

エレクトロニクス応用を目指した 印刷技術の革新

山形大学
有機エレクトロニクス研究センター
副センター長、卓越研究教授
時任 静士

ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

OUTLINE

当研究グループの紹介

本研究の背景

塗布系機能材料の開発

微細印刷技術の開発

印刷型有機トランジスタと回路応用

今後の展開

有機エレクトロニクス研究センター (ROEL)

有機エレクトロニクスの国際研究拠点



J. Kido



Director
H. Iizuka



T. Yoshida



S. Tokito



学生とスタッフで総勢150名

<http://organic.yz.yamagata-u.ac.jp/index.html>

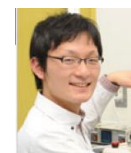
ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

研究室メンバー紹介

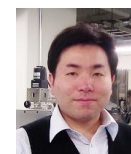
Tokito-Kumaki-Fukuda Laboratory



D. Kumaki



K. Fukuda



T. Minami



K. Izumi

企業からの滞在研究員を含めて約50名の体制

ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

OUTLINE

当研究グループの紹介

本研究の背景

塗布系機能材料の開発

微細印刷技術の開発

印刷型有機トランジスタと回路応用

今後の展開

ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

プリントドエレクトロニクス

プリントドエレクトロニクスとは

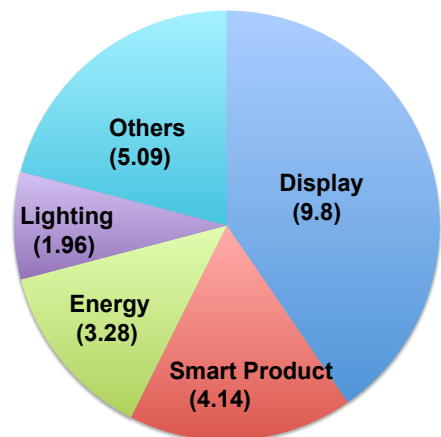
印刷法で電子回路やセンサー、ディスプレイなどの電子デバイスを製造する次世代のエレクトロニクス分野である。

特徴

- 初期投資を低減できる
- 製造コストを低減できる
- 大面積化が容易である
- 環境負荷を低減できる
- フレキシブル化が容易である
- 製品デザインの自由度が大きい

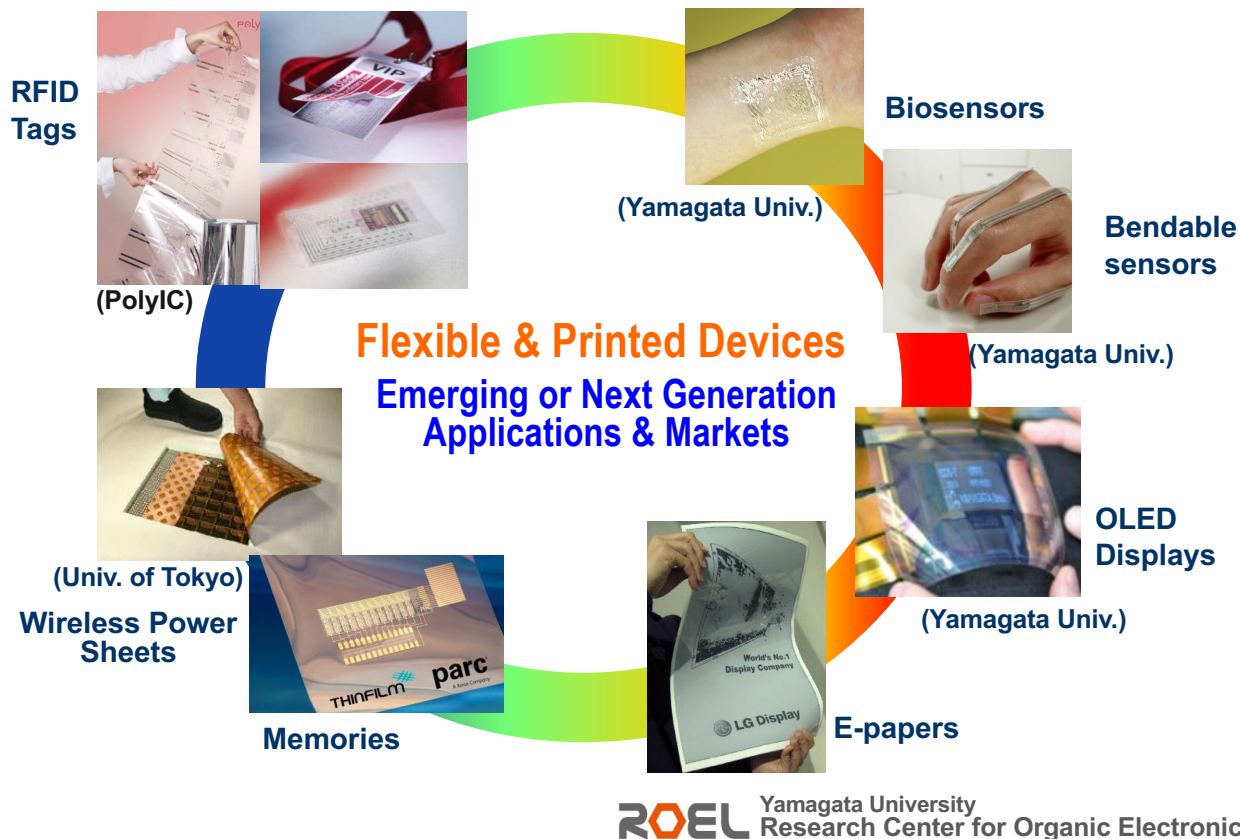
約3兆5000億円
(2020年頃)

将来市場予測

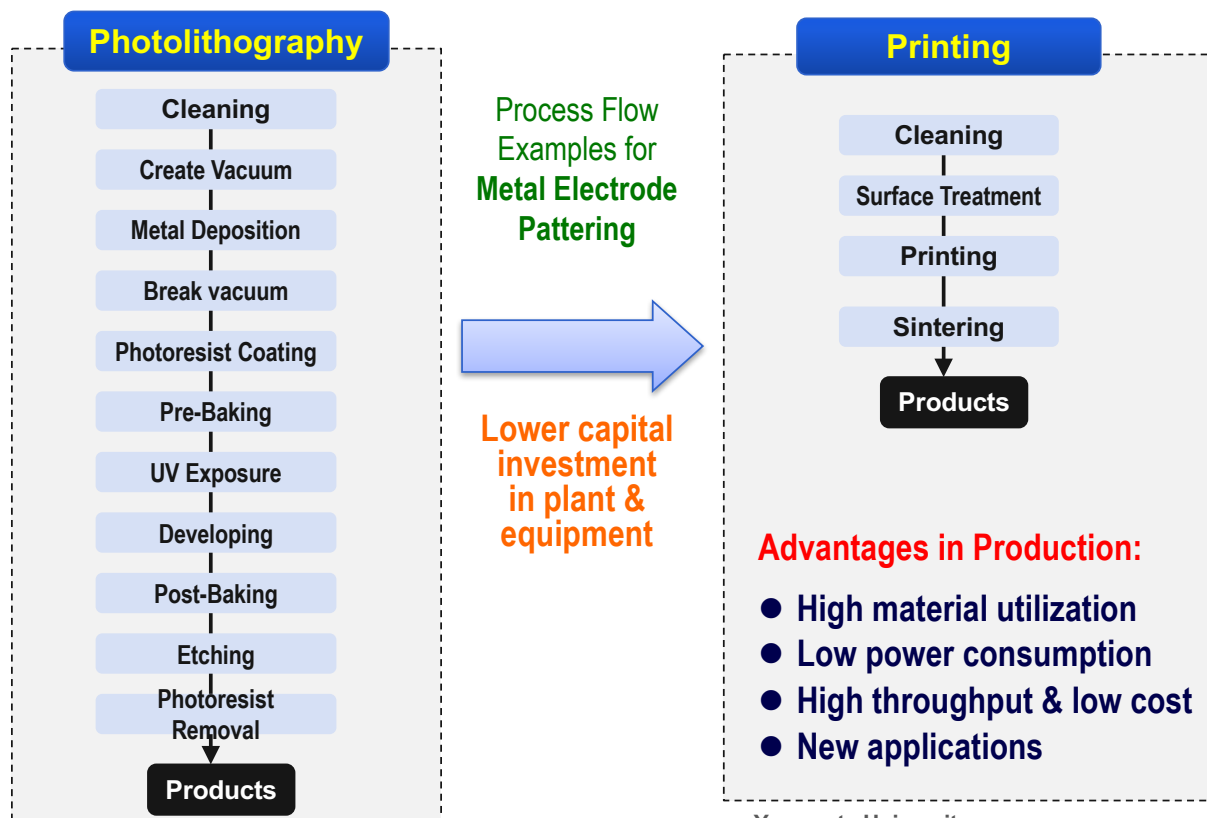


ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

フレキシブル・プリントド有機エレクトロニクス分野



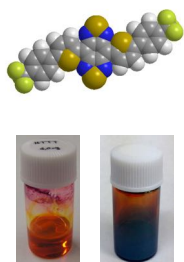
印刷法の重要性



当研究室の取り組み

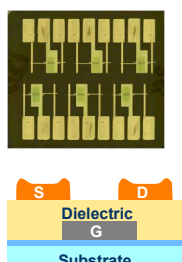
Materials Development

- Organic Semiconductors
- Nanoparticle metal inks
- Solution Dielectrics



OTFT Device Development

- Fully printed
- Ultra thin substrates
- P-type
- N-type



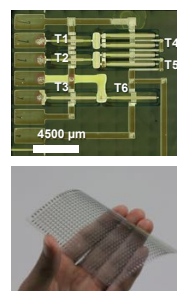
Printing Process Integration

- Screen Printing
- Nozzle printing
- Ink Jet Printing
- Proprietary Methods



Printable Circuit Prototyping

- Inverter Circuits
- NOR/ NAND Circuits
- Ring Oscillators
- Basic Sensors
- OTFT Arrays



Applications Development

- Stretchable Sensors
- Bio-sensors
- RFID Tags
- Flexible displays



当研究室はプリントドエレクトロニクス材料の開発から作製技術およびデバイス応用まで網羅できるため、効果的な研究を推進できる。

ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

OUTLINE

当研究グループの紹介

本研究の背景

塗布系機能材料の開発

微細印刷技術の開発

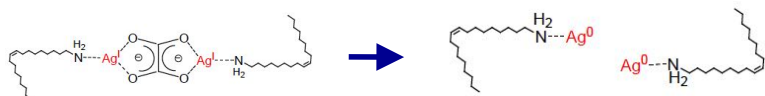
印刷型有機トランジスタと回路応用

今後の展開

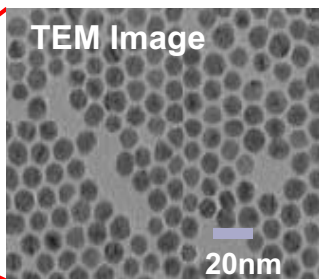
ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

塗布系導電材料の開発

銀ナノ粒子インク



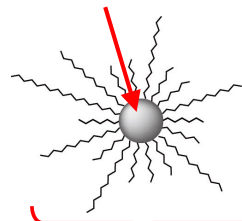
Ag Ink



Uniform particle size

Yamagata University holds the basic patent

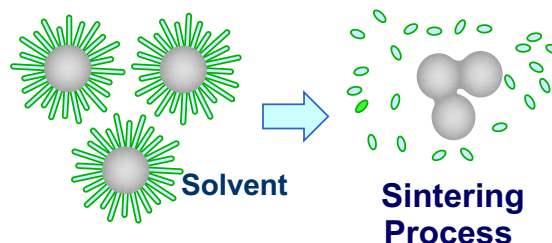
Ag Nanoparticle



Stabilizer Shell (Amine derivatives)

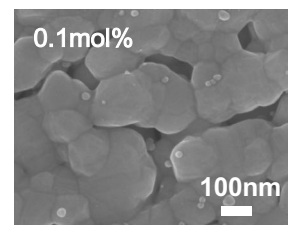
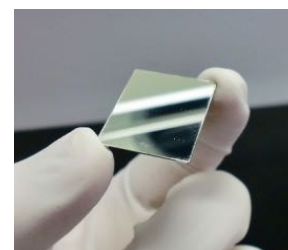
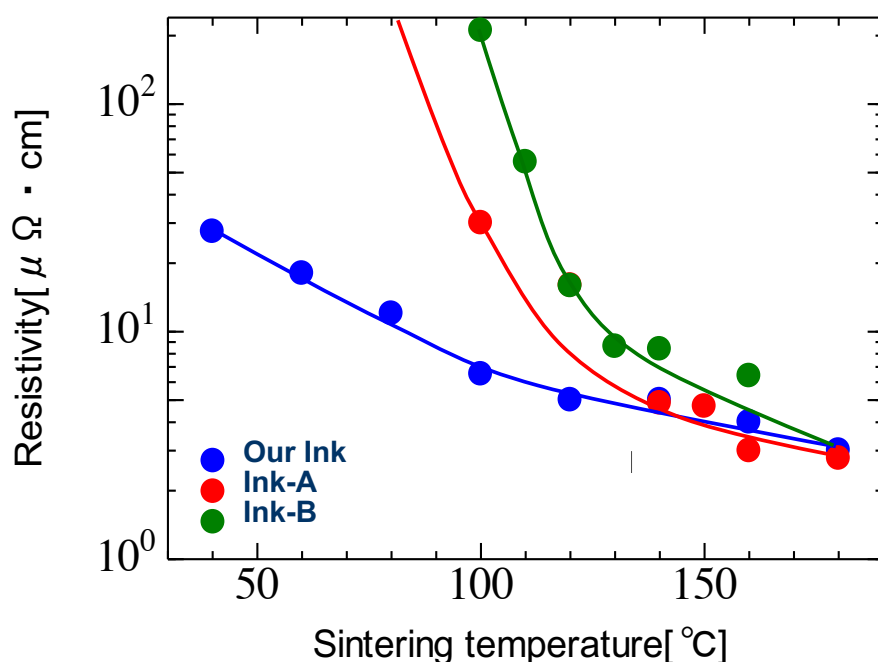
Key Advantages:

- Low-temperature sintering
- Alcohol-based solvent
- Simple synthesis (Low cost)



ROEL Yamagata University Research Center for Organic Electronics

他の銀ナノ粒子インクとの比較

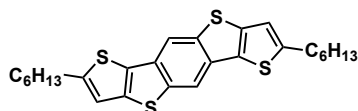


6 $\mu\Omega\text{cm}$ at 100°C
28 $\mu\Omega\text{cm}$ at 40°C

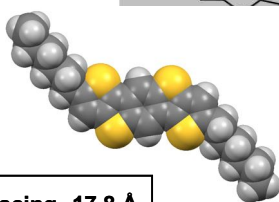
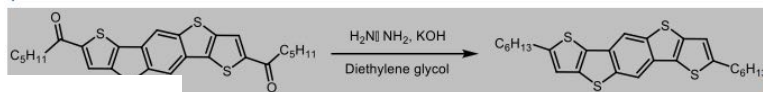
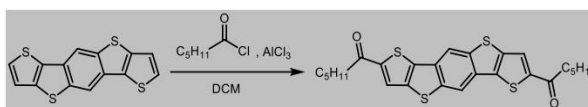
- Our Ag ink can be sintered at low temperatures and achieved very low resistivity

ROEL Yamagata University Research Center for Organic Electronics

新規P型有機半導体の開発



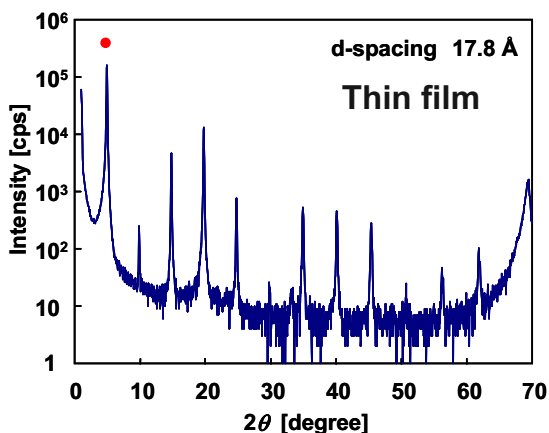
DTBDT-C6*
dithieno[2,3-d;2',3'-d']benzo-
[1,2-b;4,5-b']dithiophene



HOMO = 5.4 eV
Stable in air

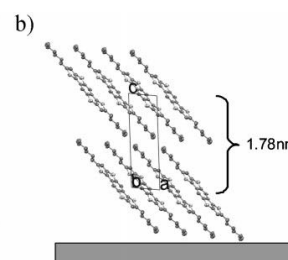
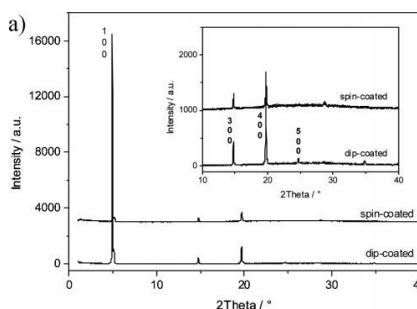
High purity

Highly crystalline



* 東ソーとの共同研究

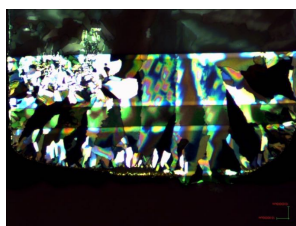
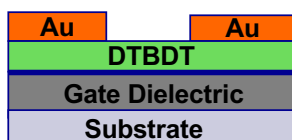
Adv. Mater. 21, 213(2009).
P. Cao and K. Mullen et al.



ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

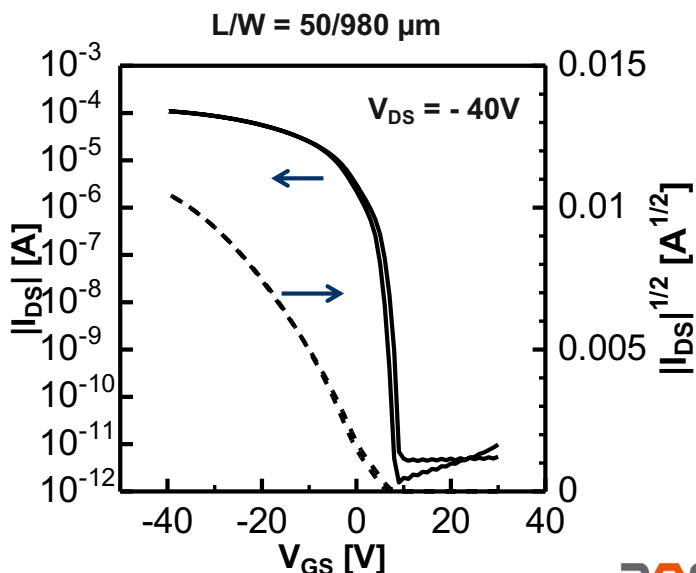
P型有機TFTの基本特性

Top-contact bottom-gate



Highly crystalline
(Dispensor printing)

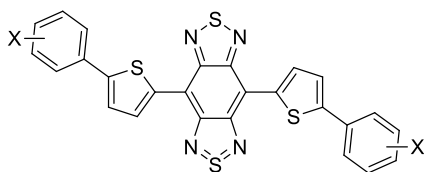
On/off ratio = 10⁷
Mobility = 3.0 cm²/Vs



DEVICE	μ (cm ² /Vs)	On/off ratio
TCBG	2.4	10 ⁷
BCBG	2.1	10 ⁶
BCTG	3.0	10 ⁷

ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

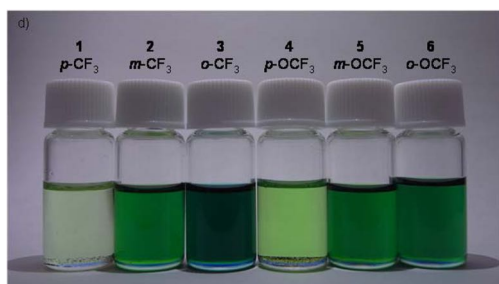
新規N型有機半導体の開発



- 1 (X = *p*-CF₃)
- 2 (X = *m*-CF₃)
- 3 (X = *o*-CF₃)
- 4 (X = *p*-OCF₃)
- 5 (X = *m*-OCF₃)
- 6 (X = *o*-OCF₃)

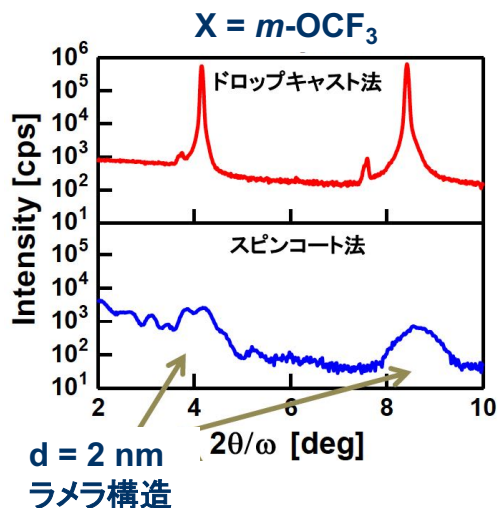
Benzobisthiadiazole (BBT):
a strong electron acceptor moiety

LUMO = 4.3 eV
Stable in air

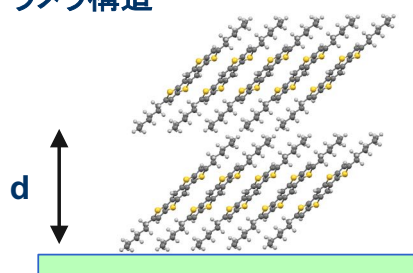


Solvent: Ethyl salicylate

* 宇部興産との共同研究



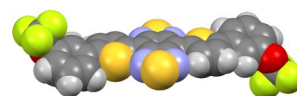
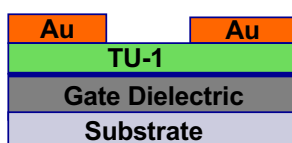
d = 2 nm
ラメラ構造



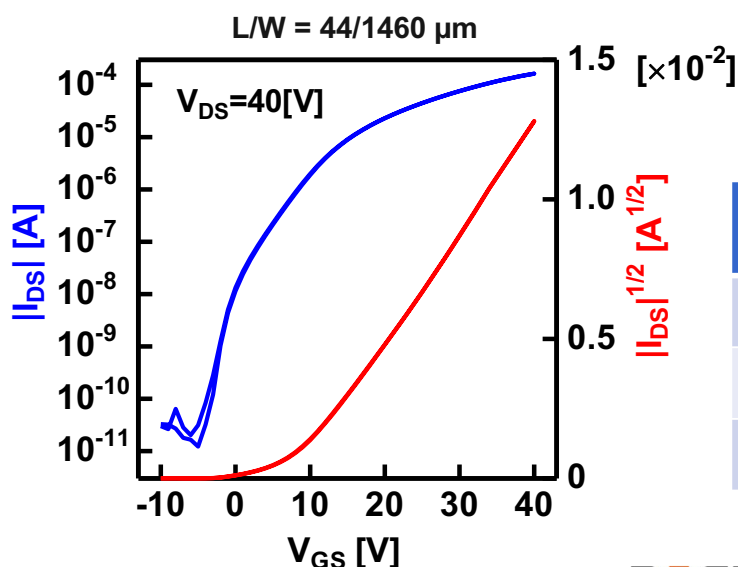
ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

N型有機TFTの基本特性

Top-contact bottom-gate



TU-1
Highly crystalline
(drop casting)



On/off ratio = 10⁷
Mobility = 0.63 cm²/Vs

DEVICE	μ (cm ² /Vs)	On/Off ratio
TCBG	0.63	10 ⁷
BCBG	0.31	10 ⁶
BCTG	0.45	10 ⁵

ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

OUTLINE

当研究グループの紹介

本研究の背景

塗布系機能材料の開発

微細印刷技術の開発

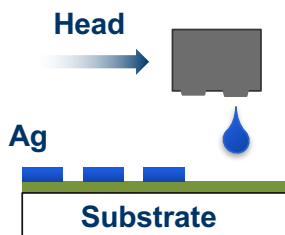
印刷型有機トランジスタと回路応用

今後の展開

ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

インクジェット法の活用

FUJIFILM
DMP-2831



Ag Ink: **Our Ink**

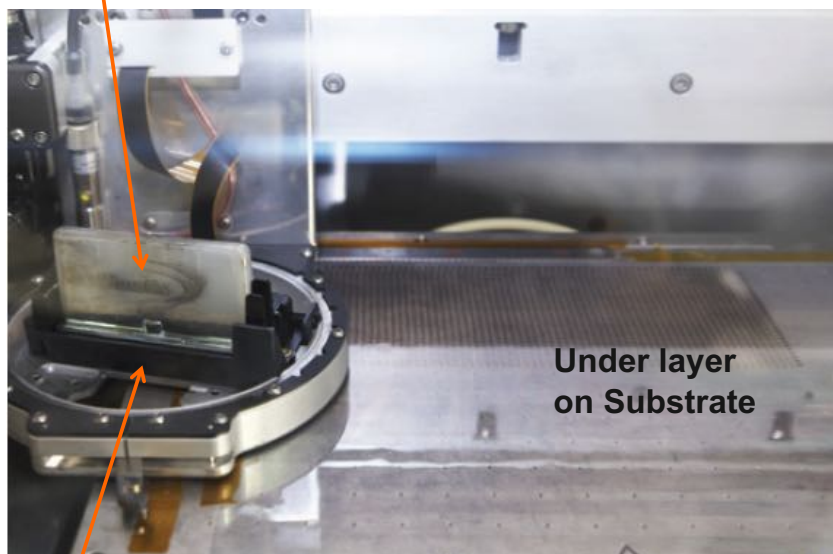
Underlayer:
Crosslinked-PVP

Drop spacing: 25 μ m
Pitch: 300 μ m

デジタルオンデマンド法
(印刷版が不要)

下地表面をCF₄プラズマ処理することで濡れ性
(表面エネルギー)を制御

Ink cartridge



Inkjet head

ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

インクジェット法で形成した印刷銀配線

Water contact angle

(WCA)

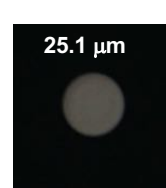
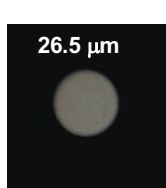
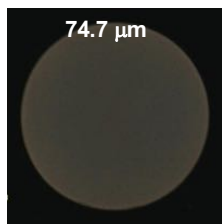
$\theta = 41^\circ$

$\theta = 62^\circ$

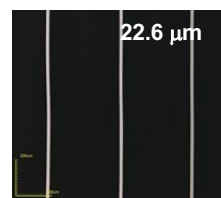
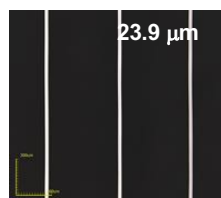
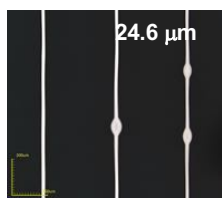
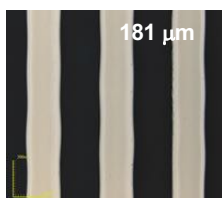
$\theta = 81^\circ$

$\theta = 98^\circ$

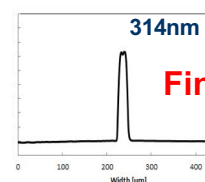
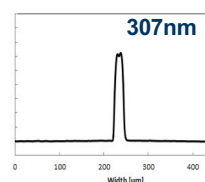
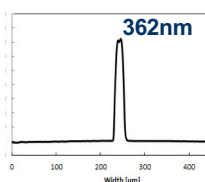
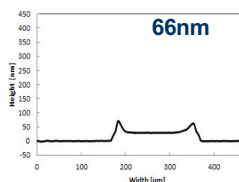
Dot



Line



Cross-section



Coffee stain effect

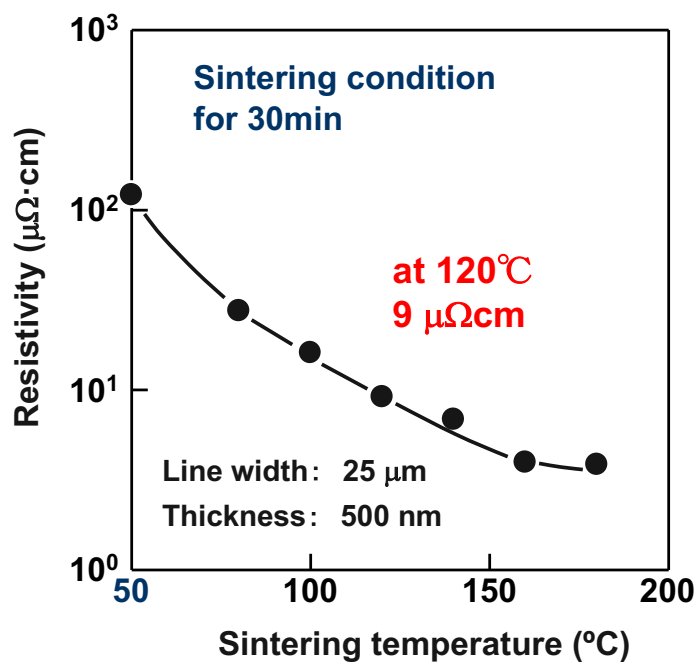
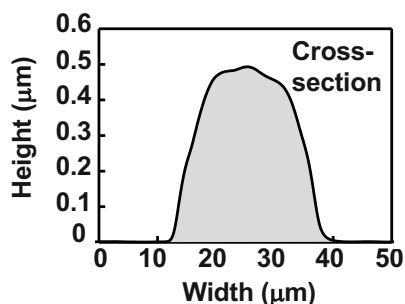
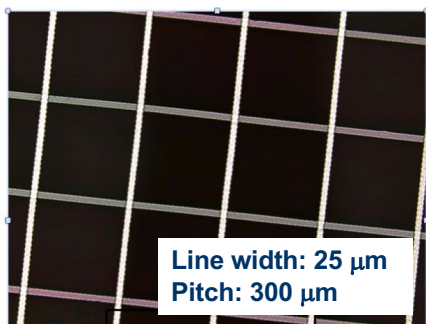
Bulging

Uniform fine patterns

ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

微細銀配線の特性

Finely Patterned Ag Mesh



A related venture business
be launched within one year.

Finely-patterned lines with low resistivity
were obtained with our silver nanoparticle ink

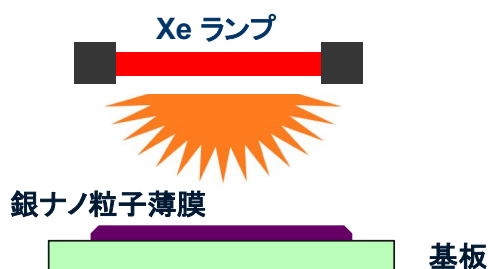
ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

銀ナノ粒子インクの光焼成

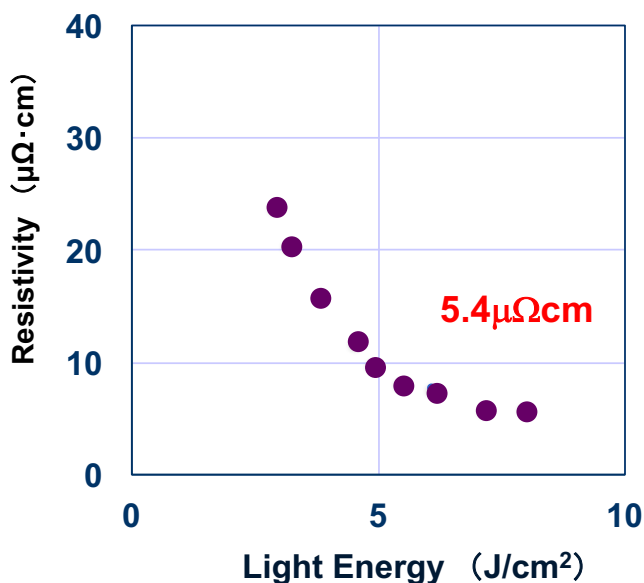
菅原研究所との共同研究



STROBODRIBER (ESD-Z5815)



Light Source: Xe flush
Pulse width: 0.8 ms

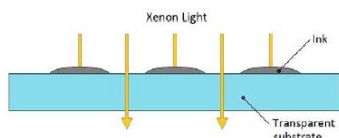


僅か0.8msの光照射によって5.4μΩcm
の低抵抗銀薄膜を作製できる

ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

焼成法の比較

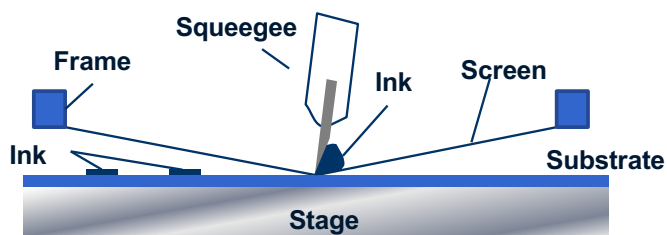
焼成法	雰囲気	焼成時間	フィルム 基材適用	昇温部	TFT応用	生産性
熱	大気、窒素	30 min	×	全体	○	△
マイクロ波	大気	15min	×	全体	△	×
IR加熱	大気	15 min	△	表面	×	○
プラズマ	真空、還元ガス	10 min	○	表面	×	△
レーザー	大気	1 s	○	照射部位	○	×
光	大気	1 msec	○	電極	○	○



タクトタイムを短縮化する上で
光焼成技術は有望

ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

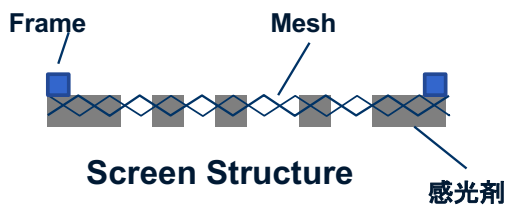
スクリーン印刷法の進化



スクリーンメッシュ開口部を通してインク（ペースト）が基板へ塗布される

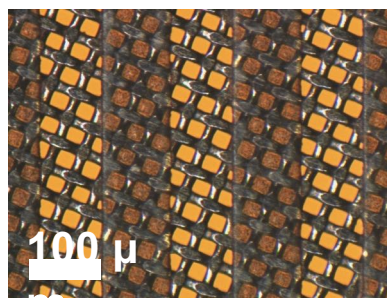


Screen Printer



Mesh: ST640CAL
Mesh number: 640

Ag paste: NPS (Harima Chem.)
Viscosity: 76Pas



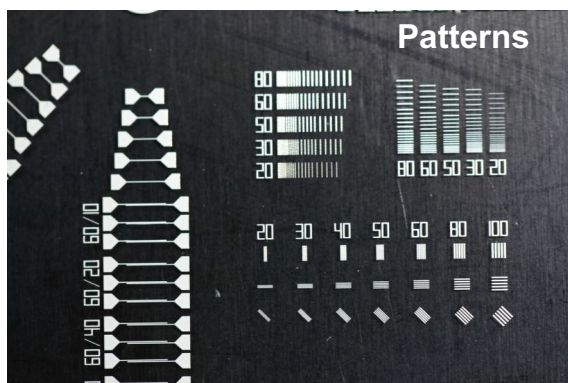
Opening of Printing Plate



Ag paste

ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

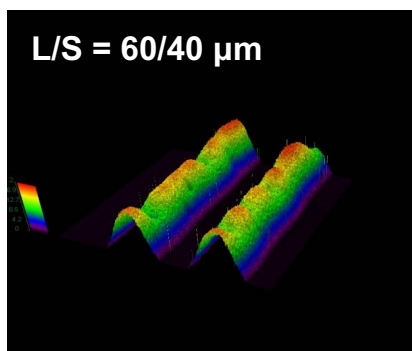
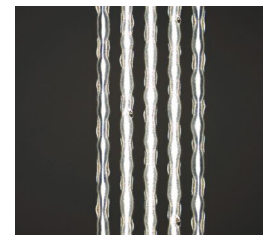
スクリーン印刷法で形成した微細銀配線



L/S=20/20μm



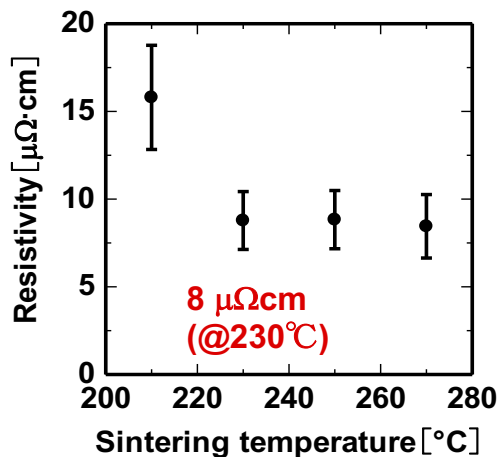
L/S=30/30μm



L/S = 60/40 μm

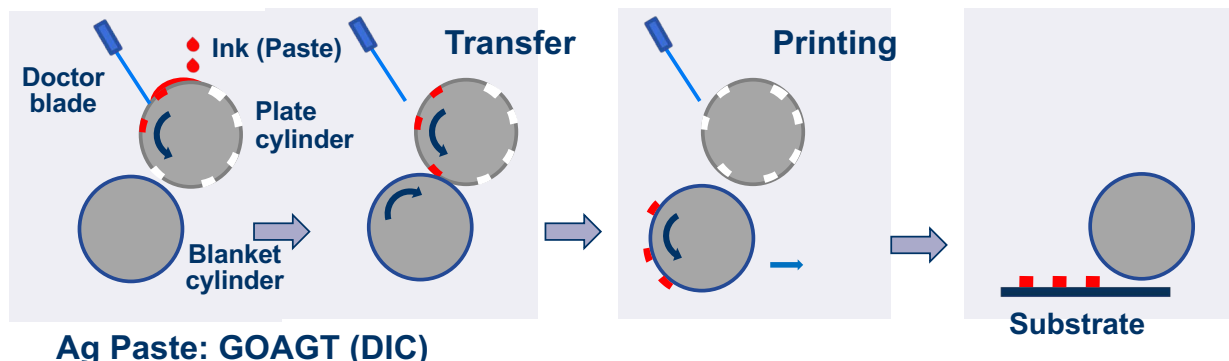
表面が非平坦
(メッシュ痕)
膜厚: 3μm

■ L/S=20μmは実現可能



ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

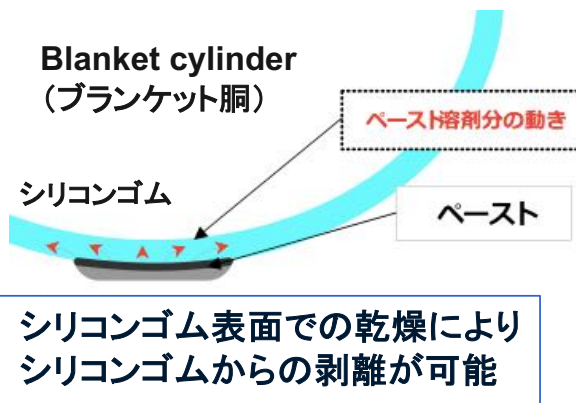
グラビアオフセット印刷法の進化



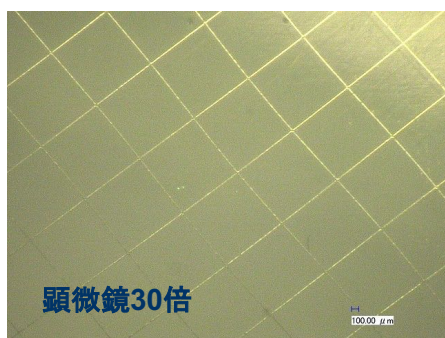
Ag Paste: GOAGT (DIC)



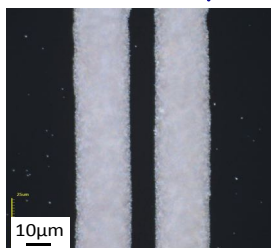
Gravure Offset Printer
(Komura Tech.)



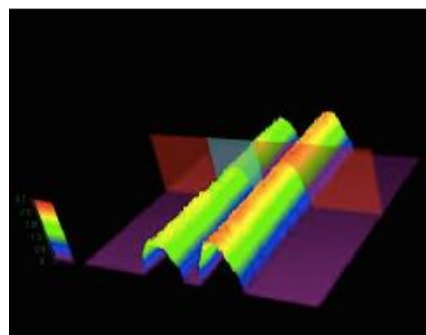
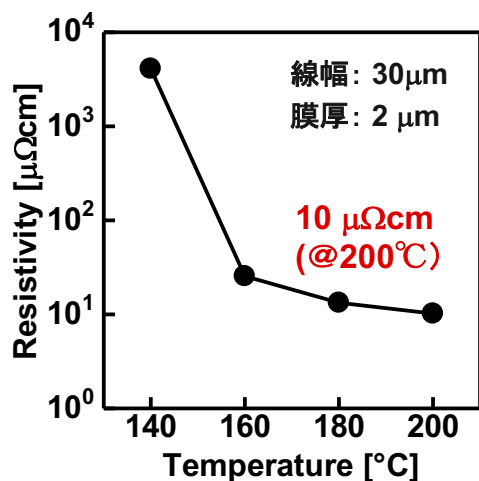
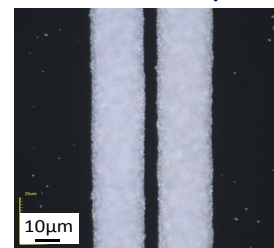
グラビアオフセット法で形成した微細銀配線



L/S = 20/15 μm



L/S = 20/10 μm



- 均一な細線(20 μm)が実現可能
- チャンネル長10 μmは実現可能

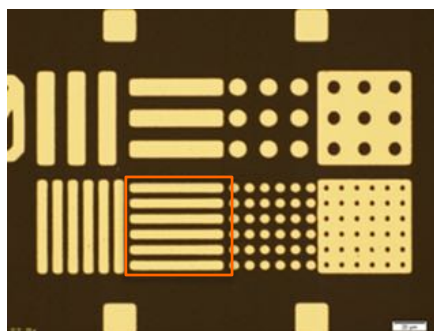
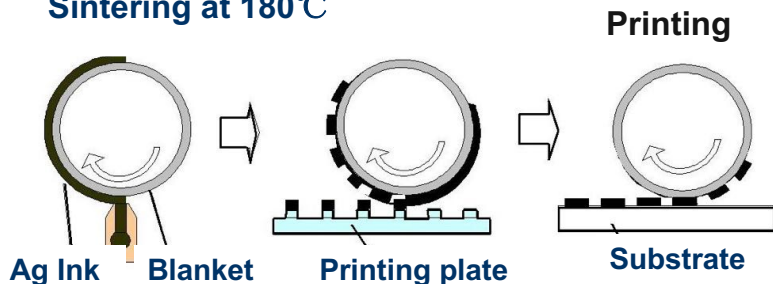
凸版反転印刷法の進化

Ag nanoparticle ink (DIC: RATG-24)

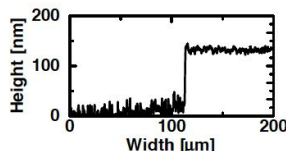
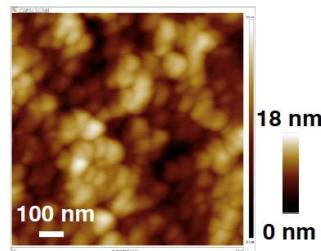
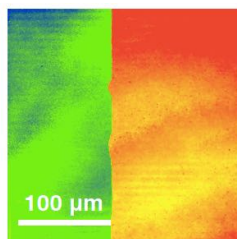
Viscosity: 1.5 mPas

低粘度に対応

Sintering at 180°C



L / S = 5 / 5 μm

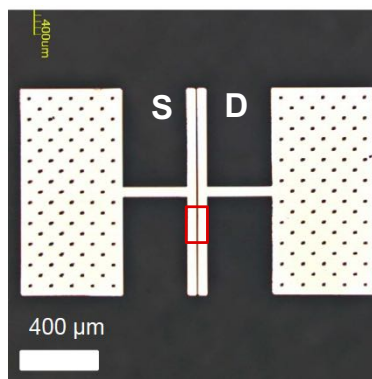
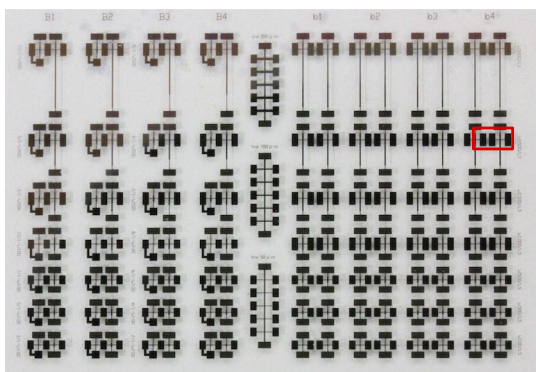


Rq: 2.39 nm

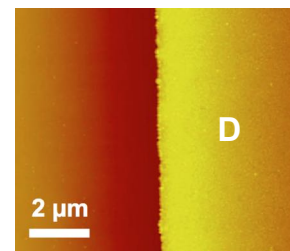
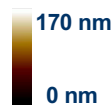
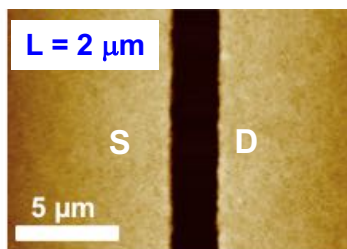
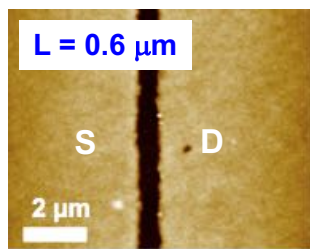
Uniform thickness: ~100 nm
Reasonable roughness

ROEL Yamagata University Research Center for Organic Electronics

超短チャネル電極の形成



SD電極

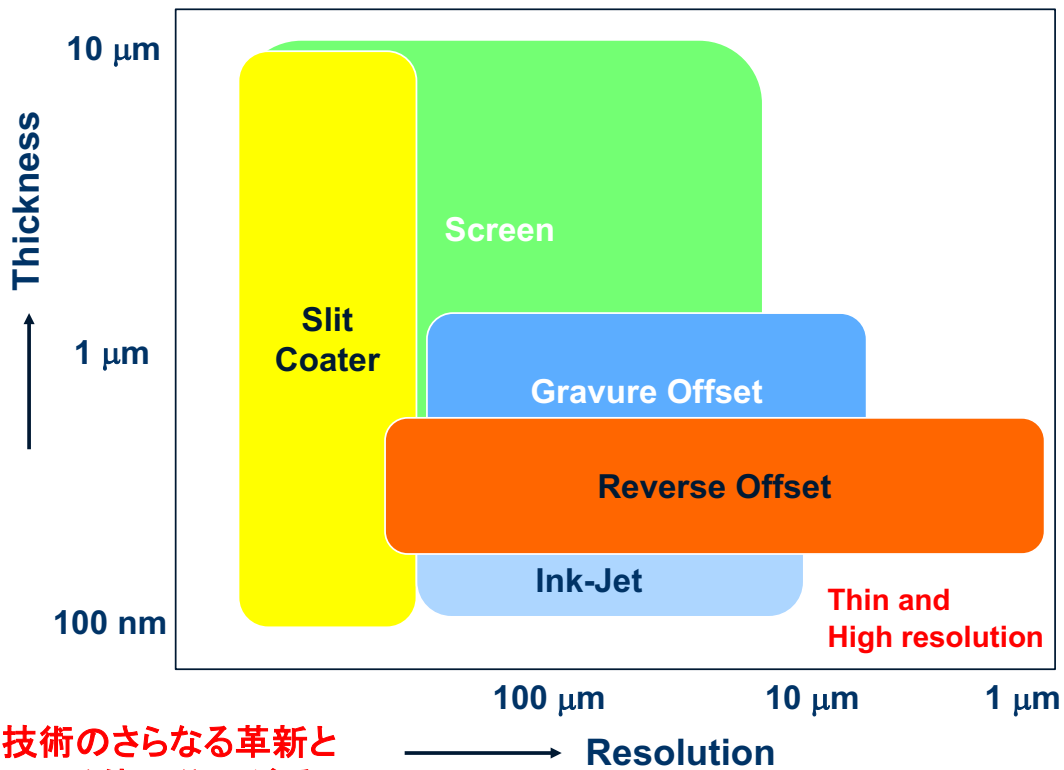


Photolithography Patterning (Au)

- フトリソグラフィー法と同等の精度
- サブミクロンのチャネル(電極間隔)が作製可能

ROEL Yamagata University Research Center for Organic Electronics

印刷法のまとめ



印刷技術のさらなる革新と
用途による使い分けが重要

ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

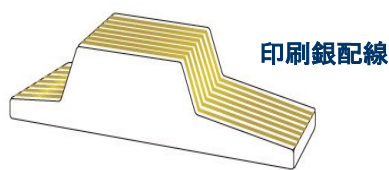
曲面への電子回路印刷技術の構築 3D-Printed Electronics (3D-PE)

<http://tokitolabo.yz.yamagata-u.ac.jp/html/3D-PE/index.html>

半球面上



段差面上

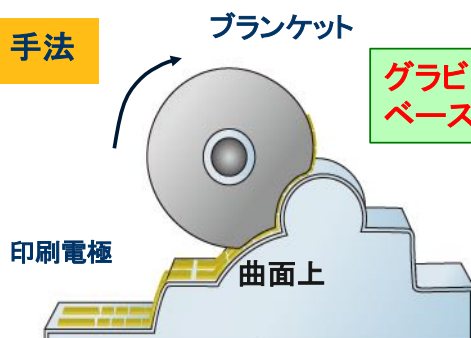


非平面上へも直接印刷形成

自動車への応用



手法



グラビアオフセット技術を
ベースとした新技術



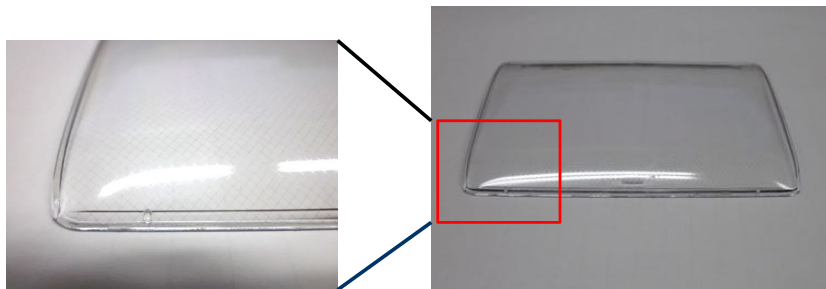
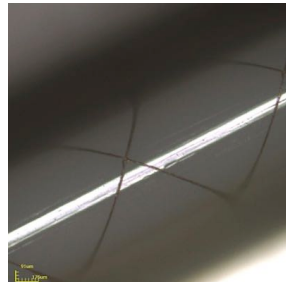
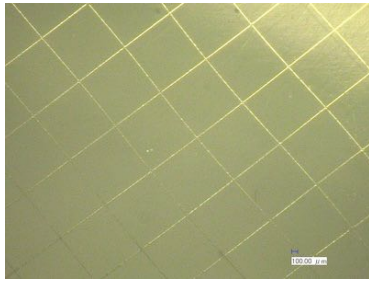
コンソール部の
タッチパネル
ワイヤーハーネス

ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

プラスチック曲面への銀配線の印刷

プラスチック**曲面**へ微細配線
(配線幅20um)

銀ナノ粒子インク使用(DIC製)



課題

- ブランケット開発
- 印刷装置の精度向上

- 曲面印刷技術は従来のフォトリソでは対応できない技術であり、幅広い応用展開が期待できる

ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

OUTLINE

当研究グループの紹介

本研究の背景

塗布系機能材料の開発

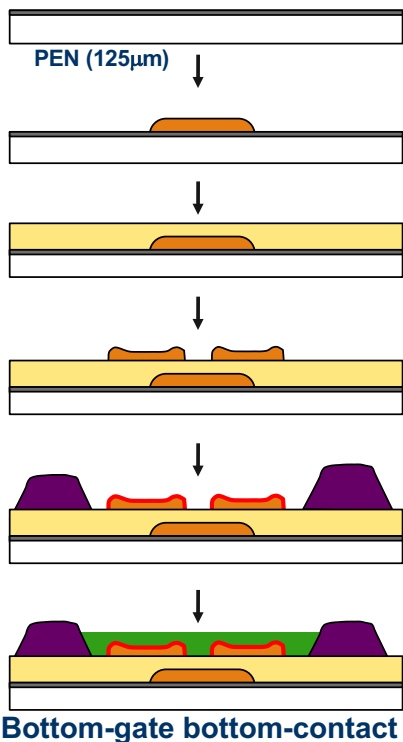
微細印刷技術の開発

印刷型有機トランジスタと回路応用

今後の展開

ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

全印刷法での有機トランジスタ作製

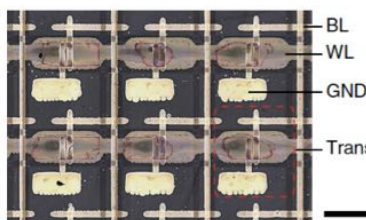
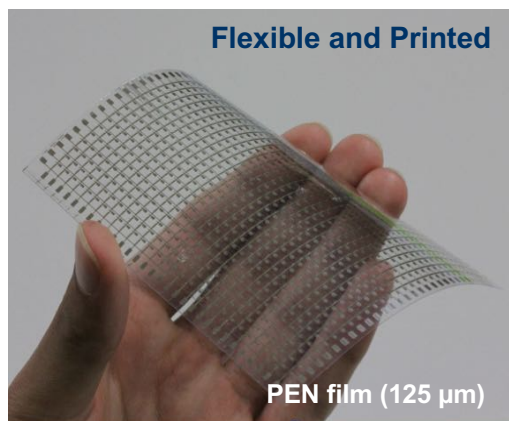


- ① Planarization Layer (Spin-coating)
C-PVP (Aldrich)
- ② Gate electrode (Ink-jet printing)
JAGLT (DIC) (@140°C)
- ③ Gate Dielectric (Spin-coating)
C-PVP (@120°C) Parylene-C (RT)
- ④ Source, Drain Electrodes (Ink-jet printing)
NPS-JL (Harima) (@120°C)
- ⑤ Surface Treatment with SAM (Immersion)
PFBT
- ⑥ Bank Structure (Dispenser)
Teflon (Aldrich) (@120°C)
- ⑦ Organic Semiconductor (Dispenser)
S1200(Merck), New OSCs (@100°C)

K. Fukuda, et al.,
Appl. Mater. & Inter., 5, 3916(2013)

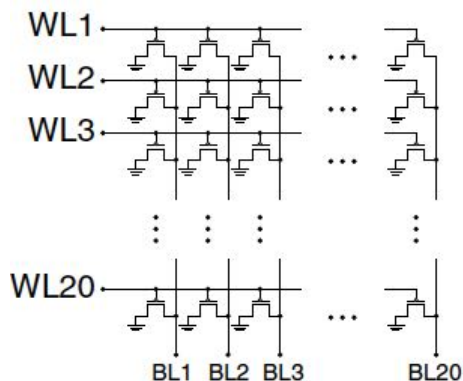
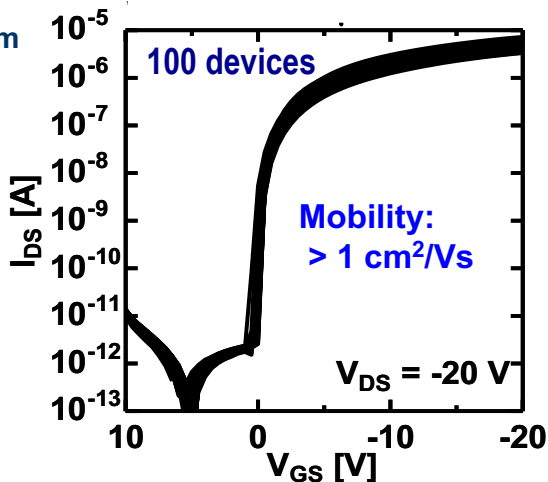
ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

印刷型有機トランジスタアレイの作製



OSC: DTBDT-C6
SD: Ag nanoparticle
G: Ag nanoparticle
GD: Parylene-C (560nm)

W = 960 μm
L = 90 μm



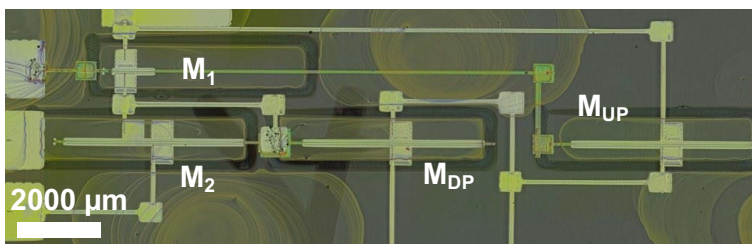
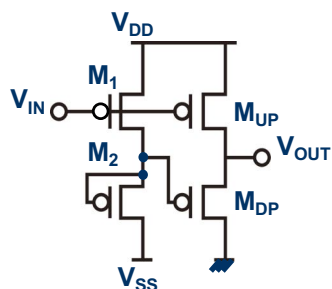
■ Very good and uniform TFT performances
on a plastic film

ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

全印刷型擬CMOS回路

Pseudo-CMOS Inverter Circuit

OSC: PB16TTT

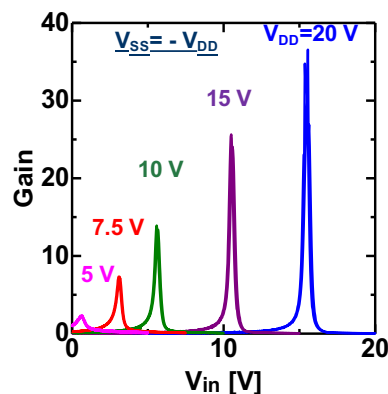
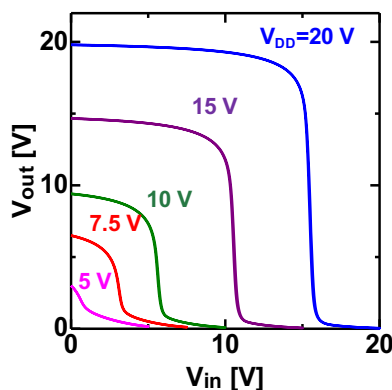


Pseudo-CMOS Inverter Only p-type TFTs

Huang et al., Trans. Electron Devices, **58**, 141 (2011).

Excellent switching characteristics

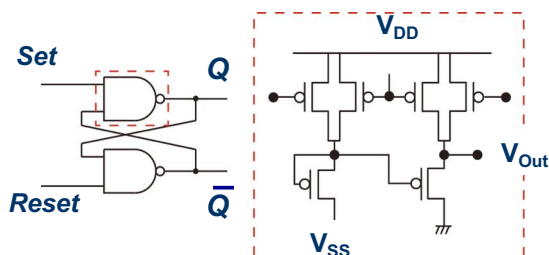
Y. Takeda, S. Tokito, et al.,
Organic Electronics, **14**, 3362(2013).



Gain = 35 (@20V)

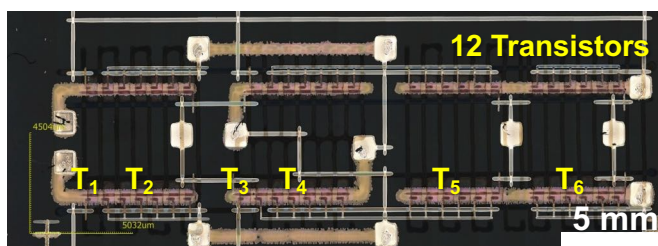
ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

全印刷型RSフリップフロップ回路



±10 V

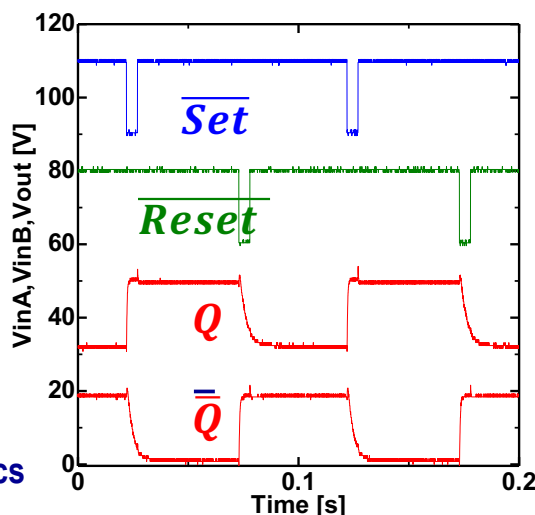
NAND



Truth table

R	S	Q
0	0	-
0	1	1
1	0	0
1	1	hold

- Good response characteristics following the truth table



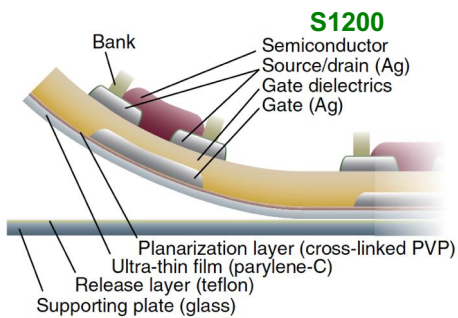
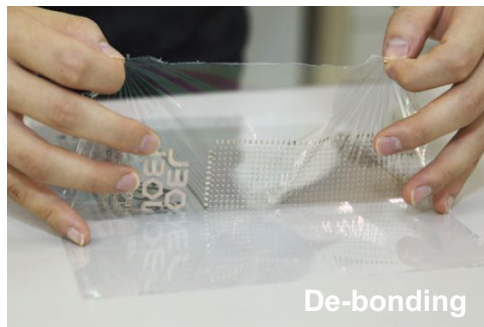
OSC: S1200
(Merck)

$V_{DD} = 20 \text{ V}$

Delay time: 3.5 ms

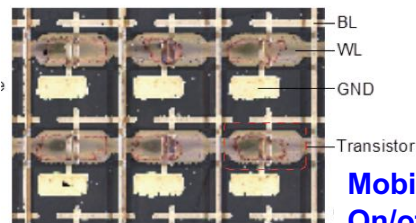
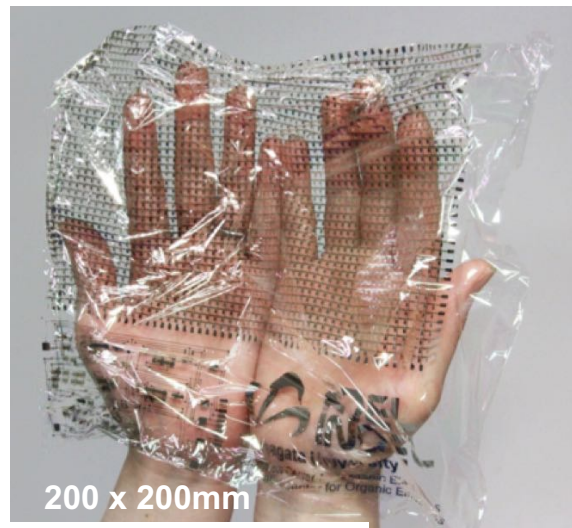
ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

大面積・超薄型有機トランジスタ回路 基板(下地)の厚みはわずか食品ラップの10分の1



Thickness : ~ 1 μ m

K. Fukuda, S. Tokito, et al.,
Nature Commun. 5, 4147 (2014).



Mobility ~ 1.0 cm²/Vs
On/off ratio ~ 10⁷

ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

OUTLINE

当研究グループの紹介

本研究の背景

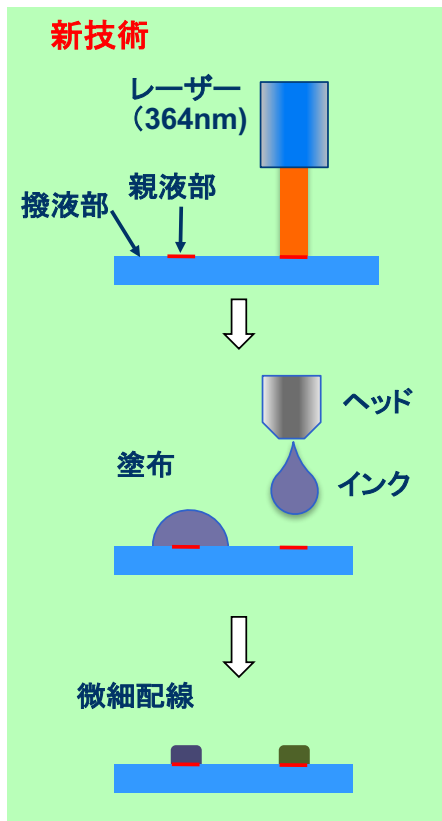
塗布系機能材料の開発

微細印刷技術の開発

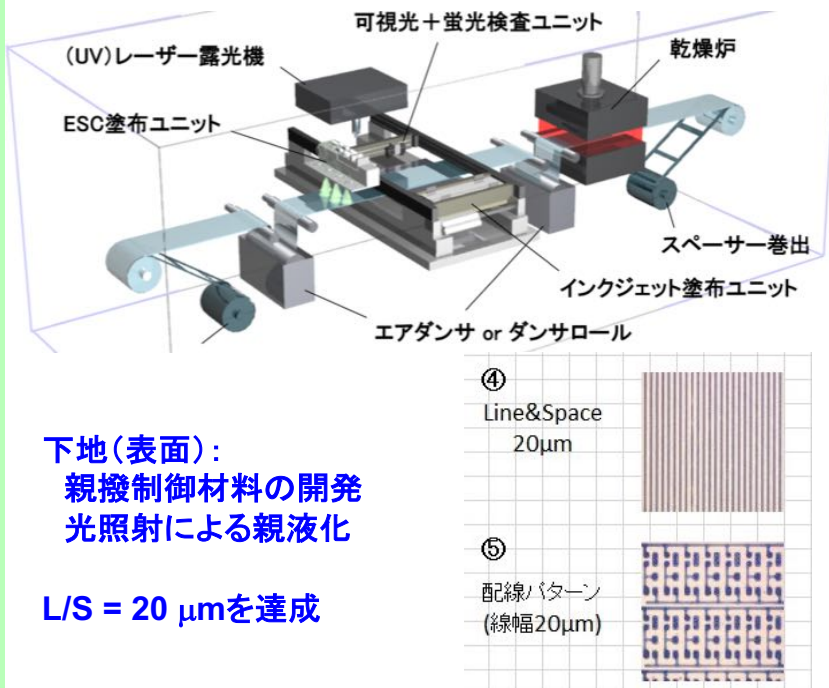
印刷型有機トランジスタと回路応用

今後の展開

印刷プロセス高速化への挑戦



R2Rプロセスの導入



下地(表面):
親撥制御材料の開発
光照射による親液化

L/S = 20 μmを達成

ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

開発装置の概観

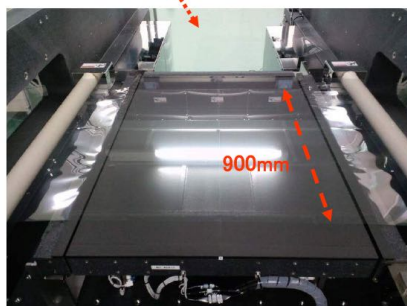
世界トップクラスの日本の技術

東レエンジニアリングと共同



巻取部 乾燥炉 Pattern塗布部 巻出部 連続塗布部

- ・ マスクレス露光機
- ・ 全面塗布装置
- ・ インクジェット装置
- ・ 乾燥機



国内の材料、デバイス、プロセス技術を集積して、高精度集積回路作製技術を実現

文部科学省
国際科学イノベーション拠点事業(H25)

ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

有機トランジスタ型バイオセンサ応用



個人ニーズ未来ものづくりで健康・感性文化豊かな生活を目指す

フロンティア有機システムイノベーション拠点 (COI-T)

日本語 English

Google™ カスタム検索



学内限定 ▶ 拠点へのアクセス ▶ 関連リンク ▶ サイトマップ ▶

ホーム Information ごあいさつ 概要・実施体制 研究開発テーマ 社会実装に向けて 拠点施設・設備 お問い合わせ



ウェアラブル有機生体センサーデバイスを身につけたランナー

健康長寿自立ヘルスケア

～スマート有機システムチップが拓く未来社会～

有機トランジスタ技術と印刷技術をベースに、バイオ技術、ICT技術を融合した次世代多機能システムデバイスを開発。

ウェアラブルバイオセンサの実現

ROEL Yamagata University Research Center for Organic Electronics

参考資料

を使う技術の開発例も出てきた。山形大学 教授で有機エレクトロニクス研究センター (ROEL) 副センター長の時任静士氏は、人間の汗や血液、唾液、尿などの体液に含まれる特定の分子を、デバイス中の TFT のゲート電極に体液を付着させることで検知し、体調や病気の予兆を把握する技術を開発している (図5)。

それは例えば、唾液中の硝酸イオン (NO₃⁻) の濃度でストレスの強さが分かる技術である。また、乳酸値で筋肉疲労の発生や、尿中の IgG の濃度でリウマチの有無などが分かる。アミノ酸の一種であるシステインが過剰にあることは胆石や尿道結石、脳梗塞の予兆を示す。血糖値が高い、すなわち血液中や汗のブドウ糖の過剰は糖尿病である可能性が高くなる。人体ではないが、魚介など食品

中のヒスタミンを計測することで、それらの鮮度を把握できる。

検査の世界を大きく変える

ちなみに、従来の医療や食品検査技術でも、少量の成分を検査することは可能だ。ただし、これまでは、色や発光の有無でしか結果が分からず、しかも結果が出るまでに一定の時間がかかっていた。化学的な操作で、検知したい分子に蛍光発光する標識 (ラベル) などを結合させた後、色の変化 (呈色反応) や蛍光発光の有無を調べていたからである。

一方、「我々の技術では、これらの成分の濃度を比較的短時間に、しかも TFT が出力する電気信号として取り出せる。目標としては、すべてラベルなしでの検出を目指している」(時任氏)。例えば、NO₃⁻濃度は、「呈色反応を調べる従来の化学的

な検査では2時間かかっていたが、我々の技術では1〜2分で結果が得られる」(同氏)。

乳酸の検知も同様で、マラソンランナーの腕や足などに汗中の乳酸を検知するセンサーチップを貼り付けておくことで、従来は分からなかったランニング中の乳酸値の変化を詳しく、しかも練習中や競技の場で知ることが可能になるとする。実用化されれば、さまざまなスポーツの練習方法に大きな変革をもたらさそうだ。

TFTで電気信号を検出

NO₃⁻濃度や乳酸値、IgG濃度、システイン濃度、血糖値、ヒスタミン濃度などの成分を検知し、電気信号として取り出す手法はおおむね共通している。それは、(1) 検知したい特定の分子に選択的に結合する別の分子をトランジスタのゲート電極に付着さ

Chemical Sensors, Vol. 30 No. 4 (2014)

139

トピックス

有機トランジスタ構造を用いたバイオセンサと化学センサの基盤研究

南 豪^{1,2}、南木 創^{1,2}、時任 静士^{1,2}

¹山形大学大学院理工学研究科、²山形大学有機エレクトロニクス研究センター 〒992-8510 山形県米沢市城南4-3-16

Fundamental research of biosensors and chemical sensors based on organic transistors

Tsuyoshi MINAMI, Tsukumu MINAMIKI, Shizuo TOKITO

Research Center for Organic Electronics (ROEL), Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510



As part of our ongoing research program to develop healthcare devices, we are proposing new biosensors and chemical sensors based on organic field effect transistors (OFETs). OFETs can be applied to wearable and disposable sensors because of their mechanical flexibility and low manufacturing costs. In this review, we describe OFET sensors modified with antibodies, enzymes, or artificial receptors for versatile sensing purposes such as mental stress monitoring, early detection of diseases, and food freshness sensing. We believe that OFETs will widen the avenues for the potential development of future sensor devices in healthcare applications.

1.はじめに
生活習慣病や精神疾患の急増による医療費の増大や生活の質 (Quality of Life: QOL) の低下が社会問題となっている。このため、有病段階において各疾患の兆候 (= マーカー) を検出する健康管理システム (平成26年11月20日受理)

の構築が急務となっている。このような社会ニーズを背景に、昨今ヘルスケアへの関心が非常に高まっている。ヘルスケアは我々の日常生活の中で行われなければならないため、マーカーを検出するためのセンサは家庭や職場といった身近な場所で簡便に、

体液の各種成分を検知する「スマートチップ」のイメージ

検知にメドが立ちつつある成分 (判別内容)

- ▷ NO₃⁻ (ストレスの有無)
- ▷ 乳酸 (疲労の有無)
- ▷ IgG (抗体) (リウマチなど)
- ▷ システイン (脳梗塞や胆石など)
- ▷ ブドウ糖 (糖尿病など)
- ▷ ヒスタミン (食品の鮮度)

▼

労務、常時、リアルタイム検知が初めて可能に

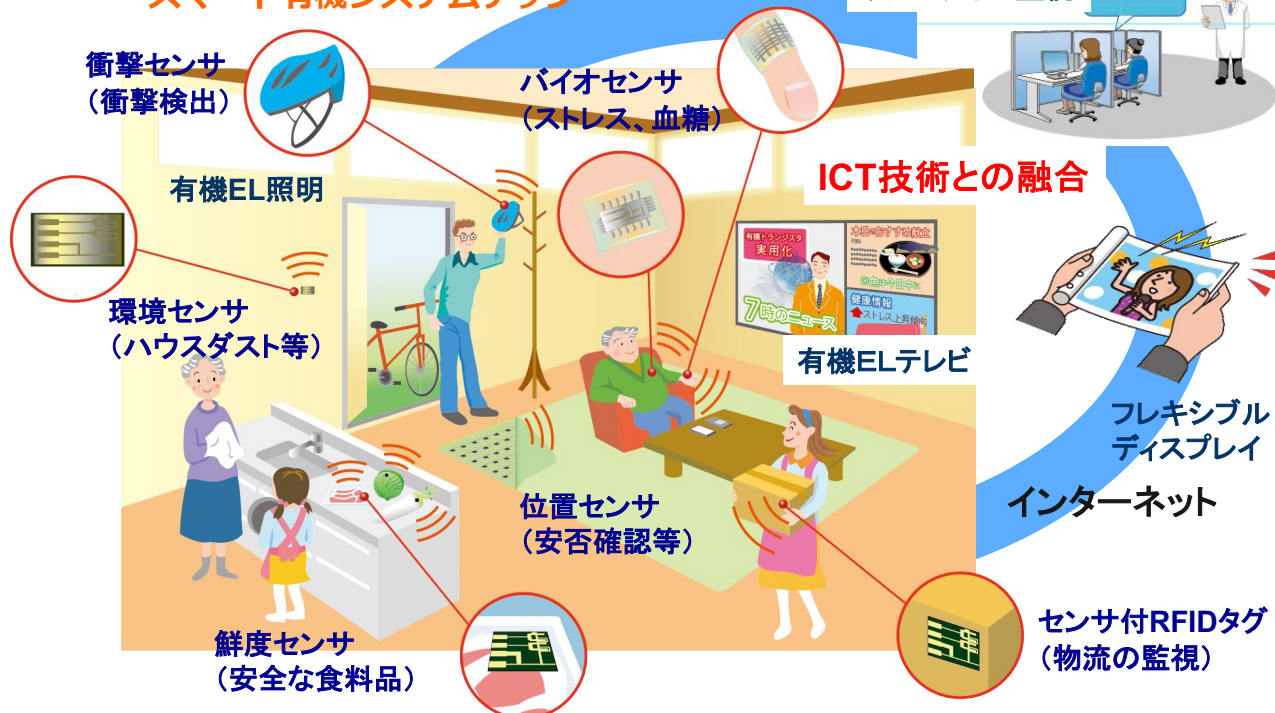
時任氏 (左) と、分子認識化学が専門の南氏 (右)

図5 汗や唾液などの体液で病気を検知可能に
山形大学 時任研究室で開発中のセンサの概要を示した。体液 (汗、血液、尿、唾液など) 中のさまざまな成分を検知する技術を開発する。例えば、乳酸を検知するセンサを開発できれば、長距離ランナーの乳酸値の変化をリアルタイムに知ることができる。分子認識化学が専門の南氏の加入が大きな成果につながっているという。

スマート有機システムが拓く未来社会

異分野融合によるイノベーションの実現
スマート有機システムチップ

ビッグデータ解析
リアルタイム監視



*「Trillion Sensors Universe」構想(米国政府)
毎年1兆個のセンサが社会を変革する

ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics

ご清聴、ありがとうございました。

ROEL Yamagata University
Research Center for Organic Electronics