

塗布で作ったトランジスタがスイッチング特性の理論限界に迫る ー 半導体界面構築にシャボン膜メカニズムを活用し実現 ー

1. 発表者：

北原 暁（東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻 博士課程3年生）
井上 悟（東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻 特任研究員）
松岡 悟志（東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻 助教）
荒井 俊人（東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻 講師）
長谷川 達生（東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻 教授）

2. 発表のポイント：

- ◆液体を強くはじくフッ素樹脂の表面上に、半導体結晶を高均質に塗布製膜できる新技術を開発
- ◆棒状の有機半導体分子が、半導体溶液による液膜表面で自己整列し薄膜形成する性質を活用
- ◆2ボルト以下の低電圧駆動、オンオフによる履歴なし、理論限界に迫る高急峻スイッチングを示す、塗布型 TFT を実現

3. 発表概要：

東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻の北原 暁 大学院生、井上 悟 特任研究員、松岡 悟志 助教、荒井 俊人 講師、長谷川 達生 教授らの研究グループは、液滴を強くはじく基材表面に有機半導体（注1）結晶薄膜を塗布形成する新技術を開発し、これにより理論限界に迫る高急峻なスイッチング性能を示す塗布型薄膜トランジスタ（TFT）（注2）の開発と動作確認に成功しました。

塗布型有機半導体は、溶剤に溶かして作ったインクを塗って乾かすことで半導体デバイスを簡易に構築できることから、プリンテッドエレクトロニクスを実現するための有力材料として期待されています。そのデバイス高性能化には、撥液性（注3）がきわめて高いフッ素樹脂などのゲート絶縁層（注4）の上に、均質な半導体薄膜を積層して形成したデバイス構造が有利とされています。しかし、高撥液な表面上では、塗布したインクが強くはじかれ丸くなる傾向が強く、従来の塗布法を用いる限り、均質な塗布製膜に不可欠とされる薄い液膜の形成が困難であり、低分子系有機半導体の均質製膜は不可能でした。そこで本研究では、シャボン膜メカニズムをヒントに、撥液性の高い表面上でも、薄い液膜がはじかれることなく濡れ広がった状態を維持できる新たな仕掛けを考案し、半導体結晶膜（注5）の高均質な塗布形成に初めて成功しました。これを用いて作製した塗布型 TFT は、2ボルト以下の低電圧で駆動し、オンオフによる履歴がなく、かつ室温動作での理論的限界値に迫るきわめて高急峻なスイッチング特性を示す、著しい高性能化を達成できました。

本研究成果は、米国科学誌 *Science Advances* に2020年10月7日（米国東部夏時間）掲載されました。また本研究は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 CREST「実験・計算・データ科学融合による塗布型電子材料の開発」（研究代表者：長谷川 達生、JPMICR18J2）、JST 研究成果最適展開支援プログラム A-STEP（JPMJTR1923）、JSPS 科研費基盤研究 A（JP18H03875）、および東京大学大学院工学系研究科リーダー博士人材育成基金特別助成プログラム LDPP による支援を受けて行いました。また本研究で用いた半導体材料の一部は、日本化薬（株）による提供を受けました。

4. 発表内容：

① 研究の背景

有機半導体は、シリコンなどの既存の無機半導体材料とは一線を画す、軽い・柔らかい・塗れるという特長を有しています。これらの特長により、電子デバイスの軽量化・ウェアラブル化や製造の省資源化が可能であり、人間と情報が高度に融合した未来社会（Society 5.0）や持続可能な開発目標（SDGs）といった要請に応える次世代半導体材料として期待されています。有機半導体を用いた電子デバイスには、有機 EL、有機太陽電池に加えて、基本的なスイッチング素子の一種である有機 TFT があります。特に近年、塗布によりデバイス化可能な TFT 向けの有機半導体とその製膜技術が著しい進歩を遂げてきました。しかし、実用化への指標の一つである移動度は高性能化が進んできた一方で、性能を保持しつつ低電圧・安定駆動化やスイッチングの急峻化を達成することは容易でないことが課題となっていました。

TFT において低電圧・安定駆動・良好なスイッチング特性を実現するためには、表面状態の安定な（すなわち表面エネルギー（注6）の低い）絶縁層と半導体の界面を形成することが有効だと考えられています。表面エネルギーの低い絶縁層表面は、溶液に対しては、濡れ広がりにくい（はじきやすい）という性質を示します。このような絶縁層表面に高均質な塗布製膜を行うことは従来法では困難であり、プリントドエレクトロニクスで解決が望まれる重要課題となっていました。

② 研究の経緯

塗布により軽量・フレキシブルな電子デバイスを製造するプリントドエレクトロニクスの実現を目指す研究開発の一環として、本研究グループでは、溶液中に溶かした分子が層状に自己整列する性質を持つ塗布型半導体材料の開発と、これを用いた製膜プロセス開発、及びデバイス高性能化に取り組んでいます。特にそのような塗布型半導体材料として、 π 電子骨格（注7）にアルキル鎖を連結した非対称な棒状分子（例、図1左）に着目した研究開発を進めてきました。これらの棒状分子は界面活性剤（注8）に形状が類似し、 π 電子骨格の先端を向かい合わせた2分子膜単位の層状構造（図1右）を自発的に形成する性質を有しています。またこの性質のため、分子を溶かした「インク」を乾燥させると分子どうしが自己整列し、2分子膜単位で厚みが揃った均質性のきわめて高い半導体結晶膜が得られることが明らかになっています。これにより作製した TFT は比較的高い移動度を示しますが、塗布に適した（すなわち、表面上で溶液が濡れ広がりやすい）ゲート絶縁層を用いているため、低電圧化や安定駆動化が課題となっていました。

そこで今回、高撥液な絶縁層上に均質性の高い半導体結晶膜を塗布形成できる新たな製膜法を開発しました。そこでは、「分子膜が気液表面に形成されると、表面張力が効きにくくなって薄い液膜の状態が安定して維持される」というシャボン膜メカニズムを開発のヒントにしました。結果、高撥液な絶縁層表面でも半導体液滴が丸くなることなく、まるで親液性表面上であるかのように濡れ広がった状態を保持できることが分かりました。これにより高撥液な絶縁層表面上での均質性の高い半導体結晶膜の製膜に成功するとともに、塗布型 TFT において、従来にない低電圧・安定駆動と、理論限界に迫る高急峻なスイッチング特性が得られることを実証しました。

③ 研究内容

ここでは、非対称有機半導体材料の一種である Ph-BTNT- C_n （図1左）を用い、また高撥液な絶縁層材料として、アモルファス性フッ素樹脂 Cytop®（サイトップ）を用いました。常温・常

圧下で基材上を半導体溶液で濡らし、そこから半導体薄膜を形成する製膜プロセスは、プリンテッドエレクトロニクスの一要素となります。例えばブレードコート法では、半導体溶液を毛管力で保持し一方方向に掃引することで、溶液先端に形成された薄く濡れ広がったメニスカス(注9)から薄膜結晶が成長します。しかし、高撥液な Cytop は表面エネルギーが著しく低く、溶液のメニスカスは液体の表面張力により丸まってしまうため、製膜の進行に必要な薄く濡れ広がった液層の形成と、これによる均質な塗布製膜は不可能でした。そこでわれわれは、TFT の構成要素であるソース/ドレイン電極が、ゲート絶縁層上で半導体層に接しており、かつ溶液を濡れ広げやすい金属でできていることに着目しました。半導体溶液が電極上で濡れ広がることで形成された薄い液膜を、(後述する)シャボン膜メカニズムを活用して高撥液な絶縁層表面上にも引き延ばし維持することができれば、高撥液な絶縁層表面上に高均質な半導体層の塗布製膜が可能になると考えました。

図2に、開発した製膜手法の概要を示します。高撥液絶縁層 Cytop 上に、U字型の金属膜パターンで三方が囲われた領域を形成しました。これを含む領域上でブレードコート法による製膜を行ったところ、金属膜で囲われた高撥液領域上に、金属膜上と同様に半導体層が形成されることが分かりました。その製膜の様子を光学顕微鏡によりリアルタイム動画観察したところ、金属枠で囲われた領域内ではメニスカスが延びて溶液が濡れ広がった状態が保持されていることが分かりました(図3左)。結果として、高撥液絶縁層上に半導体層を塗布製膜できることが分かりました。さらに得られた半導体薄膜について、偏光顕微鏡観察やX線回折測定を行ったところ、優れた結晶性を有することが確認されました。また原子間力顕微鏡で形状と厚みの観察を行った結果、2分子膜1層分に相当する5.2ナノメートルの厚みが膜全体にわたって揃ったきわめて均質性の高い半導体膜が得られていることが分かりました。

以上により形成した Cytop/塗布型有機半導体結晶膜の積層構造を用いて、ボトムゲート・ボトムコンタクト型有機 TFT を作製し、その電気特性を評価しました。ゲート電圧を固定しドレイン電圧を変化させる出力特性(図4左)において、低ドレイン電圧では電流値が直線的に増加し、高ドレイン電圧では電流値が一定値になる典型的なデバイス特性が得られました。一方ドレイン電圧を固定しゲート電圧を変化させる伝達特性(図4中央)には、0ボルト近傍での高急峻な立ち上がり特性と、ヒステリシスがなく、 $4.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達する良好な移動度が確認されました。さらにスイッチング鋭さの指標である SS 値(注10)は、平均で67ミリボルトという値を示しました(図4右)。SS 値は小さいほど低電圧駆動に有利ですが、その下限値は物理法則から導かれ、室温では60ミリボルトが理論限界になることが知られています。すなわち、Cytop/塗布型有機半導体結晶膜からなる有機 TFT において、理論最小値に限りなく近い SS 値が再現よく得られることが分かりました。このような急峻な SS 値は、高撥液で表面状態が安定な Cytop 絶縁層と高均質な半導体結晶膜の組み合わせにより、キャリア輸送を阻害するトラップなどの発生が抑えられた、きわめてクリーンな半導体/絶縁層界面が形成された結果であると考えられます。われわれはさらに、Cytop 絶縁層上に高精細な金属電極配線を印刷形成できるスーパーナップ法(注11)を用いて、上記と同様なU字型電極パターンを用いた有機 TFT の作製を行いました。結果、 80°C 以下、かつ真空装置の不要な全塗布プロセスにより、低電圧・安定駆動・高急峻なスイッチングを示すデバイスを得ることに成功しました(図5)。

以上のように、溶液の濡れ広がりを制御する新手法により、高撥液な絶縁層上に均質性の高い半導体層を塗布製膜することができました。これまで困難とされてきた、高撥液絶縁層上で溶液を濡れ広がらせることができたのは何故でしょうか？ われわれはそこでは、シャボン膜の形成メカニズムに類似した界面濡れ現象が関わっていると考えています(図6上)。シャボン膜では、液体(水)の表面付近に界面活性剤分子が層状に自己集合した分子膜が形成されて

おり、これにより液体の表面張力が下がり、薄い液膜が安定して維持されています。さらにシャボン膜を維持するには、（表面に端のないシャボン玉でない限り）上記の液膜の端を「枠」で保持することが必要になります。その理由は、薄いシャボン液膜のみで終端される自由端の形成は困難であり、薄い液膜の端を枠に付着させて終端を安定化する必要があるからです。

本研究で用いた半導体材料は、界面活性剤分子と同様に、アルキル鎖を一部に持つ非対称な棒状分子からできています。これまでに分子動力学計算（注1 2）を用いたコンピュータシミュレーションにより、これら棒状分子を溶解させた半導体溶液中では、その液滴表面近くで、棒状分子の分子長軸が表面に対し垂直になるように自己集積し液晶性の分子膜を形成することで、単結晶性薄膜への成長が進むことが明らかになっています。本研究で用いたブレードコート法では、ブレードから基材上に濡れ広がった溶液の先端の薄い液膜の表面付近で半導体分子膜が形成され、これが固体半導体膜として基材表面に連続的に着地していくことで、塗布製膜が実現すると考えられます（図3中央）。気液界面に形成された分子膜は基材上の半導体膜と連続しており、溶液先端の薄い液膜の表面は稠密な半導体分子膜で覆われた状態にあると考えられます。このような領域では液滴の表面張力は効きにくくなっており、高撥液表面であってもメニスカス先端が伸びた（濡れ広がった）状態が維持されると考えられます。実際、結晶成長を光学顕微鏡により観察したところ、メニスカス先端が半導体膜で覆われている場合は大きく濡れ広がっている様子が観察されました（図3左）。一方で、液滴表面が半導体膜で覆われていない場合は、液滴本来の表面張力が効くためメニスカス先端は濡れ広がることはなく、液滴の接触角は大きいままでした（図3右）。

上述したメニスカス先端が伸びた状態が維持され、製膜過程で高均質な半導体層の形成が連続して進行するためには、以下の二つの要件が必要になることが実験で確かめられました。まず、基材表面に半導体膜が存在しこれが液滴表面の分子膜と連続的に繋がっている必要があります（図6下左）。このため、親液性の高い金属表面上での製膜を起点にして、高撥液な表面上へも連続的に膜形成が進行することが第一の要件になることが分かりました。さらに第二の要件として、液滴のメニスカス先端が伸びた濡れ広がった状態が、ブレードの両端の領域に至るまで維持されていることが必要です（図6下右）。もしその両端付近でメニスカスが伸びていなければ、そこでは分子膜がないため液滴の表面張力は高く、そこを起点に液滴には丸まろうとする力が働きます。この表面張力は表面分子膜により液滴先端が濡れ広がろうとする力を軽く凌駕するため、ブレードの中ほどの高撥液な絶縁層上での濡れ広がりには容易に解消され、メニスカス先端は瞬時に縮んでしまいます。しかし、この末端領域に金属膜が「枠」として存在していれば、ブレードの中ほどの高撥液な表面上での濡れ広がりには安定して維持できるようになります。以上の仕組みは、薄い液膜であるシャボン膜が、界面活性剤分子や「枠」により安定して維持されるメカニズムと類似していると言えます。これら2つの要件を満たすため、U字型の金属パターンで囲うことにより、高撥液な絶縁層表面に均質製膜を実現できることが明らかになりました。

④ 今後の予定

本研究で開発した高撥液な絶縁層上への半導体塗布製膜手法は、従来にないクリーンな半導体／絶縁層界面の構築が可能であり、プリントエレクトロニクス革新技術になると期待できます。とりわけ近年、高い層状結晶性を示す高性能な塗布型半導体の材料開発が著しく進捗しつつあり、まずはこれら多数の材料に新しい塗布製膜法を適用し、半導体固有の性能を発揮させることが重要になります。特に実用化に有利なボトムコンタクト素子で高い性能を発揮

するため有利な材料要件の探索と、これらにもとづく材料・プロセスの一体的な開発を進めていく計画です。

5. 発表雑誌：

雑誌名：*Science Advances*（オンライン版：10月7日米国東部夏時間）

論文タイトル：Meniscus-controlled printing of single-crystal interfaces showing extremely sharp-switching transistor operation

著者：Gyo Kitahara*, Satoru Inoue, Toshiki Higashino, Mitsuhiro Ikawa, Taichi Hayashi, Satoshi Matsuoka, Shunto Arai, Tatsuo Hasegawa*

DOI 番号：10.1126/sciadv.abc8847

6. 問い合わせ先：

東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻
大学院生 北原 暁（きたはら ぎょう）

東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻
教授 長谷川 達生（はせがわ たつお）

<JST 事業に関すること>

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ
嶋林 ゆう子（しまばやし ゆうこ）

<報道担当>

科学技術振興機構 広報課

7. 用語解説：

（注1）有機半導体

炭素・水素・酸素等から構成される半導体材料。軽量・しなやか・有機溶媒に溶かせるという特徴を有し、ファンデルワールス力で凝集することで固体を形成する。デバイス中での電気伝導特性は、凝集における秩序構造や、組み合わせる絶縁層部材等に大きく依存する。

（注2）薄膜トランジスタ（TFT）

基板・電極・絶縁層・半導体を積層して作製される、電流のオンオフを電圧の切り替えにより制御する基礎的なスイッチング素子。ディスプレイの画素制御回路等に用いられる。

（注3）撥液性

ある基板表面に液滴を上からたらしたとき、液滴が丸まるような表面を「撥液性」、濡れ広がるような表面を「親液性」という。撥液性のもののうち、特によく液滴を弾くものを高撥液と呼び、フッ素樹脂は典型的な例である。液滴が水の場合は、「撥水性」「親水性」と呼ばれる。

（注4）ゲート絶縁層

電界効果トランジスタデバイスにおける部材の一つ。半導体に対して絶縁層越しに電圧を印加すると、絶縁層・半導体界面に電荷が誘起され、これがデバイス中を流れることで電流が流れる。絶縁層表面の性質はデバイス特性に大きく影響を与えることが知られており、例えば電氣的・化学的に不安定な表面は電荷を捕捉しやすい（＝トラップを形成しやすい）ため、デバイス駆動電圧の増大や駆動安定性の劣化を引き起こしうると考えられている。一方、高撥液などで安定な表面を有する絶縁層は、デバイス特性向上に有効とされる。

（注5）結晶膜

分子や原子が周期的に存在し、その秩序構造が長距離にわたって維持された固体膜のこと。一つの結晶方位のみからなるものを単結晶と呼び、結晶方位が揃った領域をドメインと呼ぶ。高均質・高結晶性を有する半導体膜は一般に、優れたデバイス特性を示すことが知られている。

（注6）表面エネルギー

分子から構成される液体や固体の表面（気体との界面）では、分子の存在が途切れているために分子間力のバランスが崩れ、表面分子を内側へ引き込もうとする不安定な状態にある。表面エネルギーはその不安定さを表す定量的な指標である。表面エネルギー値が大きい表面は、別の分子と付着することで安定な界面を形成しようとする。これは、固体の場合は親液性の表面に相当し、液体の場合は濡れ広がりやすいことに相当する。液体において、表面エネルギーの値は表面張力と等価である。

（注7） π 電子骨格

二つの炭素原子等が多重結合（二重あるいは三重）を形成するとき、二原子間の電子軌道の重なりで形成される σ （シグマ）結合に加え、 σ 結合面と垂直方向な電子軌道の重なりによる π （パイ）結合が形成される。 π 結合に関わる電子を π 電子と呼ぶ。単結合と多重結合が交互に現れる系（共役系と呼ぶ）では、 π 電子が分子面全体に広がることで分子全体のエネルギーが安定化しており、こうした共役系を有する分子骨格を π 電子骨格と呼ぶ。

（注8）界面活性剤

石鹸やシャボン膜に代表されるような、液体の表面を覆うことで液体の表面張力を下げる作用のある分子。典型的には、液体（水）になじみやすい部位（親水基）と、なじみにくい部位（疎水基）の2つからなる両親媒性分子からなり、それぞれ液体側・気体側を向いて分子が液体表面で並ぶことで、液体の表面張力が低下する。シャボン膜では、液膜表面に両親媒性分子が並ぶことで、薄い液膜が割れずに形を保つことができる（図6）。

（注9）メニスカス

液滴が固体との付着面近傍で、表面張力により湾曲している領域のこと。半導体塗布においては、メニスカスを引き延ばして薄い液膜を作り、そこで溶媒を乾燥させることで薄膜形成が始まる。そのため、メニスカスが伸びやすい親液性基板上では製膜が容易である一方、メニスカスが丸まりやすい高撥液基板上では製膜が難しい。

（注10）SS値

Subthreshold Swing（サブスレッショルド・スイング）値の略。電流値が立ち上がる領域において、電流値の1桁増大に必要な電圧値を表す（単位はボルト、厳密にはボルト／桁と書

く)。スイッチング領域において電流は、電荷の密度勾配に起因した拡散流によって担われ、室温での理論最小値は 60 ミリボルトであることが導かれる。

(注 1 1) スーパーナップ法

正式名は、SuPR-NaP 法 (Surface Photoreactive Nano-metal Printing)。フッ素樹脂表面に、真空紫外光 (VUV と呼ばれる、高エネルギーの光) をパターン照射し、その上から銀インクを滴下・ブレード掃引することで電極を印刷形成できる手法。従来の電極印刷技術では、通電 (金属微粒子の焼成) のための高温処理 (>100°C) が必要であったが、本手法では特殊な銀インクを用いることにより、低温プロセスを可能にした。

参考 1 : 超微細回路を簡便・高速・大面積に印刷できる新原理の印刷技術を開発

https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2016/pr20160420/pr20160420.html

参考 2 : 超高精細な印刷はなぜできる？

https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2018/pr20180417/pr20180417.html

(注 1 2) 分子動力学計算

配置された分子の相互作用をコンピュータ上で計算し、凝集形態の時間発展等をシミュレーションする手法。本記事で引用しているのは以下の文献である。

M. Yoneya *et al.*, Interface-Mediated Self-Assembly in Inkjet Printing of Single-Crystal Organic Semiconductor Films. *J. Phys. Chem. C* **121**, 8796–8803 (2017).

8. 添付資料：

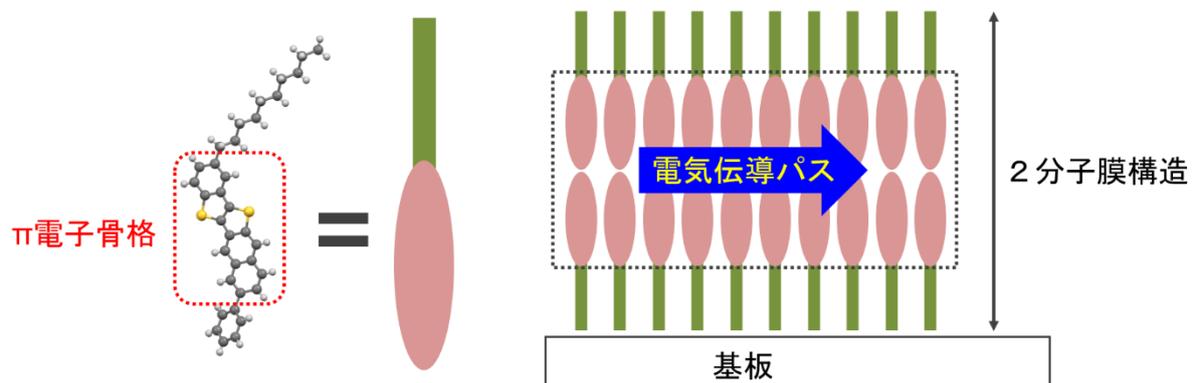
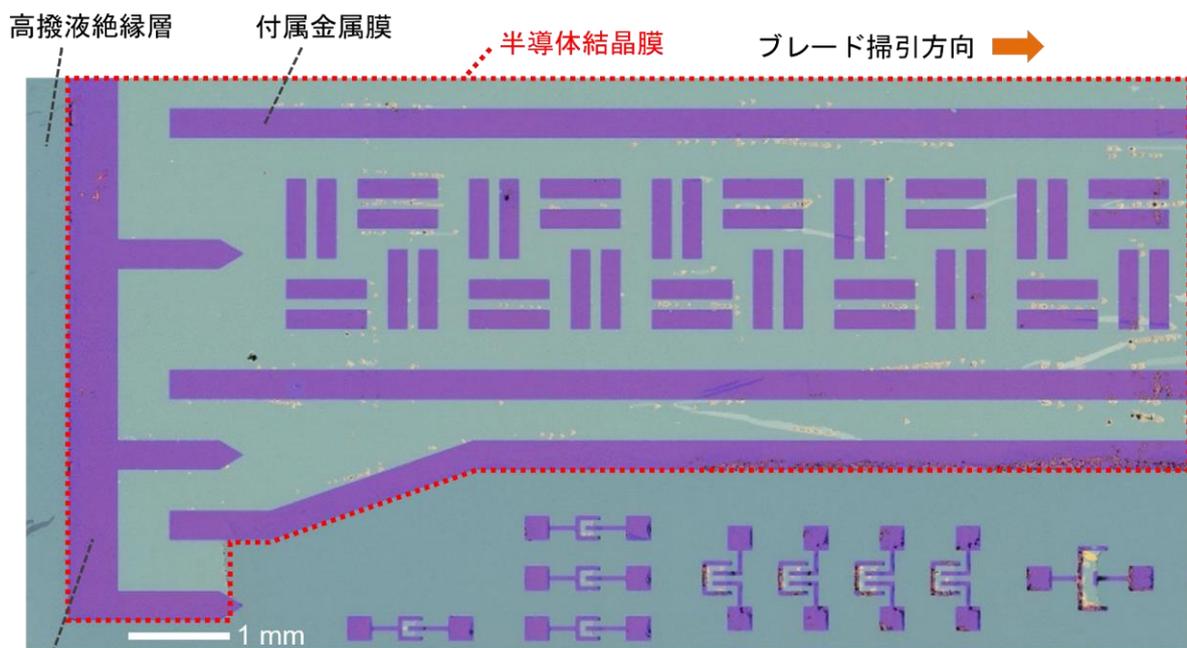
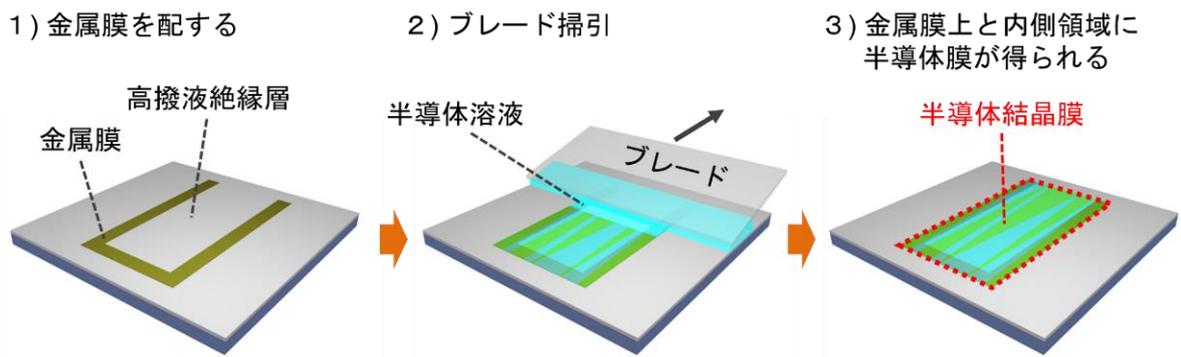


図1 有機半導体の分子構造と2分子膜構造の模式図

左：用いた棒状の有機半導体（Ph-BTNT-C_n）の分子構造。赤線で囲んだ領域がπ電子骨格であり、上下非対称に分子鎖が連結されている。右：2分子膜構造の模式図。π電子骨格の先端どうしを互いに向かい合わせるように重なる。π電子骨格が規則正しく並んでいる領域は、主要な電気伝導パスとなる。



U字型金属膜

図2 高撥液絶縁層上への半導体塗布の模式図と、塗布膜の顕微鏡像

上：半導体塗布の模式図。U字型の金属膜領域の閉じた方向（「U」の下側）から、半導体溶液を一方方向にブレード掃引することで、金属膜上および内側の高撥液絶縁層領域に半導体膜が得られる。下：高撥液絶縁層上へ塗布した半導体結晶膜。U字型の電極パターンに加え、液膜を保持できるような付属電極を導入することで、図に示すような不連続な電極パターンを用いた製膜が可能となる。

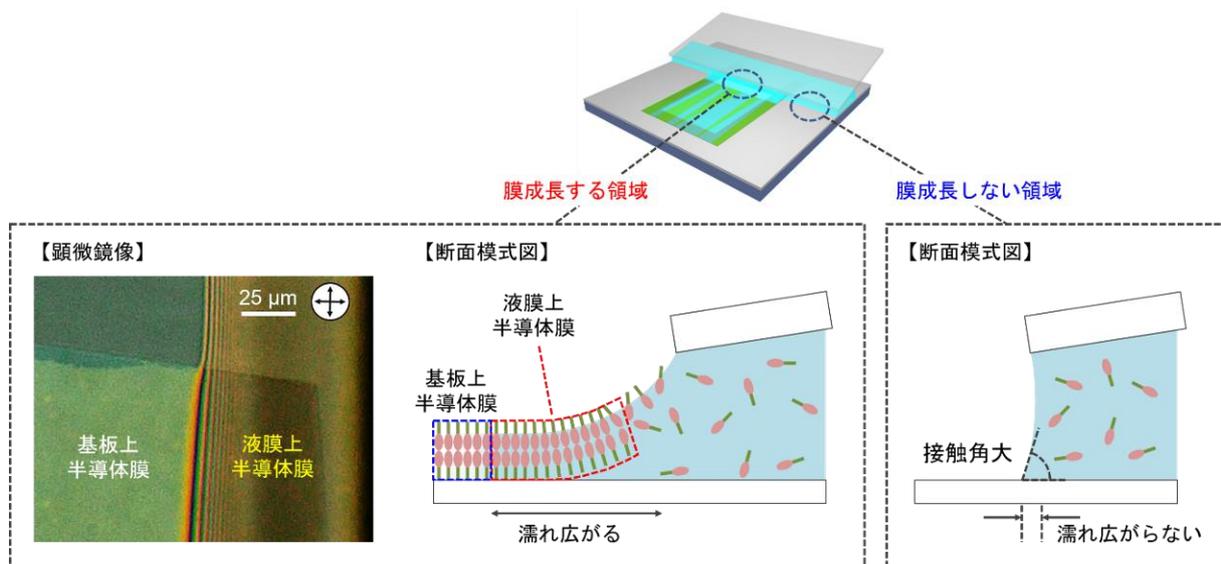


図3 製膜時の顕微鏡像とメニスカス断面模式図

左：半導体膜成長時の溶液先端の顕微鏡像。視認できる半導体膜が液膜上に存在し、基板上的半導体膜と連続している。中央：半導体膜が成長するときのメニスカス形状。液膜上半導体膜と基板上半導体膜が連続して溶液先端を覆っていると、高撥液表面上においても溶液が濡れ広がることができる。右：半導体膜が成長しないときのメニスカス形状。接触角は大きくなり、溶液は濡れ広がらない。

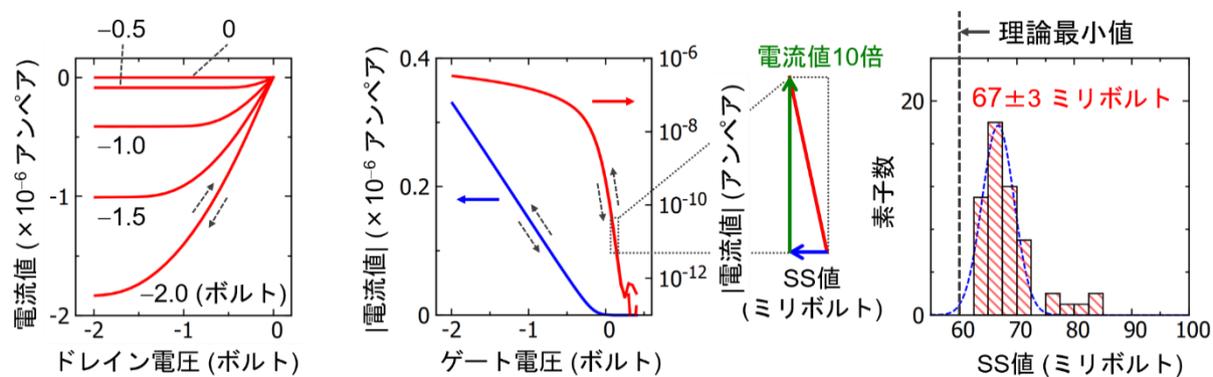


図4 Cytop 絶縁層上に塗布した半導体結晶膜で作製した有機 TFT の電気特性

左：出力特性。図中の数字は、ゲート電圧の値を示している。中央：伝達特性。ドレイン電圧を-0.2 ボルトに固定して測定している。同一のデータについて、線形（左軸）・対数（右軸）の2通りの図示を行っている。右の拡大図は、SS 値の定義を模式的に示したものである。右：同一基板上的 56 素子についての SS 値の統計分布。理論最小値の 60 ミリボルトに迫る値を再現よく得た。なお、左・中央図で示した破線矢印は、横軸の電圧の掃引方向を示している。行きと帰りで電流値がほぼ重なっており、電圧印加履歴による特性変化（＝ヒステリシス）のない安定駆動を示している。

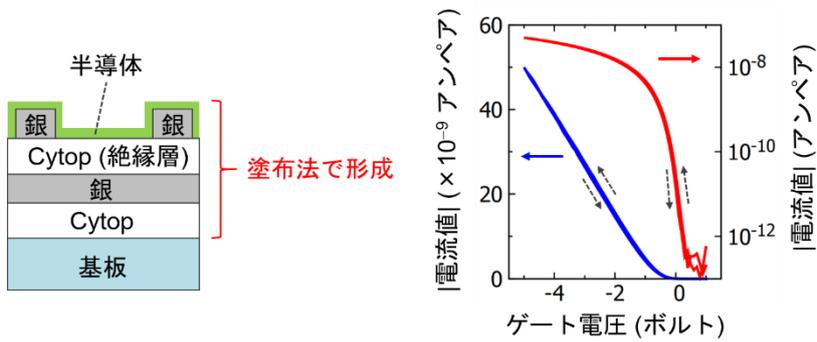


図5 全塗布プロセスで作製した有機 TFT の電気特性

左：全塗布で作製した有機 TFT の断面模式図。右：伝達特性。ドレイン電圧を-0.5 ボルトに固定して測定している。

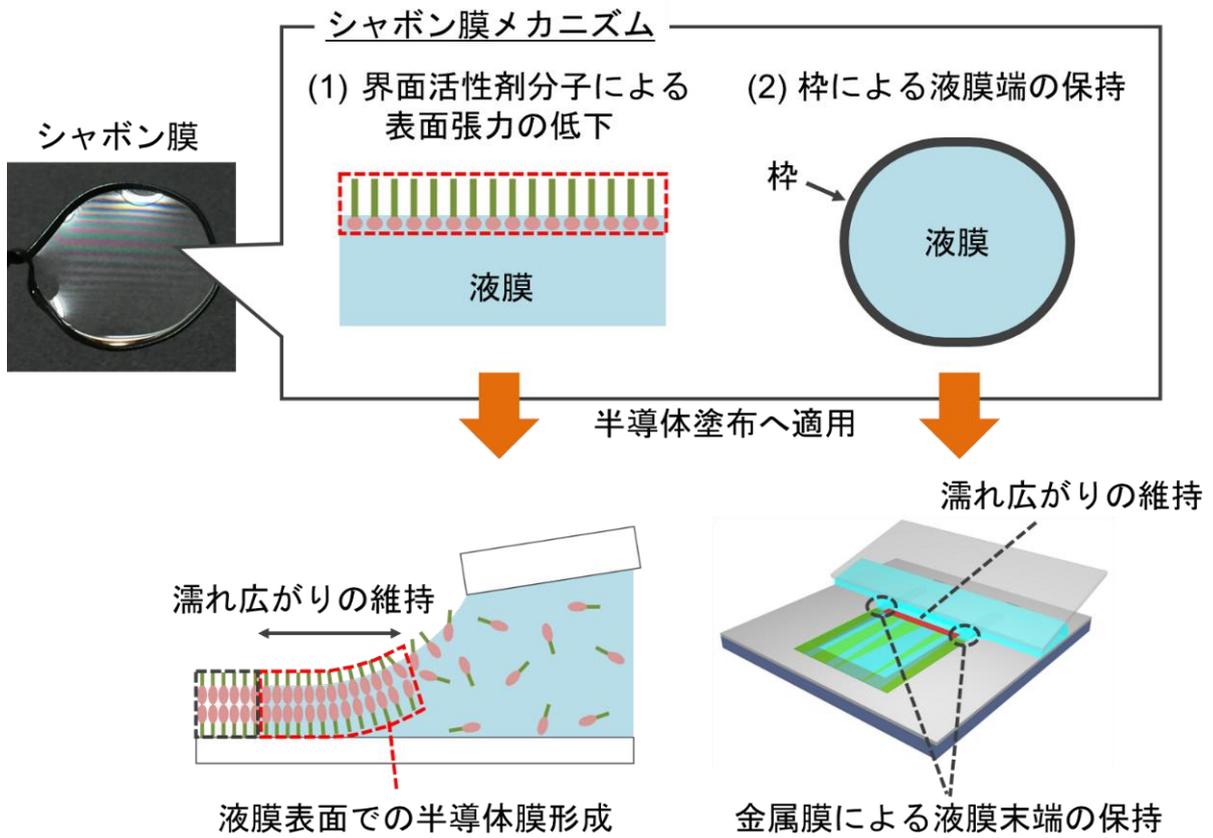


図6 シャボン膜メカニズムの半導体塗布への適用

上：シャボン膜の形成メカニズム。下：シャボン膜メカニズムの半導体塗布への適用。液膜表面で形成した半導体分子膜を、液膜先端領域での表面張力の低下に用い、高撥液性表面上に予め配した金属膜を、液膜をつなぎとめる（安定化する）棒として用いた。