

修士論文

真空紫外光照射による透明電極の表面改質

2018 年 2 月 1 日 提出

指導教員

染谷 隆夫 教授

横田 知之 講師

東京大学大学院 工学系研究科

電気系工学専攻 染谷・横田研究室

37-166479 田中 聡史

目次

| | | | | | |
|-------|------------------------|-------|---|----------------|-------|
| 1 | 緒論 | ...1 | 5 | 真空紫外光による表面改質 | ...43 |
| 1.1 | 有機エレクトロニクス | ...1 | 5.1 | 真空紫外光の照射距離の設定 | ...43 |
| 1.2 | 有機デバイスの表面改質 | ...1 | 5.2 | 照射時間による水接触角の変化 | ...45 |
| 1.3 | 自己組織化単分子膜 (SAM) | ...2 | 5.3 | 水接触角の経時変化 | ...48 |
| 1.3.1 | 目的と電極材料 | ...2 | 5.4 | 仕事関数 | ...51 |
| 1.3.2 | SAM の構造 | ...4 | 5.5 | 表面エネルギー | ...54 |
| 1.3.3 | SAM の形成方法 | ...6 | 5.6 | XPS による表面観察 | ...56 |
| 1.3.4 | SAM の脱離方法 | ...7 | 6 | 総括 | ...63 |
| 1.3.5 | SAM による細かな表面改質 | ...9 | 6.1 | まとめ | ...63 |
| 1.4 | 本研究の目的 | ...13 | 6.2 | 展望と課題 | ...63 |
| 1.5 | 本論文の構成 | ...13 | 謝辞 | ...64 | |
| 2 | 実験原理 | ...14 | 実績リスト | ...67 | |
| 2.1 | ITO 電極への SAM 修飾 | ...14 | 参考文献 | ...68 | |
| 2.2 | 真空紫外光照射処理 | ...16 | 付録 A. SAM 修飾の濃度、時間依存性 | ...73 | |
| 3 | 実験方法および評価・計測方法 | ...23 | 付録 B. SAM 修飾なしでの VUV 照射処理 およびのプラズマ処理による水接 触角の経時変化 | ...75 | |
| 3.1 | サンプル作製方法 | ...23 | 付録 C. 水接触角およびエチレングリコー ル接触角 | ...77 | |
| 3.2 | サンプル評価・計測方法 | ...27 | | | |
| 3.2.1 | 水接触角 | ...27 | | | |
| 3.2.2 | 大気中光電子分光法 | ...28 | | | |
| 3.2.3 | ケルビン法 | ...31 | | | |
| 3.2.4 | 表面エネルギーの計測 | ...32 | | | |
| 3.2.5 | XPS | ...34 | | | |
| 4 | 透明電極への SAM 修飾 | ...35 | | | |
| 4.1 | SAM 浸漬処理による水接触角の 変化 | ...35 | | | |
| 4.2 | SAM 浸漬処理による再現性 | ...37 | | | |
| 4.2.1 | アルカンチオール | ...37 | | | |
| 4.2.2 | アルキルホスホン酸 | ...38 | | | |
| 4.3 | XPS による表面観察 | ...39 | | | |

1. 序論

1-1. 有機エレクトロニクス

ムーアの法則を一種のストーリーとした無機半導体デバイスの集積度向上は、近年頭打ちを迎えつつある。その主な理由として、スケーリングの限界、言わば、これ以上微細なトランジスタを作製することができなくなってきたのである。これの打開策として、量子コンピュータなどの開発による、新たな構造のデバイスの作製が試みられている。

一方、無機トランジスタのように、集積度の向上により、その演算性能を引き上げる視点とは全く別の視点に注目して、有機エレクトロニクスの分野が近年台頭しつつある。これは、材料に電気伝導性のよい有機半導体を用いることによって、デバイスをできるだけ薄膜化し、フレキシブル性を電子デバイスに与えるという、ムーアの法則で記述された道とは一線を画した目的に向けられているのである。これらのデバイスは、無機半導体デバイスで用いられたトランジスタやダイオードといった構造を有機半導体に当て嵌めることによって、これらのデバイスに有機エレクトロニクス固有の特長を付与することが可能になった。

有機デバイスで用いられる半導体は電気伝導性の高い有機物とは述べたが、ほとんどの有機物が伝導性を持たないことから容易に想像できるように、移動度など、その電氣的性能は、無機半導体デバイスと比較して数段劣化する。しかしながら、それと引き換えに、無機半導体では掌中にすることができなかった、最大の利点であるフレキシブル性をはじめ、薄膜化による軽量性、大面積性、塗布プロセスなどによるプロセスの簡索性などを付与することが可能になっている。

1-2. 有機デバイスの表面改質

前節でも述べた通り、有機光デバイスを含む有機デバイスは、電極の表面の状態によってその電氣的特性が変化する。特に、光デバイスの活性層に用いられる半導体は数多存在し、(図1) 活性となる光の波長はそのエネルギー準位によってそれぞれ異なり (図2)、活性層の材料と電極間の注入障壁を減らすように仕事関数を調整する必要がある。

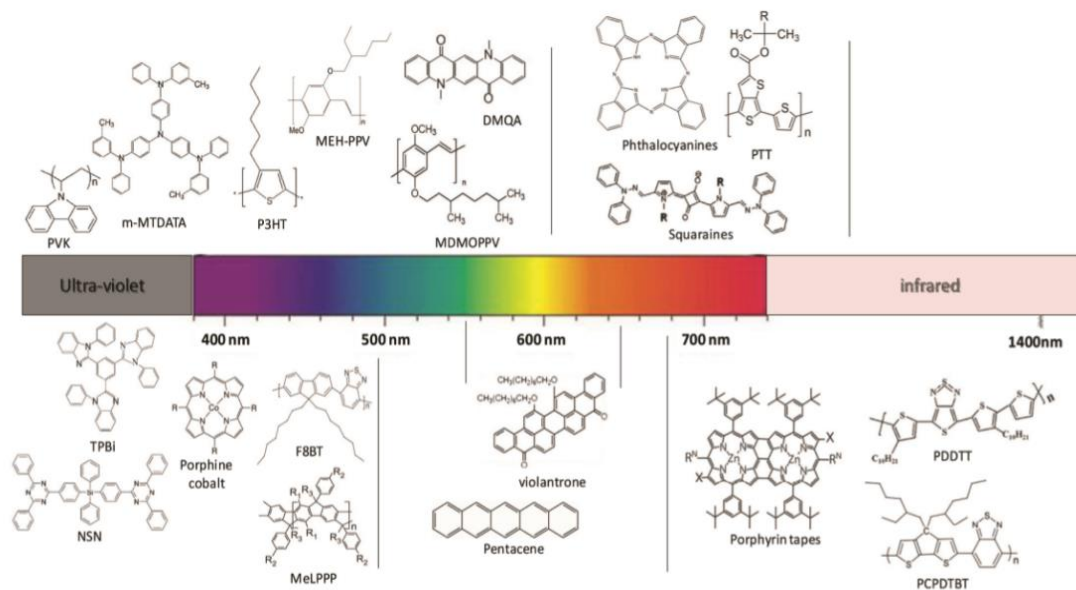


図 1．光デバイスに使用される活性層材料^[1]

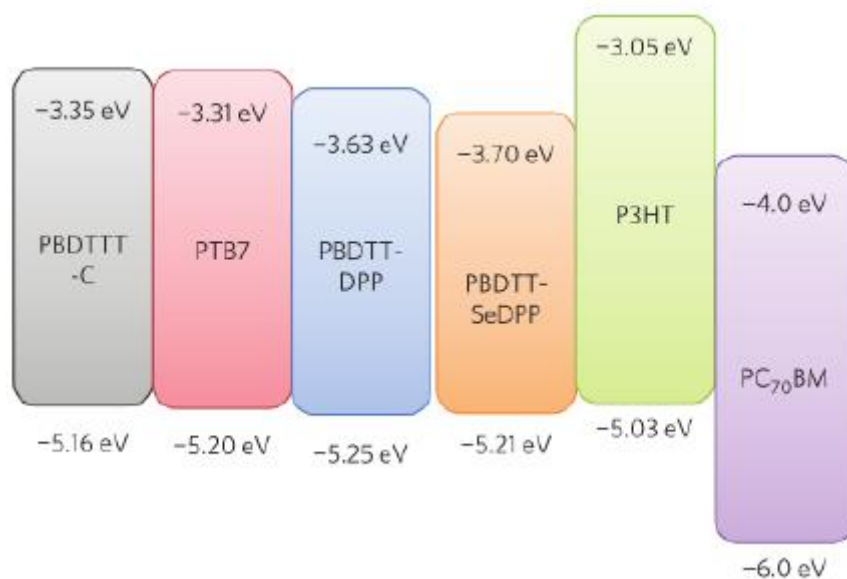


図 2．活性層材料のエネルギー準位^[2]

例えば、ディスプレイのように同一デバイス上に複数の波長帯を発光、吸収するデバイスを作製する場合は、パターニングなどの制約により、その実験工程が限られてくると予想できる。そのため、任意に仕事関数を調整できる技術が必要となってくる。実際に仕事関数を有機ダイオードの活性層の材料に合わせた結果、同じ活性層材料を用いても有機太陽電池の電気的特性を向上させることに成功している事例^[3]や、ショットキー障壁を増減させ

て、同一デバイスに有機ダイオードと抵抗素子を同時に作製することに成功している事例もある^[4]。

また、表面エネルギーの変化もデバイスの特性上、重要なファクターとなりえる。その例として、有機トランジスタにしばしば用いられる DNTT が、表面エネルギーの大小によってどれだけ変化する調査し、DNTT のグレインサイズの大きさなどが顕著に変化するという報告もある^[5]。また、光デバイスにおいて、バルクヘテロ構造の形成に明らかな血合いが生じ、表面エネルギーが小さくなると、性質の良い膜が形成されるという論文報告もある^[3]。

このように、有機デバイスの電気的特性の向上には、活性層の下に位置する電極の表面状態が大きく関係していることがわかる。この問題を解決するためにもツールの一つとして、自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayers : SAMs) という分子が遍く用いられる。この詳細については次節以降で述べる。

1－3．自己組織化単分子膜（SAM）

自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayers, SAMs) は文字通り自発的に金属や酸化物表面に単層に積層する分子膜およびその材料一般を指し示す。もともと 1980 年以前には、一部で自発的に形成される単分子膜について研究が行われており、その例としてガラス表面に SAM の一種であるアミノシランを製膜させる研究が確認される^[6]。その後、SAM という言い回しが発生し、遅くとも 1980 年代にはその存在が認知されていたことが確認され^[7]、研究者の間に浸透していった。積層される単分子膜は一般的に表面内で同一の方向を向くかたちで形成される。また自己組織化単分子膜の形成は、分子が膜を形成する余地がなくなり次第自発的に終わる^[8]。また、この SAM は電極や半導体材料の表面状態を改質するのにしばしば用いられる方法であり、本研究でも SAM を用いている。そのため、本節では、SAM について述べる。

1－3－1．目的と電極材料

SAM 分子形成の最大の目的は、SAM の単分子膜が形成されることによって、その下の材料に新たな表面特性を付与することである。これは、電気工学的、バイオ工学的、材料工学的にも広汎に用いられる。被コーティング材料には、基本的に自身の研究を達成するのに必要な材料用いるため、様々な材料に SAM を製膜した研究がある。その材料の中で最も多いとされているのは金電極であり、実際に多数の研究報告が確認されている^[4,9-17]。また、銀電極に SAM をコーティングする例も多く確認される^[4,10,13,18]。金や銀といった金属以外にも、半導体、絶縁材料、金属酸化物などに応用されている。具体的には、トランジスタの絶縁材料にしばしば用いられる酸化アルミニウム^[5,19-21]や、シリコンオキサイド^[22,23]、代表的な透明電極の材料である ITO (Indium-Tin Oxide) ^[3,24,25,28]、その他、シリコン^[26,27]

やガラス^[6]、導電ポリマーとして広く用いられる PEDOT:PSS^[29]にも用いられている例がある。

目的の膜に新たな表面特性を付与することでき、広汎な分野で用いられるので、幅広い用途に用いられる。電気工学的には、ショットキー障壁の低減による有機発光ダイオード等の有機ダイオードにおける電流特性の改善^[4,11,18,28]や、有機トランジスタの閾値電圧制御^[20]や有機トランジスタにおける半導体材料の結晶成長の観察^[5]やチャネルの電荷密度の調整^[22]、塗布プロセスのみでの有機トランジスタの作製^[21]、銅の成長の位置制御^[25]など、多岐に亘る。また、バイオ工学的な用途としては、細胞培養における位置制御^[29]や、プロテインの吸着および観察^[12]などが挙がる。

1-3-2. SAMの構造

SAM 分子は、分子内の官能基の役割によって、いくつかの構成要素から成立するとみなすことができ、SAM は3つの構成要素にわけることが可能である。

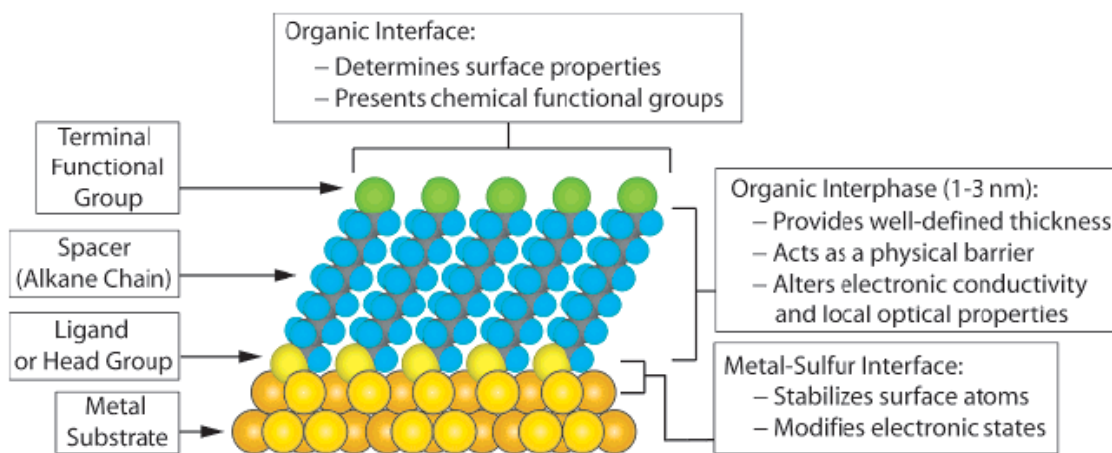


図3. SAM 分子の構成と SAM 分子と金属表面の結合を表した模式図。 [30]

それらは **Head group**（表記ゆれがあり、**Docking group** という表記もある）と **Tail group**（こちらも表記ゆれがあり、**Terminate group**、**Functional group** という表記もある）、**Spacer**（アルキル鎖で構成されている分子に適用される表現であり、こちらもまた表記ゆれがあり、単純に **Alkyl chain** とされる場合もある）にわけることができる。**head group** は、金属や酸化膜表面と化学反応を起こし **SAM** の膜が構成されるもととなっている官能基であり、チオールやシラン、カルボン酸といったように **SAM** 材料の最も大きな分類に用いられる名称にも用いられる。**Tail group** は **head group** の反対側、すなわち末端についている官能基のことを示す。**spacer** はアルキル鎖で構成される **SAM** であればアルキル鎖のこ

とを示し、**spacer** が議論される際は概してアルキル鎖の長さ（炭素鎖数）が注目される。

head group は金属や酸化膜表面と化学反応を起こし SAM の膜が構成されるもととなっている官能基であるから、**head group** その金属や酸化膜表面に対しある SAM が単分子膜を形成するか否かが決定する。例えば、電極として最もよく用いられる金に修飾される SAM は、その **head group** がチオール基 (Thiol, $-SH$ 基) であるものが用いられる。チオールが酸化されると生成されるジスルフィド ($R-S-S-R'$) も用いられることがあり、チオールを用いた場合と同様に、ジスルフィド結合以外の官能基全体の単分子膜が成膜される。また、酸化アルミニウムや ITO、酸化チタンなどの金属酸化物やシリコン膜にはシラン化合物 (Silane) やカルボニル基 ($-COOH$ 基)、ホスホン酸 (Phosphonic acid) などの **head group** をもつ SAM が頻繁に用いられる。

表面改質の面でいえば、本研究で議論している親水性や仕事関数の調整量が直接絡んでくることは少なく、仕事関数については、**head group** よりも後述する **tail group** の影響が大きい。但し、**head group** と SAM によって被膜される材料の組み合わせによっては、SAM が形成されないことがある。実際、ITO にチオールの単分子膜を製膜した場合と、金にチオールの単分子膜を形成した場合、どちらも単分子膜を形成するのだが、ITO に製膜した場合、金よりも単分子膜を形成しづらく、その密度は半分以下となるという報告もされている。密度が通減すれば、親水性や仕事関数の変化量はその分減少してしまうので、その点には注意が必要である。

Tail group は新たな表面となる SAM の中でも表面側に位置することから想像されるように、SAM による表面物性を決定づける大きな要因となる。仕事関数については、**tail group** の違いが主な原因とより、仕事関数の調整量が変化してくる。また、SAM 分子の双極子モーメントが異なると、仕事関数の変化量に影響する^[31]。図 4 に示す通り、**tail group** の違いによって、SAM 分子の双極子モーメントが 30 (Debye) 程度異なり、その分電極の仕事関数のシフト量が 4 eV 以上異なると示した報告もある^[11]。

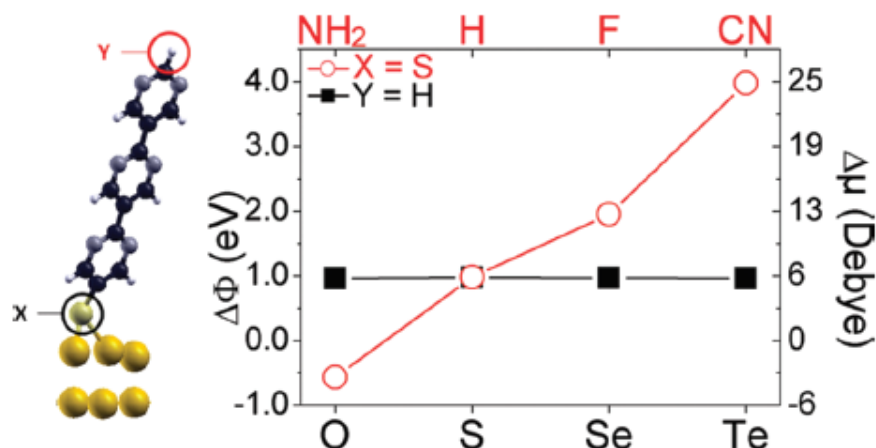


図4. 右図: Tail group と Head group の違いによる金 (111) 表面仕事関数の変化量 (左軸) と双極子モーメントの変化量 (右図)。赤円殻、赤線は Tail group に同一のもの(チオール基)を用いた場合の、黒丸と黒線は Head group に同一のもの(フェニル基)を用いた場合の推移を示している。左図: 右図における X と Y の原子が示す場所を示している。^[11]

また、親水性の変化も主に tail group に起因し、それらの官能基がメチル基、トリフルオロメチル基 ($-\text{CF}_3$) などの疎水性である官能基であるならば、疎水的なサンプルを作ることができ、反対にカルボニル基、ヒドロキシ基やアミノ基 ($-\text{NH}_2$) を tail group をもつ SAM を製膜させることによって、親水性を向上させることが可能である。

1-3-3. SAM の形成方法

SAM の形成には液相による製膜法と気相による製膜法に大別される。前者は、SAM の形成として事例の多い金、銀などの金属膜にチオールを製膜したり、金属酸化膜にカルボン酸 SAM やホスホン酸 SAM を形成したりするのに用いられる。工程としては、SAM をエタノールや水などの溶媒に溶かし、容器に入れ、その中にサンプルを置き一定時間浸すという浸漬法が多く用いられる。また液相での製膜法に一種に、T-BAG (Tethering By Aggregation and Growth) 法^[23]と呼ばれる方法も存在する。この方法は E. L. Hanson らによって 2003 年に初めて提案され、この方法を用いて、ホスホン酸をサンプル表面に形成している事例もある^[23,27,28]。この方法では、図 5 のように、サンプルを上側から吊るし、SAM 溶液中に浸す。サンプルを浸している間、SAM を意図的に自然蒸発させることにより溶液の水位を徐々に下げ、サンプル表面が溶液に漬からなくなるまで放置し、サンプル表面と溶液が交わらなくなった時点でプロセスを終わらせる。この方法も浸漬法と似ているが、溶液濃度や、浸漬時間が調節することが事実上不可能であると思われる。

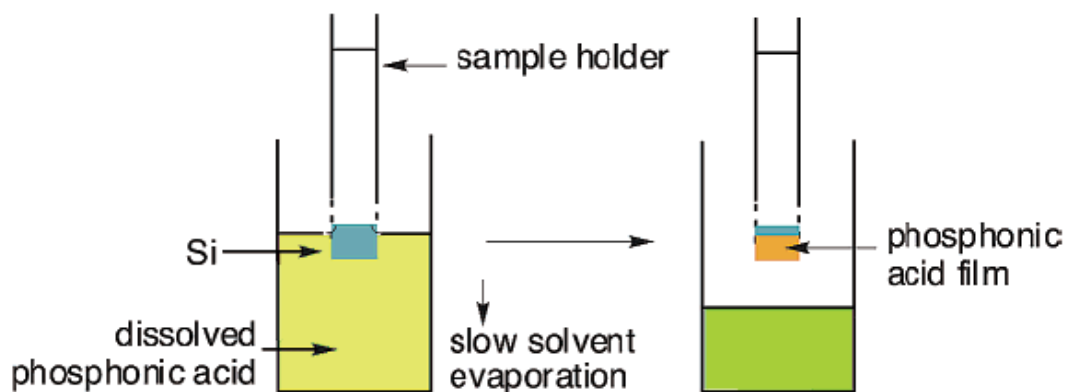


図5. T-BAG 法による SAM 形成プロセスの模式図。[23]

後者は化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition, CVD) と呼ばれ、シラン化合物 ($R-SH_3$) の SAM の製膜に用いられている[22]が、金へのチオール膜の製膜にも可能である[24]。この方法は、SAM を気相にし、その蒸気をサンプル表面に曝すことで行われる。

1-3-4. SAM の脱離方法

後述する本研究で用いる方法も、SAM の脱離の一つと言えることを踏まえ、SAM の脱離の方法について本節で述べる。サンプル表面に形成された SAM は、物理的、化学的に問わず簡単に取り除くことが可能である。金に形成されたチオールの場合、多様な SAM の除去に関するアプローチが報告されており、物理的なアプローチとしては、熱処理[14,32]、表面の研磨や摩擦[33]などのプロセスで取り除くことができる。また、SAM の形成は基本的にサンプル表面と SAM の反応基による化学結合であるから、界面で化学反応を起こさせることによって除去ができる。サンプル表面に形成された SAM は、物理的、化学的に問わず簡単に取り除くことが可能である。一部方法の詳細をこれより述べる。

物理的に SAM を取り除く方法として、表面の熱処理が存在する。材料により熱安定性が異なるので、この方法で SAM を除去したい場合、どの温度で SAM が取り除かれるのかを事前に調査、再現する必要がある。例えば、SAM にまつわる先行研究に最も例の多いとされる金表面にアルカンチオールを形成させる場合、昇温脱離法 (Thermal Deposition Spectroscopy : TDS) を用いて計測されたところ、温度が310 Kに到達すると金表面からアルカンチオールが最も勢いよく脱離し、アルカンチオール分子として脱離する[14]。さらに温度を上昇し続けると、温度が330 K、500 Kに到達した際に、SAM の金表面からの脱離の速さがピークに達し、アルカンチオールから形成された単分子膜がジアルキルスルフィドとして空气中に脱離する[14]。また、別の報告では、金表面に Octadecanethiol を形成した場合、温度が80 °Cにした場合では Octadecanethiol の脱離が確認されはじめ、温度が

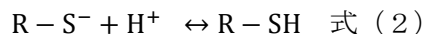
130 °Cに以上になると表面の 1 割以下の分子しか金表面に残っていないことが確認されている^[32]。

ホスホン酸の場合はチオールに比べて熱耐久性に優れ、熱処理による除去は難しいと考えられる。多孔性酸化アルミニウムに Octadecylphosphonic acid を形成させた場合、500 °Cまでの熱処理でもホスホン酸の脱離はほとんど起こらず、XPS の測定の結果、600 °Cでも炭素原子のスペクトルのピークが常温と比較して 7 割程度のスペクトルのピークの大きさが多孔性酸化アルミニウム表面から測定されたことが報告されている^[32]。

電気化学的に、SAM を取り除くことも可能であり、強酸や強塩基に SAM が形成されたサンプルを曝すことで、電気化学的な反応が起こり、SAM を形成する分子がもとの SAM に変化し、結果 SAM が破壊される。強塩基と金表面に形成されたチオール SAM の場合、以下の反応式（1）が起こるとされる。これは、強塩基に金電極に形成されたチオール SAM を浸すことでチオールアニオンが生成され強塩基に溶け込むためであり、pH が 11 程度以上の強塩基の場合に反応する^[15]。



また、強酸である pH を小さくした電解質溶液をチオールが形成された金電極に注いだ場合でも、チオールの剥離が起こる例もある^[15]。チオールと、チオールアニオン（金に形成されたチオールに相当する）の化学式として、以下の反応式（2）が成立する。



このうち、pH が小さくなると、 $[\text{H}^+]$ が大きくなり、ルシャトリエの原理により、右式の生成物である $\text{R}-\text{SH}$ すなわちチオールの物質量が大きくなる方向に反応が進み、新たな化学平衡が生まれる。その分、左式で示される $\text{R}-\text{S}^-$ が小さくなる。これは、電極に形成されたチオール分子を示すものであるから、結果的に金に形成されたチオールは、pH の減少とともにもとのチオール分子に変化し、SAM が除去されることになる。

また、この反応の進行具合は functional group にも依存する。それは、親水性の大きいチオールを用いた場合は $[\text{H}^+]$ や $[\text{H}_3\text{O}^+]$ カチオンが $\text{Au}-\text{S}$ 結合に届きやすく、反対に疎水性の大きいチオールの場合では、 $[\text{H}^+]$ や $[\text{H}_3\text{O}^+]$ カチオンが $\text{Au}-\text{S}$ 結合に届かないためであるとされる^[15]。ホスホン酸の場合、チオールよりも強酸や強塩基による SAM 分子の脱離は起こりづらく、強塩基にサンプルを浸漬した場合、強酸にサンプルを浸漬した場合よりもホスホン酸の脱離が顕著に多いことが報告されている^[32]。これは、ホスホン酸自身が酸であるためであると考えられている。

これ以外にも、表面酸化による SAM の除去の方法が考えられる。本研究で用いる VUV の SAM への照射も、表面酸化の分類に属し効果がある^[34,35]と確認されている。この方法は

空気に UV を照射することで、酸素を活性酸素に励起させ、その活性酸素が SAM 表面に攻撃し、酸化プロセスを行うものである。本実験では、VUV 照射によって、SAM 分子を分離しない程度にその構造を変化させることによって、表面改質を試みる。

1-3-5. SAM による細かな表面改質

複数の SAM を製膜させる技術も存在し、その技術によって SAM の表面改質に幅を持たせることが可能であり、これに関して複数の報告がある。複数の SAM を製膜させる技術については、異なるアルキル鎖を用いたジスルフィド ($R-S-S-R'$) やジアルキルスルフィド ($R-S-R'$) を用いることによって製膜する方法^[36]と単純に 2 種類の SAM を同一溶液に混合する方法^[12,18,20]とがある。前者は基本的には 2 種類の SAM が同じ分子量で堆積するため、改質の幅に大きな幅を持たせられることにはつながらない。よって、ここでは詳細を割愛する。

後者の例として、N-decanethiol, (HDT、図 6 上) と、そのフッ素置換体である 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluoro-1-decanethiol (FDT、図 6 下)、を同一の溶媒 (エタノール) に溶かし、銀サンプル上にこれらの SAM を同時に製膜していることが可能である^[18]。

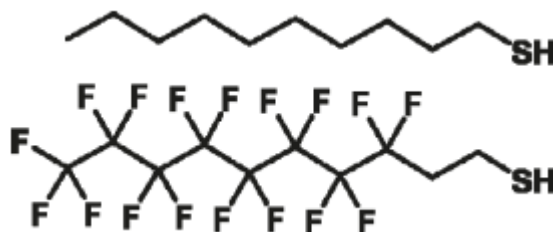


図 6. 上 : N-decanethiol, (HDT) の構造。下 :

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluoro-1-decanethiol (FDT) の構造。^[18]

また、その混合比によって、図 7 のような比率で 2 種の SAM が形成されていることがわかり、その比率は SAM 溶液の配合率に近い。また同研究では、HDT と FDT の混合比を変化させることにより、仕事関数および水接触角の調整を行うことに成功している。仕事関数の場合、HDT と FDT では逆向きのダイポールをもち、銀に片方のみを製膜させた場合、銀の仕事関数がそれぞれ逆方向に変化し、銀に HDT のみで形成されたサンプル (Ag/HDT) の仕事関数は 4.10 eV、Ag/FDT の仕事関数は 5.83 eV であるが、図 8 のように HDT と FDT の混合比を変化させることで仕事関数を 4.10 eV ~ 5.83 eV の間で調整が可能であった。また水接触角についても、図 9 のような変化が見られた。

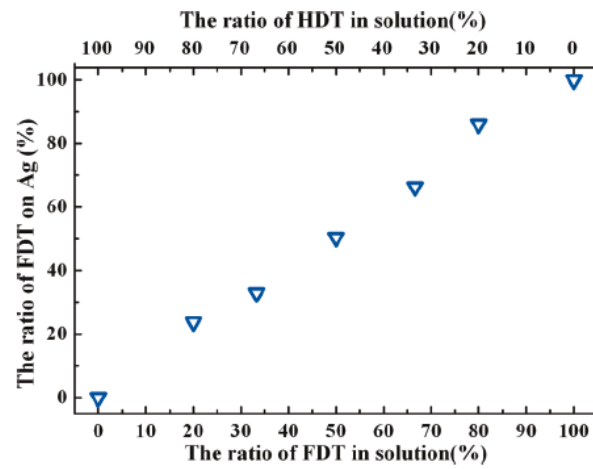


図 7. HDT と FDT の混合率に対する銀上に形成された SAM 膜の FDT の割合。[18]

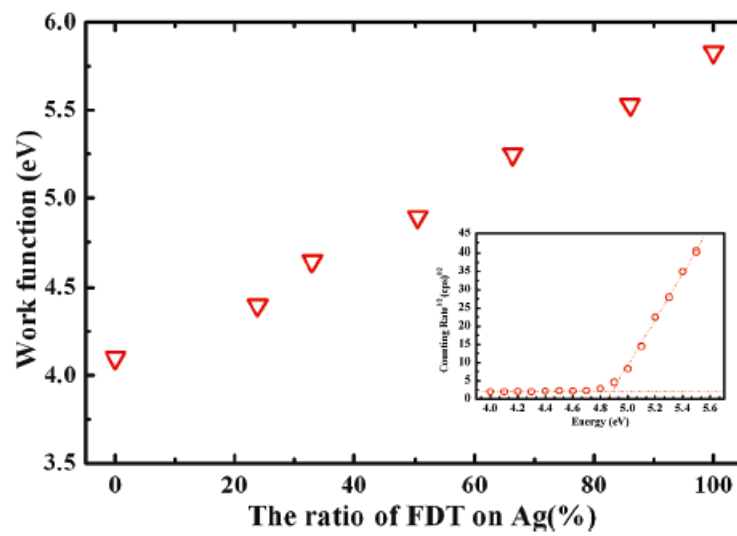


図 8. 銀上に形成された SAM 膜の FDT の割合に対する銀の仕事関数の変化。内側の図は FDT と HDT の割合が 1:1 における銀電極の AC-2 によるスペクトルを示す。[18]

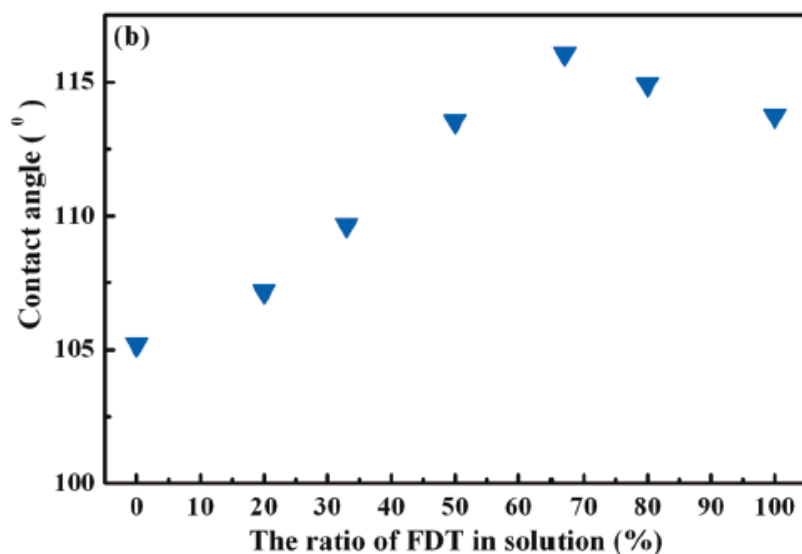


図 9. 銀上に形成された SAM 膜の FDT の割合に対する銀電極の水接触角の変化。 [18]

また、さきの場合はチオールを用いているが、金属膜ではなく酸化アルミ膜に、アルキルホスホン酸に Octadecylphosphonic acid とそのフッ素置換体である 12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentadecylfluorooctadecylphosphonic acid という 2 種類のホスホン酸 SAM (図 10) をその混合溶液に浸漬することで、2 種類の SAM が混在した膜を製膜することが可能であったという報告もある [20]。この方法では 2 種類のホスホン酸 SAM の混合比を変化させることにより、金属や酸化膜の表面の親水性や変化させることができ、TFT の閾値電圧を制御することができたと述べられている。

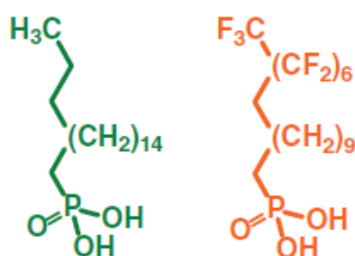


図 10. 左 : Octadecylphosphonic acid, (HDT) の構造図、右 : 12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentadecylfluorooctadecylphosphonic acid の構造。 [20]

さきで述べた混合 2 つの例では、使用されている SAM 溶液はすべてアルキルチオール SAM とそのフッ素置換体の SAM を混合した SAM を溶質に用いていたが、tail group の異なる 2 つの SAM を混合した例も存在する [12]。この例では、SAM として 1-dodecanthiol

とその tail group であるメチル基 ($-\text{CH}_3$ 基) をヒドロキシ基 ($-\text{OH}$ 基) で置換された材料である 11-mercapto-1-undecanol、カルボニル基 ($-\text{COOH}$ 基) で置換された材料である 11-mercaptopundecanoic acid、アミノ基 ($-\text{NH}_2$ 基) で置換された材料である 11-amino-1-undecanethiol hydrochloride を適切な混合比を用いて混合することで、接触角の調整を行うことに成功した例もある。また、メチル基は疎水性である一方、ヒドロキシ基、カルボニル基、アミノ基が親水性であるため、tail group がメチル基である場合は疎水的であり、ヒドロキシ基、カルボニル基、アミノ基で構成している場合は親水的である。そのため、この場合では水接触角の範囲を図 11a のように 20° 程度 – 110° 程度まで調整することに成功している。但し、2 種類の SAM の混合比によって表面に形成されている 2 種類の SAM の比は一致するわけではなく、図 11b のように、tail group がメチル基である SAM がより形成されやすい。このように、2 種類の SAM を混合した場合、表面に形成される SAM は必ずしもその混合比と一致、もしくは近づくわけではない。

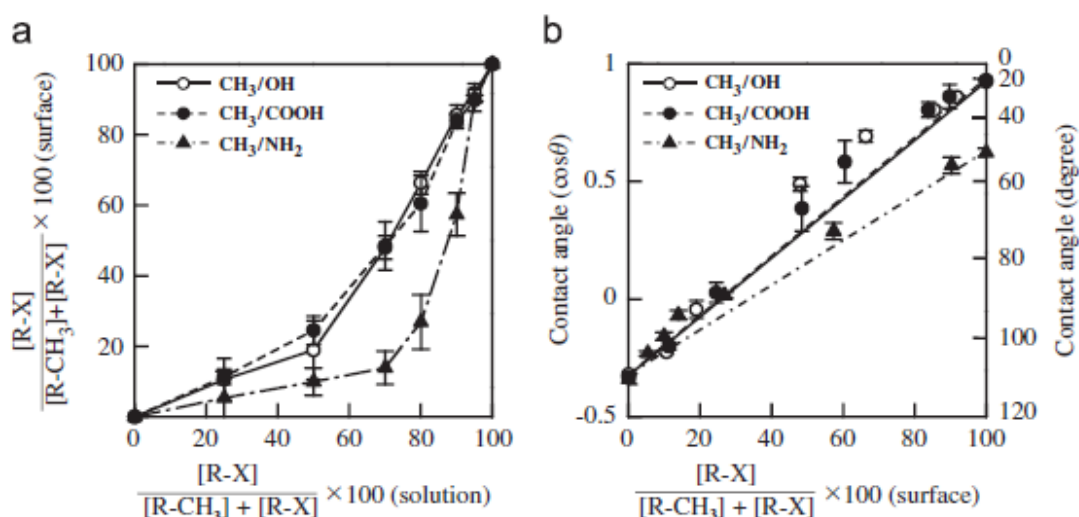


図 11. a : 1-dodecanethiol に対する 11-mercapto-1-undecanol、11-mercaptopundecanoic acid および 11-amino-1-undecanethiol hydrochloride のそれぞれに対する SAM 処理時に用いた SAM 溶液の混合比と実際に金に形成された SAM の比率。 b : 同じく SAM 処理時に用いた SAM 溶液の混合比と水接触角の余弦値およびその値の関係。[12]

SAM の種類が 1 種類から 2 種類になるだけであるので、この方法は時間を必要とする特別な工程を必要としない点において優れた方法である一方、浸漬法の「同一サンプル全体を同一溶液に浸漬する」ということを考慮すると、どうしても同一サンプル上に複数パターンの表面改質を行うにはその数の浸漬プロセスおよび目的箇所以外での SAM の形成を防ぐ前処理が必要であり、その分時間が余分にかかってしまう。また、表面改質を行う際

細かなパターニングをすることが難しいと考えられる、といった短所も挙げられる。

1－4．本研究の目的

有機デバイスの中でも、光に関係する有機光デバイスは、透明性が確保されている電極、いわゆる透明電極が必要である。それは、一般的に有機光デバイスは光に活性である活性層がアノード、カソードの2つの電極に挟まれる形でスタックされているので活性層に光を取り入れるには、どちらかの電極が透明である必要がある。(ちなみにもう片方の電極は透明である必要はなく、光を反射できる電極であればよい。銀などがよく用いられる。) さきほど述べた通り、有機デバイスは、ダイオード構造であれば電極、トランジスタ構造であれば絶縁膜の上に製膜される半導体層の製膜の仕方や、電極と活性層間の障壁の大きさなどによって、電気的特性の良し悪しが決定する。すなわち、光デバイスの電気的特性の向上には、透明電極の仕事関数の調整や、表面エネルギーの調整が不可欠である。我々の研究室には、以前、金にSAMを形成させたのち、その上に真空紫外光を照射することによって、細かな表面改質を行った研究例が存在する。本実験では、その技術を透明電極に応用することで、透明電極の幅広い表面改質を行い、仕事関数や、表面エネルギーなどの変化に対して幅広い表面改質の方法と提唱し、有機発光ダイオードなどの応用されていくことを目的とする。また、本研究では、透明電極に工業的にも研究用にも幅広く用いられるITO電極を用いることによって、広く応用が利くように研究を進める。

1－5．本論文の構成

本論文では、下の構成に則る。

本章である1章では、有機エレクトロニクスならびにその光デバイスについて述べ、並列して、表面改質にしばしば用いられるSAMの紹介、および研究の目的について述べた。

2章では、本研究で肝要となる「ITO表面にSAMを形成する」原理と、「真空紫外光によるSAM分子の改質プロセス」の原理とその例を述べる。

3章では、本研究で作製したサンプルの作成方法と、その評価項目や方法について、その原理とともに述べる。

4章では、ITO電極にSAM修飾を行った場合について、その親水性や、仕事関数、表面状態の変化に対する影響について述べる。

5章では、ITO電極にSAM修飾を行った上に、VUV照射処理を行うことによって、サンプルの親水性や、仕事関数、表面状態の段階的な変化に対する影響について述べる。

6章では、本研究の総括として、結論や今後の展望について述べる

6章以降には、実績リスト、謝辞、参考文献、付録をそれぞれ掲載する。

2. 実験原理

2-1. ITO 電極への SAM 修飾

一般的に、SAM は浸漬処理や CVD 等の方法によって、SAM の分子が被膜材料に近づいた場合は、化学反応によって被膜材料に吸着する。その後、時間をかけて他の分子も表面に吸着するが、その際は、分子間のファンデルワールス力や疎水性相互作用等によって分子がより密着するように SAM が形成される^[8]。また、自発的に単分子膜の形成が進行するように、SAM 分子は分子膜が形成されたほうが熱力学的に安定するため、安定性が高いとされる。

ITO に SAM を形成する場合、シラン化合物やホスホン酸やカルボン酸が多く用いられる一方、チオールによる製膜もある。但し、チオールによる製膜は ITO と金電極に堆積させた場合、ITO に製膜する場合は金電極に製膜するより密度が低いといわれている。また、カルボニル基とチオール基が 2 つの末端の官能基として構成させる SAM 材料を製膜したところ、カルボニル基が優先して ITO に反応したという報告もある^[24]。ITO にホスホン酸を製膜する場合、図 12 のように、ITO 表面にホスホン酸分子が脱水反応を自発的に起こすように化学反応が進み、ホスホン酸の単分子膜が形成されるという考察がある。

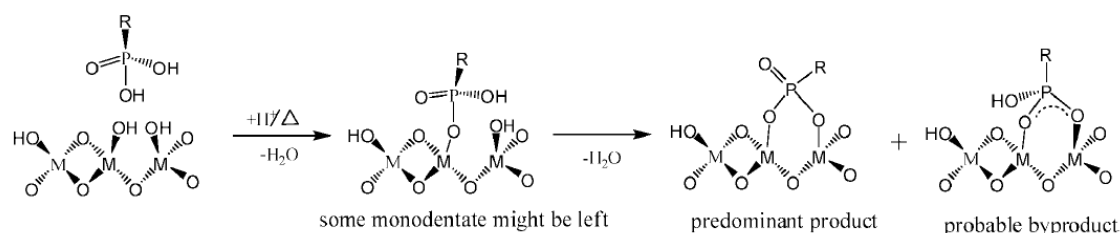


図 12. 提案されたホスホン酸の製膜過程。[28]

このようにして、SAM の単分子膜が ITO 表面に形成され、前章にも述べた通り、SAM 分子の構造によって、表面エネルギーや仕事関数が変化し、ITO 表面の改質を行うことができる。

通常は、SAM 浸漬処理の前に、ITO のサンプルに UV によるプラズマ処理を行うのが普通である。本実験でも、プラズマ処理を SAM 浸漬処理プロセス前に導入している。しかし、プラズマ照射処理の有無に拘わらず、ホスホン酸 SAM は ITO に自然と製膜される（本研究でも水接触角観察により確認済みである。）。プラズマ処理を行うのは、プラズマ処理の有無によってホスホン酸 SAM の製膜密度に違いが生じるためであり、プラズマ照射処理によってホスホン酸 SAM の製膜密度が向上するためである。Paniagua^[28]らは、SAM 製膜プ

ロセスの前にプラズマ処理を行った場合と行わない場合とで、T-BAG 法による 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctylphosphonic acid (FHOPA) (構造は図 13 参照のこと。)の製膜を行った場合に、C 原子の 1s 軌道と F 原子の 1s 軌道の結合エネルギーの XPS スペクトルを測定した。その結果、図 14(b)および(c)のようなスペクトルが測定された。そのスペクトルによると、FHOPA ものと思われるスペクトルのピークが SAM 製膜プロセスの前にプラズマ処理を行った場合と行わない場合と観察されているが、そのピークの大きさが異なり、F 原子が関係する結合によるピークはすべてプラズマ処理を行った場合のほうが大きいことが判明した。また、この結果から、プラズマ処理なしの場合と比較して 65%密に SAM 分子が製膜されていることが推測できると述べている。換言すれば、製膜プロセスの前にプラズマ処理を行うほうが、SAM 浸漬処理において密度の大きい単分子膜を製膜させることができることを意味する。また、図 14(a)はプラズマ処理を行う前後の ITO の C 原子の 1s 軌道の結合エネルギー近傍のスペクトルであるが、このスペクトルによればプラズマ処理以前の場合はスペクトルのピークが大きく測定され、これはすなわち炭素による表面汚染の具合が甚だしいということを示唆しており、プラズマ処理の有無による SAM 分子の製膜に影響していると述べられている。

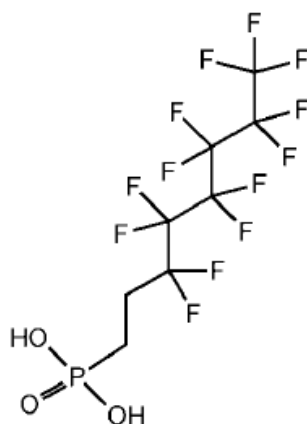


図 13. 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctylphosphonic acid (FHOPA) の構造。

[28]

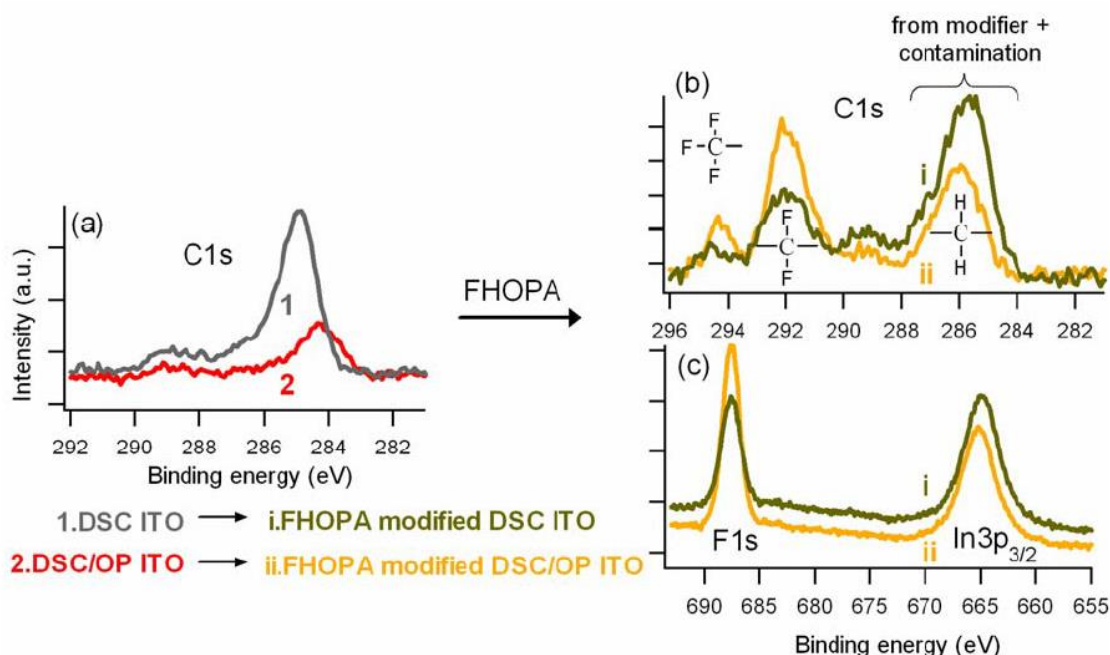


図 14. (a)黒線および赤線は、それぞれプラズマ処理を行った、行わない場合の C 原子の 1s 軌道近傍の XPS スペクトルを示す。(b) 金色の線および黄色の線は、それぞれプラズマ処理を行った、行わない状態で SAM 浸漬処理を行った場合の C 原子の 1s 軌道近傍の XPS スペクトルを示す。(c) (b)と同じサンプルで、F 原子の 1s 軌道近傍の XPS スペクトルを示す。[28]

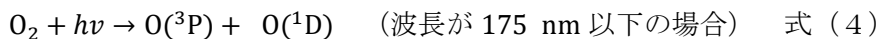
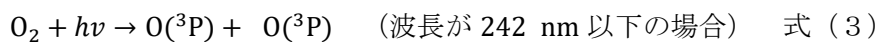
2-2. 真空紫外光照射処理

真空紫外光 (Vacuum UltraViolet, VUV) とは、波長が10 nm ~ 200 nm 程度の波長をもつ光の総称である。この処理は、本研究における肝要なプロセスであり、目的にも述べた通り、透明電極として遍く用いられる ITO の上に製膜した SAM に真空紫外光を照射することによって、SAM 分子を直接改質することで、単一 SAM を用いても、その改質の程度に幅を持たせることを試みる。

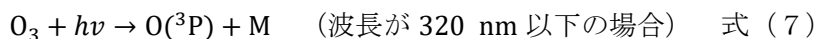
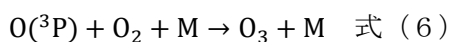
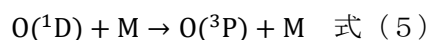
真空紫外光は、大気中に減衰しやすい。そのため、光路を真空中に保たなければならず、真空紫外光の名前の由来にもなっている。但し、VUV のうち、波長が100 nm ~ 200 nm の場合は、窒素雰囲気下では VUV は吸収されない[37]。本研究では用いる光源はその波長帯をもつため、一連の研究において、事実的な窒素雰囲気下を作り上げ、その光源を置くことで、VUV の減衰を防いでいる。

真空紫外光を酸素に向けて照射した場合、その紫外光の波長によって、以下の反応式 (3) および式 (4) によって、原子状酸素である三重項酸素原子 $O(^3P)$ や、一重項酸

素原子 $O(^1D)$ といった原子状酸素が発生する^[35]。 $O(^3P)$ や、 $O(^1D)$ は原子状酸素と一絡げにされているが、これらは量子状態が異なり、またそれら以外にも複数種類の原子状酸素が存在する。



これらの反応が起こった後、さらに以下の反応式 (5) ~ (7) が進行し^[35]、原子状酸素や活性酸素などが生成される。



本研究で我々が扱う SAM はすべて head group 以外はアルキル鎖で構成された SAM を用いる。これらの SAM に VUV を照射した場合、さきほど述べた通り、原子状酸素である三重項酸素原子 $O(^3P)$ や、一重項酸素原子 $O(^1D)$ といった原子状酸素を含む活性酸素が生成される。このうち、少なくとも三重項酸素原子 $O(^3P)$ はメチル基と反応し、図 15 のように反応し、メチル基をヒドロキシ基、アルデヒド、カルボニル基に反応させるという反応が促進されと考えられている^[17]。広く換言すれば、VUV 照射によって SAM 分子に酸素が導入される酸化反応が発生している。

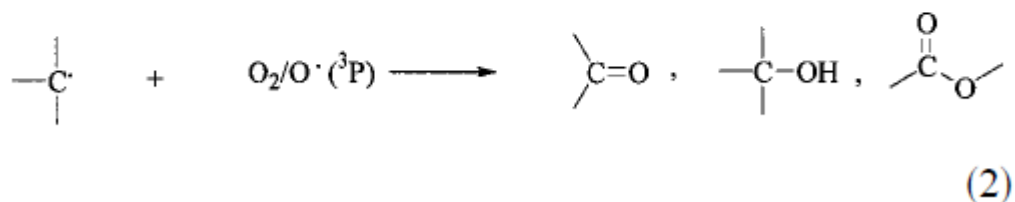


図 15. 三重項酸素原子によるメチル基の酸化反応を示した図。(1)から段階的に反応が進む。^[17]

また、この状態で更に長時間の VUV 照射が行われる場合には、メチル基が完全に脱離し

[26]、その一層下のメチル基が酸化される。VUV の照射により、活性酸素が供給されている間、これらの酸化反応は進行し、アルキル SAM のアルキル鎖が徐々に短くなっていく。また、VUV 照射によって生じた活性酸素によって、図 16 のように、メチル基がアルコール、アルデヒド、カルボニル基の順に化学変化する。さらにそのまま活性酸素を供給し続けることによって、脱離を起こすという報告もある [15]。

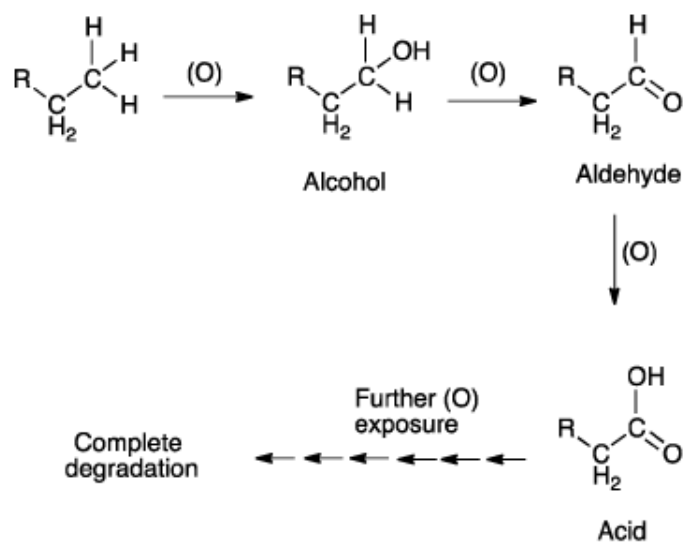


図 16. VUV と活性酸素による酸化プロセスの模式図。 [26]

以上をまとめると、VUV の照射によって、三重項酸素原子などといった原子状酸素や、活性酸素が発生し、それらがアルキル SAM のアルキル鎖を酸化させ、SAM のアルキル鎖の脱離が徐々に進行する。この過程を示した図を、図 17 に示す。但し、同図はチオール分子と金表面についての VUV 照射処理に対する SAM の反応が示されている。

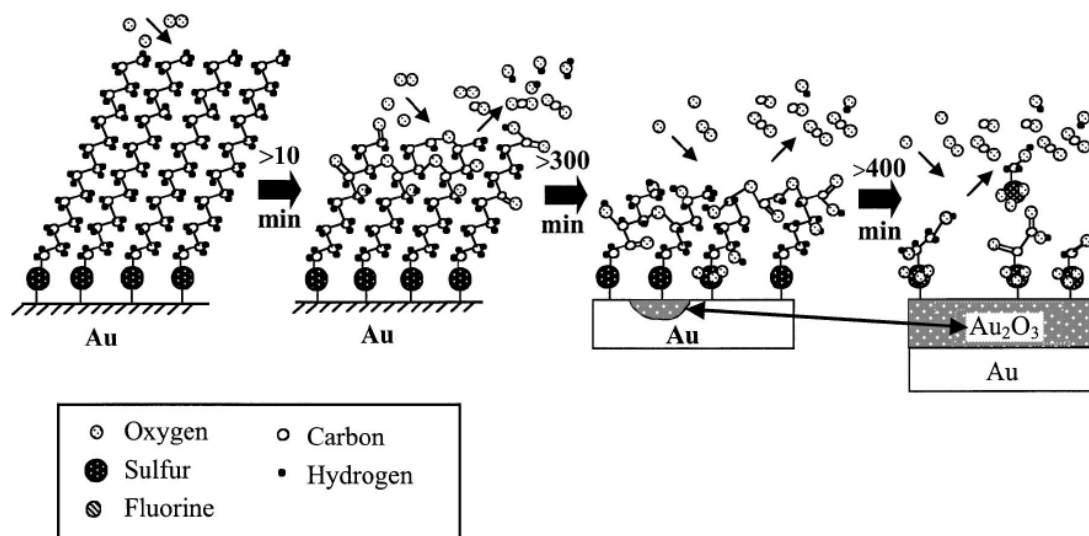


図 17. VUV による SAM 脱離の様子を示した模式図。この場合は金表面にアルカンチオール分子を形成させた場合の SAM の変化。この場合は、金表面も酸化されている様子まで示されている。[17]

また、VUV の照射はいわゆる一種のフォトリソグラフィーであるため、サンプル表面をフォトマスクでマスキングすることによって、サンプルの任意の部分にだけ SAM の改質を行える。これは、前章で紹介した混合 SAM のプロセスには実現が難しいポイントであり、VUV 処理の特長である。実際に、幅 $2\ \mu\text{m}$ の SAM のマイクロパターニングに成功した例があり、Sugimura らは Si の上に CVD 法で製膜したアルキルシランである Octadecyltrimethoxysilane を SAM 分子の単分子膜を、VUV 照射によってフォトリソグラフィーを行い、図 18 に示すようなマイクロパターニングされた SAM の製膜に成功している[38]。

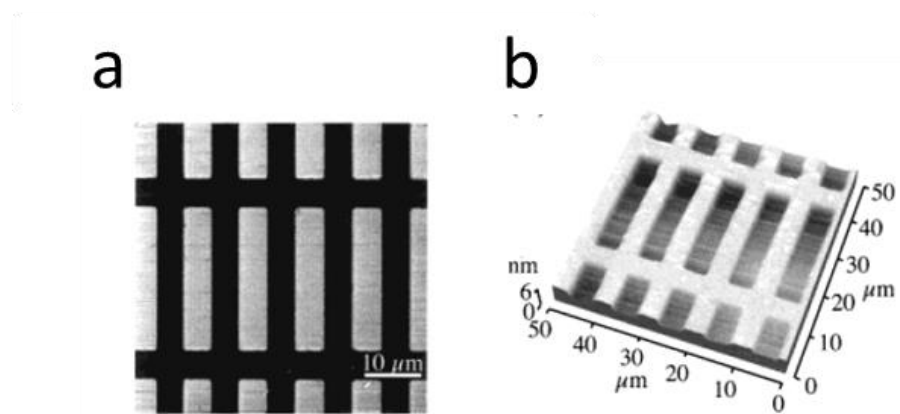


図 18. a. VUV 照射処理によってマイクロパターニングされた Octadecyltrimethoxysilane-SAM の LFM (Lateral Force Microscopy) 画像、b. VUV 照射処理によってマイクロパターニングされた同 SAM の IC (Intermittent-Contact)-AFM で撮影された 3 次元画像。[38]

アルキル鎖のみで構成されている SAM を金属や酸化膜表面に堆積させたのち、SAM のアルキル鎖の脱離によって SAM の改質を行っている例は複数存在する[17,25,26,34]。我々の研究室にも、VUV 照射による SAM 改質を行った複数例が存在する[4,5,21]。それらは、様々な電極および絶縁材料と SAM の head group をもつ組み合わせで行われている。これらを表 1 に示す。

表 1. VUV 処理が行われた被膜材料と SAM 材料の組み合わせ

| 被膜材料 | SAM 材料名／材料の分類 | 参考文献 |
|------------------|---|-------|
| Si | Octadecyltrimethoxysilane／アルキルシラン | 34、26 |
| | Octadecyltrimethoxysilane／アルキルシランのフッ素置換体 | 26 |
| H-Si | Hexadecyltrimethoxysilane／アルキルシラン | 38 |
| Au | 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecanethiol／アルカンチオール のフッ素置換体 | 17 |
| | Hexadecanethiol／アルカンチオール | 17 |
| | Dodecanethiol／アルカンチオール | 4、17 |
| AlO _x | Octadecylphosphonic acid／アルキルホスホン酸 | 5、21 |
| | フッ化オクチルホスホン酸 | 21 |
| | Chlorooctadecylsilane／アルキルクロロシラン | 21 |
| | Hexamethyldisilazane／ヘキサメチルジシラサン | 21 |
| ITO | Octadecyltrimethoxysilane／アルキルシラン | 25 |

ここで、我々の研究室で目的電極の表面改質が行われた事例を簡単に紹介する。P. Tantitarntong^[4]らは金に 1-dodecanethiol の単分子膜を浸漬法で形成させたのち、その表面に VUV を照射することによって、金の仕事関数や水接触角を調整することに成功している。また、VUV の照射時間を 70 秒までの間で適当に調節することによって、金電極の仕事関数を AC-2 の測定結果によると 4.29 eV から 4.69 eV に、UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) の測定結果によると 4.34 eV から 4.72 eV の間に 0.05 eV の分解能を以て任意に調整することが可能であると述べている。また同時に、VUV がパターンニング可能であるという特徴を生かし、同一サンプル上で、工程として VUV 照射処理のみを加え、一部分の仕事関数の調整を行うことによりショットキー障壁を取り除くことによって、整流ダイオードと抵抗を同時に作製することに成功した。また、この方法では、仕事関数の調整と同時に、VUV 処理によって金電極の水接触角も調整できることを示した(図 19 参照)。

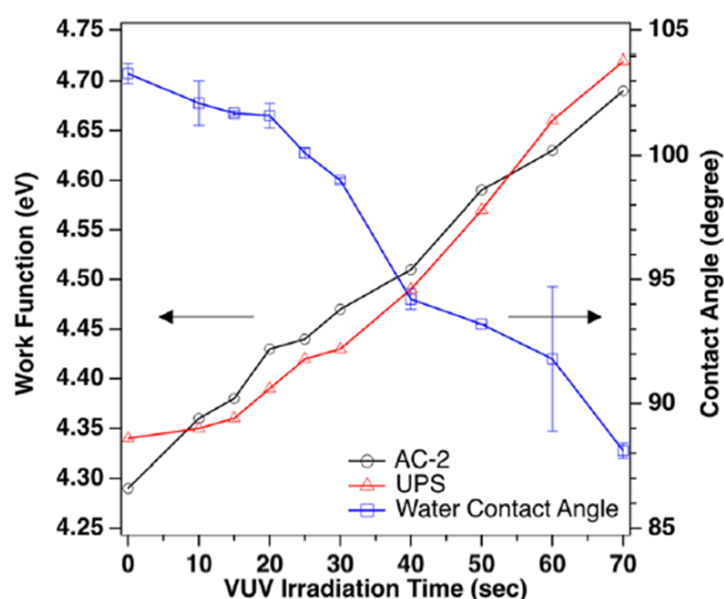


図 19. VUV 照射処理の時間の長さによる金電極の仕事関数の変調（左図）と水接触角の変調具合の関係図。仕事関数については AC-2 による測定と UPS による測定についてそれぞれ処理時間との関係性を示している。[4]

P. Prisawong^[5]らは、有機トランジスタ（OFET）にしばしば用いられる高移動度を示す半導体である DNTT の結晶成長の仕方の観察の手段として利用している。トランジスタの構造を模擬して、絶縁層である酸化アルミニウム膜の上 DNTT を製膜させる想定の下、酸化アルミニウム膜の上にアルキルホスホン酸の一種である Octadodecylphosphonic acid を製膜させたのち、その膜に VUV 照射を行うことによって、表面エネルギーを増大させる方向に変化させるに成功している。また、同プロセスを用いた DNTT の結晶成長の様子を、XRD や SEM を用いて観察し、Octadodecylphosphonic acid が形成された膜に VUV 処理を施した酸化アルミニウム膜を利用した OFET を作製して、DNTT 移動度がと表面エネルギーの小ささに依存することを実験的に示した。

3. 実験方法および評価・計測方法

3-1. サンプル作成方法

本研究は、以下の方法で、サンプルの作製を行う。

1. ガラスの洗浄

購入した24 mm四方のガラス基板を以下のように洗浄する。はじめに、ガラス基板をアセトン、イソプロピルアルコールの順で 2 回リンス洗浄を行った後、窒素で乾燥させ、セミコクリーンに入れ、 45 ± 5 °Cにて 5 分間、超音波による洗浄を行った。その後、ガラス基板をセミコクリーンから純水が入ったビーカーに移動、純水に浸漬させ、ビーカーを上下左右に 40 秒程度揺らし、別の純水が入った容器に移動させる。これをもう一回行う。合計 3 回純水の入ったそれぞれ別の容器にガラス基板を移動したら、 45 ± 5 °Cにて 5 分間、超音波による洗浄を行った。洗浄後、ガラス基板を窒素により乾燥させ、300 W、10 分間プラズマ処理を行う。

2. スパッタ法による ITO の製膜

ITO の成膜にはスパッタ法を用いる。スパッタ法による製膜は、絵画に用いるスパッタ法にとほぼ同じイメージで捕捉きる。具体的には、Ar などの不活性ガスにプラズマ放電などをさせ高運動エネルギーを与え、高エネルギーをもった原子を試料の表面に衝突させ、試料分子にエネルギーを与える。衝突により試料分子のエネルギーが、試料分子間の結合エネルギーより増大した場合、試料分子は試料表面から勢いよく放出され、対面（上側）に設置したサンプル表面に堆積する。この過程が繰り返されることによってサンプル表面に試料を製膜させることができる。

スパッタリング装置「ULVAC SH-250」にて製膜する。サンプルであるガラス基板をチャンバーにセットし、チャンバー内の塵埃、異物を掃除機でよく吸い取り、チャンバーを真空にする。その際、真空度として最低限 9.0×10^{-4} (Pa)以下まで引き下げたのち、不活性ガスとして Ar を5 sccm流入させ、120 W で放電させつつ、10 分間 ITO を製膜させる。製膜後、チャンバー内を十分に（最短で 15 分程度）自然冷却させ、ITO サンプルをスパッタリング装置から取り出す。

3. SAM の形成

今回使用する SAM はすべてアルキル鎖のみをもつが、それらはチオール (Thiol) SAM およびホスホン酸 (Phosphonic acid) SAM に大別される。チオール SAM には、1-dodecanethiol（構造式： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ 、分子量 202.40^[39]）を、ホスホン酸には、

Dodecylphosphonic acid (構造式: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、分子量 250.31^[40]) および Tetradecylphosphonic acid (構造式: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、分子量 278.37^[40]) を用いる。

これらの SAM を ITO 表面に製膜させるために、今回は SAM 修飾において一般的に用いられる、SAM を溶質とした溶液にサンプルを一定時間浸すことによって製膜させる浸漬法を用いる。SAM 溶液の作製は以下のように行った。

チオール SAM 溶液の作製の場合、今回用いるチオールである 1-dodecanethiol が液体であり、かつ 1 ~ 10 μL オーダのみの量のチオールが必要となり、非常に微量であるため、先に溶媒を量りとり、SAM を溶媒に混ぜる工程をとる。この際、溶液の濃度と溶媒の体積に応じ、SAM の必要量が変化し、その量は、 $c \text{ (mM)} = c \text{ (mmol/L)}$ の濃度の SAM 溶液を作製する場合、その必要量を $v \text{ (mL)}$ 、SAM の分子量、密度をそれぞれ M 、 $d \text{ (g/L)}$ 、溶媒の体積を $V \text{ (mL)}$ と定義するとき、

$$v = \frac{cMV}{d} * 10^{-3} \quad \text{式 (8)}$$

と表せる。具体例として、3 mM の 1-dodecanethiol 溶液を 20 mL 作成する場合、1-dodecanethiol の分子量および密度は 202.40^[39]、0.85 (g/L) (文献によると 0.845 ~ 0.848 (g/L) とある^[39]) であるから、

$$v = \frac{3 * 202.40 * 20}{0.85} * 10^{-3} = 14.3 * 10^{-3} \text{ (mL)} = 14.3 \text{ (}\mu\text{L)} \quad \text{式 (9)}$$

のチオールを計量する。

ホスホン酸 SAM 溶液の作製の場合、以下の手順で作製する。まず、ホスホン酸 SAM を必要量量りとり、ガラス瓶に入れる。次に、必要な溶媒を量りとり、ガラス瓶に加える。その後、SAM が溶媒に溶けきるまで、超音波により溶液を攪拌する。 $c \text{ (mM)}$ の濃度の SAM 溶液を作製する場合、SAM の分子量を M 、溶媒の体積を $V \text{ (mL)}$ と定義するとき、ホスホン酸粉末の必要量を $g \text{ (g)}$ とすると、

$$g = cMV * 10^{-6} \quad \text{式 (10)}$$

と表せる。3 mM の Dodecylphosphonic acid 溶液を 18 mL 作成する場合、Dodecylphosphonic acid の分子量は 250.31^[40] であるから、

$$v = 3 * 250.31 * 18 * 10^{-6} = 13.5 * 10^{-3} \text{ (g)} = 13.5 \text{ (mg)} \quad \text{式 (11)}$$

の dodecylphosphonic acid を、3 mM の Tetracyclphosphonic acid 溶液を 18 mL 作成する場合、Tetracyclphosphonic acid の分子量は 278.37^[40]であるから、

$$v = 3 * 278.37 * 2 * 10^{-6} = 15.0 * 10^{-3}(\text{g}) = 15.0 \text{ (mg)} \quad \text{式 (12)}$$

の Tetradecylphosphonic acid を量りとる。

SAM 溶液の容器は、不純物の汚染を防ぐため、常に未使用のガラス瓶を用いた。この際、ガラス瓶内を溶媒で共洗いし、オーブンでガラス瓶を加熱し乾燥させる。SAM 溶液の調整後は、図 20 のようにシャーレにデバイスを置き、その上にさきほど調整した SAM 溶液をシャーレの中に入れたのち、調整した SAM 溶液をシャーレに移し、サンプルを溶液に浸漬させる。溶液の揮発による溶媒の減少を防ぐため、浸漬処理中は必ずシャーレに蓋を被せる。

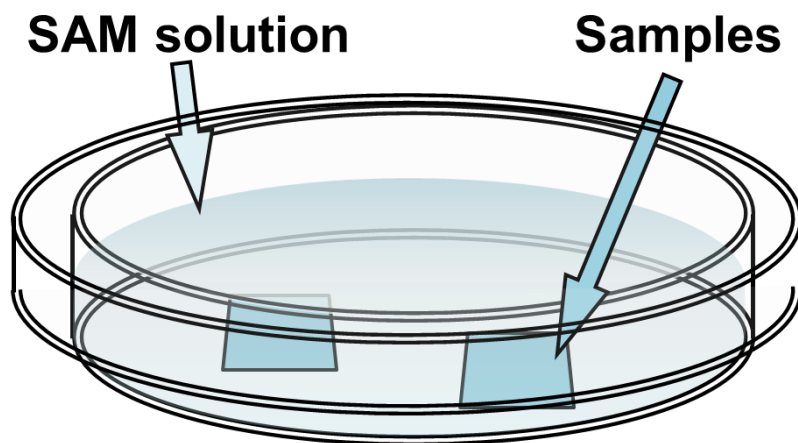


図 20. SAM 溶液への浸漬プロセスの模式図。

溶液を調整したら、以下の処理を行う。まず、スパッタから ITO を取り出した後、プラズマ処理（300 W, 5 分）を行った。酸素プラズマ処理完了後直ちに、窒素ガンで表面を軽く吹き、予め作製した SAM 溶液に浸漬する。このとき、溶液の入ったシャーレは大気中に置き、溶媒の揮発による溶液の濃度の上昇を防ぐため、シャーレを蓋で覆っておく。浸漬時間は、ここより下記では特に断りのない場合、すべて 18 時間である。

十分な時間が経過したのち、サンプルを溶液から取り出し、SAM がチオールの場合は、エタノール、トルエン、イソプロピルアルコールの順でリンス洗浄を行った後、窒素ガンで表面を乾燥させた。SAM がホスホン酸の場合は、イソプロピルアルコール、トルエン、イソプロピルアルコールの順でリンス洗浄を行った後、等しく窒素ガンで表面を乾燥させた。両工程でトルエンを用いるのは、SAM による単層膜以外の膜を除去するためである。

4. VUV 照射

最後に、今までの工程で作製された、SAM 修飾したサンプルの上に VUV 照射を行う。VUV 処理には真空紫外平行光アライナー SUS 740（ウシオ電機）を用いる。波長 200 nm 未満^[41]の高エネルギーを有する真空紫外光を照射できる光源を搭載しており、表面の親水性の確保、様々な材料の表面改質などが可能である。それらは真空紫外光が空気中の酸素分子にあたることで生成される活性酸素や、紫外光自身がこれらの反応を可能にする。

装置の概略図は図 21 で示される。本研究では、光源が搭載される発光部には窒素を、サンプルが置かれる箇所には空気を常に流入させている。VUV の減衰を防ぐため、窒素の光源部の窒素の流入が必要であり、窒素の流入量が一定以下であると制御装置がエラーを吐き動作しない。また、マスキングにより高精度のパターニングが可能である。

この装置を扱う際の注意点として、図 21 のステージ台の水平方向の位置調整を確認することである。数 mm 位置がずれると、VUV 処理による反応が全く起こらず、後述する水接触角の変化も全く見られない。換言すれば、ステージの位置を測定前にずらすと、再現性の確保が困難になる。よって、本研究の一連の測定では事前にステージの位置を適切な位置に移動し、固定化した。

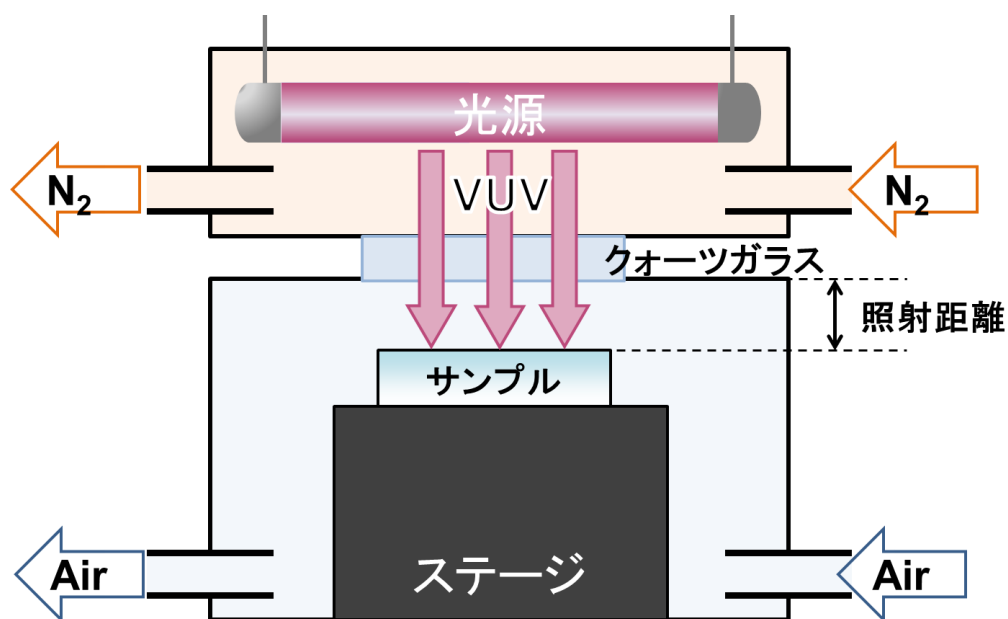


図 21. 真空紫外平行光アライナー SUS 740 の模式図。

3-2. デバイス評価方法およびその原理

3-2-1. 接触角

接触角の測定にあたり、実験装置として協和鏡面化学製、接触角計 DMS-400 を用いた。この装置を使用することにより、任意の液量を自動で作製し、自動で作製された液滴をサンプル表面に接触させることによって液滴をサンプルに移動させた後、搭載されたカメラにより液滴の接触角を自動で測定することができる。本研究の接触角測定については、すべてこの測定システムを用いて執り行った。

接触角の測定するソフトウェアを起動させたのち、イメージモニタにて液滴針、サンプル、光源の明るさおよびレンズの焦点を適切に調整し、サンプル台にサンプルを載せたら準備完了である。測定の際は液滴を2.0 μL 作製し、サンプル台を上に移動させ液滴をサンプルに移す。その後、1000 ms 間隔で1000 ~ 35000 msの間、計 35 回接触角を測定する。その後、接触角の定義に基づき、得られた結果を目視によって大きな謬りがあるか確認し、あれば修正した。

同一サンプルでの測定点数については、VUV 照射前ではサンプルの中心を基準に合計 3 ~ 7 点、VUV 照射後は後述する装置の都合上、サンプルの水平位置による VUV 照射の影響のばらつきが最小限になるように 3 点のみ測定した。

測定の際、以下の点には注意が必要である。

- ・液滴の自動作製機能を用いることで、任意の量の液滴を作製することができると述べたが、粘度の高い試薬を用いる場合はその限りではない。この機能では、フィードバックにより液滴の量を増大させることができるが、減少させることは自動で行うことができない。そのため、粘度の高い試薬を用いた場合この制御系の自動操作に遅れて応答するかたちとなり、液滴の増大させる操作が過剰に行われてしまい、結果目標値よりも大きい液滴量の液滴が作製されることになる。本論文では、接触角の測定に純水およびエチレングリコールを用いているが、エチレングリコールは粘度が高く、上記の例外に該当するため、液滴の作製についてはこの自動制御は行わず、ピペットによって2.0 μL の液滴を量りとり、サンプルの表面に滴下した。純水については、自動制御により液滴を作製した。

- ・液滴接触角の測定は、90 °付近の液滴の接触角を首尾よく測定することが難しく、ソフトウェアによる測定結果と実際の測定結果が10 °以上乖離する場合がある。このアルゴリズムでの測定の際、ソフトウェアが左右の端点および頂点（図 22 参照）を自動検出し、端点と頂点との線分と水平面の角度を算出し、その半分を接触角としている。また、端点は2つあるため、算出される端点は2つの平均値となる。これを $\theta/2$ 法という。この一連の工程のうち、端点が謬って検出される場合があり、そのような場合は90 °付近の接触角をもつ液滴の場合に多い。図 23 に実際の90 °付近の接触角の解析対象の画像を示す。この場合、目視によって左右の端点を再定義し、接触角を再計算しなければならない。

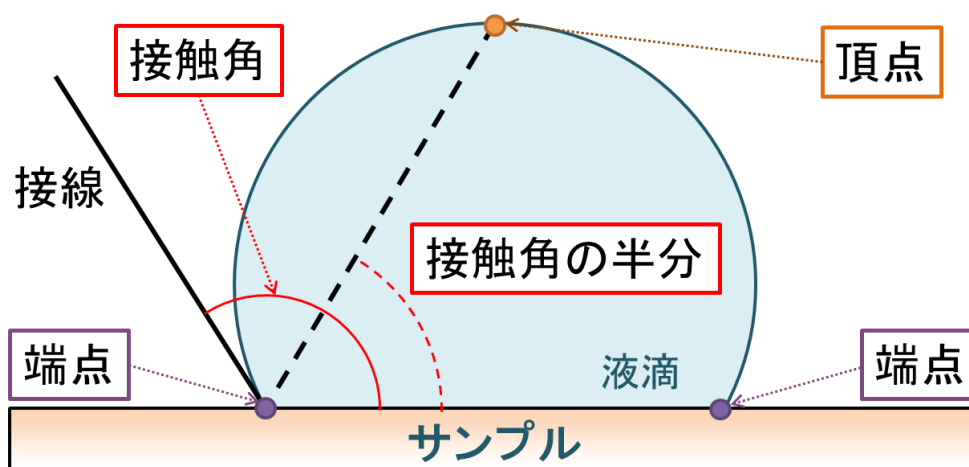


図 22. $\theta/2$ 法に係る点、接触角等の位置関係の模式図。

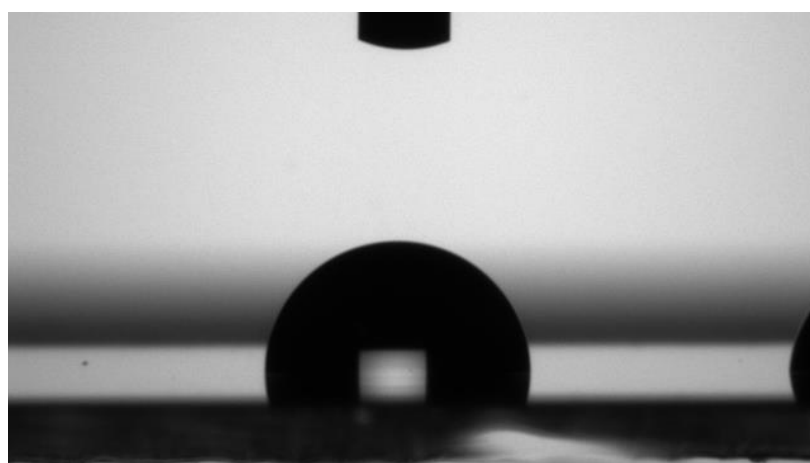


図 23. 接触角が 90° 付近の解析対象画像。ソフトウェアがはじき出した接触角は 102.4° であるが、目視により 89.2° と修正した。

3-2-2. 大気中光電子分光法

この方法は、仕事関数を計測するのに用いられ、大気中光電子収量分光装置（AC-2、AC-3：理研計器）を用いる。AC-2、AC-3 は、半導体の場合は真空準位と最高被占軌道（Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO）の差であるイオン化ポテンシャルを大気中で測定できる装置である。また、サンプルが導体もしくは導体と見なせる場合は真空準位とフェルミ準位の差、すなわち仕事関数を測定することが可能である。これ以外にも膜厚を測定する用途に用いられる。装置の名前の通り、大気中光電子収量分光装置の大きな特徴としてサンプルを真空中に保つ必要がない点が挙げられる。これによりサンプルが気圧

の変化の影響を受けず、固形物ではなく液体や粉末状のサンプルでも測定が可能なほか、真空引きが不要なため、短時間での測定が可能である。これはサンプル表面分光された紫外線により、サンプル表面から放出される電子を検出することにより測定される。

図 24 は、AC-3 の構成図である。光源には、重水素ランプを使用し、光源から生じる光を分光器に通し、AC-3 の場合は波長177.1 nm ～ 310 nmの光、AC-2 の場合は AC-3 の場合は波長210 nm ～ 360 nmの光に分光させ、測定に必要な光をサンプルに照射する。エネルギーの小さい光から大きい光（波長が長い光か短い光ら）に徐々に照射していくと、サンプル表面に固有なエネルギーに到達した場合に限り、光電効果によって光電子がサンプル表面から放出される。サンプルが導体の場合、放出され始めたときのエネルギーが仕事関数に相当する。また波長177.1 nm ～ 310 nmの光子 1 つのエネルギーは7.0 eV ～ 4.0 eV に換算でき、AC-3 が測定可能なエネルギー帯の所以となる。

放出された光電子を、サンプル台の真上に位置する検出器で検出される方法について説明する。光電子は空気中の酸素分子に付着し、検出器に入射する。検出器内は、器内の陽極に高電圧が自動的にかかるため、強電界が発生している。その電界によって電子が加速され、キャリアとして移動した酸素原子から離れるが、このとき、移動した電子は他の空気分子をイオン化し、それが陽極に向かい加速し、また別の空気分子をイオン化させる。この過程を衝突電離といい、これが繰り返されることによって指数関数的に電子が増大する。これを電子なだれと言うが、電子なだれによって増大した電子は陽極に集まり、陽極と接続した外部回路にパルス波を生じさせる。このパルス波を外部回路が感知するそのことで、光電子を検出することができる。

測定時の注意点として、一連の測定前後に、分光器の劣化具合によって、紫外光の強度が異なる可能性があるため、測定前には光量補正を行い、正規化する必要がある。また、光量を変化させる際にも必要である。また、サンプル台が金属製であり、同時に接地としても機能ももつ。同一サンプルを連続して測定する場合、チャージアップにより正しい測定ができない場合がある。この場合、サンプル台についているクリップをサンプル表面に当てることでこれを防ぐことができる。

AC-3 は AC-2 の後継機であり、AC-2 にはない利点として、遠紫外領域である波長の光が照射できるようになり、4.0 eV から 7.0 eVまでの仕事関数の測定が可能である。また、分光器によって発する光のサンプル台の高さによる焦点距離の違いによって、測定誤差が生じる可能性が排除されている。但し、3.2 eV から 4.0 eVまでの測定はできないほか、最大光量の保証値が AC-2 より低いため、ITO のような酸化物では、設定光量が十分大きくできず、測定できない可能性がある。

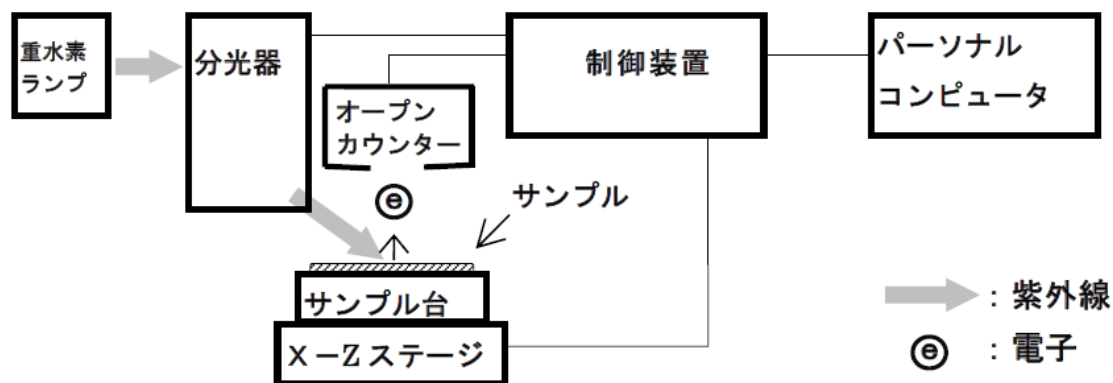


図 24 大気中光電子収量分光装置 AC-3 の模式図および測定機構の概略図^[42]

サンプルに汚染が少ない理想的な状態であれば、得られるスペクトルは図 25 のような概形をとる。但し、強度（縦軸）に冪乗補正をしており、金属導体の場合は得られた強度に 0.5 乗の冪をとる。エネルギーが小さい場合は一定の強度を保ち、あるエネルギーを超えると比例的に立ち上がる。その立ち上がりのエネルギーが測定資料の仕事関数およびイオン化ポテンシャルを示す。サンプルに汚染が少なくない本来なら避けるべき状態である場合、それら以外の直線および曲線が観察される場合があるので、その場合はサンプルの再洗浄を行うことが望ましい。

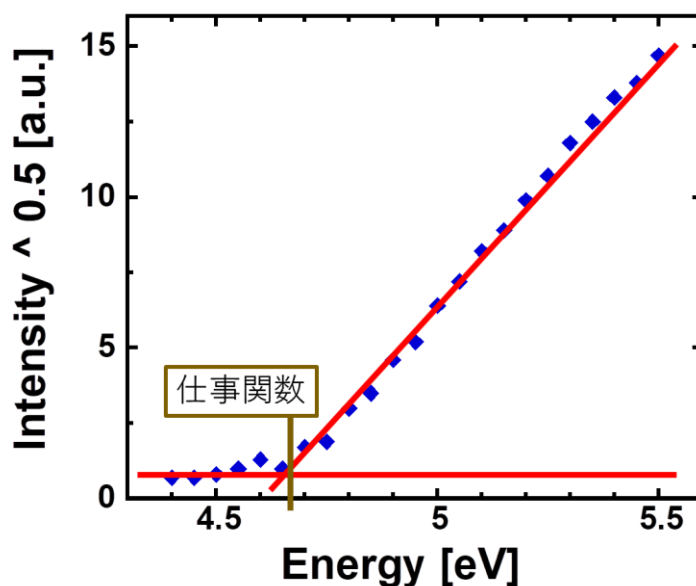


図 25. 大気中光電子収量分光装置 AC-3 で得られるスペクトル例と仕事関数の決定方法（青点は測定プロット、赤線は近似直線）。

3-2-3. ケルビン法

ケルビン法は、仕事関数を計測するのに用いられる方法であり、2つの金属を接触させた場合に発生する接触電位差を利用する方法である。

異なる導体 A および B を接触させた場合、それらの界面のフェルミ準位が一致するように電子の移動が起こる。移動した電子により電子の移動を抑制するように電界が生じ、フェルミ準位が一致した時点で平衡状態になり電荷の移動が収まる。このとき電界による電位差が生じるが、その大きさは、

$$eV_{AB} = \varphi_A - \varphi_B \quad \text{式 (13)}$$

と表せる。この式中の V_{AB} を接触電位差と呼ぶ。また、一方で、2つの導体は同時に容量 C の疑似的なコンデンサと見なすことができる。この疑似的なコンデンサに検流計を接続した場合、2つの導体を振動させると容量が変化し、それに伴い電荷の移動によって電流が発生し、検流計がその電流を感知する。そこに接触電位差を打ち消すように外部電位を挿入する。外部電位の大きさが接触電位差と一致すると、電荷の移動および電流は発生しなくなり、検流計の針が振らなくなる。このときの外部電位の値を読み取り、導体 A の仕事関数 φ_A と導体 B の仕事関数 φ_B の差を測定することができる。測定できる仕事関数はあくまで相対値であるが、片方の絶対的な仕事関数が既知であれば、もう片方の仕事関数も絶対値も把握することが可能である。

この方法の欠点として、「測定される仕事関数はあくまで相対的な値」という点がある。このため、測定サンプルの絶対的な仕事関数の値を得る場合には、コントロールサンプルの仕事関数をなんらかの方法（多くの場合、上記の UPS か大気中光電子収量分光法が用いられる）で測定しなければならない。一般的に金属として広く用いられる金や、金属酸化物の ITO といった電極材料は、表面汚染などの影響を強く受け、その結果、コントロールサンプルの仕事関数が文献値と異なる場合が非常に多い。（実際に、本研究でケルビン法を用いた場合のコントロールサンプル用の金電極の仕事関数について、一連の測定の最初に測定された値が 4.87 eV、その 5 日後に次の一連の測定の最初に測定された値が 4.96 eV となり、異なった値を示した。ちなみに、その仕事関数の絶対値は AC-3 を用いて測定された。）またその文献値も文献によって同一材料の仕事関数にも差があるため、コントロールサンプルの材料を実測せずに仕事関数の絶対値を求めることは、誤差を含むことに繋がり、信頼性のない値になってしまう。反対に利点として、大気中光電子収量分光法や、仕事関数の測定に広く用いられる UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) とは異なり、サンプルを真空中に保つ必要がなく、その分のセットアップや測定にかかる時間が大幅に短くて済む。また紫外光をサンプル表面に当て、電子を強制的に取り出すようなこともないので、事実上の非破壊検査である。

本研究では、装置に FAC-2（理研計器）を用いた。半導体の場合、大気中光電子分光法ではイオン化ポテンシャルが測定できるが、この装置では、大気中光電子分光法と組み合わせることによって、半導体のフェルミ準位が測定可能である。導体の場合は大気中光電子分光法と同じく仕事関数が測定可能である。この装置による測定の大きな利点として、測定が検流計を自動で読むのみで測定ができるため、参照用電極の仕事関数さえ予め測定しておけば、測定に時間が1分もかからないという、非常に短期間で測定できる点にある。そのため、経時的な仕事関数の変化を測定するのみ非常に適していると考えられる。

AFM（Atomic Force Microscopy）の探針をケルビン法における電極の片方と見なすことによって、サンプル表面の仕事関数の分布図を作製することができる。これにより、後述する VUV 法による仕事関数パターンニングを検出することが可能であると考えられる。この方法は KFM（Kelvin probe Force Microscopy）法と呼ばれ、仕事関数の測定に用いられる。

3-2-4. 表面エネルギーの計測

本研究では、表面エネルギーの測定はすべて接触角法を用いて測定されている。以下は、表面エネルギーを接触角法によって算出する方法を述べる。

固体試料に滴下された液滴の表面エネルギーの関係性を表す Young の式によると、

$$\gamma_{lv} \cos \theta_c = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \pi_e \quad \text{式 (14)}$$

と表される。式 (14) において、 γ_{lv} は雰囲気気体に対すると液滴間の表面張力を示し、 γ_{sv} は雰囲気気体に対すると液滴間の表面張力を示し、 γ_{sl} は、固体試料と液滴の間の表面張力を示す。また、 π_e は雰囲気気体に対する液滴材料の飽和蒸気圧を示すが、以降の導出部においてこれは $\pi_e = 0$ と仮定している。

Fowkes^[43] は、液滴分子の張力の種類に着目し、式 (15) のように γ_{lv} を複数の成分に小分けをし、その合計値を示すという考え方を提案した。その成分として、極性分子がもつ電荷によらない、ロンドン分散力（ファンデルワールス力の一種）による分子内の分散力による成分 γ_{lv}^d や、水素結合による成分 γ_{lv}^h などが提唱された。

$$\gamma_{lv} = \gamma_{lv}^d + \gamma_{lv}^h + \dots \quad \text{式 (15)}$$

さらに、この概念を γ_{lv} のみならず γ_{sv} に導入し、同様に成分わけを行うことでできる。Fowkes はさらに、このうち、成分化された表面張力であるの一つの分散成分 γ_{lv}^d について、以下の式 (16) で示される式を提唱している。

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} \quad \text{式 (16)}$$

この式において、 γ_s^d は固体試料の分散成分、 γ_l^d は液滴材料の分散成分であり、その幾何平均と、各材料間の表面張力の関係性を表したものである。式 (16) を先ほどの Young の式に代入することにより、以下の関係式 (17) を得ることができる。

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta_c) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} \quad \text{式 (17)}$$

D. Owen と W. Wendt は、表面エネルギーの成分分けに水素結合成分の寄与を考え、式(18)で示される仮定を行った^[44]。

$$\gamma_{lv} = \gamma_l^d + \gamma_l^h \quad \text{式 (18)}$$

この仮定の下では分散成分と同様水素結合成分も寄与するため、式 (16) は以下の式 (19) に書き直す必要がある。

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^h \gamma_l^h} \quad \text{式 (19)}$$

この式 (19) と式 (14) を結合させて、以下の関係式を得る。

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta_c) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + 2\sqrt{\gamma_s^h \gamma_l^h} \quad \text{式 (20)}$$

上の式は分散成分のみを考慮し、ロンドン分散力以外による寄与は無視していることになる。これは、式 (15) で表されるモデルの捉え方の違いに起因するものであり、実際に複数の考え方が存在し、分散成分とそれ以外のロンドン分散力におらない成分をすべて含めた γ_{sl}^n とも捉える場合^[45]もあれば、分散力による成分 γ_{sl}^d や、極性分子による成分 γ_{sl}^p と捉える場合^[46]もあり、この捉え方の違いにより、接触角から表面エネルギーを算出する方法が複数提案されている。本研究では広く用いられている方法として、分散成分と極性成分の和と仮定して得られた関係式である、

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta_c) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad \text{式 (21)}$$

を採用している。液体の表面エネルギーに関する報告は複数存在しており、表面エネルギーの分散成分および極性成分が判明している液体試料の接触角 θ_c を測定することにより、この式の中で未知数は固体試料の表面エネルギーの分散成分 γ_s^d と、その極性成分 γ_s^p の2つのみとなる。そこで、異なる2種類の液体材料を用いることによって、固体試料の表面エネルギーの分散成分 γ_s^d と、その極性成分 γ_s^p の2つの連立方程式を作製し、それを解くことで固体試料の表面エネルギーの分散成分 γ_s^d と、その極性成分 γ_s^p 、およびその合計値である固体試料の表面エネルギーを算出することが可能である。

本研究では、2種類の液体に水 (H_2O) とエチレングリコール ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) を用いた。その2材料の固体試料の表面エネルギーの分散成分 γ_s^d と、その極性成分 γ_s^p は、表2に示す[46]。

表2. 水およびエチレングリコールの表面エネルギーおよびその分散成分と極性成分。この値は20 °Cの場合の値である。[46]

| 液体材料 | 表面エネルギー γ (mJ/m ²) | 分散成分 γ^d (mJ/m ²) | 極性成分 γ^p_s (mJ/m ²) |
|---------------|---------------------------------------|---|---|
| 水 | 72.8 | 22.1 | 50.7 |
| エチレングリ コール | 47.7 | 30.1 | 17.6 |

3-2-5. XPS

X線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) は、表面分析にしばしば用いられる手法であり、光電効果により主にサンプル表面の元素組成やどの化学結合かを分析するのに用いられる装置である。サンプル表面に X 線を照射することで、その X 線の波長に応じ、各原子軌道の電子が照射された X 線のエネルギーを吸収することでサンプル表面を飛び出し、その電子の運動エネルギーを計測することによって、サンプル表面の分析を行うことができる。計測によって、計測された光電子の強度と結合エネルギーの関係が得られ、その関係からサンプル表面の元素組成や化学結合の分析が可能である。

また、仕事関数の測定にしばしば用いられる UPS は、X 線のかわりに紫外光を照射する装置であり、サンプル表面に光を照射し、飛び出した電子の運動エネルギーを計測し、そのスペクトルを計測するという基本原理は XPS と基本的には同じである。

本研究において、XPS の測定には、多機能走査型X線光電子分光分析装置である「PHI 5000 VersaProbe III (ULVAC-PHI, INC. 製)」を用いた。また、本装置は「理化学研究所 創発機能高分子研究チーム 但馬研究室」より使用させていただいた。


4. 透明電極への SAM 修飾

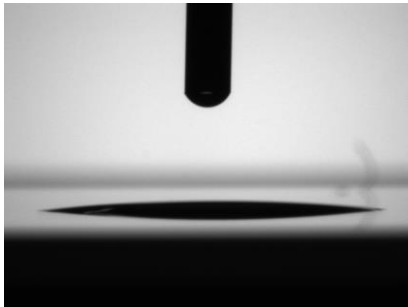
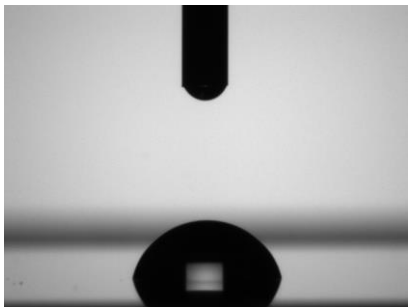
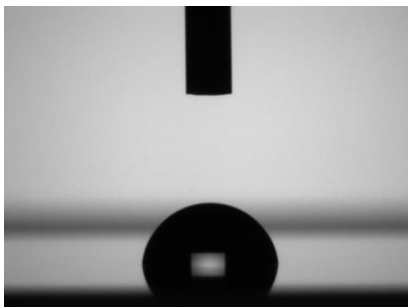
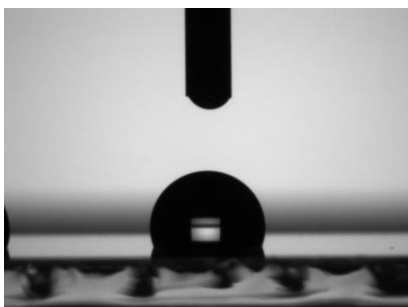
本章では、VUV 照射を行わない場合の SAM 修飾による透明電極の表面改質による結果のみを取り扱う。

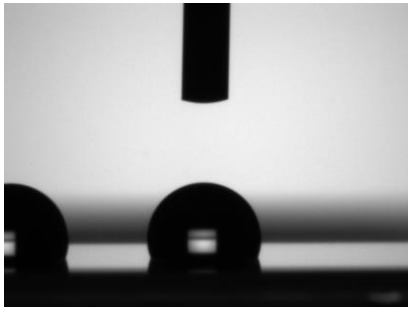
4-1. SAM 浸漬処理による水接触角の変化

はじめに SAM 溶液への浸漬処理によって SAM が ITO 表面に形成されているか、また ITO 表面にサンプル表面の濡れ性が SAM によってどれだけ変化するか調査した。表 3 に、SAM 溶液への浸漬処理後の ITO 表面の水接触角の値と、その画像をそれぞれ示す。ここでは、チオールとして Dodecanethiol（アルキル鎖の長さ：12）を、ホスホン酸として Dodecylphosphonic acid（アルキル鎖の長さ：12）および Tetradecylphosphonic acid（アルキル鎖の長さ：14）を用いた。また、対照実験用にスパッタ処理後の ITO と、プラズマ処理後 5 分経過した ITO の水接触角、プラズマ処理後溶媒（イソプロピルアルコール）のみに 18 時間浸漬したデバイスも同時に載せる。表 3 によれば、ITO 表面の水接触角は 69.5° 、もしくはそれにプラズマ処理を行った場合の水接触角は 6.4° とある一方で、SAM 溶液への浸漬処理を行った場合の接触角は、溶質が Dodecanethiol の場合は 83.5° 、Dodecylphosphonic acid の場合は 109.0° 、Tetradodecylphosphonic acid の場合は 109.1° と測定され、SAM 溶液の浸漬処理を行った場合、ITO 表面、もしくはそれにプラズマ処理を行った場合の両者よりも増大していることが見てとれる。

表 3. 測定表面と水接触角とその接触角画像。

| 測定表面 | 水接触角 (平均値) | 測定画像 |
|------|----------------|--|
| ITO | 69.5° |  69.4° |

| | | |
|--|--------|--|
| ITO (プラズマ処理後 5 分後に測定) | 6.4° |  <p>6.5°</p> |
| ITO (イソプロピルアルコールに 18 時間浸漬処理後) | 75.5° |  <p>75.6°</p> |
| ITO (3 mM Dodecanethiol 溶液に 18 時間浸漬処理後) | 83.5° |  <p>83.5°</p> |
| ITO (3 mM Dodecylphosphonic acid 溶液に 18 時間浸漬処理後) | 109.0° |  <p>109.0°</p> |

| | | |
|---|--------|--|
| ITO (3 mM Tetradecylphosphonic acid 溶液に 18 時間浸漬処理後) | 109.1° |  109.1° |
|---|--------|--|

—考察

ITO もしくはプラズマ処理後の ITO の水接触角の変化は SAM 浸漬処理後の接触角の変化は、プロセスを考慮すると、SAM 溶液への浸漬処理のみが追加されていることを踏まえると、水接触角の変化は SAM 溶液への浸漬処理に起因するものであると考察される。具体的には、溶媒であるアルコールか溶質である SAM の影響であると考えられる。ここで、溶媒（イソプロピルアルコール）への浸漬処理の水接触角に注目すると、SAM 溶液に浸漬処理した場合ではなく、スパッタ処理後の ITO 表面の水接触角の値に近い。このことから、SAM 溶液への浸漬処理による ITO 表面の水接触角の変化は溶媒に起因するものではなく溶質である SAM の影響であると考えるのが妥当であり、同プロセスを踏めば、ITO 表面に SAM が成膜されることがいえる。また、どの SAM 溶液に浸漬しても同様の傾向が見てとれることから、ホスホン酸、チオールともに ITO に SAM を形成し得ることが考察される。但し、ホスホン酸による接触角の変化とチオールによる接触角の変化には差があり、ホスホン酸の場合にはほうが大きいため、この実験結果を見るのみではホスホン酸のほうが密に製膜されているのが考察できる。

4－2．SAM 浸漬処理による再現性

表面改質において、今後さらに VUV 処理プロセスがあることを踏まえると、現時点での再現性の確保は重要になってくる。そのため、SAM 浸漬処理プロセスにおける再現性を確認し、本節にまとめた。また、本節では、チオールとホスホン酸に分けて記述を行う。

4－2－1．アルカンチオール

チオールおよびホスホン酸の SAM 修飾はどれだけ再現性が高いのか調査した。ここでは前節と同じチオールである Dodecanethiol を用いた。本節では、水接触角のばらつきを評価対象にする。Dodecanethiol で SAM 処理した場合の水接触角のばらつきを示した表を表 4 に、載せる。但し、ここで得られた数値について、同一 SAM 溶液に作製した同一の SAM

溶液を用いて作製したサンプルが複数存在する場合は、その平均値を以て一つのデータとして計上し、それらの数値を用いた平均や標準偏差を算出した。これによると、Dodecanethiol 用いた場合は平均値は83.5°であり、標準偏差が12.1°であった。

表4. ITO と SAM 修飾した ITO 表面の水接触角のばらつき。

| サンプル | サンプル数 | 平均値 | 標準偏差 |
|---|-------|-------|-------|
| ITO | 8 | 69.5° | 20.2° |
| ITO (3 mM Dodecanethiol 溶液に 18 時間浸漬処理後) | 5 | 83.5° | 12.1° |

一考察

この結果から、SAM 修飾の事例として最も多い電極である金や銀には、主に SAM としてチオールがよく用いられるが、金属酸化物である ITO にはチオールが安定した膜が製膜されているとは言えない。アルカンチオールをプラズマ処理なしの ITO に製膜する場合、SAM 溶液を用いた浸漬法による水接触角の変化は小さくなく、化学気相成長法やチオール原液による浸漬処理をするほうが水接触角の変化が大きいという報告^[24]もある。いずれにしても、SAM 溶液による浸漬法では効果が再現性の確保は困難であると言える。後述するホスホン酸の結果を比較して、チオールによる単分子膜は、再現性が悪く、改質量（水接触角の変化量）がホスホン酸による単分子膜よりもよいとは言えない。

4-2-2. アルキルホスホン酸

ホスホン酸の SAM 修飾はどれだけ再現性が高いのか調査した。ここでは、ホスホン酸として Dodecylphosphonic acid (アルキル鎖の長さ：12) および、Tetradecylphosphonic acid (アルキル鎖の長さ：14) を、用いた。水接触角のばらつきを評価対象にする。これらのアルキルホスホン酸で SAM 処理した場合の水接触角のばらつきを示した表を表5に、載せる。但し、ここで得られた数値について、同一 SAM 溶液に作製した同一の SAM 溶液を用いて作製したサンプルが複数存在する場合は、その平均値を以て一つのデータとして計上し、それらの数値を用いた平均や標準偏差を算出した。これによると、Tetradodecylphosphonic acid を用いた場合の平均と標準偏差はそれぞれ109.1°および0.32°、Dodecylphosphonic acid を用いた場合はそれぞれ109.0°および0.28°と読み取れる。

表 5. ITO とアルキルホスホン酸 SAM 修飾した ITO 表面の水接触角のばらつき。

| サンプル | サンプル数 | 平均値 | 標準偏差 |
|---|-------|--------|-------|
| ITO | 8 | 69.5° | 20.2° |
| ITO (3 mM Tetradecylphosphonic acid 溶液に 18 時間浸漬処理後) | 6 | 109.1° | 0.32° |
| ITO (3 mM Dodecylphosphonic acid 溶液に 18 時間浸漬処理後) | 5 | 109.0° | 0.28° |

一考察

さきのチオールの結果と比較すると、チオールの場合の水接触角の標準偏差は12.1°であったのに対し、ホスホン酸の場合は、Tetradecylphosphonic acid を用いた場合は0.32°、Dodecylphosphonic acid を用いた場合は0.28°であった。このことから、アルカンチオールと比較してアルキルホスホン酸を用いたほうが、再現性が取れることがわかる。以降の実験では、これらの結果を踏まえ、主にアルキルホスホン酸について焦点を当てる。

また、本実験では、ITO のよる製膜後、ITO の水接触角も測定していたのだが、ITO の水接触角も、標準偏差が20.2°と非常にばらつきが大きく、ITO の水接触角については再現性の確保が難しかった。それと比較し、アルキルホスホン酸を用いることで水接触角を再現性高く、変化させることができた。この点についても、SAM による表面改質が優れていることがわかる。

4－3. XPS による表面観察

水接触角の変化の結果を踏まえるに、アルキルホスホン酸およびアルキルチオール SAM が形成されていると考えられる、しかし、それだけではそれらの SAM が実際に形成されていると言うのは心許ない。そこで、今までの結果を踏まえ、XPS を用いて、ITO 表面の元素解析を行った。実験装置には、理化学研究所 但馬研究室所有の XPS 装置「PHI 5000 VersaProbe III (ULVAC-PHI, INC. 製)」を用いた。

はじめに、130 eVの近傍のスペクトルの測定を行ったところ、図 26 のようなスペクトルが得られた。この図のすべてのスペクトルはそれぞれ同一箇所を 20 回測定した際の平均スペクトルである。この図を観察するに、Tetradecylphosphonic acid 溶液に浸漬処理をした ITO のスペクトルと、SAM 浸漬処理を行っていない ITO 表面双方に共通するピークが観察され、そのときの結合エネルギーは123 eV程度である。また、Tetradecylphosphonic acid 溶液に浸漬処理をした ITO のスペクトルには、SAM 浸漬処理を行っていない ITO 表面には見られない、もう一つのピークが現れている。これは133 eV付近に現れている。

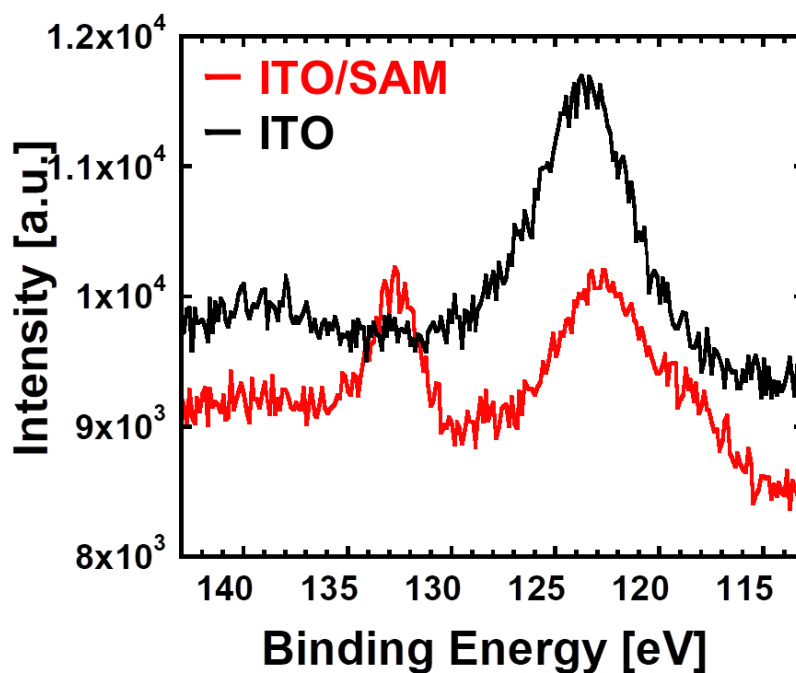


図 26. 結合エネルギーが130 eV の近傍 XPS スペクトル。

次に、285 eV近傍のスペクトル解析を行った。この場合、図 27 のようなスペクトルが得られた。この図を観察するに、Tetradecylphosphonic acid 溶液に浸漬処理をした ITO のスペクトルと、SAM 浸漬処理を行っていない ITO 表面双方に共通するピークが観察される。これは284～285 eVに表れている。ここで、そのスペクトルの大きさを両方で比較すると、ホスホン酸の SAM の浸漬処理を行わない場合よりも SAM 浸漬処理を行った場合のほうのスペクトルがより大きいピークをもつことが図からわかる。

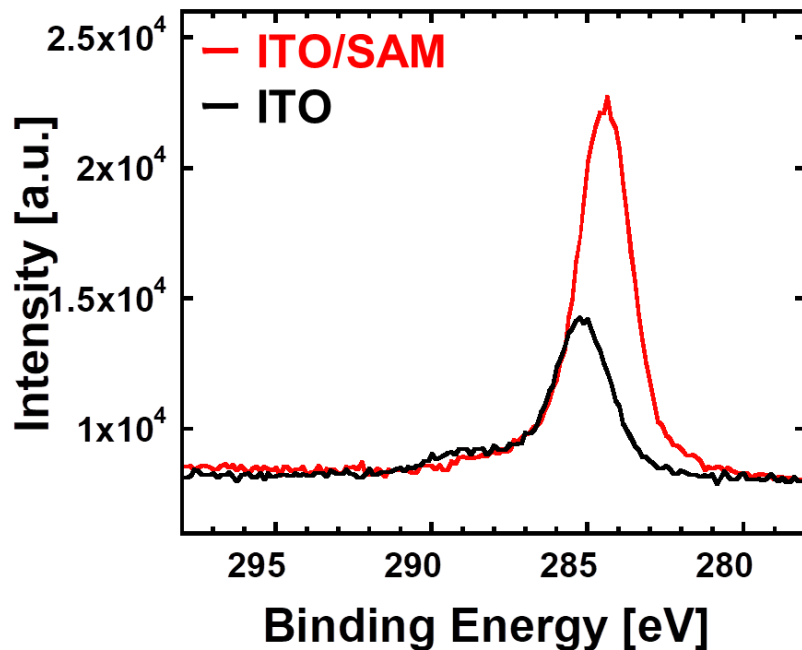


図 27. 結合エネルギーが285 eVの XPS スペクトル。

最後に、表 6 に、XPS でのスペクトル解析により得られた各サンプルの表面のデータから概算されたサンプル表面に付着している元素の割合を示す。この表を見ると、アルキルホスホン酸 SAM による浸漬処理を行った場合の ITO 表面のC原子の割合は38.33 %と概算されたが、SAM による浸漬処理を行わない場合の ITO 表面のC原子の割合は12.04 %と概算された。

表 6 . XPS スペクトルにより算出された各測定サンプルの元素組成。

| 測定サンプル | C (%) | O (%) | In (%) | Sn (%) |
|--|-------|-------|--------|--------|
| ITO | 12.04 | 45.25 | 39.11 | 3.6 |
| ITO (3 mM Tetradecylphosphonic acid 溶液に 18 時間浸漬処理後) | 38.33 | 35.78 | 23.8 | 2.09 |

—考察

さきに、285 eVの近傍のスペクトルの測定を行ったところ、図 26 のようなスペクトルが得られ、Tetradecylphosphonic acid 溶液に浸漬処理をした ITO のスペクトルと、SAM 浸漬処理を行っていない ITO 表面双方に共通するピークが観察されたと述べた。これは 123 eV近傍をとって、2つのスペクトルのサンプル構造の共通部分を考慮すると、ITO

によるもの、すなわち、In、Sn、O 原子のいずれかによるものであると考察できる。ここで、In の 4s 軌道の結合エネルギーは123 eV程度であるから、このピークは In によるものであると考察できる。言い換えれば、すなわちこのピークは ITO が製膜されていることで発生しているピークであると考えられ、ITO 表面、SAM 処理を行った ITO 表面に共通して現れるピークとしては当然のものであると考えられる。

また、Tetradecylphosphonic acid 溶液に浸漬処理をした ITO のスペクトルには、SAM 浸漬処理を行っていない ITO 表面には見られない、もう一つのピークが現れている。SAM 浸漬処理を行っていない ITO 表面には見られないことから、133 eV付近のピークは ITO によるものではないと考えられる。これはサンプル作製の工程から、SAM 浸漬処理によってもたらされたものであると考えられ、C、P 原子によるものであると考えられるが、P 原子の 2s 軌道は133 eV近傍であるため、このピークは P 原子が ITO 表面に存在していることの表れであると考えられる。また、両者のサンプル作製方法の違いから、Tetradecylphosphonic acid 溶液の浸漬処理によってもたらされたものであるとするのが妥当である。また、ホスホン酸の SAM の浸漬処理を行った ITO 表面のスペクトルの波形（特にピークが現れるエネルギー帯について）が先行研究である同じアルキル鎖のみで構成されたホスホン酸の SAM に浸漬処理（プロセス内容は異なり、T-BAG 法を用いている。）を行った ITO の P2s 軌道、In4s 軌道の近傍のスペクトルに酷似しており[28]、先行研究と傾向が同じである。

Tetradecylphosphonic acid 溶液に浸漬処理をした ITO のスペクトルと、SAM 浸漬処理を行っていない ITO 表面双方に観察された、284～285 eV付近に表れているピークは、その結合エネルギーの値から C 原子の 1s 軌道によるものとするのが妥当である。またアルキルホスホン酸の SAM の浸漬処理を行わない場合よりも SAM 浸漬処理を行った場合のほうのスペクトルがより大きいピークをもつ。今回使用している SAM はアルキル鎖のみで構成されており、C1s 軌道をもつ原子が SAM には存在することや、C1s 軌道のエネルギーSAM 浸漬処理を行った場合のほうのスペクトルがより大きいピークをとっていることから考察すると、SAM が ITO 表面に形成されることによって C1s 軌道をもつ原子が表面に多くなったことがわかり、このスペクトル観察からも SAM 浸漬処理によって ITO 表面にアルキルホスホン酸 SAM が形成されていることがわかる。

また、上で述べた XPS 測定の結果とその考察により、「水接触角の変化が見られたことにより SAM が ITO 表面に形成されている」ことも正しいと考察できる。Tetradecylphosphonic acid 溶液の浸漬処理を行った場合と同様に、アルキル鎖の長さの短い Dodecylphosphonic acid や、アルキルチオールである Dodecanethiol の浸漬処理を行った場合についても、水接触角が SAM 浸漬処理を行っていない場合と比較して増大したため、Dodecylphosphonic acid や Dodecanethiol に関しても、同様の浸漬処理を行うことによって、ITO にそれらの SAM が形成されることが言えると考えられる。

5. 真空紫外光による表面改質

本章では、VUV 照射を行った場合の SAM 修飾による透明電極の表面改質による結果を取り扱う。

5-1. 真空紫外光の照射距離の設定

はじめに、図 21 で示した照射距離の変化と、VUV 処理の効果の大小の検証を行った。ここで述べる照射距離とは、VUV が空気中を通過するときのみを勘定に入れたサンプルと光源までの距離のみを示す。本実験では、光源部は窒素置換されており、VUV の波長帯を鑑みた際、窒素による VUV の減衰がないと捉えることができるため、光源部の通過距離は照射距離含めず、クォーツガラスと VUV の反応もないので、照射距離をそのように定義した。照射距離が小さすぎるとその反面、サンプル表面までに存在する O_2 分子が少なく、その分、活性酸素の量も少なくなり、VUV による反応も促進されない。そのため、照射距離 VUV 処理の効果の大小を事前に把握する必要がある。

本研究では、照射距離を図 21 で示した箇所と定義し、その距離を変化させて VUV 処理を行った。また本研究では、照射距離が 10 ~ 100 μm オーダの場合は、サンプルの両端にその分の厚さのポリイミドフィルムをクォーツガラスとサンプルに挟むことで、目的の照射距離を確保した。また、結果の一貫性を確保するため、結果を比較する際は、同一溶液に浸漬処理を行ったサンプルを用いている。

図 28 に、本実験で得られた照射距離と VUV 照射時間との関係図を示す。図 28 を見るに、照射時間が 40 秒のとき、照射距離が 25 μm 、125 μm 、2.5 mm のときの水接触角はそれぞれ、104.4°、101.7°、102.2°であった。照射時間が 20 秒のとき、照射距離が 25 μm 、125 μm 、2.5 mm のときの水接触角はそれぞれ、84.9°、84.0°、81.7°であった。

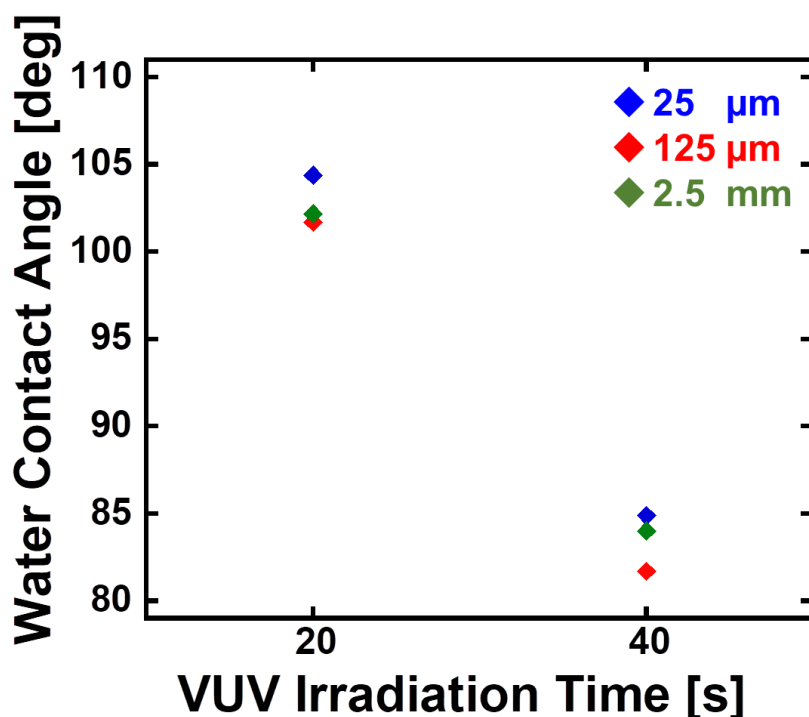


図 28. 照射距離を変更した場合の、照射時間と水接触角の変化の関係。SAM 溶液に Dodecylphosphonic acid 溶液を用いている。

一考察

SAM 修飾のみを行った場合、水接触角は前章より 109.0° であったことから考えるに、VUV 照射によって例外なく水接触角は低減し、親水性が増大することが確認できる。つまりは、VUV 照射によって親水性を変化させることが可能であることがわかる。また、水接触角が小さいほど、VUV の親水化の効果が大きくなるとわかる。図 28 を見るに、親水性の増大の程度が描く条件によって異なることがわかる。照射距離が $25\ \mu\text{m}$ の場合、VUV 照射に対する変化が最も少ない。照射距離が $125\ \mu\text{m}$ の場合が最も大きな変化を示した。照射距離が $25\ \mu\text{m}$ 、 $125\ \mu\text{m}$ 、 $2.5\ \text{mm}$ のときの水接触角はそれぞれ 104.4° 、 101.7° 、 102.2° であった。照射時間が 20 秒のとき、照射距離が $25\ \mu\text{m}$ 、 $125\ \mu\text{m}$ 、 $2.5\ \text{mm}$ のときの水接触角はそれぞれ、 84.9° 、 84.0° 、 81.7° であったことから、照射時間によらず、照射距離が $25\ \mu\text{m}$ の場合は $125\ \mu\text{m}$ の場合と比較して変化が小さく、同様に照射距離が $2.5\ \text{mm}$ の場合は $125\ \mu\text{m}$ の場合と比較して変化が小さいことから、照射時間を固定した場合、VUV の SAM の単分子膜に対する効果が最も小さいのは、照射距離が $25\ \mu\text{m}$ 、 $125\ \mu\text{m}$ 、 $2.5\ \text{mm}$ の 3 パターンの場合の中では照射距離が $25\ \mu\text{m}$ の場合であり、最も大きいのは $125\ \mu\text{m}$ とわかる。

また、全体的に、照射距離と比較して照射時間の影響が顕著に表れており、照射距離による VUV 処理の効果の影響は少なくなっていることが見てとれる。

後述の実験結果を含むが、本研究での VUV の照射時間は最長で 300 秒であり、そのほと

んどが 120 秒未満であるため、実験の手順としては拘束時間が長いわけではない。このような照射時間の下では、照射距離の変化よりも照射時間のほうが大きなファクターになっていることが考察でき、照射距離による結果の変化はそれと比較して微たるものである。また、VUV 処理がより効果的に行われる照射距離では、仕事関数や水接触角などのより細かい調整を行いたい場合ほど、より細かい時間、ステージ位置調整や、実験環境の環境要因による誤差の排除が必要であると考ええる。さらに、本研究では行っていないが、パターニングを行う場合、照射距離がより短い場合のほうが、輪郭がはっきりしたパターニングが行えるという報告もある^[34]。以上の観点から、本実験では、VUV 照射が敢えて最も非効率となるような照射距離である 25 μm を選択した。以降の実験結果では、特別な断りがない限り、図 29 の模式図のようにサンプルの両端に厚さ 25 μm のポリイミドフィルムをクォーツガラスとサンプルに挟むことで、目的の照射距離を確保して VUV 照射処理を行っている。

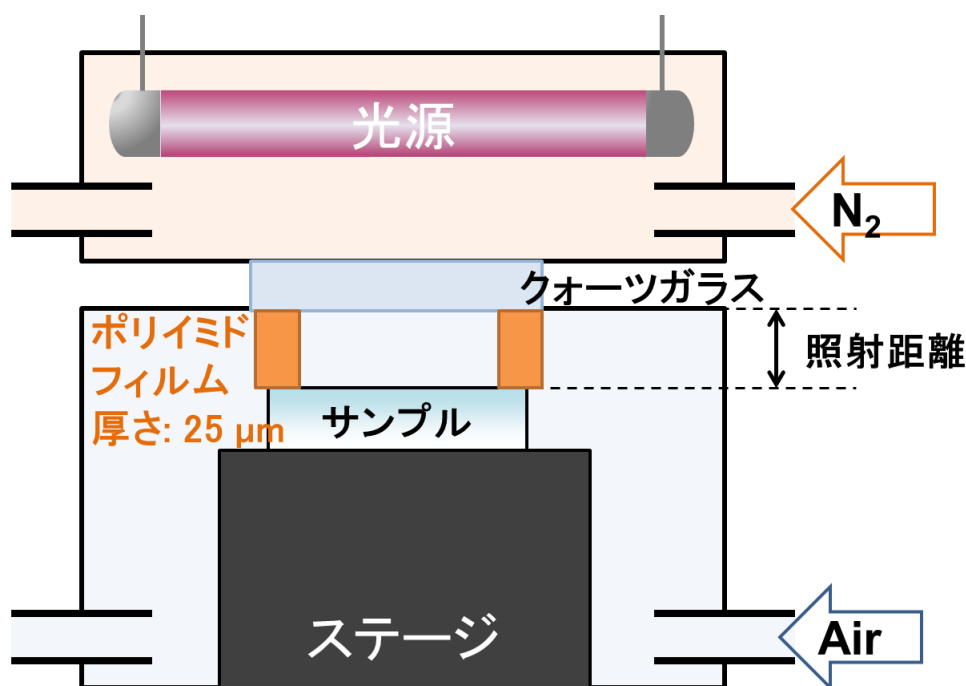


図 29. VUV 照射処理において、照射距離を 25 μm に固定した場合における VUV 装置の模式図。

5－2．照射時間による水接触角の変化

前節では、今後、照射距離を 25 μm とすることを決定づけた。本節では、VUV 照射の時間に対するサンプル表面の水接触角の変化について記述する。SAM 浸漬処理に Tetradecylphosphonic acid 溶液を用いた場合における水接触角の変化について、その変化

を図 30、Dodecylphosphonic acid 溶液を用いた場合における水接触角の変化について、その変化を図 31、Dodecanethiol 溶液を用いた場合における水接触角の変化について、その変化を図 32 に載せる。但し、図 32 については、別々の SAM 溶液で SAM 浸漬処理を行った場合の 2 つのパッチのパターンの結果を載せる。

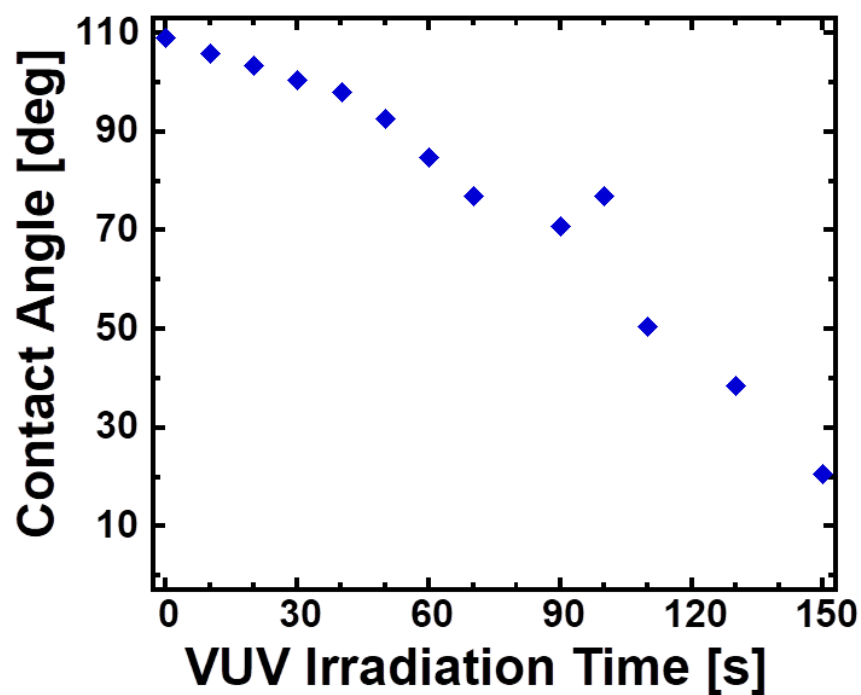


図 30. VUV 照射時間と水接触角の変化の関係。SAM 溶液に Tetradecylphosphonic acid 溶液を用いている。

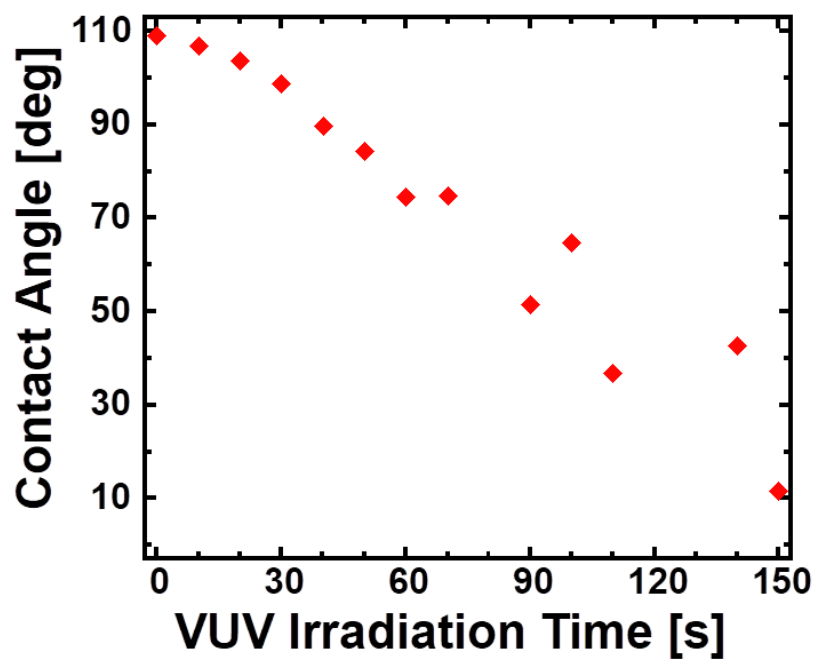


図 31. VUV 照射時間と水接触角の変化の関係。SAM 溶液に Dodecylphosphonic acid 溶液を用いている。

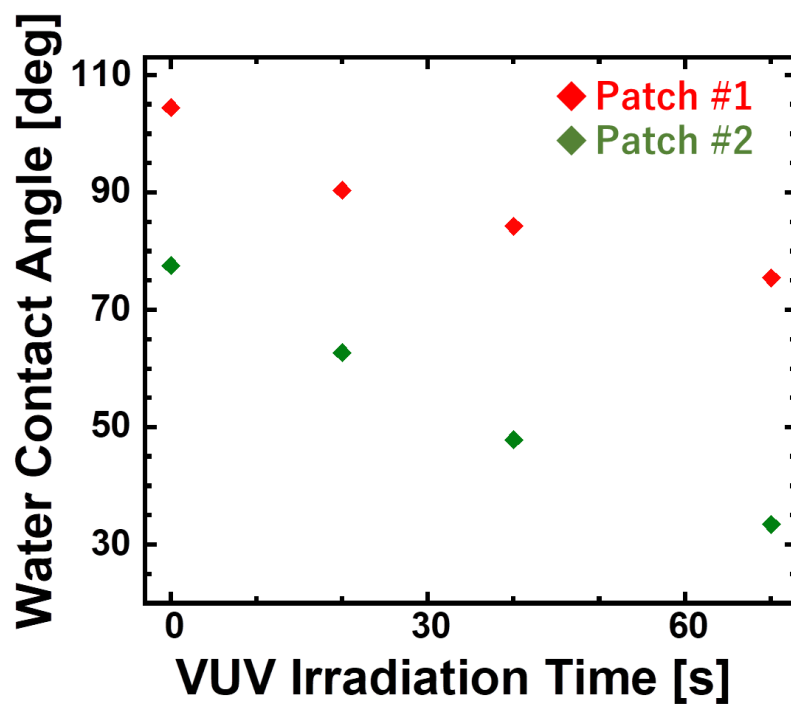


図 32. VUV 照射時間と水接触角の変化の関係。SAM 溶液に Dodecanethiol 溶液を用いている。

—考察

3つすべての図に共通して、水接触角が VUV の照射時間の増大に伴い、水接触角が VUV 照射前と比較して変化していることが見てとれる。また、チオール、ホスホン酸の違いや、アルキル鎖の長さによって、「VUV の照射によって親水性が増大する」ことや、「VUV の照射時間が長いほど親水性がより増大する」という傾向は一貫していた。このアルキル鎖のみをもつ SAM に VUV を照射した場合に、それによって表面が親水性になることは、前例^[4,26]に一致している。

アルカンチオールの場合については、初期値である VUV 照射を行わない場合の接触角が、前章に述べた通り偏差が非常に大きく、再現性の確保が難しい。そのため、初期値の差に追従するように VUV 照射後の水接触角にもばらつきが生じている。このような条件下では、水接触角の任意の調整を行うことが難しいと考えられるが、曩に述べた通り、親水化の成功は確認できる。

ホスホン酸の場合については、SAM 浸漬処理に Tetradecylphosphonic acid 溶液を用いた場合についても、Dodecylphosphonic acid 溶液を用いた場合についても、VUV 照射時間を大きくしていくことによって、その親水性が確保できることがわかった。この結果と実験結果から、VUV 照射処理によって、SAM 分子が末端のアルキル鎖より徐々に酸化されたり、ホスホン酸のアルキル鎖が徐々に短くなったりするため親水性が増すことが考察できる。

5－3．水接触角の経時変化

VUV 処理で変化した水接触角の経時変化について述べる。VUV 処理とプラズマ処理は、表面に親水性を持たせる点や、酸素分子を利用している点で、プラズマ処理と一部似ている点がある。ITO 表面にプラズマ処理を行った場合、その表面の親水性や仕事関数が変化することが確認されている。親水性の変化については、前章で述べた通り、水接触角がプラズマ処理前後で 69.5° から 6.4° に変化し、表面が親水化していることが窺える。同時に、この親水化は一時的なものである。実際に本研究では ITO に SAM 浸漬処理前に行う条件と同条件の下でプラズマ処理したのち、その経時変化について調査した。その結果は付録 A に掲載するが、プラズマ処理後は一時的な効果に過ぎないことが考察できる。SAM 未処理の ITO 表面に VUV 処理を行った場合についても同様のことが言える。ITO 表面に 70 秒の VUV 照射を行った場合の時間経過による推移も同様に付録 A に示すが、こちらの結果として、VUV 処理を行うことで直後は ITO 表面が親水化しているのだが、その効果は時間経過とともに薄まり、徐々に VUV 処理を行っていない ITO 表面に近づいていくことが見て取れる。

一方で仕事関数については、プラズマ処理直後の仕事関数は処理前の仕事関数と比較して仕事関数が金表面では $4.79(\text{eV})$ から $5.35(\text{eV})$ に変化することが報告^[47]されており、ITO 表

面では4.6(eV)から5.1(eV)に変化している^[28]。また、金表面について、その仕事関数の一時的なものであり、指数関数的にもとの金の仕事関数である4.79(eV)に近づいたという報告がある^[47]。ITO の水接触角が経時により増大方向に変化している点や、金電極の仕事関数がプラズマ処理後に時間とともに元に戻ることを踏まえると、ITO の仕事関数の変化についても、一時的な可能性が高いと推測できる。

そこで、VUV 処理によるさきの水接触角の変化が一時的な効果によるものか観察するため、VUV 処理後、日を空けて、再度同様に測定を行った。その結果を図 33 および図 34 に示す。図 33 では、VUV 照射時間が 70 秒以内の場合の経時変化を注目し、図 34 では、VUV 照射時間が 70 秒以内の場合の経時変化を注目している。

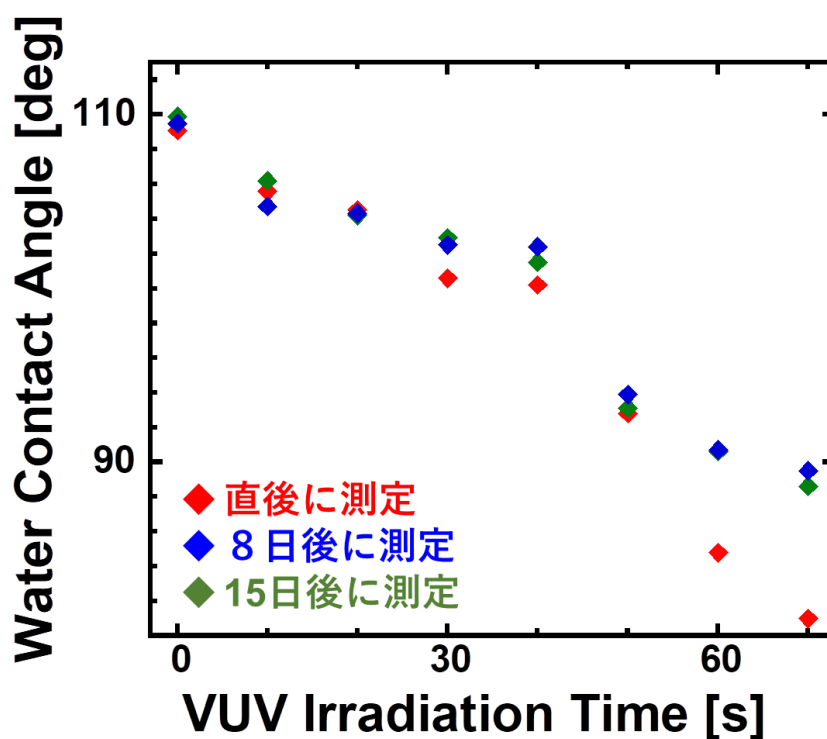


図 33. VUV 照射時間による表面エネルギーの変化。SAM には tetradecylphosphonic acid 溶液を用いている。

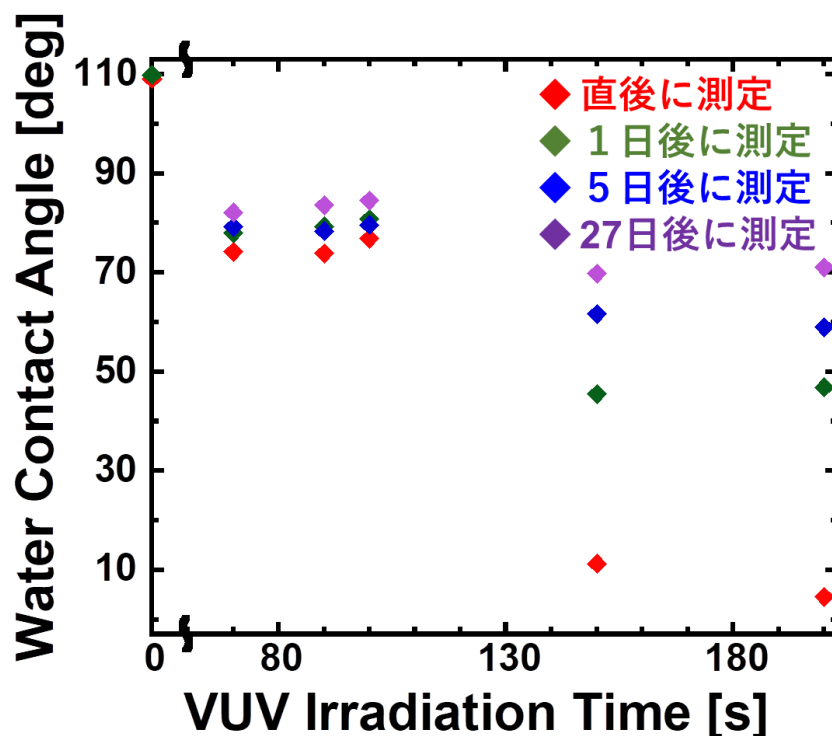


図 34. VUV 照射時間による表面エネルギーの変化。SAM には tetradecylphosphonic acid 溶液を用いている。

一考察

図 33 を注目すると、VUV 照射時間が 50 秒程度では、VUV 照射前の水接触角の値に戻らず、15 日以降経過しても 2° 以上の変化は見られなかった。このことから、SAM 修飾後のサンプルに VUV 照射処理を行った場合、50 秒程度までは SAM 分子の酸化反応が主に起こり、SAM の分子の構造が変化するため、経時的な変化ほとんどが見られないと考察される。また、VUV 照射時間が 70 秒程度では、経時によって水接触角が変化する幅が最大で 5° 増大していた。

図 34 を注目すると、VUV 照射時間が 150 秒以上の場合では、 60° 以上の変化が経時により見られた。また、27 日後に経過した値が、VUV 照射時間によらずに 70° 前後を保ち、ほぼ一定の値となった。また、この経時変化は、付録 B に示した通り、SAM 修飾なしで VUV 照射処理やプラズマ処理を行った場合の水接触角の一時的な変化に傾向が同じである。以上から、VUV 照射時間が 150 秒以上の場合では、SAM のアルキル鎖が十分に酸化されたうえ、VUV 照射処理やプラズマ処理を行った場合の水接触角の一時的な変化が見られると考えられる。VUV 照射時間が 70 秒以上 100 秒以下の場合では、 10° 程度の変化が見られ、照射時間がそれ以上とそれ以下の場合の中間の様相を呈した。70 秒以上 100 秒以下の場合では、アルキル鎖が十分に酸化された SAM 分子が発生し始めたことを意味すると考察される。

全体的なまとめとして、VUV 照射時間が 70 秒以前では、SAM 分子が VUV による酸化反応を受けるのみによって水接触角が変化している、すなわち、SAM 分子のアルキル鎖の構造が変化しているため、経時変化による水接触角の変化は小さく、VUV 照射時間が 100 秒以降では、SAM のアルキル鎖が十分に酸化されたうえ、さらに VUV 照射が行われているため、付録 B に示した通り、SAM 修飾なしで VUV 照射処理やプラズマ処理を行った場合の水接触角の一時的な変化と同様であると考察されるので、水接触角は時間の経過につれ疎水性が増大していくと考えられる。

5－4．仕事関数

これまでの節で、VUV 照射によって、その時間長さを変化させることによって段階的に親水性を変化させることができることを示した。ここでは、親水性と同様に VUV 照射によって ITO 電極の仕事関数を調整することを試みた。ケルビン法による VUV 照射時間と仕事関数の変化をまとめた表を表 7、8 に載せる。ここで、2つの表に言及されているサンプルには違う SAM 材料用いられており、表 7 では tetradecylphosphonic acid、表 8 では dodecylphosphonic acid が使用されている。2つの表に言及されているサンプルについては、同じ表にまとめられているサンプルは、ガラス洗浄、ITO のスパッタリングおよび SAM 浸漬処理が同時期に行われている。表 7 では、VUV 照射が 0 秒、40 秒、70 秒では仕事関数がそれぞれ 5.28(eV)、4.91(eV)、4.55(eV)、となっている。また、このサンプルと同時期に作製した ITO サンプルの仕事関数は 4.63(eV)であった。表 8 によると、VUV 照射が 0 秒、70 秒、110 秒、150 秒、300 秒では仕事関数がそれぞれ 5.41(eV)、4.82(eV)、4.74(eV)、4.72(eV)、4.86(eV)となっている。また、このサンプルと同時期に作製した ITO サンプルの仕事関数は 4.70(eV)であった。

表 7．ケルビン法による仕事関数と、VUV 照射時間の関係。

| VUV 照射時間 (s) | ケルビン法による仕事関数 (eV) |
|--------------|-------------------|
| 0 | 5.28 |
| 40 | 4.91 |
| 70 | 4.55 |
| ITO | 4.63 |

表 8. ケルビン法による仕事関数と、VUV 照射時間の関係。

| VUV 照射時間 (s) | ケルビン法による仕事関数 (eV) |
|--------------|-------------------|
| 0 | 5.41 |
| 70 | 4.82 |
| 110 | 4.74 |
| 150 | 4.72 |
| 300 | 4.86 |
| ITO | 4.79 |

また大気中光電子分光法収量装置である AC-2 を用いて測定した仕事関数を表 8 に載せる。この図では、VUV 照射が 0 秒、20 秒、40 秒、50 秒、70 秒、100 秒のときの仕事関数はそれぞれ、5.71 (eV)、5.59 (eV)、5.61 (eV)、5.47 (eV)、5.07 (eV)、4.96 (eV)となっている。また、もとの ITO の仕事関数は4.70(eV)と同装置にて計測された。

表 9. AC-2 による仕事関数と、VUV 照射時間の関係。

| VUV照射時間 (s) | AC-2 による仕事関数 (eV) |
|-------------|-------------------|
| 0 | 5.71 |
| 20 | 5.59 |
| 40 | 5.61 |
| 50 | 5.47 |
| 70 | 5.07 |
| 100 | 4.96 |
| ITO | 4.70 |

—考察

この実験では、アルキル鎖の長さが違う 2 種類の SAM を用いているが、さきの水接触角と VUV 照射時間との関係性の検討で述べた通り、2 つの SAM が異なることによって、水接触角の変化のオフセットは異なるが、本質的な部分である、「VUV 照射処理によって、その時間が長いほど ITO サンプルがその分親水性を確保している」という根幹はアルキル鎖の長さによって違いがなかった。以下の仕事関数の変化でもアルキル鎖による傾向の違いはないと仮定し、その変化の傾向を示すにあたり、2 種類の SAM による結果の違いであっても同列に語っていることを予め述べる。

ケルビン法による測定によると、VUV の照射時間が 70 秒以下では、SAM 溶液処理を行ったサンプルについてその水接触角がもとの ITO 基板がもつ接触角に近づいているように見えた。仕事関数についても、同様のことがいえると表 7 から言える。VUV 処理を行った結果、VUV の照射 VUV の照射時間が 70 秒よりも大幅に大きくなる（かつ 300 秒以下で

ある) 場合、SAM 溶液処理を行ったサンプルについてその水接触角がもとの ITO 基板がもつ接触角に近づいたのち、さらに親水性が確保され、水接触角が 0° 付近まで近づき測定不能に陥る場合もあるほどであり、親水性が徐々に増大していったが、仕事関数については、ITO そのものがもつ仕事関数の値 (4.63, 4.79(eV)) より大幅に大きくなることはなかった。また、VUV の照射時間が 70 秒以下の場合、VUV の照射時間に対して顕著に仕事関数が変化しているのに対し、VUV の照射時間が 70 秒以降では、70 秒以内の場合と比較しても顕著な変化は見られず、一つの例外を除きすべて 4.7 (eV) から 4.8 (eV) の範囲に収まっている。

VUV の照射時間が 70 秒以内の場合、さきの水接触角の変化と、その経時による安定性から、実験原理で述べた通り、SAM 分子の末端から徐々に酸化され、末端に親水性である官能基が付与され、さらに酸化プロセスを経て徐々に SAM 分子のアルキル鎖が短くなってくる SAM 分子が短くなった。その結果、水接触角が VUV の照射時間の長さによって段階的に小さくなったと示した。仕事関数の変化中はこの変化もこのメカニズムのような SAM 分子の酸化プロセスに起因していると考えられる。そのため、仕事関数が VUV の照射時間により段階的に変化したと考えられる。また、「SAM 浸漬処理後のサンプルの仕事関数が、VUV 照射によって、徐々に SAM 浸漬処理前のサンプル材料の仕事関数に近づく」ことは、P. Tantitarntong らが示した、金電極にアルカンチオールを製膜させ、その上に VUV 照射を行った場合と傾向が一貫している^[4]。

VUV の照射時間が 70 秒以上の場合、仕事関数が VUV 照射時間の長さによって顕著な変化は見られず、一つの例外を除きすべて 4.7 (eV) から 4.8 (eV) の範囲に収まっている。これは、仕事関数の変化を確認する限りでは VUV 照射は 70 秒以上では特段意味をなさないことの表れである。これは、VUV 照射時間によって仕事関数の変化がないということであり、前章より、仕事関数の変化は、SAM の浸漬処理前後で変化することから、VUV による酸化反応は全く起こっていないということの表れであると考えられる。これを考えると、SAM 酸化プロセスは 70 秒程度で反応が起こり切ってしまい、これ以上は SAM の分子の改質は行われないと考えられる。そのため、VUV の照射時間が 70 秒以上の場合、仕事関数が VUV 照射時間の長さによって顕著な変化は見られなかったと考察できる。また、VUV 照射が 300 秒程度まででは、少なくとも仕事関数の面からでは、VUV の照射による ITO 表面での影響はないと言える。

本章の本節以前で述べた通り、水接触角の変化では、VUV 照射は 70 秒以上においても水接触角が親水化を示す方向に変化した。つまりは、仕事関数と水接触角で異なる効果が確認された。これは、VUV 照射処理がもともとサンプルに親水性を付与する工程であり、また装置のメーカーもこれを謳っており、さらには SAM 浸漬処理を行っていないサンプルにも VUV の照射をすることで親水性が変化することから、SAM の酸化プロセスの有無に関係なく水接触角の変化は起こるため、違いが生じていると考えられる。

大気中光電子分光法収量装置である AC-2 による測定結果である表 9 によると、VUV 処理時間の長さによって仕事関数が逡減していることが見て取れる。この点はケルビン法によ

る測定結果と同様の傾向が示されているが、その仕事関数の値が乖離している。もっとも、VUV 照射処理を行わない場合の仕事関数が、ケルビン法による測定と大気中光電子分光法とで結果が異なり、さらには UPS による文献値と比較して異なった値を示していることから、この値の変化は VUV 照射処理に起因するところではないと考察され、測定法によるものではないかと考察される。また、ケルビン法と大気中光電子分光法によって、「VUV 処理時間の長さによって仕事関数が逡減している」ことは共通しているため、仕事関数の絶対的な値についてはともかく、定性的ではあるが、「SAM 浸漬処理を行った ITO 電極に VUV 照射処理を行うことによって、SAM の酸化によって仕事関数が相対的に変化し、SAM 浸漬処理を行っていない ITO の仕事関数に近づく」ということは相違ない。

5－5．表面エネルギー

本節では、VUV 処理による表面エネルギーの変化を述べる。表面エネルギーの計測の方法は、3 章で述べたとおり、水とエチレングリコールの接触角より、その接触角について式 (21) に代入して算出している。このように測定して得られた、VUV 照射時間による表面エネルギーの変化の具合を示した図 35、図 36 に述べる。但し、図 35 は SAM 浸漬処理にて Tetradecylphosphonic acid 溶液を用い、図 36 には SAM 浸漬処理にて Dodecylphosphonic acid 溶液を用いた。また、双方のグラフにおいて、表面エネルギーと、その分散成分と極性成分もそれぞれ載せる。但し、図 36 について、VUV 照射時間が 150 秒の場合については、エチレングリコールの接触角が 0° 近傍であり、測定ができなかったことから、エチレングリコールの接触角を 0° として算出しており、あくまで参考値として掲載する。このグラフから、図 36 から、また、このグラフのもとになった水とエチレングリコールのそれぞれの接触角の変化については、付録 C に掲載している。

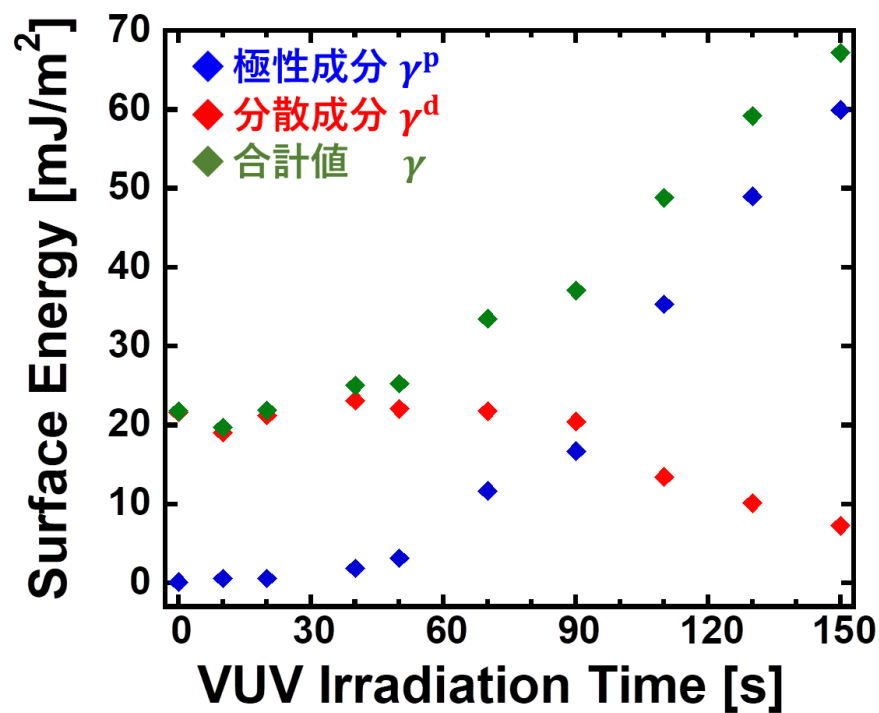


図 35. VUV 照射時間による表面エネルギーの変化。SAM には Tetradecylphosphonic acid 溶液を用いている。

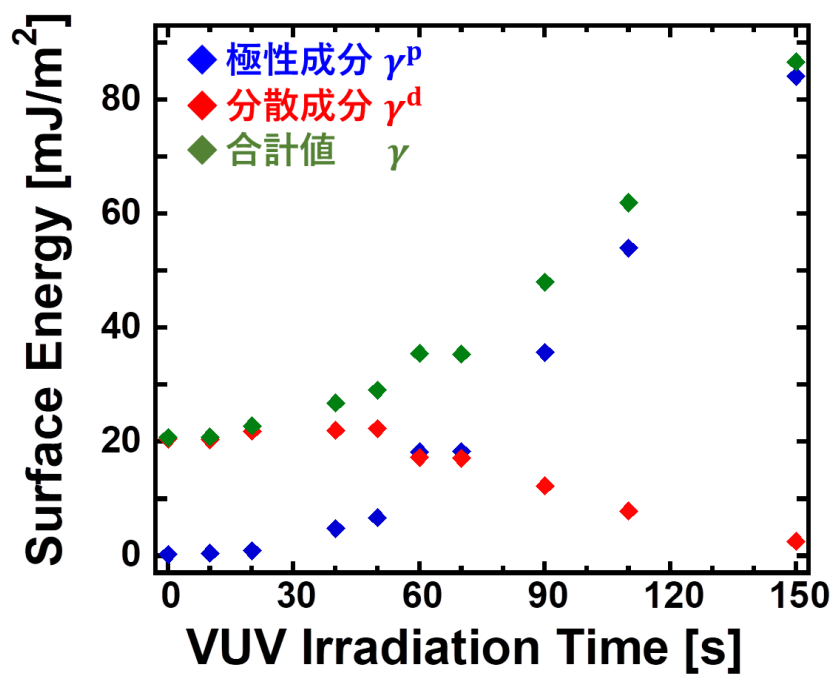


図 36. VUV 照射時間による表面エネルギーの変化。SAM には Dodecylphosphonic acid 溶液を用いている。

—考察

図 35 および、図 36 から見るに、双方の図も同様の傾向を以て、表面エネルギーやその成分が VUV 照射時間の長さによって推移していることがわかる。ここで、成分ごとにその推移を見ていくと、極性成分については、VUV 照射時間が 20 秒までの間はほとんど変化が見られなかった一方、20 秒以降は極性成分が増大し始め、70 秒を超えると VUV 照射時間に比例するかのように表面エネルギーが増大している。これは、VUV 照射処理について、SAM 分子のアルキル鎖が酸化され、カルボニル基やアルデヒド基、ヒドロキシ基などが導入され、それらが極性をもつ官能基であるためであると考察できる。また、この結果は同じ SAM にアルキルホスホン酸を用い、その上に VUV 照射した場合の実験結果と一貫している図。

その一方、分散成分については、VUV 照射時間が、SAM に Tetradecylphosphonic acid を用いた場合は 90 秒から SAM に Dodecyldecylphosphonic acid を用いた場合は 60 秒程度から、徐々にもともとの分散成分 20 (mJ/m²) より低下し始めている。これは、VUV 照射処理の影響で、SAM 分子のアルキル鎖が短くなったためであると考えられるが、低下し始める時間から、SAM 分子のアルキル鎖が極端に短くなり始めるあたりから、表面エネルギーの分散成分に影響が出てくるのであると推測される。

表面エネルギー全体としては、基本的には VUV 照射時間の長さによって、表面エネルギーは増大していくことが見て取れる。しかし、成分分けをすると、どちらの成分が主に表面エネルギーに寄与するかは、VUV 照射時間が 60 秒から 70 秒までは分散成分による寄与が大きく、それ以降の照射時間では極性成分による寄与が大きいと判明した。

アルキル鎖による傾向の違いについては、図 35、図 36 から得られる傾向から観察されるように、VUV 照射処理によって極性成分の表面エネルギーが増大し、全体的な表面エネルギーが増大していることや、分散成分がある照射時間を境に低下しはじめるということに違いはなく、VUV 照射処理によって同じプロセスが踏まれていると考えて相違ないと考察できる。また、これ水接触角の変化と結果が一貫している。

5－6．XPS による表面観察

VUV 処理後、SAM 分子が形成された ITO 表面が親水的になることが判明した。本章では、それについて、VUV による表面 (ITO に形成された SAM) の変化を確認するため XPS による表面観察を行う。

まず、P 原子の 2s 軌道近傍のスペクトル解析を行った。その結果の図を図 37 に示す。この図のすべてのスペクトルはそれぞれ同一箇所を 20 回測定した際の平均スペクトルであり、事実上平滑化がなされている。図 37 のすべての線においてピークが 2 つ存在しており、そのどちらも、ピークの大きさに大差が見られなかった。

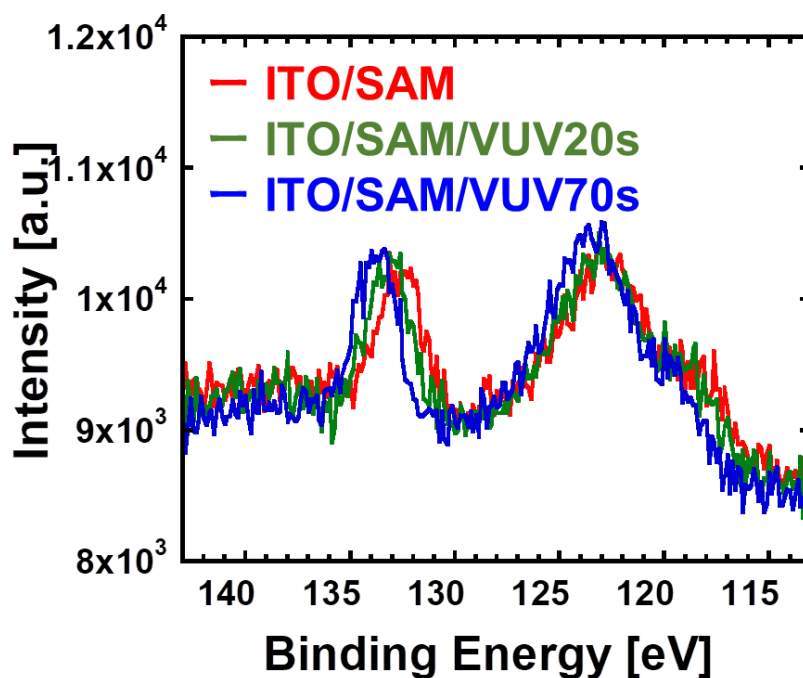


図 37. P 原子の 2s 軌道近傍の XPS スペクトル。

次に C 原子の 1s 軌道近傍である近傍のスペクトル解析を行った。その結果の図を図 38 に示す。この図のすべてのスペクトルもそれぞれ同一箇所を 20 回測定した際の平均スペクトルである。この図のすべてのスペクトルにおいてピークがあるが、図 37 とは異なり、ピークの大きさは異なることが図から確認できる。その大きさは VUV の照射時間により変化しており、VUV 処理をしない場合のスペクトルのピークが最も大きく、次点で VUV 照射を 20 秒行った場合であり、最も小さい場合は VUV 照射が 70 秒の場合であった。

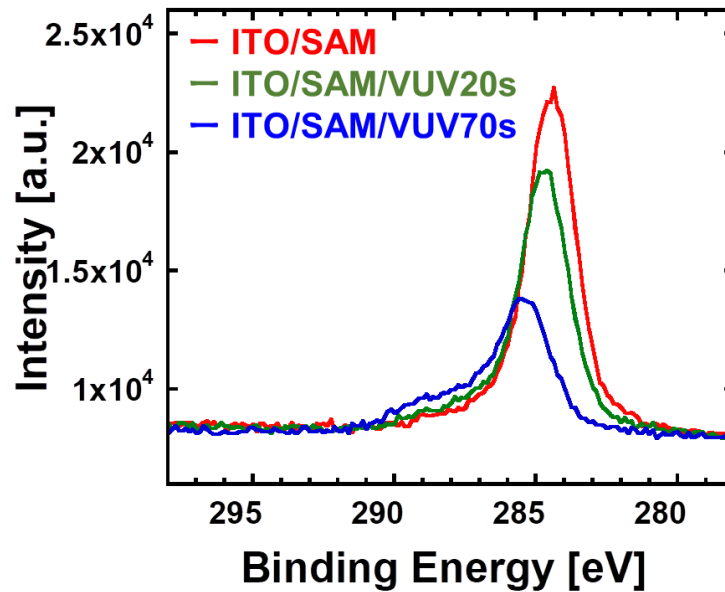


図 38. C 原子の 1s 軌道近傍の XPS スペクトル。

次に O 原子の 1s 軌道近傍のスペクトル解析を行った。その結果の図を図 39 に示す。この図のすべてのスペクトルのみそれぞれ同一箇所を 10 回測定した際の平均スペクトルである。この図の場合においてもすべてのスペクトルにおいてピークがあることが確認され、そのピークの大きさも顕著に異なっていた。VUV 照射処理を行っていない場合のスペクトルに最も小さいピークが測定され、次点で小さいときは VUV 照射を 20 秒行った場合であり、最も小さい場合は VUV 照射が 70 秒の場合であった。また、スペクトルのピーク時の結合エネルギーは結合エネルギーの増大とともに結合エネルギーが増大する方向へシフトし、VUV 照射処理を行っていない場合は 530 (eV)、VUV 照射を 20 秒行った場合は 531 (eV)、VUV 照射を 70 秒行った場合は 532 (eV)であった。

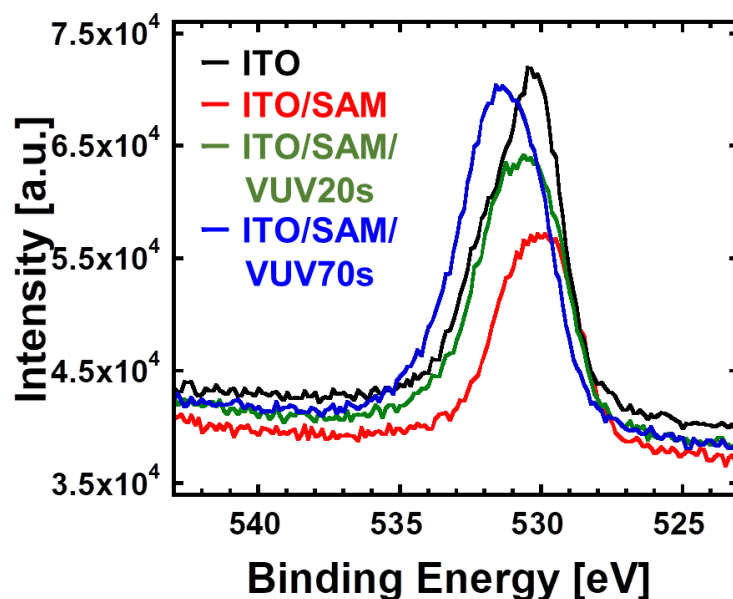


図 39. O 原子の 1s 軌道近傍の XPS スペクトル。

最後に、表 10 に、XPS でのスペクトル解析により得られた各サンプルの表面のデータから概算されたサンプル表面に付着している元素の割合を表 10 に示す。この表によると、VUV 照射処理を行わない場合に、最も酸素原子の組成割合が小さく（36 %）、炭素原子の組成割合が大きい（38 %）ことが確認でき、VUV 照射処理を 70 秒間行った場合に、反対に最も酸素原子の組成割合が小さく（36 %）、炭素原子の組成割合が大きい（38 %）ことが確認できる。VUV 照射処理を 20 秒行った場合は炭素による組成の割合、酸素による組成の割合ともに VUV 処理を行わない場合と 70 秒行った場合の間の値をとり、炭素による組成の割合は 31 %、酸素による組成の割合は 41 %であった。

表 10. XPS スペクトルにより算出された元素組成

| VUV 照射時間 | C | O | In | Sn |
|-------------|---------|---------|---------|--------|
| 0 秒（照射処理なし） | 38.33 % | 35.78 % | 23.8 % | 2.09 % |
| 20 秒 | 30.97 % | 40.91 % | 26.02 % | 2.1 % |
| 70 秒 | 21.69 % | 46.78 % | 28.6 % | 2.92 % |

一考察

図 37 の 2 つのピークについて、結合エネルギーが大きいほうの近傍のピークはその結合エネルギーである 133 (eV) と、SAM 材料やプロセスを考慮し、P 原子の 2s 軌道近傍であると考察される。もう片方の結合エネルギーの低いピークは、In 原子の 4s 軌道を示していることが考察できる。また、P 原子の 2s 軌道のピークに着目すると、3 つのピークの大きさに明確な差が確認されないことは、少なくとも VUV 照射時間が 70 秒までの過程において

て、P 原子の 2s 軌道のピーク VUV の照射時間による明瞭な依存性や傾向は確認されないと換言でき、すなわち表面から P 原子は脱離していないことを意味する。以上のことから、VUV 処理において、その照射時間が 70 秒を超えない場合において、ITO 表面に形成されているホスホン酸の SAM 分子の head group が ITO 表面から脱離しているわけではないことが考察できる。

図 38 で示されるピークは、その結合エネルギーである 285 (eV) と、SAM 材料やプロセスを考慮して、C 原子の 1s 軌道近傍であると考察される。また、VUV 処理をしない場合のスペクトルのピークが最も大きく、次点で VUV 照射を 20 秒行った場合であり、最も小さい場合は VUV 照射が 70 秒の場合であったことから、VUV 照射時間が 70 秒を超えない場合において、VUV の照射時間が長くなるほど、C の 1s 軌道のスペクトルが小さくなっている、すなわち、炭素原子が脱離されることが予想される。また表 10 の各原子の組成割合からも炭素原子の脱離が予想できる。前章で、アルキルホスホン酸 SAM 浸漬処理を行った ITO 表面は SAM 浸漬処理を行っていない場合の ITO 表面の同結合エネルギー帯に観測されるスペクトルのピークの大きさよりも大きく、それはアルキルホスホン酸分子が ITO 表面上に単分子膜を形成しているためであり、これはすなわち、C の 1s 軌道のスペクトルのピークの増大は ITO 表面に形成されたアルキルホスホン酸の炭素によるものであると結論付けた。このことから、VUV の照射時間に伴い小さくなっている C の 1s 軌道のスペクトルのピークは、アルキルホスホン酸 SAM のアルキル鎖、もしくは SAM 分子全体が ITO 表面から脱離しているためであることが考察できる。また、VUV 照射時間の長さが増大するに伴い、スペクトルのピークの大きさが逡減していることから、この脱離は VUV 照射によるものであると考察できる。さらに、P の 2s 軌道のスペクトルのピークの大きさの変化は VUV の照射時間に依存しなかったことから、SAM のアルキル鎖の脱離は head group からの脱離ではないことが言え、それは同時に、アルキルホスホン酸 SAM の VUV 照射による脱離はアルキル鎖の脱離によるものであると考察できる。

図 39 で示されるピークは、その結合エネルギーと、SAM 材料やプロセスを考慮して、O 原子の 1s 軌道近傍であると考察される。また、VUV 処理をしない場合のスペクトルのピークが最も小さく、次点で VUV 照射を 20 秒行った場合であり、最も小さい場合は VUV 照射が 70 秒の場合であったことから、VUV 照射時間が 70 秒を超えない場合、VUV の照射時間が長くなるほど、O の 1s 軌道のスペクトルが大きくなっている、すなわち、酸素原子が導入されることが予想される。また表 10 の各原子の組成割合からも酸素原子の導入が予想できる。プロセスの変化は VUV の有無もしくはその照射時間の違いであることを考慮すると、少なくとも VUV 照射時間が 70 秒を超えない場合においては、VUV 処理により、アルキルホスホン酸 SAM におけるアルキル鎖に、酸化プロセスによって酸素原子が導入されていることが考察でき、VUV の原理に背いてない。

また、O の 1s 軌道のスペクトルは、VUV 照射時間が長くなるほど、スペクトルにピーク時の結合エネルギーが大きいほうへとシフトしていることが見て取れる。一般的に、同じ

元素でも、他原子との結合の違いによって、スペクトルのピーク時の結合エネルギーはわずかに異なる。VUV の照射時間が長くなるほど、O の 1s 軌道のスペクトルが大きくなっているのは、アルキルホスホン酸 SAM におけるアルキル鎖に、酸化プロセスによって酸素原子が導入されているためであると考察できると述べたが、これは新たに C 原子や H 原子と O 原子との結合が多くなることを意味する。対して、VUV を照射しない場合である SAM 処理を行わない場合の ITO と SAM 処理を行うだけの場合、スペクトルのピークの結合エネルギーは共通して 530 (eV) である。この状況下において、サンプル表面に O 原子のスペクトルの原因となる材料は ITO そのもののみであるから、この場合は ITO に含まれる O 原子によるものであり、In 原子や Sn 原子と O 原子の結合がスペクトルに大きな影響を与えると考えられる。そのため、スペクトルのピーク時の結合エネルギーはわずかに異なると考察される。また、先行研究によると酸化された In_2O_3 粉末や Sn フォイル、 SnO_2 の表面の XPS スペクトルのピーク時の結合エネルギーは 530.1 ± 0.2 (eV) であり、In フォイルの場合の XPS スペクトルのピーク時の結合エネルギーは 530.0 ± 0.2 (eV) であるとの報告がある [48]。VUV を照射しない場合である SAM 処理を行わない場合の ITO と SAM 処理を行うだけの場合はスペクトルのピークの結合エネルギーは共通して 530 (eV) であるため、この場合スペクトルのピークは ITO に含まれる O 原子によるものであることが裏付けされる。また、金電極に SAM として tail group がカルボニル基で構成されるチオールである、16-mercaptohexadecanoic acid を形成させた場合における O の 1s 軌道のスペクトルのピーク時の結合エネルギーは 533 (eV) 程度であり、16-mercaptohexadecanoic acid とアルキル鎖の長さのみ異なる (アルキル鎖の長さはそれぞれ 11 および 6) SAM 材料 2 つをそれぞれ金電極に形成させた場合の O の 1s 軌道のスペクトルのピーク時の結合エネルギーは、どちらも 533 (eV) と 532 (eV) 間に位置するという報告 [16] や、多結晶グラファイトの上に水で湿らせた場合、その XPS は水の影響により O の 1s 軌道のスペクトルのピーク時の結合エネルギーが確認され、その値は 533 (eV) 程度であるという報告 [49] も挙げられている。前者は、カルボニル基による O 原子の 1s 軌道のスペクトルのピーク時の結合エネルギーは 533 eV 程度であることを意味し、後者は水素結合による結合エネルギーは O 原子の 1s 軌道のスペクトルのピーク時の結合エネルギーは 533 (eV) 程度であることであると換言できると考察できると考えられる。これらの結合エネルギーの値は、ITO の構成原子である In 原子や Sn 原子と O 原子による結合エネルギーである 530 (eV) 程度の値より大きい。「VUV 照射時間が長くなるほど、スペクトルにピーク時の結合エネルギーが大きいほうへとシフトするのは、ITO に含まれる In 原子や Sn 原子と O 原子の結合とは異なる、アルキル鎖の酸化によって発生した結合が多くなるためである」という考察は、これら先行研究の結果と照合すると、齟齬が生じていないことがわかる。

総括として、XPS の結果により、VUV 処理が SAM 表面に及ぼす影響として、VUV 照射時間が 70 秒を超えない場合において以下の 3 点が考察可能である。

- C 原子が脱離し、照射時間の長さに伴いその量は増大する。

- O 原子が導入され、照射時間の長さに伴いその量は増大する。
- P 原子は脱離せず、SAM が head group から脱離することは考えにくい。

C 原子が脱離し、照射時間の長さに伴いその量は増大する理由として、実験原理に述べられたとおり、VUV 照射によってアルキル鎖の末端のメチル基から徐々に活性酸素による酸化プロセスが進行し、そのアルキル鎖の長さが短くなるためであり、その酸化プロセスによって、O 原子が導入され、照射時間の長さに伴いその量は増大すると考察できる。また、活性酸素はアルキル鎖の酸化プロセスによりエネルギーを消費する、もしくはその反応が起こりやすいため、ホスホン酸の P 原子は脱離しないと考察ができる。

6. 総括

6-1. まとめ

本研究では、透明電極である ITO に、SAM の一種であるアルキルホスホン酸を形成させることによって、SAM 材料がもつ表面改質を行うことができ、その再現性を確保することに成功した。さらに、その上に真空紫外光を照射することによって、SAM による表面改質に幅を持たせることに成功した。具体的には、真空紫外光を 70 秒まで照射することによって、水接触角が SAM に Tetradecylphosphonic acid を用いた場合で 109.1° から 77° まで、SAM に Dodecylphosphonic acid を用いた場合で 109.0° から 74.2° まで、調整することが可能であった。仕事関数については、SAM に Tetradecylphosphonic acid を用いることで、ITO の仕事関数をケルビン法による測定では 5.28 eV から 4.63 eV まで、大気中光電子分光法による測定では 5.71 eV から 4.70 eV まで、真空紫外光の照射時間を調整することで段階的に変化させることができることを示した。また、表面エネルギーも、真空紫外光を照射することによって、表面エネルギーの極性成分が大きくなることにより、合計の表面エネルギーが大きくなっていることを示した。

6-2. 課題と展望

今後の課題として、真空紫外光の照射処理に関する再現性の確保が挙げられる。表面改質の調整を行う際、真空紫外光の照射時間の長さによって、段階的に表面改質を行えることを示した。しかし、その値には誤差があるため、より細かな表面改質を行う際にはこれらの誤差を減らす必要がある。SAM 浸漬処理のみでは再現性が高く誤差が少ないことから、真空紫外光の処理のプロセスが誤差を増長させていることになる。現在では、誤差を少なくするために、ステージの水平位置を固定したり、照射距離の固定化を行ったりしているが、酸素、窒素の流量は固定しておらず、それに誤差の原因がある可能性がある。また、それ以外にも誤差の要因がある可能性があるため、その調査が今後の課題の一つであるといえる。

今後の展望として、これらの技術を用いて有機発光ダイオードなどの光デバイスの作製や、今回は触れられていないがパターニングの技術の応用を行い、SAM の単分子膜と真空紫外光照射による表面改質の意味を持たせることも今後の課題の一つと考え、擱筆する。

謝辞

はじめに、本研究を進めるにあたり、多くの人に多大なるご助力を賜りました。茲に、本研究に関わったすべての人に、厚く御礼申し上げます。以下、各位に拙文乍らもメッセージを認め貽したいと思います。

染谷隆夫先生には、ミーティングを通じて、研究を進めるにあたる際や、輪講時のスライドに関する丁寧かつ道理な指針やアドバイスをたくさんいただきました。それらにあたり、先生のご助言なしでは上手く熟していたかわかりませんでした。2年間、然も修士のみの学生である私でしたが、ご指導、ご鞭撻のほど、洵に感謝申し上げます。

横田知之先生には、本研究を進めるにあたり、実験の進め方や様々なアドバイスなど頂戴しました。誠にありがとうございます。また、研究室内でも親しみのある名で呼んでいただき、親しく接していただきました。2年間という短い間でしたが本当にありがとうございます。

立花勇太郎氏には、実験装置のトラブルがあった際、トラブルシューティングを行っていただきありがとうございます。また、頻繁に親しげに接していただきました。氏の弁論の技量の高さには毎度舌を巻きました。昼や夜ごはんにも頻繁に誘っていただきました。私の就職後、あまり時間はとれないと思いますが、たまには焼きに行きたいと思っております。

研究室の先輩である奥谷智裕氏には、本当にお世話になりました。お菓子にグミを買うときや昼ご飯に連れて行っていただき、研究室内で常に親しく接していただきました。精神的な支えになっていただきました。短い間でしたが、本当にありがとうございます。

同期の神保泰俊氏には、染谷研究室唯一の同期で、スパッタの使い方などを教えていただきました。無知な私のため2年間で何回も、最も多く迷惑かけたと思います。ご容赦ください。博士課程でもご活躍を期待しています。

同じく小野寺研究室同期の樽茶好彦氏には、東工大からの同期で、その頃から学生実験でよくお世話になりました。また、私が研究に行き詰った際、私の愚痴などを嫌な顔せず聞いてくれました。卒業後はお互い就職しますが、新天地で頑張りましょう。ご活躍を期待しています。

後輩である柏嶋始氏には、私と同じ真空紫外光を用いる研究を行った関係で、研究に関し本当にお世話になりました。氏の存在がなければ研究に躓いたかもしれないほどです。また、私のつまらない話を嫌な顔ひとつせず聞いていただきました。本当にありがとうございました。来年から所属研究室が変わるのは本当に残念ですが、新天地での活躍を期待しています。

同じく後輩である西仲柁也氏にも、大変お世話になりました。私のつまらない話を聞いていただきました。柏嶋氏と同様、私のつまらない話を嫌な顔ひとつせず聞いていただきました。来年から、研究室のかなめとなることを期待しています。

Nayeem, Md. Osman Goni 氏には、私が英語を満足に扱えないことで多大なるご迷惑をかけたと思いますが、それでも親切に接していただきました。また、日本語でも接していただいて、懐の広さを感じました。こんな私でしたが、誠にありがとうございました。

小泉真理様、雪田和歌子様には、研究の際の備品に関すること等で大変お世話になりました。お二方の支えがあったからこそ、実験を円滑に進めることができたと思っております。2年間の間、誠にありがとうございます。

先輩である李元領氏には、2年間、お世話になりました。研究室の忘年会時で韓国料理店の予約を取っていただいたこと、軽井沢合宿でお世話になりました。また、研究室内では常に優しく親しげに接していただきました。ありがとうございます。

同じく先輩である李成薫氏には、2年間、お世話になりました。私の前の研究のテーマから、今回の研究テーマに至るまで、様々なアドバイスを受けました。本当にありがとうございました。

同じく志立鍊氏には、AFM や、Al の蒸着の方法も使い方を教えていただきました。それ以外にも、様々な機器の詳細な使用方法を教えていただきました。本当にありがとうございました。

同じく甚野裕明氏には、研究に関するクリティカルなアドバイスをご提供していただきました。本当にありがとうございました。

同じく陳ハンビツ氏には、前研究テーマが暗礁に乗り上げた際、MTG 関係のアドバイスを受け、助けていただいたのを覚えています。氏とはあまり関わる機会がございましたが、お世話になりました。

小野寺研究室の松崎博貴氏には、年間に指折りほどお話しする機会がありませんでしたが、その際は親しげに接していただきありがとうございます。小野寺研究室での研究を、これからも頑張ってください。応援しています。

後輩である高畔大地氏にもお世話になりました。氏には来年以降、卒業できるように激励の句をお送りいたします。

研究室を陰から支えていただいております、松岡一代氏、田代陽子氏、鷹野玲美氏、山口彰子氏、山崎祥子氏の秘書の方々にも、大変お世話になりました。ホームページ関連の業務の関係で、頻繁に出入りした時期がございましたが、その際にも、丁寧に、親しげに接していただきました。2年間、本当にありがとうございました。

既に研究室を卒業なされた松久直司氏には、前テーマにおいて様々なご指導を賜りました。前の研究テーマは大成することは適いありませんでしたが、これは私のリサーチ不足であると今になって漸く気づきました。本当に申し訳ございません。また、こんな私にアドバイスをし続けていただきありがとうございました。

同じく嶋田啓氏には、私が研究室のメンバーに加わったばかりの際の先輩であり、右も左もわからない私に様々なことを教えていただきました。私にとって研究室における師表となる人でした。また、親しげに接していただいたことを覚えています。1年の短い間でし

たが誠にありがとうございました。

同じく李哲孝氏には、私が研究室のメンバーに加わったばかりの際の先輩であり、親しげに接していただいたことを覚えています。また、様々な実験機器の使用方法を教えていただきました。こちらも1年の短い間でしたが誠にありがとうございました。

同じく **Porrathon Tantitarntong** 氏は、この研究の前任者であり、真空紫外光照射装置の使用手法や、SAM の浸漬方法など、細かく教えていただきました。接しやすい人柄で、私にも親しく接していただきました。1年半の間、誠にありがとうございました。

最後に、染谷横田研究室、小野寺研究室の一同様に改めて深い感謝を申し上げます。

理化学研究所の福田憲二郎氏には、AC-3 の使用方法について教えていただきました。また、実験についてのアドバイスもいただきました。誠にありがとうございました。

同研究所の但馬研究室の但馬敬介氏、中野恭兵氏には、氏の研究室の保有している AC-2 および XPS をお貸しいたゞき、誠にありがとうございました。これらがなければ研究に支障がきたす虞がございましたため、非常に助かりました。重ね重ね御礼申し上げます。

理研計器の中島嘉之氏にはケルビン法による仕事関数のご提案をしていただきました。こちら、研究に非常に大事なことであったので、非常に助かりました。ここに御礼申し上げます。

また、研究室以外での生活を支えていただいた家族の方々にも感謝いたします。おかげで、修士2年間の生活を円満に過ごすことができました。

最後に、多くの方々に支えられてこの研究が進められたこと、関わりのあるすべての人に深甚たる感謝を申し上げます。

実績リスト

主著

(Poster) S. Tanaka, et al, "Surface Modification of Transparent Electrode Using Self-Assembled Monolayers and Vacuum Ultraviolet Treatment", CEMSupra2018, P-105, 2018/01/10

主著以外

柏嶋 始, ポラボン タンティターントーン, 田中 聡史, 横田 知之, 染谷 隆夫 “真空紫外光を用いたフッ化自己組織化単分子膜の表面改質”, 第 65 回応用物理学会 春季学術講演会, 2018 年 03 月。

参考文献

- [1] K.-J. Baeg, M. Binda, D. Natali, M. Caironi, and Y.-Y. Noh, "Organic Light Detectors: Photodiodes and Phototransistors", *Adv Mater.*, 2013, 25, 4267–4295
- [2] Y. (M.) Yang, W. Chen, L. Dou, W.-H. Chang, H.-S. Duan, B. Bob, G. Li, and Y. Yang, "High-performance multiple-donor bulk heterojunction solar cells", *Nature Photonics*, 2015, 9, 190–198.
- [3] J. S. Kim, J. H. Park, J. H. Lee, J. Jo, D. -Y. Kim, and K. Cho, "Control of the electrode work function and active layer morphology via surface modification of indium tin oxide for high efficiency organic photovoltaics", *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91, 112111.
- [4] P. Tantitarntong, P. Zalar, N. Matsuhisa, K. Nakano, S. Lee, T. Yokota, K. Tajima, and T. Someya, "High Sensitivity Tuning of Work Function of Self-Assembled Monolayers Modified Electrodes Using Vacuum Ultraviolet Treatment", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9, 28151–28156
- [5] P. Prisawong, P. Zalar, A. Reuveny, N. Matsuhisa, W. Lee, T. Yokota, and T. Someya, "Vacuum Ultraviolet Treatment of Self-Assembled Monolayers: A Tool for Understanding Growth and Tuning Charge Transport in Organic Field-Effect Transistors", *Adv Mater.*, 2016, 28, 2049–2054.
- [6] C. -H. Chiang, H. Ishida, and J. L. Koeing, "The Structure of γ -Aminopropyltriethoxysilane on Glass Surfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, 1980, 74, 396-404.
- [7] R. Maoz, and J. Sagiv, "PENETRATION CONTROLLED REACTIONS IN ORGANIZED MONOLAYER ASSEMBLIES III. ORGANIC PERMANGANATE INTERACTION WITH SELFASSEMBLING MONOLAYERS OF LONG CHAIN SURFACTANTS", *Thin Solid Films*, 1985, 132, 135-151.
- [8] 杉村博之、“自己集積化単分子膜”、
<http://www.nsa.mtl.kyoto-u.ac.jp/wp-content/uploads/2014/02/Introduction-To-SAM.pdf>、[Online]: 2017 年 2 月
- [9] D. M. Alloway, M. Hofmann, D. L. Smith, N. E. Gruhn, A. L. Graham, R. Colarado. Jr., V. H. Wyszocki, T. R. Lee, P. A. Lee, and N. R. Armstrong, "Interface Dipoles Arising from Self-Assembled Monolayers on Gold: UV-Photoemission Studies of Alkanethiols and Partially Fluorinated Alkanethiols", *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 11690-11699
- [10] B. de Boer, A. Hadipour, M. M. Mandoc, T. van Woudenberg, and P. W. M. Blom, "Tuning of Metal Work Functions with Self-Assembled Monolayers", *Adv. Mater.*

2005, 17, 621-625.

- [11] O. T. Hofmann, D. A. Egger, and E. Zojer, "Work-Function Modification beyond Pinning: When Do Molecular Dipoles Count?", *Nano. Lett.*, 2010, 10, 4369–4374.
- [12] Y. Arima, H. Iwata, "Effect of wettability and surface functional groups on protein adsorption and cell adhesion using well-defined mixed self-assembled monolayers", *Biomaterials*, 2007, 28, 3074–3082.
- [13] C. A. Widrig, C. Chung, and M. D. Porter, "The electrochemical desorption of n-alkanethiol monolayers from polycrystalline Au and Ag electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 310, 335-359.
- [14] N. Nishida, M. Hara, H. Sasabe, and W. Knoll, "Thermal Deposition Spectroscopy of Alkanethiol Self-Assembled Monolayer on Au(111)", *Jpn. J. Appl. Phys.* 1996, 35, 5866-5872.
- [15] M. M. Walczak, D. D. Popenoe, R. S. Deinhammer, B. D. Lamp, C. Chung, and M. D. Porter, "Reductive Desorption of Alkanethiolate Monolayers at Gold A Measure of Surface Coverage", *Langmuir*, 1991, 7, 2687-2693.
- [16] S. Song, R. A. Clark, and E. F. Bowden, "Characterization of Cytochrome *c*/Alkanethiolate Structures Prepared by Self-Assembly on Gold", *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 6564-6572.
- [17] A. J. Wagner, G. M. Wolfe, and D. H. Fairbrother, "Atomic oxygen reactions with semifluorinated and n-alkanethiolate self-assembled monolayers", *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 120, 3799-3810.
- [18] K.-Y. Wu, S.-Y. Yu, and Y.-T. Tao, "Continuous Modulation of Electrode Work Function with Mixed Self-Assembled Monolayers and Its Effect in Charge Injection", *Langmuir*, 2009, 25(11), 6232–6238.
- [19] T. Sekitani, Y. Noguchi, U. Zschieschang, H. Klauk, and T. Someya, "Organic transistors manufactured using inkjet technology with subfemtoliter accuracy", *PNAS*, 2008, 105, 4976-4980.
- [20] U. Zschieschang, F. Ante, M. Schlörholz, M. Schmidt, K. Kern, and H. Klauk, "Mixed Self-Assembled Monolayer Gate Dielectrics for Continuous Threshold Voltage Control in Organic Transistors and Circuits", *Adv. Mater.*, 2010, 22, 4489–4493.
- [21] 伊藤篤義、東京大学工学系研究科 電気系工学専攻 平成 25 年度修士論文
- [22] S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa, and Y. Iwasa, "Control of carrier density by self-assembled monolayers in organic field-effect transistors", *Nature Materials*, 2004, 3, 317-322.

- [23] E. L. Hanson, J. Schwartz, B. Nickel, N. Koch, and M. F. Danisman, "Bonding Self-Assembled, Compact Organophosphonate Monolayers to the Native Oxide Surface of Silicon", *J. AM. CHEM. SOC.*, 2003, 125, 16074-16080.
- [24] C. Yan, M. Zharnikov, A. Golzhauser, and M. Grunze, "Preparation and Characterization of Self-Assembled Monolayers on Indium Tin Oxide", *Langmuir*, 2000, 16, 6208-6215.
- [25] S. Asakura, M. Hirota, and A. Fuwa, "Fabrication of microstructured copper on an indium–tin–oxide surface using a micropatterned self-assembled monolayer as a template", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2003, 21, 1152-1156.
- [26] A. I. A. Soliman, T. Ichii, T. Utsunomiya, and H. Sugimura, "Chemical conversion of self-assembled hexadecyl monolayers with active oxygen species generated by vacuum ultraviolet irradiation in an atmospheric environment", *Soft Matter*, 2015, 11, 5678-5687.
- [27] M. Dubey, T. Weidner, L. J. Gambie, and D. G. Castner, "Structure and Order of Phosphonic Acid-Based Self-Assembled Monolayers on Si(100)", *Langmuir*, 2010, 26(18), 14747–14754.
- [28] S. A. Paniagua, P. J. Hotchkiss, S. C. Jones, S. R. Marder, A. Mudalige, F. S. Marrikar, J. E. Pemberton, and N. R. Armstrong, "Phosphonic Acid Modification of Indium-Tin Oxide Electrodes: Combined XPS/UPS/Contact Angle Studies", *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 7809–7817.
- [29] D. Ohayon, C. Pitsalidis, A. -M. Pappa, A. Hama, Y. Zhang, L. Gallais, and R. M. Owens, "Laser Patterning of Self-Assembled Monolayers on PEDOT:PSS Films for Controlled Cell Adhesion.", *Adv. Mater. Interfaces*, 2017, 1700191.
- [30] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kreibel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, "Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. ", *Chemical Reviews*, 2005, 105, 1103–1169.
- [31] C. Liu, Y. Xu, and Y. -Y. Noh, "Contact engineering in organic field-effect transistors", *Materials Today*, 2015, 18, 79-96.
- [32] N. S. Bhairamadgi, S. P. Pujari, F. G. Trovela, A. Debrassi, A. A. Khamis, J. M. Alonso, A. A. Al Zahrani, T. Wennekes, H. A. Al-Turaif, C. van Rijn, Y. A. Alhamed, and H. Zuilhof, "Hydrolytic and Thermal Stability of Organic Monolayers on Various Inorganic Substrates", *Langmuir*, 2014, 30, 5829–5839.
- [33] L. Huo, P. Du, H. Zhou. K. Zhang, and P. Liu, "Fabrication and tribological properties of self-assembled monolayer of n-alkyltrimethoxysilane on silicon: Effect of SAM alkyl chain length", *Applied Surface Science*, 2017, 396, 865-869.

- [34] L. Hong, H. Sugimura, O. Takai, N. Nakagiri, and M. Okada, "Alkylsilane Self-Assembled Monolayer Photolithography: Effects of Proximity Gap on Photodegradation and Patterning Resolution", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, 42, L 394-L 397
- [35] 杉村博之、“真空紫外光による高分子材料の大気圧表面改質”、
https://www.jstage.jst.go.jp/article/sfj/63/12/63_751/_pdf、[Online]: 2017 年 2 月
- [36] K. Nishiyama, T. T. Kie, and I. Taniguchi, "Phase Separation of an Unsymmetrical Disulfide SAM at an Evaporated Au(111) Electrode Monitored by Reductive Desorption and the Electrochemical Response of Cytochrome *c*", *Chemistry Letters*, 1999, 753-754.
- [37] R. E. Huffman, Y. Tanaka, and J. C. Larrabee, "Nitrogen and Oxygen Absorption Cross-Sections in the Vacuum Ultra-violet", *Discuss Faraday Soc.*, 1964, 37, 159-166.
- [38] H. Sugimura, K. Ushiyama, A. Hozumi, and O. Takai, "Micropatterning of Alkyl- and Fluoroalkylsilane Self-Assembled Monolayers Using Vacuum Ultraviolet Light", *Langmuir*, 2000, 16, 885-888.
- [39] 東京化成工業株式会社、“1-dodecanethiol”、
<http://www.tcchemicals.com/eshop/ja/jp/commodity/D0970/>、[Online]: 2018 年 2 月
- [40] PCI Synthesis, “Phosphonic Acids” ,
<http://www.pcisynthesis.com/type/phosphonic-acids/>、[Online]: 2018 年 2 月
- [41] ウシオ電機、“プリンタブル パターニング用光源ユニット 「VUV アライナー」”、
<https://www.ushio.co.jp/jp/products/1005.html?tab=lineup>、[Online]: 2018 年 2 月
- [42] 大気中光電子分光装置 AC-3 取扱説明書
- [43] F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.*, 1964, 12, 40-52.
- [44] D. K. Owens, R. C. Wendt, "Estimation of the Surface Free Energy of Polymers", *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*, 1969, 13, 1741-1747.
- [45] D. Y. Kwok, and A.W. Neumann, "Contact angle measurement and contact angle interpretation", *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, 81, 167-249.
- [46] R. N. Shimizu, N. R. Demarquette, "Evaluation of Surface Energy of Solid Polymers Using Different Models", *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 76, 1831-1845.
- [47] 山下大輔、石崎温史、“金属表面及び資料の大気中光電子収量分光法によるその場観察”、
https://www.jstage.jst.go.jp/article/bunsekikagaku/66/5/66_333/_pdf、[Online]: 2018 年 2 月
- [48] A. W. C. Lin, N. R. Armstrong, and T. Kuwana, "X-ray Photoelectron/Auger Electron Spectroscopic Studies of Tin and Indium Metal Foils and Oxides", *ANALYTICAL CHEMISTRY*, 1997, 49, 1228-1235.

- [49] B. Marchon, J. Carrazza, H. Heinemann, and G. A. Somorjai, "TPD AND XPS STUDIES OF O₂, CO₂, AND H₂O ADSORPTION ON CLEAN POLYCRYSTALLINE GRAPHITE", *Carbon*, 1988, 26. 507-514.

付録 A. SAM 修飾の濃度、時間依存性

チオールの場合

4章での再現性についての結果によると、チオールを用いた場合、濃度が3 mMの溶液の下で浸漬処理を行うと、水接触角の再現性が著しく悪いという問題点が生じた。本研究の実験結果の一つであり、最も水接触角の大きい（SAM 浸漬処理を行わない場合の ITO 表面の水接触角の差が最も大きい）場合では104.5°と得られているため、適切な条件を維持することによりその水接触角の近傍値が得られるはずである。また、チオール原液（つまりは濃度が無限大の溶液と捕捉することができる）による浸漬処理を行う場合、水接触角がより大きくなるという報告もある^[24]。そのため、濃度3 mMのチオール溶液の代わりに、チオール原液を用いて浸漬処理を行った。但し、原液に不純物が溶け込まないように、濃度3 mMのチオール溶液の場合とは異なり、窒素雰囲気内で浸漬処理を行っている。この場合の実験結果を表 11 に載せる。

表 11.チオール溶液、原液による水接触角のばらつきの違い。

| 測定表面 | 水接触角の平均値 | 水接触角の標準偏差 |
|--|----------|-----------|
| ITO （3 mM Dodecanethiol 溶液に 18 時間浸漬処理後） | 83.5° | 12.1° |
| ITO （Dodecanethiol 原液 acid 溶液に 18 時間浸漬処理後） | 100.3° | 1.6° |

また、浸漬処理後の洗浄プロセスを実験方法に記載されているものに加え、超音波による洗浄（洗浄容器（シャーレ）にサンプルを置き、容器を超音波洗浄機に置いたのち、洗浄機を起動しつつエタノールを加え、10 分程度待機したのち、サンプルを取り出し、表面をエタノールでリンスし、窒素ガンを用いて乾燥させる。）を行ったところ、水接触角が減少していることが判明した。

一考察

濃度3 mMのチオール溶液とチオール原液とを用いた浸漬処理後の ITO サンプルについて、水接触角の標準偏差がそれぞれ83.5°、12.1°となり、平均値についてはそれぞれ100.3°、1.6°となった。水接触角の平均値が溶液よりも原液を用いるほうが大きく（SAM 浸漬処理を行わない場合の ITO 表面の水接触角の差が最も大きく）、かつ標準偏差が小さいことを踏まえると、原液を用いた場合のほうが水接触角のばらつきが小さい。このことから、チオール原液を用いればより再現性が向上するといえる。但し、同じアルキル鎖長のホスホン酸であり Head group の異なる dodecylphosphonic acid は0.28°であることを踏まえると、ITO の

表面改質についていえばチオールよりもホスホン酸の形成のほうが再現性という面で好ましいことがわかる。洗浄の度合いによってはチオールの水接触角が変化することが言え、ITO 表面とチオールの結合が弱い可能性があるが、いずれにせよ、ITO にチオール膜を形成する場合は、再現性が乏しくなる傾向があることは間違いない。

ホスホン酸の場合

ホスホン酸の場合、濃度が3 mMの溶液の下で 18 時間の浸漬処理を行うと、再現性の高い（水接触角の偏差が少ない）結果が得られた。この結果を受け、浸漬処理を行う際のホスホン酸の溶液濃度、浸漬時間の影響を調査するため、ホスホン酸として Tetradecylphosphonic acid の濃度を1 mM、浸漬時間を 10 分に変更したところ、水接触角が108.1°と計測された。さきの結果である、濃度が3 mMの溶液の下で 18 時間の浸漬処理を行った場合の水接触角である109.1°と比較しても、差が1.0°のみであることがわかる。このことから、少なくとも水接触角の調整を目的とした ITO 表面の改質においては、ホスホン酸

の濃度および浸漬処理における時間の影響は重要なファクターではないことがわかる。但し、高濃度、長時間の浸漬処理を行った場合のほうがホスホン酸による水接触角の変化が大きいことは確かであるため、今回の実験では、濃度が3 mMの溶液の下で 18 時間の浸漬処理を行った。

付録 B. SAM 修飾なしでの VUV 照射処理およびプラズマ処理による水接触角の経時変化

さきほど述べた通り、VUV 処理とプラズマ処理は、表面に親水性を持たせる点や、酸素分子を利用している点で、プラズマ処理と似ている。そこで、この親水化は一時的なものである。実際に本研究では ITO に SAM 浸漬処理前に行う条件と同条件の下でプラズマ処理したのち、その経時変化について調査した。図 40 に、5 分、300 W の条件下でプラズマ処理を行った場合におけるサンプルの水接触角の経時変化を示す。図 41 に、VUV 照射処理を 70 秒行った場合におけるサンプルの水接触角の経時変化を示す。

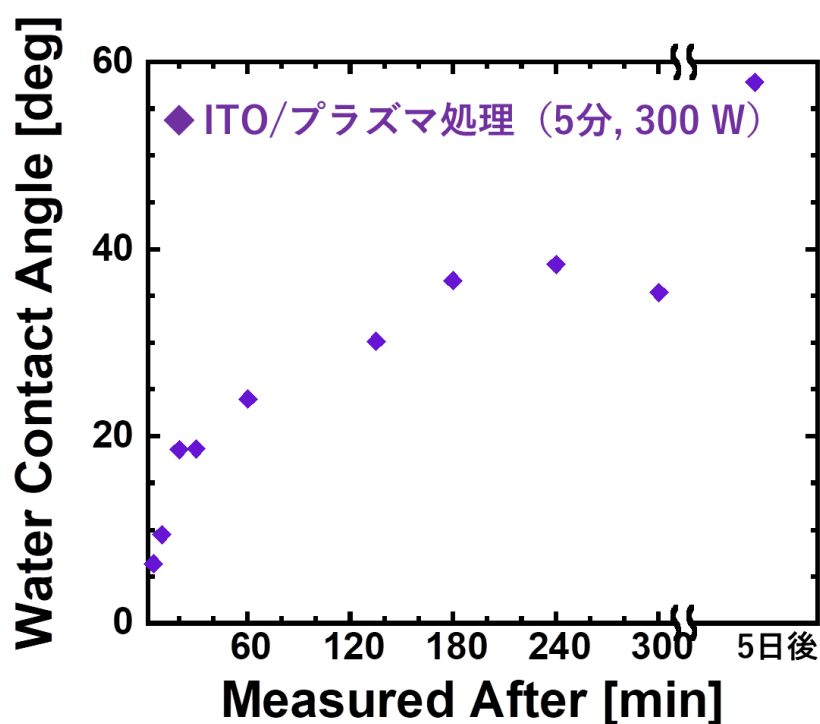


図 40. VUV 照射時間と水接触角の変化の関係。SAM 溶液による浸漬処理を行っていない。

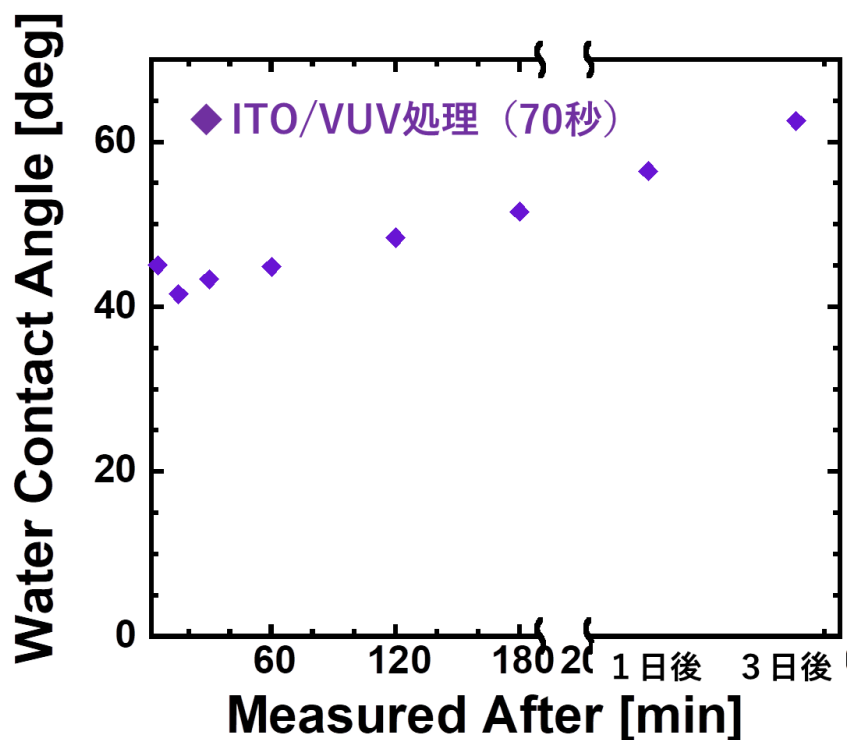


図 41. VUV 照射時間と水接触角の変化の関係。SAM 溶液による浸漬処理を行っていない。

一考察

図 40 を見ると、要はプラズマ処理 5 分後での水接触角は 6.4° であるのに対し、30 分経過後は 18.7° 、3 時間もすれば 36.7° にまで戻ることから、プラズマ処理後による表面改質は一時的であることが言える。また同様に、図 41 より、VUV 照射直後の水接触角は 45.5° であったのに対し、1 時間経過では 44.9° 、1 日経過後は 56.5° となったことが確認される。VUV 処理を行うことで直後は ITO 表面が親水化しているのだが、その効果は時間経過とともに薄まり、徐々に VUV 処理を行っていない ITO 表面に近づいていくことが見て取れる。

付録 C. 水接触角およびエチレングリコール接触角

図 35 および図 36 に載せた計算結果データのもとになっている水接触角およびエチレングリコール接触角のグラフをそれぞれ、図 42 および図 43 に載せる。

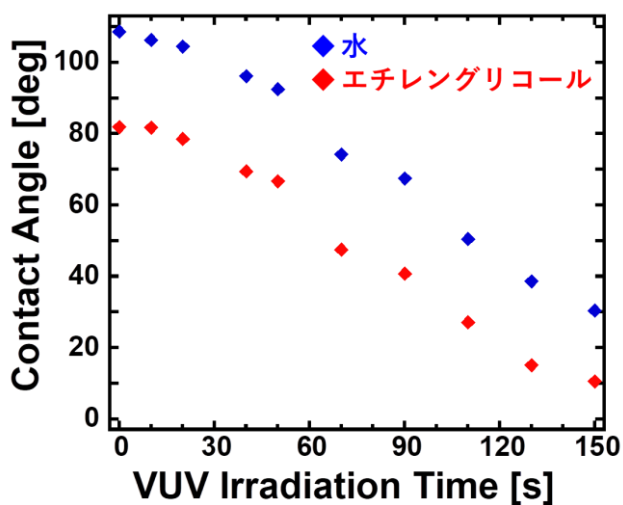


図 42. 図 35 の元データとなっている、VUV 照射時間と水接触角およびエチレングリコール接触角の変化の関係。

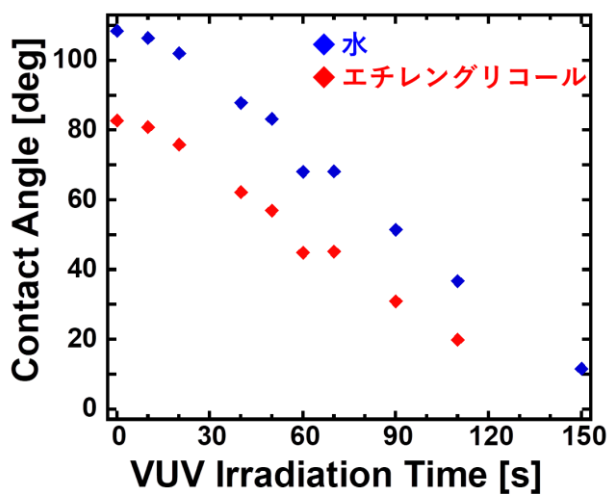


図 43. 図 36 の元データとなっている、VUV 照射時間と水接触角およびエチレングリコール接触角の変化の関係。