

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04511

研究課題名(和文) ポリマーを用いた環境調和型プリントエレクトロニクスの構築

研究課題名(英文) Towards environmentally friendly printed electronics using polymer

研究代表者

小野島 紀夫 (ONOJIMA, Norio)

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：40500195

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、グリーン溶媒を用いた環境調和型プリントエレクトロニクスの構築を目指した。2019年度には、撥液性ポリマーをパターンニングした親撥処理による低分子結晶のスタック方向を制御した高性能な低分子/ポリマーブレンドトランジスタの作製および高均一なデバイス特性を実証し、2020年度には、グリーン溶媒を用いて作製した低分子/ポリマーブレンドトランジスタの両極性動作を実現した。最終年度の2021年度には、シリコン技術にない、有機半導体への不純物ドーピングや印刷法による異方性エッチング技術を確認した。さらに、低分子/ポリマーブレンドの逆型垂直相分離構造の形成という学術的に興味深い成果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機トランジスタを用いた集積回路を作製するために、移動度の均一化が重要である。我々は、親撥処理により分子配向を制御した高性能な低分子/ポリマーブレンドトランジスタを作製し、高均一な特性を実証した。これは工学的に意義のある成果である。また、低消費電力な相補型回路に向けた両極性動作を実現した。印刷技術は主に膜形成が研究されているが、本研究ではシリコン技術にない、不純物ドーピングや異方性エッチングのようなデバイスプロセスの進展に寄与する技術を確認した。さらに低分子結晶をテンプレートに用いることで通常とは逆の垂直相分離が形成されることがわかった。これは熱力学や結晶工学などの学術的観点から興味深い。

研究成果の概要(英文)：We performed a study toward green printed electronics. In 2019, aligned growth of small molecule/polymer blends using surface wettability control was achieved to improve performance uniformity of organic field-effect transistors (OFETs). In 2020, the ambipolar characteristics was observed in the polymer-blend OFETs fabricated with the environmentally-friendly printing process. In the final year (2021), charge-carrier conduction could be modulated due to charge-transfer doping in a similar manner to Si-based semiconductor technologies. Anisotropic etching was conducted by using printing process on an underlying active layer beneath source and drain electrodes. This is expected to contribute a great deal to the development of printed electronics. Furthermore, inverted vertical phase separation between the small molecule and polymer was found to be formed using the small molecule crystalline layer as a template. This should be interested in the research community on organic electronics.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機トランジスタ 静電スプレー堆積法 低分子/ポリマーブレンド 自己組織化相分離 低環境負荷  
分子配向制御 両極性動作 有機半導体デバイス技術

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

プリント有機エレクトロニクスは、人命救助に資する無線情報タグや医療介護のためのコンフォーマル・ウェアラブルセンサなど、安価で軽量柔軟な素子を作ることができ、“見守り (IoT) 社会” 実現のキーテクノロジーである。近年、結晶化しやすく電気的特性に優れた 共役系低分子と膜形成しやすい絶縁性ポリマーのブレンド溶液を塗布することで、低分子半導体/ポリマー絶縁膜の積層構造が自己組織的な垂直相分離により形成され、均一で結晶性の高い連続膜を得られることが報告されている。また、大気暴露されずに形成された相分離界面を利用することで、通常の 2step で半導体/絶縁膜を積層したトランジスタより優れたデバイス特性や動作安定性を示すことが明らかにされている。結晶性の高い有機薄膜を得るためには、共役系部位に対する溶解力の高いハロゲン化芳香族溶媒が用いられている。しかし、このような溶媒は毒性が強いため環境に悪く、工場で使用できないという問題がある。逆に考えれば、環境負荷の小さいグリーン溶媒を用いたプリント有機エレクトロニクスの構築は、社会からのニーズが大きいといえる。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、環境にやさしいプリント有機エレクトロニクスの構築を目的とした。

一般にグリーン溶媒を用いて有機薄膜を作製する手段として、このような溶媒に可溶性をもたせるための官能基を付与した新しい分子を合成する方法がある。最近、アモルファスや多結晶相を活性層にもつ有機太陽電池や有機発光デバイスの作製法として、盛んに研究されている。しかし一方、電気的特性に優れた 共役系低分子の大面積結晶を作製するためには、ハロゲン化芳香族溶媒が用いられており、高性能トランジスタの作製が報告されているが、環境への負荷が大きいため実用化が難しい。

我々は、食品添加物に使用されるグリーン溶媒を用いて静電スプレー堆積 (Electrostatic Spray Deposition: 以下 ESD) という印刷技術 (図 1) により低分子/ポリマーブレンドを成膜し、大面積有機結晶の作製に成功している。また、グリーン溶媒を用いて作製したブレンド溶液を ESD 法により堆積することで、従来のハロゲン化芳香族溶媒を用いた場合とは異なるメカニズムで低分子/ポリマーの高速相分離が起きることを発見している。さらに、分子レベルで平坦な相分離界面を利用することで、トランジスタ移動度の大幅な向上に成功している。

一方、我々は『有機エピタキシーによる低分子半導体結晶の スタック方向制御』を研究している。この研究により、撥液性のフッ素系ポリマー上にストライプ状ゲート電極 (親液性) を形成した基板にブレンド溶液を堆積することで、親撥処理により低分子半導体結晶の スタック方向 (電荷が移動しやすい方向) を制御することに成功している (図 2)。

そこで本課題では、我々が独自に開発したこれらの技術を融合した。具体的には、環境にやさしいグリーン溶媒を用いて作製したブレンド溶液を ESD 法により堆積し、親撥処理により低分子半導体結晶の スタック方向を制御した高性能ポリマーブレンドトランジスタの作製を行った。

### 3. 研究の方法

デバイス保護膜、およびトップコンタクト電極 (ソース/ドレイン) の形成プロセスを図 3 に示す。これらは活性層を成膜した後の工程であるため、基板に接触する転写型印刷 (グラビアなど) よりも直接描画印刷 (スプレーなど) が適している。研究開始当初の計画では、ESD 法を用いてフッ素系ポリマー (CYTOP) の成膜、およびフッ素系溶媒の静電スプレーによるコンタクトホール形成を行う予定であった。しかし、ステンシルマス

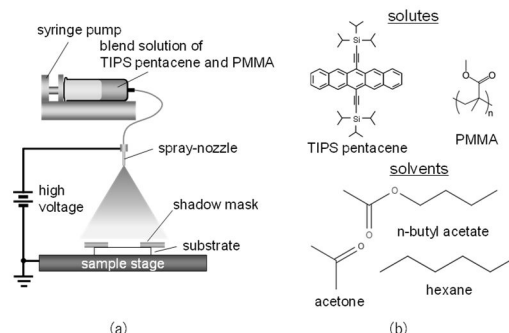


図1 (a) 本研究に使用したESD装置の模式図。(b) 溶質 (TIPS pentacene:  $\pi$  共役系低分子, PMMA: 絶縁性ポリマー) および溶媒 (n-butyl acetate: 酢酸ブチル, acetone: アセトン, hexane: ヘキサン) の分子構造。

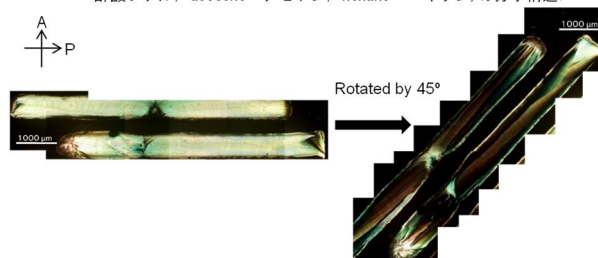


図2 親撥処理を行ったストライプ状ゲート電極上に堆積したブレンド膜の偏光顕微鏡画像。ここでは絶縁性ポリマーとしてPMMAの代わりにPSを用いている。

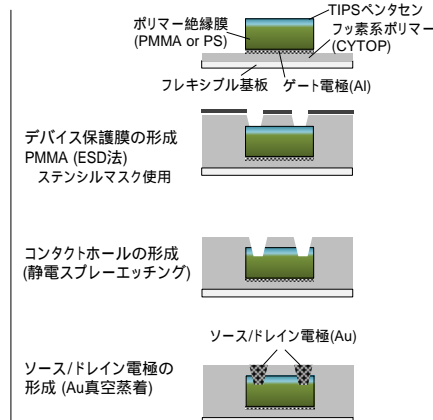


図3 デバイス保護膜の形成および静電スプレーによるコンタクトホールの形成。

クを用いた ESD 法による CYTOP のパターニング成膜には成功したが CYTOP のエッチングが困難であったため、保護膜として PMMA を堆積(ESD 法)し、ヘキサンとアセトンの混合溶媒を用いた静電スプレー法によりエッチングを行った。ESD では微細な液滴を噴霧するため、成膜後の乾燥プロセスや熱処理が不要となり、生産効率が高く、ガラス転移温度の低いポリマーを用いた素子作製に適している。また、蒸着法と同様にステンシルマスクを利用できるため、選択エッチングが可能である。これは、他の印刷法と比べて ESD 法が優れている点である。

#### 4. 研究成果

親撥処理により低分子半導体結晶のスタック方向を制御したポリマーブレンドトランジスタ(ボトムゲート・トップコンタクト型)の作製を行った。作製フローの模式図を図 4 に示す。親撥処理の有無による移動度分布の比較を図 5 に示す。この結果より、親撥処理による分子配向制御を行ったデバイスの方が移動度のばらつきが少なく、均一性が高いことがわかった。複数のトランジスタを搭載した集積回路へ応用するためには、デバイス特性のばらつき抑制、とくに高速動作に重要なキャリア移動度の均一化が重要である。

図 3 で述べたように、コンタクトホール形成のための静電スプレー法による有機半導体のエッチングを行った。白色干渉顕微鏡を用いて観察したエッチングされた領域の 3 次元画像および断面プロファイルを図 6 に示す。この結果より、PMMA の直交溶媒であるヘキサンとアセトンの混合溶媒を静電スプレーすることで、PMMA 保護膜はエッチングされずに TIPS pentacene のみが選択的にエッチングされることがわかった。また、静電スプレー法の溶液供給速度を変化させることで、エッチング深さやばらつきを制御できることがわかった(図 7(a))。また、溶液供給速度の違いにより、エッチングされた表面の粗さが異なることも明らかになった(図 7(b) 1.0 ml/min, 図 7(c) 0.3

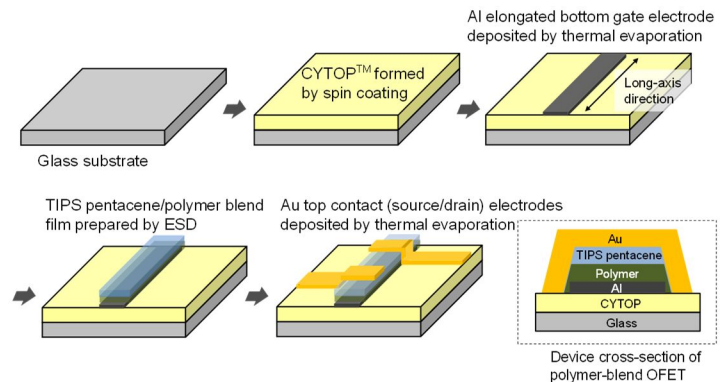


図4 親撥処理により低分子半導体結晶のπスタック方向を制御したポリマーブレンドトランジスタの作製プロセスフロー。

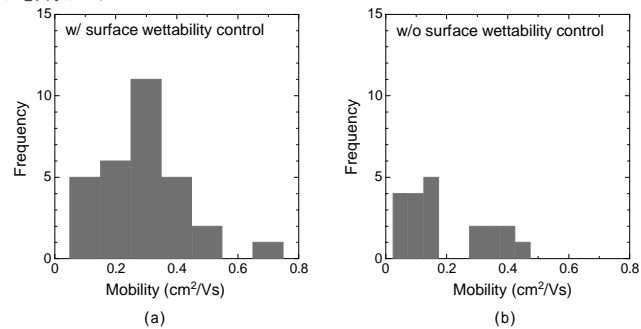


図5 親撥処理の有無による移動度分布の比較: (a) 有 (b) 無。

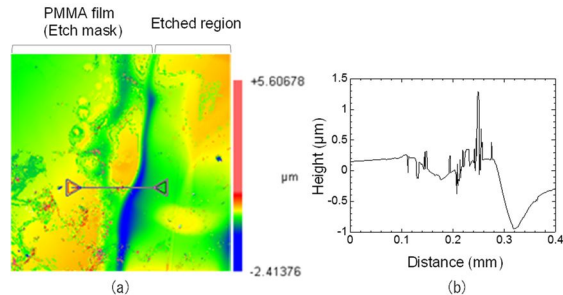


図6 白色干渉顕微鏡を用いて観察されたエッチングされた領域の (a) 3次元画像。 (b) 断面プロファイル。

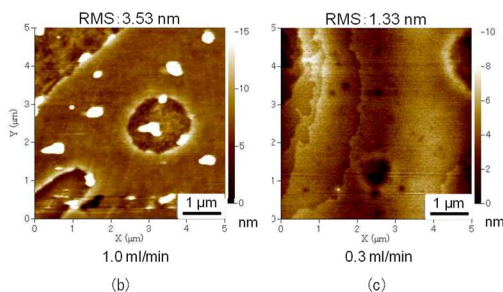
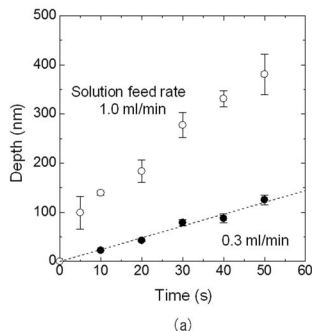


図7 静電スプレー法の溶液供給速度による (a) エッチング深さやばらつきへの影響および (b, c) エッチングされた表面の形状: (b) 1.0 ml/min, (c) 0.3 ml/min.

ml/min)。この表面形状の AFM 画像より、静電スプレーエッチングは非常にソフトで有機半導体へのダメージが少ないと考えられる。この結果は、大気中での印刷技術(ウェットプロセス)によるエッチングであり、プリント有機エレクトロニクスの発展に寄与する成果と言える。

PMMA 保護膜の形成および静電スプレーエッチングを行ったデバイスと行っていないデバイスのトランジスタ特性を比較した。オン抵抗のチャンネル長依存性を図 8 に示す。

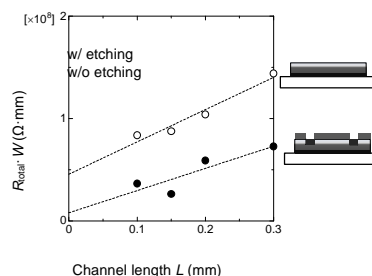


図8 PMMA保護膜の形成および静電スプレーエッチングの有無によるオン抵抗のチャンネル長依存性の違い。

この結果より、トップコンタクト電極(ソース/ドレイン)下部の有機半導体(TIPS pentacene)のみを選択的に除去することでトランジスタの寄生抵抗(バルク抵抗)を削減することに成功した。また、この結果は静電スプレー法による異方性エッチングプロセスを確立できたことを示している。シリコンなどの無機半導体では反応性イオンやプラズマを用いた真空中での異方性エッチングが確立しているが、本研究の成果は、おもに膜形成が研究されているプリンテッドエレクトロニクスさらなる発展に寄与することが期待される。さらに、PMMA 保護膜を形成することでデバイス性能の大気安定性(経年劣化の抑制)を示した。

プリンテッドエレクトロニクスの実用化のためには、高度に発達しているシリコン半導体デバイス技術との融合が重要である。本研究ではシリコン半導体の不純物ドーピングによるキャリア生成(キャリアドーピング)にならない、有機半導体デバイスへの電荷輸送ドーピングによる低抵抗化の実現、および導電率向上のメカニズムを明らかにした。

本研究では、当初予期しなかった結果も得られた。一般的な低分子/ポリマーブレンドの自己組織的な垂直相分離では表面エネルギー差で上層に低分子、下層にポリマーが析出するが、低分子をテンプレートに用いることで通常とは逆構造の垂直相分離(下層に低分子、上層にポリマー)が形成されることがわかった。この結果は熱力学や結晶工学などの学術的内容として非常に興味深く、今後、X線回折や電子顕微鏡による評価を行い、低分子結晶のエピタキシャル成長が要因であるか明らかにする。また工学的には、デバイス表面をポリマーでパッシベーションする簡便かつ斬新なプロセスを開発できる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Rei Mizoguchi, Naoki Akiyama, Sayaka Hiruta, Masaki Kobayashi, Masahiro Kashiwazaki, and Norio Onojima	4. 巻 61
2. 論文標題 Influence of ambient condition on off-state current of polymer-blend transistors based on 6,13-bis(triisopropylethynyl) pentacene with deposition of molybdenum trioxide	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SE1015 1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ac5fba	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Norio Onojima, Yuki Mori, Takumi Ozawa, Takuya Sugai, Naoki Akiyama, and Shunsuke Obata	4. 巻 59
2. 論文標題 Flexible organic field-effect transistors based on 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl) pentacene/polystyrene blend film prepared by electrostatic spray deposition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SDDA13 1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/ab5c7a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Norio Onojima, Naoki Akiyama, Yuki Mori, Takuya Sugai, Shunsuke Obata	4. 巻 78
2. 論文標題 Small molecule/polymer blends prepared by environmentally-friendly process for mechanically-stable flexible organic field-effect transistors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Electronics	6. 最初と最後の頁 105597 1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.orgel.2019.105597	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 蛭田 紗佳, 小林 雅季, 溝口 嶺, 柏崎 正篤, 小野島 紀夫
2. 発表標題 静電スプレー法による有機半導体のエッチングプロセスの検討
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Rei Mizoguchi, Naoki Akiyama, Sayaka Hiruta, Masaki Kobayashi, Masahiro Kashiwazaki and Norio Onojima
2. 発表標題 Increase of off-state current in TIPS pentacene/PMMA blend OFETs due to deposition of MoO <sub>3</sub>
3. 学会等名 The 11th International Conference on Flexible and Printed Electronics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 溝口 嶺, 秋山 直輝, 蛭田 紗佳, 小林 雅季, 柏崎 正篤, 小野島 紀夫
2. 発表標題 三酸化モリブデンの堆積によるOFETのオフ電流増加
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石 仕駿, 金子 蒼, 重森 海里, 佐野 哲平, 小野島 紀夫
2. 発表標題 2液供給型静電スプレー堆積法を用いて作製したPMMA/TIPS pentaceneブレンド膜の逆垂直相分離
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石仕駿, 秋山直輝, 金子蒼, 小野島紀夫
2. 発表標題 TIPS pentacene/PMMAブレドOFETの両極性動作
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金子蒼, 秋山直輝, 石仕駿, 小野島紀夫
2. 発表標題 Ph-BTBT-10を用いたポリマーブレンドOFETの作製
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 秋山 直輝, 蛭田 紗佳, 小野島 紀夫
2. 発表標題 低環境負荷プロセスを用いた低分子/ポリマーブレンドOFETにおける成膜条件の影響
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 秋山直輝, 小幡俊輔, 蛭田紗佳, 小野島紀夫
2. 発表標題 TIPS pentacene/PMMAブレンド相分離界面の移動度評価
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Norio Onojima, Yuki Mori, Takumi Ozawa, Takuya Sugai, Naoki Akiyama, and Shunsuke Obata
2. 発表標題 Flexible OFETs based on TIPS pentacene/PS blends prepared by ESD
3. 学会等名 10th International Conference on Molecular Electronics & BioElectronics (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究者紹介 (山梨大学研究者総覧より)  
<http://nerdb-re.yamanashi.ac.jp/Profiles/337/0033673/profile.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------