

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750197

研究課題名(和文) 紙を基材としたオール印刷有機トランジスタ

研究課題名(英文) All-solution-processed fabrication of organic transistors on paper

研究代表者

三成 剛生 (MINARI TAKEO)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノエレクトロニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：90443035

研究成果の概要(和文)：基板表面の機能性官能基パターニングによって、特定の領域のみに自発的な有機結晶成長を促す表面選択塗布法を開発した。この方法を用いることで、有機トランジスタ素子のゲート、ソース・ドレイン電極、半導体層までのすべての部位を自己組織的に作製するオール印刷プロセスを実現した。本方法はすべて大気下のプロセスであるため、真空装置を一切用いることなく有機トランジスタを製造できる。また、プロセス温度もプラスチックのガラス転移温度以下に抑えられており、フレキシブルな電子デバイスを印刷法で形成することが可能となった。

研究成果の概要(英文)：We achieved area-selective crystal growth of organic semiconductors by patterning of surface functionality. By use of this technique, we developed an all-solution-processed fabrication method for organic field-effect transistor arrays. This bottom-up method can be carried out under ambient atmosphere without use of vacuum apparatuses. The low processing temperature allows use of plastic as a substrate so that fabrication of flexible electronics devices becomes possible by facile printing technologies.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：有機電子デバイス

科研費の分科・細目：材料科学・機能材料・デバイス

キーワード：有機トランジスタ、オール溶液プロセス、オール印刷プロセス、フレキシブルエレクトロニクス、有機半導体、表面選択塗布法

1. 研究開始当初の背景

近年の半導体エレクトロニクスの発展は、社会に大きな利便性をもたらした一方で、トップダウン方式によって材料を浪費し、莫大なエネルギーを消費している。そのための環境負荷増大、資源の枯渇や、作製コストの上昇をもたらす経済・経営への影響は、無視できない問題となってきた。省エネルギー、高ス

ループット、資源の有効利用が可能な新しいデバイス作製技術の確立が求められていた。

2. 研究の目的

本提案では、可溶性有機半導体の自己組織・集積化を利用したオール溶液プロセスにより、人と環境に優しい有機エレクトロニクス素子とその作製プロセスを確立することを

目的とした。

3. 研究の方法

(1) 表面機能性パターニング法の開発

本研究の表面選択的な有機結晶成長は、基板表面の官能基パターニングによって可能となる。真空紫外光 (VUV) 照射による自己組織化単分子膜 (SAM) のパターニングを行った (図 1)。

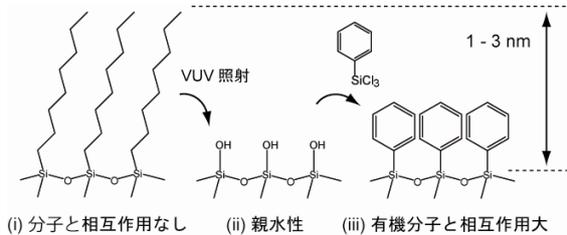


図 1. 表面官能基のパターニング法。(i) 撥液性の自己組織化単分子膜形成、(ii) 大気 (または酸素雰囲気) 下における真空紫外光照射による撥液性官能基の除去と親液化、(iii) 親溶媒性を有する SAM の形成。

まず表面全体に半導体溶液をはじくアルキル系単分子膜を形成し、選択領域のみに VUV を照射してアルキル基を除去 (水酸化) 後、有機半導体と親和性の大きい芳香族系単分子膜を形成する。これは、すべて大気下で行えるプロセスである。

(2) 有機半導体自己組織化プロセスの開発

領域選択的な結晶成長法として、表面選択塗布法を開発した。塗布する半導体溶液に対して親和性の高い表面では、溶液に対する濡れ性が高まり、核形成が容易になる。逆に塗布半導体と相互作用を持たない表面では、半導体を表面がはじくことによって結晶化は抑制される。このような異なる機能を持つ表面修飾官能基によってあらかじめ表面を任意の形状にパターンしておくことで、選択された領域でのみ半導体結晶を成長させ、望み通りの形状で薄膜を形成することができる。

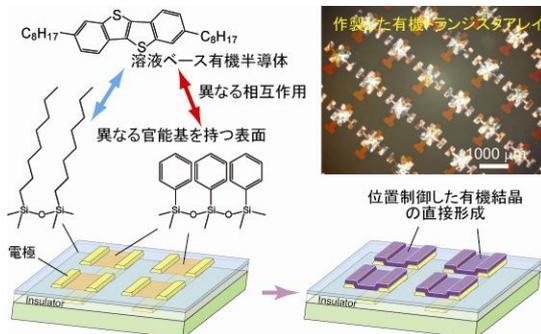


図 2. 表面選択塗布法概念図。異なる機能性官能基 (アルキル基およびフェニル基) で修飾した表面に対し、有機半導体溶液を塗布すると、溶液とアルキル表面は反発し、フェニル表面とは親和性を持つ。この異なる相互作用により、半導体分子の領域選択的結晶化を溶液からの塗布法で達成できる。

4. 研究成果

(1) エキシマ光照射装置の開発

表面分子パターンをさらに微細化するため、強力な VUV 光源であるエキシマランプ (波長 173 nm) と、VUV を透過する石英マスクが搭載可能なマスクアライナを備えたエキシマ光照射装置を開発した (図 3)。このエキシマ光により、従来の低圧水銀ランプでは 4~6 分程度であった照射時間を、10 秒程度に短縮することができる。また、石英マスクのパターンは最高で 0.6 μm まで微細加工することが可能であり、デバイスのさらなる微細化が可能となる。

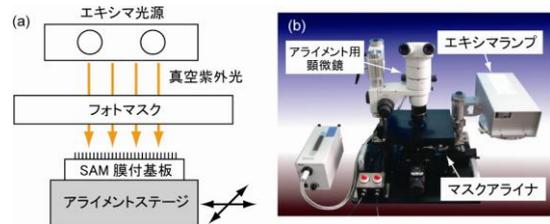


図 3. (a) エキシマ光源とアライメントステージを有する VUV 照射装置の模式図。(b) 実際の装置の外観。西川計測製 (監修: 物材研 三成)。

(2) オール溶液プロセスによる有機トランジスタアレイの作製

表面選択塗布法を、有機半導体層のみでなく、電極および配線にも適用し、絶縁層もポリマーの塗布で形成することで、オール溶液プロセスによる有機 FET アレイの作製を可能とした。オール溶液プロセスで作製した有機 FET アレイを図 4 に示す。電極としてナノ銀コロイドインクを用い、すべてのコンポーネントを溶液からの塗布法で形成した。このプロセスは、すべて大気下での VUV 照射と塗布、低温焼成のみからなっている点が特徴であり、真空プロセスを一切用いない。そのため、ロールトゥロールといった大規模な製造プロセスにも適用可能である。

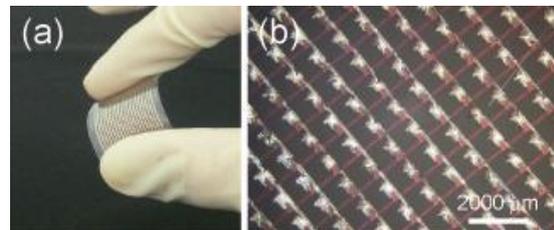


図 4. 表面選択塗布法によるオール溶液プロセスで作製した有機トランジスタアレイ。(a) プラスチック基板上に形成した素子を曲げているところ。(b) マトリックスの拡大図。

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 13 件)

- (1) Control of device parameters by active layer thickness in organic field-effect transistors,
M. Kano, T. Minari, K. Tsukagoshi, and H. Maeda,
Applied Physics Letters, 98, 073307 (2011). 査読有
- (2) Solution-Processable Organic Single Crystals with Bandlike Transport in Field-Effect Transistors,
C. Liu, T. Minari, X. Lu, A. Kumatani, K. Takimiya, and K. Tsukagoshi,
Advanced Materials, 23, 523 (2010). 査読有
- (3) Diagnosis of low-frequency noise sources in contact resistance of staggered organic transistors,
Y. Xu, R. Gwoziecki, R. Coppard, M. Benwadih, T. Minari, K. Tsukagoshi, J. A. Chroboczek, F. Balestra, and G. Ghibaudo,
Applied Physics Letters, 98, 033505 (2010). 査読有
- (4) Extraction of low-frequency noise in contact resistance of organic field-effect transistors,
X. Yong, T. Minari, K. Tsukagoshi, R. Gwoziecki, R. Coppard, F. Balestra, J. A. Chroboczek and G. Ghibaudo,
Applied Physics Letters, 97, 033503 (2010). 査読有
- (5) Direct evaluation of low-field mobility and access resistance in pentacene field-effect transistors,
X. Yong, T. Minari, K. Tsukagoshi, J. A. Chroboczek and G. Ghibaudo,
Journal of Applied Physics, 107, 114507 (2010). 査読有
- (6) All-solution-processed selective assembly of flexible organic field-effect transistor arrays,
M. Kano, T. Minari, and K. Tsukagoshi,
Applied Physics Express, 3, 051601 (2010). 査読有
- (7) Pulsed Bias Stress in Pentacene Thin Film Transistors and Effect of Contact Material,
T. Miyadera, T. Minari, S.-D. Wang, and K. Tsukagoshi,
Japanese Journal of Applied Physics, 49, 01AB03 (2010). 査読有
- (8) 有機/金属電荷移動現象とデバイス応用

三成剛生、熊谷明哉、塚越一仁
有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌
Vol. 21, No. 1, p21-26 (2010). 査読無

- (9) Thin-film transistors fabricated from semiconductor-enriched single-wall carbon nanotubes,
S. Fujii, T. Tanaka, Y. Miyata, H. Suga, Yasuhisa N., T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi, and H. Kataura,
Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics, 246, 2849 (2009). 査読有
- (10) Ambipolar-transporting coaxial nanotubes with a tailored molecular grapheme-fullerene heterojunction,
Y. Yamamoto, W. Jin, T. Fukushima, T. Minari, K. Tsukagoshi, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, and T. Aida,
Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States America, 106, 21051 (2009). 査読有
- (11) Charge Transport Properties of Hexabenzocoronene Nanotubes by Field Effect: Influence of the Oligoether Side Chains on the Mobility,
Y. Yamamoto, W. Jin, T. Fukushima, T. Minari, K. Tsukagoshi, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, and T. Aida,
Chemistry Letters, 38, 888 (2009). 査読有
- (12) Performance Enhancement of Thin-Film Transistors by Using High-Purity Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes,
S. Fujii, T. Tanaka, Y. Miyata, Hiroshi Suga, Y. Naitoh, T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi, and H. Kataura,
Applied Physics Express 2 071601 (2009). 査読有
- (13) Study of organic material FETs by combined static and noise measurements,
Xu Yong, T. Minari, K. Tsukagoshi, K. Bock, M. Fadlallah, G. Ghibaudo, and J. A. Chroboczek,
20th International Conference on Noise and Fluctuations., AIP Conference Proceedings, 163 (2009). 査読有

[学会発表] (計 19 件)

- (1) High-performance organic single crystal transistor fabricated by solution process,
K. Tsukagoshi, C. Liu, T. Minari,
SID Organic Electronics UK 2010
London, UK, September 20-21, 2010.
- (2) Solution Processable Organic Single Crystals with Band-Like Transport in Field-Effect Transistors,

劉川、三成剛生、熊谷明哉、塚越一仁
2010年秋季第71回応用物理学学会学術講演会

長崎大学、2010年9月14-17日

(3) All-solution-processed selective assembly of flexible organic field-effect transistor arrays,

M. Kano, T. Minari, and K. Tsukagoshi,
SPIE Optics + Photonics
San Diego, USA, August 1-5, 2010.

(4) Charge injection at interface between metal and organic semiconductor in OFETs,
A. Kumatani, T. Minari, and K. Tsukagoshi,
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010,
Kyoto, Japan, July 4-9, 2010.

(5) Capacitance-Voltage Frequency Dispersions in Pentacene-based Organic Devices,

X. Lu, T. Minari, A. Kumatani and K. Tsukagoshi,
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010,
Kyoto, Japan, July 4-9, 2010.

(6) Solution processed 1-dimensional single crystal organic field-effect transistors,

C. Liu, T. Minari, and K. Tsukagoshi,
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010,
Kyoto, Japan, July 4-9, 2010.

(7) Spontaneous reduction of contact resistance in organic field-effect transistors by naturally oxidized thin metal layer,

T. Minari, A. Kumatani and K. Tsukagoshi
International Conference on Organic Electronics ICOE 2010,
Paris, France, June 23-25, 2010,

(8) κ 型 ET 塩に対する静電キャリアドーピング III

川楯義高、山本浩史、田嶋尚也、三成剛生、塚越一仁、加藤礼三

日本物理学会 2010年第65回年次大会
岡山大学、2010年3月20-23日

(9) 有機トランジスタにおける有機半導体/金属界面の電荷注入機構

熊谷明哉、三成剛生、塚越一仁
2010年春季第57回応用物理学学会学術講演会、

東海大学、2010年3月17-20日

(10) All-solution-processed assembly of organic field-effect transistor arrays,
T. Minari, M. Kano, and K. Tsukagoshi,
MANA International Symposium 2010,
Tsukuba, Ibaraki, Japan, Mar 3-5, 2010

(11) Controlled charge injection barrier

at the metal/organic semiconductor interface in organic field effect transistors with double-layered electrode,

A. Kumatani, T. Minari, and K. Tsukagoshi,
MANA International Symposium 2010,
Tsukuba, Ibaraki, Japan, Mar 3-5, 2010

(12) Self-organized phase separation organic field-effect transistors,

C. Liu, T. Minari, and K. Tsukagoshi
MANA International Symposium 2010,
Tsukuba, Ibaraki, Japan, Mar 3-5, 2010

(13) Frequency response characteristics of capacitance and flat band voltage in metal-insulator-semiconductor structures based on pentacene film,

X. Lu, T. Minari, A. Kumatani, and K. Tsukagoshi
MANA International Symposium 2010,
Tsukuba, Ibaraki, Japan, Mar 3-5, 2010

(14) 表面・界面制御による有機デバイスの作製と特性制御 (招待講演)

三成剛生、熊谷明哉、塚越一仁
日本学術振興会情報科学用有機材料第142委員会 合同研究会

東京理科大学、2010年2月3日
(15) 有機/金属電荷移動現象とデバイス応用 (招待講演)

三成剛生、熊谷明哉、塚越一仁
M&BE研究会「物理的な視点を利用した新しい成膜及び評価技術」

東京工業大学、2010年2月2日
(16) Performance Enhancement of Thin-Film Transistors by Using Semiconductor-Enriched Single-Wall Carbon Nanotubes,

S. Fujii, T. Tanaka, Y. Miyata, H. Suga, Y. Naitoh, T. Minari, T. Miyadera., K. Tsukagoshi, and H. Kataura,

The 6th Korea-Japan symposium on carbon nanotube,
Ginowan, Okinawa, Japan, Oct. 25-28, 2009.

(17) Self-selective organization for solution-processed OTFTs (Invited),
K. Tsukagoshi, T. Minari, M. Kano

KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEPE),
Jeju, Korea, August 23-26, 2009.

(18) Solution-based direct fabrication of organic field-effect transistors by surface selective deposition,

T. Minari, M. Kano, T. Miyadera, and K. Tsukagoshi,

International conference on materials for advanced technologies (ICMAT2009),
Singapore, Singapore, June 28- July 3,

2009.

(19) Selective molecular assembly for organic field-effect transistors (Invited),

K. Tsukagoshi, T. Minari, M. Kano, First International Conference on Nanostructured Materials and Nanocomposites (ICNM 2009), Kottayam, Kerala, India, April 6, 7 and 8, 2009.

〔図書〕(計1件)

(1) Selective molecular assembly for bottom-up fabrication of organic thin-film transistors, T. Minari, M. Kano, and K. Tsukagoshi, Self-Organized Organic Semiconductors : From Materials to Device Applications, Chapter 9, Wiley (2011).

〔産業財産権〕

○出願状況(計4件)

名称：有機半導体薄膜形成方法

発明者：Liu、三成、塚越

権利者：独立行政法人物質・材料研究機構

種類：特許出願

番号：2010-148435

出願年月日：平成22年6月30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、熊谷、塚越

権利者：独立行政法人物質・材料研究機構

種類：特許出願

番号：2010-034179

出願年月日：平成22年2月19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、熊谷、塚越

権利者：独立行政法人物質・材料研究機構

種類：特許出願

番号：2009-268309

出願年月日：平成21年11月26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、熊谷、塚越

権利者：独立行政法人物質・材料研究機構

種類：PCT/

番号：JP2010/071096

出願年月日：平成22年11月26日

国内外の別：国外

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三成 剛生 (MINARI TAKEO)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：90443035

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし