

無機ナノ材料界面の電氣的解析とその大面積印刷デバイス

大阪府立大学 工学研究科 電子・数物系専攻

竹井 邦晴

本研究では、現在盛んに研究が行われているナノ材料とプリンタブルエレクトロニクスの技術を融合した高性能大面積フレキシブルデバイスの実現を目指す。特に、無機ナノ材料を用いることで、「機械的柔軟性」、「高性能化」、「安定動作」を可能としたフレキシブルデバイスの開発を行う。本実現には、ナノ材料の界面制御、大面積印刷技術、そして新規デバイスの提案及び実証が不可欠である。本研究では、これらの課題を解決することで、これまでになかった高性能フレキシブルトランジスタ、センサの作製技術の開発を行う。

1. 背景と研究目的

近年の急速な技術発展に伴い、今後益々安全で快適な社会の実現が希求されることは間違い無い。本要望に応える材料としてナノ材料が期待されている。これはナノ材料には、新規特性、高性能化など様々な可能性を秘めているためである。実際、ボトムアップ法で形成されたナノ材料は世界中で10年以上盛んに研究が行われており、現在もその勢いは衰えていない。しかし、ボトムアップ法で形成されたナノ材料が電子デバイスとして実用化されている例は稀である。この大きな理由は、(1) ナノ材料の大面積基板上への均一パターンニング技術の未開発、(2) ナノ材料の集積化による特性の劣化が挙げられている。

本研究では、これらの問題を解決又は利用することでナノ材料を用いた高性能フレキシブルトランジスタ及びセンサの新規提案及び開発を目的とする。特に無機ナノ材料カーボンナノチューブ(CNT)の大面積印刷技術による高移動度トランジスタ、さらにこれまで問題であったナノ材料の界面抵抗を利用した高感度センサ開発を行う。

2. 結果及び考察

2.1 CNT ネットワークトランジスタ (CNT-TFT)

99%半導体で形成された CNT インクを用いて、大面積印刷法を提案した。CNT と基板間の密着性を良くするため、Poly-L-lysine により基板表面修飾を行った後、CNT インクを滴下した。滴下(10分)後、純水により基板表面の洗浄を行った(図 1a)。この処理を繰り返すことにより基板表面に形成される CNT の密度の向上を計った。図 1b には CNT の堆積回数(1-3 回)まで変化させた際の CNT-TFT のスイッチング特性(I_{ds} - V_{gs})を示す。本結果から、堆積回数を増やすことにより電界効果移動度が $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ から $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ と増加することがわかった。しかし CNT 単体における移動度と比較すると、本 CNT-TFT の移動度は大きく劣っている。これは、CNT-CNT 間に存在する有機溶媒

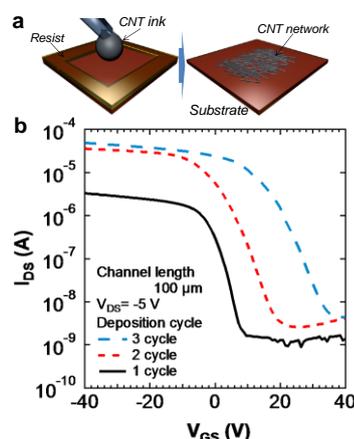


図 1. (a) CNT ネットワークの形成プロセス. (b) CNT の滴下回数による I_{ds} - V_{gs} 特性.

等により CNT 間の接触抵抗が大きくなってしまっているのが要因である。よって、本手法では Si に代わるトランジスタとしては不向きである。しかし、フレキシブル基板上など非結晶基板上でのトランジスタとしては非常に有用であると考えられる。

2.2 印刷形成フレキシブルセンサ

CNT-TFT 形成において、CNT 間に存在する接触が電気特性に大きく起因していることがわかった。本研究では、この CNT の接触界面を利用した歪みセンサ及び温度センサを提案する。歪みセンサは、CNT と銀ナノ粒子

(AgNP)を混ぜたインクを生成し、それをスクリーン印刷によりプラスチック基板上に形成した。印刷後、70°C、約 1 時間焼成し、CNT と AgNP 及び CNT インク内に存在する有機材料が均一に分散された膜を形成した(図 2a)。またインクの合成比(CNT:AgNP)を 10:8 で生成することで超高感度(~59 %/Pa)の歪みセンサの形成に成功した(図 2b)。ここでインクの合成比を変えることで歪みセンサの感度を調整できることも明らかになった。歪み検出の原理は、歪みによる AgNP 間の距離による抵抗の変化によるものだと考えられる。CNT は、センサに強い引張応力が加わった際、AgNP 間を電氣的接合を行う役割をし、その結果、高いダイナミックレンジを実現することを可能にしている。

次に温度センサは、CNT と導電性高分子 PEDOT:PSS を混ぜることでインクを生成し、それをフレキシブル基板上にパターンニングした。焼成条件は歪みセンサ同様、70°C、約 1 時間を用いた。形成した温度センサは、温度に対して抵抗が線形に変化し、その感度は、~0.6 %/°C であった(図 2c-d)。温度検出原理は、各材料の電気抵抗の熱係数の測定から、CNT と PEDOT:PSS の界面における電子のホッピング伝導であると考えられる。本感度は、これまで報告されてきたフレキシブル基板上の抵抗型温度センサ(~0.5 %/°C)と比べて若干高感度になっている。

最後に、これらの印刷センサの大面积化、多機能化を実現するため、図 3 のような動物の髭機能を真似たウィスカー構造を作製し、形状及び温度分布の計測を行った。その結果、図 3 のようにリアルタイムでの形状・温度の 3 次元分布の計測に成功した。

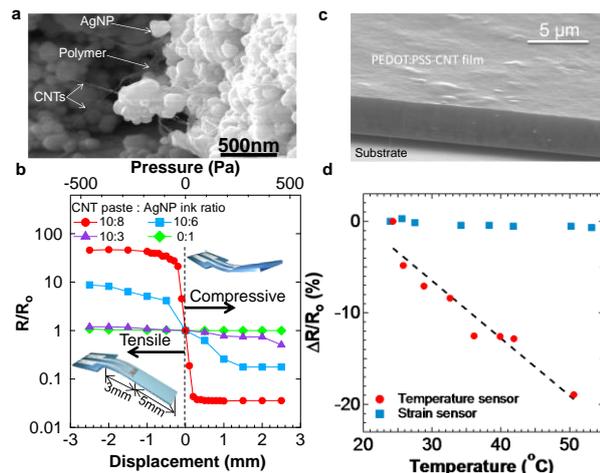


図2. 歪みセンサの(a)電子顕微鏡写真と(b)歪みによる抵抗の変化結果. 温度センサの(c)電子顕微鏡写真と(d)温度依存性. 歪みセンサの温度依存性も同時に示す.

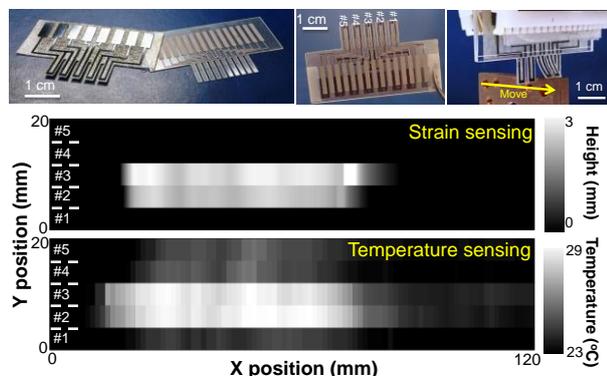


図3. 歪み・温度センサを集積化したウィスカーセンサアレイとその3次元分布計測結果.

2.3 実用化に向けた自己クリーニング表面及び折り畳み電極の開発

上記フレキシブルトランジスタやセンサの実用化には、多くの課題がまだ残されている。一つはウェアラブルデバイスを想定した完全防水又は自己クリーニング表面の実現である。本研究では、シリコンゴム表面をレーザー処理によりナノ・マイクロ構造をランダムに形成することで超撥水且つ自己クリーニング表面を実現した(図 4a-b)。また本表面は基板に 100 %の引張応力を加えても、その機能を保っていることを確認した(図 4c)。

次に、フレキシブルデバイスの大きな課題である機械的信頼性向上へ向けた取り組みとして折り畳み可能な電極の開発も行った。電極材料には CNT

を用いた。CNT の柔軟性及び有機材料中への均一分散により、引張・圧縮応力下での折り畳みに対しても抵抗の変化がほぼ無い折り畳み電極が実現できた(図 4d)。しかしながら、1000 回の繰り返し実験では、特に引張応力側での折り畳みにおいて、10 %程度の抵抗の増大が観察された(圧縮応力側での折り畳みは、2 %程度の増大)(図 4e)。今後は、この抵抗変化の抑制、また本電極のシート抵抗($\sim 270 \Omega/\text{square}$)の低減などが課題となる。

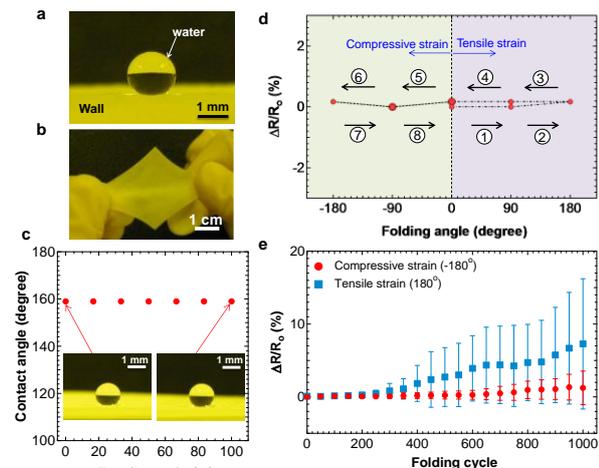


図 4. (a) 超撥水シリコンゴムと(b)その伸縮性, (c)引張応力印加における水のコンタクト角度の変化. (d) 折り畳みにおける CNT 電極の抵抗変化. (e) 1000 回の折り畳みにおける抵抗変化.

3. まとめと今後の課題

本助成研究では、CNT を印刷形成することで、高機能、大面積、低価格デバイスの実現を試みた。結果から CNT-TFT はプラスチック等の非結晶基板上において非常に有用であることを示唆した。また CNT 間の接触界面に着目し、歪み・温度センサの開発も行った。結果、両センサとも高感度化が実現でき、また集積センサアレイとして動物の髭の機能を真似たデバイスの作製にも成功した。今後は、これらのセンサの機械的信頼性、信号処理回路などとの一体化などシステムレベルでの実現への取り組みが必要である。

成果発表論文

1. W. Honda, S. Harada, T. Arie, S. Akita, K. Takei, *Advanced Functional Materials*, Vol. 24, pp. 3299-3304, 2014.
2. S. Harada, W. Honda, T. Arie, S. Akita, K. Takei, *ACS Nano*, Vol. 8, pp. 3921-3927, 2014.
3. S. Harada, T. Arie, S. Akita, K. Takei, *BioNanoScience*, Vol. 4, pp. 301-305, 2014.
4. W. Honda, T. Arie, S. Akita, K. Takei, *Physica Status Solidi A*, 2014, in press.