

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286040

研究課題名(和文) 完全室温印刷による超高移動度有機トランジスタ

研究課題名(英文) High performance organic thin-film transistors by room-temperature printing

研究代表者

三成 剛生 (Minari, Takeo)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・独立研究者

研究者番号：90443035

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,600,000円

研究成果の概要(和文)：室温導電性金属ナノ粒子と有機半導体を用いて、完全常温塗布プロセスによってチャネル長1ミクロンの短チャネル有機TFTを形成する「室温プリンテッドエレクトロニクス」技術を確立した。室温プロセスによって熱による基材の伸縮が完全に抑制されるため、プラスチック基板上でも正確に素子を印刷できる。表面選択塗布法を用いて、印刷の解像度を1ミクロンまで縮小した。形成した有機TFTは、チャネル長1 μmで移動度0.3 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>、チャネル長5 μmで移動度1.5 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>と見積もられた。

研究成果の概要(英文)：Here, we developed an ultra-high-resolution printing technique based on "surface selective deposition" that can deposit functional inks with 1-μm resolution on flexible substrates. We used this technique to selectively deposit a metal nanoparticle ink and an organic semiconducting material, thereby allowing the large-scale fabrication of high-resolution electronic circuits including organic thin-film transistors with channels as short as 1 μm under ambient atmosphere. We also developed  $\mu$ -junction gold nanoparticles as the electrode material which permitted room-temperature deposition of a conductive metal layer. The room-temperature process enables printing of electronic circuits without application of heat, thus thermal damage to the substrate can be totally avoided. These results indicate that this bottom-up fabrication method based on fluidic self-assembly is promising for the fabrication of large-area, high-resolution, low-cost electronics.

研究分野：有機半導体デバイス

キーワード：プリンテッドエレクトロニクス フレキシブルエレクトロニクス 有機トランジスタ 有機半導体

### 1. 研究開始当初の背景

スマートフォンやタブレットと言った新世代モバイル機器の普及によって、より大画面で高精細なディスプレイへの需要が日増しに高まっている。これらのモバイル機器においては、消費電力が低いことや価格競争力のある製造プロセスであることも同時に求められる。従来のアモルファスシリコン薄膜トランジスタ (TFT) では移動度が十分でないため、低温多結晶シリコン (LTPS) や InGaZnO (IGZO) と言った酸化物半導体が開発されているが、大面積化や歩留まりといった点において依然として大きな課題がある。その理由は、既存の半導体製造プロセスが高温・真空・リソグラフィーに依存している上に、レーザーアニール等の特殊なプロセスを必要とするためである。このような高コストで環境負荷も大きいプロセスに対し、低コスト・環境フレンドリーな新しい製造技術として、プリンテッドエレクトロニクスに対する要求が高まっている。しかし、TFT の全ての層を大気下の印刷によって形成する難易度は非常に高く、世界中でも現在までに数例の報告がされているのみであった。

### 2. 研究の目的

大気下・室温の完全印刷という究極のプロセスで電子デバイスのすべての層を形成可能な「室温プリンテッドエレクトロニクス」による、超高移動度有機トランジスタの開発を目的とする。申請者は予備的検討において、完全常温塗布プロセスによって有機トランジスタのすべての層を形成し、酸化物半導体に匹敵する移動度  $7.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を得ている。本研究では、コンタクト抵抗やしきい値安定性といった有機デバイス特有の課題を解決することで、室温印刷技術の開発によって真に安価で環境親和性の高い半導体製造プロセスを確立し、原理的にあらゆる材料の表面に高性能の電子素子を自在に印刷できる新しい製造技術を実現する。

### 3. 研究の方法

表面の濡れ性の違いを用いた選択的塗布法を用いることで、有機半導体層、ソース・ドレイン、ゲート電極および配線までのすべてのレイヤーを印刷で形成するオール印刷プロセスが実現できる。これは、撥液性の基材や絶縁層表面を UV によって部分的に親液性に改質し、その親疎液パターンを利用して金属インクや半導体溶液を塗布することで、ゲートおよびソース・ドレイン電極、有機半導体層をすべてパターンニングする塗布法である。室温導電性金属ナノ粒子を初めとして、すべて室温で塗布形成可能な材料を用いることで、完全室温印刷プロセスによってトランジスタが形成される。従来の印刷技術では達成できない  $10 \text{ um}$  以下のラインスペースを実現することで、実用的なチャンネル長を持つ高移動度有機 TFT を自在に形成できる基盤技

術を確立する。

### 4. 研究成果

室温導電性金属ナノ粒子と有機半導体を用いて、完全常温塗布プロセスによってチャンネル長  $1 \text{ mikron}$  の短チャンネル有機 TFT を形成する「室温プリンテッドエレクトロニクス」技術を確立した。室温プロセスによって熱による基材の伸縮が完全に抑制されるため、プラスチック基板上でも正確に素子を印刷できる。表面選択塗布法を用いて、印刷の解像度を  $1 \text{ mikron}$  まで縮小した。形成した有機 TFT は、チャンネル長  $1 \text{ um}$  で移動度  $0.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、チャンネル長  $5 \text{ um}$  で移動度  $1.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と見積もられた。

### 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 18 件)

1. Ultra-high-resolution printing of flexible organic thin-film transistors, X. Liu, M. Kanehara, C. Liu, and T. Minari, Journal of Information Display, published online (2017). 【査読有】
2. Generating one-dimensional micro- or nano-structures with in-plane alignment by vapor-driven wetting kinetics, C. Liu, X. Liu, Y. Xu, H. Sun, Y. Li, Y. Shi, M. V. Lee, T. Yamada, T. Hasegawa, Y.-Y. Noh, and T. Minari, Materials Horizons, 4, 259 (2017). 【査読有】
3. Spatially Uniform Thin-Film Formation of Polymeric Organic Semiconductors on Lyophobic Gate Insulator Surfaces by Self-Assisted Flow-Coating, K. Bulgarevich, K. Sakamoto, T. Minari, T. Yasuda, and K. Miki, ACS Applied Materials and Interfaces, 9, 6237 (2017). 【査読有】
4. Universal diffusion-limited injection and the hook effect in organic thin-film transistors, C. Liu, G. Huseynova, Y. Xu, D. X. Long, W.-T. Park, X. Liu, T. Minari, and Y.-Y. Noh, Scientific Reports, 6, 29811 (2016). 【査読有】
5. Self-assembling diacetylene molecules on atomically flat insulators, E. Verveniotis, Y. Okawa, M. Marina Vadimovna, Y. Koide, J. Liu, B. Smid, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Komatsu, T. Minari, X. Liu, C. Joachim, and M. Aono, Phys. Chem. Chem. Phys., 18 31600 (2016). 【査読有】
6. Spontaneous Patterning of High-Resolution Electronics via

- Parallel Vacuum Ultraviolet, X. Liu, M. Kanehara, C. Liu, K. Sakamoto, T. Yasuda, J. Takeya, and T. Minari, *Advanced Materials*, 28, 6568 (2016). 【査読有】
7. Selective Solution Patterning for Organic Thin-Film Transistors: Toward Fully Printed Electronics, X. Liu, M. Kanehara, A. Yaguchi, and T. Minari, *AAPPS Bulletin*, 26, 3 (2016). 【査読有】
  8. Effect of molecular ordering in active layer on organic thin-film transistor performance, M. Kano, T. Minari, and K. Marumoto, *Japanese Journal of Applied Physics*, 55, 030301 (2016). 【査読有】
  9. Significant roles of low-temperature post-metallization annealing in solution-processed oxide thin-film transistors, C. Liu, T. Minari, Y. Xu, r. Yang, X. Chen, Q. Ke, X.Y. Liu, H. Chih, C. Yu, and Y.-Y. Noh, *Organic Electronics*, 27, 253 (2015). 【査読有】
  10. Microchannel Wetting for Controllable Patterning and Alignment of Silver Nanowire with High Resolution, R. Yang, W. Cao, S. Liu, J. Chen, Y.-Y. Noh, T. Minari, C. Hsiao, Y. Lee, D. Shieh, and C. Liu, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 21433 (2015). 【査読有】
  11. Solution-processed high-LUMO-level polymers in n-type organic field-effect transistors: a comparative study as a semiconducting layer dielectric layer or charge injection layer, C. Liu, Y. Xu, X. Liu, T. Minari, H. Sirringhaus, and Y.-Y. Noh, *Semiconductor Science and Technology*, 30, 044007 (2015). 【査読有】
  12. Role of growth temperature on the frequency response characteristics of pentacene-based organic devices, Y. Shao, Y. Zhang, W. He, C. Liu, T. Minari, S. Wu, M. Zeng, Z. Zhang, X. Gao, X. Lu and J.-M. Liu, *Semiconductor Science and Technology*, 30, 035005 (2015). 【査読有】
  13. Significant roles of low-temperature post-metallization annealing in solution-processed oxide thin-film transistors, Y. Xu, C. Liu, P. S. K. Amegadze, W.-T. Park, D. X. Long, T. Minari, F. Balestra, G. Ghibaudo, and Y.-Y. Noh, *Applied Physics Letters*, 105, 133505 (2014). 【査読有】
  14. Room-Temperature Printing of Organic Thin-Film Transistors with pi-junction Gold Nanoparticles, T. Minari, Y. Kanehara, C. Liu, K. Sakamoto, T. Yasuda, A. Yaguchi, S. Tsukada, K. Kashizaki, and M. Kanehara, *Advanced Functional Materials*, 24, 4886 (2014). 【査読有】
  15. Improving solution-processed n-type organic field-effect transistors by transfer-printed metal/semiconductor and semiconductor/semiconductor heterojunctions, C. Liu, Y. Xu, Z. Liu, H. N. Tsao, K. Mullen, T. Minari, Y.-Y. Noh, H. Sirringhaus, *Organic Electronics*, 15, 1884 (2014). 【査読有】
  16. Large [6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl (PCBM) hexagonal crystals grown by solvent-vapor annealing, Y. Yang, C. Liu, S. Gao, Y. Li, X. Wang, Y. Wang, T. Minari, Y. Xu, P. Wang, Y. Zhao, K. Tsukagoshi, Y. Shi, *Materials Chemistry and Physics*, 145, 327 (2014). 【査読有】
  17. Strain-Tunable Superconducting Field-Effect Transistor with an Organic Strongly-Correlated Electron System, M. Suda, Y. Kawasugi, T. Minari, K. Tsukagoshi, R. Kato and H. M. Yamamoto, *Advanced Materials*, 26, 3490 (2014). 【査読有】
  18. Evaluating injection and transport properties of organic field-effect transistors by the convergence point in transfer-length method, C. Liu, Y. Xu, G. Ghibaudo, X. Lu, T. Minari, and Y.-Y. Noh, *Applied Physics Letters*, 104, 013301 (2014). 【査読有】
- 〔学会発表〕(計 33 件)
1. “室温プリンテッドエレクトロニクスによる短チャネル有機トランジスタの形成”、三成剛生、Xuying Liu、金原正幸、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜（横浜）、2017/03/14-17. 招待講演
  2. “Polymer-based organic field-effect transistor arrays fabricated on highly hydrophobic gate insulator surfaces by flow-coating”、K. Bulgarevich, K. Miki, K. Sakamoto, T. Minari, T. Yasuda, 12th International Conference on Nano-Molecular Electronics, Kobe, Japan, 2016/12/14-16.
  3. “印刷技術を使った電子回路の形成”、三成剛生、進化するナノインクと先端デバイス技術、神奈川技術アカデミー（神奈川）2016/12/12. 招待講演
  4. “Fabrication of High Resolution Electronics via Solution Self-Assembly” *Nano Science and*

- Technology-2016, T. Minari, Singapore, 2016/10/26-28.
5. “フロー・コート法で作製した pBTTT-C16 膜の電荷輸送特性の面内均一性” Bulgarevich Kirill、坂本謙二、三成剛生、安田剛、三木一司、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ（新潟）2016/09/13-16.
  6. “High-Resolution Printing of Flexible Organic Thin-Film Transistors” ICFPE2016, X.Y. Liu, Masayuki Kanehara, Chuan Liu, T. Minari, Yamagata, Japan, 2016/09/06-08.
  7. “液晶性高分子-有機トランジスタの素子特性のばらつき評価”、坂本謙二、Bulgarevich Kirill、三成剛生、安田剛、三木一司、2016 年日本液晶学会討論会、大阪工業大学大宮キャンパス（大阪）2016/09/05-07.
  8. “Spontaneous Patterning of High-Resolution Electronics by Fluidic Self-Assembly”, X. Liu, M. Kanehara, T. Minari KJF-ICOMEF 2016, Fukuoka, Japan, 2016/09/04-07.
  9. “Ultra-High-Resolution Printing of Organic Thin-Film Transistors”, X. Liu, M. Kanehara, C. Lilu, T. Minari, The 16th International Meeting on Information Display (IMID2016), Jeju, Korea, 2016/08/23-26.
  10. “Bottom-up fabrication of fully-printed organic thin-film transistors”, T. Minari, South China Normal University Research Seminar, Guangzhou, China, 2015/11/24. Invited
  11. “Fully-printed organic thin-film transistors with the narrow gap electrodes”, T. Minari, International Workshop on Flexible & Printed Electronics 2015, Jeonju, Korea, 2015/11/04-06. Invited
  12. “High-Resolution Printing of Flexible Electronic Devices”, T. Minari, 11th International Conference on Novel Materials and their Synthesis, Qinhuangdao, China, 2015/10/11-16. Invited
  13. “Room-Temperature Printed Electronics: Annealing-Free Fabrication of Fully-Printed Thin-Film Transistors”, T. Minari, Nano Science and Technology 2015, Xi'an, China, 2015/09/24-26. Invited
  14. “高分子（pBTTT-C16）有機トランジスタアレイの素子特性のばらつき”、Bulgarevich Kirill、坂本謙二、三成剛生、安田剛、三木一司、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場（名古屋）2015/09/13-16.
  15. “Fabrication of fully-printed short-channel organic thin-film transistors”, X.Y. Liu, Masayuki Kanehara, T. Minari, 15th International Meeting on Information Display (IMID 2015), Daegu, Korea, 2015/08/18-21. Invited
  16. “Contact engineering in organic thin-film transistors”, C. Liu, Y. Xu, T. Minari, Y. Noh, The 15th International Conference on Information Display, Daegu, Korea, 2015/08/18-21. Invited
  17. “Strain-tunable superconducting field-effect transistor with an organic strongly-correlated electron system”, M. Suda, Y. Kawasugi, T. Minari, K. Tsukagoshi, R. Kato, H. Yamamoto, ICCOSS 2015, Niigata, Japan, 2015/07/12-17.
  18. “Room-temperature printing of thin-film devices for flexible electronics”, T. Minari, M. Kanehara, TechConnect World Innovation Conference, Washington, USA, 2015/06/14-17.
  19. “High-mobility fully-printed organic thin-film transistors”, T. Minari, EMN East Meeting, Beijing, China, 2015/04/20-23. Invited
  20. “完全印刷プロセスによる有機トランジスタの形成”、三成剛生、日本写真学会 アンビエント技術研究会 第 16 回、東京工芸大学中野キャンパス（東京）2015/03/30. 招待講演
  21. “Fully-Printed Organic Thin-Film Transistors on Paper” T. Minari, K. Sakamoto, T. Yasuda, M. Kanehara, MANA International Symposium 2015, Tsukuba, Japan, 2015/03/11-13.
  22. “Room-temperature Printed Electronics: Annealing-Free low-cost Fabrication of Flexible Electronics Products”, T. Minari, LOPEC 2015, Munich, Germany, 2015/03/03-05. Invited
  23. “All-solution-processed low temperature fabrication of flexible electronics”, T. Minari, IWFPE 2014, Jeonju, Korea, 2014/11/05-07. Invited
  24. “Room-temperature fabrication of fully-printed organic thin-film transistors”, T. Minari, Nanjing University Scientific Seminar, Nanjing, China, 2014/10/31. Invited
  25. “Room-Temperature Printed Electronics: Annealing-Free Fabrication of Fully-Printed Organic Thin-Film Transistors”, T. Minari, BIT Nano S&T 2014, Qingdao, China,

- 2014/10/29-31. Invited
26. “完全室温印刷で形成する有機トランジスタ”, 三成剛生, 第4回 CSJ 化学フェスタ 2014, 東京国際フォーラム(東京), 2014/10/15. 招待講演
  27. “Room-Temperature Printing of Functional Materials for Flexible Electronics”, T. Minari, K. Sakamoto, T. Yasuda, M. Kanehara, NMS-X 10th IUPAC International Conference, Zhengzhou, China, 2014/10/10-15. Invited
  28. “High-resolution printing of novel Au nanoparticles for organic thin-film transistors” KJF-ICOMEF 2014, T. Minari, K. Sakamoto, T. Yasuda, M. Kanehara, Tsukuba, Japan, 2014/09/21-24.
  29. “室温で印刷 焼成フリーの印刷有機トランジスタ”, 三成剛生, イノベーション・ジャパン 2014, 東京ビッグサイト(東京), 2014/09/11-12. 招待講演
  30. “有機トランジスタ技術”, 三成剛生, 第8回 有機半導体科学セミナー、産業技術総合研究所(つくば), 2014/09/05. 招待講演
  31. “Room-temperature printing of high-mobility organic thin-film transistors”, T. Minari, K. Sakamoto, T. Yasuda, M. Kanehara 2014 Tsukuba Nanotechnology Symposium (TNS'14), Tsukuba, Japan, 2014/07/25-26.
  32. “新しいナノインクが変える半導体デバイス技術”, 金原正幸, 三成剛生, KAST 教育講座、神奈川技術アカデミー(神奈川), 2014/07/15. 招待講演
  33. “焼結フリー 接合金ナノインクを用いた全室温印刷フレキシブル OTFT”, 金原正幸, 三成剛生, ナノ学会 第12回大会、京都大学おうばくプラザ(京都), 2014/05/22-23. 招待講演

〔図書〕(計 2 件)

1. 三成剛生 “有機トランジスタの界面” 先端有機半導体デバイス 基礎からデバイス物性まで、オーム社、p80-87 (2015).
2. 三成剛生 “有機トランジスタの室温・印刷形成技術” ウェアラブルデバイスの小型、薄型化と伸縮、柔軟性の向上技術、情報技術協会、p178-187 (2015).

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 金属箔を用いた電極配線の形成方法及びこれを用いた有機トランジスタの製造方法  
 発明者: 三成剛生、井上弘、井上玲子、足田

博、増田昌生  
 権利者: 国立研究開発法人物質・材料研究機構、土屋工業株式会社  
 種類: 特許  
 番号: 特願 2015-92555  
 出願年月日: 2015年4月30日  
 国内外の別: 国内

取得状況(計 4 件)

名称: 有機半導体単結晶形成方法  
 発明者: 熊谷明哉、劉川、リユン、三成剛生、塚越一仁  
 権利者: 国立研究開発法人物質・材料研究機構  
 種類: 特許  
 番号: 5950251  
 取得年月日: 2016年6月17日  
 国内外の別: 国内

名称: 有機半導体薄膜形成方法  
 発明者: 劉川、三成剛生、塚越一仁  
 権利者: 国立研究開発法人物質・材料研究機構  
 種類: 特許  
 番号: 5920806  
 取得年月日: 2016年4月22日  
 国内外の別: 国内

名称: 有機半導体デバイスのコンタクト構造の作製方法及び有機半導体デバイスのコンタクト構造  
 発明者: 三成剛生、熊谷明哉、塚越一仁  
 権利者: 国立研究開発法人物質・材料研究機構  
 種類: 特許  
 番号: 5769254  
 取得年月日: 2015年7月3日  
 国内外の別: 国内

名称: 有機半導体デバイスのコンタクト構造、有機半導体デバイス及びその作製方法  
 発明者: 三成剛生、熊谷明哉、塚越一仁  
 権利者: 国立研究開発法人物質・材料研究機構  
 種類: 特許  
 番号: 5626959  
 取得年月日: 2014年10月10日  
 国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等  
<http://www.nims.go.jp/group/minari/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者  
 三成 剛生 (MINARI, Takeo)  
 国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・独立

研究者

研究者番号：90443035

(2)研究分担者

( )

研究者番号：

(3)連携研究者

( )

研究者番号：

(4)研究協力者

( )