

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系 物質系専攻

平成 19 年度

修士論文

有機半導体の低次元構造における電気物性の研究

2008 年 1 月 29 日

指導教員：伊藤 耕三 教授



66152：森下 英郎

目次

第1章 序論	1
1.1 有機半導体	2
1.1.1 有機薄膜トランジスタ	3
1.1.2 有機エレクトロルミネッセンス	8
1.1.3 有機薄膜太陽電池	9
1.2 導電性高分子	10
1.2.1 導電性高分子の導電機構	10
1.2.2 狭バンドギャップポリマー	12
1.2.3 自己ドープ導電性高分子	13
1.3 本研究の目的	18
第2章 実験方法	19
2.1 試料	19
2.1.1 ペンタセン	19
2.1.2 水溶性狭バンドギャップポリマー	20
2.2 測定用電極基板の作製	22
2.2.1 装置概要	22
2.2.2 リフトオフ電極基板の作製	26
2.2.3 微細4端子電極基板の作製	28
2.3 原子間力顕微鏡による観察	31
2.4 分子コーミング法	32
2.5 真空蒸着	32
2.6 シランカップリング剤による絶縁基板の表面処理	33
2.7 測定手法	34
2.7.1 測定装置	34
2.7.2 電気物性測定	35
2.7.3 電極基板の直流導電率測定	38
2.8 観察手法	38
2.8.1 原子間力顕微鏡の原理	38
第3章 実験結果と考察	40
3.1 ペンタセン薄膜のトランジスタ特性	40
3.1.1 接触角測定結果	40
3.1.2 赤外分光法による SiO ₂ の表面状態の解析	43
3.1.3 シランカップリング処理を施した SiO ₂ 表面の観察	45
3.1.4 シランカップリング処理を施さずに測定した FET 特性結果	46
3.1.5 シランカップリング処理を施した SiO ₂ で作製した電極による FET 測定結果	47
3.1.6 バイアスストレス耐性	49
3.2 水溶性狭バンドギャップポリマーの導電率測定	55

3.2.1	光学測定	55
3.2.2	膜状態での導電率測定	58
3.2.3	分子コーミング法を用いて配向させた試料の観察	61
3.2.4	分子ナノワイヤの導電率測定	63
3.2.5	キャスト膜の真空下以外の雰囲気下での導電率測定	67
3.2.6	FET 測定	69
3.2.7	交流測定	70
3.2.8	水溶性狭バンドギャップポリマーの導電機構について	71
第4章 結論		74
謝辞		75
参考文献		76

第1章 序論

はじめに

有機分子を用いたエレクトロニクス研究には、主として分子を薄膜として扱う分野と個々の分子を扱う分野に大別できる。

有機薄膜の分野では近年、電子・光デバイスの研究開発が活発化している。研究例として、電子デバイスとしての有機薄膜トランジスタ、電気-光変換素子としての有機EL(エレクトロルミネセンス)、光-電気変換素子としての有機薄膜太陽電池などが挙げられる。共有結合による結晶構造が基本となる無機半導体材料とは異なり、有機薄膜トランジスタで用いられる材料は、分子間力などの弱い相互作用によって薄膜構造が形成されるため、無機材料と比較すると一般的に移動度が小さい。しかし、ペンタセンやルブレナなどの有機薄膜トランジスタがここ数年の間に特性が大きく改善され、その移動度はアモルファスシリコンの移動度に迫る $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を上回る値が報告されている [1]。有機薄膜トランジスタは生産面で低コスト化、大面積化が可能であり、さらに軽量化、フレキシブル化といったシリコンデバイスにない特性を利用できることから大きな期待が集まっている。最近の有機ELディスプレイの製品化に象徴されるように、ディスプレイのフレキシブル化の需要が高まると共に、有機薄膜を用いたエレクトロニクス研究が今後益々盛んになると予想されている。

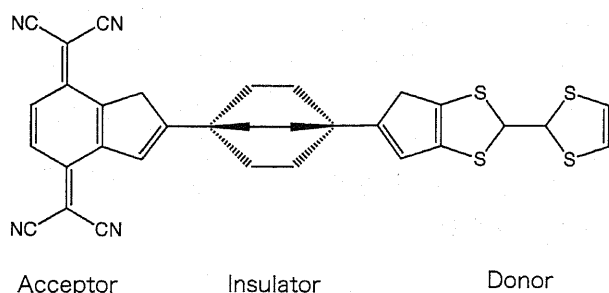


図 1.1 分子ダイオードの概念

個々の分子レベルでのエレクトロニクスを扱う単一分子素子の研究は図 1.1 に示す 1974 年の Aviram と Ratner による分子ダイオードの提案 [2] に端を発するが、長い間実現困難と考えられてきた。しかし、走査型トンネル顕微鏡 (SPM) の出現と共に分子の観察・操作技術が進歩し、微細加工技術の発達、自己組織化に関わる研究の進展、有機合成技術の進歩や理論の発展によって、大きく現実味を帯びるようになった。実際に電流を流す分子ワイヤ、一方向のみに電流を流す分子ダイオード、電流の流れを制御する分子スイッチ、情報を保存する分子メモリなど、様々な機能を有する分子素子に関する興味深い研究が報告されている [3]。

Reed、Tour らはニトロアニリンのビス (エチニルフェニル) 誘導体を用いた分子ダイオードを報告している [4]。また、Stoddart、Heath らはロタキサンやカテナンを用いた分子スイッチを報告している [5][6]。これらの研究に刺激され、多彩な構造のナノスケール共役分子が分子ワイヤの候補として合成されている [7]。例えば共役長が 18 nm に達するオリゴチオフェン 48 量体 [8] や、さら

に長いポルフィリン 128 量体 [9] などとも合成され、その鎖長は $0.1\ \mu\text{m}$ に達している。

一方、よく知られているように、1991 年に NEC の飯島澄男によって発見されたカーボンナノチューブ (CNT) はエレクトロニクス素子材料として大きな注目を集めている [10]。単層 (SWNT) 及び多層 (MWNT) のナノチューブが報告されており、チューブの巻き方によって、1. アームチューブ型、2. ジグザグ型、3. ラセン型に分類される 3 つの配列様式が存在し、直径に依存して電気特性が変わるという独特の電気物性を示す。単層カーボンナノチューブは一本で FET 特性を発現し、CNT バンドルを酸素で処理することによってインバータが達成されている [11]。

単一分子エレクトロニクスは黎明期であり非常に関心が持たれているが、一方で技術的に克服しなければならない多くの問題があることもまた確かである。現実的には分子の微細加工技術、配列技術、計測技術などの開発が必要である他、分子を電極と接合するための技術が必要不可欠である [18]。

1.1 有機半導体

無機半導体デバイスは超微細加工、超高速動作、高集積化が可能であり、加工技術が確立した現在では性能と信頼性の面において極めて高い水準を示す。一方で有機半導体をもとにしたデバイスは歴史的にも後発であり、デバイス特性は、無機材料と比較すると格段に下がるのが現状である。例えばトランジスタ特性では、シリコンデバイスと比較して著しく劣る点はキャリア移動度であり、アモルファスシリコン (a-Si) やポリシリコン (poly-Si) のキャリア移動度が $1\text{--}100\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ であるのに対して、有機半導体材料のキャリア移動度はアモルファス状態で $10^{-6}\text{--}10^{-3}\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度、単結晶状態でも高々 $1\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える程度と、十分なデバイス特性が得られていない。しかし近年、有機半導体のデバイス特性が大きく改善されてきたことを背景として、シリコンや化合物半導体に続く新しい半導体材料として期待されるようになってきた。

有機半導体のデバイス応用を考えた場合、有機材料が持つ軽量で柔軟な特性の他、デバイスの生産性の観点では低コスト化、低消費電力化、大面積化が可能となるため、デバイス特性が向上すれば現在の無機半導体デバイスに取って代わる潜在能力を秘めた開発領域であると言える。産業的には柔軟かつ可撓性のプラスチック基板上に作製した電子ペーパー、ディスプレイ素子、IC カードや情報タグなどの携帯用電子機器からバイオセンサといった医用応用機器に至るまで、多くの用途への期待が寄せられている [19]。

有機半導体は分子量に着眼して分類すると低分子と高分子に大別できる。

低分子系材料では最近になってアセン系材料を中心とした単結晶、多結晶半導体において $1\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える材料が開発され、有機半導体材料の開発が一気に加速した。低分子系有機半導体材料では高分子系有機半導体材料と比較した場合に良好な特性が得られる場合が多い。これは、低分子系材料の方が結晶性、構造制御性に優れているためである。また、分子は特定の単一構造を有するため精製が容易なこと、真空プロセスで素子作製が行えるために不純物の取り込みが起こりにくいことも低分子材料の利点であると考えられる。さらに有機半導体では正孔あるいは電子の分子間ホッピングが導電機構を支配しており、結晶性が高いほど移動度が大きくなると考えられている。

一方、高分子系材料の大きな特徴は、薄膜形成プロセスとして溶液からの塗布方法が利用できる点であり、塗布法を用いることにより真空プロセスを必要せず、低温プロセスで加工できることが低コスト化とフレキシブルデバイスの実現につながると期待されている。多くの高分子有機半導体材料は導電性高分子であり、基本的には π 電子を利用した導電機構となるため、高分子鎖内の伝導は非常に速いと考えられる。したがって高分子鎖を配列することが移動度向上の鍵を握る。また低分子とは異なり、不純物の除去が困難なために純度と精製の点で問題を抱えている。

1.1.1 有機薄膜トランジスタ

有機トランジスタはその半導体層に有機半導体を用いたトランジスタであり、半導体を数 10 nm の薄膜として用いる場合は有機薄膜トランジスタ (Organic Thin-Film Transistor: OTFT) と呼ばれている。無機半導体の MOSFET と同様の構造を持ち、ゲート、ソース、ドレインの 3 極構造から成る。トランジスタの構造は試料と電極の互いの位置関係でトップコンタクト型とボトムコンタクト型に分類できる。絶縁膜上にソース・ドレイン電極を形成するボトムコンタクト型の構造を図 1.2 に示した。

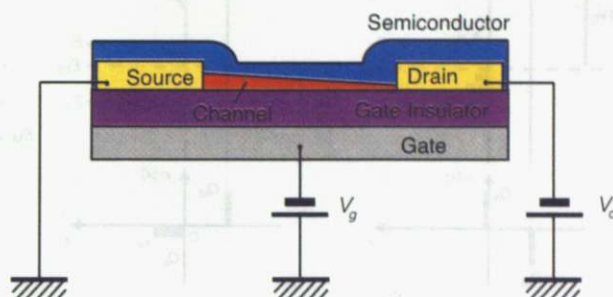


図 1.2 有機薄膜トランジスタの構造

図 1.3 に示したバンド構造に基づいて有機薄膜トランジスタにおける駆動原理を説明する。ゲート電圧を印加することにより、有機半導体界面にキャリアが蓄積される。n 型伝導を示すものは正のゲート電圧を印加した時に LUMO 単位に電子が蓄積され、p 型伝導を示すものは負のゲート電圧を印加すると HOMO 単位にホールが蓄積される。チャンネルが形成された状態でドレイン電圧を印加することにより、電場勾配ができてキャリアが輸送される [12]。

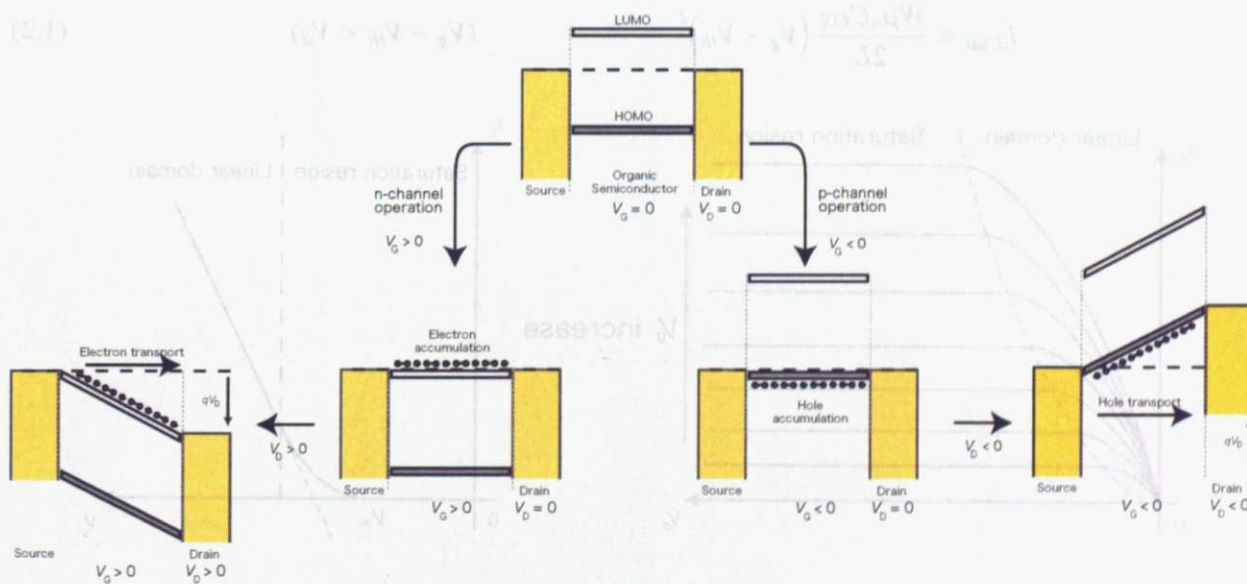


図 1.3 バンド構造に基づく有機薄膜トランジスタの輸送特性

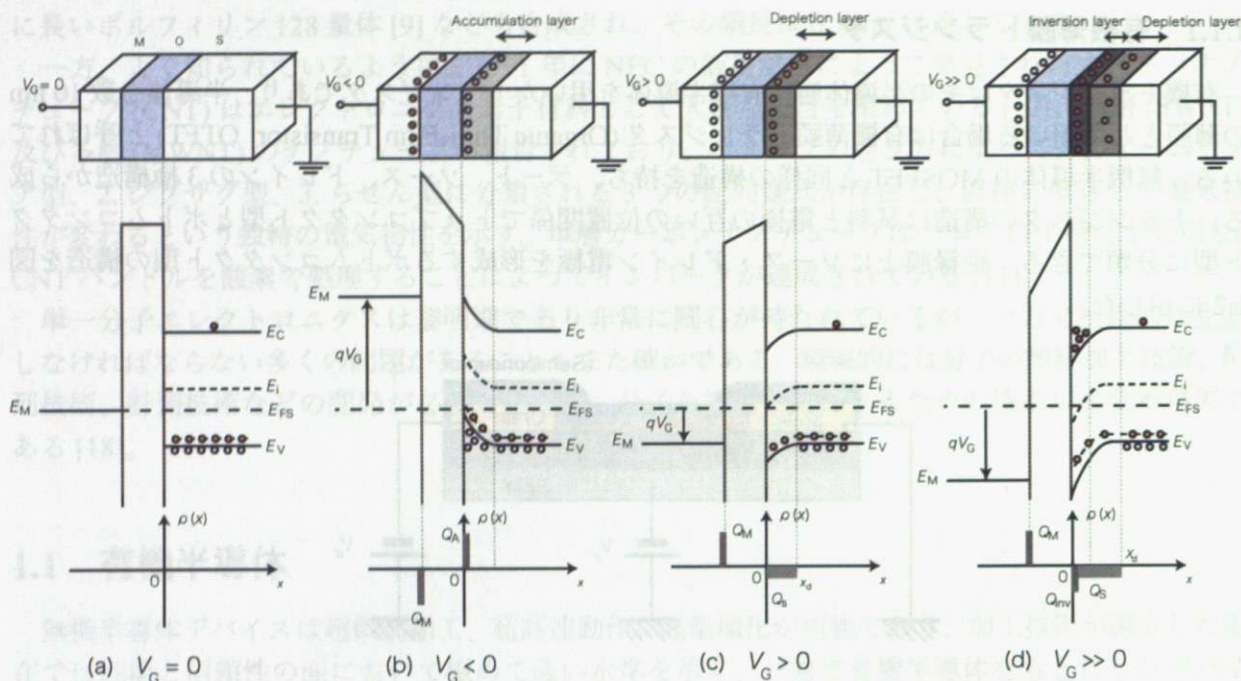


図 1.4 MOSFET のバンド構造 (a) $V_G = 0$ 、(b) 蓄積層の形成、(c) 空乏層の形成、(d) 反転層の形成

図 1.4 に示す無機半導体における MOSFET の理論より、ソース-ドレイン電流 I_d とソース-ドレイン電圧 V_d の関係は式 (1.2) のように表される。図 1.5 及び図 1.6 に FET 特性のグラフの概形を示す。

$$I_{d \text{ lin}} = \frac{W\mu_n C_{OX}}{L} \left[(V_g - V_{th}) V_d - \frac{1}{2} V_d^2 \right] \quad (0 < V_d < V_g - V_{th}) \quad (1.1)$$

$$I_{d \text{ sat}} = \frac{W\mu_n C_{OX}}{2L} (V_g - V_{th})^2 \quad (V_g - V_{th} < V_d) \quad (1.2)$$

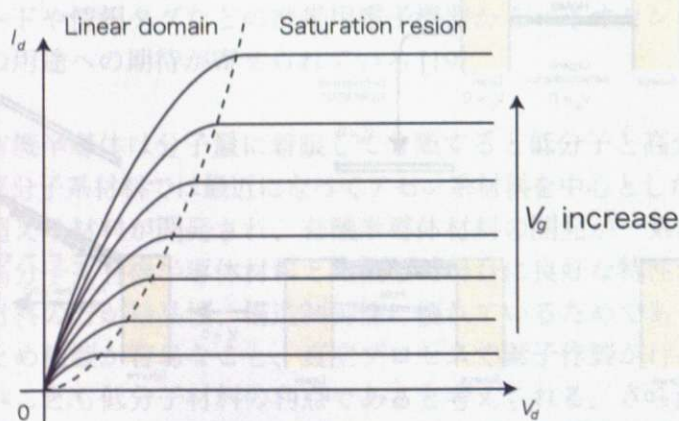


図 1.5 I_d v.s. V_d の理論曲線

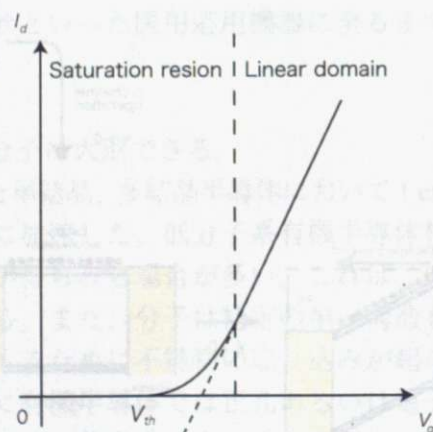


図 1.6 I_d v.s. V_g の理論曲線

試料界面に単分子膜 (Self-Assembled Monolayers: SAMs) を形成し、分極を利用することで有機薄膜トランジスタの電子状態を変化させることができる。SAM 形成を行わなかった場合、絶縁膜表面が負に分極する SAM を修飾した場合、及び正に分極する SAM を修飾した場合のそれぞれのエネルギー状態を図 1.7 に示した。分極構造により表面が負に帯電するような SAM の場合、ゲート電圧を印加しない状態でも有機半導体の HOMO 準位が曲げられて正孔を蓄積することができ、表面が正に帯電する SAM の場合は逆に電子が蓄積される。このように SAM で表面処理を施すことで、ゲート電圧を印加せずに界面の電子状態に変化を与え、界面にキャリアを蓄積させた環境を意図的に作ることができる [13]。

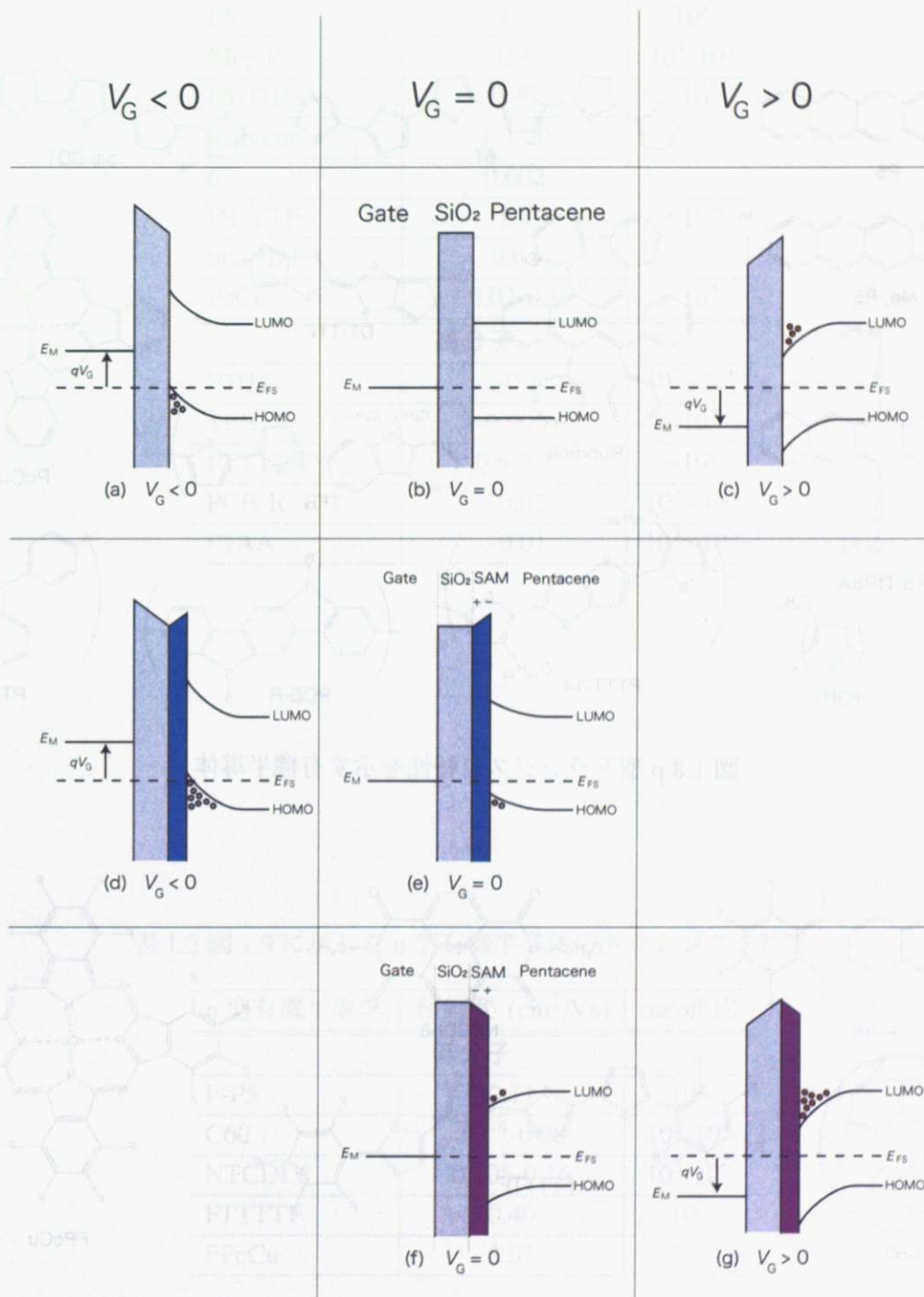


図 1.7 SAM で表面処理をした場合のエネルギーバンド図

p 型トランジスタ特性を示す有機分子を図 1.8 に、n 型特性を示す有機分子を図 1.9 に示した。分子構造の一部に複素環を持つ点は p 型、n 型の全ての分子に共通している。多くの有機半導体は p 型 (正孔輸送) 特性を示し、n 型 (電子輸送) 特性を持つ有機半導体は数が少ない。これは有機アニオンは酸素あるいは水と容易に反応し、キャリアが失活するためだと考えられている。既存の p 型材料の水素原子をフッ素原子で置換することで LUMO 準位を下げることで大気中で安定に動作する n 型有機半導体を得られるため、n 型の有機半導体には p 型のペンタセンやフタロシアニンをフッ素置換した化合物などが含まれる [23][24]。図 1.8 に示した各 p 型有機半導体のトランジスタ特性を表 1.1 に、図 1.9 に示した各 n 型有機半導体のトランジスタ特性を表 1.2 にそれぞれまとめた [23]。

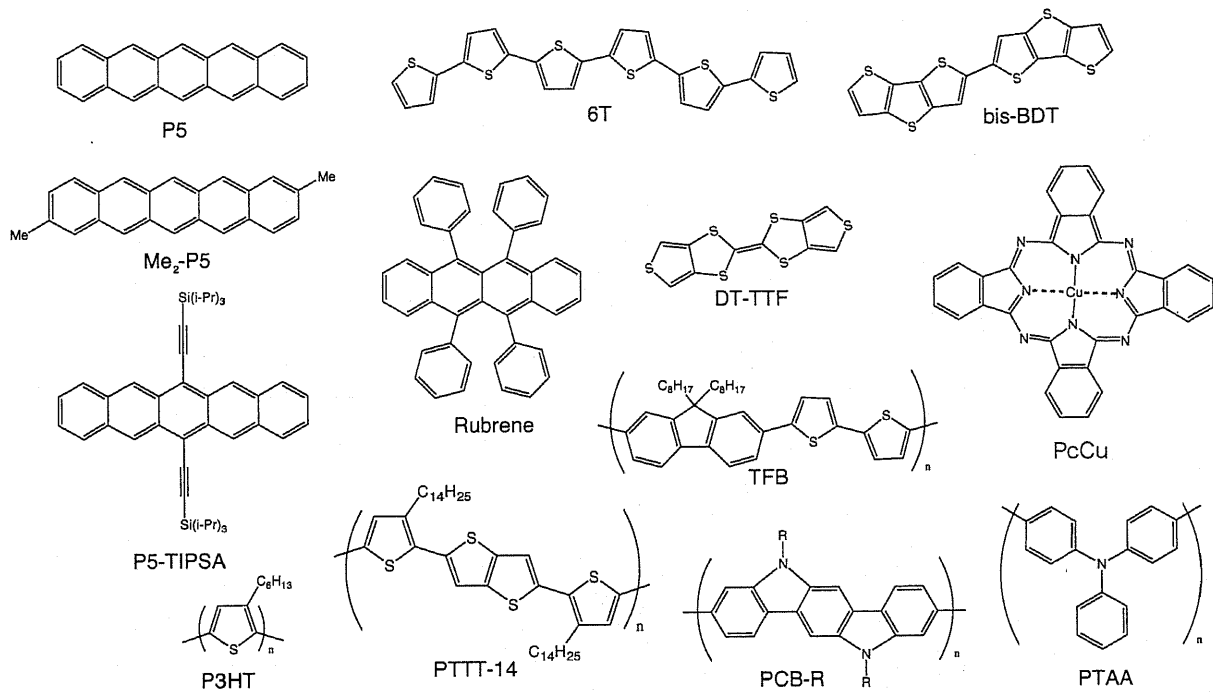


図 1.8 p 型トランジスタ特性を示す有機半導体

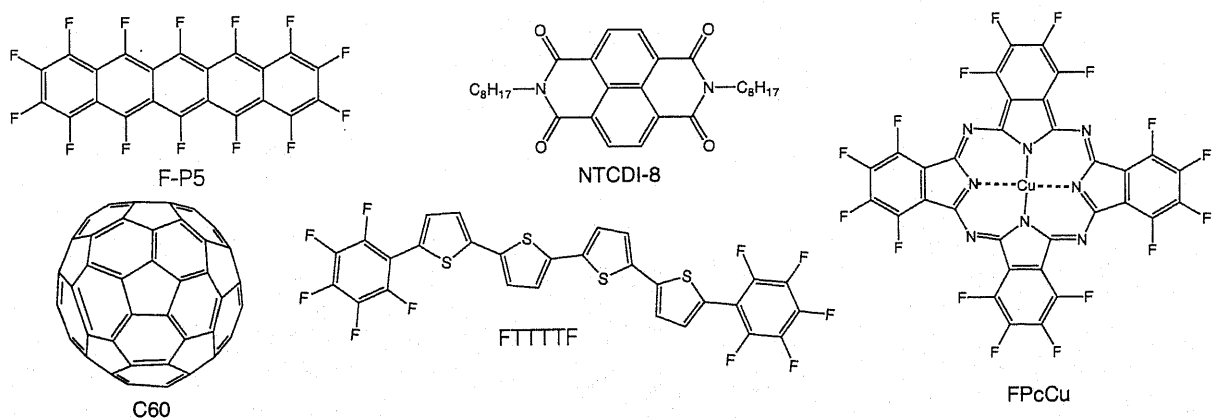


図 1.9 n 型トランジスタ特性を示す有機半導体

表 1.1 図 1.8 に示した p 型有機半導体のトランジスタ特性

p 型有機半導体	移動度 (cm^2/Vs)	on/off 比
低分子		
P5	1.5	10^8
$\text{Me}_2\text{-P5}$	0.3	$10^3\text{-}10^5$
P5-TIPSA	0.17	$\sim 10^5$
Rubrene	1.5-20	
6T	0.002	
DT-TTF	1.4	$\sim 10^5$
bis-BDT	0.04	
PcCu	0.02-0.1	$\sim 10^5$
高分子		
P3HT	>0.1	$10^2\sim 10^6$
TFB	~ 0.0003	$\sim 10^4$
PTTT-14	0.6-0.7	$\sim 10^7$
PCB-R	>0.02	$10^2\sim 10^5$
PTAA	>0.01	$10^3\sim 10^5$

表 1.2 図 1.9 に示した n 型有機半導体のトランジスタ特性

n 型有機半導体	移動度 (cm^2/Vs)	on/off 比
低分子		
F-P5	0.11	10^5
C60	$10^{-4}\text{-}0.08$	$10^2\text{-}10^4$
NTCDI-8	0.005-0.16	$10^3\text{-}10^6$
FTTTTF	0.40	10^8
FPcCu	0.03	10^4

1.1.2 有機エレクトロルミネッセンス

有機EL素子は、有機薄膜を2つの異なった電極で挟み、両電極に電圧を印加して正孔と電子を有機層に注入することにより発光させる素子である。有機EL素子は自発光型であり、明るさ、視野角、低電圧駆動、応答速度、面発光、薄型化が可能、フルカラー表示が可能といった点で優れている。ディスプレイの薄型化に伴い、有機ELは液晶やプラズマ(PDP)に代わる次世代の薄型テレビとして期待され、現在既に製品として実用化に至っている。

陽極材料としては光を取り出すために一般に透明電極のITO (Indium-Tin-Oxide) が用いられ、陰極材料は電子注入効率を大きくするために仕事関数の小さな金属としてCa、Mg、Al、Inなどが用いられる。有機EL素子には単層型と多層型があり、電極に挟み込まれる部分が発光層のみからなるものは単層型素子と呼ばれる。多層型は発光層、電荷輸送層、電荷ブロック層などを積層した構造を持つ。

最も単純ものは有機EL素子が2つの電極に挟まれた構造を持ち、電極からそれぞれの有機材料層に注入されて正孔と電子が層内を移動して、互いに結合する際に有機材料層中の化合物分子にエネルギーが与えられることにより発光する。図1.11に2層型素子のエネルギー準位ダイアグラムを示した。実際にはこのような構造では発光効率が小さくなってしまうため、図1.11に示すような陰電極/電子注入層/電子輸送層/発光層/正孔輸送層/正孔注入層/ITOから成るヘテロ構造を作り、発光層での効率的な発光が起こるように工夫されている [21]。

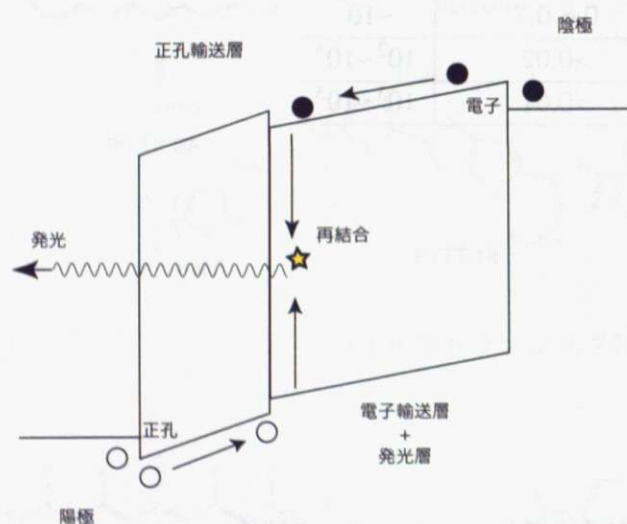


図 1.10 2層型素子のエネルギー準位ダイアグラム

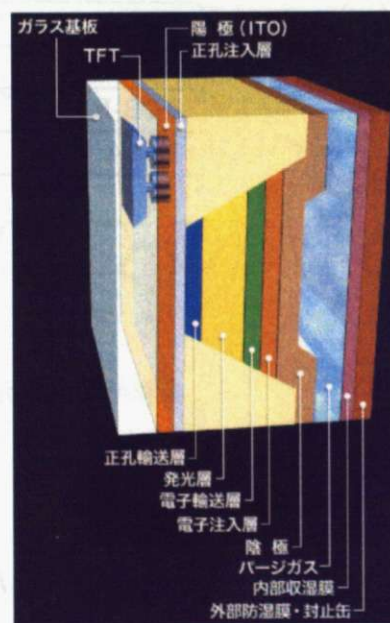


図 1.11 有機EL素子のヘテロ構造

1.1.3 有機薄膜太陽電池

有機ELが電気を光に変換する素子と考えると、有機薄膜太陽電池は光を電気に変換する素子であり、原理的には有機ELと正反対の動作が起こる。すなわち、照射された光に対してキャリアが励起・生成され、光電流が流れるのが動作原理である。図1.12に有機薄膜太陽電池のエネルギー状態を示した。

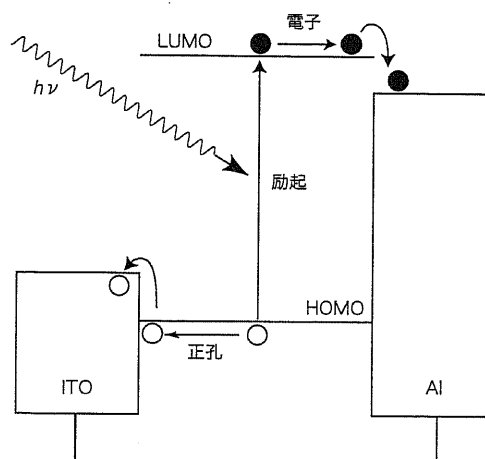


図 1.12 太陽電池のエネルギー準位ダイヤグラム

有機薄膜太陽電池の特長は従来から用いられているシリコン太陽電池や色素増感太陽電池よりもはるかに軽量、低コスト、加工性が高い点である。有機薄膜太陽電池は、高分子半導体と低分子半導体をブレンドして塗布法により作製するウェットプロセス系と、真空中で低分子半導体を蒸着して作製するドライプロセス系の太陽電池に大別される。それぞれのデバイスで4%以上のエネルギー変換効率を達成しており [22]、実用レベルの性能へ向けてさらなる取り組みが期待される。しかしながら単結晶シリコンの光電変換効率が20%程度であるため、デバイスの高機能化が必要である。そのためには最適デバイスの構築、測定環境の不純物除去、半導体材料自体の半導体性能向上がキーポイントになると考えられている [20]。

1.2 導電性高分子

導電性高分子とは導電性を有する高分子の総称を示す。通常、高分子は電気を流すどころか絶縁体としての性質を示すことが多く、高分子化合物はプリント基板、誘電体、パッケージ材料、電線の被覆材料など、むしろ絶縁体として真価が発揮されているケースが多い。これは高分子鎖の構成分子間の結合が飽和結合 (σ 結合) を中心として形成されているためであり、電子は σ 結合している位置に局在しているため電気的には絶縁体となる。

これに対して、導電性高分子は構成分子間の結合が π 共役結合で形成されており、非局在化した π 電子が高分子鎖に沿って動くことができ、導電性を発現する。図 1.13 にそのような分子の一例を示した [15]。

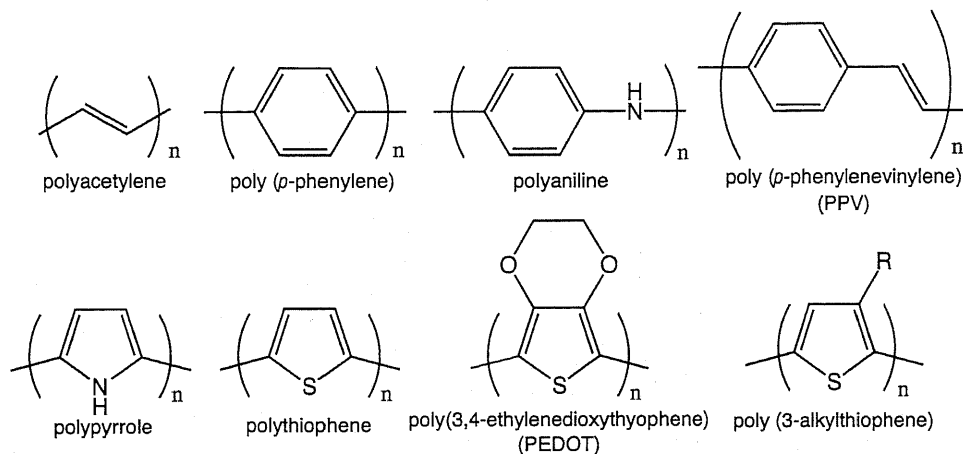


図 1.13 種々の代表的な導電性高分子

1.2.1 導電性高分子の導電機構

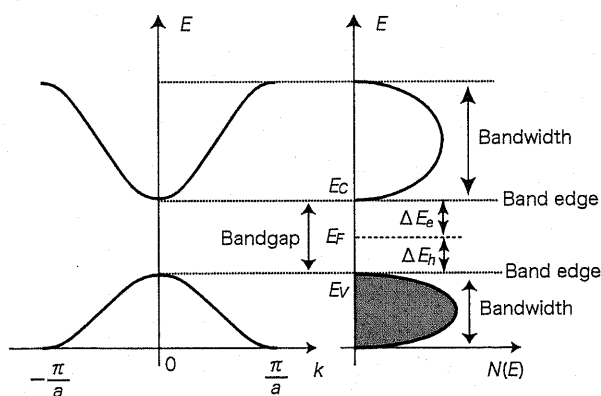


図 1.14 半導体のエネルギーバンド.

導電性高分子の電気物性を評価する上で、電気伝導度の温度依存性によって導電機構を類推することができる。電気伝導が不純物を含む無機半導体と同様に図 1.14 に示したようなバンド構造に基づいて起こるものと仮定すると、キャリア密度は不純物によってシフトさせられたフェルミ

準位から伝導帯あるいは価電子帯に熱励起されるため、導電率の温度依存性は

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (1.3)$$

となる。

導電率の温度依存性を解釈する上で、上記のような考察はあまり現実的ではない。なぜなら、導電性高分子で結晶性を持つ材料はほとんど存在しないからである。結晶構造によって決定付けられるエネルギーバンドおよび導電機構を仮定した上で式(1.3)が意味を持つことに注意が必要である。実際のところ、共役・導電性高分子の実測データから、これらの高分子ではバンド理論が適用できるほどの結晶領域は形成されておらず、ポーラロンなどのキャリアのホッピングで電流が流れると考えられている。導電率の温度依存性についての別の解釈として、導電体が無秩序な分

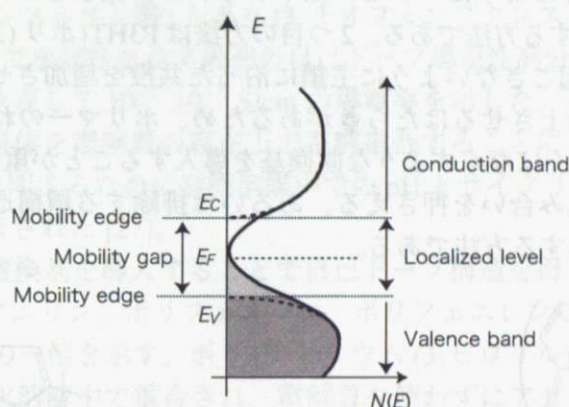


図 1.15 非晶質のエネルギーバンド。

子や原子の集合体であると仮定する考え方も可能である。そのような系では構造の乱れによりバンド構造で考えた場合のギャップ内にも多くの不純物準位が存在する結果、図 1.15 のように明確なバンドギャップを持たずに裾野を引くようなエネルギー状態を考えることになる。ギャップの中央付近の状態は局在化しており、そこから遠く離れたエネルギーを有するキャリアは通常のバンド構造に基づいた電気伝導を示す。このような描像では、キャリアが急に動けなくなる境界のエネルギーをギャップ(移動度ギャップ)と定義する(Mott-Davis モデル)[14]。

しかし、温度が低くなると熱エネルギーが不足するためにキャリアはエネルギー的に最も移動しやすいサイトにホッピングするようになる。このような電気伝導は Variable Range Hopping (VRH) あるいは広領域ホッピングと呼ばれる。このモデルによれば、導電率の温度依存性は

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/d+1}\right] \quad (1.4)$$

となる。 d は伝導体の次元性に関係し、3次元導体では $d = 3$ 、2次元導体では $d = 2$ 、1次元導体では $d = 1$ となる [16][15]。

1.2.2 狭バンドギャップポリマー

ドーピングを施すことによってポリアセチレンでは導電率が11桁も上昇し金属的な電気伝導を示すことが知られているが、未ドーブ状態では1.4 eVのバンドギャップを有する。その他の代表的な導電性高分子であるポリピロール、ポリチオフェン、ポリパラフェニレン(図1.13)のバンドギャップは、未ドーブ状態ではそれぞれ2.5 eV、2.0 eV、3.4 eVとなっており、バンドギャップの値は比較的大きい。

そこで、多くの研究者は未ドーブ状態でも高い導電率を示す導電性高分子の合成を目指し、また同時にバンドギャップがゼロもしくは極めて小さい導電性高分子をデバイスにする試みもなされてきた。一般的な導電性高分子に比べてバンドギャップが小さいという意味で、1.0 eV以下のバンドギャップを持つ導電性高分子は狭バンドギャップポリマーと呼ばれている。

狭バンドギャップポリマーを合成するために数々の手法が発達した。1つ目の方法はPITN(ポリイソチアナフタレン)(図1.16)のようにベンゼン環やチオフェン環などの環構造を導入することでポリマーに別の π 共役を付加する方法である。2つ目の方法はP3HT(ポリ(3-ヘキシルチオフェン))(図1.17)のように立体障害を起こさないように主鎖に沿った共役を増加させる方法である。共役ポリマーの置換基は溶解性を向上させるはたらきがあるため、ポリマーのねじれを引き起こす立体効果を最小限に抑える、もしくはなくすような置換基を導入することが重要である。3つ目の方法は平面性を強め、立体的な込み合いを押さえる、あるいは排除する環構造を導入することによってモノマーユニットを硬直化する方法である。

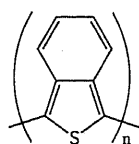


図 1.16 PITN の分子構造

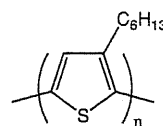


図 1.17 P3HT の分子構造

これまでに合成された主な狭バンドギャップポリマーを図1.18に示した。(a)は1986年にJenekheらがNatureに報告したバンドギャップが0.75 eVの狭バンドギャップポリマーである[31]。

(b)は山下らによって1995年に発表され0.5 eV以下[32]の狭バンドギャップポリマーである。(0.5 eV以下の領域では測定に用いられたITO電極の吸収波長との重なりのため、正確に測定されていない。)分子構造に電子が多いサブユニットと電子が少ないサブユニットが含まれるドナーアクセプタ型の狭バンドギャップポリマーに分類される。

(c)はビチエニル前駆体の酸化重合によって合成された、Roncaliらによって1986年に発表された0.36 eVの狭バンドギャップポリマーである[33]。この0.36 eVの狭バンドギャップポリマーはこれまでに報告された共役高分子のバンドギャップの値としては最小なものの一つである。

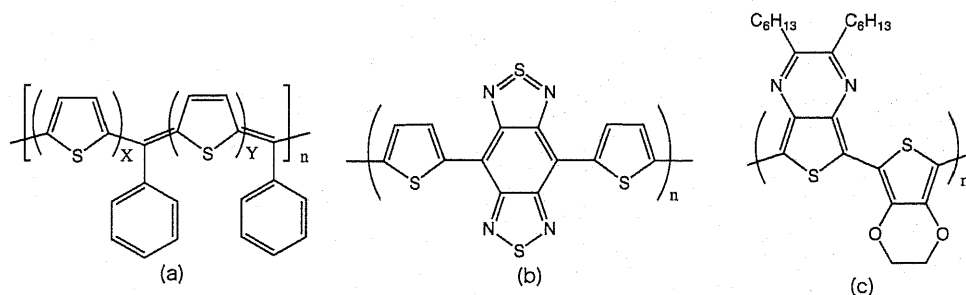


図 1.18 狭バンドギャップポリマーの例

1.2.3 自己ドーピング導電性高分子

自己ドーピング導電性高分子とは

ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの共役有機高分子では、電荷移動ドーピングによって電気特性は大きく変化する。このような π 共役系に対して(電気)化学的に非局在 π 電子系への電荷を注入すると、電氣的に中性を保つために、電荷注入過程においてドーパントまたは対イオンが高分子へ拡散する。ポリアニリンの場合、ドーピングは高分子のプロトン化によって電荷が移動せずに達成されるが、この場合もやはりドーピング過程は対イオンの拡散が必要である。高分子と電解質間での大きなアニオンの可逆的な交換が、エレクトロクロミックのスイッチングや充電率などの多くの重要な特性を決定付けている。その結果、水中における加工性の改善、ポリマーバッテリーの充電性能などの改善が原動力となって、自己ドーピング高分子の研究が進められた。

ポリ(3-チオフェンエタンスルホン酸)とポリ(3-チオフェンブタンスルホン酸)は中性状態(絶縁体)及びドーピング状態(導体)で水溶性を示す最初の自己ドーピング導電性高分子であった[25]。水溶液のキャスト膜は相対湿度に依存して 10^{-7} - 10^{-2} S/cmの導電率を示した。これらの高分子は3位が置換されたチオフェンの単量体を電解質の存在下で電解重合することによって得られたため、自己ドーピング構造であることを証明するために有機溶媒中でのpHとサイクリックボルタンメトリーを組み合わせた様々な実験がなされた[27]。

導電性高分子にイオン置換基を導入することで自己ドーピング構造を得る手法は、ポリチオフェンからポリピロール、ポリアニリン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレンに広がっていった。図1.19にポリピロール系の一例を示す。ポリ(ナトリウム(3-ピロリル)アルカンスルホン酸)は酸化鉄(III)を酸化剤として水溶液中で重合され、電解質を使わずにアセトニトリル中で電解重合された。これらの水溶性自己ドーピング型ポリピロールは 10^{-3} -0.5 S/cmの導電性を示し、周囲環境に対して優れた安定性を有する。

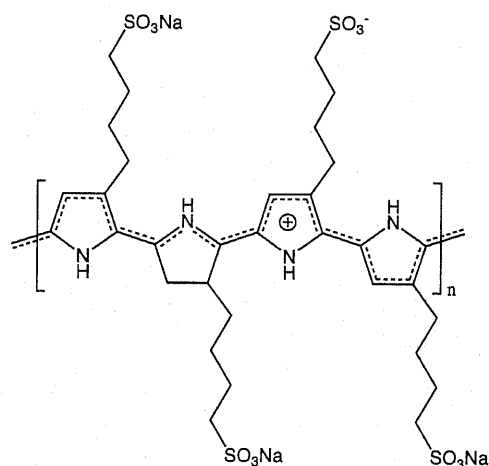


図 1.19 自己ドーピング型導電性高分子ポリ(ナトリウム(3-ピロリル)アルカンスルホン酸)の化学構造

1987年に Wudl et al. は導電性高分子の自己ドーピングという新たな概念を報告している[25][26]。この研究で得られた自己ドーピング導電性高分子は、イオン化可能で負に帯電し、共有結合した官能基を含む僅かな単量体が安定的に固定されたドーパントアニオンとして働く。導電性高分子における自己ドーピングの原理を図1.20に示した。

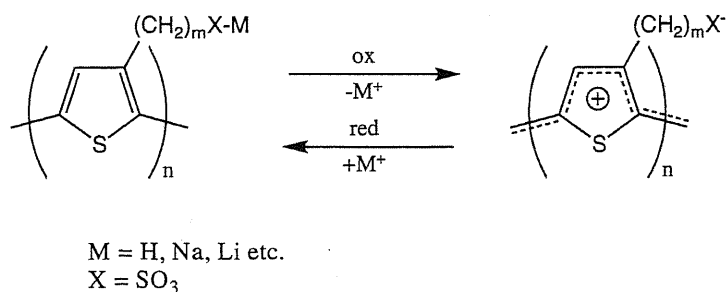


図 1.20 自己ドーピングの原理

自己ドーピング導電性高分子の種類

自己ドーピング高分子はスルホン酸、アルキル、アルコキシスルホン酸、カルボン酸、リン酸、酢酸、ホウ酸などの多様な官能基を構造に含む。自己ドーピング型導電性高分子には高分子鎖の芳香族環にイオン化可能な官能基(通常はスルホン酸)を持つものと、共役な主鎖にイオン化可能な官能基をアルカンや芳香族をスペーサーとして挟んで有するものの2種類に分けられる。ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンの誘導体で自己ドーピング型の導電性高分子をそれぞれ図 1.21、1.22、1.23 に示す [30]。

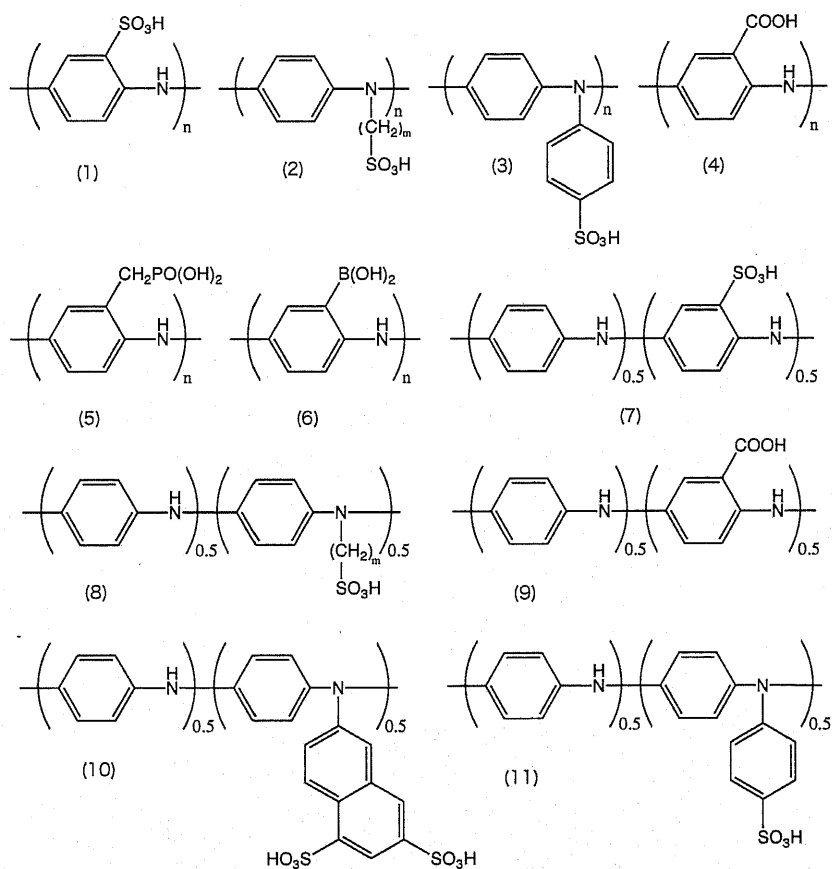


図 1.21 自己ドーピングポリアニリン誘導体

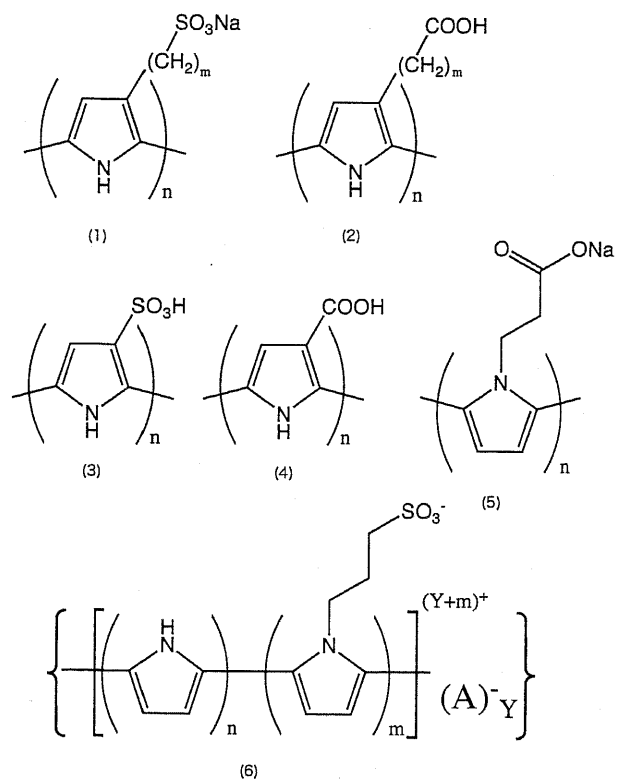


図 1.22 自己ドーブポリピロール誘導体

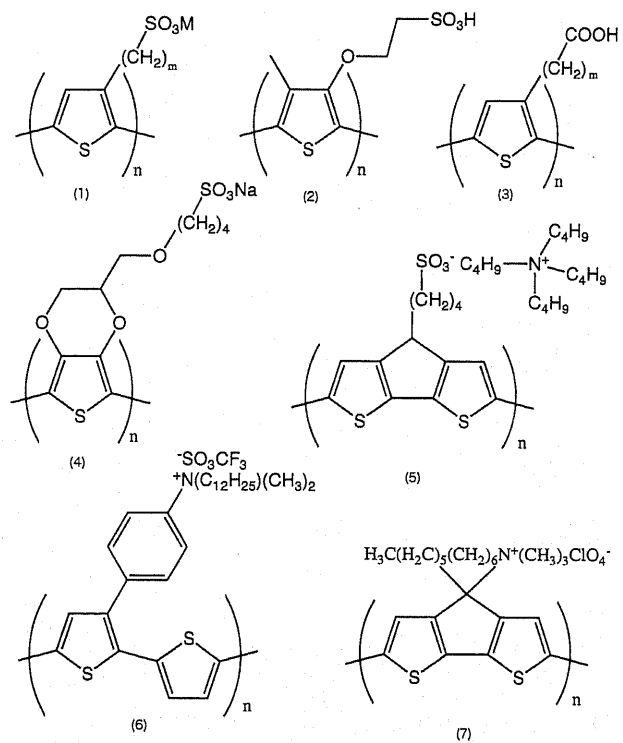


図 1.23 自己ドーブポリチオフエン誘導体

自己ドーピング型高分子のドーピング機構 (p 型ドーピング)

自己 p 型ドーピングはポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレン誘導体を基本構造に持つ最もありふれた型である。一般的には置換されていない共役高分子が酸化 (p 型ドーピング) されると、アニオンが電荷を中性に保つために導入される (還元あるいは脱ドーピングするとアニオンは取り除かれる)。それに対して自己ドーピング型導電性高分子が還元されると固定されたアニオンの電荷を補償するために、カチオンが高分子に移動しなければならない (酸化されるとカチオンが高分子から取り除かれる)。

図 1.24 に (poly(3-(4-alkanesulfonate)thiophene)) の例を示す。これはアルカンスルホン酸で置換した自己ドーピング型ポリチオフェンであり、(電気) 化学的に酸化した時に電荷が移動して付属物が生成すると共に結合したドーパントから電荷を中性に保つためにプロトンが取り除かれる。ベンゼン環が

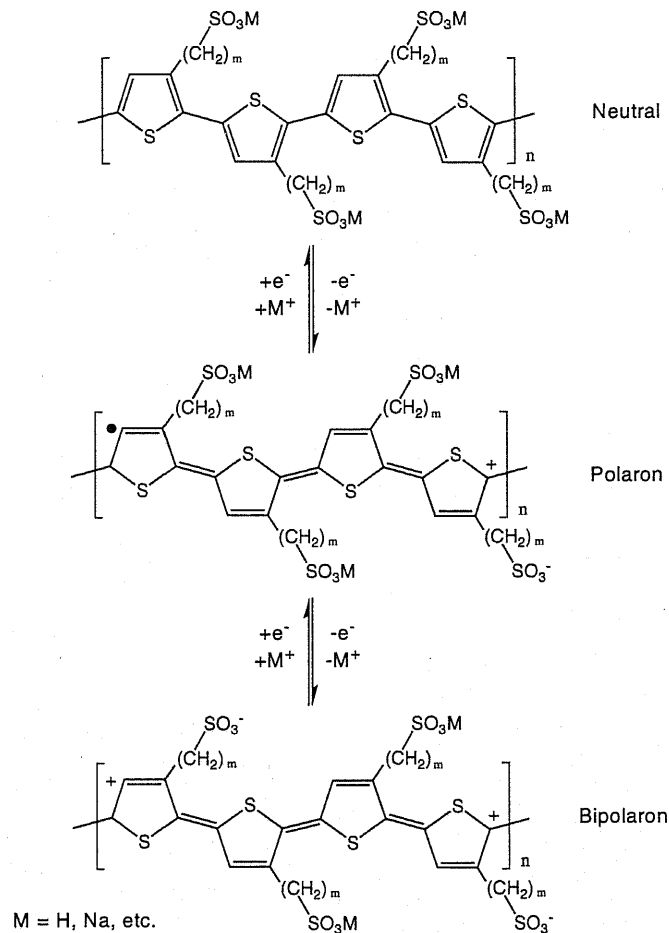


図 1.24 ポリチオフェン誘導体の (電気) 化学的な酸化によるポーラロン、バイポーラロンの形成

スルホン酸で置換されたポリアニリンの自己プロトン付加は poly(3-(4-alkanesulfonate) thiophene)) の自己ドーピング機構とは異なる。スルホン化ポリアニリンの例を図 1.25 に示す。この導電性高分子はプロトンが脱ドーピングすることで窒素原子上の電子の引き抜き (酸化) が起こり自己ドーピング構造を取る。プロトンが引き抜かれると SO_3^- に負電荷が生成して窒素原子の正電荷が補われる。Epstein らは、スルホン化ポリアニリンの酸化状態において正電荷のキャリアはもとのポリアニリンのエメラルジン塩よりも窒素原子に局在することを報告している [28][29]。これは SO_3^- と窒素原子上のカチオンラジカルあるいはアミンの水素との強い静電相互作用によるものと考えられ、5 員環、6 員環構造を分子内 (図 1.26) 及び分子間 (図 1.27) で形成する。

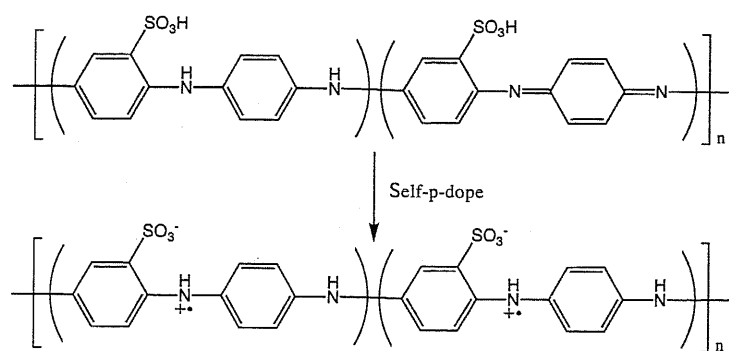


図 1.25 酸化に伴うスルホ化ポリアニリンの構造変化

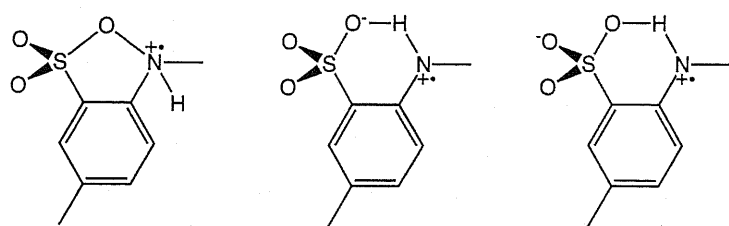


図 1.26 スルホ化ポリアニリンの分子内相互作用

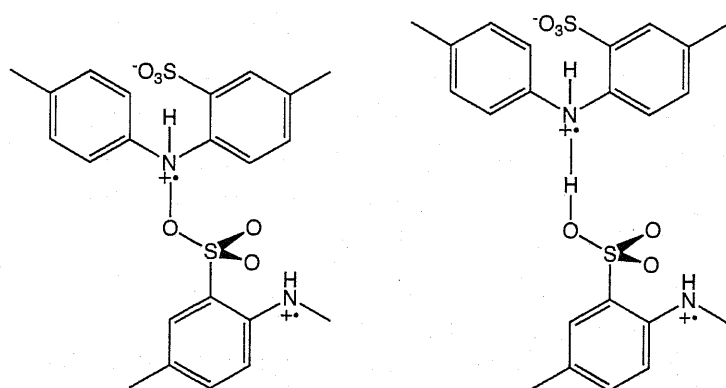


図 1.27 スルホ化ポリアニリンの分子間相互作用

1.3 本研究の目的

分子エレクトロニクスでは、現在有機薄膜トランジスタ、有機エレクトロルミネッセンス、有機薄膜太陽電池などマクロスケールで発現する2次元薄膜の研究が盛んに行われている。

ペンタセンは有機半導体の中で最も高い電界移動度を示し、その値はアモルファスシリコンの $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を上回るほどである [1]。しかしその高移動度特性は、他の多くの有機半導体と同様に p 型の電界移動度として観測されるに留まり、ペンタセンの n 型特性は未だに報告されていない。そもそも半導体が p 型か n 型か、いずれの特性を示すのかは半導体材料そのものによって分類されたり決定づけられるのではなく、その半導体をどのような環境でデバイスを駆動させるかによって決まる。従って、本来「真性」半導体である有機半導体を駆動環境を変化させることによって n 型としての半導体特性を得ることも十分に可能であると考えられる。

本研究では、SAM を用いて表面処理した金電極上で、ペンタセンのトランジスタ特性を測定することにより、特に有機薄膜トランジスタにおける表面処理とトランジスタ特性の関係を明らかにすることを目的とする。n 型 FET 特性の実現のためには、電極金属からペンタセンへの効率的なキャリア注入及び電界効果によって形成されたキャリアがチャンネル内でスムーズに移動することが重要である。Au 電極上をチオール基を有する SAM で修飾することでキャリア注入を効率的に行い、チャンネルが形成される絶縁膜上をシランカップリング剤で表面処理することにより、電極及び絶縁膜上の単分子膜がペンタセン-電極界面の状態に変化を与えることを目論んだ。それにより、結晶粒のグレインサイズ及びキャリア注入効率の変化が、ペンタセンのトランジスタ特性、特に移動度と閾値電圧の変化に与える影響を調べることにした。

一方、上記のようなマクロスケールでのデバイス特性を向上する研究とは別の方向性で、単分子レベルのナノスケールでの構造に依存して特異な物性の発現を目指す研究も盛んである。その一つとして回路素子の微細加工技術に一次元構造を有する分子を配線材料として利用することが提案されている。本章の初めにその候補となる材料をいくつか示したが、導電性高分子に関しては金属と同程度の導電率を有する材料は未だに合成されておらず、CNT は理論・実験両面から優れた電気物性を示すことが広く知られているが、化学的に不活性であることから分子回路素子との接合が困難であること、そして DNA は絶縁体から金属まで様々な報告があるものの電気伝導特性が測定環境に依存するため安定的な導電性が得られていないことなど分子配線材料としては様々な問題点が指摘されている。そして何よりも、各配線材料を任意の位置に狙いを定めて配線できる技術が完全には確立できていない点は大きな障壁となっている。しかしながら、一次元系を含めた低次元系には量子ドットや量子細線といった、電氣的に特異な量子物性を発現する可能性を秘めており、そのような性質を利用することでより新奇なデバイスの作製が可能となる潜在能力を秘めていると言える。

導電性高分子のバンドギャップは通常 1.0 eV よりも大きな値を示し、ドーピングを施さないと大きな導電率を期待することはできない。ところが関西大学 & HRC (High Research Center) にて合成された水溶性狭バンドギャップポリマーはドーピングを施さずに 0.19 eV 以下の光学的なバンドギャップを示しており、非常に高い導電性が期待される [34]。本研究では最近注目を集めている水溶性狭バンドギャップポリマーの導電率測定を行い、その電気物性を明らかにすることをもう一つの目的としている。

第2章 実験方法

2.1 試料

2.1.1 ペンタセン

ペンタセンは図 2.1 に示すように、5つのベンゼン環が直線状に縮合した多環芳香族炭化水素である。テトラセン、ペンタセン、ヘキサセンなど、アセン系と呼ばれる縮合多環系化合物は高い結晶性とそれ故に高い移動度を持ち、早くから半導体材料として知られていたが、その中でもペンタセンについては最も多くの研究がなされている [23][24]。

ペンタセンは真空蒸着法で容易に薄膜が得られること、熱に対する安定性が高く、特殊な測定方法を用いずに容易に優れた特性が得られることが特徴である。現在有機薄膜トランジスタの中で最も高い移動度を示すが、その一方でペンタセン結晶は多結晶状態で薄膜化するため、結晶粒界でのトラップが多いことから、ペンタセンによる有機薄膜トランジスタを評価する際には薄膜の構造がきわめて重要である。

これまでの研究から、ペンタセンの TFT における電界効果移動度の最大値は $1.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、閾値電圧は 0 V 付近、on/off 比は 10^8 を上回るデータが報告されている [1]。近年の有機薄膜トランジスタ特性の進歩は化学構造に加え、半導体及び誘電体の界面制御が重要視されるようになってきている。化学組成、界面の機能化、ゲート絶縁膜の表面凹凸、基板への蒸着温度や蒸着速度などの蒸着条件、純度などは有機薄膜のモルフォロジーや微視的な構造に関わり、その結果 FET 特性に大きく影響する。

ペンタセンの移動度はここ 10 年の間に特性を大きく改善し、現在はアモルファスシリコンの移動度と同程度の値を示すまでに至っている。

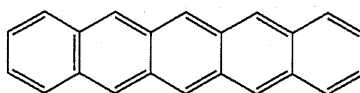


図 2.1 ペンタセンの分子構造

2.1.2 水溶性狭バンドギャップポリマー

本研究における試料は関西大学工学部応用化学科及び HRC(高度研究センター)、重合反応設計研究室の松本昭教授及び青田浩幸準教授より提供していただいた。試料は黒色の粉末であり、図 2.2 に示すような分子構造を有する導電性高分子である。

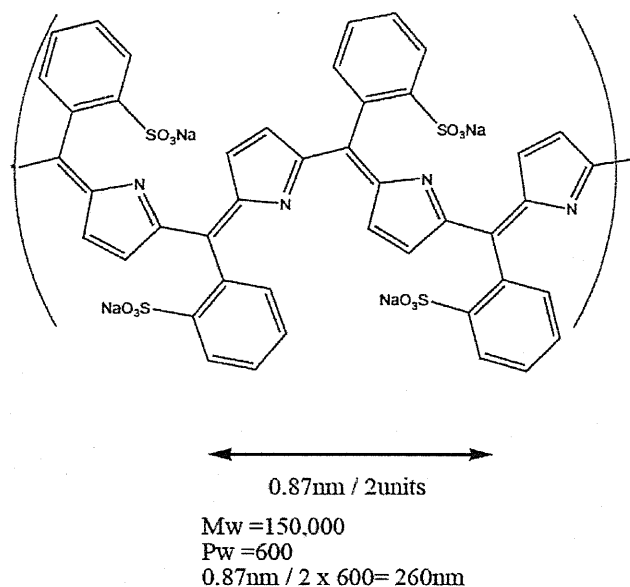


図 2.2 水溶性狭バンドギャップポリマーの分子構造

単位構造のみを示すと図 2.3 のようになるが、実際には図 2.2 のようにベンゼンスルホン酸が主鎖に対して交互に配列するため、単位構造あたりの単位鎖長は 0.453 nm となる。

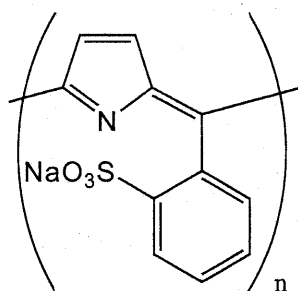


図 2.3 水溶性狭バンドギャップポリマーの単位構造

分子構造にベンゼンスルホン酸を側鎖として有するため、分子自体が自己ドーブ構造となって非常に小さなバンドギャップを持つと同時に、水に可溶な水溶性の狭バンドギャップ導電性高分子であるという大きな特徴を有する。

合成経路は図 2.4 に示す通りである。元々は同じ π 共役系を持つ分子である porphyrine を含む π 共役系高分子を合成する際の副生成物として得られた分子である。ピロールと *o*-ベンズアルデヒドスルホン酸ナトリウムを酸化力の異なる酸化剤を混合して酸化する、傾斜酸化法により合成された。

導電性高分子のバンドギャップは、バンド理論による考察によれば共役長が無限長になることで HOMO と LUMO のエネルギー差が小さくなる。したがって、 π 電子の非局在化を促すためには可能な限り長い高分子構造となることが望ましいが、実際にはそのような無限鎖長を持つ高分子を合成することは簡単ではない。それは鎖長が長くなるごとに導電性高分子自体の酸化電位が変化するためである。傾斜酸化法はそのような困難を解消し、高分子量化により長鎖で整った π 共役系を形成する手法として有効である。

重合反応設計研究室の UV-Vis-NIR 測定及び IR 測定より、光学的なバンドギャップは 0.19 eV 以下であることが既にわかっている。また、分子量測定より重量平均分子量は 150000、粘度測定より重合度は 600 であるため、水溶性狭バンドギャップポリマーの平均鎖長は 260 nm と考えられる。

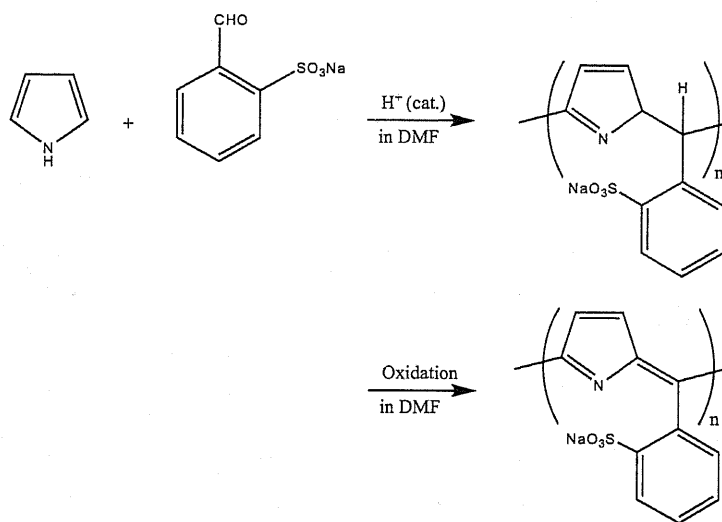


図 2.4 水溶性狭バンドギャップポリマーの合成経路

2.2 測定用電極基板の作製

本研究においては目的に応じて別々の電極基板を用いて試料を測定した。以下で電極基板の作製方法を説明する。

2.2.1 装置概要

基板の作製に当たって、装置として ELIONIX 社製 EIS - 200ER (表 2.1 参照) を用い、フォトリソグラフィのパターンの露光は KARL SUSS 社製マスクアライナ MJB-3 を用いた。また、作成過程においてエッチング及びアッシングの条件出しに KLA Tencor 社の α -STEP を用いた。

表 2.1 イオンシャワー装置 (EIS-200ER) の仕様

イオンビーム銃	Ar、Xe など不活性イオン種用ガス N ₂ 、O ₂ 、CF ₄ など活性イオン種用ガス
加速電圧	100 V 3000 V 連続可変 (出力最大電流 20 mA)
イオン流密度	Ar : 1.5 mA/cm ² 以上 (2 kV 加速時) O ₂ : 2.0 mA/cm ² 以上 (2 kV 加速時)
イオンビーム有効径	ϕ 20 mm (FWHM 35 mm)
イオン流安定度	$\pm 3 \%$ / 2 h
到達真空度	3×10^{-4} Pa
動作真空度	6×10^{-3} Pa 2×10^{-2} Pa
試料寸法	最大 ϕ 4 inch
試料ステージ	垂直回転ステージ (水冷)

成膜

成膜技術には大きく分けてスパッタリング法と蒸着法の 2 種類があり、いずれも物質の蒸発現象を利用した物理気相蒸着法 (PVC) に分類される。

スパッタリング法は、イオンをターゲットに照射して、ターゲット表面の原子、分子を蒸発させて基板上に沈着させることで膜を形成する方法である。高運動エネルギー粒子の固体ターゲットへの衝突により、両者の運動エネルギーの授受を介し、ターゲット構成原子がその原子同士の結合エネルギーを超えた運動エネルギーを得てターゲットから飛び出す現象をスパッタという。スパッタリング法はスパッタ現象を利用した成膜手法で、放電空間でプラズマ化したガスの中で、イオンとなっている粒子を電場をかけることによって加速、ターゲットに衝突させ、薄膜を形成する技術である。本研究ではイオンビームを用いたスパッタリング法を使用し、Ar などのイオンビームをターゲットに照射して電極金属を成膜した。

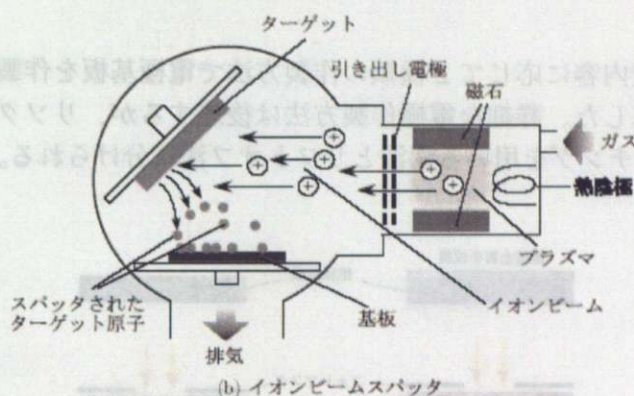
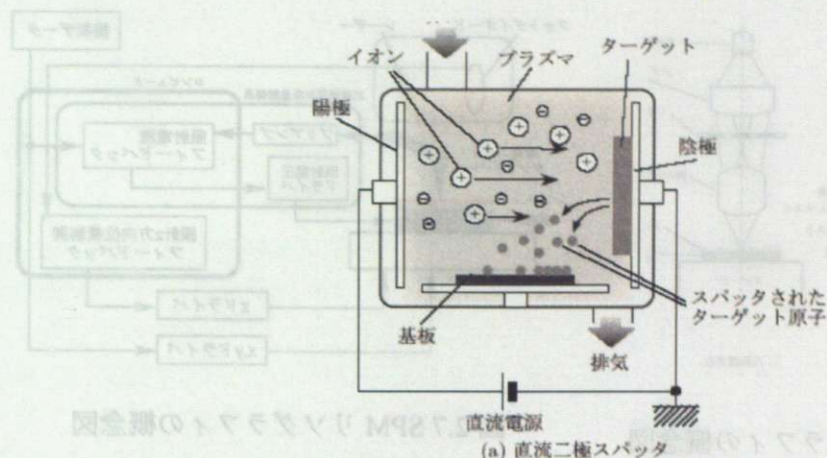


図 2.5 スパッタリング法

リソグラフィ

現在、工業的に最もよく用いられるリソグラフィ手法は転写露光技術とマスクを用いたフォトリソグラフィである(図2.6)。フォトリソグラフィよりもさらに微細なパターンを描く場合に用いられる手法としては描画機能を有する電子線を用いた電子線リソグラフィ(Electron Beam Lithography: EBL)や、AFMなどのSPMを用いたSPMリソグラフィなどがある。いずれの手法も、レジストに対して刺激(光照射、電子線照射、電流照射)を与え、架橋反応や分解反応などの化学反応を起こさせてパターンニングを行う。

SPMリソグラフィは、STMやAFMをベースとしたリソグラフィで、図2.7に示すように、探針と基板の間に電圧を印加して電流を照射することによりレジストを感光させ、パターンニングを行う方法である。探針の形状、印加するバイアス、照射する電流、レジストの厚さによって描画できる線幅は異なるが、10 nm～100 nm 程度のパターンを描画することが可能である。SPMリソグラフィは電圧印加及び電流照射を行うため、ベースとなる基板は導電体である必要があるが、プロセスの工夫によっては絶縁性基板上へのレジストパターン形成も可能である。また、電子ビームリソグラフィと比較すると、大気中でのプロセスが可能であること、低エネルギーシステムであり、装置全体のサイズが非常にコンパクトにできるなどの利点がある。

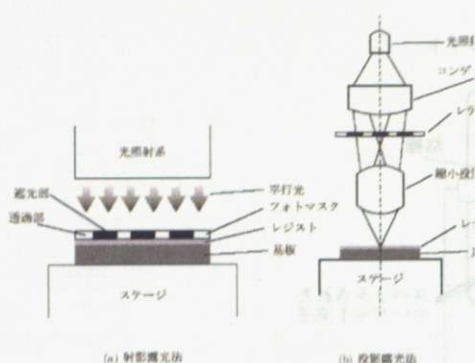


図 2.6 フトリソグラフィの概念図

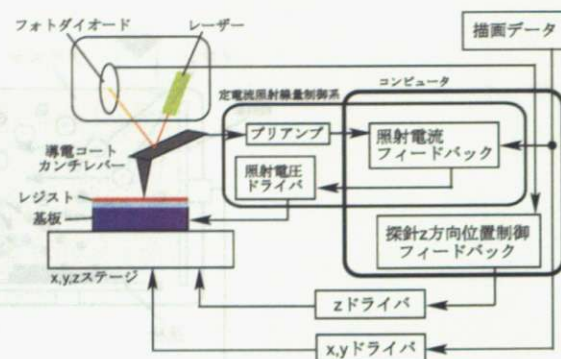


図 2.7 SPM リソグラフィの概念図

本研究では試料の測定内容に応じて2種類の作製方法で電極基板を作製したが、いずれの基板もリソグラフィ法を利用した。詳細な電極作製方法は後述するが、リソグラフィによるパターンニングには大別するとエッチングを用いる手法とリフトオフ法に分けられる。図2.8に2つの加工手順を別々に示した。

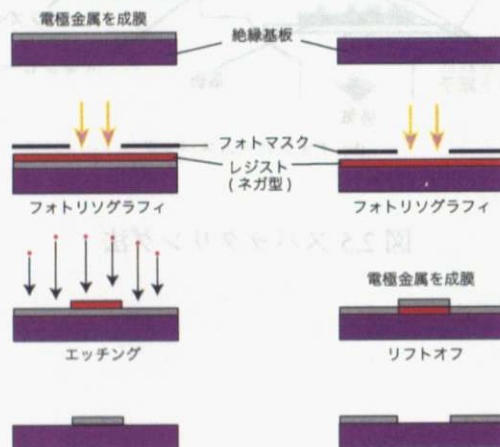


図 2.8 エッチング法とリフトオフ法の比較

フォトリソレジストには、刺激を与えた部分が架橋されてレジストパターンとなるネガ型レジストと刺激を与えない部分が分解されずにレジストパターンになるポジ型レジストがある。本研究では全てネガ型レジストを用いた。図2.8に示すように、エッチング法とリフトオフ法では同一のフォトリソレジストを用いた場合にパターンが反転されるため、作製に際しては充分に注意が必要である。

プロセスにエッチングが含まれる場合、絶縁膜がイオンビームに曝される結果、欠陥準位が形成されて電気物性が正確に測定できない場合がある。そのため、ペンタセン薄膜トランジスタの測定にはリフトオフ電極を用いた。一方の水溶性狭バンドギャップポリマーの導電率測定にはフォトリソグラフィとSPMリソグラフィを併用してエッチングを用いた電極を作製した。SPMリソグラフィは日立製作所基礎研究所において開発された走査プローブ微細加工システムを用いており、定電流照射線量制御方式(電流制御方式)のため、使用したネガ型レジストは光照射及び電流照射で露光可能なレジスト材である。ナノスケールでの導電率測定を実行するため、試料と接続する電極部分はSPMリソグラフィで描画し、測定系と接続する電極部分はフォトリソグラフィを用いてパターンニングを行った。

化学薬品や反応性ガス、イオンなどによって基板を化学的・物理的に腐食させることをエッチングという。リソグラフィの過程で形成されたレジストパターンに覆われた部分はエッチングされずに残る。この過程を利用してレジストパターンに従った凹凸が基板上に形成できる。エッチングには酸性溶液やアルカリ溶液を用いるウェットエッチングと、反応性ガスやイオンを用いるドライエッチングがあるが、本研究ではレジストの現像にウェットエッチングを用い、微細電極基板の作製にドライエッチングを用いた。

エッチングを用いて電極を作製する場合、特に微細電極を作製する際には電極間隔が一定間隔で基板上に配置されなければならないため、異方的なエッチングを行う必要がある。ウェットエッチングでは特殊な場合を除いては等方的にエッチングが進行するため、材料の横方向へのエッチング(サイドエッチング、アンダーカット)が避けられず、微細加工には適していない。一方のドライエッチングではイオンなどの荷電粒子の入射方向に対して電場を用いることで方向を制御することができるため、異方的なエッチングが可能である(図2.9)。

反応性ガスによるエッチングはハロゲン化物などの化学的に活性なガスを低圧下での放電でプラズマ状態にすることで発生する中性ラジカルやイオンなどの活性種と基板材料との反応によって、基板材料を揮発性の反応生成物として気相中に脱離させる方法である。反応性ガスとしては、 O_2 や CF_4 などを用いる。また、 O_2 ガスを用いることでレジストなどの有機物をエッチング(アッシング)することができる。これはウェハ表面のごみの除去やレジストの除去に用いられる。

イオンエッチングはArやHeなどの希ガスをプラズマとしてイオン化し、数百eV～数keVの電場で加速して基板表面に当てて物理的に削り取る方法であり、スパッタ現象を利用したエッチング方法と言える。

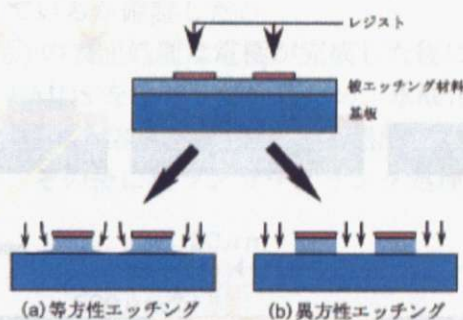


図2.9 エッチングの進行方向

2.2.2 リフトオフ電極基板の作製

作製概要

まず、基板作製のプロセス概要を以下に示す。電極作製の各工程を図 2.10 に示した。

- (a) 絶縁基板表面を洗浄する。
- (b) フトリソグラフィを行うためのフォトリソレジストを塗布する。
- (c) フトリソグラフィにより電極パターンを転写する。
- (d) 現像液で転写したパターンを現像する。
- (e) 電極用の金属膜を絶縁基板上にスパッタする。
- (f) 電極以外の部分の金属膜をレジストごと除去する。

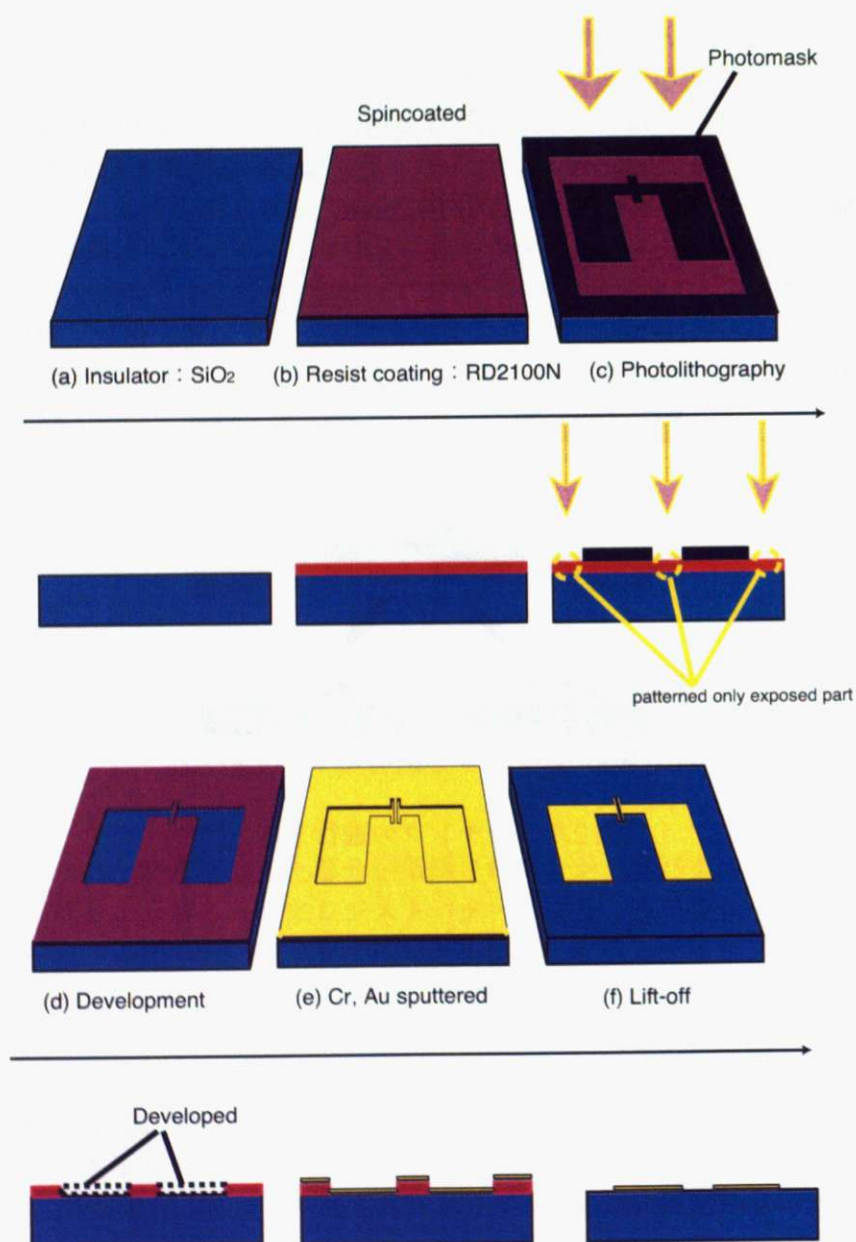


図 2.10 リフトオフ電極の作製手順

リフトオフ電極基板の作製方法

電極の形成工程と材料 5.1.1

測定用電極基板の作製に当たり、絶縁性の基板は4インチ Si(100) ウェハを O_2 雰囲気中で $1050^\circ C$ で熱酸化処理し、50nm、150nm、250nm の SiO_2 膜を Si 表面上に形成したものを NTT アドバンステクノロジー(株)より購入した。

まず、熱酸化膜つき Si ウェハの基板表面上の有機分子(油)や塩分など空気中で付着した汚れを除去するために、アセトンで30分間超音波洗浄した後純水でリンスした(図 2.10(a))。

ネガレジスト RD2100N(日立化成)を 3-methylbutylacetate で 30%に希釈したものを滴下し、3000rpm で回転塗布した。塗布後にホットプレートで7分間 $90^\circ C$ でベーキングしてレジストを固化させ、約 50 nm のレジスト膜を形成した(図 2.10(b))。

レジストが塗布された基板に対して、電極パターンをフォトリソグラフィ法により転写した(図 2.10(c))。図 2.11 に示すフォトマスクを用いて、KARL SUSS 社製マスクアライナ MJB-3 にて 350W の水銀ランプで30秒間露光した。この基板を現像液 NMD-W(Tetramethylammoniumhydroxide 水溶液、東京応化:NMD-W)35%水溶液に90秒間浸して完全に現像し、純水でリンスした(図 2.10(d))。水分の除去には乾燥窒素のエアブローを用いた。

このようにしてレジストパターンが完成したところに、Ar イオンビームスパッタリングで接着金属として Cr を 1 nm の膜厚で、電極金属として Au を 20 nm の膜厚で成膜した。膜厚はスパッタリングする時間で決まり、Cr では 20 秒間、Au では 2 分 30 秒間スパッタリングを行った。スパッタリングは前掲の ELIONIX 社製 EIS-200ER で行った(図 2.10(e))。

最後に電極となる部分以外の金属薄膜をアセトンで30分間超音波洗浄を施し、レジストごと除去した。余分なアセトンを純水でリンスし、乾燥窒素でエアブローした(図 2.10(f))。

電極が完成した段階で基板表面から電極までの高さを KLA Tencor 社の α -STEP を用いて測定し、目的通りの電極が形成されているか確認した。

電極表面(絶縁膜及び電極表面)の表面処理は電極が完成した後に行った。特に絶縁膜への表面処理は、電極の加工段階で既に HMDS を塗布しているため、水酸化ナトリウム水溶液に漬け込むことにより HMDS を除去し、ピラニア溶液(濃硫酸:30%過酸化水素水=7:3)で基板表面に水酸基が十分に露出した状態を作り、その後にシランカップリング処理を行った。

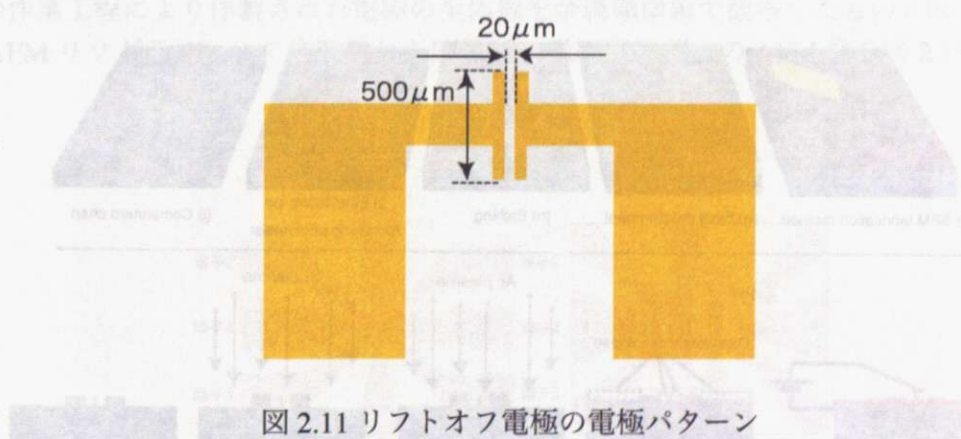


図 2.11 リフトオフ電極の電極パターン

2.2.3 微細 4 端子電極基板の作製

作製概要

微細 4 端子電極基板の作製概要を以下に示す。電極作製の各工程を図に示した。

- (a) 絶縁基板表面を洗浄する。
- (b) 電極用の金属膜を絶縁基板上にスパッタする。
- (c) リソグラフィを行うためのフォトリソレジストを塗布する。
- (d) フォトリソグラフィによりマクロ電極パターンを転写する。
- (e) 現像液で転写したパターンを部分的に現像する。
- (f) AFM リソグラフィによりミクロ電極パターンを描画する。
- (g) 現像液で電極パターンを完全に現像する。
- (h) 電極以外の部分の金属膜をエッチングする。
- (i) 電極上に残ったレジストを除去する。
- (j) 電極が完成する。

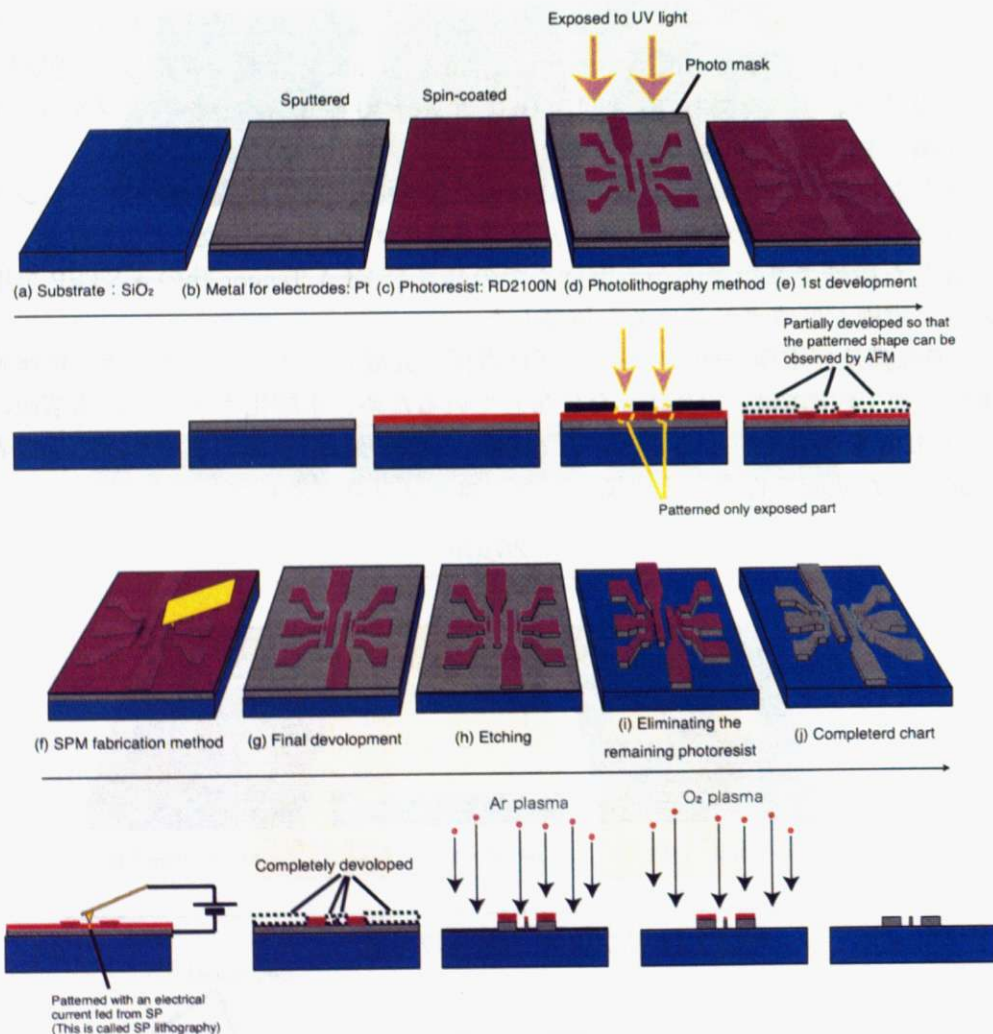


図 2.12 フォトリソグラフィ法及び AFM リソグラフィ法を用いた微細電極基板の作製手順。

4 端子微細電極基板の作製方法

絶縁性の基板は前掲のリフトオフ電極に使用したものと同一の基板を用いた。

まず基板表面を十分に洗浄した(図 2.12(a))。次に熱酸化膜つき Si 基板 (SiO_2) ウェハに Ar イオンビームスパッタリングで Pt を 10nm の膜厚で成膜した(図 2.12(b))。スパッタリングは前掲の ELIONIX 社製 EIS - 200ER で行った。

Pt を成膜した基板の上にネガレジスト RD2100N(日立化成) を 3-methylbutyl-acetate で 30 % に希釈したものを滴下し、スピコートで塗布した(図 2.12(c))。フォトリソグロフィであるネガレジスト RD2100N は水銀ランプでの光照射と AFM リソグロフィの電流照射の両方で露光可能なレジストである。スピコートした後、90 °C で 7 分間ベーキングしてレジストを固化させた。これにより 50nm の膜厚でレジスト層を形成した。

レジストが塗布された基板に対して、マクロ電極のパターンをフォトリソグロフィを用いて転写した(図 2.12(d))。図 2.13 に示すフォトマスクを用いて 350W の水銀ランプで 25 秒間露光した。この基板を現像液 NMD-3(Tetramethylammonium hydroxide 水溶液、東京応化 : NMD-3) 0.625wt % 水溶液に約 20 秒間浸して未反応のレジストの上層部を一部除去したのち、純水で 60 秒間すすぎを行った。水分の除去はエアブローを用いた(図 2.12(e))。

これにより、非露光部のレジストは約 10nm だけ現像され、AFM によりマクロパッド部分が観察できるようになる。この状態で基板を AFM で観察し、マクロパッドに合わせて図のようなマイクロパッド部分を AFM リソグロフィによって描画(図 2.12(f))した後、基板を NMD-W(Tetramethylammonium hydroxide 水溶液、東京応化 : NMD-W) 35wt % 水溶液に 90 秒間浸して完全に現像し(図 2.12(g))、最後に純水ですすぎを行った。やはり水分の除去はエアブローを用いた。

このようにしてレジストパターンが完成したマスクにより、Ar プラズマをイオン源としたイオンビームにより Pt のエッチングを行った(図 2.12(h))。エッチング終了後、基板表面から電極までの高さを KLA Tencor 社の α -STEP を用いて測定した。この測定により計測された残存レジストの膜圧から、アッシングの時間を決定した。アッシングは O_2 プラズマをイオン源とするイオンビームを用いたアッシングにより、レジストを除去した(図 2.12(i))。これにより微細電極が完成する(図 2.12(j))。

以上の作業工程により作製された電極の全体像を金属顕微鏡で観察したものを図 2.14 に、左右対称に AFM リソグロフィにて作製された四端子の微細電極部分の AFM 像を図 2.15 に示す。

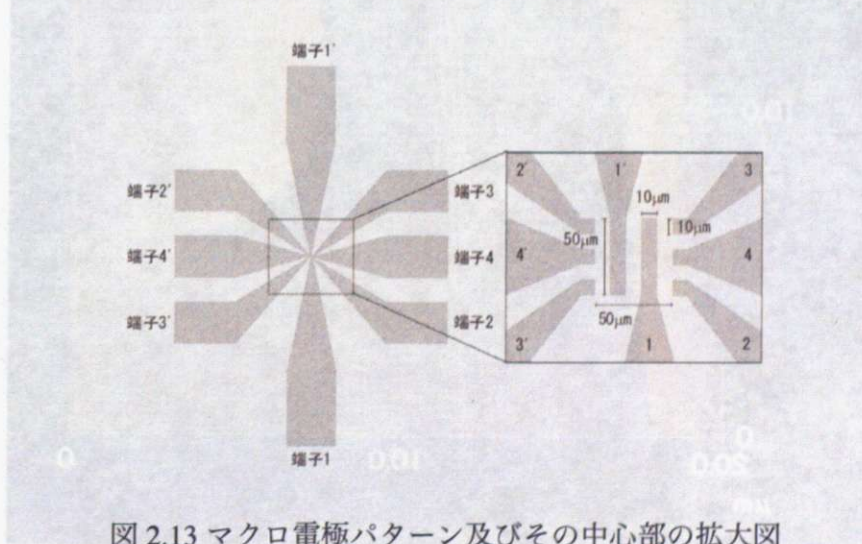


図 2.13 マクロ電極パターン及びその中心部の拡大図

作製概要

まず、A コンベクション
(3) 図 2.14 (a) 図 2.14 (b)
(a) 図 2.14 (b) 図 2.14 (c)
(b) 図 2.14 (c) 図 2.14 (d)
(c) 図 2.14 (d) 図 2.14 (e)
(d) 図 2.14 (e) 図 2.14 (f)
(e) 図 2.14 (f) 図 2.14 (g)
(f) 図 2.14 (g) 図 2.14 (h)
(g) 図 2.14 (h) 図 2.14 (i)
(h) 図 2.14 (i) 図 2.14 (j)
(i) 図 2.14 (j) 図 2.14 (k)
(j) 図 2.14 (k) 図 2.14 (l)
(k) 図 2.14 (l) 図 2.14 (m)
(l) 図 2.14 (m) 図 2.14 (n)
(m) 図 2.14 (n) 図 2.14 (o)
(n) 図 2.14 (o) 図 2.14 (p)
(o) 図 2.14 (p) 図 2.14 (q)
(p) 図 2.14 (q) 図 2.14 (r)
(q) 図 2.14 (r) 図 2.14 (s)
(r) 図 2.14 (s) 図 2.14 (t)
(s) 図 2.14 (t) 図 2.14 (u)
(t) 図 2.14 (u) 図 2.14 (v)
(u) 図 2.14 (v) 図 2.14 (w)
(v) 図 2.14 (w) 図 2.14 (x)
(w) 図 2.14 (x) 図 2.14 (y)
(x) 図 2.14 (y) 図 2.14 (z)

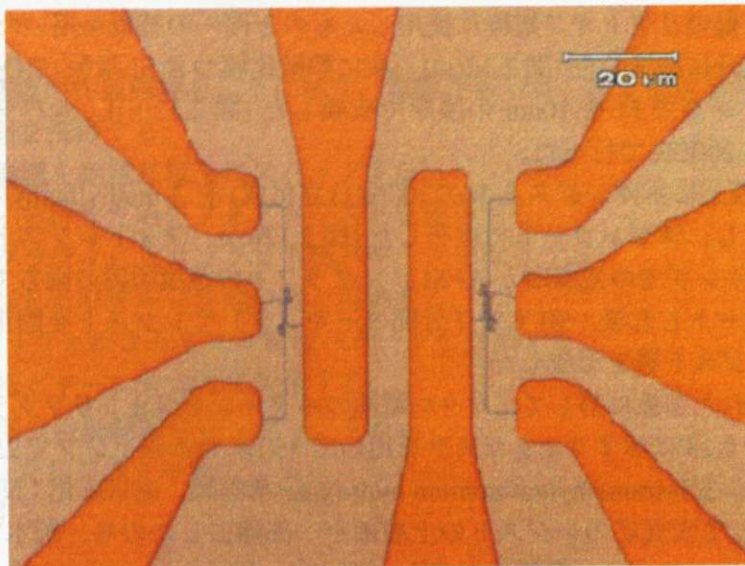


図 2.14 微細電極基板の金属顕微鏡写真

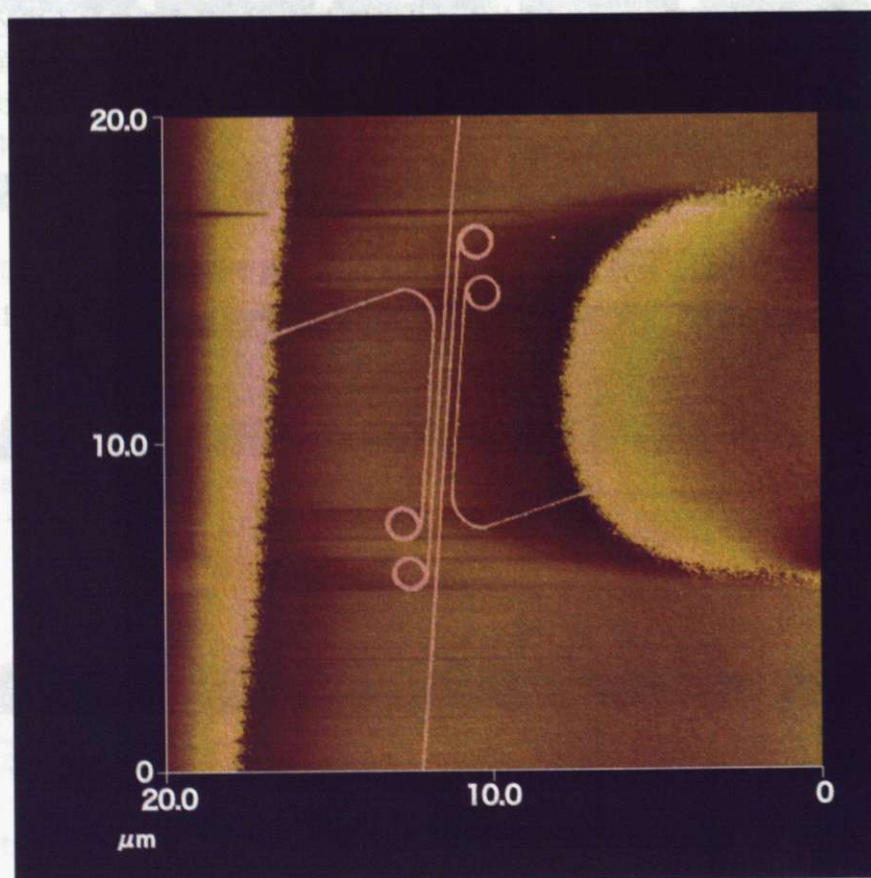


図 2.15 4 端子微細電極の AFM 像

2.3 原子間力顕微鏡による観察

本研究では AFM 装置として Veeco 社の Nanoscope®IIIa を使用した。

AFM モードとしてはコンタクト (凹凸像、フォース像、エラー像、摩擦像、フォースカーブ、コンダクティヴ AFM)、ノンコンタクト、タッピング (凹凸像、振幅像、エラー像、位相像、TM Deflect) が可能である。さらに、インターリーブモード、リフトモードを備え、STM も測定可能である。主な仕様を表 2.2 に載せる。AFM の動作部分の他に、SPM コントローラへの入出力信号のすべてがモニタでき、外部からの信号を任意に入力できるシグナルアクセスモジュールが備わっている。

表 2.2 NanoScope®IIIa の主な仕様

SPM ベースユニット	
粗動機能	Z 粗動：手動およびモータ 最大約 6 mm アプローチ機能：モータアプローチ 最大数 mm X、Y 粗動機能：手動および StepXY 土約 10 mm
防振機能	ゴム吊り下げ式
SPM ヘッド	
分解能	原子分解能
走査方式	試料走査方式
スキャナ	チューブスキャナ、交換可能 標準スキャナ：X、Y=125 μ m、Z=5 μ m
検出方式	光テコ方式 レーザー光源：赤色半導体レーザー 受光部：4 分割フォトダイオード
試料サイズ	15 mm ϕ ×6 mm 厚 (最大)
アクセサリ	
信号入出力	SBOB 型シグナルアクセスモジュール

2.4 分子コーミング法

水溶性狭バンドギャップポリマーの一次元構造を電極基板上で得るために、分子コーミング法を用いた。

分子コーミング法は Bensimon et al. によって発案され [41]、DNA を含む溶液を基板上に滴下し液滴をシリンジで吸い取る際に気液界面の後退を利用して、分子を長軸方向に伸長配向させる方法である。溶媒と基板表面の相互作用の他、溶液の濃度及び溶液の吸上げ速度がコーミングする際に重要なパラメータとなる。図 2.16 に分子コーミング法の概念図を示す。

分子コーミングは接触角測定装置を用いて行った。溶液の滴下及び吸上げの速度を制御することが可能である。吸上げ速度は $0.1 \mu\text{l/s}$ から $5 \mu\text{l/s}$ の範囲内で $0.1 \mu\text{l/s}$ 間隔で設定可能である。シリンジは実験前に十分に長い時間純水に浸して超音波洗浄を施し、不純物が混入しないよう注意した。

分子コーミング法を行う上で、試料溶液の濃度と溶液の吸上げ速度、また基板との親和性が非常に重要である。微細電極上で分子ワイヤを測定する前に、事前に洗浄した石英基板上に $0.0001 \text{ wt}\%$ から $1 \text{ wt}\%$ までの水溶液を調製した上で、分子ナノワイヤが得られる最適な濃度及び吸上げ速度を決定したところ、水溶液の濃度は $0.01 \text{ wt}\%$ 、吸上げ速度は設定可能な最低値である $0.1 \mu\text{l/s}$ が最適であることがわかった。

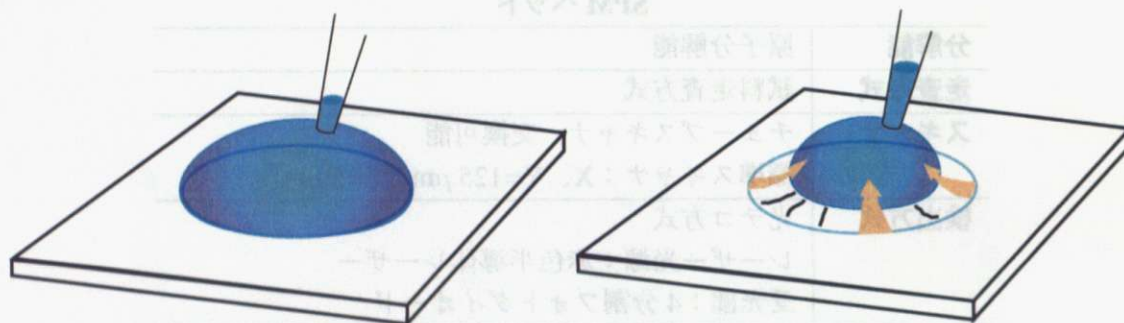


図 2.16 分子コーミング法の模式図. 左: 液滴吸引前. 右: 液滴吸引後

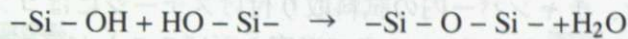
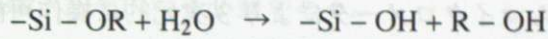
2.5 真空蒸着

本研究では、ペンタセンの蒸着に超高真空 STM のチャンバーを用いた。ULVAC 製の UHV Gauge Control により、定常的にチャンバ内は $5.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ の真空度になっており、ALVAC 製の pump control unit を用いて適切にチタンを昇華させ、ゲッター効果によって真空度を上げるによりチャンバ内を高い真空度に保つように心がけた。蒸着に際しては、電極基板を IKO 社製のセル制御電源を用いて 40°C に保ち、蒸着源は WA technology 社製の K-cell control を用いて 200°C 程度に加熱してペンタセンを蒸着した。このとき、蒸着源の温度が上がり過ぎないように水冷しながら蒸着を行った。

2.6 シランカップリング剤による絶縁基板の表面処理

シランカップリング剤は一分子内に有機官能基と加水分解基を持ち、一般的には $-\text{Si}(\text{OR})_3$ (R: アルキル基) または $-\text{SiX}_3$ (X: ハロゲン) などの分子構造を持つ一群の化合物を指す。 SiO_2 表面では露出した $-\text{O}-$ が酸化されて $-\text{OH}$ の状態になっており(図2.17)、この水酸基の近傍でシランカップリング剤が加水分解することにより $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合が形成されることになる。

具体的な反応は以下になる。メトキシ基 $(-\text{OCH}_3)$ 、エトキシ基 $(-\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ の場合は



Clなどのハロゲンの場合は



となる。

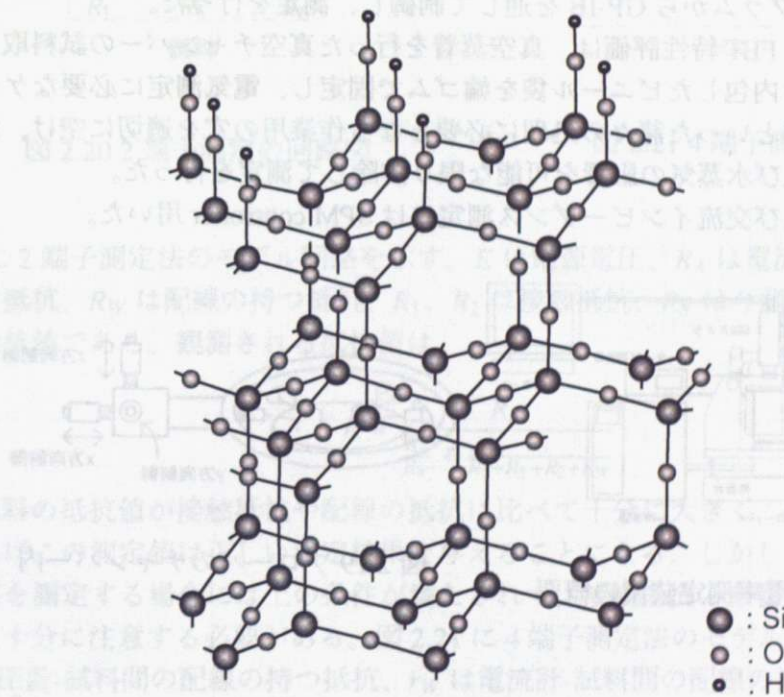


図 2.17 SiO_2 の表面付近の結晶構造

2.7 測定手法

2.7.1 測定装置

導電率測定は、2端子法及び4端子法による測定を試みた。

導電率及び電界効果移動度の温度依存性は、ナガセ電子機器社の極低温プローバ LIPS に加え、KEITHLEY 社製ソースメジャーユニット Model236 及びサブフェムトアンペアメーター Model6430 を用いて行った。装置全体の模式図を図 2.18 に示す。

極低温プローバはロータリーポンプとターボポンプを接続した真空チャンバーを中央に持ち、チャンバー内には外側からマイクロメータにより 3 次元的に操作可能な四本のプローブが備え付けてある (図 2.19)。また、チャンバー内の試料取り付けステージにはコンプレッサーを用いた機械式冷凍機が接続されており、およそ 20 K まで温度を下げる事が可能である。さらに、試料取り付けステージの下には、Cryogenic Control Systems 社製の温度制御装置 Cryo-Con Model22 が取り付けられており、約 20 K～400 K の範囲でステージの温度を調節することが可能で、この範囲内で温度を変化させながら試料の導電率を測定することができる。

冷凍機の振動により、試料の導電率測定を妨げないために、試料用ステージと冷凍機の間はベロアで接続されており、チャンバー全体もエアダンパーを用いた除振台で除振されている。なお、チャンバーはターボポンプを用いて 10^{-5} ～ 10^{-7} Torr 程度の真空状態にすることが可能である。以上のような測定環境により、導電率測定を行った。導電率測定に際しては、四本または二本のプローブに対して接続した KEITHLEY 社製のソースメジャーユニット Model236 (測定可能電圧域: $10\mu\text{V}$ ～110 V、測定可能電流領域: 0.01 pA～100 mA) を PC 上の LabVIEW(National Instruments 社)で作成した測定プログラムから GP-IB を通して制御し、測定を行った。

窒素雰囲気下における FET 特性評価は、真空蒸着を行った真空チャンバーの試料取り出し口に FET 測定用のプローバを内包したビニール袋を輪ゴムで固定し、電気測定に必要なケーブル類及び基板の設置や素子分離といった諸々の処理に必要な作業用の穴を適切に空け、袋内に窒素を封入することで酸素及び水蒸気の影響を可能な限り排除して測定を行った。

電界効果移動度測定及び交流インピーダンス測定には SPM controller 用いた。

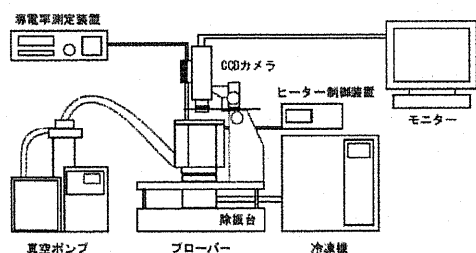


図 2.18 導電率測定装置の概要

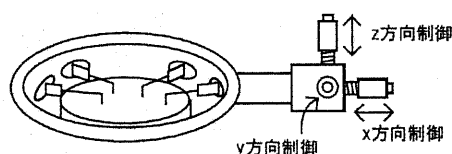


図 2.19 プローバのチャンバー内

2.7.2 電気物性測定

直流法

導電率測定の基本手法は2端子測定法であるが、2端子法による測定では試料が電極と接触している部分の抵抗(接触抵抗)の影響を排除できない。一方で4端子測定においては試料に電流を流す系と電圧を流したことによって生じた電位差を測定する系を独立して別々に接続することで接触抵抗の影響を排除して試料自身の導電率を測定することができる。一般的に電子伝導性物質の伝導度を測定する際に、その伝導度が非常に高く、電極-物質間の接触抵抗が無視できないような試料を測定する際には直流4端子法を用いる必要がある。

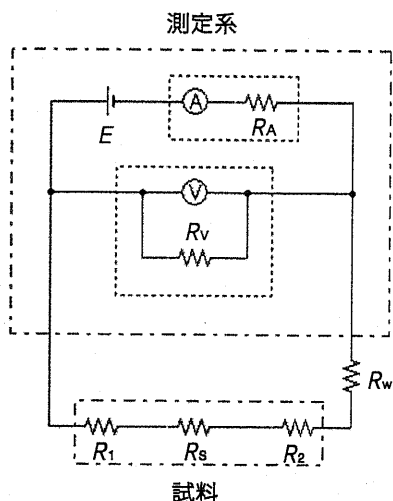


図 2.20 2端子測定回路図

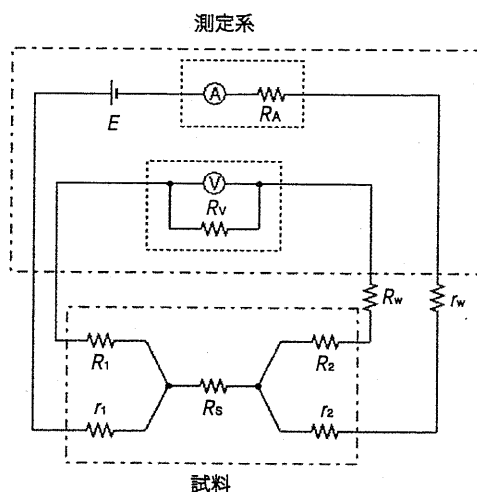


図 2.21 4端子測定回路図

図 2.20 に2端子測定法のモデル回路を示す。\$E\$ は電源電圧、\$R_A\$ は電流計の入力抵抗、\$R_V\$ は電圧計の入力抵抗、\$R_W\$ は配線の持つ抵抗、\$R_1\$、\$R_2\$ は接触抵抗、\$R_S\$ は今測定しようとしている試料の正確な抵抗値である。観測される抵抗値は

$$R = \frac{R_S}{\frac{R_S}{R_V} + \frac{R_S}{R_1 + R_S + R_2 + R_W}} \quad (2.1)$$

となり、試料の抵抗値が接触抵抗や配線の抵抗に比べて十分に大きく、電圧計の入力抵抗が十分に大きければこの測定値は正しい測定結果を与えることになる。しかしながら、実際に抵抗値が小さい試料を測定する場合には上の条件が満たされず、接触抵抗の影響が大きく出るため、測定に際しては十分に注意する必要がある。図 2.21 に4端子測定法のモデル回路を示す。

\$R_W\$ は電圧計-試料間の配線の持つ抵抗、\$r_W\$ は電流計-試料間の配線の持つ抵抗、\$R_1\$、\$R_2\$ は電圧計-試料間の接触抵抗、\$r_1\$、\$r_2\$ は電流計-試料間の接触抵抗である。

$$R = \frac{R_S}{1 + \frac{R_1 + R_S + R_2 + R_W}{R_V}} \quad (2.2)$$

となり、電圧計の入力抵抗が十分に大きい時に正しい測定結果が与えられる。

交流法

イオン伝導及び電子伝導が電気伝導に寄与している場合、交流インピーダンス法による解析が便利である。この方法はイオン伝導体でも電子伝導体でも適用でき、周波数特性からどちらの寄与によるものかもある程度予測をつけることができる。

試料に角周波数 ω の交流電圧 $V(\omega)$ を印加した時に流れる交流電流 $I(\omega)$ から、インピーダンスの絶対値 $|Z|$ と位相角 θ 、あるいはインピーダンス

$$Z = Z' - i Z'' \quad (2.3)$$

の実部 Z' と虚部 Z'' が周波数 $f = \omega/2\pi$ の関数として測定される。

インピーダンス測定結果の解析

測定されたインピーダンススペクトルから試料の伝導度を求めるには、 Z' を横軸に、 Z'' を縦軸に表す複素インピーダンスプロット (俗称 コール・コールプロット) を用いる。

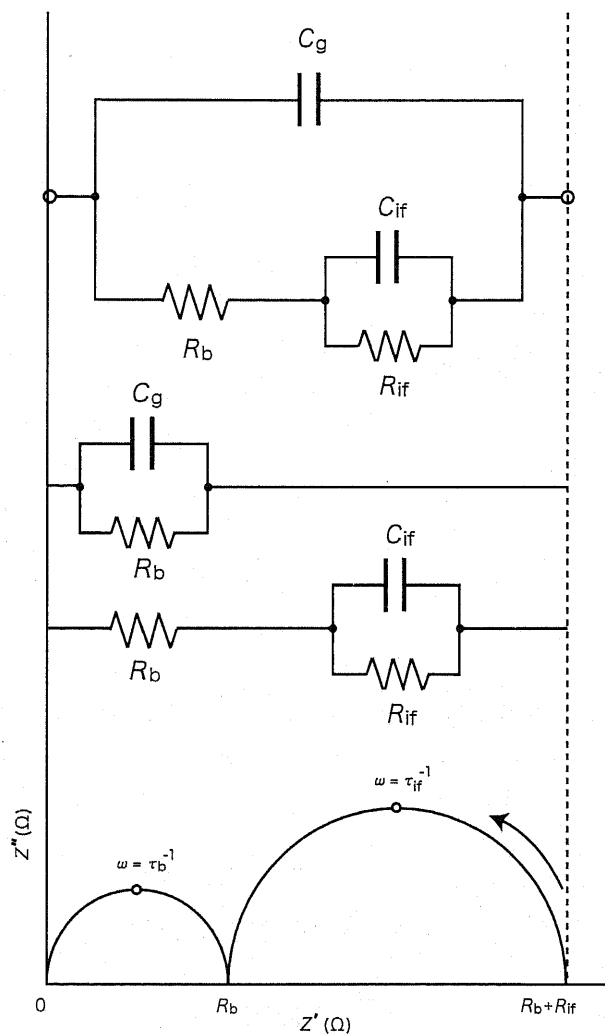


図 2.22 インピーダンス測定における等価回路とその複素インピーダンスプロット

高分子イオン伝導体を活性化電極で挟み込んだセルは理想的には図 2.22 に示す等価回路で表されるため、系のインピーダンスは近似的に次の式で表されることになる。

$$Z(\omega) = \left(\frac{1}{R_b} + i\omega C_g \right)^{-1} + \left(\frac{1}{R_{if}} + i\omega C_{if} \right)^{-1} \quad (2.4)$$

周波数が大きくなるにつれて、インピーダンスは図 2.22 に示した矢印に沿って複素平面上で原点に近づく。低周波数側では半円の実軸との交点から、試料の抵抗値 R_b と界面抵抗 R_{if} が求まる。ここで C_g はセルの形状に起因する幾何学的な容量で、 R_e は電解質-電極界面における電荷移動抵抗、 C_{if} は電解質-電極界面における容量を表す。

電極反応が起こりにくい電極(不活性電極)として、白金、金、ステンレスなどが一般的に用いられる。この系では理論的には電極反応における抵抗成分が無限大になった系と見なせるため、図 2.22 から R_e を取り除いた回路が等価回路となる。

不活性電極を用いた場合はイオンが出入りできず、電子のみが出入りできるため、純粋なイオン伝導体ならば、直流法では分解電圧に達するまでは定常電流は流れず、電圧印加後に分極電流が流れるのみである。直流法で定常電流が流れる場合にはその値から電子伝導度 σ_e を見積ることができる。

図 2.22 に示すような振舞いは良質な単結晶などの一部の試料でしか見られず、多結晶や焼結体、複合体などでは、複数の緩和領域が重なって複雑な振舞いを示す。例えば $\sigma_i > \sigma_e$ の混合伝導体に対して不活性電極を用いた場合、高周波では σ_i による周波数に依存しないインピーダンスが見られ、低周波数(1 Hz 以下まで)では σ_e による周波数依存性のない領域が現れる。これから、十分に広い周波数範囲で測定できれば、電子伝導度 σ_e とイオン伝導度 σ_i を同時に求めることができる [15][35]。

2.7.3 電極基板の直流導電率測定

微細電極基板の電極の作製条件によっては隣接した微細電極が導通してしまい、測定に使用できない電極が含まれていることがあるため、試料を載せる前の段階で何も載せずに導電率測定を行った。絶縁状態が確認された微細電極の4端子のうち2端子間で測定した結果を図2.23に示す。

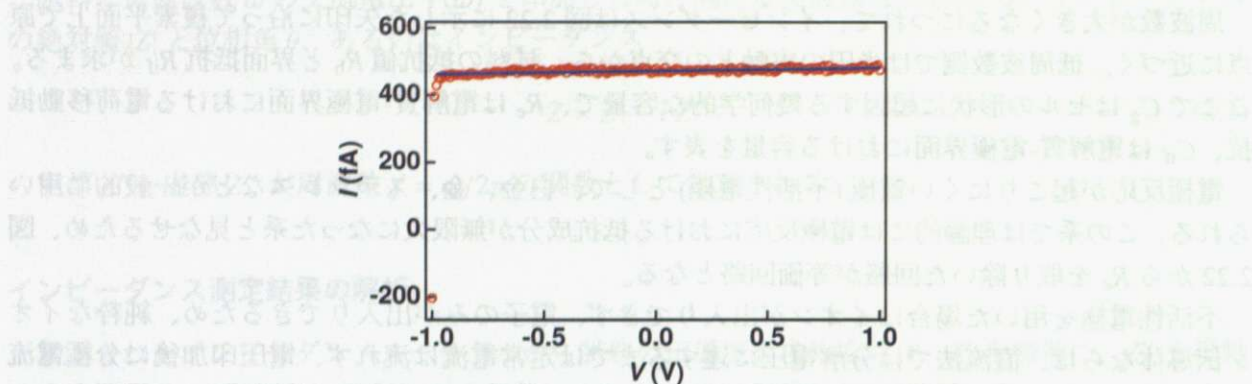


図 2.23 試料を載せずに微細電極のみで測定した I - V 特性.

絶縁基板の存在により電流値が必ずしも完全には 0 A となっていないが、測定系 I - V 特性の傾きより試料をのせていない微細電極の2端子間の抵抗を評価するとその値は $1.0 \times 10^2 \text{ T}\Omega$ 程度であり、電極間は十分に絶縁されていることが確認された。

2.8 観察手法

2.8.1 原子間力顕微鏡の原理

走査型プローブ顕微鏡

顕微鏡技術の歴史を振り返ると、最初は光学顕微鏡から始まり電子顕微鏡、そして走査型プローブ顕微鏡へと発展してきた。分解能の限界に対する直面とその打開が顕微鏡技術発展の歴史の背景にある。すなわち、回折限界という光学レンズを用いた光学顕微鏡の限界点を解消するために可視光よりも波長の短い電子によって高分解能を実現したものが電子顕微鏡であり、電子顕微鏡では見ることでできない垂直方向の高分解能を試料表面でプローブを走査させることによって実現したものが走査型プローブ顕微鏡である。代表的な走査型プローブ顕微鏡の種類として、走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope : STM)、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM)、走査型近接場光学顕微鏡 (Scanning Near-field Optical Microscope : SNOM) などがある。

走査型プローブ顕微鏡は探針 (プローブ) と試料の相互作用から、ナノスケールでの試料表面の構造や様々な物理量を測定が可能である。探針を試料表面に近づけて局所的に刺激 (試料表面を叩く、電圧の印加など) を与え、その応答を検出する (図 2.24)。その測定量の大小に応じて、探針と試料表面の間の距離 (z 方向) を制御して、得られる応答の大きさが一定になるようにする際に制御した量によって、試料表面の情報が得られることになる。この測定を、探針を試料表面と水平な方向 (x , y 方向) に 2 次元的に走査して行うことで、走査範囲内の試料表面全体の情報を得ることができる。

SPM の代表として、走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope : STM) がある。探針と試料表面を 1 nm 程度の距離まで近づけて電圧をかけると、探針と試料の間にトンネル電流が流れる。トンネル電流の大きさは探針と試料の間の距離に強く依存するため、走査中のトンネル

電流が一定になるように探針と試料間の距離(z方向)を制御することにより、試料表面の凹凸を観察することが可能である。ただし、測定に際しては探針と試料間に流れるトンネル電流を用いるという原理的な理由から、観察対象となる試料は導電性を持っている必要があり、絶縁体の観察は不可能である。

原子間力顕微鏡

原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM) は代表的な SPM の手法の一つである。AFM は探針先端と試料表面との間にはたらく原子間力を、探針が取り付けられている微小な板バネ (カンチレバー) の z 方向のたわみを検出して、二次元的に試料を走査させることで表面の凹凸を測定する。

z 方向のたわみの検出は図 2.25 に示すように、板バネの背面に斜め方向からレーザー光を照射して、板バネの変形に伴う光の反射角の変化を測定する、光てこ方式と呼ばれる方法により行われている。

AFM の動作方式は試料表面での探針の走査方法と凹凸の検出方法によってコンタクトモード、タッピングモード、ノンコンタクトモードの 3 種類に分類される。

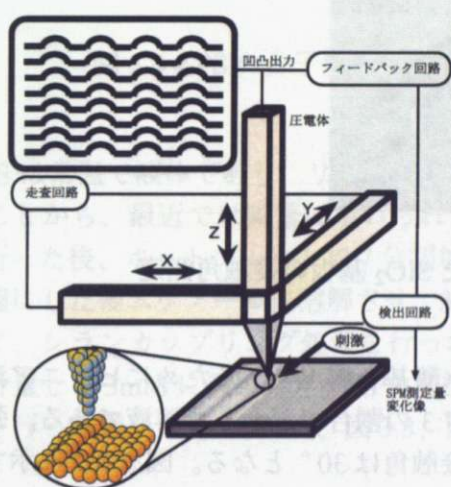


図 2.24 SPM の原理

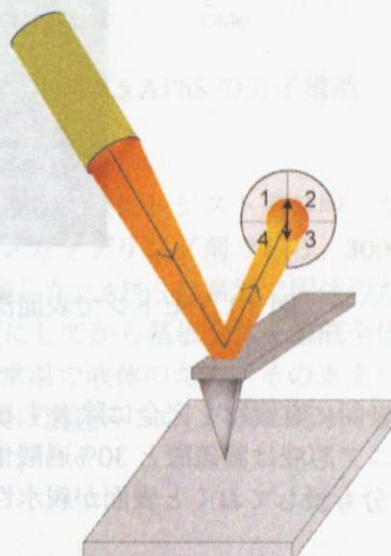


図 2.25 AFM の原理