

【序論】

有機半導体は、大気下での塗布プロセスを用いることが可能であり、機械的な柔軟性など従来の無機半導体にはない特長を持ち合わせていることから、次世代のエレクトロニクス材料として注目を集めている。実際に塗布プロセスにより作製された有機単結晶を用いた有機電界効果トランジスタ (OFET) は、 $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える高移動度を示し、最近では 10 cm 角サイズの結晶薄膜を用いた OFET の開発に成功している[1]。一方で、半導体膜の塗布プロセスでは、塗布下地層に対して、有機溶剤耐性、結晶成長に十分な平坦性および熱耐性などの性能が求められることから、構成材料や構造に制約がかかってしまう問題があった。

このような問題の解決策として、別基板上に作製された半導体膜を目的の基板上に移送する半導体膜の転写手法が報告されている[2]。この転写手法では、超親水性の基板上に高撥水性表面を形成する有機半導体膜を塗布し、界面に水を浸入させることで半導体膜の剥離を行っている。そのため、有機半導体の塗布後に基板の超親水性が保たれていることが重要となる。しかし、先行研究における塗布基板は UV/O₃ 処理による水酸基の生成によって超親水性としており、 150°C 程度の高温環境下においては親水性が失われてしまっていた。そのため、有機半導体材料の種類によっては依然として制約が存在していた。

本研究では、表面に微細な凹凸を形成することで、高温環境下においても構造的に安定に超親水性を保つ塗布基板を開発した。また、転写時に半導体膜にかかる応力を低減するためにエラストマー材料で作製したリレー基板を導入することで、低い溶解性のために高温プロセスが必要である n 型有機半導体単結晶膜を電気特性へのダメージなしに転写する手法を新たに開発した。さらに、本手法を p 型有機半導体にも適用することで有機 CMOS 論理素子を作製し、その特性評価を行った。

【ナノすりガラスの作製】

高温環境下においても超親水性を保つ基板、ナノすりガラス (Nano-ground glass : NGG) は、ソーダ石灰ガラスを 80°C の NaHCO₃ 水溶液に浸漬させることで表面をエッチングして作製した。未処理のソーダ石灰ガラスと NGG の表面 AFM 像 (図 1 (a)、(b)) を比較すると、表面状態が浸漬処理により変化しており、表面粗さの値 (R_q) が増加していることから表面積が増加していることが予想される。また、処理前後の基板表面の水の接触角 (図 1 (c)、(d)) を比較することで、浸漬処理により基板が超親水化されたことが確認できた。このように超親水化された原因としては、Wenzel の式として広く知られている効果が考えられ

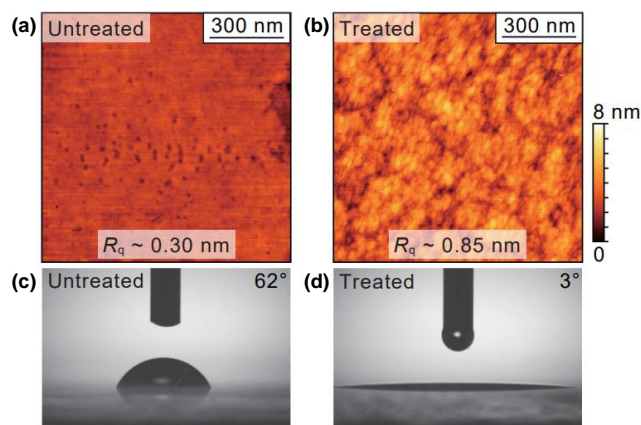


図 1 未処理のソーダ石灰ガラス (a) と NaHCO₃ 処理後のソーダ石灰ガラス (b) 表面の AFM 像。未処理のソーダ石灰ガラス (c) と NaHCO₃ 処理後のソーダ石灰ガラス (d) 表面の水の接触角。

る。Wenzel の式は、親水性基板の見かけの表面積に対する実表面積の比率である粗化率 r の増加に伴って構造的に親水性が促進されることを示している[3]。高温下での超親水性の安定性を評価するために、NGG および比較としてソーダ石灰ガラスおよび無アルカリガラス (EAGLE XG[®]) を UV/O₃ 処理した基板を用い、150°C の高温で加熱した状態で水の接触角の経時変化を調べた (図 2)。結果として、UV/O₃ 処理ガラスが 60 分間以内に親水性を失っているのに対し、NGG は超親水性を 150 分間以上維持していることがわかった。NGG は高温環境下においても安定的に超親水性を保持し、単結晶成長に適切な平坦性も持ち合わせていることから、半導体単結晶薄膜の転写手法の基板として最適であると言える。

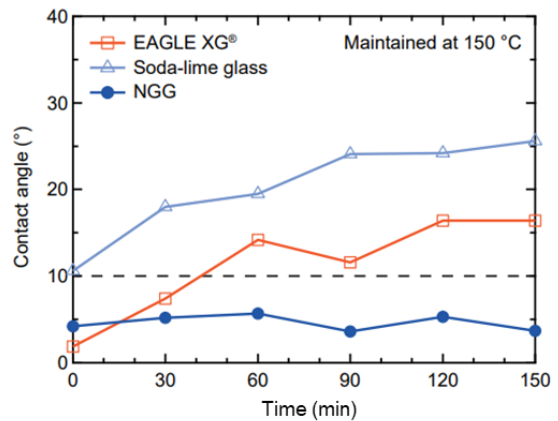


図 2 UV/O₃ 照射後 150°C で所定時間保持した後の水の接触角。

【半導体転写手法の開発】

本研究では、NGG を用いることに加え、エラストマー材料である Polydimethylsiloxane (PDMS) をリレー基板として導入することにより、転写における剥離の際に膜にかかるダメージの低減を期待した。新規転写手法の模式図を図 3(a) に示す。まず、n 型有機半導体 PhC₂-BQQDI[4] の単結晶薄膜を連続エッジキャスト法[1]で NGG 上に塗布し、半導体膜を PDMS 基板に密着させた。ここで両基板の接点付近に純水を滴下すると、半導体膜と NGG の界面に純水が侵入し、PDMS 基板上へ半導体膜が転写され、続いて PDMS 基板を目的の基板へ押し付けることで半導体膜が転写された。図 3(b)~(d) に転写した半導体膜の偏光顕微鏡写真を示す。NGG および PDMS リレー基板を導入して転写した半導体膜表面 (図 3(d)) には、ボイド、クラックあるいはしわのような欠陥がほとんど見られず、膜へのダメージが大幅に低減されることがわかった。また、図 3(e)、(f) に示す転写膜の XRD 測定結果から、既報の PhC₂-BQQDI における XRD のスポットが確認され[4]、

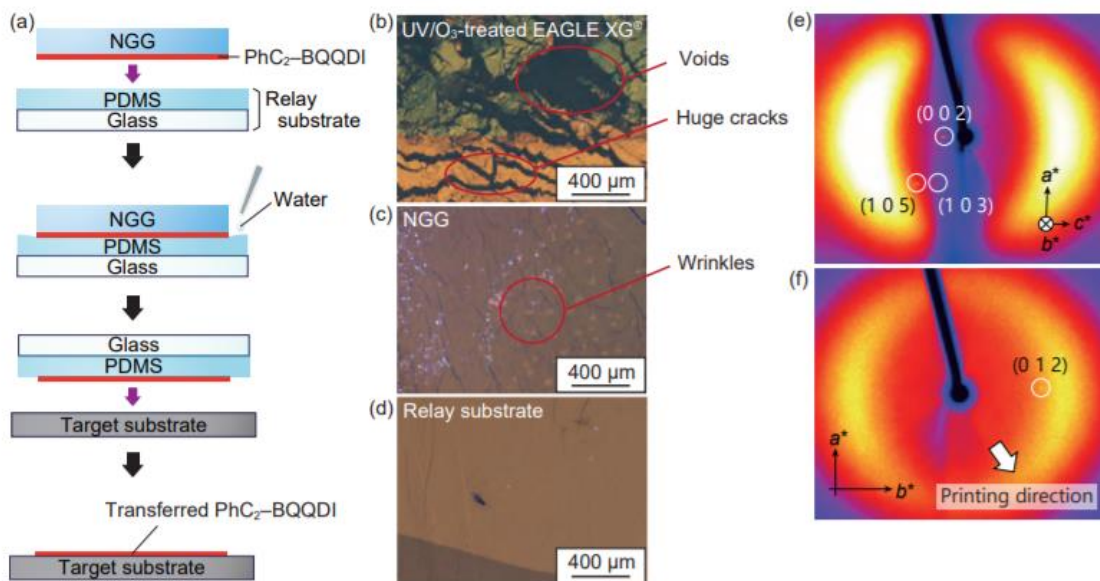


図 3 (a) リレー基板を用いた半導体膜転写手法の模式図。(b) UV/O₃ 処理した EAGLE XG[®] ガラス、(c) NGG、(d) NGG と PDMS リレー基板を用いて転写した PhC₂-BQQDI 膜の偏光顕微鏡。(e) 転写膜の面外、(f) 面内の XRD パターン。

結晶性を損なうことなく半導体膜の転写が可能であることが確認された。

【転写手法により作製した OFET および論理素子の評価】

本手法で得られた転写半導体膜が転写前と同等の電気的特性を維持しているかを確認するために、PhC₂-BQQDI の転写膜を用いて OFET を作製した (図 4 (a-b))。OFET 特性はヒステリシスが小さく $V_G = 0$ V 付近で急峻に立ち上がっており、良好な特性を示した。また、飽和領域の移動度は、 $2.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と n 型有機半導体としては極めて高い値となっており、これは既報の転写をしていない PhC₂-BQQDI の移動度と同等程度であるため[4]、転写プロセスによって半導体膜の電気的特性が損なわれないことが示された (図 4 (c))。

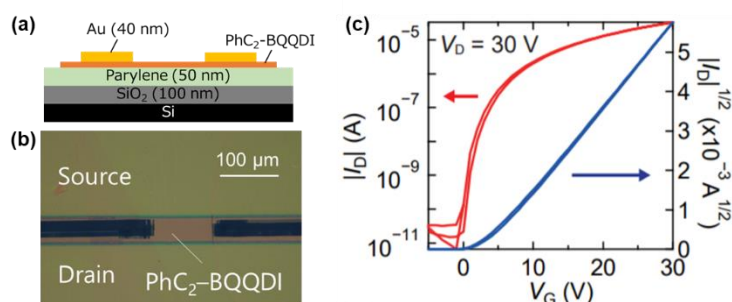


図 4 作製した OFET の (a) 模式図、(b) 偏光顕微鏡写真、(c) 飽和領域における伝達特性。

さらに、前述のリレー基板表面に凹凸のパターンを形成することで、半導体膜転写と同時にパターンニング可能であることを見出した (図 5 (a))。この手法を用いて CMOS 論理回路をフィルム基板上に作製し、NAND ゲートを駆動させることに成功した (図 5 (b))。この結果は、本手法が論理回路を構成するプロセスとして利用可能であることを示している。

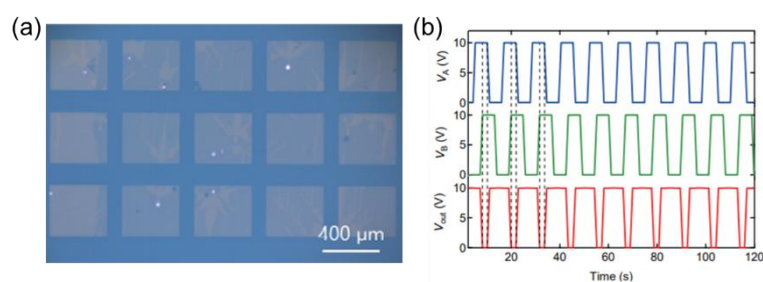


図 5 (a) 凹凸のあるリレー基板を用いて作製した p 型有機半導体膜の偏光顕微鏡写真。(b) NAND ゲートの測定結果。

【総括】

本研究では高温環境下で超親水性を安定的に保持するナノすりガラスと PDMS リレー基板を用いた新規半導体転写手法の開発により、従来では不可能であった高性能 n 型有機半導体単結晶膜を転写することに成功した。本手法の開発により有機半導体の塗布におけるプロセス上の問題が解決され、デバイス構造の自由度が飛躍的に向上した。また、リレー基板に凹凸を形成することによるパターンニング手法はフォトリソグラフィを必要としない安価なプロセスであると同時に半導体や下地層へダメージを与えず、さらに高集積化へも繋がるプロセスであり、有機半導体のデバイス開発を大きく加速させることが期待される。

【参考文献】

- [1] T. Makita *et al.*, *PNAS* **117**, 80–85 (2020). [2] S. Kumagai *et al.*, *Sci. Rep.* **9**, 15897 (2019)
[3] R. N. Wenzel., *Ind. Eng. Chem.* **28**, 988–994 (1936). [4] T. Okamoto *et al.*, *Sci. Adv.* **6**, eaaz0632 (2020).

【論文】

Y. Ninomiya *et al.* Nano-ground glass as a superhydrophilic template for printing high-performance organic single-crystal thin films. *under review*.