戦略的創造研究推進事業
ERATO
追跡評価用資料

「下田ナノ液体プロセス」プロジェクト
(2006.10～2015.3)

研究総括：下田　達也

2021 年 3 月

目次

要旨 1
プロジェクトの発足に至る経緯及び展開状況(まとめ図) 3
第1章 プロジェクトの概要 4
1.1 研究期間 4
1.2 プロジェクト発足に至る科学技術や社会の背景 4
1.2.1 科学技術の背景 4
1.2.2 社会の背景 5
1.3 プロジェクトのねらい 5
1.4 研究体制 6
1.4.1 【ERATO期間】 6
1.4.2 【特別重点期間】 6
1.5 プロジェクト終了時点での研究成果やその意義 7
1.5.1 シリコン系 7
1.5.2 酸化物系 17
第2章 プロジェクト終了から現在に至る状況 31
2.1 プロジェクトの終了後の状況に関する基礎データ 31
2.1.1 調査方法 31
2.1.2 競争的研究資金の獲得状況 33
2.1.3 論文の発表状況 35
2.1.4 特許の出願・公開・登録状況 38
2.1.5 招待講演 38
2.1.6 受賞状況 39
2.1.7 ベンチャー企業の設立状況 39
2.1.8 報道関係 39
2.2 各研究テーマの進展状況 40
2.2.1 シリコン系の展開 40
2.2.2 酸化物系の展開 47
2.2.3 n-RP法の展開 54
2.2.4 新たな材料を用いた液体プロセスによる金属配線の開発 56
2.3 プロジェクト参加研究員の活動状況 59
2.4 第2章まとめ 59
第3章 プロジェクト成果の波及と展望 61
3.1 科学技術への波及と展望 61
3.1.1 水素化シリコン化合物(Si-H) 61
3.1.2 酸化物前駆体材料 61
3.1.3 液体材料特有な酸化物とプロセス 62

3.1.4 低温 PZT アクチュエーター膜の波及..... 62
3.1.5 溶液によるコーティング膜形成に関する考え方の展開..... 62
3.2 社会経済への波及と展望..... 63
3.2.1 シリコン系..... 63
3.2.2 酸化物系 64
3.2.3 天然染料への展開..... 66
3.2.4 他の競合技術との比較..... 67
【引用文献】 68

要旨

本資料は、戦略的創造研究推進事業の ERATO「下田ナノ液体プロセスプロジェクト」(2006.10～2015.3)において、研究終了後一定期間を経過した後、副次的効果を含めて研究成果の発展状況や活用状況等を明らかにし、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)事業および事業運営の改善等に資するために、追跡調査を実施した結果をまとめたものである。

本プロジェクトでは、液体材料を用いてナノサイズのデバイスをレジストの不要部分の除去等の後加工無しに直接形成できる新技術を創出することを目標とし、シリコン系デバイスと酸化物メモリデバイスを作製することで、ナノ液体プロセスの有効性を実証することを目指した。

シリコン系デバイスについては、液体シリコンプロセスにとって必要なシクロペンタシランの合成と重合、塗膜形成、固体膜形成、ナノパターン形成などを進めた。塗膜形成においては、Van der Waals 力による塗膜形成のメカニズムの解明により、現象を整理し、良好な塗膜を得る指針を見出した。液体シリコン材料として、半導体材料、導電体材料、絶縁体材料を合成あるいは作製し、薄膜太陽電池、単一結晶粒薄膜トランジスタを開発した。薄膜太陽電池については、本プロジェクトでの研究成果を発展させ、効率向上を目的に、先端的低炭素化技術開発(ALCA)「液体シリコン塗布プロセスによる高性能太陽電池」で研究を進め、液体シリコンを用いて成膜し、2.2%の変換効率を達成した。その研究の中で、常圧でアモルファスシリコン(a-Si) 膜を熱 CVD により製膜する技術を見出した。本プロジェクト終了後、この方法を発展させ、コーティングが不可能な形状の表面に a-Si 膜を作製することができることを見出し、積層膜における細孔内への Si 膜形成、積層薄膜チップのパッシベーション塗膜形成など、開発が進む高密度集積 IC ならびにその高密度化実装で要望される材料への適用が可能となった。本プロジェクト終了後、液体シリコン材料では、近年重要性が高まっているパワーデバイスに使われる SiC について研究し、液体シリコンから SiC の合成に成功し、溶液法によるパワーデバイスへの展開の一歩となった。また、デルフト工科大学の石原良一と進めた単一結晶粒チャネル薄膜トランジスタの研究の展開として、多結晶 Si 薄膜トランジスタについて低温化を進め、200℃の作製温度で成膜し紙基板が使用可能なことを実証した。この結果は、環境に優しい低コストなフレキシブルエレクトロニクスの一歩になると期待される。

酸化物系デバイスでは、微細プリンティング手法であるナノレオロジープリンティング法(n-RP 法)を創出し、n-RP 法に適する液体材料のクラスターゲルという溶液状態の構造を明らかにしたコンセプトを提案した。この手法を用い、RuLaO で 30nm の細線や 200nm 短チャネルトランジスタ等の作製に成功し、従来の印刷技術では達成できないナノレベルのパターニングの直接成形が実現できることを示した。酸化物材料として、半導体材料、導電体材料、絶縁体材料、強誘電体材料など多くの材料を見出し、本プロジェクト終了後、クラスターゲルの考えに基づき、UV/オゾン処理、溶液のオートクレーブ処理等の手法によって、半導体材料(InO)、絶縁体材料(LaZrO)、強誘電体材料(PZT)等で低温作製化を進めた。

この低温作製のメリットを活かし、PZT でピエゾエレクトリック膜、さらにはそれをアレイ化したデバイスの研究を進め、細胞解析マイクロデバイスといった分野での研究を進めている。また、酸化物薄膜トランジスタの低温形成を検討し、200℃以下で電気泳動ディスプレイを作製し、溶液プロセスの有効性を実証した。この酸化物成膜温度の低温化技術は、有機物では良好な性能を得ることが難しい強誘電体材料等において、良好な特性の無機酸化物が、近年実用化が進んでいるプリンタブルエレクトロニクスに対して使用できることを示した点で、将来大きな貢献を与えると考える。さらに、液体から作製した BiNbO, LaZrO 等に優れた新奇な特性を見出し、液体プロセスが新しい酸化物の物性を創り出す可能性を示せた。

本プロジェクトでの Van der Waals 力の考え方に基づいた溶液によるコーティング膜形成法、および酸化物溶液のクラスターゲルについて、2019 年 2 月に書籍(Nanoliquid Processes for Electronic Devices)を出版した。半年弱で 2000 ダウンロードを数え、今後普及が進むプリンテッドエレクトロニクスのみならず、経験論的手法が主流である塗料やメッキなどの一般のコーティング、分散といった分野にも影響を与えると考えられる。また、Van der Waals 力の理解を溶液化学に適用し、地域資源を活用した高機能なインクを開発/販売するベンチャー企業(ククルス)の設立に繋がった。2019 年 5 月には地域への科学技術成果の発信を目的としたオープンカンファレンスを地元金沢市で開催し、半日で 3500 名超の来場者を集るなど、高い注目を集めた。

プロジェクトの発足に至る経緯及び展開状況（まとめ図）

～2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 | 2019～

プロジェクト FUNDS

ERATO　(2006年10月～2015年3月)下田ナノ液体プロセスプロジェクト

アウトプット・アクティビティ

半導体製造方法の微細化において、従来の方法ではエネルギーや資源活用の点で限界が見えてきていた。

印刷法が試みられていたが、微細化に限界があり、インクの制御に問題があった。

JST 先端的低炭素化技術開発事業(ALCA)
液体シリコン塗布プロセスによる高性能太陽電池

ALCA成果

(1)LVD法の開発
(*T.Shimoda,et.al Thin Solid Films,589,221,(2015)*)

(2)SiC材料の開発
(T.Masuda.et.al
J.Mater.Chem.C,3,12212(2015))

1.5.1 シリコン系

液体シリコン系材料の全体像を明確化、デバイスでの実証
(Shimoda T,et al
Japanese Journal of Applied Physics 53,02BA01(2014))

多結晶Si薄膜トランジスタの低温作製
(R.Ishihara,et.al
Appl. Phys. Lett.,102,243502(2013))

1.5.2 酸化物系

溶液法による酸化物材料の開発
(Hirose D,et al
Japanese Journal of Applied Physics 53,02BC01(2014))

ナノ レオロジープリンティング(n-RP)法」の創出
(1.5.2.2,1.5.2.3：Kaneda T,et al
IEICE Transactions on Electronics E97-C,227(2014))

2.2.1シリコン系の展開

LVD法の展開
(T.Shimoda,et.al
Scientific Reports,6:37689(2016))

SiC膜の展開
(T.Masuda,et.al
Thin Solid Film,589,221(2015))

多結晶Si薄膜トランジスタの発展
(R.Ishihara,et.al
ECS Transactions,86,47(2018))

2.2.2 酸化物系の展開

PZTの低温キュア化によるPZTアクチュエーターの開発
(Y.Takamura,et.al
Sensors and Actuators,A267,287(2017))

2.2.3 n-RP法の展開

微細化(30nm)、短チャネル微細TFT
(T,Shimoda,et.al
Ceramics International, 42, 7730(2016))

2.2.4 新たな材料を用いた液体プロセスによる金属配線の開発

液体プロセスによる金属配線の開発
特許第6481865号

インパクト

3.1 **科学技術への波及と展望**

(1)液体シリコン関係の研究
(2)酸化物前駆体としての溶液とゲルの構造とプロセス性、固体物性に及ぼす科学
(3)酸化物のゲルのレオロジー科学
(4)ナノレオロジープリンティング法の創出
(5)ファンデルワールス力の考え方の展開

3.2 **社会経済への波及と展望**

(1)高集積ICの超多層化技術への展開(LVD法Si)
(2)低温酸化物のプリンタブルエレクトロニクスへの展開
(3)細胞解析マイクロデバイスへの発展(PZTの低温キュア化)
(4)フレキシブルディスプレイ、IOT/バイオセンサーへの発展
（多結晶Si薄膜トランジスタの低温形成）
(5)サブミクロンレベルの印刷法への発展(n-RP法)

関連動向

3.2.2

1995年
プリンストン大学Chouの
ナノインプリント技術の発表

2015年三菱化学がフレキシブル太陽電池を製品化

2017年キヤノンがナノインプリント技術を用いた半導体製造装置を2017年に東芝メモリに納入

2017年フレキシブル、有機、プリンテッドエレクトロニクスの世界市場は3.3兆円、2030年には、8.9兆円を見込む

2019年シャープが30インチのフレキシブル有機ELディスプレイを開発

第1章　プロジェクトの概要

本調査の対象である ERATO「下田ナノ液体プロセス」プロジェクト(以後、本プロジェクトと記載)の概要を下記に示す。

1.1　研究期間

研究期間は 2006 年 10 月～2015 年 3 月(2012 年 4 月～2015 年 3 月は特別重点期間)。

1.2　プロジェクト発足に至る科学技術や社会の背景

1.2.1　科学技術の背景

プロジェクト発足時、半導体製造で確立されていた微細加工法は、真空気相製膜とフォトリソ加工を基本とする物理・化学的手法であった。その手法は微細加工プロセスであり、半導体では限りない微細化の方向に、表示体では基板の大型化の方向に進展していた。半導体や表示体は巨大産業に成長し、このプロセスの技術動向は我々の生活全体にも影響を及ぼす存在になっていた。しかしそこで用いられている製造手法は原理的に工程数が多く複雑で時間がかかる方法であり、エネルギーや原材料の使用効率も低い。また装置と設備は極めて高価である。したがって、設備投資は限りなく巨額になり、そこで消費されるエネルギーや原材料は地球環境に影響を及ぼす程までになっていた。

この課題を解決するために新しい微細加工法を創出しようとする活動が世界中で活発化していた。共通したコンセプトは、デバイスを作製するのに必要なところに必要な量の材料を使うことにより、プロセスの簡素化とエネルギー・原材料の利用率の向上を図るところにある。これは印刷原理そのものなので、印刷技術の適用はこのような活動の主流になっていた。なかでもデジタル印刷であるインクジェット法によって多くの研究開発がなされ、液晶ディスプレイなどの工程の一部に実用化されるまでになった。

しかし、新プロセスの研究結果が出揃うにつれて、その限界と課題も見えてきた。まず微細化の限界。インクジェット法での限界は数十μm、他の手法でも数μm が下限である。次はインクを扱うことから生ずる課題。印刷は溶液(インク)のパターニング技術であり、インクの中の溶質を直接印刷するわけではない。溶液をパターニングした後で溶媒が乾燥しながら溶質は基板に固着する。乾燥後の膜は平坦にはならないのが通常である。それは種々な要因が絡み合う複雑な現象であり、制御できていなかった。実際、科学的なアプローチが不足していた。

一方、液体材料の開発が不十分であるという課題も依然として存在した。例えば、シリコントランジスタを作製するに足る必要材料は、開発されていなかった。

このように、それまで行われてきた新微細プロセスの研究活動には本質的な限界と多くの課題があった。特にサブμm 以下の直接印刷法に関しては、有力なアイディアすらなく、研究開発は一切なされていなかった。

1.2.2　社会の背景

当時、先端半導体デバイスの量産システムでは、真空気相成膜、光露光によるパターン像形成、ドライエッチングの工程を繰り返すことを基本とし、高価な材料の廃棄やエネルギー消費が大きいという課題を有していた。また、より一層の微細化への要求や基板の大型化にともない、巨額な設備投資が必要となり、日本の電子産業にとって大きな重荷となっていた。このため、新しい科学に基づいた半導体製造プロセスの抜本的な低エネルギー化等による、環境負荷の低減、低エネルギー化を実現する技術が期待されていた。

1.3　プロジェクトのねらい

液体材料を用いてナノサイズのデバイスを後加工無しに直接形成できる新技術を創出することを目標としている。具体的には、ナノサイズプリンティングの実現である。フォトリソグラフィーのような除去加工ではなく、必要なところに必要なだけの材料を使う付加加工プロセスである。また真空気体プロセスに代えて、常圧液体プロセスを用いて材料利用率を高め、装置とプロセスを簡素化することを目指す。材料とプロセス技術を探求するためには目標デバイスの設定が必要である。本プロジェクトでは本格的デバイスになり得るシリコン系デバイスと酸化物メモリデバイスを目標デバイスとすることで、ナノ液体プロセスの有効性を実証することを目指した。

このような新技術の創出と新デバイス開発に加えて、本研究では液体材料と液体プロセスに関連して次の三つの新しい科学を萌芽させることを想定した。

(1)SiH 化合物の科学

液体シリコンの原料である水素化シリコン(SiH)は実験の困難さ故、殆ど研究されていない。シリコンと同じ 4 属元素である炭素が炭化水素化合物として一大科学技術分野を形成しているのとは全く対照的である。本プロジェクトではシクロペンタシラン(CPS)の物性とCPS から合成したポリシランの合成メカニズムと物性を解明することで Si 原子と H 原子の織り成す未知な世界を明らかにする。

(2)セラミックス前駆体である液体状態およびゲル状態の有機・無機金属の科学

薄膜に特化して前駆体構造とプロセス特性の関係を追及することでこの分野で新科学の芽を創る。その知見をベースにして、液体前駆体(有機塩、無機塩)から酸化物薄膜を形成する過程において、どのような前駆体ゲル構造が最適であるかを探求し、良質な薄膜が得られる液体酸化物薄膜の汎用プロセス化を目指した。

(3)ナノ液体プロセスの基礎

ユビキタスな力であるVan der Waals力は10nm以下のナノ空間において支配的な力であり、成膜プロセスに深くかかわっている。本研究では、Van der Waals力を理解し、それを制御することでナノ領域のプロセス力とする新分野を探索する。

1.4 研究体制

1.4.1 【ERATO期間】

実施期間： 2006 年10 月から2012 年3 月
研究総括： 下田達也 北陸先端科学技術大学院大学 教授
研究顧問： 三谷忠興 JST イノベーションプラザ石川 館長
研究顧問： 片山信一 北陸先端科学技術大学院大学 名誉教授
研究推進委員： なし

研究グループと人員および実施場所

グループ名	材料グループ	PDEグループ	理論グループ	事務所
実施場所	フロンティアラボ			
リーダー	松木 安生	徳光 英輔	Dam Hieu Chi	技術参事 林 賢次郎 事務参事 清水 雅人 事務員 松平 江里子
研究員	5名	5名	1名	
技術員	0名	0名	0名	
研究補助員	0名	0名	0名	
計	6名	6名	2名	3名
総計	17名			

1.4.2 【特別重点期間】

実施期間： 2012 年4 月から2015 年3 月
研究総括： 下田達也 北陸先端科学技術大学院大学 教授
研究顧問： 三谷忠興 北陸先端科学技術大学院大学 名誉教授
研究推進委員： なし

研究グループと人員および実施場所

グループ名	下田プロジェクト	事務所
実施場所	JAIST イノベーションプラザ	
リーダー	下田 達也	総括補佐（兼任） 林 賢次郎
研究員	5名	
技術員	0名	

研究補助員	0名	
計	6名	1名
総計	7名	

1.5 プロジェクト終了時点での研究成果やその意義

本プロジェクトでは、ナノサイズプリンティングの実現によって本格的なトランジスタとメモリを作製することで、ナノ液体プロセスの有効性を実証することを目指し、二種類のトランジスタ、すなわちシリコントランジスタとメモリ機能を有する酸化物トランジスタを目標デバイスとした。これに対応して、高性能なデバイスを実現できる無機系の材料であるシリコン系と酸化物系の液体材料を選択した。シリコン系は材料グループで、酸化物系はPDE(Process, Device, & Equipment)グループで研究を行った。

1.5.1 シリコン系

シリコン系の目標デバイスとして、太陽電池とトランジスタを設定した。太陽電池は薄膜形成と積層プロセスが主体であり、トランジスタはそれに加えてパターニングが必要になる。

シクロペンタシラン(CPS)を出発材料として用いるとデバイスに必要な各種薄膜を実現できる液体材料が得られる。しかし、配線には低抵抗値が必要なので、これに対しては金属アルミニウム用液体材料とそのプロセスを開発した。以上を総称して、液体シリコンファミリー材料[1]と命名した。CPS が材料の中心なので、CPS に関連した研究は液体シリコン系の研究の主要部になる。

(1)液体シリコン原料

CPS の合成は、Kipping 法[2]に基づき原料のジクロロジフェニルシランから三段階のプロセスを経て行った。第一原理計算により CPS が Planar、Twist、Envelope の 3 個の準安定構造を持つことを確認した[1]。3 個の準安定構造間のエネルギー差は僅かであり、最も安定な Twist 構造と最も不安定な Planar 構造間のエネルギー差は 60meV 程度であり、柔軟に互いの構造を行き来する事が出来る。この結果、クラスターの内部に現れる 5 配位のケイ素と同様、ポリマーの様なケイ素と水素からなるシステムにおいても5配位を取り得る。

また、CPS のスピン 1 重項状態と 3 重項状態の間のエネルギー差は 6eV 程度であり、CPS がスピン状態の変化に対しても構造変化と同様、柔軟に対応可能である。本プロジェクトでは CPS の重合過程として光重合プロセスを採用しているため、CPS 開環構造とスピン状態

[1] 下田ナノ液体プロセスプロジェクト研究終了報告書(以下 1 章の図表は表示のないものについては、終了報告書より引用)

[2] Kipping F, et.al., Journal of the Chemical Society, Transactions, 1921, 119, 830-847

の間のエネルギーの比較を行った結果、開環状態の 1 重項状態では安定した構造は取りにくく、3 重項状態で準安定構造を取っており、光照射による重合過程にはスピン状態の変化が開環反応に密接に関与していることが分かった。構造の歪み毎の基底状態と励起状態のエネルギー差を比較した結果、CPS はその熱揺らぎ等により構造の歪みが起こり、大きく歪んだ状態で光を吸収するとたやすく励起状態となり、開環反応が起こりうることが分かった。

CPS の溶液について検討した結果、分子間相互作用を利用した安定化と分子間の電子の授受が絶え間なく発生しており[2]、液体シリコンの重合反応は単分子の開環に必要なエネルギーは必要なく、ネットワークの形成や構造の柔軟性を通して低エネルギーでポリマーが重合化されていることが分かった[3]。

(2)液体シリコンファミリー材料

①真性シリコン(i 型)

真性液体シリコン材料は、CPS を光開環重合することによって得られるポリジヒドロシランと溶媒とからなるポリシラン溶液である。CPS からポリシランが重合する過程は、まず熱反応によって CPS から微量ではあるが高分子量成分が生成し、その介在によって CPS が光重合する反応機構であることを見出した。

さらに、ポリシランの分子量、分子量分布、分子形態を評価した結果[4]、ポリジヒドロシランは分子量が数千と数十万の 2 つの安定構造を持ち、溶液中の高分子の存在形態から、ポリジヒドロシランの形態は直鎖ではなく、セグメント密度の高い多分岐構造であることが明らかとなった。

②ドープシリコン(p 型、n 型)

ナノ液体プロセスではイオン注入を用いずにソース電極、ドレイン電極の形成が求められるので、p 型、n 型液体シリコン材料は MOS-FET[3]の作製のために必要である。CPS の重合過程でホウ素化合物、リン化合物を得ることを試みた。すなわち CPS とドーパントの共重合法により新規な p 型、n 型ドープ液体シリコン材料の合成について検討した。

CPS モノマーと P4 モノマー(白燐)との共重合によりリン原子を含有させることでドープした n 型シリコン材料の作製を目指した。共重合に関して照射波長依存性を調べた結果、CPS 単独重合の場合に有効である波長 365nm と、CPS と白燐に共通に活性な波長 405nm の 2 波長照射品が共重合に適しており、製膜性に関しても良好な結果が得られた。

[3] 電界効果トランジスタ（FET）の一種で、LSI の中では最も一般的に使用されている構造である。

一方、ボロンをドープしたｐ型シリコン材料の合成においては、CPS とボラン化合物との光照射による共重合は成功していないため、製膜プロセス中にボロンを拡散させることでドープ薄膜を作製した(その後ボロンドープした液体シリコンも実現している)。

表 1-1 は焼成温度 800℃で形成した薄膜のホール測定の結果である。白燐、デカボランの添加量はどちらも 0.5Wt%である。n-Si 膜のホール係数はマイナス、p-Si 膜のそれはプラスであり、不純物がｎ型、ｐ型として働いていることが確認できた。

表 1-1　800℃焼成薄膜の n-Si 膜、p-Si 膜のホール測定

	n-Si 膜	p-Si 膜
ドーパント種	P	B
ドープ濃度（wt%）	0.5	0.5
ホール係数（m^2/c）	-0.401	1.22
比抵抗（Ω･cm）	3×10^{-3}	6×10^{-3}
移動度（cm^2/Vs）	23.3	8.46
キャリア濃度（cm^{-3}）	1.6E20	2.5E20

膜の比抵抗値は白燐とデカボランの添加量、もしくは焼成温度により容易に調整可能であった。焼成温度が 800℃を超えると膜が結晶化するため、比抵抗値は著しく低下した。

③絶縁体(SiO_2)

MOS-FET 作製のキー材料の一つがゲート絶縁膜で代表される薄膜絶縁材料である。液体シリコンファミリーを構成する材料の観点から､真性液体シリコン材料の酸化反応による SiO_2 材料の作製を検討した。液体シリコン材料は、加熱によって、水素が脱離するが、300℃以上で水素が一部残った Si ネットワークを中心とするアモルファス状態となる。このような完全に水素が抜けきらないアモルファス状態の膜は大気中で 100℃～300℃の温度で緩やかに酸化される。そこでポリシラン膜の酸化性と安全性を配慮して、窒素雰囲気中で 250℃、1 時間で処理したポリシラン膜を大気中 400℃以上で焼成することで、ポリシラン膜を完全に SiO_2 膜に変換できることを見出した。

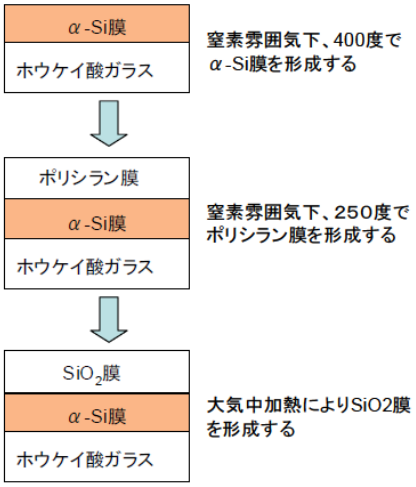


図 1-1　薄膜トランジスタのための液体シリコンによる二層膜の形成実験

このような作製条件に従い、ゲート絶縁膜作製を目的として図 1-1 に示すようにアモルファスシリコン膜の上に酸化膜を形成した。得られた薄膜の XPS(X 線光電子分光)による組成分析を行った結果(O/Si 比)、均一に酸化されており、SiO_2 を形成していることが分かった。この結果より、液体シリコン材料はゲート絶縁膜用途としての性能が期待できると判断した。

④コバルトシリサイド [5]

全液相プロセスによる MOS-FET 作製の実現に向けて、ソース電極、ドレイン電極に使用する低コンタクト抵抗用に必須材料となるコバルトシリサイドの前駆体となるインクを合成し、溶液法によるコバルトシリサイド膜形成技術に関して要素技術を抽出した。

液体コバルトシリサイド材料は、シクロペンタシランとジコバルトオクタカルボニルとの反応で容易に得られる。この材料を塗布焼成した膜は比抵抗～35μΩ・cm の導電性を示した。得られた導電性薄膜の断面 TEM 像と電子線回折像から、シリコン基板上に明瞭に二層の分離膜(上層、下層と呼ぶ)が観察された。下層の電子線回折を測定し解析を行ったところ $CoSi_2$ の回折パターンと一致し、かつ下地のシリコン基板に対して $CoSi_2$ がエピタキシャル成長していることが明らかとなった。また、上層の粒子状の部位について同様の測定を行ったところ、この粒子においても $CoSi_2$ の回折パターンと一致することが明らかとなった。

得られた低抵抗二層分離膜について組成分析の結果、本手法を用いて形成される低抵抗二層分離膜は $CoSi_2$ 微粒子とシリコン、炭素、酸素からなる上層と、エピタキシャル $CoSi_2$ の下層から構成されていることを明らかにすることができた。

塗膜は 500℃以上の焼成で $CoSi_2$ 膜になることが分かった。このことは、アモルファス状態から一気に目的のダイシリサイドに結晶成長するため膜界面が荒らされること無く良好

なエピタキシャル膜が得られることを意味する。また通常必ず必要になる真空装置や、コバルトの酸化防止膜なども必要としない、極めてシンプルな手法であることも特長である。

この手法では二層膜が形成されるため、素子作製を見据えた場合上層を剥がす必要がある。そこで CMP、アルゴンイオンミリング、CF_4 ドライエッチングを用いることで上層を除去できることを確認した。

⑤液体アルミニウム材料 [6]

デバイスの配線材料として、液体アルミニウム材料についてその合成研究と成膜条件について検討した。液体状アランアミン錯体の熱分解で金属アルミが形成できることから、特定の白金ナノ粒子がアランアミン錯体を金属アルミニウムに効率よく変換し、高品質なアルミニウム薄膜が形成できることを発見した。あらかじめ白金ナノ粒子を基板に薄くパターニングしておき、その基板をアランアミン錯体溶液に漬けるだけでアルミニウム薄膜が白金粒子の上のみに選択的に形成できる。白金触媒については、立方形状のナノ粒子(図 1-2)の合成条件を確立し、この白金ナノ粒子から分散液を作成できる(白金インク)[7]。それを用いると、上述したようにアルミニウム薄膜が形成でき、その 350℃焼成膜は 1.2μΩ・cm と良好な導電性を示した。デバイス化に必要な金属材料の 1 つとして利用可能な材料である。

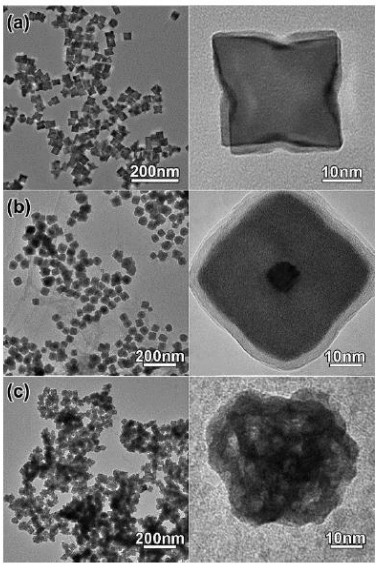


図 1-2　TEM 像(a)キュービック状白金ナノ粒子、
(b)金属アルミニウムをコーティングした白金ナノ粒子、(c)多孔質白金ナノ粒子

(3)分子間力と塗膜形成

液体シリコン材料は、基板に表面処理すれば良好で、液体塗布膜は安定してできる。しかし、溶媒の乾燥時に溶質であるポリシランが図 1-3 に示すように、薄膜にならず点状に凝集してしまう。

この現象は液体を用いた製膜原理に関する根本的な問題であることを認識し、液体製膜

現象を分子間力の基礎に立脚して理解することを検討した。

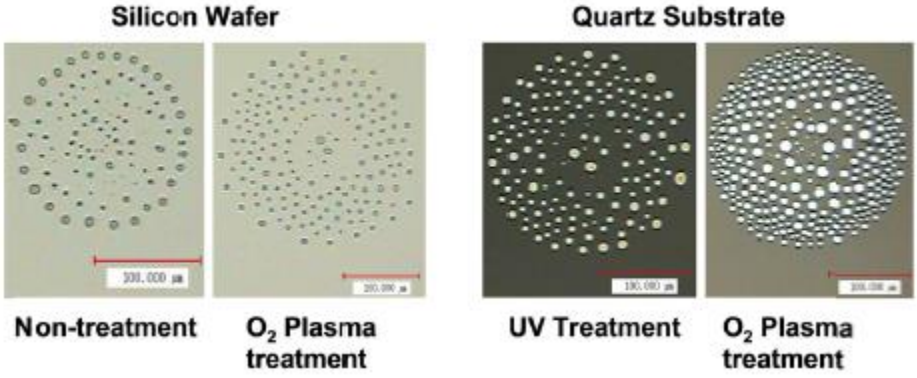


図 1-3　液体塗布膜の凝集状態

付着エネルギーは Lifsitz-van der Waals エネルギーと電荷移動にもとづく酸塩基相互作用エネルギーの和としてあらわされる。Van der Waals エネルギーは、物質 3 を挟んで対抗する物質 1 と物質 2 で決定されるハマカー(Hamaker)定数 A_{132} と呼ばれる定数で決まる。従って、吸着現象を正しく理解するためには、ハマカー定数を測定して吸着力を評価すればよいことになる。Lifsitz 理論を用いてハマカー定数を計算するためには、物質の正確な誘電関数のスペクトルが必要である。しかし実際の誘電関数のスペクトルは複雑なため、スペクトルを近似して扱う手法として SSM(Simple Spectral Method)が挙げられる。SSM を用いてハマカー定数を計算した[8]。Polydihydrosilane / Decalin or CPS / Quartz の系でハマカー定数は負の値を示している。これは、液体中において、溶質である Polydihydrosilane と石英基板間で斥力が働くことを示している。つまり石英基板上の液体シリコン膜は不安定であり、膜を得るのが困難であることが分かった。

CPS、ポリシランそして有機溶媒のハマカー定数 A_{132} を算出し、固体基板上にコートされた実際のポリシラン液膜の成膜性と、算出したハマカー定数から予測される膜の成膜性とを比較し、安定な膜を得るための条件を検討した。

ポリシラン膜を 6 種類の基板、 Quartz、Glass、Optical glassA、B、C、TiO_2 の基板上で形成[9]した。Quartz、Glass の屈折率 n はおよそ 1.46、1.48、Optical glassA、B、C の屈折率はそれぞれ、n=1.65, 1.84, 2.14 である。屈折率を変えることでハマカー定数を変化させられる。ハマカー定数 A_{132} の計算には SSM 法を採用した。スピンコート法によって 40nm の厚みの水素化ポリシラン液膜を固体基板上に形成し、安定化後の膜形状を観察した。

膜は $A_{132}<0$ を与える石英、ガラス上で不安定であり、$A_{132}>0$ である光学ガラス、TiO_2 上で安定であり、理論と実験は一致している。ただし膜の安定/不安定の分岐は、理論からの予想では $A_{132}=0kT$ だが、実験では $A_{132}=1.56kT$ と、若干異なっている。

固体基板上にコートされたポリシラン液膜の安定性に関して理論と実験との直接比較を行い、両者が定性的に一致する事を明らかにした。この一致は、ポリシラン膜の安定性の評価に、SSM 法により求めたハマカー定数が有効であることを示している。なお、石英上の

ように A_{132}<1.56kT の条件で連続的な膜を得るには、膜の厚みを厚くするか、不安定性によって生じるゆらぎが成長する前に固化すればよいことを示している。

(4)ポリシラン膜からシリコン固体膜の形成

液体 Si の塗布によって得たポリシラン膜を過熱することでアモルファス Si 膜(a-Si 膜)を得ることができる。これはポリシラン膜中の Si-Si 結合が熱分解/再結合を経て Si の 3 次元ネットワーク構造を形成することを示す[10]。TG/DTA(Thermogravimetory/Differential thermal analysis)測定によって、このポリシランの熱分解/再結合過程における重量ならびに熱量変化を評価した。この結果、液体 Si から a-Si を得るには 360℃の焼成が必要であることが明らかになった。また 3 次元ネットワーク構造を構築する過程で発生した低分子量の Si 化合物はガスとして脱離をするため、最終的に残る Si 成分は当初の 42%(重量比)程度となっていることが明らかとなった。

焼成過程における FT1R のスペクトル変化から、液体シリコンから作製された a-Si 膜は(SiH_2)を基本骨格とするポリシランの構造が反映され、SiH_2 が多く SiH が少ない膜となっていることが分かった。一般にプラズマ CVD(PECVD)法で作製される太陽電池用の a-Si 膜はこれとは逆に SiH_2 が少なく SiH が多い膜ほど良いとされる。これは両手法による膜の大きな違いである。

図 1-4 は、焼成温度が 420℃のスピンコート薄膜の断面 SEM である。(a)はシリコン基板上に 1 回塗布(400nm)、(b)は凹凸構造の SnO_2 基板(ASAHI-U)上に 1 回塗布(300～400nm)によって得た膜である。いずれも平坦な膜が得られている。

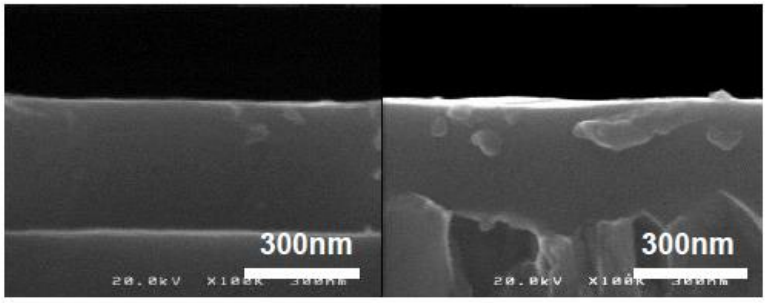


図 1-4　Spin film の断面 SEM 写真
(a)シリコンウェハ上の Spin film　厚みは約 400nm
(b)TCO(SnO_2)基板上の Spin film　厚みは約 350nm

焼成によってシリコンは三次元化して、シリコンアモルファスになる。その構造変化をラマン分光で観測した結果、ポリシランから作製した薄膜において、焼成温度の上昇に伴う Si-Si 結合の再配列によって a-Si:H のネットワーク構造の短距離秩序性(SRO)が向上したことが分かった。

UV-vis 領域における反射率/透過率(TRX)測定によって、光学バンドギャップ(BG)は、およそ 7eV のポリシランが、最終的には 1.64ev の光学 BG を持つ水素化 a-Si 膜へと変化していることが分かった。焼成温度が 360℃以下の試料はワイドバンドギャップのシリコン膜

と言える。そのギャップは焼成温度/水素量に依存している。PDS (photothermal detection spectroscopy)測定によって、液体シリコン膜はPECVD膜よりも構造乱れが大きいことが分かった。これはキャリアの移動を阻害するために、移動度の低下を引き起こす。

Si の電子デバイスを想定した際には、a-Si に加えて結晶 Si 膜の開発も重要となる。グリーンレーザアニーリング(GLA)処理を行い、得られる結晶 Si 膜の形態を評価した。図 1-5 は、a-Si 膜に対して GLA 処理した膜の外観写真と表面 SEM 像である。GLA 処理することで様々な形態を持つ結晶 Si が得られることが明らかになった。特にレーザ強度を 0.3 ～ 0.6J/cm^2 の範囲で調整することで、光散乱構造を持つ結晶 Si 膜となることが分かった。これは例えば太陽電池用途において、光閉じ込め機能を持った Si 膜としての適用が考えられる。

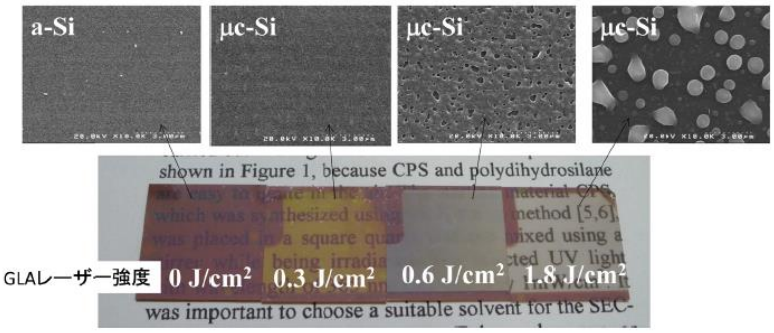


図 1-5　アモルファス Si 薄膜に異なるレーザ強度の GLA 処理を行った
薄膜の外観写真(下段)と表面 SEM 像(上段)

光によるネットワーク化を利用することで、a-Si の形成温度の低温化を試みた。UV 光の照射によってポリシラン膜中の Si ネットワーク化が促進され、アモルファス Si を得るために必要な焼成温度が 360℃から 250℃にまで低温化出来る事が明らかとなった。これはポリシランが光によって重合が進むといった特徴を利用した焼成プロセスであり、液体 Si の特徴の一つである。

(5)液体シリコン材料のナノパターン形成

液体シリコン材料の一つである液体アルミニウム材料のパターンを作るため、白金ナノ粒子の触媒機能を利用した金属アルミニウムの選択的デポジション[6]について検討した(図 1-6)。液体アランアミン錯体が特定の白金ナノ粒子の触媒作用で金属アルミニウム化することを見出し、プロセスパターンを作成した。得られたアルミニウムは単結晶に近い高品質なものであり、バルクのアルミニウムと変わらない 2μΩcm 程度の低抵抗値を示した。

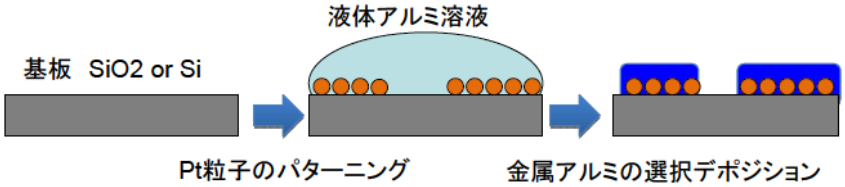


図 1-6　選択的デポジションのプロセス

一方、高いアスペクト比が要求される実際のデバイスに対して、希薄溶液中の溶質のデポジションでは矩形やアスペクト比の大きい形は実現できない。この困難性を解決する手法として、本プロジェクトではナノレオロジープリンティング(n-RP)法という全く新しい手法を創出した。これは酸化物系の項で詳述する。この n-RP 法をシリコンパターンに適用した試作例を図 1-7 に示す。ラインアンドスペース(線幅 200nm)とドット(ドット径 400nm)形状のアスペクト比が大きくエッジの明確なシリコンパターンが得られている。本技術により基板上に 100nm 以下の Si あるいは SiO_2 のパターンを形成する目途を得た。

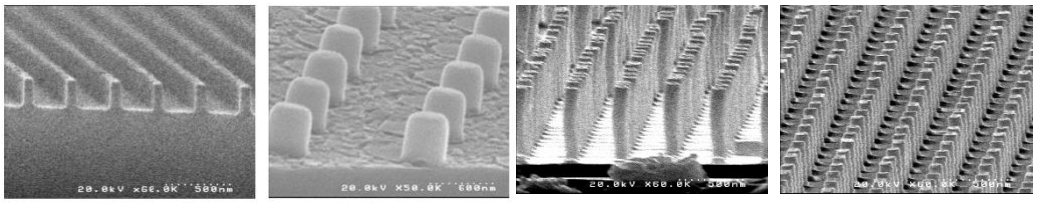


図 1-7　Si n-RP 法で形成した固体 Si パターン
(左から:a-Si ライン状パターン、a-Si ドット状パターン、a-Si 高アスペクトパターン、
c-Si 高アスペクトパターン)

(6)デバイス開発

①薄膜太陽電池の開発

液体シリコンを用いて p 型、i 型、n 型シリコン(p-Si, i-Si, n-Si) が作製でき、i-Si 膜の電気伝導度が PECVD 法によって作製したアモルファスシリコン膜(a-Si 膜) と同水準の特性を示した。そこで、液体シリコンから作製した a-Si 膜を用いて太陽電池の作製を行った。太陽電池セルは表 1-2 に示す 3 種類を作製した [11]。液体シリコンから作製したシリコン層は、製膜後に水素ラジカル処理を行った。Al 電極の面積は 0.25cm^2 である。Cell-3 は、p-Si 膜が窓層となっており、Cell-1、2 とは pin の積層順序が逆である。測定には疑似太陽光 AM1.5G の 100mW のソーラーシミュレーターを使用した。

表 1-2　試作セルの構造、成膜手法、膜厚の一覧

	Cell-1 (PECVD cell)	Cell-2 (Liq i-Si cell)	Cell-3 (Liq pin-Si cell)
top electrode	Ag(100nm)	Ag(100nm)	Al(100nm)
doped-Si	PECVD p-Si (30nm)	PECVD p-Si (30nm)	Liquid n-Si (10nm)
i-Si	PECVD i-Si (250nm)	Liquid i-Si (150nm)	Liquid i-Si (120nm)
doped-Si	PECVD n-Si (10nm)	PECVD n-Si (10nm)	Liquid p-Si (30nm)
TCO	ZnO(200nm)	ZnO(200nm)	ZnO(200nm)
substrate	Glass	Glass	Glass

表 1-3 に Cell-2 の太陽電池の特性を示す。i-Si の成膜条件による差が大きいことが分かる。スピンコート法によって作製した i-Si 膜では発電はほとんど確認できていないが、ブレードコート法によって作製した i-Si 膜に水素終端処理と Ar プラズマ処理を行ったものは 1.79%の発電効率が得られた。

表 1-3　i-Si 膜を液体シリコンから作製した太陽電池特性一覧

			Liq i-Si cell	
	Cell-S	Cell-SH	Cell-BH	Cell-BHA
Coating method	Spin coat	Spin coat	Brade coat	Brade coat
treatment	-	H treatment	H treatment	H treatment +Ar plasma
Jsc(mA/cm²)	0.0065	1.20	1.51	5.22
Voc(V)	0.179	0.444	0.772	0.825
FF	0.23	0.31	0.45	0.42
Eff(%)	0.00027	0.16	0.52	1.79
Rs(Ω･cm2)	-	-	210	52.4
Rsh(Ω･cm2)	-	-	4000	596

液体シリコンから作製した i-Si 膜が、a-Si 太陽電池の発電層として機能することを初めて確認できた。液体シリコンの塗布法の変更と、後処理を加えることで Liq i-Si cell の発電効率はプラズマ CVD(PECVD) cell の 6 割程度の 1.79%に達した。更に p、i、n の 3 層を液体から作製した Liq pin-Si cell でも発電が確認できた。発電効率は 0.5%と低いが、液体から pin 構造が作製できたということは重要である。

②単一結晶粒チャネル薄膜トランジスタ(Single grain TFT)

本プロジェクトではオランダのデルフト工科大学石原良一との共同研究を推進し、本プロジェクトの有する液体シリコン技術[4]とデルフト工科大学の有する単一結晶粒 TFT(Thin-Film Transistor)の技術を融合させたトランジスタを開発した。

具体的には、液体シリコンと細粒多結晶を起点として結晶成長を行うμ-チョクラスルキー法[5]を組み合わせることにより、100nm 厚のアモルファスシリコン膜を得た。次に脱水素化処理した後に、a-Si 膜に高エネルギー密度のエキシマレーザを照射して結晶化を行った。

[4] Shimoda T., Matsuki Y., Furusawa M., Aoki T., Yudasaka I., Tanaka H., 1wasawa H., Wang D., Miyasaka M., Takeuchi Y., Nature, 2006, 440(6), 783-786.

[5] Ishihara R., P. C. van der Wilt, B. D. van Dijk, Burtsev A., J. W.Metselaar, C.I.M. Beenakker, Thin solid Film, 2003, 427,77-85.

粒径 3μm の結晶粒が格子状に規則的に並んだグレインフィルター上に正確に位置制御されて形成されている。

このシリコン結晶粒内にトップゲート構造を持つ n 型と p 型の TFT および CMOS インバーターを作製した。この結果、最高プロセス温度 350℃にて、ポリイミド基板上に単一結晶粒 SiTFT を作製することに成功した[12]。電子移動度と正孔移動度は、それぞれ 460cm^2/Vs と 121cm^2/Vs と良好な結果を示した。

1.5.2 酸化物系

酸化物系デバイスの材料としては有機および無機金属化合物の溶液から、トランジスタに必要な半導体膜、絶縁膜、導電膜を作製した。酸化物材料を用いた液体プロセスにおいては溶液からゲルの薄膜を作製し、それを熱分解し固体化するプロセスを取る。図 1-8 に酸化物の液体プロセスにおける物質変化と主要プロセスを示した。最初に溶液を作製し、それを塗布・乾燥してゲルを得る。そしてゲルを熱分解して固体にする。本プロジェクトで開発した微細プリンティング手法であるナノレオロジープリンティング(n-RP)法は、ゲルにインプリントを施してゲルパターンを得てそれを固体化する技術である。

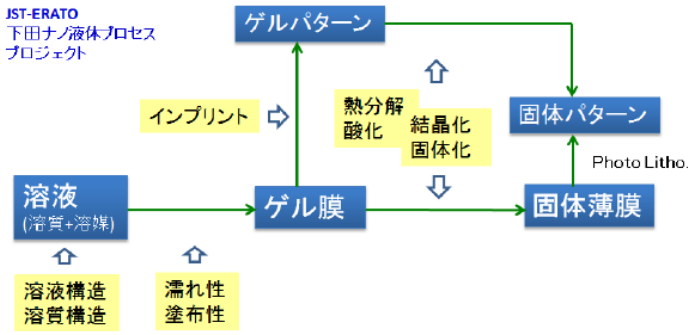


図 1-8　酸化物の液体プロセスにおける物質変化と主要プロセス

図 1-9 には、酸化物液体プロセスの一連の工程において当プロジェクトで開発した個々の技術を示した。

以下に、n-RP 法とクラスターゲルと、強誘電体 PbZrTiO(PZT)を始めとする酸化物材料と応用デバイス開発について示す。

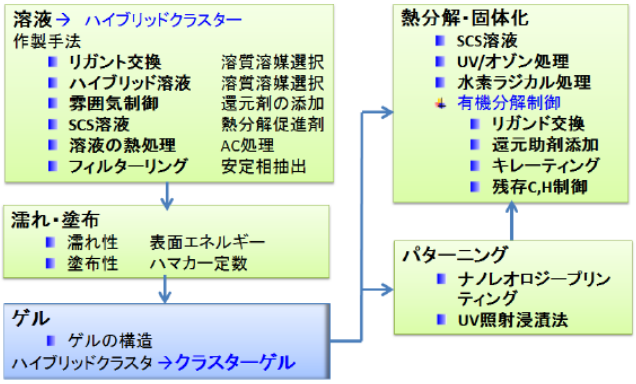


図 1-9　酸化物液体プロセスの一連の工程において開発された技術

(1)n-RP（ナノレオロジープリンティング）法の開発

①酸化物材料の n-RP 法

n-RP 法は、酸化物前駆体溶液を乾燥させてゲル薄膜を作製し、100～200℃程度の温度域で型押し加工を施して、塑性変形させ、ゲルのパターンを作製した後に、それを焼結し、固体酸化物のパターンを得る方法である。

この手法は従来技術に比べて、「成形温度を 100～200℃においてある種のゲルは低圧で塑性変形可能な状態があることを利用していること」、「本焼成時のパターン収縮が少なくパターンの寸法変化や型崩れが少ないこと」という特徴がある。第一の特徴は、モールド型の耐久性と大面積化に大きく寄与する。二つ目の特徴は、設計値通りのパターンが形成できることである。図 1-10 に n-RP 法のインプリント時の圧力と温度のプロセスチャートを示す。必要な温度と圧力は材料に依存するが、どの材料でも±10～20℃程度は許容されるため、プロセスウィンドウは十分に広いことを確認している。

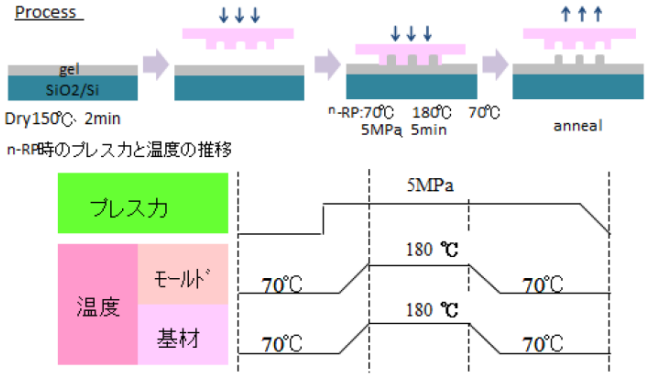


図 1-10　代表的な n-RP 法のインプリント時の圧力と温度のプロセスチャート

n-RP 法が微細化に対して有用であることも一連の検討の中で明らかにした。この点を SnO_2 溶液を用いてさらに詳細に調べた。インプリント後に残膜を除去せず 450℃で焼成を行ったサンプルの SnO_2 のライン幅は 80nm、線間隔（スペース）は 40nm である。n-RP 法で微細パターンの成形が可能であることが実証された。

②n-RP 法における原料溶液の設計

n-RP 法に用いる溶液には、ゲルに十分な塑性変形能力を持たせるために液中の前駆体に共有結合のような強い結合のネットワークを作らせないことが必要である。金属アルコキシドの系は、図 1-11(a)に示すように、溶媒と混合したときに加水分解、縮重合を経て、共有結合的に反応が進んでいく。有機金属錯体系溶液は、図 1-11(b)に示すように溶質が孤立分散して安定に存在するという特徴がある。しかしながら、配位子が嵩高くなりやすく焼結後のパターン劣化が大きいという問題がある。

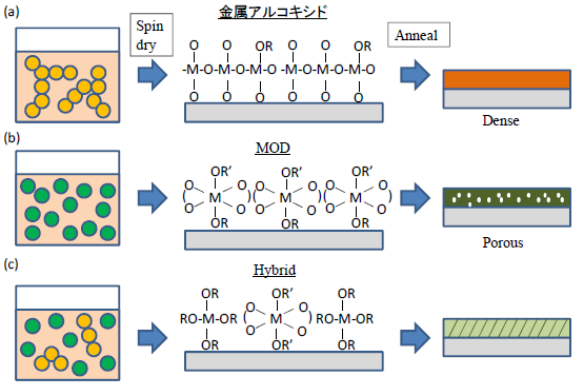


図 1-11　n-RP における溶液設計の概念

この問題を解決するためにハイブリッド反応系を考案した。金属アルコキシドでパターン劣化を抑制し、有機金属錯体で塑性変形能力を持たせるという原理である。また、焼結後のパターン形状の劣化を抑制するために、前駆体として用いる金属アルコキシドのアルキル基や有機金属錯体の配位子の炭素数を減らすことを検討した。

以上のような考えに基づき n-RP 法に適した溶液の設計を行った。具体例として、導電性酸化物の一つである $LaNiO_3$(LNO)の溶液設計を述べる。LNO は La と Ni からなる酸化物であるので、金属アルコキシドに La トリイソプロホキシド、有機金属錯体として酢酸 Ni を選択した。その溶液を用いて n-RP 法を行った。

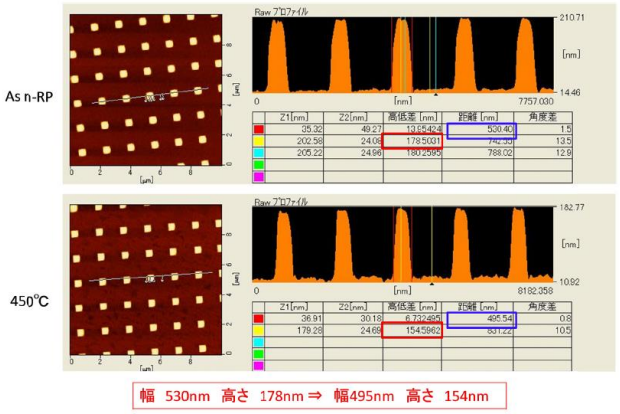


図 1-12　新規開発溶液(ハイブリッド系)を用い n-RP 法で形成した LNO のパターン

図 1-12 に本プロジェクトで設計した溶液を用いて n-RP 法を施した結果を示す。従来溶液(酢酸 La1.5 水和物+酢酸 Ni 水和物、 La/Ni=1/1、0.3mol/kg 溶媒はプロピオン酸)と比較したインプリント直後と 450℃で焼成後のパターン寸法をまとめたものを表 1-4 に示す。本プロジェクトのハイブリッド系の LNO 原料溶液を用いた場合には、形成されたパターンは焼成前と比べて、減少率が低減している(表 1-4)。このように、溶液設計された系とそうでない系における差は明白であった。n-RP 法を様々な材料系に適用するにあたり、大きな技術基盤が得られたと言える。

表 1-4　LNO 材料の n-RP における焼成による寸法変化

	インプリント直後 (nm,nm,nm³)			450℃焼成後 (nm,nm,nm³)			減少率 (%)		
	幅	高さ	体積	幅	高さ	体積	幅	高さ	体積
従来溶液(有機金属錯体)	540	177	5.2E7	475	60	1.4E7	12	66	73
新溶液(ハイブリッド)	530	178	5.0E7	495	154	3.8E7	7	13	24

③n-RP 法における塑性変形メカニズムの解明

パターニングを行うためには酸化物ゲルが変形する必要がある。酸化物ゲルの変形挙動こそが n-RP 法におけるもっとも基本的な知見となる。そこで、酸化物ゲルの n-RP 法特性及びその変形挙動を、ITO(InSnO)をモデル材料として調べた。

ITO ゲルは n-RP 法プロセス中に、どのようなレオロジー特性の変化を起こしているかを調べた結果、190℃付近から ITO ゲルの流動性が高くなり、軟化していることが明らかとなった。ゲルが軟化を示した温度は ITO 薄膜の n-RP 特性と対応することから、n-RP 法特性は ITO ゲルの加熱による流動性の変化に関連している。

1TO のどのようなゲル構造が軟化を示すのかを知るために、高エネルギーX 線回折による Pair Distributed Function(PDF)解析及び FTIR によって ITO ゲルの構造を調べた。

この結果、ITO ゲルの構造について図 1-13 に示すような描像が得られた。すなわち、1TO ゲルは直径が 10Å程度の微小な構造体が集まってできたものであり、この構造体は In-O コアに有機分子が配位したクラスター構造を持つ。

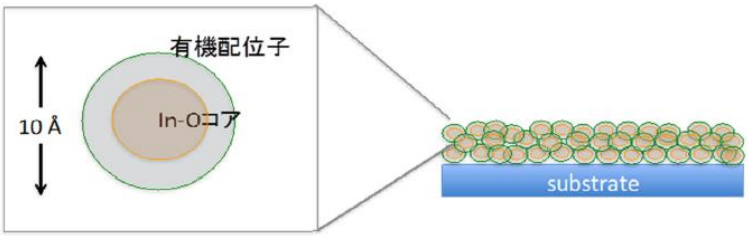


図 1-13　ITO ゲルの構造モデル
ITO ゲルは 10Åの構造体が集まって構成される。
構造体は In-O コア構造に有機分子が配位した構造であると考えられる。

ITO ゲルは溶液の乾燥で得られるので、ITO 溶液を調べることでゲルの構造を明らかにできる。PDF 解析、質量分析及び第一原理計算を用いて溶液を解析した。この結果、溶液中では、錯体は化学反応により構造が変化し、クラスターが形成されていることが明らかとなった。質量分析の結果から組成解析を行ったところ、これらのピーク群は $In_aO_b(acac)_cEtCOO_d$ といった組成になっていることが分かった。PDF 解析によって、弱いながらも In-In 相関と考えられるピークが見られた。このことから、ITO 溶液の中で既に結晶に近い In-O-In の構造が構成されていることが分かった。すなわち、クラスターは In-O コアの構造に有機分子が配位した構造をしていることが示唆された。組成をもとにして第一原理計算を行い、溶液の中に存在するクラスターの大きさを調べた。得られた構造の大きさは、直径がおよそ

10Åとなった。これは ITO ゲルを構成する単位構造体の大きさと対応する。n-RP 法が可能となるゲルの構造は、溶液中に存在するクラスターが集まることによってできたゲル(クラスターゲルと名付けている)であることが分かった。また、ITO ゲルのプロピオン酸溶媒への再溶解性から、ITO ゲルが物理ゲルであることが確認できた[13]。

液体プロセスで酸化物を作製する場合、ゲルをクラスターゲル状態にすると n-RP 法が適用できるばかりでなく、固体の形成性が高まり、プロセスを改善するための研究指針を与えてくれる。例えば、ハイブリッドクラスターのコア部を大きくしてシェル部の有機物を分解しやすい外れやすいものにすると、低温焼成が可能になる。反対にシェル部の有機物を分解しにくいものにすると高温まで有機物が多く残り、酸化物に新しい物性を与える機会が増える。

パターニングに関しても n-RP 法以外にも、UV 照射浸漬法のような方法も可能になる。UV 照射浸漬法は UV 光の照射領域のみ固化し、他の部分は溶液浸漬で取去るパターニング法である。UV 照射や水素ラジカル処理のような固体化促進プロセスに関してもクラスターゲルをベースにしてその効果を考察すると見通しの良いプロセス手法の検討が行える。従って本プロジェクトで目指したプロセス性を内包した溶液あるいは液体由来の材料の一つの形態は、「クラスターゲル」といえる。それを図 1-14 に示した。

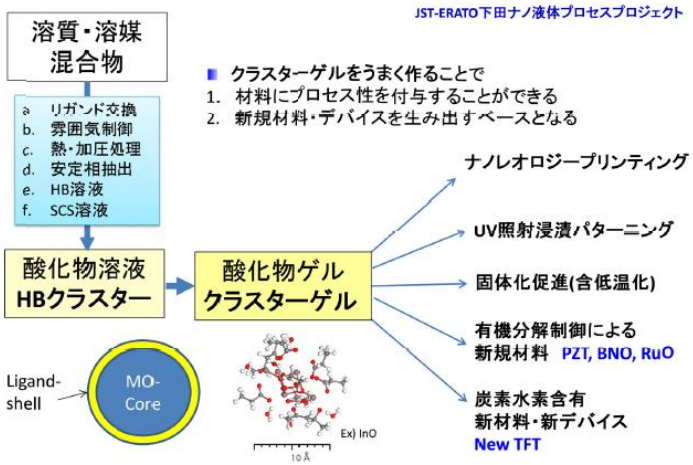


図 1-14　本プロジェクトで研究された種々の項目を、クラスターゲルを中心にしてまとめた図
(図中の New TFT とは、見かけ移動度が 3,000cm²/Vs を超える高い相互コンダクタンスの TFT を示す)

④n-RP 法による TFT の作製

n-RP 法の可能性を示すために従来のプリンティング法では不可能な短チャネルの TFT の作製を試みた。一例を紹介する。ゲートとして RuO を n-RP 法で形成し、その上にゲート絶縁膜 LaZrO を形成、チャネルとしてアモルファス InZnO を用い、その上に RuO ゲル膜を堆積しそれに対して n-RP 法でソースドレインならびにチャネルギャップを形成した。数 10nm の残膜を Ar エッチングで取り除くとソースとドレインが分離できチャネル長 L=500nm、幅 W=28μm のトランジスタが作製できた。TFT として、ON/OFF 比が 5×10^6, S 値 320mV/dec, 移動度 12.9cm²/Vs という良好な値を得て、n-RP 法による微細デバイスの可能性を実証した。

(2) 液体プロセスによる酸化物材料

本プロジェクトでは、応用デバイスを開発するために、多くの種類の酸化物材料を液体プロセスで作製した。その中でも特に詳しく研究したものを図 1-15 に示す。

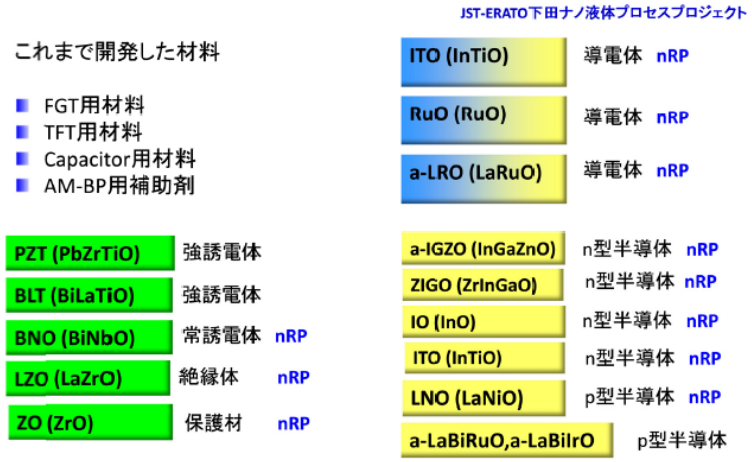


図 1-15　本プロジェクトで開発された材料ないし詳しく研究された材料
図中の青字の nRP はナノレオロジープリンティング可能な材料を示している

①強誘電体 PbZrTiO(PZT)

PZT は FGT(強誘電ゲートトランジスタ)のゲート絶縁膜に用いたので、高品質の PZT 膜を溶液プロセスで作製することを目指した[14]。

従来のゾルゲル法による薄膜形成では、図 1-16 に示すように、300～450℃でパイロクロア相が形成されペロブスカイト相に移行する。一旦パイロクロア相が形成されると、この相からペロブスカイト相に移行するには 600℃以上の高温アニールが必要となる。本プロジェクトでは、原料溶液にアミンを添加することによって、原料溶液の熱分解を制御して Pb-O-Ti(Zr)の生成を抑制し、パイロクロア相を経由せずに 400～500℃で直接的にペロブスカイト相を得ることに成功した。さらに、その結晶化温度は、従来よりも 100℃以上低く、気相成長などでエピタキシャル成長させた場合の最低の結晶化温度と同等である。

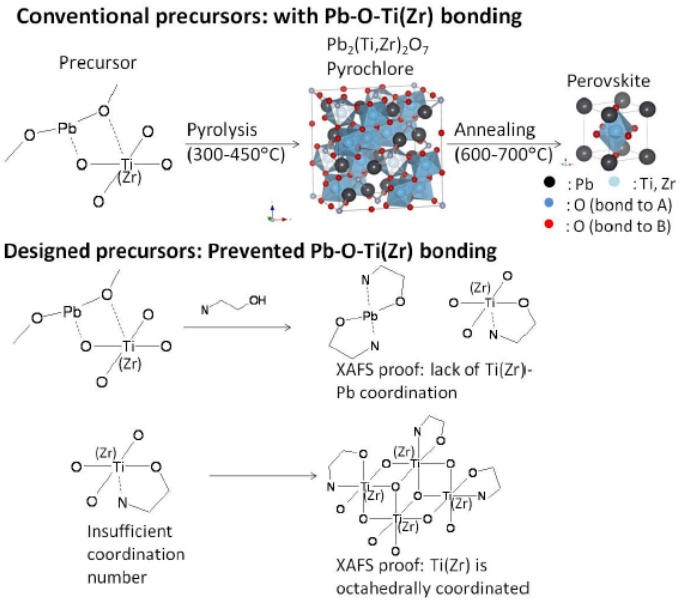


図 1-16　従来の原料溶液と設計した原料溶液の違い

このように粉末試料で得られた「ペロブスカイトの直接形成という新しい結晶化パス」を薄膜にも適用した。PZT 膜を様々な電極上に作製して電気的特性を評価した。400℃または 450℃という従来から 100℃以上低温でのアニールによっても良好な電気的特性が得られている[15]。本プロジェクトで見出した手法で低温結晶化した極薄膜 PZT の TEM 写真では、10nm 程度の極薄膜においても、下地 Pt 基板からエピタキシャルに結晶成長している様子が観測され、低温結晶化プロセスで良好な結晶性の PZT 極薄膜が得られる可能性を確認した。

また、通常の強誘電体キャパシタの応用では、PZT 薄膜は良好な結晶性を得るために、結晶性の Pt または酸化物導電体上に形成されるが、下地電極の選択が逆に PZT 膜の応用範囲を狭くしている。本プロジェクトではこの問題を解決するためにアモルファスの LaR_UO 電極上へ低温形成プロセスで PZT 薄膜を形成し、比較的良好な電気的特性を得ることに成功した。

n-RP プロセスでは乾燥後にパターニングを行うことになる。この時の圧力印加によって、薄膜の強誘電特性とリーク特性が改善されることが明らかとなった[16]。圧力印加の試料は残留分極が増大し、リーク電流が低減している。さらに疲労特性も優れていることが明らかとなった。AFM により表面形状を観測すると、圧力を印加した場合には粒径が大きく、表面平坦性は良好であった。結晶化温度、雰囲気が同一であるにもかかわらず、このような特性改善が乾燥後のゲル状態の膜に圧力を印加することで引き起こされるのは新しい発見である。

②絶縁体 BiNbO（BNO）

TFT 用の高誘電率絶縁体材料として BNO を検討したところ、この材料は液体プロセスで製膜すると従来に見られないような大きな比誘電率を有していることが明らかになった[17]。

液体プロセス BNO はスパッタ BNO に比べて若干リークが大きいものの電界が強くなっても低リークを保ち、十分実用に耐える特性を有していることも分かった。

この高い比誘電率を持つ理由について検討した結果[18]、液体プロセスで BNO を作製すると、パイロクロア結晶が出現し、それが高い比誘電率をもたらしていることが示唆された。BNO 膜は 500℃まではアモルファス膜、550℃～580℃の間はパイロクロアを主とする混合相、600℃以上では β-$BiNbO_4$ を主とする構造であると結論される。Bi、Nb からなる酸化物でパイロクロア構造を取ることは本研究以前では報告されていない。本研究の結果は、溶液プロセスを用いることで、新規な材料作製が可能であることを示している。

BNO 膜の 1kHz における比誘電率および誘電損失(tan δ)の焼成温度依存性を調べた結果、550℃～700℃焼成試料における室温での比誘電率の周波数依存性が小さいことが確認できた。特に 570℃以上の焼成試料の周波数依存性は極めて小さいことがわかる。この結果は誘電損失の傾向と一致している。以上のことから溶液法から作製した BNO 膜は、高い比誘電率と低い誘電損失、良好な周波数特性を併せ持つことがわかる。

溶液法で作製した BNO 膜は、前駆体溶液の混合比を変えることで容易にその構造や特性を変えることが出来ることも分かった。600℃焼成試料は、Nb 比が 60～63%程度のところで比誘電率は約 250 という大きな値を示していることが分かった。高い比誘電率の発現は、パイロクロア結晶の成長が進んだことから、膜中のパイロクロア相の体積が増加した可能性が示唆される。

③絶縁体 LaZrO(LZO)

オートクレーブ処理の手法を用いて、高い絶縁性のある LZO 膜を開発することに成功した。LaZrO 前駆体溶液は、原料に酢酸 La とブトキシド Zr をプロピオン酸に溶解させて作製した。オートクレーブ処理は密閉ステンレス容器に溶液を封入し、プロピオン酸溶媒の沸点(141℃)より高温で加熱することにより容器内圧を一気圧以上にして溶液をある時間熱処理する方法である。 LaZr 溶液に関してオートクレーブ処理を施すことで、ゲルはより均一で安定な構造になっていることが分かった。これは、ハイブリッドクラスターが大きくなっていることに起因する。このようなオートクレーブ処理は、La:Zr=3:7 の組成比の薄膜では二桁以上絶縁性が高まり、リーク電流が低減していた。

次にオートクレーブ処理により絶縁性を向上させた薄膜を用いて TFT を作製した。結果の一例を図 1-17 に示す。狙い通り OFF 電流値は低下し 10^{-10}A に低減した。従来の OFF 電流の値である 10^{-7}A レベルに比べて三桁低い値が得られ、絶縁膜が改善されていることを実証している。

オートクレーブ処理を施すことによる UV の吸収特性が良くなることを利用すると、ゲル薄膜の UV 改質がより効果的に行える。UV 改質により、数 pA レベルの低い OFF 電流と ON/OFF 比 7 桁が得られ、絶縁特性が高いことを示している。オートクレーブ処理した溶液から作製する LZO 薄膜に対して UV 処理は効果的である。

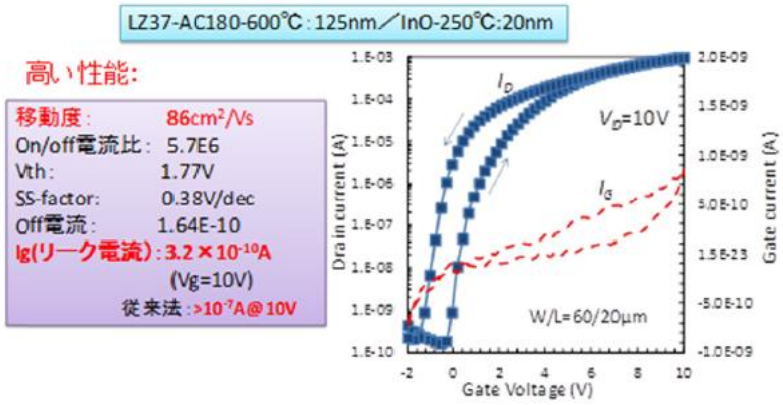


図 1-17　オートクレーブ処理後の溶液からなる LZO 膜をゲート絶縁体とした TFT の特性

④絶縁体ポリシラザン SiO_2[19]

ポリシラザンは[H_2Si-NH]n からなるポリマーで、水と反応して SiO_2 になる。ポリシラザンから得た SiO_2 薄膜は通常 450℃の乾燥大気中でアニールされてトランジスタの絶縁膜として使用される。これに対して、薄膜を水蒸気の含む空気中でアニールすることにより絶縁性の高い SiO_2 薄膜が作製できた。リーク特性として電界強度 1MV/cm で 2.2×10^{-9}A/cm^2 を得た。このようにして得た SiO_2 を用いて ZrInZnO-TFT を作製した。リーク電流は低くなりゲート電圧 15V 印加で 7×10^{-11} A まで低下した。移動度、SS 値、閾値電圧に関しても、それぞれ 3～4cm^{2}V^{-1}s^{-1}、 0.74V/dec、5V と良い値を得た。

⑤半導体材料 InGaZnO(IGZO)[20]

液体プロセスで酸化物固体を作製する場合、有機物が残留したり、緻密化が不完全であったりすると、最終的に得られた固体は密度が低く、性能も不十分である。この問題を解決する手法の一つとして、半固体物質(ゲル)に何らかの活性化処理を施して酸化物の緻密化能力を向上させる方法が考えられる。酸化物半導体材料である TFT のチャネル用の IGZO 薄膜の形成において活性化処理を適用してその効果を調べた。その結果、UV 照射、UV/オゾン処理は酸化物半導体材料の固体化を著しく促進させ、良質な酸化物の形成に極めて有効な手段であることを確認した。

ゲル状態の膜に低圧水銀ランプを用いて UV 光を照射した(図 1-18)。低圧水銀ランプから放出される 185nm 線は空気中の酸素 からオゾンを生成する。254nm 線は活性酸素の生成を促進する能力がある。従って空気中での照射は UV/オゾン処理になっている。IGZO のゲル状の膜に UV/オゾン処理を 0～30 分間施し、ある時間ごとに FTIR 測定して膜の状態を観測した。また、UV/オゾン処理したゲル膜を 500℃で焼成して TFT を作製してダイレクトフローブ法で簡易的に電流を測定し処理の効果を確認した。結果を図 1-19 に示す。

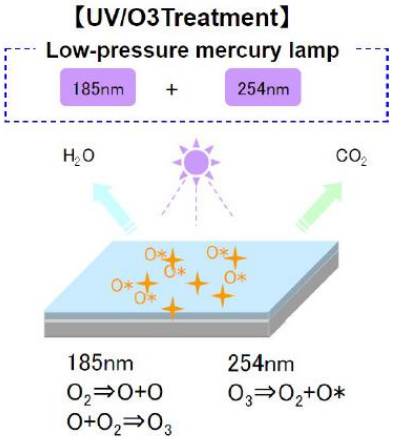


図 1-18　IGZO ゲルの改質に用いた UV/オゾン処理の説明[42]

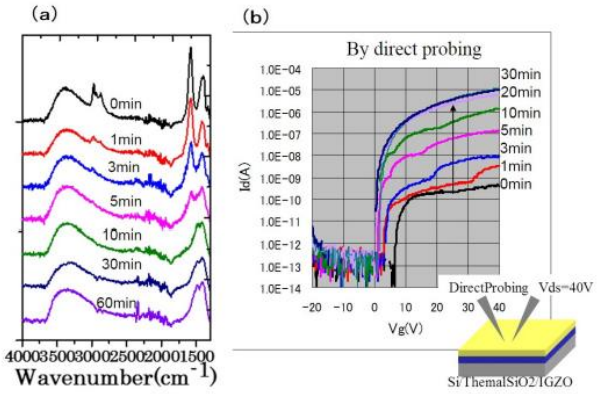


図 1-19　UV/オゾン処理による、(a)FTIR スペクトルの変化、(b)ON 電流の変化

UV/オゾン処理の時間が長くなるほどトランジスタの ON 電流が改善されていることが確認された。処理時間と IR のスペクトル変化から、UV 処理は阻害因子の有機結合を取り除く効果、オゾンは分解された有機成分を取り除く効果が大きいことが分かった。両者の共存処理は有機物を分解し取り除くことに協調に働いている効率的方法である。

⑥導電体 LaRu0、LnRu0(Ln=ランタノイド)

アモルファス SRO(SrRUO)で高い導電性が観察されたため、新しいアモルファスの導電性酸化物の探索へと研究を発展させた。アモルファスを用いる理由は、ナノレオロジープリンティング(n-RP)法で超微細なパターンを形成する場合、材料の固有結晶サイズが小さいほど微細化に優位になるからである。究極的には固体化してもアモルファス状態を保っているものが理想である。

本プロジェクトでは SRO に加えて、Ln-Ru-O 系および Ln-Ir-O(Ln ランタノイド)系でおよそ $10^{2}\,\Omega$cm 程度の抵抗率を持つアモルファス導電薄膜を開発した。さらにこれらの系に Bi を添加すると抵抗率はさらに下がり $10^{-3}\,\Omega$cm 程度の値が得られる。La-Ru-O 膜を n-RP でパ

ターニングした結果で、550℃アニール後でも良好なパターン形状を維持していることが分かった。またこの他に BZN、BNO 等の高誘電率をもつ絶縁物についても溶液を開発し、薄膜形成の実験と特性評価を行った。

⑦導電体 RuO_2 及び金属 Ru[21]

n-RP 成形性を有し、しかも安定で高い導電性を有する材料は n-RP 法で電子デバイスを作製するうえで必須である。 RuO_2 及び Ru 金属は、ITO 以上に高い導電性を示すことが知られているため、その前駆体溶液を開発した。原料に Ru の酢酸塩、溶媒にプロピオン酸(prA)を用い、さらに添加物としてモノエタノールアミン(MEA)や PVP を添加して溶液を基本組成とした。それをベースにして、成膜性、n-RP 成形性、焼成後の導電性等、総合性能が優れた前駆体溶液を設計した。焼成雰囲気は大事なパラメータであり、酸素雰囲気中で焼成した膜は RuO_2 で、酸素のない雰囲気中では Ru 金属になる(図 1-20)。両者とも真空成膜した RuO_2 及び Ru 金属とほぼ同等の高い導電性が得られた。TFT の電極・配線材料に使用可能である。

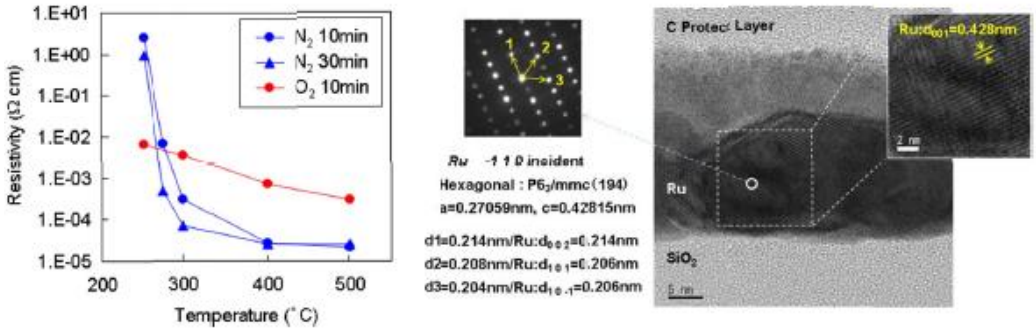


図 1-20　RuO_2 及び Ru 膜について、(左)膜の抵抗率と焼成雰囲気・温度の関係、(右)Ru 膜の TEM 像

この溶液は低温焼成も可能で、300℃の低温でポリイミド基板上での RuO_2 の成膜に成功した(図 1-20 左)。さらに、グリーンレーザアニーニング(GLA)の手法で、RuO_2 の導電性を更に一桁低下させ、プロセス温度は 250℃まで下げることができた(図 1-20 左)。n-RP 成形性に関しては、n-RP で得た電極・配線のパターンの例を図 1-21 に示した。

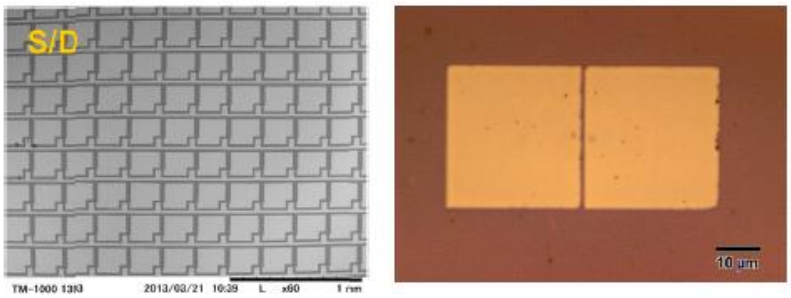


図 1-21　作製した Ru0 のパターン

(3)応用デバイスの開発

①液体プロセス酸化物 TFT を用いたアクティブマトリックス基板(AM-BP)の開発と電気泳動ディスプレイ(EPD)の作製

全液体プロセスによってアモルファス酸化物 TFT を用いたアクティブマトリクス基板(active-matrix backplane: AM-BP)を作製した。TFT の全ての層が酸化物で構成されており、導電膜には RuO_2 膜や ITO 膜、絶縁膜には LaZrO 膜、及びポリシラザンやシルセスキオキサンベースの SiO_2 膜、半導体膜にはジルコニウム・インジウム(ZrInZnO)膜を用いた。この AM-BP に電気泳動材料シートをラミネートして解像度 101.6ppi のディスプレイを作製した。その結果、世界で初めて酸化物のみを用いてこのディスプレイの駆動に成功し、表示パターンの不揮発性も確認出来た。

画素トランジスタは逆スタガ構造を有し、フォトリソグラフィー工程で作製される。プロセス最高温度は 550℃である。

作製した TFT-EPD パネルの画素ピッチは 250μm x 250μm、解像度は 101.6ppi、開口率は 84.6%である。容量線とドレイン電極間で 5.22pF の保持容量が形成されている。画素 TFT のサイズはチャネル幅が 20μm、チャネル長が 40μm である。ディスプレイサイズが 6mm x 6mm、画素数が 24 x 24 となる。

TFT の伝達特性は真空プロセスで作製した TFT と遜色のない性能が得られた。この全液体プロセス TFT を用いた EPD は、電源と表示信号を切った状態でも表示パターンを維持しており、EPD の特長を示している。その結果、ディスプレイとしての駆動にも世界で初めて成功した。

②n-RP 法による TFT および AM-BP の作製研究

n-RP 法によるデバイスに用いる酸化物材料として、フォトリソプロセス法で実績のある表 1-5 に示す酸化物材料を選定した。

表 1-5　n-RP 法によるデバイスに用いる酸化物材料(各世代は開発の経緯を示している)

Layer	第 1 世代	第 2 世代	第 3 世代
S/D 電極	RuO	ITO	LaRuO/ITO
チャネルストッパー	SiO_2	シルセスキオキサン	ZrO
チャネル	InO	InGaO	SCS-InO
絶縁膜	LaZrO	SiO_2	LaZrO
ゲート電極	RuO	Pt(フォトリソ)	Pt(フォトリソ)
基板	合成石英基板	合成石英基板	合成石英基板

n-RP 法を行う酸化物材料の前駆体には表 1-6 に示す原料を用いた。インプリントした時に流動性を持つこと、焼成時に熱収縮が少ないことを条件とした。

表 1-6　n-RP プロセスを行う酸化物前駆体材料とその前駆体

酸化物材料	原料錯体化合物	溶媒
RuO	Ru(NO)(OAc)	プロピオン酸
InO	In-acac	プロピオン酸
ZrO	Zr-ブトキシド、Zr-2EH	プロピオン酸
ITO	In-acac、Sn-acac	プロピオン酸
LaZrO	酢酸ランタン、Zr-2EH	プロピオン酸
InGaO	In-acac、Ga-acac	プロピオン酸
LaRuO	La-acac、Ru(NO)(OAc)	プロピオン酸

パターニング薄膜形成プロセスとして、① 目的の材料を直接インプリントして残膜除去を行いパターニングする方法（基本プロセス：図 1-22)。② ハードレジストを熱インプリントした後ドライエッチによりパターニングする方法(ハードレジストの n-RP 法によるパターニングプロセス：図 1-23)。n-RP 法が不可能な材料をパターニングするときに使用する。

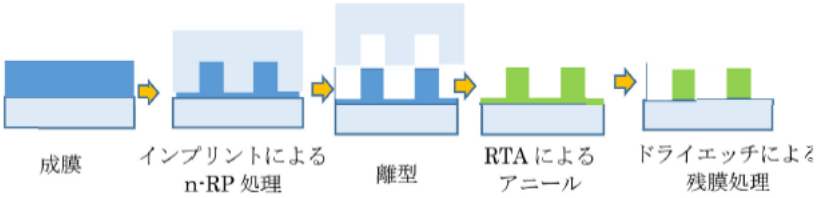


図 1-22　n-RP 法を用いたパターニング薄膜形成の基本プロセス

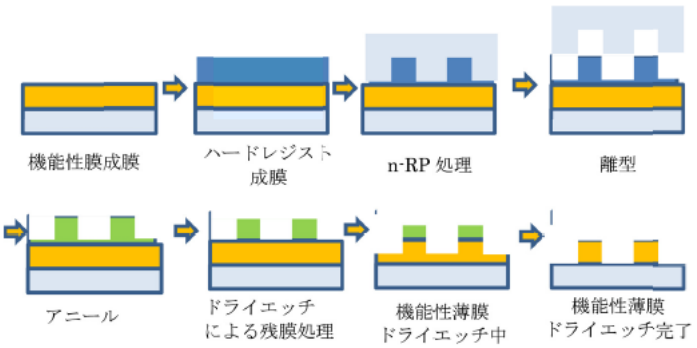


図 1-23　ハードレジストの n-RP 法によるパターニングプロセス

n-RP 法によるアライメントはアライメントを行う装置と、インプリントを行う装置を別々に分ける方式を採用した。TFT 各層のパターニング評価のため、テストパターンモールドを作製しプロセス条件の最適化を行った。結果、各層のパターニング条件を決定でき、TFT 駆動のための TEG(Test Element Group)作製に移った。

これまでのフォトリソで作製、評価してきたパターンをモールドに適用し、 TEG パターンでの TFT 作製と駆動を試みた。その結果、ON/OFF 比で二桁ではあったが、初めて全層 n-RP 法による TFT の駆動に至った[22]。

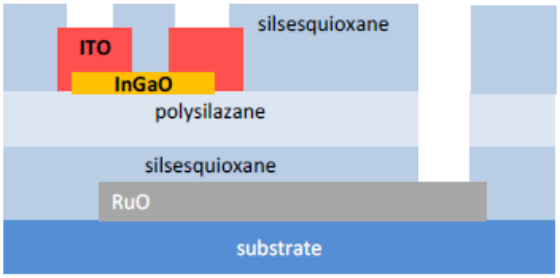


図 1-24　作製した TFT 構造

画素サイズ 100μm をターゲットとし、TFT の構造(図 1-24) の最適化等を行うと共に、チャネルストッパーをエッチングストッパーとして利用し、チャネルを同時に分離することで、チャネルからストッパーまでを連続的に成膜した結果、画素サイズ 100μm で ON/OFF 比で六桁と良好な特性を得ることができた。

第2章　プロジェクト終了から現在に至る状況

2.1　プロジェクトの終了後の状況に関する基礎データ

2.1.1　調査方法

調査として、文献調査(プロジェクト報告書、解説、原著論文など)、インターネットによる調査、各種データベースによる業績(論文・特許・受賞他)の調査からなる基礎データ調査と、プロジェクト関係者や外部有識者へのインタビュー調査を行った。これに基づき、本プロジェクト期間中の成果の調査時点での発展状況および波及効果などについてまとめた。

(1)基礎データ調査の方法

基礎データ調査については、基本的にプロジェクトメンバーを対象として、プロジェクトの研究に関連した成果の発展状況に関し、文献による成果の把握と論文や研究助成金の獲得状況などのデータ調査を行った。各項目について利用したデータベースと調査範囲などを下記に記す。

①競争的研究資金の獲得状況

プロジェクトメンバー全員を対象として、本プロジェクトの研究内容に関連している研究課題について調べた(表 2-1)。データベースとしては、調査対象者の所属する研究室や本人の WEB サイトおよび KAKEN 科学研究費助成事業データベースなどの競争的研究資金に関する検索サイトと、補助的に WEB 検索サイトを利用した。

②論文

本プロジェクト期間中の論文は、2006 年～2015 年に発表されたものおよびプロジェクトの終了報告書に成果論文としてリストアップされている論文とした。成果論文リストの中で *in press*、*submitted* などと表記があり、その後発表されたものについても期間中の論文とした。ただし、特別重点期間として 2015 年まで 3 年延長されたので、その期間も含めた。以下、これらの論文を「成果論文」と定義する。

本プロジェクト終了後の論文として、2015 年 4 月以降に発表され、かつ本プロジェクトメンバーが著者になっている論文を収集した(ただし、本プロジェクト期間中の論文に含むものは除く)。収集した論文の中で、本プロジェクトとの関連を Abstract、引用関係などで確認し、関連のあるものを関連論文としてリストアップした。以下、これらの論文を「発展論文」と定義する。

データベースには、主としてエルゼビア社の Scopus を利用し、補完的にクラリベイトアナリティクス社の Web of Sciecne を利用した。

各論文についての評価の一つであるFWCI[6]、およびJournalの指標となるCiteScoreについても収集した。

③特許の出願・登録状況

本プロジェクト期間中の特許はプロジェクト終了報告書の成果リスト記載の特許とし、本プロジェクト終了後の特許は2015年4月以降に出願された特許とした。特許検索のデータベースとして、主に PatentSquare を利用し、補助的に特許情報プラットフォームとEspacenetを利用した。

④招待講演

プロジェクト関係者の本プロジェクト終了後の招待講演については、調査対象者の所属する研究室や本人のWEBサイト、WEB検索サイト、①で記述した文献データベースの会議録などを調査して収集し、主な招待講演に関してはインタビューの際に確認した。

⑤受賞

プロジェクト関係者の本プロジェクト終了後の受賞実績を調査対象者の所属する研究室や本人のWEBサイト、WEB検索サイトで調査し、研究総括およびグループリーダーに確認した。

⑥ベンチャー

インターネット検索およびベンチャー情報の記載のあるDBを用いて調査した。

⑦報道

日経テレコンおよびプロジェクト関係者のHPの情報を収集した。

⑧参加研究者の動静

終了報告書を元にプロジェクト参加研究者を特定し、プロジェクト参加時の職位、終了時の職位、および現在の職位を調査した。

(2)インタビュー調査の方法

インタビュー調査は、研究総括、本プロジェクトの主なメンバー数名、およびプロジェクトの成果とその後の下田や他の研究者について知見のある外部有識者 1 名を対象に実施した。プロジェクト関係者から、基礎調査で知り得た情報の本プロジェクトとの関連や、その後の展開などについての情報を収集した。

[6] FWCI(Field-Weighted Citation Impact)：1文献あたりの被引用数を世界平均(年別・分野別・文献タイプ別に算出)で割った数値。

2.1.2 競争的研究資金の獲得状況

本プロジェクト期間中から現在までのプロジェクトメンバーも含めた競争的資金の獲得状況を表 2-1 に示す。

表 2-1 競争的資金の獲得状況

JST　科研費　NEDO

研究期間（年度）	研究種目	研究課題	研究代表者	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	金額（億円）
2006～2014	ERATO	下田ナノ液体プロセス	下田 達也	■	■	■	■	■	■	■	■	■									20.44
2010～2013	ALCA	液体シリコン塗布プロセスによる高性能太陽電池	下田 達也					■	■	■	■										2.00
2015～2016	NEDO エネルギー・環境新技術先導プログラム	特長ある機能性液体材料の実用化に向けた研究	下田 達也										■	■							0.20
2016	研究成果展開事業(A-STEP)マッチングプランナープログラム「企業ニーズ解決試験」	金属透明電極の自己組織的形成方法の開発	下田 達也											■							0.03
2014～2015	科研費 挑戦的萌芽研究	パワー半導体への適用を目指した液体プロセスによる SiC 膜の研究	井上 聡（研究分担者:徳光永輔、下田達也、増田貴史）									■	■								0.04
2014～2019	CREST［統合 1 細胞解析のための革新的技術基盤］研究領域	多チャンネルプレーナ技術による生体組織分子解析とその神経疾患応用	高村 禅（研究分担者:下田達也）									■	■	■	■	■	■				3.46
2016～2017	科研費 挑戦的萌芽研究	溶液 SiC 材料による高品質固体膜の形成	増田 貴史											■	■						0.03
2017～2019	科研費 若手研究(A)	液体 Si ナノインプリントによる近赤外線センサの創製	増田 貴史												■	■	■				0.21
2017～2020	科研費 基盤研究(C)	溶液法を用いた SiC 物質の創製	村上 達也（研究分担者:増田貴史）												■	■	■	■			0.02

研究期間（年度）	研究種目	研究課題	研究代表者	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	金額（億円）
2019～2021	科研費 挑戦的研究(萌芽)	液体ゲルマニウムの創出	増田 貴史														■	■	■		0.05

2019年10月21日時点

2.1.3　論文の発表状況

成果論文および発展論文の全論文の Field-Weighted Outputs in Top Citation Percentiles[7]の論文数を表 2-2 に示す。

表 2-2　プロジェクトの論文投稿状況一覧

成果論文数	発展論文数	FWCI TOP%			
		10%以内		10%圏外	
		成果論文	発展論文	成果論文	発展論文
75	54	3	0	72	54

検索日 2019 年 10 月 31 日

(1)本プロジェクト成果に直接関わる論文

本プロジェクトの成果論文数をその被引用数の推移と共に図 2-1 に示す。また、被引用数上位 5 報の被引用数の概要を表 2-3 に示す。本プロジェクト終了後もコンスタントに引用されていることが分かる。また、被引用数上位 5 報の内容を見ると、シリコン系が 2 件、酸化物系が 2 件、n-RP 法が 1 件と本プロジェクト全体をカバーするような論文となっている。このことは、本プロジェクトの特定の研究というよりも、ナノ液体プロセスという取り組み全体が一定の評価を継続して得ているのではないかと考える。

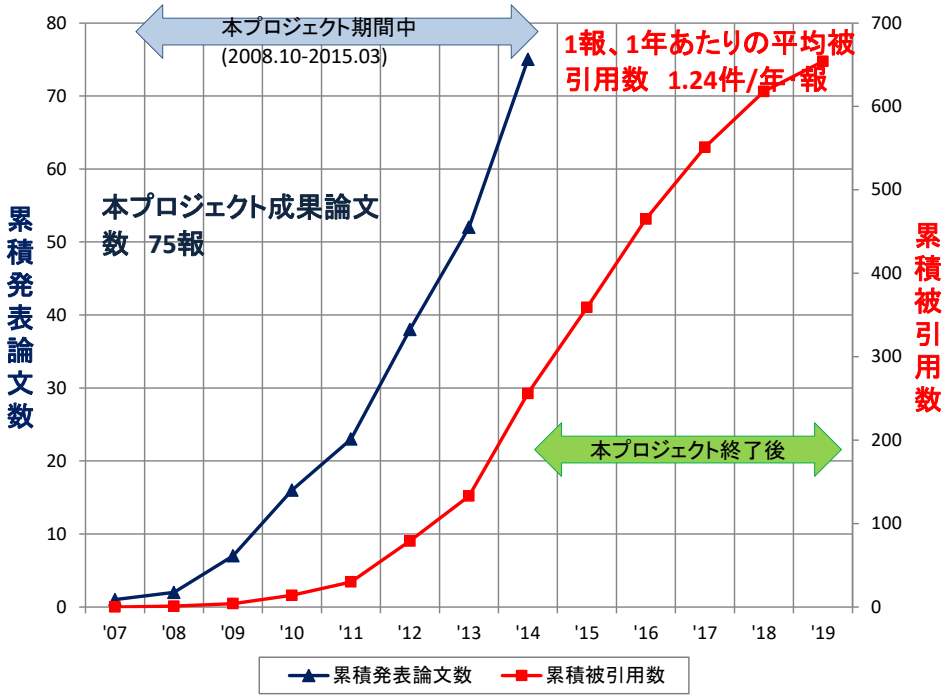


図 2-1　プロジェクトの成果論文の発表論文数と被引用数の推移
（検索 DB：Scopus　検索日：2019 年 11 月 26 日）

[7] 出版年別の FWCI が世界全体の上位 X%に含まれる文献数/ 率。X%以内は、X%以内に含まれる論文の数を示す

表 2-3　プロジェクトの成果論文の内、被引用上位 5 報の論文概要

No	著者名	タイトル	出版年	出版物名	巻	号	論文番号/ページ	被引用数	DOI	文献タイプ	FWCI	CiteScore2018
1	Umeda K., Miyasako T., Sugiyama A., Tanaka A., Suzuki M., Tokumitsu E., Shimoda T.	Impact of UV/O3 treatment on solution-processed amorphous InGaZnO4 thin-film transistors	2013	Journal of Applied Physics	113	18	184509	48	10.1063/1.4804667	Article	2.45	2.33
2	Tue P.T., Miyasako T., Li J., Tu H.T.C., Inoue S., Tokumitsu E., Shimoda T.	High-performance solution-processed ZrInZnO thin-film transistors	2013	IEEE Transactions on Electron Devices	60	1	6380602 (320-326)	41	10.1109/TED.2012.2227483	Article	3.14	3.09
3	Masuda T., Sotani N., Hamada H., Matsuki Y., Shimoda T.	Fabrication of solution-processed hydrogenated amorphous silicon single-junction solar cells	2012	Applied Physics Letters	100	25	253908	37	10.1063/1.4730614	Article	1.94	3.58
4	Masuda T., Matsuki Y., Shimoda T.	Pyrolytic transformation from polydihydrosilane to hydrogenated amorphous silicon film	2012	Thin Solid Films	520	21	6603-6607	34	10.1016/j.tsf.2012.07.028	Article	2.07	1.91
5	Kaneda T., Hirose D., Miyasako T., Tue P.T., Murakami Y., Kohara S., Li J., Mitani T., Tokumitsu E., Shimoda T.	Rheology printing for metal-oxide patterns and devices	2014	Journal of Materials Chemistry C	2	1	40-49	33	10.1039/c3tc31842g	Article	2.35	6.28

2019 年 11 月 26 日検索

(2)本プロジェクトの成果の発展、または本プロジェクトから波及した研究内容の論文

本プロジェクトの成果の発展、波及は計 54 報である。コンスタントに引用されていることは、本プロジェクト成果論文と同様な傾向にある。

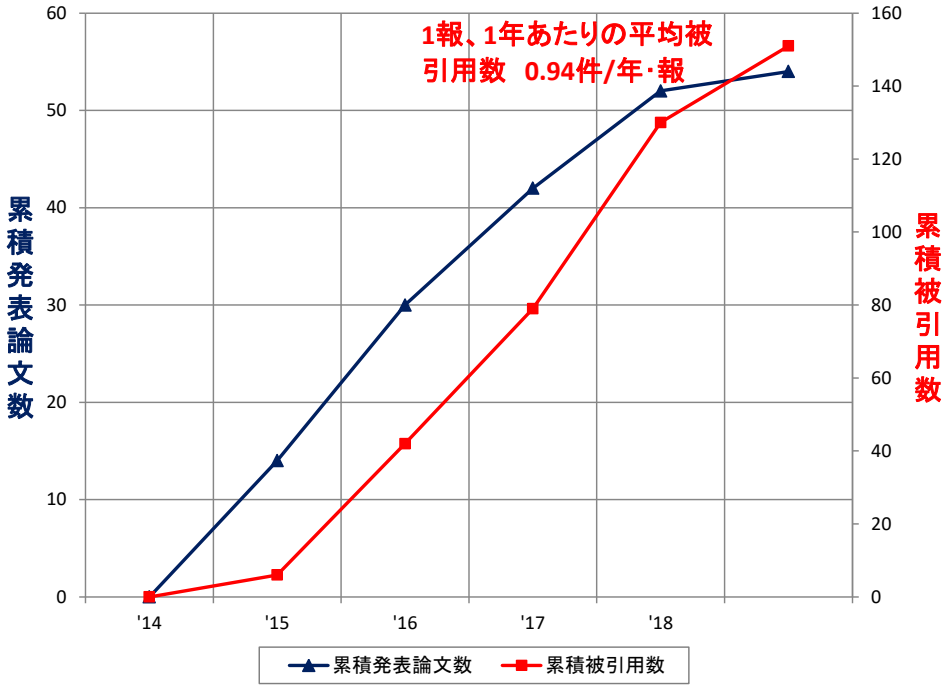


図 2-2　プロジェクト終了以降の発表論文の発表数と被引用数の推移
（検索 DB：Scopus　検索日：2019 年 11 月 26 日）

表 2-4　プロジェクトの成果の発展波及論文の内、被引用上位 5 報の論文概要

No	著者名	タイトル	出版年	出版物名	巻	号	論文番号/ページ	被引用数	DOI	文献タイプ	FWCI	CiteScore2018
1	Trifunovic M., Shimoda T., Ishihara R.	Solution-processed polycrystalline silicon on paper	2015	Applied Physics Letters	106	16	163502	18	10.1063/1.4916998	Article	1.50	3.58
2	Shen Z., Masuda T., Takagishi H., Ohdaira K., Shimoda T.	Fabrication of high-quality amorphous silicon film from cyclopentasilane by vapor deposition between two parallel substrates	2015	Chemical Communications	51	21	4417-4420	12	10.1039/c4cc09026h	Article	0.92	6.12
3	Murakami Y., Li J., Shimoda T.	Highly conductive ruthenium oxide thin films by a low-temperature solution process and green laser annealing	2015	Materials Letters	152		121-124	10	10.1016/j.matlet.2015.03.084	Article	0.83	2.99

No	著者名	タイトル	出版年	出版物名	巻	号	論文番号/ページ	被引用数	DOI	文献タイプ	FWCI	CiteScore2018
4	Murakami Y., Li J., Hirose D., Kohara S., Shimoda T.	Solution processing of highly conductive ruthenium and ruthenium oxide thin films from ruthenium-amine complexes	2015	Journal of Materials Chemistry C	3	17	4490-4499	10	10.1039/c5tc00675a	Article	0.73	6.28
5	Masuda T., Takagishi H., Yamazaki K., Shimoda T.	Direct Imprinting of Liquid Silicon	2016	ACS Applied Materials and Interfaces	8	15	9969-9976	7	10.1021/acsami.6b01617	Article	0.50	8.69
5	Kawajiri R., Takagishi H., Masuda T., Kaneda T., Yamazaki K., Matsuki Y., Mitani T., Shimoda T.	Well-defined silicon patterns by imprinting of liquid silicon	2016	Journal of Materials Chemistry C	4	16	3385-3395	7	10.1039/c5tc03684d	Article	0.66	6.28

2019 年 11 月 26 日検索

2.1.4　特許の出願・公開・登録状況

本プロジェクトの期間中と終了後の調査時点に至るまでの特許出願状況を表 2-5 に示す。期間中の出願が国内 63 件(内 42 件登録)、海外 35 件(内 22 件登録)、プロジェクト終了後は国内 13 件(内 2 件登録)、海外 10 件(内 1 件登録)出願されている。

プロジェクト期間中、終了後も含めて国内出願した特許のうち、59 件が企業との共願、1 件が企業の出願(全体の 78%)である。本プロジェクトは、実用への期待が高く企業との連携が進んでいるものと考えられる。

表 2-5　プロジェクトの特許出願状況一覧

	出願件数		登録件数	
	国内	海外	国内	海外
プロジェクト期間中	63	35	42	22
プロジェクト終了後	13	10	2	1
合計	76	45	44	23

検索日：2020 年 1 月 9 日

2.1.5　招待講演

下田は、本プロジェクト期間中に海外で 8 件、国内で 21 件の招待講演を行っている。プロジェクト終了後は海外 2 件、国内 9 件の講演を行い、ナノ液体プロセスの普及に努めて

いる。

本プロジェクトのリーダーであった徳光英輔も、本プロジェクト期間中に海外で 1 件、プロジェクト終了後に海外で 3 件の講演を行っている。

2.1.6 受賞状況

プロジェクト終了後、本プロジェクト研究員の増田貴史が van der Waals 力の設計力を活用した高機能な天然染料を創出し、国連の「持続可能な開発目標」の達成を目指す優れた活動として 2019 年に文部科学大臣賞を受賞した。

2.1.7 ベンチャー企業の設立状況

増田は、Van der Waals 力の理解による材料の設計手法を染色化学に適用し、2012 年に金沢市を拠点とし、地域資源を活用した草木染め染料や染色技法を研究開発する会社としてククルスを設立した。ククルスをベースにした活動は、2019 年の文部科学省大臣賞の受賞に繋がっている。

2.1.8 報道関係

本プロジェクト期間中は、朝日、東京読売、日本経済、毎日、日刊工業各新聞等多数のメディアに、合わせて 51 件の報道が取り上げられた。プロジェクト終了後は、増田について、草木染め関係で 30 件以上の報道がなされている。

2.2 各研究テーマの進展状況

2.2.1 シリコン系の展開

本プロジェクトでは、液体シリコンを用いるデバイスとして薄膜太陽電池の開発を行った。この液体プロセスでpin構造を作製可能とした結果を受け、先端的低炭素化技術開発(ALCA)での研究課題「液体シリコン塗布プロセスによる高性能太陽電池」で研究を進めた。ここでは、シリコンインクを作製し、その塗布・焼成によりa-Si膜を形成する手法を中心に検討した。p、i、n層 3層とも液体シリコンを用いて製膜したセルにおいて、初めて2.2%の変換効率を達成した。また、p層のみ触媒CVD(Cat CVD)にて製膜したセルにおいて、平坦基板上で4.4%、テクスチャ基板上で5.5%の変換効率を持つセルの作製に成功した。これら研究の中で、スリットコーターでSiインクを塗布する方法とは別に、シクロペンタシラン(CPS)をグローブボックス内の常圧環境下で加熱気化させて、常圧で a-Si膜を熱CVDにより製膜できる技術(liquid source vapor deposition:LVD法)を発見した[23]。

温度を変化させてLVD法で製膜したa-Si膜の表面写真から、基板温度が300℃を超えると表面が茶褐色状となり、a-Si膜の形成が確認された[8]。

LVD法は、常圧環境で行えることに加え、300℃程度以上に加熱された箇所のみに製膜が起こる現象であるため、原料を有効に使えるという長所があり、本プロジェクトで検討してきた溶液法と同様の長所を持つ。

さらに、膜密度については溶液法では、2.0g/cm^{3}であったものが、2.2g/cm^{3}とCVDフィルム並みの値を示す(表2-6) ことが分かった。これは、溶液法の場合には、焼成工程による脱ガスの影響で、膜内部に空隙ができるのに対し、LVD 法では表面から膜が形成される機構のため、緻密な膜が形成できるからである。

表2-6 LVD法により作製したa-Si膜の物性[9]

	LVD Film (膜厚 10nm)	CVD Film
屈折率 @589nm	4.57	～4.6
膜密度(g/cm^3)	2.22	2.2～2.3
Microstructure Factor (Si-H_2/Si-H結合比)	<0.2	0～0.2
バンドギャップ(eV)	1.62	1.6～1.7
スピン密度(cm^{-3})	5x10^{15}	～1x10^{15}
酸素濃度(cm^{-3})	2x10^{18}	<10^{19}
炭素濃度(cm^{-3})	3x10^{18}	<10^{19}
光導電率(S/cm)	1.1x10^{-5}	>1x10^{-5}
暗導電率(S/cm)	5.3x10^{-12}	<1x10^{-11}
明暗導電率比	2.0x10^6	>10^6
γ値	0.52	<0.6

[8] 下田ナノ液体プロセスプロジェクト最終評価資料

[9] 先端的低炭素化技術開発(ALCA)での研究課題「液体シリコン塗布プロセスによる高性能太陽電池」終了報告書

気化させる CPS に、事前に白リン(P_4)、デカボラン($B_{10}H_{14}$)を含有させておくことで、n 型および p 型の a-Si 膜を形成することができ、またそれらの混入量により、堆積膜の導電性を制御できることを明らかにした[10]。

これらの結果から、LVD 法という真空装置の不要な簡便な製膜系が、汎用の CVD の代替技術の可能性を見出すことができた。

本プロジェクト終了後、LVD 法が、スリットコーターの代替だけではなく、コーティングが不可能なナノポアの表面に a-Si 膜を作製することができることを見出し、複雑な形状を持つ材料等へ展開した。また、液体シリコン材料では、近年重要性が高まっているパワーデバイスに使われる SiC について展開した。

さらに、本プロジェクトで進めたデルフト工科大学の石原との単一結晶粒チャネル薄膜トランジスタの共同研究の展開として、多結晶 Si 薄膜トランジスタについて低温化を進め、200℃の作製温度で紙基板が使用可能なことを実証した。

上記本プロジェクト終了後の展開について以下に示す。

(1)常圧 LVD 法によるナノレベル細孔内 Si 膜への展開

本プロジェクト終了後、LVD 法の被塗工面の形状を選ばないという特徴を活かした検討を進めた。その検討の中で、LVD 法を用いてアスペクト比 70 の 3.5nm の直径の穴に CPS を付着させ、半導体シリコン層を形成することを検討した。

単分散メソポーラスカーボン球(MMCS)に、LVD 法を用いてナノポアに CPS を付着させ、400℃で加熱分解することによって固体シリコン膜(Si-MMCS)を形成した(図 2-3)[24]。

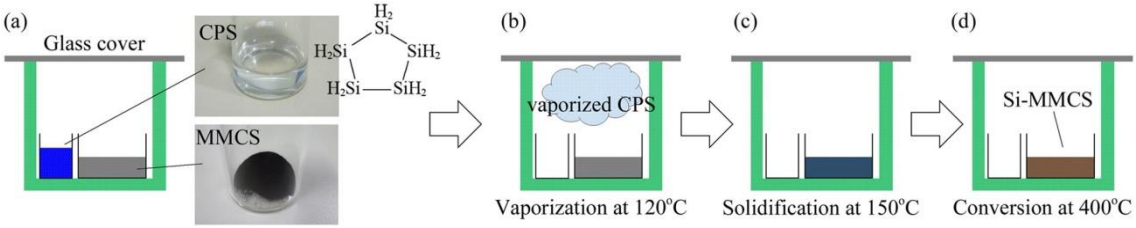


図 2-3　CPS を用いた LVD プロセス図[24]

ナノポアまで CPS が付着していることを確かめるために、MMCS を 1000℃で焼成し、炭素成分を分解し、CPS を SiO_2 に酸化したところ、元々の MMCS が分解し、MMCS の表面に付着した SiO_2 からなるレプリカの球を得ることができた(図 2-4)。このレプリカ球の SEM 像から、CPS がナノポアに均一に付着していることが分かった。

[10] 先端的低炭素化技術開発(ALCA)での研究課題「液体シリコン塗布プロセスによる高性能太陽電池」終了報告書

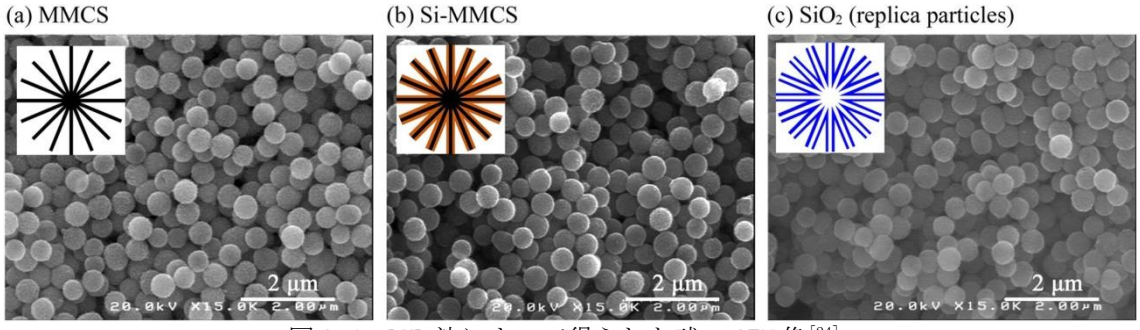


図 2-4　LVD 法によって得られた球の SEM 像[24]

(a)MMCS、(b)Si-MMCS、(c)SiO_2(レプリカ球)：1000℃で焼成することで、炭素成分を分解することで得られた、SiO_2からなるレプリカの球

また、MMCS、Si-MMCS の吸脱着等温実験で図 2-5(b)に見られるように、Si-MMCS では、MMCS で見られた 3.5nm 径のピークが無くなっている。このことによって、LVD 法による CPS のナノポア付着を別の角度からも確認できた。

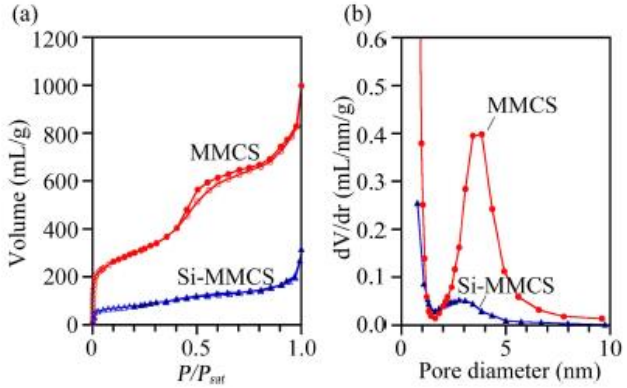


図 2-5　MMCS、Si-MMCS の吸脱着等温実験(a)、MMCS、Si-MMCS の穴径分布(b)[24]

また、Van der Waals 力理論によって、CPS の MMCS に対する吸着を解析すると、CPS の分子体積が水、トルエン、シラン等よりも大きいことによって、容易にキャピラリー凝縮が生じることが説明できることが分かった。さらに、相対蒸気濃度 P/P_{st}、計算から得られる限界液膜厚 lc の値がそれぞれ 0.76、1.14nm 以上の場合に図 2-6、図 2-7 に示すようにシリコンのナノポアへの堆積が LVD 中に生じる。このキャピラリーに液が充填され、その後の過熱でシリコン膜が形成されるために、ナノポア内に均一にシリコン膜を作製することができる。液体コーティング法では、ナノポア内に液を均一に充填すること自体は不可能であり、CVD ではナノポアの表面付近からシリコンが堆積するために、充填するのに大変長い時間がかかるうえ均一なシリコン膜を得ることができないことから、ナノポアへの膜形成における LVD 法の優位性は明らかである。

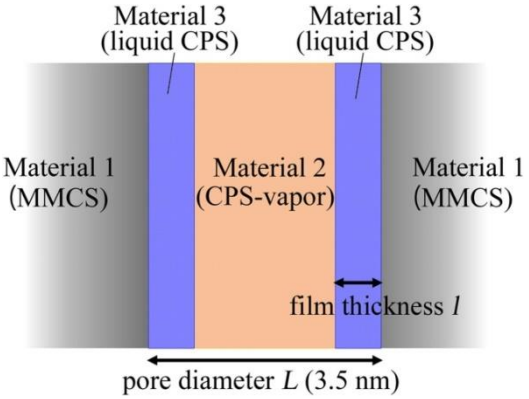


図 2-6　LVD による MMCS の内部壁への液体 CPS の吸着プロセス図[24]

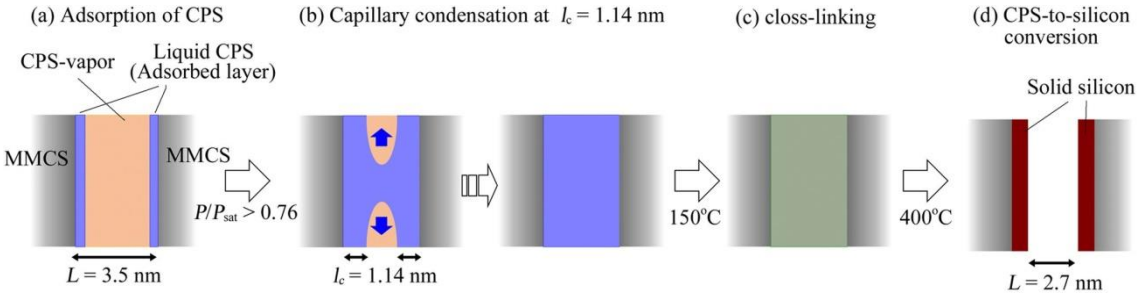


図 2-7　LVD 中に生じるシリコンのナノポアへの堆積プロセス[24]

この LVD を利用した微細孔の内部にシリコン膜を作製するというユニークな手法は、開発が進む高密度メモリやロジック IC に要求されるナノレベルで複雑な箇所、例えば超多層堆積層を貫く細孔内等におけるシリコン膜作製などの活用に大きく期待され、原料メーカー、液体 Si インクメーカー、装置メーカー等により注目され、一部企業と実用化に向けて動いている[11]。

この技術は、ムーアの法則に代表される横方向の微細化に限界が見えてきた中で、半導体層を縦方向に多層化することによって体積当たりの集積度を高めるための必須の技術と考えられるため実用化の期待が高い。

(2)SiC パワーデバイスへの展開

本プロジェクトから展開した ALCA(液体シリコン塗布プロセスによる高性能太陽電池)において、LVD で形成する p 型 a-Si 層は、特にドーピング量が多い領域ではバンドギャップ(BG)が小さくなるため、光吸収による損失が大きく、十分な電流が得られない問題があった。この問題の解決のため、ワイドギャップ化を目的に、CPS にシクロペンテンを混入した材料からの LVD を試みた。シクロペンテンの添加量に対応して、BG が増大しており、a-SiC 膜の形成が可能であることを明らかにした[12] [25]。

この a-SiC 膜に $B_{10}H_{14}$ を添加して B ドープ a-SiC 膜の特性を見た結果、BG1.9eV 付近の膜で、デバイス応用可能な p 型 a-SiC の膜が形成できることが分かった。

[11] 研究総括インタビューより
[12] 先端的低炭素化技術開発(ALCA)での研究課題「液体シリコン塗布プロセスによる高性能太陽電池」終了報告書

このようにして得られた SiC 作製技術をベースに、SiC パワーデバイスの液体プロセスによる作製を目的に、科研費挑戦的萌芽研究「パワー半導体への適用を目指した液体プロセスによる SiC 膜の研究」(研究代表者：井上聡)(2014 年度～2015 年度)が採択され、研究を発展させた。本研究では、液体シリコン材料である CPS と液体カーボン材料であるヘキセンを原料として図 2-8 のように SiC インクを合成した。

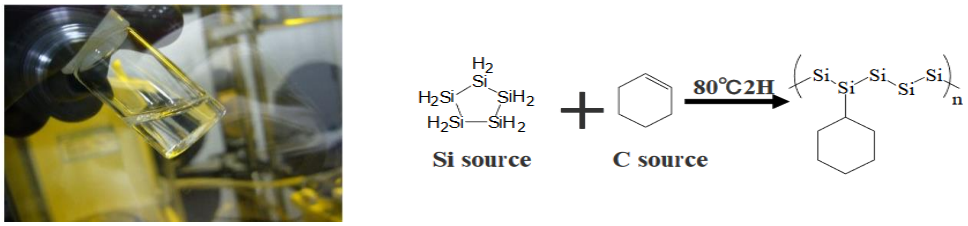


図 2-8　SiC インキ(左)と合成スキーム(右)[13]

SiC インクを用いた SiC 膜の成膜は、図 2-9 に示すような LVD 法によるものである。

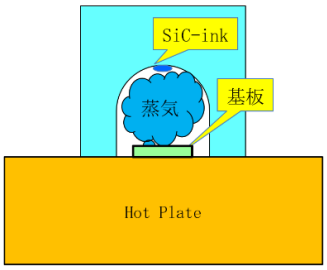


図 2-9　LVD 法による SiC 膜の成膜[14]

LVD 法により p 型 Si 膜を作製し、IPES(Inverse photoemission spectroscopy)法により CBM(Conduction band minima)を、PYS(Photon yield spectroscopy)法により VBM(Valence band maxima)を測定したところ、SiC インクにおけるカーボン材料比率の増大に伴い、CBM と VBM それぞれが BG の増大する方向にシフトすることが確認された[26]。

SiC パワーデバイスでは、P^+-SiC 領域と金属配線間のコンタクト抵抗が従来問題になっている。これは、P^+-SiC の VBM と金属配線の仕事関数のギャップに起因する。そのため、カーボン材料比率を調整した SiC 膜を用い、SiC パワーデバイスにおけるコンタクト抵抗の低減を実現した。

LVD 法による SiC 膜の作製では、触媒も酸化工程も使用していないため、不純物の少ない a-SiC 膜形成が期待できる。このため、CPS と 1-hexyne から 50℃の反応条件下で Hydrosilyation によって得られる Polydihydrosilane with pendant hexyl group(PSH)からセラミックに至る反応を調べた。ポリマーは、150℃から架橋が始まり、380℃からポリマーネットワークへの炭素の挿入が始まる。この挿入された炭素は sp^3 結合となっていることが特徴である。このため、形成された a-SiC 膜の導電性は、真空製膜された a-SiC 膜

[13] 科研費挑戦的萌芽研究「パワー半導体への適用を目指した液体プロセスによる SiC 膜の研究」(研究代表者：井上聡)(2014 年度～2015 年度)研究成果報告書
[14] 科研費挑戦的萌芽研究「パワー半導体への適用を目指した液体プロセスによる SiC 膜の研究」(研究代表者：井上聡)(2014 年度～2015 年度) 研究成果報告書

と同レベルの値を示し、LVD 法は不純物の少ない a-SiC 膜作成法であることを明らかにした[27]。

科研費挑戦的萌芽研究「溶液 SiC 材料による高品質固体膜の形成」(研究代表者：増田貴史)(2016 年度～2017 年度)では、CPS とアセチレンとの光反応による SiC の形成の反応中間体(活性種)に関して検討した。この結果、Si-C形成の起点としてsilyl もしくはsilyleneがアセチレンを取り込むことが分かった(図 2-10)。この知見は、液体 SiC の「液体→固体」変換過程における分子の状態や構造を追跡し、その膜物性を制御するための鍵となる。

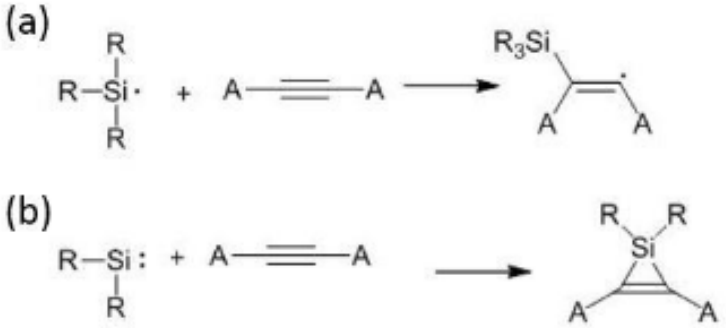


図 2-10　液体 SiC の推定生成機構[15]
(a)silyl+alkyne、 (b) silylene+alkyne

さらに科研費基盤研究(C)「溶液法を用いた SiC 物質の創製」(研究代表者：村上達也)(2017 年度～2020 年度)では、CPS とアセチレンとの光反応による SiC の形成の反応について詳細な検討を進め、光反応の起点になるのが CPS モノマーでなく、CPS ダイマーである事を明らかにした。現在、反応機構の解析とともに、反応によって得られた薄膜の解析についても検討を進めており、「液体 SiC」という新材料の創出に留まらず、「液体」からのアプローチを前提とした SiC 半導体の研究の実現を近づけている。

また、科研費挑戦的研究(萌芽)「液体ゲルマニウムの創出」(研究代表者:増田貴史)(2019 年度～2021 年度)では、同じ 14 族にある Si と Ge の反応類似性に着目し、「液体 Si」の合成法・精製法を Ge へと展開し、「液体 Ge」を創出する研究を開始した。

(3) 多結晶 Si 薄膜フレキシブルトランジスタへの展開

本プロジェクトでは、液体 Si によって得られた a-Si に高エネルギー密度のエキシマレーザを照射することで、ポリイミド基板上に単一結晶粒 SiTFT を作製した[16]。

本プロジェクト終了後に、液体 Si を塗布し、UV 照射したポリシランに、XeCl エキシマレーザ(308nm、28ns)を照射することで多結晶 Si が、最高プロセス温度 350℃でガラス基板およびポリイミドフイルム上で得られることを見出した[28]。

[15] 科研費挑戦的萌芽研究「溶液 SiC 材料による高品質固体膜の形成」(研究代表者：増田貴史)(2016 年度～2017 年度)研究成果報告書
[16] Ishihara R.,et.al., “ Single-grain Si thin-film transistors on flexible polyimide substrate fabricated from doctor-blade coated liquid-Si”, Appl. Phys. Lett., 2013, 102, 243502.

この結果を受けて、紙基板上での検討を進めた。紙基板では、溶液洗浄プロセスを用いることができないため､紙上にコーティングしたポリシランから直接多結晶 Si 膜へ変換する必要がある。

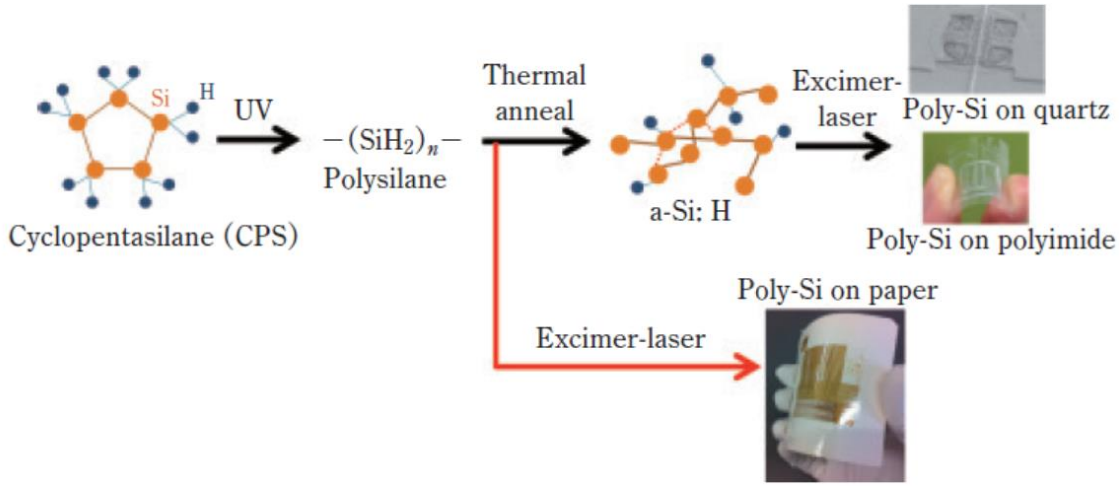


図 2-11　液体 Si から多結晶 Si 膜への変換プロセス[29]

紙上に液体 Si を塗布、UV 照射したのちに、パターン状にエキシマレーザを照射するプロセスを図に示す。ラマン分光測定の結果から、多結晶 Si をパターニングすることができたことが分かった[29]（図 2-11)。

さらに、プロセスで多結晶 SiTFT を作製した。これらのプロセスは溶液洗浄プロセスを用いていないため、紙を基板に用いることができる技術である[29],[30]。

この TFT のトランジスタ特性として、明確な遷移特性とピンチオフを持つ出力特性が得られた[29]（表 2-7)。

実用化に向けては、漏れ電流の改良等の課題はあるものの、今後、植物由来材料の紙基板との組み合わせで、環境にやさしい生分解可能な商品包装用電子タグ、フレキシブルディスプレイや経口摂取可能なバイオセンサなどへの応用展開が期待できる。さらに、溶液洗浄プロセスを用いることなく、TFT を作れることは、プリンタブルエレクトロニクスの適用範囲を拡げる可能性がある。

表 2-7　多結晶 SiTFT の特性値[29]

	pMOS	nMOS
移動度(cm/Vs)	6.2	2.0
閾値(V)	-7.3	7.8
S 値(mV/dec.)	27	600
ゲート漏れ電流(A)	1 x 10^{-8}	1 x d10^{-12}
オン/オフ値	～3	～3

(4)ハマカー定数の計算方法の論文化

本プロジェクトでは、溶液により成膜した膜の品質に対して、Van der Waals 力の考え方に基づいて整理した。本プロジェクト終了後、Van der Waals 力を左右するハマカー定

数の計算方法を論文化することで、貧溶媒・良溶媒の選定、コーティング膜形成、粒子の分散性、吸着・密着性の評価等で有用となる Van der Waals 力の考え方の普及を進めた[31]。

2.2.2　酸化物系の展開

本プロジェクトでは、微細プリンティング手法であるナノレオロジープリンティング法(n-RP 法)、クラスターゲルという溶液状態および酸化物前駆体ゲルの構造の解明、酸化物材料溶液(半導体材料、導電体材料、絶縁体材料、強誘電体材料など)、応用デバイス(電気泳動ディスプレイなど)を開発した。

本プロジェクト終了後、酸化物については、本プロジェクトで見出された UV/オゾン処理による、PZT、LaZr0 等の低温作製について検討した。PZT については、この低温作製のメリットを活かし、ピエゾエレクトリック膜、さらにはそれをアレイ化したデバイスの開発を進めた。また、酸化物薄膜トランジスタの低温形成を検討し、200℃以下のプロセスで作製された電気泳動ディスプレイを実証した。

n-RP 法は、クラスターゲルという溶液のコンセプトを用いることによって、RuLa0 では 30nm の細線の作製に成功し、従来の印刷技術では達成できないナノレベルのパターニングが実現できることを示した。

以下では、酸化物系および、重要なプロセス要素技術である n-RP 法の展開、新たな材料を用いた液体プロセスによる金属配線の開発について示す。

(1) ピエゾエレクトリック PZT 膜の展開(アクチュエーターへの応用)

本プロジェクトでは、原料溶液にアミンを添加することで、PZT 膜を 400℃で成膜できることが分かった。本プロジェクト終了後に、アミン等の不純物を嫌う化学増幅型レジストを用いる電子部品などの用途向けに検討した結果、PZT 膜をオゾン雰囲気下において 200℃で UV 照射するというプロセスを組み込むことで、高い残留分極(30μC/cm^2)、低い漏洩電流(<10^{-6}A/cm^2)、高い破壊電圧(38V)を持つ PZT 膜を得ることを見出した(図 2-12、図 2-13)[32]。成膜温度の低下メカニズムは、UV/オゾン処理することで、パイロクロア相の生成を抑えられ、直接ペロブスカイト相を形成できるためであり、この結果アミン添加と同様に 450℃で良好な PZT 膜を得ることができる。ここで得られた PZT 膜の残留分極は、23.6μC/cm^2、保磁力場は 70.9kV/cm であり、アクチュエーターの作製が可能となった。

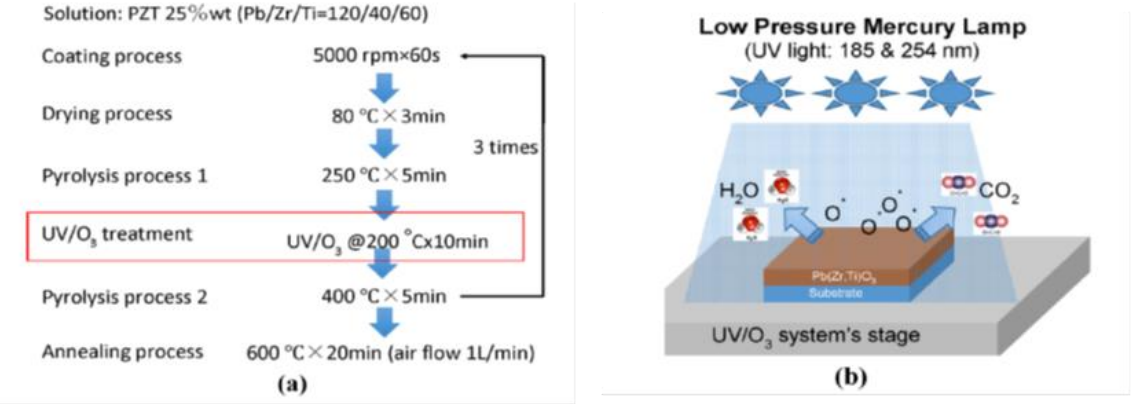


図 2-12　(a)PZT 膜作製プロセス、(b)UV/オゾン処理概念図[32]

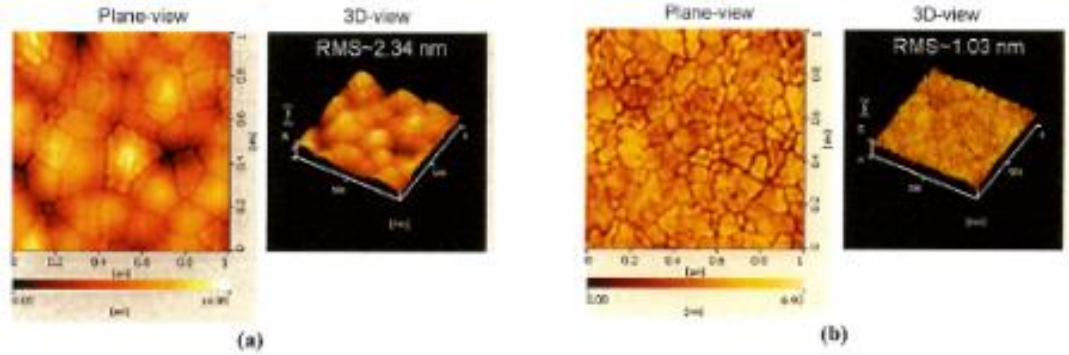


図 2-13　600nm 厚の PZT 膜の AFM イメージ[30]

この結果を受け、図 2-14 に示すようにアクチュエーターを作製した。アクチュエーターとして、10V で 130nm の最大変異を示した(図 2-15)[33]。

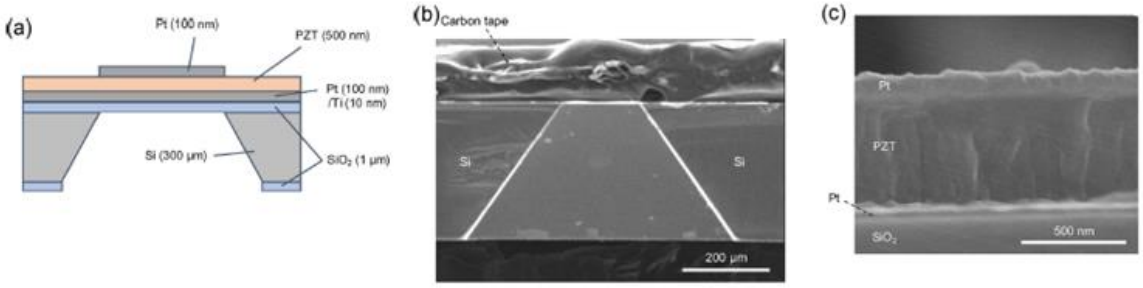


図 2-14　(a)アクチュエーターの概念図、(b)作製したアクチュエーター、(c)PZT 膜[33]

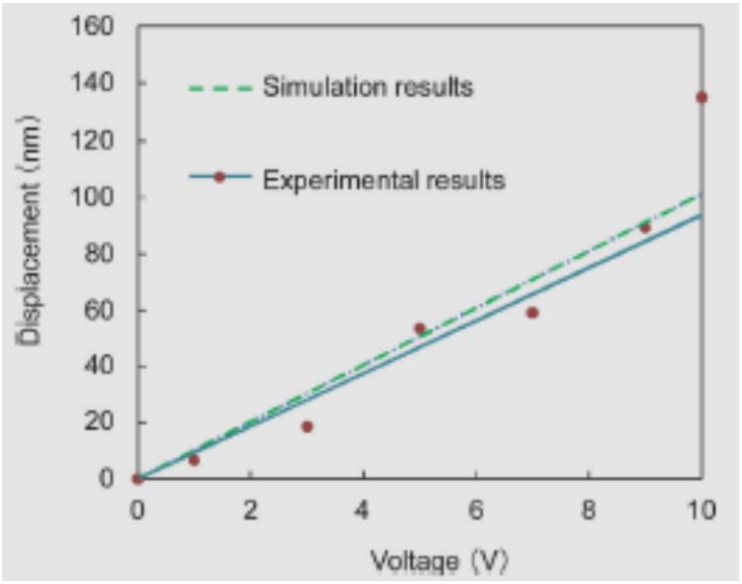


図 2-15　印加電圧に対する変異の関係(実測値とシミュレーションの比較)[33]

PZT アクチュエーターを用い、アクティブマトリックスの TFT 上にアレイ状にアクチュエーターを形成した(図 2-16)。アクチュエーターアレイ形成に用いた材料およびプロセス

条件を表 2-8 に示す。作製したアクチュエーターアレイの光学顕微鏡写真を図 2-17 に示す[34]。

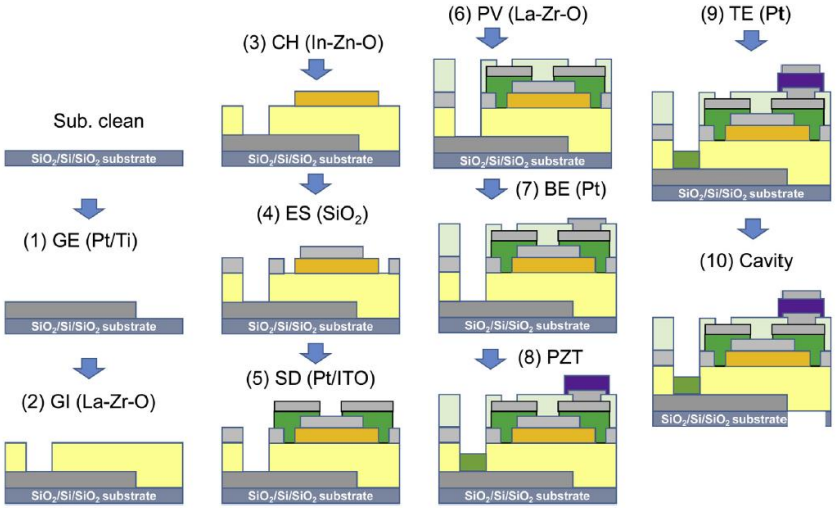


図 2-16　酸化 TFT アクティブマトリックス上への
PZT アクチュエーターアレイの形成スキーム[34]

表 2-8　PZT アクチュエーターアレイ形成に用いた材料およびプロセス条件[34]

Layer	Materials	Deposition	Precursor Materials	Annealing condition	Thickness (nm)
GE	Pt/Ti	RF-sputtering	Pt	R.T	100/10
GI	La-Zr-O	Spin-coating	$La(O_2C_2H_3)_3$, $Zr(OC_4H_9)_4$	550 °C/O_2/10 min	250
CH	In-Zn-O	Spin-coating	$In(NO_3)_3$, $Zn(NO_3)_2$	500 °C/O_2/10 min	20
ES	SiO_2	Spin-coating	Polysilazane	500 °C/wet-O_2/30 min	100
SD	Pt/ITO	RF-sputtering	Pt, ITO (Sn 5%)	R.T	100/50
PV	La-Zr-O	Spin-coating	$La(O_2C_2H_3)_3$, $Zr(OC_4H_9)_4$	450 °C/air/10 min	200
BE	Pt/Ti	RF-sputtering	Pt	R.T	100/10
Piezoelectric	PZT	Spin-coating	Metal alkoxide-based	450 °C/air/60 min	450
TE	Pt/Ti	RF-sputtering	Pt	R.T	100/10

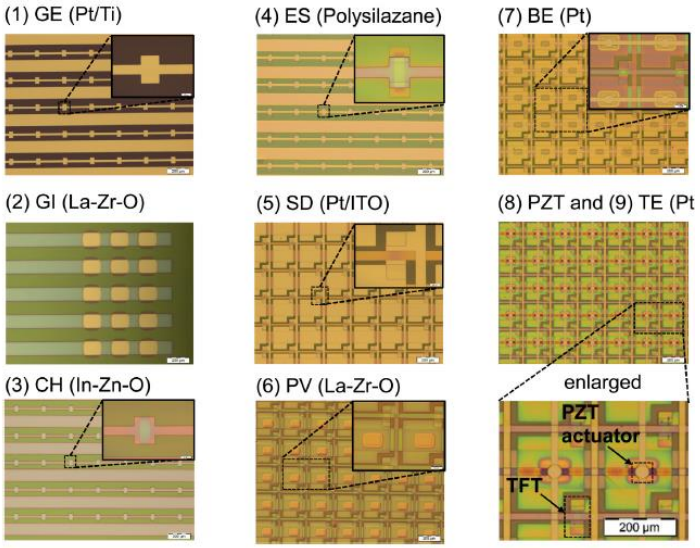


図 2-17　前図に対応する光学顕微鏡写真[34]

図2-18に示すように、アクチュエーターアレイを構成しているPZTアクチュエーターは、ある周波数で、印加電圧による変位が大きく変化することから、マイクロポンプとして使

える。PZT アクチュエーターのマイクロポンプアレイ上に検体の細胞組織を載せることで、位置情報と連動した物質の採取が可能となる。

さらに、PZT アクチュエーターは、ピエゾ MEMS、マイクロ流路、センサ等への展開が期待できる。

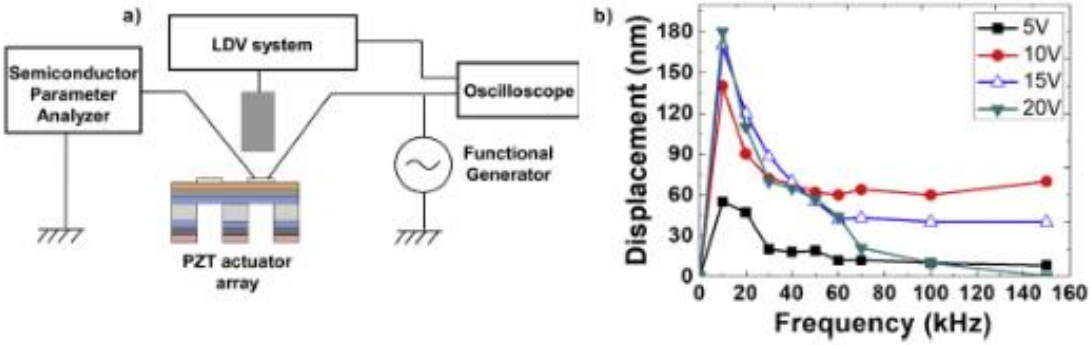


図 2-18　(a) 集積 PZT/TFT アクチュエーターアレイの変異測定のセットアップ、(b)異なった印加電圧での典型的な PZT アクチュエーターの周波数に対する変異の応答曲線[34]

このようにして得られたマイクロポンプアレイによる細胞解析マイクロデバイスの提案によって、北陸先端大学の高村禅は、2014 年度からの CREST[統合 1 細胞解析のための革新的技術基盤]研究領域「多チャンネルプレーナ技術による生体組織分子解析とその神経疾患応用」に採択された。この研究では、組織表面や切片、培養細胞ネットワークなど、2 次元面にある個々の細胞中の mRNA や代謝物を、細胞の位置情報を保ったまま抽出し、次世代シーケンサや質量分析機により 1 分子レベルで解析可能とするデバイスの実現を目的としている。このため、各測定点に微小なアクチュエーターを備えた細胞解析ユニットを構築する。解析ユニットは図 2-19 に示すように PZT アクチュエーターで細胞内容物を抽出する[17]。これにより、1 細胞内の異なる部分での内容物の解析を実現する(図 2-20)。

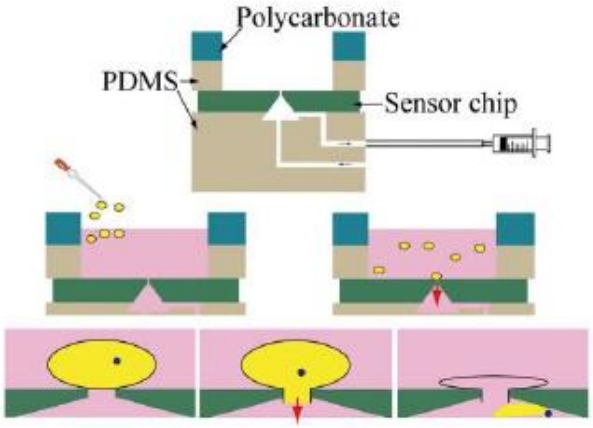


図 2-19　微細孔による細胞内容物抽出スキーム[18]

[17] [統合 1 細胞解析のための革新的技術基盤]H27 年度実績報告書
[18] [統合 1 細胞解析のための革新的技術基盤]H27 年度実績報告書

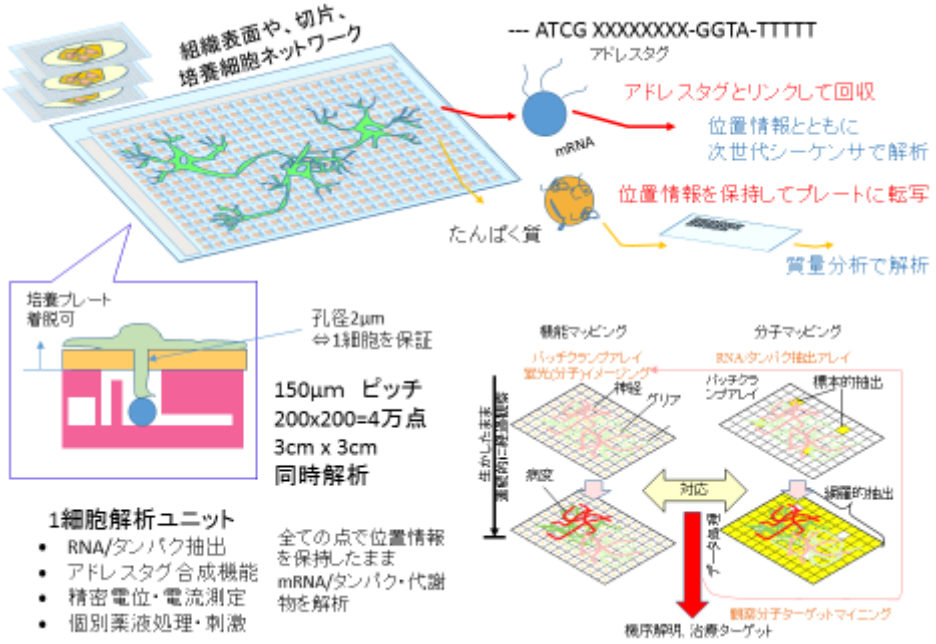


図　2-20　細胞解析ユニットアレイによる生体組織分子解析とその神経疾患応用[19]

(2) LaZr0 (LZ0) の展開（絶縁体の低温化成膜への展開）[35]

本プロジェクトでは、オートクレーブ処理によって高い絶縁性のある LZ0 膜を開発することに成功した。

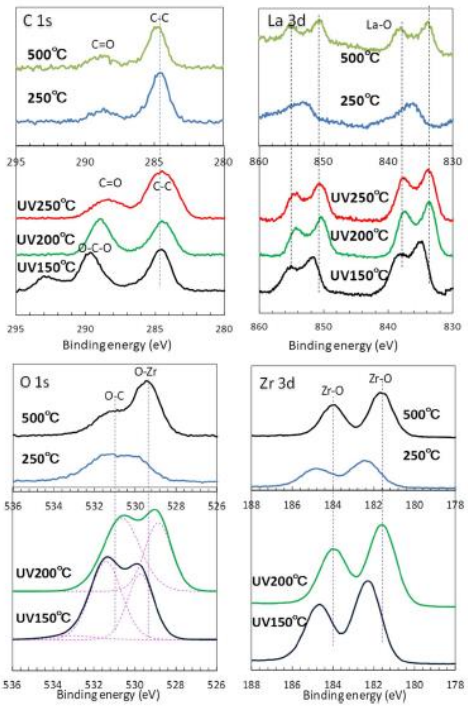


図 2-21　XPS スペクトル（La/Zr 比 3/7、180℃5h の AC 処理）[35]
フィルムは 100℃で乾燥した後、UV/オゾン処理を施した。

[19] 高村禅提供資料

プロジェクト終了後、低温化を検討し、UV/オゾン処理を行うことで、有機物の分解が促進されることを見出した。250℃、500℃の熱処理のみの膜と 200℃で UV/オゾン処理した膜の厚みを比較した結果、処理後の厚みはほぼ同じになることが分かった。膜の厚みの減少は、有機物の分解によるものであり、200℃で UV/オゾン処理した膜は、500℃で熱処理した膜に近い組成になっている。

得られた膜を XPS で分析したところ(図 2-21)、200℃で UV/オゾン処理した膜は、ほぼ500℃で熱処理した膜と同様の構造であることを確認した。

この絶縁膜を使用して図 2-22 に示すように 200℃で TFT を作製した。TFT は、ON/OFF 比 10^6 の優れた特性を示しており、低温作製 LZO 膜が、半導体用途に使用できることが明らかとなった。また、この TFT は高い相互コンダクタンスを示し、見かけの移動後が 3000cm^2/Vs にもなる新奇な特性を示した。この特性は、LaZrO がイオン液体に匹敵する極めて高い誘電率を持つことに由来することが分かった[20]。

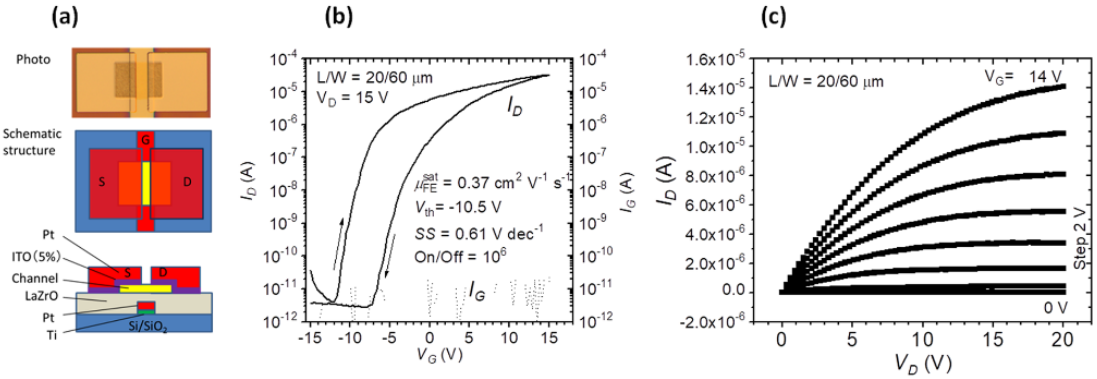


図 2-22　200℃で作製した TFT[35]
(a)構造、(b)伝達特性、(c)出力特性 La/Zr 比 3/7、180℃5h の AC 処理膜、
150℃で UV/オゾン処理

UV/オゾン処理による低温化は、In0 でも進め、200℃のプロセス温度で半導体膜を作製することができた[36]。本プロジェクトの展開で、数多くの酸化物の低温化を実現できれば、酸化物トランジスタを低温プロセスで作製でき、基板としてプラスチックフィルム、紙等が使われるフレキシブルエレクトロニクスへの展開が可能になる。

(3)低温形成電気泳動ディスプレイ(EPD)の開発(酸化物 薄膜トランジスタの低温形成の展開)

2015 年度～2016 年度　国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「エネルギー・環境新技術先導プログラム」「特長ある機能性液体材料の実用化に向けた研究」では、本プロジェクトで実証した電気泳動ディスプレイ(EPD)において、TFT を構成する各層の材料の低温形成方法を確立し、超低コストのフレキシブル EPD を実現するために

[20] Li J., Tsukada H., Tue P. T., Akiyama K., Nakazawa H., Takamura Y., Shimoda T., "High-transconductance indium oxide transistors with a lanthanum-zirconium gate oxide characteristic od an electrolyte ", Journal of Applied Physics, to be published.

紙を基板として用いることを目指した。紙を基板として用いるため、プロセス最高温度は紙が変質しない最高温度である 200 ℃を目標とした[21]。

ゲート絶縁膜材料として LZO を用い、前駆体溶液には金属-酸化物コアに有機配位子(リガンド)が配位した溶質を溶媒に溶解させた溶液を高圧下での加熱処理(オートクレーブ処理)を行ったハイブリッドクラスター溶液を用いた。この溶液を塗布し得られるゲル膜に UV アニールを施して LZO 膜を低温形成した。

チャネル材料として、InO を用い、低温プロセスにおけるチャネル材料の前駆体候補に炭素を含有しない硝酸塩を採用した。材料は InO および InZnO の 2 種類で溶媒は純水およびジメチルエーテルとし、四種類の溶液を作製した。次に、溶液から作製した前駆体ゲル薄膜に対し熱処理および UV アニールを行って低温形成を行った。

ゲート絶縁膜材料として LaZrO、チャネル材料として InO を用いた TFT の構造を図 2-23 に、特性を表 2-9 に示す。

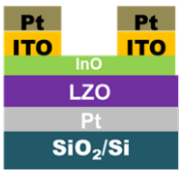


図 2-23　TFT の構造

表 2-9　最高プロセス温度 200℃で作製した酸化物 InO/LaZrO 系 TFT の特性

絶縁体前駆体	on/off	V_{th} (V)	SS (mV/dec)	μ_{sat} (cm^2/Vs)	ヒステリシス (V)	リーク電流(A) (V_G = 10V)
LZ37-acbuPrA	10^6	1.2	1,000	2.45	2.0	1.0×10^{-11}
LZ37-acacbu2ME	10^5	1.2	286	2.2	0.4	8.1×10^{-10}

膜のバリア性を評価するために、ポリイミドフイルムを基板とした最高プロセス温度 200℃で形成した LZO 膜の水分透過率及び酸素透過率を測定した。結果、目標値(1g/day・m^2)に対して一桁以下低く、優れた水及び酸素のバリア性の膜であることが分かった(表 2-10)。

表 2-10　LaZrO 膜の水分透過率及び酸素透過率

	PI only	AlO/PI (2wt% PVP)	LaZrO/PI
水の透過率 (g/day・m^2)			
簡易法 (図 4) (40°C, 90% RH)	1.2~1.4 (50μm thick)	1.4	0.3~0.5
MOCON 法 (40°C, 90% RH)	--	--	0.06~0.10
PI maker data (38°C, 90% RH)	1.7 (25μm thick)	--	--
酸素の透過率 (cc/day・m^2)			
MOCON 法 (30°C, 70% RH)	--	--	0.085 (試料 1) 0.155 (試料 2)
PI maker data (30°C)	0.8 (25μm thick)	--	--

[21] NEDO 平成 27 年度～平成 28 年度成果報告書　エネルギー・環境新技術先導プログラム「特長ある機能性液体材料の実用化に向けた研究」。なお、2.2.2(3) 低温形成電気泳動ディスプレイ(EPD)の開発の図表は、全て本報告書による

EPD 用の TFT にはチャネル膜形成後に保護層としてチャネルストッパー層[39]が必要であるため、ポリシラザン(PSZ) 由来の SiON 膜を検討した。また、電子ペーパーの実装を行うために必要な素子の保護膜(パッシベーション層)として、SiOR 膜を検討した。

以上の材料を統合して、画素構造を持つ電子ペーパー用アクティブマトリックスバックプレーン(AM-BP)を 200℃以下で動作確認のリファレンスのため、先ずはガラス基板上に形成することを検討した。表 2-11 に AM-BP を構成する層と材料と溶液そしてプロセス条件を示す。

表 2-11　AM-BP を構成する層と材料と溶液そしてプロセス条件

Layer	Material	Precursor Material	Solvent	Annealing Condition
Gate-line	Pt/Ti	Sputter		RT
Gate Insulator	La-Zr-O	La-acetate Zr-butoxide	PrA	UV-N_2 / 200℃ / 60 min ×8
Channel Layer	In-O	$In(NO_3)_3$-$2H_2O$	H_2O	UV-O_3 / 200℃ / 5 min
Chanel Stopper	SiO_2	Polysilazane		UV-N_2 / RT / 30 min O_3 / 200℃ / 30 min
Source-line / Drain Electrode	Pt/ITO	Sputter		RT
Passivation	SiO_2	Silsesquioxane		UV-N_2 / 200℃ / 30 min
Pixel Electrode	Pt	Sputter		RT
Contact Electrode	Al	Sputter		RT

このようにして得られた低温で作製された EPD の表示の様子を図 2-24 に示す。良好に動作している様子が確認された。

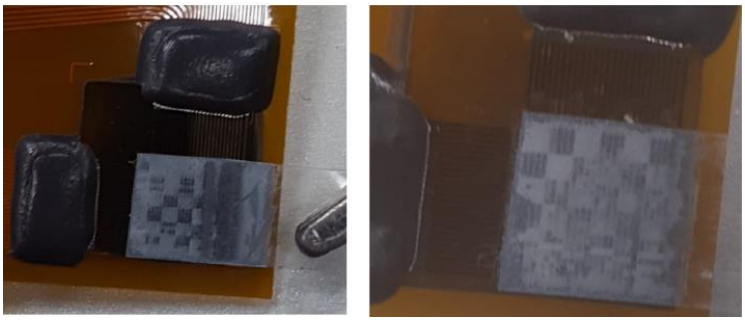


図 2-24　電気泳動ディスプレイの表示の様子[42]

2.2.3　n-RP 法の展開

本プロジェクトでは、n-RP 法を開発し、従来の印刷技術では達成できないサブμm レベルのパターニングが可能であることを示した。酸化物材料のみならず液体シリコンの n-RP 法も可能になった。プロジェクト終了後も、n-RP 法の研究は活発に行われ、酸化物では TFT と TFT アレイデバイスの開発を行った。さらに企業と共同研究にも進展した。液体シリコンの n-RP 法においては、科研費若手研究(A)「液体 Si ナノインプリントによる近赤外線セ

ンサの創製」（研究代表者：増田貴史）（2017 年度～2020 年度）で、研究を進めている。酸化物材料 n-RP 法においては、つぎなる進展があった。

(1)微細化

RuLaO では、クラスターゲルの n-RP 法適性を最適化すること、および Ru-La 系が広い範囲でアモルファス状態を保つことを利用して、30nm の細線の作製に成功している[37]。

(2)TFT 構造とプロセスの改良

ERATO プロジェクト期間中に TFT が n-RP 法で作製可能であることを示した。これをベースにして、プロジェクト後に安定した方向に n-RP プロセスで実用的な構造の TFT の開発を行った。

TFT 特性は、ON/OFF 比 10^7, S 値 80mV/dec, 移動度 8.4cm^2/Vs であった[38]。

(3)短チャネル TFT

本プロジェクトの目的に沿い n-RP 法で可能な限り微細なトランジスタの作製を試みた。TFT の n-RP 法で形成されたナノギャップの AFM 像、TFT の各層の断面の EPMA 画像から L=160nm の TFT の作製が確認できた。この TFT は良好な動作を示し、特性は ON/OFF 比 10^7, S 値 1.7V/dec, 移動度 1.6cm^2/Vs を得た[39]。

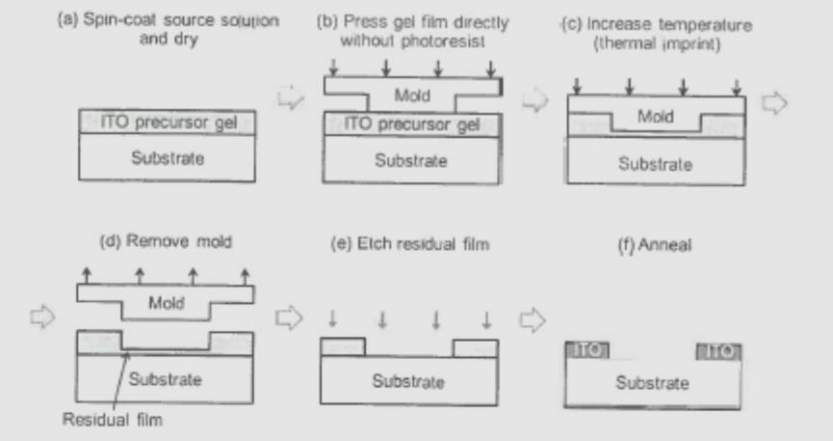
(4)EPD 用 TFT バックプレーン

n-RP 法を用いて、TFT を縦方向 24 個、横方向 24 個、合計 576 個集積した EPD(電気泳動ディスプレイ)用 TFT バックプレーンを作製した。ゲート電極は最初 RuO を n-RP 法で形成したが、最終的に信頼性の高い Pt を採用した。チャネル、チャネルストッパー、ソース、ドレインは n-RP 法で作製した。このような多層のデバイスを作製するには、アライメントが必要である。この目的のために精度が5μmのアライメントシステムを同時に開発した[40]。

作製した TFT バックプレーン(TFT アレイ-2)の光学顕微鏡写真と伝達特性から、ゲート電極以外層を n-RP 法によって、複雑なデバイスが作製できることを示した。Ru 電極のプロセス信頼性が確保できれば、n-RP 法のみでも作製が可能である。

(5) 簡易プロセス

また徳光は、図 2-25 のようなソース、ドレイン電極およびチャンネルを同じ ITO で構成する TFT を n-RP 法で作製するプロセスを提案した。ここで、ITO は、強誘電体の絶縁層上で薄膜の場合には空乏層となり絶縁性になることを利用した。このような構成によって、n-RP 法のモールド除去後のエッチングプロセス(図 2-25 上の(d)の工程)を省略でき、より簡便なプロセスになることを示した。n-RP 法の最適な条件を検討し、ITO の膜厚をチャンネル層で 20nm 以下、ソース、ドレインで 110nm 以上にすることで、TFT として作動することを確認した[41]。



n-RP 法のプロセスフロー

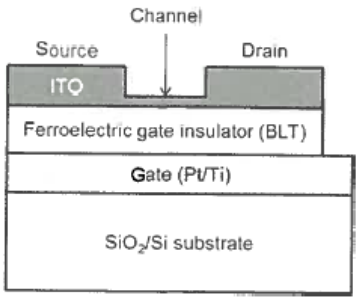


図 2-25　n-RP 法で作製した TFT の構造[41]

2.2.4　新たな材料を用いた液体プロセスによる金属配線の開発

下田は、2015 年度～2016 年度 NEDO「エネルギー・環境新技術先導プログラム」「特長ある機能性液体材料の実用化に向けた研究」において、液体プロセスを用いた応用として、電磁シールド材、自動車のフロントガラスのヒーター等に用いられる金属配線の開発を進めた[22]。これら用途においては、視覚的に透明である必要があり、μm レベルの微細化が要求される。

ポリプロピレンカーボネート(PPC) 樹脂の①インプリント性、②撥水性、③UV に対する撥水保持性、④熱分解性、を利用すると、PPC バンクを利用した水溶性金属インクの自己組織的パターニングが可能になるのでは、という発想の下に、図 2-26 のようにインプリントで PPC のパターンを形成した後に、PPC の撥水性を利用して Ag インクを塗布した後に、PPC を分解することで、水系のナノ Ag インクの自己組織的パターニングを行った[23]。

[22] NEDO 平成 27 年度～平成 28 年度成果報告書　エネルギー・環境新技術先導プログラム「特長ある機能性液体材料の実用化に向けた研究」。なお、2.2.4 新たな材料を用いた液体プロセスによる金属配線の開発の図 2-44～2-48 は、本成果報告書による

[23] 下田達也, 井上聡, 深田和宏, 西岡聖司, 藤本信貴, 鈴木正博, 特許第 6481865 号

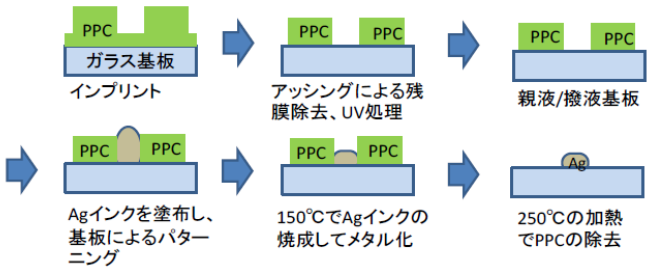


図 2-26　PPC バンクの形成とそれを利用した Ag インクの自己組織的パターニング

このようにして得られた銀線の光学顕微鏡を図 2-27 に、SEM 像、AFM 像を図 2-28 に示す。

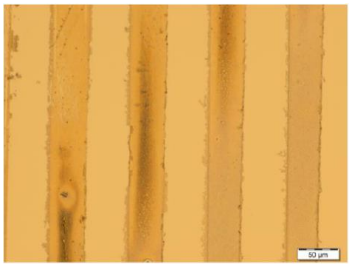


図 2-27　銀線の光学顕微鏡

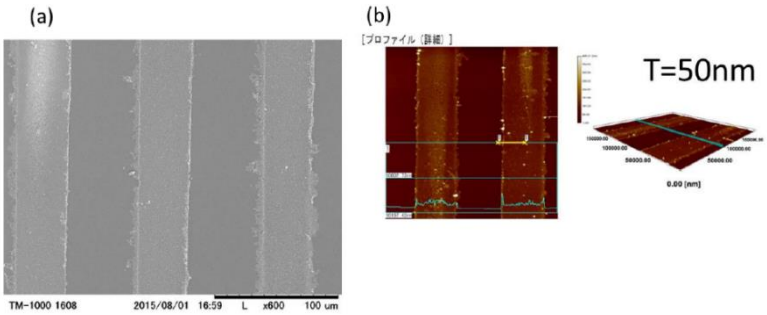


図 2-28　(a)SEM 像、(b)AFM 像

ライン/スペース=50/50μm では、図 2-28 に示すようなパターンを形成できた。さらなる微細化のため、水系インクをエタノールで希釈し、表面張力を下げたインクによってパターンの溝に入りやすくすること、さらに銀パターンとガラス基板との密着力向上のための密着層を設ける等の改良を加えることで、図 2-29 に示すような 50μm 以下の微細パターンの形成が可能となった。

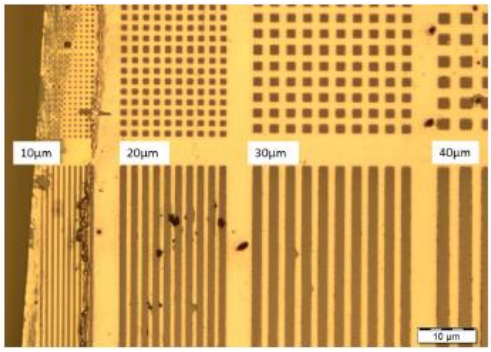


図 2-29　密着層を導入した PPC バンクを用いたパターニング結果(反射像)

さらに、図 2-30 に示すように銀パターンに銅メッキを施し、微細銅配線の作製に成功した。

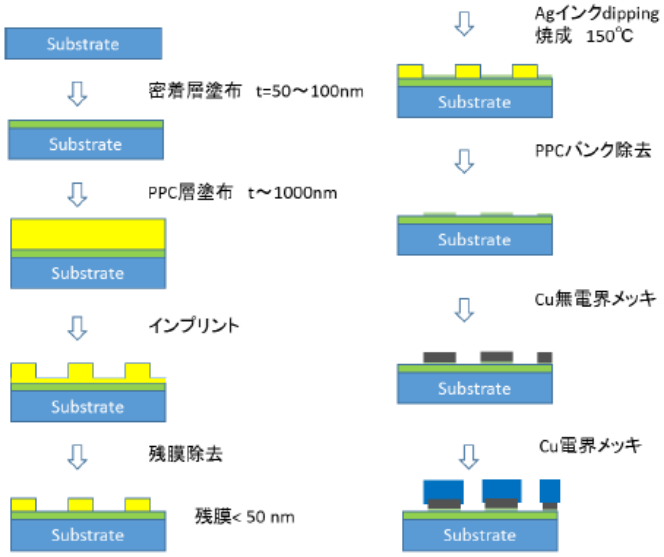


図 2-30　インプリントで形成した PPC バンクを利用した自己組織化銀配線の形成と
それを利用した銅配線形成プロセスの構築

この研究結果を受けて、研究成果展開事業（マッチングプランナープログラム A-STEP（企業検証フェーズ）「金属透明電極の自己組織的形成方法の開発」（2016 年度）において、PPC 樹脂の分子量と分子量分布の最適化、インプリント条件の最適化を行い、表 2-12、表 2-13 に示すような当初設定した目標を達成した特性を持つ金属透明メッシュ電極、フレキシブル微細配線基板を得ることができた[24]。用途としては、金属透明メッシュ電極、表示体、照明、低コスト太陽光発電分野等が期待できる。さらに、ITO 代替を狙った電磁シールド材、自動車のフロントガラスのヒーター等実用化を目指して企業との共同開発を進めている。このような微細配線技術は、大日本印刷株式会社でも 5G 用アンテナとして開発のアナウンス[25]をしており、様々な形状を印刷技術で実現できればその用途は今後さらに拡大すると考えられる。

表 2-12　金属透明メッシュ電極の性能

項目	目標値	実績値
基板	ガラス	ガラス
基板サイズ	10cm 角	10cm 角
線幅(Cu)	3～8μm	5μm
抵抗率	＜4μΩcm	3.94μΩcm
密着力	＞0.5kJ/m^2	＞0.5kJ/m^2
透過率	85%	96%
シート抵抗	＜100Ω/□	＜5.97Ω/□

表 2-13　フレキシブル微細配線基板の性能

項目	目標値	実績値
基板	ポリイミド	ポリイミド
L/S(Cu)	10μm/10μm	5μm

[24] 平成 29 年度ベンチャー・ビジネス研究活動報告書「微細金属配線の自己組織的形成」。なお、表 2-14、2-15 は本活動報告書による

[25] https://www.dnp.co.jp/news/detail/1191309_1587.html

抵抗率	＜4μΩcm	3.94μΩcm
密着力	＞0.5kJ/m^2	＞0.5kJ/m^2

2.3 プロジェクト参加研究員の活動状況

本プロジェクトに関係したリーダー、研究員、研究補助員33名のうち、現時点で16名が企業に関係しており、8 名が北陸先端大学に関係している。海外に帰国したと思われる研究者が2名、他大学で活動している研究者が2名である。

液体シリコン関係は、増田が、北陸先端大学で講師として継続して研究を行っている。酸化物を利用するという立場で、共同研究者であった北陸先端大学教授の高村が、バイオセンサ用途で研究を進めている。北陸先端大学教授の徳光は、デバイスの開発で、Dam Hieu Chi は北陸先端大学准教授として、理論面で「高齢者の健康自立を支えるコミュニティ形成のための地域情報分析・統合システムの開発」など社会科学、医歯薬学分野にもわたる様々なテーマでの研究を進めている。理論グループに在籍した杉山は現在山梨県立大学の准教授を務めている。また酸化物材料研究で実績のあった Phan Trong Tue は北陸先端大学の高村研の助教を務めたのち、現在東工大の助教として活躍しいている。

2.4 第2章まとめ

本プロジェクトのシリコン系の成果は、液体シリコンを用いるデバイス創製に必要となる、液体シリコンプロセス(CPS の合成と重合、塗膜形成、固体膜形成、ナノパターン形成など)、液体シリコン材料(半導体材料、導電体材料、絶縁体材料)、応用デバイス(薄膜太陽電池、単一結晶粒薄膜トランジスタ)の開発であった。本プロジェクト終了後、薄膜太陽電池については効率向上を目的に、ALCA で研究を進め、2.2%の変換効率を達成した。その研究の中で、スリットコーターで Si インクを塗布する方法とは別に、CPS をグローブボックス内の常圧環境下で加熱気化させて、常圧で a-Si 膜を熱 CVD により製膜する技術 LVD 法を発見し、良好な a-Si 膜を得た。この方法は、スリットコーターの代替だけではなく、コーティングが不可能なシリカ球内のナノポアの表面に a-Si 膜を作製することができることを見出した。この技術は、開発が進む高密度メモリ、微細ロジック IC 等における多層膜を貫くアスペクト比が大きい nm レベルの超微細化孔内へのシリコンや SiO_2 の充填形成にきわめて有効であることが分かった。IC 産業において微細化孔内へのシリコンや SiO_2 の充填は従来の気相法が直面している大きな技術課題であったが、液体シリコンを用いることで解決される可能性がでてきた。

液体シリコン材料では、近年重要性が高まっているパワーデバイスに使われる SiC について、溶液法と上記 LVD 法による作製を進めた。溶液法によるパワーデバイスへの展開の一歩となった。

本プロジェクトで、デルフト工科大学の石原と進めた単一結晶粒チャネル薄膜トランジスタの研究の展開として、多結晶 Si 薄膜トランジスタについて低温化を進め、200℃の作製温度で紙基板が使用可能なことを実証した。この結果は、環境に優しいフレキシブルエレクトロニクスの一歩になると期待される。

本プロジェクトの酸化物系の成果は、微細プリンティング手法であるナノレオロジープリンティング法(n-RP 法)、クラスターゲルという溶液状態および酸化物前駆体ゲルの構造の明確化、酸化物材料溶液(半導体材料、導電体材料、絶縁体材料、強誘電体材料など)、応用デバイス(EPD ディスプレイなど) の開発であった。n-RP 法では、それに適する液状材料のクラスターゲルという構造を見出し、その構造の詳細を明らかにした。この手法を用い、RuLaO で 30nm の細線の作製に成功し、従来の印刷技術では達成できないナノレベルのパターニングが実現できることを示した。さらにクラスターゲル構造を採用することによって酸化物材料のプロセス性を高められることが明らかになった。本プロジェクトでは UV/オゾン処理によって、PZT、LaZrO 等で低温作製化を実現したが、クラスターゲル構造をとることで UV/オゾン処理はさらに効力を増すことができる。このクラスターゲル構造を促進させるためにオートクレーブ処理は有効で、プロセスの低温化、膜質の向上等が図れることを明らかにした。低温下の具体例として、PZT については、低温作製のメリットを活かし、ピエゾエレクトリック膜、さらにはそれをアレイ化したデバイスの開発を進め、細胞解析のマイクロデバイスといった分野に発展させた。また、NEDO の助成金を受け、酸化物薄膜トランジスタの低温形成を検討し、200℃以下で電気泳動ディスプレイの実証を行い、フィルム、紙といった基板を用いたフレキシブルエレクトロニクスの可能性を示した。また、酸化物溶液を、従来のゾルゲル法、MOD 法といった経験的な捉え方ではなく、クラスターゲルという溶液状態の構造を見出し、その構造を解明することで科学的なアプローチとプロセスを設計することが可能となった。すなわち、良質な酸化物薄膜を形成する汎用的な手法の一つが示せたことになる。この知見を含めた本プロジェクトの成果を書籍にすることで、クラスターゲル構造手法の普及を図っている。

液体プロセスを用いた応用として、NEDO の助成金を用いて大面積で可能な微細金属配線の開発を進め、当初設定した 5μm 以下などの目標を達成し金属透明メッシュ電極、フレキシブル微細配線基板を得た。用途としては、表示体、照明、太陽光発電分野など幅広い展開が期待できる。

第3章　プロジェクト成果の波及と展望

3.1　科学技術への波及と展望

3.1.1　水素化シリコン化合物(Si-H)

炭化水素化合物に比べ同じ四族の元素であるシリコンと水素の化合物に関する研究はほとんど行われてこなかった。理由としてこの化合物を扱う困難性があげられる。水素化シリコン化合物は極めて活性であり空気中で扱えず､酸素分圧 1ppm 以下の高性能なグローブボックスが必要になる。作業をすべてグローブボックス中で行うので実験の難度は極めて高い。しかし水素化シリコン化合物のみが半導体グレードの Si の候補であるので、本プロジェクトではあえてこの化合物を選んだ。幸いにも ERATO プロジェクトでは研究費・研究期間に余裕があり、また本プロジェクトでは企業からの情報と人材に恵まれ、難度の高い研究を十分遂行することができた。おそらく、このような研究環境は ERATO プロジェクト以外では難しいと思われる。

その結果、環状水素化シラン化合物の合成、その構造と電子状態の解析、分子間力の測定、ポリシランの合成、その分子量の同定、合成メカニズムの解明[26]、シリコンインク作製技術、塗布成膜現象の解明と制御、液相塗布成膜ならびに気相成膜(LVD)技術、ポリシランの分解固体化現象の解明と制御、シリコンインクから得た半導体膜の構造と物性、等の一連の基礎科学と技術を十分遂行できた。それらに基づき、i 型(真性)シリコンのみならず、ドープした p 型、n 型シリコン、さらに SiCo 化合物、SiC 化合物、という液体由来の新規材料を作製し、Si 半導体を作製するに足る液体材料セットを整えることができた。これらに、液体アルミニウムを加えた材料群を液体シリコンファミリー材料と称している。

水素化シラン化合物に関する基礎科学と技術、そして液体シリコンファミリー材料に関しては、3.1.3 で紹介する書籍[42]に体系的にまとめ、今後のこの材料系の基盤情報とすることができた。

3.1.2　酸化物前駆体材料

酸化物は、多様な原子種によって様々な物性を示し、今後の機能性材料にとって極めて重要な材料群である。良質な酸化物を液体から低温で作製することはプロセス的に大きな意味を持つ。今まで、ゾルゲル(アルコキシド)法、MDO(金属酸化物分解)法といった方法で材料ごとに最適化していたが、本プロジェクトでは液体やゲル前駆体の構造を制御して良質な薄膜の低温成膜を実現するという酸化物液体プロセスを検討した。このようにすることで材料種によらない汎用な手法が得られる。

一つの手法として、ハイブリッドクラスター(HB クラスター)を液中に形成すると、良質な膜の低温形成が可能であることを突き止めた。固体の構造に近い金属酸化物の核に有機リガンドが配位してできたナノ HB クラスターは､溶媒を乾燥させるとクラスターゲルになる。クラスターゲルは熱や光あるいはオゾン等で有機物が取り除かれると、核の表面エネ

[26] 高岸学位論文(2018 年 3 月, JAIST)

ルギーによって一気に固体化し、低温成膜が実現できる。UV/オゾン処理は有機リガンドの除去に特に有効である。より良いHBクラスターを生成させる手法として本プロジェクトではオートクレーブ処理が有効であることを見出した。

HBクラスターは、InO材料を用いたナノレオロジープリンティング(n-RP)研究の中で最初に発見したものである(Spring8 BL4)。その後クラスターゲル構造にすると、どのような金属種でもn-RP法が可能になることが分かり、n-RP法の前駆体材料の作成法の指針を与えてくれる。クラスターゲルの科学と技術に関しても、書籍[42]に詳細に記載した。

3.1.3 液体材料特有な酸化物とプロセス

酸化物材料を液体材料から形成する中で、本プロジェクトでは固相法や気相法では作製不可能な新材料を二つ見出した。BiNbOとLaZrOである。前者は、比誘電率が150になる材料で、後者はイオン液体と同等な巨大キャパシタ特性を有する固体電解質である。しかし、このような特性は偶然発見したものであり、意図的に見出すことは今後の課題である。液体特有のプロセスではPZTがよい例で、パイロクロア相を経ずにいきなりペロブスカイト相を出現させる方法でPZTの低温化を実現させた。液体プロセスならではの結果である。

3.1.4 低温PZTアクチュエーター膜の波及

北陸先端大学の高村によって進められている2014年度からのCREST[統合1細胞解析のための革新的技術基盤]研究領域「多チャンネルプレーナ技術による生体組織分子解析とその神経疾患応用」では、本プロジェクトの発展で得られたPZTアクチュエーターアレイによる細胞解析ユニットが研究、開発された。

CREST の研究の中で溶液プロセスによって作製されたアクチュエーターアレイを用いる理由としては、開発コスト、生産コストの低減である。通常の半導体は開発コストが莫大で、ロット数が少ないバイオ用途には適用できない。また、使い捨てのバイオ用途であれば、数百～千円/検査となり、コスト面が厳しい。この点から本プロジェクトの酸化物系ソリュージョンプロセスが適している。このデバイスのポイントは、PZT を用いて高機能アクチュエーターをアレイ化する点にある。さらに、TFT、バイオセンサと組み合わせることで、細胞内でのDNAの発現の状況を細胞内器官との対応でセンシングすることが可能となり、病態の発現機序等の解明に貢献する。

3.1.5 溶液によるコーティング膜形成に関する考え方の展開

本プロジェクトでのVan der Waals力の考え方に基づいた溶液によるコーティング膜形成法、および酸化物溶液のクラスターゲルについて、2019年2月にSpringer社から図3-1のような総頁数590の書籍(Nanoliquid Processes for Electronic Devices)[42]を出版し、2019年2月～6月の半年弱で2000以上のダウンロードを数えた。本活動により本プロジェクトの成果が広まり、今後普及が進むプリンテッドエレクトロニクス実用化への取り組みが加速されるものと期待できる。さらに、これらに留まらず、経験論的手法が主流である塗料やメッキなど一般のコーティング、分散といった分野にも影響を与えると考えられる。

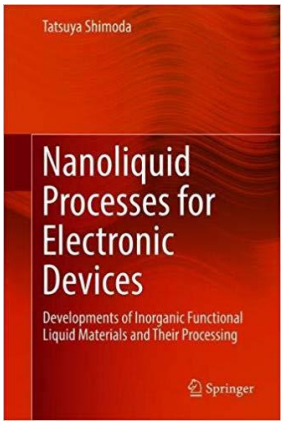


図 3-1　出版した書籍の表紙

3.2　社会経済への波及と展望

3.2.1　シリコン系

(1)高集積 IC 技術への展開

LVD 法を利用した微細孔の内部にシリコン膜を作製するというユニークな手法は、開発が進む高集積 IC で要求されるナノレベルで複雑な多層膜の細孔内に Si 材料を充填する場合などに大きく期待され、原料メーカー、液体 Si インクメーカー、装置メーカー等が注目し、一部企業では実用化に向けて動いている。この技術は、ムーアの法則に代表される微細化に限界が見えてきた中で、半導体を多層堆積することによって縦方向に集積度を高めるための必須の技術と考えられるため実用化の期待が高い。

(2)フレキシブルディスプレイ、IOT/バイオセンサへの発展

紙基板を用いた多結晶 Si 薄膜トランジスタは､植物由来材料の紙基板との組み合わせで､環境にやさしい生分解可能な商品包装用電子タグ、フレキシブルディスプレイや経口摂取可能なバイオセンサなどへの応用展開が期待できる。さらに、溶液洗浄プロセスを用いることなく、TFT を作れることは、プリンタブルエレクトロニクスの適用範囲を拡げる可能性がある。

(3)半導体実装用材料への発展

半導体実装に使われるパッシベーション膜として､ポリシラザンに液体 Si を添加するという用途が注目されている。従来パッシベーション膜として使われていたポリシラザンでは、固化した後に収縮するために、膜に歪が残るという課題があった。一方、多層実装の絶縁層としては空気に近いポーラス材を使うため、ポリシラザンをパッシベーション膜として使用した実装では、歪応力による素子の破壊が懸念され構造上の弱さが問題になる。この問題解決のため､固化時に収縮の無い膜が望まれていた。液体 Si は固体化する時に膨張(H が O に置換するため)するという特徴があり、それを生かして体積変化の無い歪フリーの膜の開発が期待されている。

3.2.2　酸化物系

(1)低温焼成酸化物のプリンタブルエレクトロニクスへの発展

本プロジェクトの中で得られた、酸化物成膜温度の低温化技術(UV/O^3処理、オートクレーブ処理、組成面での検討等)は、近年実用化が進んでいるプリンタブルエレクトロニクスに対して将来大きな貢献を与えると考える。

プリンタブルエレクトロニクスでは、印刷が可能であること、基板の耐熱温度から、低温形成が必要であるため、有機材料を中心に検討し、一部の半導体として使われようとしている。しかし、現在の半導体は、シリコン、無機酸化物といった材料から構成されており、これらの材料を全て有機物に置き換えることは性能面で難しいため、プリンタブルエレクトロニクスの用途に限界が生じている。一方、本プロジェクトで酸化物材料の低温化の指針が得られたことは、酸化物材料を耐熱性が低いプラスチック、紙などのプリンタブルエレクトロニクスに使われるフレキシブルな基板の上に形成できることを意味する。今後詳細な調整は必要になると考えるが、本プロジェクトの成果がプリンタブルエレクトロニクスの発展に大きな貢献を与えることが期待できる。

(2)細胞解析マイクロデバイスへの発展

スマートフォンの指紋認証向けなど、従来の高分子ピエゾ材料では感度など性能が不十分である分野に、本研究成果の PZT アクチュエーターの展開が期待される。

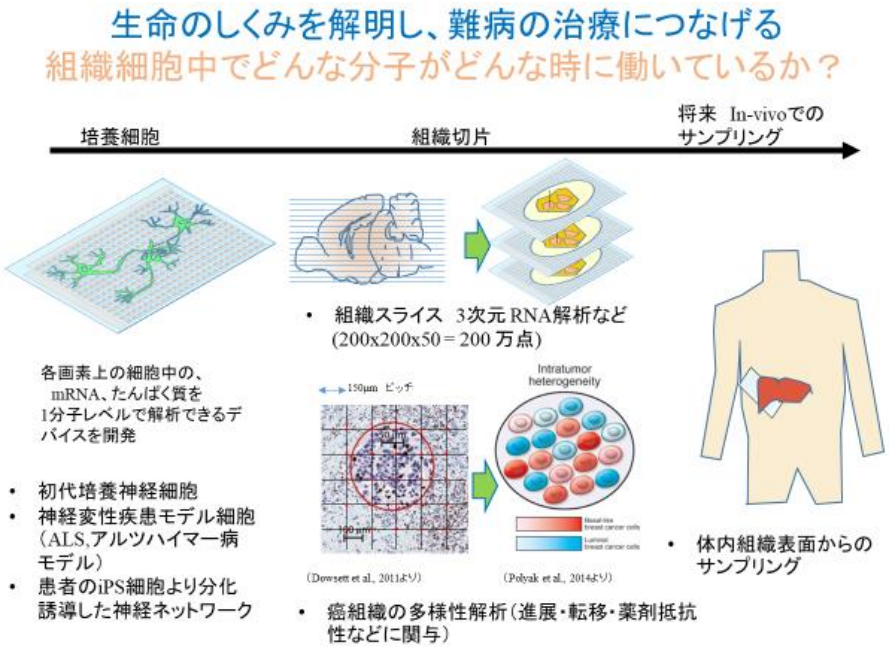


図 3-2　細胞解析ユニットの社会実装スキーム[27]

また、北陸先端大学の高村によって進められている 2014 年度からの CREST[統合１細胞解析のための革新的技術基盤]研究領域「多チャンネルプレーナ技術による生体組織分子解

[27] 高村禅提供資料

析とその神経疾患応用」では、本プロジェクトの発展で得られたPZTアクチュエーターアレイによる細胞解析ユニットは、特定の位置にある細胞からのサンプリングが可能となるため、例えば癌組織の部位によるサンプリングで、癌組織の多様性を解析することが可能になる。このような解析ユニットの活用によって、病気のメカニズムを明らかにできれば難病等の治療に貢献することが期待されている(図3-2)。

このデバイスのポイントは、PZT を用いて高機能アクチュエーターをアレイ化する点にある。さらに、TFT、バイオセンサと組み合わせることで、細胞内でのDNAの発現の状況を細胞内器官との対応でセンシングすることが可能となり、病態の発現機序等の解明に貢献する。

(3)種々の酸化物の実用化への発展

酸化チタン系のn-RP法検討、ITO、高い誘電率を持つBNO(BiNbO)、絶縁体および固体電解質[20]としてのLaZrO、導電体としてのLaRuO等は、企業と下田プロジェクト関係メンバーと議論を進めており、今後、適用検討へと進む可能性がある。特に、巨大誘電率を有するLaZrOを用いたTFT(New TFTと呼称)は、きわめて高感度なバイオセンサへの応用が検討されており今後の期待が高い。

半導体を集積した微小な流路を持つ様々な液体デバイスでは、その流路に有機半導体を適用した場合、熱膨張係数が高いため、個々の半導体間の整合性が取れないという問題が生じる。酸化物系ZrOを流路とした場合、硬さと同時に熱膨張係数が小さいという特長があるため、優位性が活かせ、今後、適用へと進む期待がある[28]。

(4)サブミクロンレベルの印刷法への発展

n-RP法は、インプリント技術の改良プロセスと捉えることが可能であり、実際インプリント技術の解像度を高めたナノインプリント技術の総説[29]の中でも取り上げられている。下田が応用物理学会ナノインプリント技術研究会の運営委員[30]を務めていることからも関連性の高さが伺われる。

ナノインプリントについては、1995年にS.Y.Chou教授が発表してから、図3-3に示すように論文が数多く報告され、日本でも特許が盛んに取られるようになった。しかし、2011年頃から論文数、特許数ともに減少している。これは、ナノインプリント技術が、射出成型の微細化を目的とした光学部品、ディスプレイ部材等に実用化される一方、半導体応用に関しては実用化が進んでいないことが原因と考える。しかし、最近になって「キヤノンがナノインプリント技術を用いた半導体製造装置を2017年に東芝メモリに納入した[31]」などの発表がなされていることから、今後実用化の動きが進展していくことが期待され、その中でn-RP法も再度注目を集めるのではないかと考える。

---

[28] 研究統括インタビューより

[29] Matsui.S.,“Current Status and Prospects of Nanoinprint Technology”,Proceedings of the 16th International Conference on Nanotechnology Sendai,Japan,2016

[30] http://nanoimprint.jp/committee2019.html

[31] https://www.nikkei.com/article/DGXLRSP451744_Q7A720C1000000/

一方、インプリント技術は、近年図 3-3 に示すように報文数も増えており注目を集めている。このことは、本プロジェクトの成果も含めたインプリント技術が、従来の印刷法では難しいサブミクロンレベルの解像度の用途で、適用が拡大していると推測される。さらに IOT の進展、情報量の増大等から、デバイスの機能高度化、小型化が求められ、デバイスの集積度が高まる中、本技術のような高い解像度を持つ技術の拡大が今後期待される。

また、このような技術が展開可能なフレキシブルエレクトロニクス市場については、2015 年に三菱化学がフレキシブル太陽電池を製品化[32]、2019 年シャープが 30 インチのフレキシブル有機 EL ディスプレイを開発[33]と活発な動きが出てきた。このような動きに対して、2017 年フレキシブル、有機、プリンテッドエレクトロニクスの世界市場は 3.3 兆円、2030 年には、8.9 兆円という予想[34]も出ており、今後の技術の拡大が期待できる。

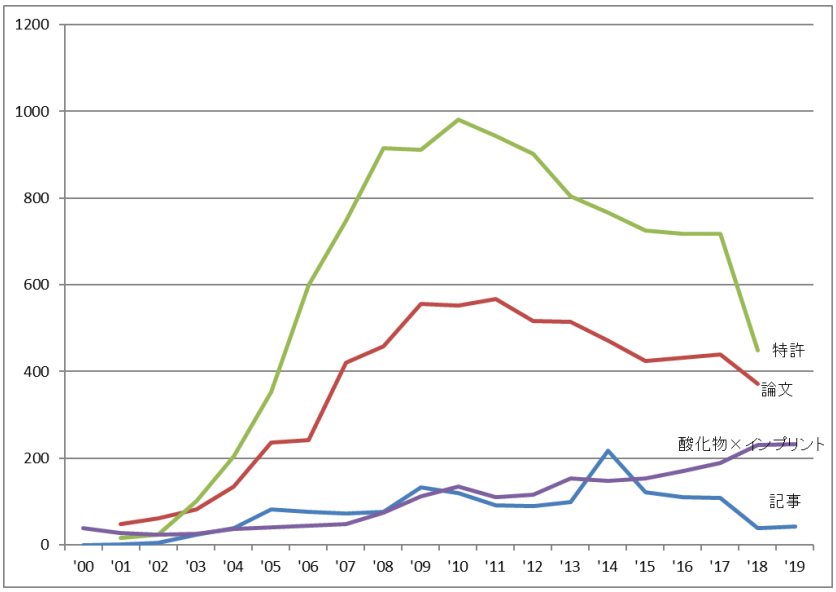


図 3-3　ナノインプリント関連報文数の推移

3.2.3　天然染料への展開

増田は、環境や人に優しい天然染料を用いた染色技術をベースとしたベンチャー企業「ククルス」を設立した。草木染は天然染料であり、その風合いの良さは高く評価されているが、退色しやすいという問題点があった。この課題を、Van der Waals 力の理解に基づいた材料の設計により改善し、インクジェット染色法を確立した。

ククルスは、金沢という文化レベルの高さを背景に、Van der Waals 力を利用した染色科学によって地域連携(金沢は文化の町)を進めている。さらに 2019 年 5 月に、国際シンポジウム「Croaa ArtTech Conference 2019 Jabazawa」を、北陸先端科学技術大学院大学、山梨県立大学、ウィーンアートワーカー協会、共立女子大学と共催した。このシンポジウムには、半日で 3500 人来場するといった盛況を見せ、新聞、NHK ワールドなどで特集されている(図 3-4)。また、共立女子大で 2019 年 11 月に草木染ドレスによるファションショ

[32] http://www.optronics-media.com/news/20150811/34305/
[33] https://corporate.jp.sharp/news/191108-a.html
[34] https://monoist.atmarkit.co.jp/mn/articles/1802/22/news054.html

ーを開催した。これらの取り組みは、国連の「持続可能な開発目標(SDGs)」の達成を目指す優れた活動として、2019 年 10 月に文部科学大臣賞を受賞した。

図 3-4　国際シンポジウムで展示した草木染の展示物

3.2.4　他の競合技術との比較

表 3-1　本プロジェクト終了後の主な研究と類似研究との比較

項目	本プロジェクトの研究	関連・類似研究
PZT 膜の低温焼成	原料溶液にアミンを添加する、もしくは UV/オゾン処理によって、原料溶液の熱分解を制御して Pb-O-Ti(Zr)の生成を抑制し、パイロクロア相を経由せずに 400～500℃で直接的にペロブスカイト相を得ることに成功した。このことによって、**PZT 膜の低温形成が可能となり、バイオ用途等適用範囲が拡がる。**	従来のゾルゲル法による薄膜形成では、300～450℃でパイロクロア相が形成されペロブスカイト相に移行する。この相が高強誘電体を発現する相であるパイロクロア相が形成されると、この相からペロブスカイト相に移行するには 600℃以上の高温アニールが必要となる。
LVD 法によるナノポア内へのコーティング	LVD 法では、キャピラリーに液が充填され、その後の過熱でシリコン膜が形成されるために、ナノポア内に均一にシリコン膜を作製することができる。このため、**半導体の集積化で期待されている多層膜の細孔内シリコン充填の適用が期待できる。**	従来の液体コーティング法では、ナノポア内に液を均一に充填すること自体不可能であり、CVD ではナノポアの表面付近からシリコンが堆積するために、均一なシリコン膜を得ることができないことから、ナノポアへの膜形成における LVD 法の優位性が明らかである。
n-RP 法	「成形温度を 100～200℃においてある種のゲルは低圧で塑性変形可能な状態があることを利用していること」、「本焼成後のパターン収縮が少なく型崩れが少ないこと」という特徴がある。第一の特徴は、モールド型の耐久性と大面積化に大きく寄与する。二つ目の特徴は、設計値通りのパターンが形成できることである。このことによって、**従来の印刷法が達成できないサブ μ レベルの印刷を期待でき、用途の拡大が期待できる。**	従来のインクジェット等の印刷法では、溶剤の蒸発によるパターンの変形等が生じることが問題であった。 ナノインプリント技術では、レジストの作成後に、酸化物層等をエッチングによって形成する必要があり、本プロジェクトに対してプロセス数が多くなるという欠点があった。

【引用文献】

[1] Sugiyama A., Shimoda T., Chi D.H., “Ab initio study of the polymerisation of cyclopentasilane”, Molecular Physics, 2010, 108(12), 1649-1653.

[2] Lam P.T., Sugiyama A., Masuda T., Shimoda T., Otsuka N., Chi D.H., “Ab-initio study of intermolecular interaction and structure of liquid cyclopentasilane”, Chemical Physics, 2012, 400, 59-64.

[3] Dung P.V., Lam P.T., Duc N.D., Sugiyama A., Shimoda T., Chi D.H., “First-principles study of the thermally induced polymerization of cyclopentasilane”, Computational Materials Science, 2010, 49(1), S21-S24.

[4] Masuda T., Matsuki Y., Shimoda T., “Characterization of polydihydrosilane by SEC-MALLS and viscometry”, Polymer, 2012, 53(14), 2973 -2978.

[5] Kawajiri R., Takagishi H., Matsuki Y., Mitani T., Shimoda T., “Formation of epitaxial cobalt disilicide thin film by solution processing”, Applied Physics Express ,2014, 7(5), 055503.

[6] Shen Z., Matsuki Y., Shimoda T., “Selected deposition of high-quality aluminum film by liquid process”, Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(19), 8034-8037.

[7] Shen Z., Matsuki Y., Shimoda T., “Preparation of large thermally stable platinum nanocubes by using solvent-thermal reaction”, Chemical Communications., 2016, 46(45), 8606-8608.

[8] Masuda T., Matsuki Y., Shimoda T., “Spectral parameters and Hamaker Constants of silicon hydride compounds and organic solvents”, Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 340(2), 298-305.

[9] Masuda T., Matsuki Y., Shimoda T., “Stability of polydihydrosilane liquid films on solid substrates”, Thin Solid Films, 2012, 520(15), 5091 -5096.

[10] Masuda T., Matsuki Y., Shimoda T., “Pyrolytic transformation from polydihydrosilane to hydrogenated amorphous silicon film”, Thin Solid Films , 2012, 520(21), 6603-6607.

[11] Masuda T., Sotani N., Hamada H., Matsuki Y., Shimoda T., “Fabrication of solution-processed hydrogenated amorphous silicon single-junction solar cells”, Applied Physics Letters, 2012, 100(25), 253908.

[12] Zhang J., Trifunovic M., Van Der Zwan M., Takagishi H., Kawajiri R., Shimoda T., Beenakker C.I.M., Ishihara R., “Single-grain Si thin-film transistors on flexible polyimide substrate fabricated from doctor-blade coated liquid-Si”, Applied Physics Letters, 2013, 102(24), 243502.

[13] Kaneda T., Hirose D., Miyasako T., Tue P.T., Murakami Y., Kohara S., Li J., Mitani T., Tokumitsu E., Shimoda T., “Rheology printing for metal-oxide patterns and devices”, Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(1), 40-49.

[14] Kameda H., Li J., Chi D.H., Sugiyama A., Higashimine K., Uruga T., Tanida H., Kato K., Kaneda T., Miyasako T., Tokumitsu E., Mitani T., Shimoda T., “Crystallization of lead zirconate titanate without passing through pyrochlore by new solution process”, Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(8), 1667-1680.

[15] Li J., Kameda H., Trinh B.N.Q., Miyasako T., Tue P.T., Tokumitsu E., Mitani T., Shimoda T., “A low-temperature crystallization path for device-quality ferroelectric film”, Applied Physics Letters, 2010, 97(10), 102905.

[16] Kaneda T., Kim J.-N., Tokumitsu E., Shimoda T., “Improvement of sol-gel derived PbZrxTi1-x0 3 film properties using thermal press treatment”, Japanese Journal of Applied Physics, 2010, 49, 09MA08

[17] Onoue M., Miyasako T., Tokumitsu E., Shimoda T., “Observation of high dielectric constant of Bi-Nb-Ox thin-film capacitors fabricated by chemical solution deposition process”, IEICE Electronics Express, 2014, 11(16), 20140651.

[18] Inoue S., Ariga T., Matsumoto S., Onoue M., Miyasako T., Tokumitsu E., Chinone N., Cho Y., Shimoda T., “Investigation of solution-processed bismuth-niobium-oxide films”, Journal of Applied Physics, 2014, 116(15), 154103.

[19] Tu H.T.C., Inoue S., Tue P.T., Miyasako T., Shimoda T., “Investigation of polysilazane-based SiO2 Gate insulator for oxide semiconductor thin-film transistors”, IEEE Transactions on Electron Devices, 2013, 60(3), 1149-1153.

[20] Umeda K., Miyasako T., Sugiyama A., Tanaka A., Suzuki M., Tokumitsu E., Shimoda T., “Impact of UV/O3 treatment on solution-processed amorphous InGaZnO4 thin-film transistors”, Journal of Applied Physics, 2013, 113(18), 184509.

[21] Murakami Y., Tue P.T., Tsukada H., Li J., Shimoda T., “Preparation of ruthenium metal and ruthenium oxide thin films by a low-temperature solution process”, Proceedings of the International Display Workshops, 2013, 2, 1573-1576.

[22] Koyama H., Fukada K., Murakami Y., Tue P.T., Tanaka S., Inoue S., Shimoda T., “Oxide TFT fabrication by nano-rheology printing for display application”, Digest of Technical Papers - SID International Symposium, 2014, 45(1), 979-982.

[23] Shen Z., Masuda T., Takagishi H., Ohdaira K., Shimoda T., “Fabrication of high-quality amorphous silicon film from cyclopentasilane by vapor deposition between two parallel substrates”, Chemical Communications, 2015, 51(21), 4417-4420.

[24] Masuda T., Tatsuda N., Yano K., Shimoda T., “Silicon deposition in nanopores using a liquid precursor”, Scientific Reports, 2016, 6, 37689.

[25] Masuda T., Takagishi H., Shen Z., Ohdaira K., Shimoda T., “Phosphorus- and boron-doped hydrogenated amorphous silicon films prepared using vaporized liquid cyclopentasilane”, Thin Solid Films, 2015,589, 221-226.

[26] Murakami T., Masuda T., Inoue S., Yano H., Iwamuro N., Shimoda T., “Photoelectron yield spectroscopy and inverse photoemission spectroscopy evaluations of p-type amorphous silicon carbide films prepared using liquid materials”, AIP Advances, 2016, 6(5), 55021.

[27] Masuda T., Iwasaka A., Takagishi H., Shimoda T., “Polymeric precursor for solution-processed amorphous silicon carbide”, Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(47), 12212-12219.

[28] Trifunovic M., Shimoda T., Ishihara R., “Solution-processed polycrystalline silicon on paper”, 2015, Applied Physics Letters, 106(16), 163502.

[29] Ishihara R., Trifunovic M., Sbema P., Shimoda T., “Printed poly-Si TFTs on paper for beyond plastic electronics”, ECS Transactions, 2018, 86(11), 47-55.

[30] Trifunovic M., Sberna P.M., Shimoda T., Ishihara R., “Polycrystalline silicon TFTs on a paper substrate using solution-processed silicon”, Technical Digest - International Electron Devices Meeting, IEDM, 2017, 7838527.

[31] Takagishi H., Masuda T., Shimoda T., Maezono R., Hongo K., “Method for the Calculation of the Hamaker Constants of Organic Materials by the Lifshitz Macroscopic Approach with Density Functional Theory”, Journal of Physical Chemistry A, 2019, 123, 8726-8733.

[32] Tue P.T., Shimura R., Fukada K., Satou K., Li J., Shimoda T., Takamura Y., “Effect of ultraviolet/ozone treatment on the structural and electrical properties of solution-processed piezoelectric thick-film lead-zirconium-titanate”, International Journal of Nanotechnology, 2018, 15(43468), 69-77.

[33] Shimura R., Tue P.T., Tagashira Y., Shimoda T., Takamura Y., “Solution-based process with thermal UV treatment for fabrication of piezoelectric PZT films for an actuator array at temperatures under 450° C”, Sensors and Actuators, A: Physical, 2017, 267, 287-292.

[34] Tue P.T., Shimura R., Shimoda T., Takamura Y., “Direct integration of piezoactuator array with active-matrix oxide thin-film transistors using a low-temperature solution process”, Sensors and Actuators, A: Physical , 2019, 295, 125-132.

[35] Zhu P., Li J., Tue P.T., Inoue S., Shimoda T., “Hybrid cluster precursors of the LaZrO insulator for transistors: Lowering the processing temperature”, Scientific Reports, 2018, 8(1), 5934.

[36] Yoshimoto Y., Li J., Shimoda T., “Solid conversion behaviors of indium oxide gel consisting of hybrid clusters with thermal- and/or ultraviolet-treatments for low temperature processing”, Ceramics International, 2018, 44(7), 7461-7472.

[37] Nagahara K., Hirose D., Li J., Mihara J., Shimoda T., “Rheology printing of an ultra-fine conductive Ru-La-O line”, Ceramics International, 2016, 42(6), 7730-7741.

[38] Tue P.T., Fukada K., Shimoda T., “High-performance oxide thin film transistor fully fabricated by a direct rheology-imprinting”, Applied Physics Letters, 2017, 111, 223504.

[39] Tue P.T., Li J., Shimoda T., “Nano-rheology printing of sub-0.2μm channel length oxide thin-film transistors”, Nano Futures, 2018, 2, 035006

[40] Hirose D., Koyama H., Fukada K., Murakami Y., Satou K., Inoue S., Shimoda T., “All-solution-printed oxide thin-film transistors by direct thermal nanoimprinting for use in active-matrix arrays”, Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, 2017, 214,1600397.

[41] Haga K.-I., Kamiya Y., Tokumitsu E., “Direct imprinting of indium-tin-oxide precursor gel and simultaneous formation of channel and source/drain in thin-film transistor”, Japanese Journal of Applied Physics, 2018, 57(2), 02CB14.

[42] Shimoda T, “Nanoliquid Processes for Electronic Devices: Developments of Inorganic Functional Liquid Materials and Their Processing”, Springer; 1st ed. 2019版 (2019/2/28)