸案である有機トランジスタの高信頼性化に関する課題に取り組んだ。その結果、今年度は、フレキシブル基板上に 250℃の加熱に耐えることができる低電圧駆動する有機トランジスタの作製に成功した。これまでの耐熱温度 150℃から 100℃も改善できた。

研究成果の概要（英文）：

In this project, we have successfully manufactured truly rubber-like stretchable large-area integrated circuits. In the last year, in order to solve one of the major remaining issues of stretchable organic circuits, we have improved significantly the thermal stability of organic transistors. Indeed, our transistors were electrically functional even after the annealing at 250 °C. This is by 100 °C larger than the previously reported highest value, namely 150 °C

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	27,500,000	8,250,000	35,750,000
2009 年度	11,700,000	3,510,000	15,210,000
2010 年度	11,300,000	3,390,000	14,690,000
2011 年度	11,300,000	3,390,000	14,690,000
2012 年度	11,300,000	3,390,000	14,690,000
総計	73,100,000	21,930,000	95,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：

- (1) 有機半導体 (2) ナノエレクトロニクス (3) 大面積エレクトロニクス
 (4) 有機デバイス (5) 印刷技術 (6) ナノプリンティング
 (7) カーボンナノチューブ (8) フレキシブルエレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

有機トランジスタは、機械的フレキシビリティや、印刷やリール・ツー・リールプロセス

スを利用して、大面積の集積回路が低コストで作製できるといった、シリコンを中心とした既存の電気デバイスにはない優れた特徴

を有することで注目を集めている。本研究では、ナノ印刷技術を駆使してゴムのように伸縮自在な大面積シート集積回路を実現することをねらいとする。

具体的には、まず、アトリットル・インクジェット印刷と自己組織化単分子膜を融合した独自のナノ印刷技術を確立し、有機トランジスタをナノ寸法まで微細化する。また、伸縮性のあるカーボンナノチューブ配線を実現して有機トランジスタと集積化し、自由曲面にも貼れるゴムのような伸縮自在の大面積シート集積回路を実現する。

さらに、伸縮自在な集積回路の実現に向けて、これまで集積回路では全く用いられてこなかった導電性ゴムや導電性ゲルを配線・デバイスの材料に応用する。これら伸縮性電子材料・デバイスの基礎物理・界面物性を解明し、伸縮性エレクトロニクスという新分野の基礎を確立する。

2. 研究の目的

生活空間には自由曲面が多いため、例えば大面積圧力センサを車のハンドルのような曲面に貼り付けることによって拓かれる新用途が数多くある。大面積シート集積回路を自由曲面に貼ろうとすると、機械的フレキシビリティだけでは不十分で、伸縮性も求められる。本研究では、平面はもちろん自由曲面にも貼れるゴムのように伸縮自在な大面積シート集積回路を実現し、伸縮性エレクトロニクスという新分野の基礎を確立することを目的としている。

3. 研究の方法

この目的を達成するため、まず、アトリットル・インクジェット印刷と自己組織化単分子膜を融合した独自のナノ印刷技術を確立し、大面積集積回路で重要な役割を担う有機トランジスタをナノ寸法まで微細化する。

次に、伸縮性のあるカーボンナノチューブ配線を実現し、ナノ微細化された有機トランジスタと集積化する。本研究では、伸縮自在な集積回路の実現に向けて、これまで集積回路では全く用いられてこなかった導電性ゴムや導電性ゲルを配線・デバイスの材料に応用し、これら伸縮性電子材料・デバイスの基礎物理・界面物性を解明する。

さらに、この基礎的な知見をもとに、ゴムのように伸縮自在な大面積シート集積回路を実際に試作して原理原則を検証し、伸縮性エレクトロニクスの基礎を確立することを目標とする研究を推進した。

4. 研究成果

本研究では、ナノ印刷技術を駆使して、世界初であるゴムのように伸縮自在な大面積シート集積回路を実現するなど、以下の成果を得た。

(I) ナノ印刷技術による有機トランジスタの微細化

有機トランジスタの性能向上には、素子寸法の微細化が有効である。印刷プロセスで有機トランジスタをナノ寸法に微細化し、実用レベルまで性能を向上させた。

本研究では、微細化したトランジスタの電気的特性を精密に評価し、自己組織化単分子ゲート絶縁膜とのプロセス最適化を行うことによって、チャンネル長1ミクロン電極幅1.5ミクロンと、有機半導体上に印刷技術を用いて作製した電極としては世界最小サイズを実現した(図1)。さらに、4Vまでの駆動電圧でトランスコンダクタンス 760 $\mu\text{S}/\text{mm}$ を達成した。この数字は、印刷電極有機トランジスタとしては世界最大であり、理論的に予測された周波数応答は7MHz程度であることを示した。

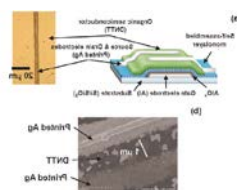


図1 アトリットルインクジェットで作製した微細印刷電極を有する有機トランジスタの (a) 構造、(b) 写真、(c) SEM写真と (右図) それによって得られた世界最大のトランスコンダクタンス。

(II) 伸縮自在のカーボンナノチューブ配線

金属に代わるしなやかな導電性材料をカーボンナノチューブで実現し、有機トランジスタ集積回路の配線に応用した。まず、カーボンナノチューブをゴムに均一に分散させる技術を開発し、伸縮性のある配線を実現させた。導電率 57S/cm と伸張性 38%を同時実現した。

更に、ナノチューブをゴムの中に均一分散させる技術をさらに進めることで、ナノチューブ・ゴムのコンポジットを作製し、これを印刷手法を用いて微細にパターンニングする技術を確立した。より具体的には、導電率 100S/cm で伸縮率 30~40%、導電率 10S/cm で伸縮率 100%を示す新しい伸縮性導体の開発に成功した。特に、新しい分散方法により、ペーストの粘性を 10Pas 以上まで向上させることができ、スクリーン印刷を用いて 100ミクロンのパターンニングを行うことができた。

この伸縮導体配線の有用性を実証するため、有機トランジスタ、有機発光素子 (LED) と集積化を行い、世界で初めてアクティブマトリクス駆動の伸縮性有機 LED ディスプレイの作製に成功した (図 2)。これまでのディスプレイとは異なり、球面や人も体などあらゆる曲面、可動面に張ることが可能となり、新しいディスプレイの可能性を切り開くことができた。この伸縮配線の更なる微細化を進めるため、アトリットル・インクジェットを応用する手法を検討し、さまざまなインクを微細にする技術開発を進めた。

有機トランジスタの高性能化に関しては、自己組織化単分子膜をゲート絶縁膜に用いる技術開発をさらに進めており、2V 駆動で移動度 $2\text{cm}^2/\text{Vs}$ を実現するなど、高機能化、高速動作化に必要な技術を確立するなどの成果を上げることができた。

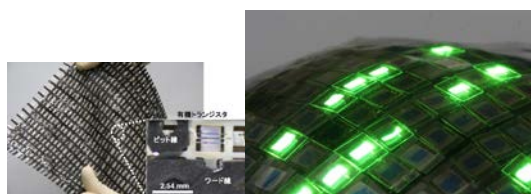


図 2 伸縮導体と有機トランジスタを集積化して作製したアクティブマトリクスと伸縮ディスプレイ

これらの技術を用い、曲率半径が $0.1 \sim 0.3\text{mm}$ に曲げられる有機トランジスタの試作に成功した (図 3)。2010 年 11 月の Nature Materials 誌に掲載され、「くしゃくしゃに折り曲げても丸めても特性が劣化しないウルトラ・フレキシブル」な有機 CMOS リング・オシレータや TFT (薄膜トランジスタ) アレイ・シートとして報告された。この発表における CMOS 回路は、p 型有機半導体に移動度の高いペンタセン (移動度 μ は $0.5\text{cm}^2/\text{Vs}$)、n 型有機半導体にフッ化銅フタロシアニン (F16CuPc) を採用した (μ は $0.02\text{cm}^2/\text{Vs}$)。また、基盤の平坦化技術を確立し、高い歩留まりを保ちながらゲート絶縁膜を薄くして駆動電圧を下げられた。具体的には、数十 nm の凹凸があった市販の $12.5\mu\text{m}$ 厚のポリイミド基板上に、ポリイミド前駆体をスピコート法で塗布し 180°C に加熱すると、この前駆体がポリイミドに変わり、基板の凹凸を隠しながら基板と一体化する。この平坦化技術により、平坦化後の凹凸は $0.2 \sim 0.3\text{nm}$ 程度とほぼ原子レベルで平坦となる。これはシリコン (Si) 基板を利用した場合に匹敵する信頼性で、薄いゲート絶縁膜とその上の半導体の

製造が可能になった。

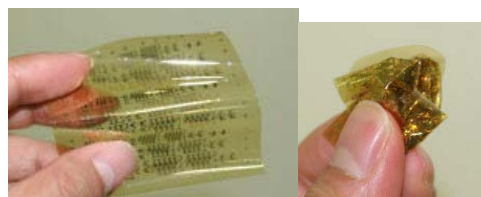


図 3 開発したウルトラフレキシブル TFT アレイシート (ポリイミド基板は $12.5\mu\text{m}$ 厚、くしゃくしゃに折り曲げた同シート)

(III) 耐熱性に優れる有機トランジスタ

これまでの研究で伸縮性に優れる集積回路の実現に成功しているため、最終年度は、実用化への最大の懸案である有機トランジスタの高信頼性に関する課題に取り組んだ。その結果、フレキシブル基板上に 250°C の加熱に耐えることができる低電圧駆動する有機トランジスタの作製に成功した。これまでの研究では、作製した有機トランジスタに封止膜を成膜することで、 150°C の耐熱を実現してきた。しかしながら、封止膜を成膜する前のトランジスタの耐熱性は 100°C 以下と低く、トランジスタの作製プロセスを制限していた。今回作製した有機トランジスタは、自己組織化単分子膜とアルミ酸化膜、合わせて 6nm 程度の薄膜を絶縁膜に用いることで、 2V の低電圧での駆動を実現した。さらに有機半導体層に、大気安定で知られている DNTT の誘導体である DPh-DNTT を用いることで、非常に高い耐熱性を実現することができた (図 4)。

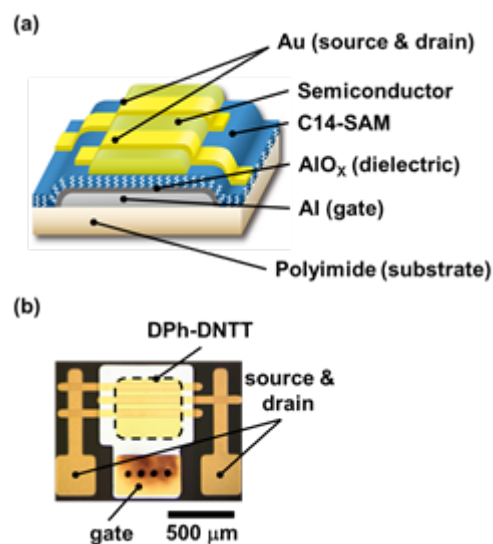


図 4 : 作製した有機トランジスタ

作製した有機トランジスタは2 V 駆動で電界効果移動度 $2.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, ON/OFF 比は 10^5 以上を示した(図 2)。作製した有機トランジスタは大気中、 250°C で 30 分間加熱を行った後もきちんとトランジスタ動作をし、電界効果移動度は $1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示した(図 5)。有機半導体層に用いた DPh-DNTT の熱安定性を調べたところ、 300°C 近くまで構造変化を起こさないことを確認することができ、非常に安定な材料であることがわかった(図 6)。また、薄膜の結晶構造の X 線解析を行った結果も、加熱前後でほとんど変化が起こっていないことを確認することができた。さらに、作製した有機トランジスタを用いて集積回路をフレキシブル基板上に作製した。作製した集積回路は、大気中で 200°C 、1 時間の加熱を行った後もきちんと動作することを確認した。

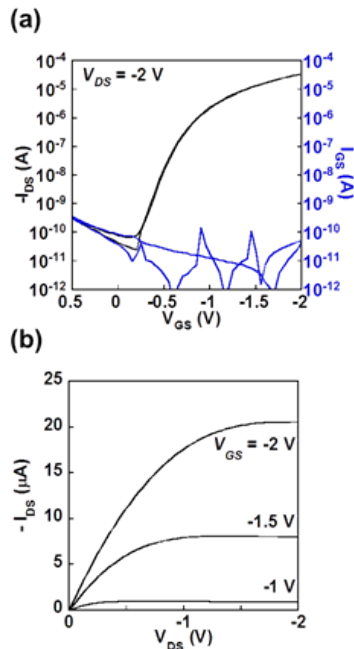


図 5：作製した有機トランジスタの電気特性 (a) 伝達特性 (b) 出力特性

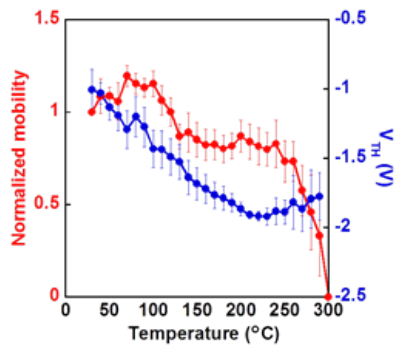


図 6：作製した有機トランジスタの耐熱性

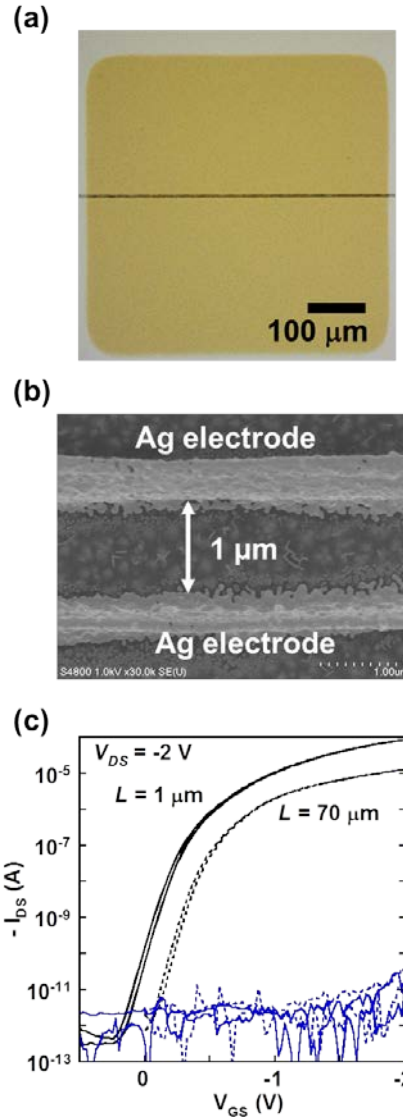


図 7：印刷技術を用いて作製した有機トランジスタ

また、ソース・ドレイン電極をインクジェット印刷で成膜したところ、金電極を蒸着で成膜した有機トランジスタの特性と同等の特性を示した。印刷で作製した電極の焼成条件は 120°C で 3 時間であるが、この焼成プロセスによるデバイス特性の変化はほとんどないことが確認された(図 7)。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 37 件)

① Tomoyuki Yokota, Kazunori Kuribara, Takeyoshi Tokuhara, U.Zschieschang, H.Klauk, Kazunori Takimiya, Yuji Sadamitsu, Masahiro Hamada, Tsuyoshi Sekitani, and Takao Someya, Flexible Low-Voltage Organic Transistors with High Thermal Stability at 250 ° C, Article first published online: 25 APR 2013, Advanced Materials.

DOI:10.1002/adma.201300941

<http://vs2ga4mq9g.scholar.serialssolutions.com/?sid=google&auinit=T&aulast=Yokota&atitle=Flexible+Low%E2%80%90Voltage+Organic+Transistors+with+High+Thermal+Stability+at+250%C2%B0+C&id=doi:10.1002/adma.201300941>

② Tsuyoshi Sekitani, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Takao Someya, Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability, Nature Material, 査読有, Published online 07 November 2010, Nature Material 9, 1015-1022 (2010) .

DOI:10.1038/nmat2896

<http://vs2ga4mq9g.scholar.serialssolutions.com/?sid=google&auinit=T&aulast=Sekitani&atitle=Flexible+organic+transistors+and+circuits+with+extreme+bending+stability&id=doi:10.1038/nmat2896&title=Nature+materials&volume=9&issue=12&date=2010&spage=1015&issn=1476-1122>

③ Tsuyoshi Sekitani, Yoshiaki Noguchi, Kenji Hata, Takanori Fukushima, Takuzo Aida, Takao Someya, A Rubberlike Stretchable Active Matrix Using Elastic Conductors, Science, 査読有, Published Online August 7 2008, Science 12 September 2008, Vol. 321, no. 5895 pp. 1468-1472.

DOI:10.1126/science.1160309

[http://vs2ga4mq9g.scholar.serialssolutions.com/?sid=google&auinit=T&aulast=Sekitani&atitle=A+rubberlike+stretchable+active+matrix+using+elastic+conductors&id=doi:10.1126/science.1160309&title=Science+\(New+York,+N.Y.\)&volume=321&issue=5895&date=2008&spage=1468&issn=0036-8075](http://vs2ga4mq9g.scholar.serialssolutions.com/?sid=google&auinit=T&aulast=Sekitani&atitle=A+rubberlike+stretchable+active+matrix+using+elastic+conductors&id=doi:10.1126/science.1160309&title=Science+(New+York,+N.Y.)&volume=321&issue=5895&date=2008&spage=1468&issn=0036-8075)

[学会発表] (計 146 件)

[図書] (計 7 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.ntech.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

染谷 隆夫 (SOMEYA TAKAO)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：90292755

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：