

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 22 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656008

研究課題名(和文)高性能有機デバイスを目指した超音波ホットプレス法の開発

研究課題名(英文)Development of ultrasonic hot press method for high-performance organic devices

研究代表者

工藤 一浩(KUDO, Kazuhiro)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10195456

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、超音波印加により有機薄膜デバイスの作製を行う新たな手法を開発した。フィルム基板間に有機半導体材料を設置し、超音波ウェルディング装置によって瞬間的・局所的に加熱・加圧を行うことによって基板、電極、ゲート絶縁膜を破壊することなく有機半導体を薄膜化する条件を見出した。また、作製した薄膜トランジスタは良好な電界効果トランジスタ特性を示し、有機半導体デバイスに適用できることを実証した。本方式は溶媒を必要としないグリーンな技術であり、耐熱温度の低いフィルムにも適用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：A novel printing process using ultrasonic welding technique has been developed in this research work. Organic semiconductor materials were placed between two plastic films with transistor electrodes, and ultrasonic vibration was applied on the sample. Instantaneous and local heating generated by the ultrasonic welding equipment make the semiconductor material melt. As a result, organic thin film transistors were fabricated between the flexible films. The proposed ultrasonic welding technique is solvent-free process and green technology compared with other printing processes. This method is applicable to low heat resistant plastic materials as a substrate film.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎

キーワード：無溶媒印刷プロセス 超音波融着 ラミネートプロセス 薄膜トランジスタ 有機半導体

1. 研究開始当初の背景

有機半導体デバイスでは、電極を配した基板上にルブレ単結晶を貼り付けたトランジスタにおいて高い正孔移動度が記録されていたが、有機単結晶を手作業で貼り付ける必要性などから、ルブレ有機単結晶デバイスの実用化は困難と認識されていた。ところが最近、インクジェット技術を利用した有機単結晶トランジスタで、キャリア移動度  $10\text{cm}^2/\text{Vs}$  を超えるものが開発され、高スループットな単結晶化技術が重要であることが改めて認識されている。

良く知られた単結晶化、工業化可能な電子デバイス化技術として、Si のウェハ化技術がある。有機材料に対する Cz 法の困難さおよび無擾乱のスライスや研磨が困難であることから、これまで有機単結晶ウェハを作製しようという試みは行われてこなかった。そこで、超高純度に精製した有機材料を 2 次元的な閉空間に閉じ込め、加圧下で加熱および超音波の印加によって、大面積で極薄な有機単結晶を形成する研究を提案した。

2. 研究の目的

超音波ウェルディング技術を応用した局所的・瞬間的な加熱加圧による極薄の有機結晶薄膜を作製する。この手法の大きな利点は、プロセスに有機溶媒を用いない新しい印刷的な技術であることと、瞬間的、局所的な加熱による薄膜形成のため、プロセス温度が低くて済むことである。このために、高融点な有機材料に対しても適用が可能で、さらに、低耐熱なフィルム基板にも適用できる。また、瞬間的な高速加熱を利用して、短タクトタイムも期待できる。これらは従来型の印刷技術によるデバイス作製方法と比較して、超音波ウェルディングが優位な点である。

3. 研究の方法

(1) 超音波ウェルダを用いて、有機半導体薄膜の作製を行う。超音波発振器は 28.5kHz の超音波を発振し、ホーンと呼ばれる治具によって試料に超音波を印加する。導入した超音波ウェルディング装置は、無負荷時に最大で  $25\mu\text{m}$  の振幅で振動する仕様となっている。研究の段階では、ステージ温度も可変パラメータとするため、ヒーターを備えた試料ステージを作製した。このように、実験パラメータとして、超音波の出力、超音波印加時間、ホーンが試料に触れる際の圧力、ステージ温度が可変なパラメータである。

(2) 超音波印加によって、有機電界効果トランジスタを作製し、その特性を評価する。ソース/ドレイン電極を形成したポリイミドフィルムをカバーフィルム、ゲート電極を配置したポリイミドフィルムをベースフィルムとし、ベースフィルムとカバーフィルム間に有機半導体材料である C8-BTBT もしくは TTC18-TTF を適量設置する。これにカバー

フィルムをかぶせたうえで、適切な量のカプトンフィルムやステンレス薄板でクッション層をつくり、超音波を印加することによって有機半導体材料を局所的・瞬間的に熔融させて薄膜化する。

(3) ポリイミドよりも低耐熱性のフィルム基板にデバイスを作製することを可能とするために、ステージ温度を低耐熱性基板のガラス転移温度以下に設定して、有機半導体の薄膜化を行う。

4. 研究成果

(1) 接地面が  $8\times 8\text{mm}$  のホーンを用いて、発振時間、振幅、ステージ温度をパラメータとして、作製条件の絞り込みを行った。まずは、有機半導体を設置する代わりに、ポリイミドフィルム間に極細の熱電対を設置することによって、超音波出力と温度上昇の関係を明らかにした。図 1 は、ステージ温度を  $100^\circ\text{C}$  (設定値) に設定し、超音波発振の振幅(相対値)を変化させた場合の熱電対位置の温度の時間変化である。図 1 の時刻 0 秒の時点で超音波を印加すると、出力 25% の場合には 1 秒で  $145^\circ\text{C}$  程度まで温度が上昇し、超音波の印加を止めると 1 秒以内に  $110^\circ\text{C}$  程度まで温度が低下する。出力が 35% の場合には  $195^\circ\text{C}$  超まで温度が上昇することから、わずかな超音波出力の調整によって、到達温度を大幅に変化させることができる。また、図として示さないが、発振時間を変化させることによっても、到達温度は変化した。

(2) 超音波印加による C8-BTBT の熔融・薄膜化を行った。図 2(a) に示すように、ベースフィルム上に C8-BTBT を設置し、ステージ温度を  $100^\circ\text{C}$  まで上昇させたが、ステージ温度が室温の場合と比較して、C8-BTBT には変化が見られなかった。それにカバーフィルムをかけて超音波を印加したところ、図 2(B)

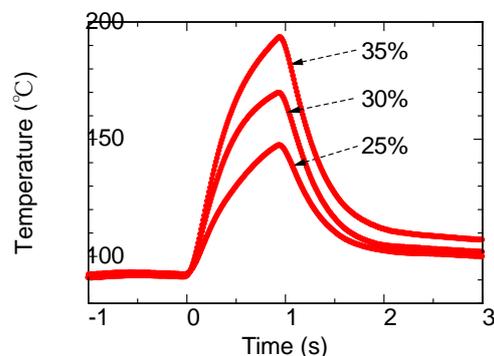


図 1. 超音波発振の振幅(相対値)を変化させた場合の熱電対位置における温度の時間依存性。この測定では、時刻 0 秒から超音波を印加し始め、時刻 1 秒で超音波印加を止めた。超音波出力に対応して、到達温度が大幅に異なる。

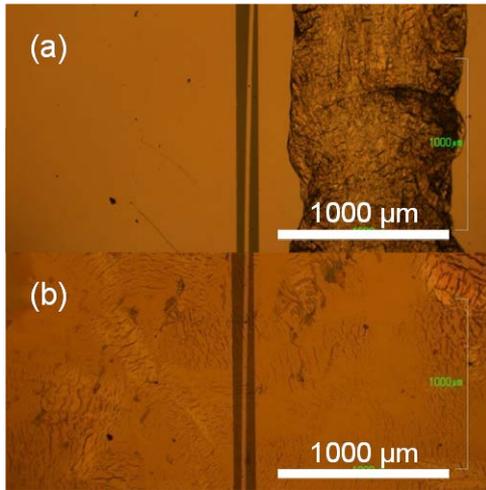


図 2. (a)C<sub>8</sub>-BTBT をベースフィルムに設置し、ステージ温度を 100°C まで上昇させた場合の光学顕微鏡写真。(b)超音波印加後の光学顕微鏡写真。超音波印加によって C<sub>8</sub>-BTBT が薄膜化している。一方で、Au 電極(画面中央)には損傷がみられない。

のように C<sub>8</sub>-BTBT の塊が溶融して薄膜化した。この際、超音波印加による Au 電極へのダメージは見られなかった。

得られた C<sub>8</sub>-BTBT の電界効果トランジスタ特性を評価した。図 3 に C<sub>8</sub>-BTBT 電界効果トランジスタの出力特性を示す。p 型のトランジスタ特性を示し、電界効果移動度は 0.1~0.2 cm<sup>2</sup>/Vs、しきい電圧は-0.1~2.8V のものが得られた。現状はキャリア移動度もしきい電圧も素子毎のばらつきが大きい、フレキシブル基板上に作製された C<sub>8</sub>-BTBT 薄膜トランジスタとしては標準的な特性をクリアしている。ゲートリーク電流がやや大きいのは、この方式の原理を考慮するとやむを得ないが、それでもゲートリークがピコアンペアレベルの素子も作製されているので、今後、技術的ノウハウの蓄積により、新しい有機薄膜トランジスタの作製法の一つとして確立されていくことが期待される。

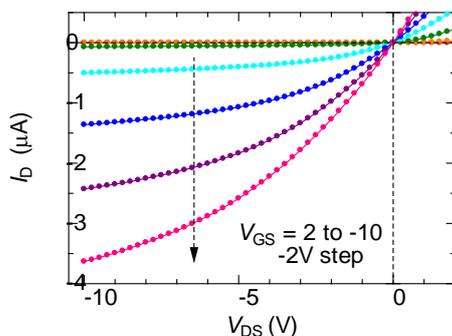


図 3. 超音波印加によって作製した C<sub>8</sub>-BTBT 薄膜トランジスタの出力特性



図 4. PET フィルムを用いて超音波印加により薄膜化した TTC<sub>18</sub>-TTF 薄膜。瞬間的・局所的な加熱のため、耐熱性の低いフィルム材料を基板に用いることも可能である。

また、現状では膜厚にある程度の分布が生じるが、これはデバイス特性の均一化のために今後改善が必要である。膜厚が分布を生じる理由の一つに、プロセス時間が短すぎるものが挙げられる。すなわち、瞬間的な加熱・加圧であるので、溶融した有機半導体融液が十分に溶け広がる時間がないために、膜厚に分布が生じやすいと考えられる。ただし、プロセス時間が短いことは利点でもあるため、膜厚の均一性を確保しながら、プロセス時間を適正に定めることが必要である。適切なプロセス時間と膜厚の均一性を確保しながら、ゲートリーク電流を低減するには、有機半導体の微粒子化(粉碎)も有効と考えられ、現在、その効果を検証中である。

(3) 低耐熱性のフィルム基板を用いてより幅広いフィルムへのデバイス作製を目指した検討を行った。PET 樹脂のガラス転移温度は 70°C 前後と言われている。これに、融点 98°C の有機半導体 TTC<sub>18</sub>-TTF を薄膜化することを試みた。ステージ温度を 62°C に設定し、超音波の出力条件を変化させながら薄膜化を試みたところ、図 4 に示すように、PET 基板にはほとんど変形や損傷が無い状態で、TTC<sub>18</sub>-TTF を薄膜化することに成功した。このように、基板温度が低いままで、超音波によって局所的・瞬間的に加熱するプロセスを用いて、基板間に配置された有機半導体のみを溶融・薄膜化が可能であり、低耐熱性の PET 基板にも本プロセスを適用できることを示した。

今後、超音波印加条件、ステージ温度、クッション層の検討により、より融点の高い C<sub>8</sub>-BTBT に関して、PET フィルム基板での薄膜トランジスタ作製を試行する予定である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

① M. Sakai, Y. Yamazaki, S. Yamaguchi, J. Hayashi and K. Kudo, Mechanical analysis of organic flexible devices by finite element calculation, *Phys. Status Solidi A*, 査読有, vol. 211, no. 4, pp. 795-799 (2014)

DOI: 10.1002/pssa.201330151

② M. Sakai, T. Okamoto, Y. Yamazaki, J. Hayashi, S. Yamaguchi, S. Kuniyoshi, H. Yamauchi, Y. Sadamitsu, M. Hamada, and K. Kudo, Organic thin-film transistor fabricated between flexible films by thermal lamination, *Phys. Status Solidi RRL*, 査読有, vol.7, pp. 1093-1096 (2013)

DOI: 10.1002/pssr.201308118

③ 渡辺知規, 酒井正俊, 海野周太, 胡寧, 工藤一浩, 寧慧銘, 井上敦夫, 岡本樹宜, 山崎陽太, 溶融法を用いたフレキシブルデバイス作製法と力学的評価, 日本機械学会論文集A編, 査読有, 79巻, 804号, pp. 1137-1141 (2013)

<http://dx.doi.org/10.1299/kikaia.79.1137>

④ A. Inoue, T. Okamoto, M. Sakai, S. Kuniyoshi, H. Yamauchi, M. Nakamura, and K. Kudo, Flexible organic field-effect transistor fabricated by thermal press process, *Phys. Status Solidi A*, 査読有, vol.210, pp. 1-5 (2013)

DOI: 10.1002/pssa.201228776

[学会発表] (計 28 件)

① 酒井正俊, ラミネート法による有機薄膜トランジスタの形成とフレキシブル特性の評価, IDY2014-22 映像情報メディア学会情報ディスプレイ研究会 (機械振興会館, 東京), 2014年3月7日 (招待講演)

② M. Sakai, Y. Yamazaki, S. Yamaguchi, J. Hayashi, S. Kuniyoshi, H. Yamauchi, K. Kudo, Y. Sadamitsu, and M. Hamada, Fabrication of organic thin film transistor by thermal lamination process aiming at solvent-free printing, 2nd international symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors, (東工大, 東京), Dev O-3, 2014年2月28日

③ M. Sakai, Y. Yamazaki, S. Yamaguchi, J. Hayashi, S. Kuniyoshi, H. Yamauchi, K. Kudo, Y. Sadamitsu, M. Hamada, Thermal Lamination Process as a Solvent-free Printing of Organic Devices, Poster Session M5.78, 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit, (Boston, USA), 2013年12月3日

④ 酒井正俊, 岡本樹宜, 山崎陽太, 山口祥平, 林潤郎, 國吉繁一, 山内博, 工藤一浩, 貞光雄一, 濱田雅裕, ラミネートプロセスによるフレキシブル有機薄膜トランジスタの作製, 薄膜デバイス研究会 (龍谷大学アバンティ京都ホール, 京都), 2013年10月31日

⑤ S. Yamaguchi, Y. Yamazaki, J. Hayashi, M.

Sakai, S. Kuniyoshi, H. Yamauchi, K. Kudo, Y. Sadamitsu and M. Hamada: Flexible Organic Field-effect Transistors Fabricated by Thermal Lamination, Extended Abstracts of the 2013 International Conference on Solid State Devices and Materials, (Hilton Fukuoka Sea Hawk, 福岡), N-3-4, pp.1136-1137, 2013年9月26日

⑥ M. Sakai, T. Okamoto, Y. Yamazaki, S. Yamaguchi, J. Hayashi and K. Kudo, Mechanical Effect of Bending on Flexible Transistors Calculated by Finite Element Calculation, Extended Abstracts of the 2013 International Conference on Solid State Devices and Materials, (Hilton Fukuoka Sea Hawk, 福岡), N-1-6, pp.1116-1117, 2013年9月25日

⑦ 工藤一浩, 酒井正俊, 分子機能を引き出すデバイス構造とプロセス技術, 第74回応用物理学会学術講演会シンポジウム (同志社大: 京都府京田辺市), 講演予稿集 p.121 (2013.9.16) 16p-C7-10

⑧ K. Kudo, D. Aino, T. Hashizume, H. Yamauchi, S. Kuniyoshi, M. Sakai, Step-Edge Vertical Channel Organic Field-Effect Transistors Fabricated by Printing Methods, The 11th China-Japan Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, Program P. 30 (Changchun, China), 2013年9月2日

⑨ 山口祥平, 岡本樹宜, 山崎陽太, 林潤郎, 酒井正俊, 山内博, 國吉繁一, 貞光雄一, 濱田雅裕, 工藤一浩, ラミネートプロセスを適用した熱プレス法によるフレキシブルC8-BTBT FETの作製, 有機エレクトロニクス研究討論会 (トキ交流会館, 新潟), 2013年7月5日 (優秀研究発表賞)

⑩ 酒井正俊, 山崎陽太, 山口祥平, 林潤郎, 工藤一浩, 有限要素解析による有機トランジスタのフレキシブル特性予測, 電子情報通信学会, 有機エレクトロニクス研究会 (機械振興会館: 東京), 2013年6月21日: 信学技報, vol. 113, no. 98, EMD2013-10, OME2013-33, pp. 19-20, 2013

⑪ M. Sakai, Y. Yamazaki, S. Yamaguchi, J. Hayashi, T. Okamoto, H. Yamauchi, K. Kuniyoshi, Y. Sadamitsu, M. Hamada and K. Kudo, Development of Thermal Press Method as a Solvent-Free Printing Process, 11th International Symposium on Functional  $\pi$ -electron systems (F $\pi$ -11) (Bordeaux, France), 2013年6月4日

⑫ 酒井正俊, 岡本樹宜, 山崎陽太, 山口祥平, 林潤郎, 國吉繁一, 山内博, 工藤一浩, 貞光雄一, 濱田雅裕, 無溶媒印刷プロセスを目指した熱プレス法の開発, 電子情報通信学会シンポジウム, (岐阜大学, 岐阜県), 2013年3月20日

⑬ M. Sakai, T. Okamoto, Y. Yamazaki, J. Hayashi, S. Yamaguchi, H. Yamauchi, S. Kuniyoshi, K. Kudo, Y. Sadamitsu, and M. Hamada, Solvent-Free Printing of Flexible

Organic Thin Film Transistors by Thermal Press Method, International TFT Conference 2013 (東大, 東京), 2013年3月1日

⑭ M. Sakai, T. Okamoto, Y. Yamazaki, S. Yamaguchi, J. Hayashi and K. Kudo, Mechanical Analysis of Flexible Devices by the Finite Element Calculation, 10th International Conference on Nano-Molecular Electronics, (淡路夢舞台国際会議場、兵庫県), 2012年12月13日

⑮ Y. Yamazaki, T. Okamoto, J. Hayashi, S. Yamaguchi, M. Sakai, S. Kuniyoshi, H. Yamauchi, K. Kudo, Y. Sadamitsu and M. Hamada, Flexible C8-BTBT Field Effect Transistors Fabricated by Thermal Press Method, 10th International Conference on Nano-Molecular Electronics, (淡路夢舞台国際会議場、兵庫県), 2012年12月12日

⑯ K. Kudo, M. Sakai, T. Okamoto, H. Yamauchi, S. Kuniyoshi, Thermal press crystallization of organic materials and its application to flexible electronic devices, 12th International Discussion & Conference on Nano Interface Controlled Electronic Devices, (Gyeongju, Korea), 2012年10月25日 (招待講演)

⑰ M. Sakai, A. Inoue, T. Okamoto, Y. Yamazaki, H. Yamauchi, S. Kuniyoshi, M. Nakamura K. Kudo, T. Watanabe, S. Unno and N. Hu, Laminated Sheet Organic Field-Effect Transistors Fabricated by Thermal Press Methods, 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials, (京都国際会館, 京都府), 2012年9月25日

⑱ 酒井正俊, 井上敦夫, 岡本樹宜, 山崎陽太, 山内博, 国吉繁一, 中村雅一, 工藤一浩, 熱プレス法による2次元閉じ込め下の極薄結晶成長, 第73回応用物理学会学術講演会, 2012年9月11日, (愛媛大学、松山大学、愛媛県)

⑲ M. Sakai, A. Inoue, T. Okamoto, Y. Joho, H. Yamauchi, S. Kuniyoshi, M. Nakamura and K. Kudo, Thermal Press Crystallization of Organic Materials; Crystal Growth and Application for Flexible Sheet Electronics, International Conference on Synthetic Metals 2012, (Atlanta, USA), 2012年7月9日

⑳ M. Sakai, A. Inoue, T. Okamoto, Y. Yamazaki, H. Yamauchi, S. Kuniyoshi and K. Kudo, Laminated Plastic Card Transistors Fabricated by Thermal Press Processes, The 7th International Symposium on Organic Molecular Electronics, (武蔵野市, 東京都), 2012年6月7日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

① 発明名称: 有機薄膜の形成方法及び有機

半導体デバイスの製造方法並びにそれらによるフレキシブル有機半導体デバイス

発明者: 酒井正俊, 工藤一浩, 貞光雄一, 濱田雅裕

種類: 特許

出願番号: PCT/JP2014/055993

基礎出願: 特願 2013-045255 (PI12-048)

出願年月日: 平成 26 年 3 月 7 日

国内外の別: 外国出願 (PCT 出願)

② 発明名称: 有機薄膜の形成方法及び有機半導体デバイスの製造方法並びにそれらからなるフレキシブル有機半導体デバイス

発明者: 酒井正俊, 工藤一浩, 貞光雄一, 濱田雅裕

種類: 特許

番号: 特願 2013-045255 号

出願年月日: 平成 25 年 3 月 7 日

国内外の別: 国内出願

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ: <http://mole.te.chiba-u.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

工藤 一浩 (KUDO, Kazuhiro)

千葉大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 1 0 1 9 5 4 5 6

### (2) 研究分担者

酒井 正俊 (SAKAI, Masatoshi)

千葉大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 6 0 3 3 2 2 1 9