

有機材料を用いた電子・光デバイスの
作製と評価に関する研究

元谷 卓

目次

第1章 序論

1-1 緒言	1
1-2 本研究の背景	1
1-3 本研究の目的	5
1-4 本論文の概要	7
参考文献	8

第2章 有機薄膜の作製技術と成長モデル

2-1 薄膜作製法	10
2-1-1 真空蒸着法	11
2-1-2 分子線エピタキシ (MBE) 法	12
2-1-3 スピンコート法	14
2-1-4 キャスティング法	14
2-2 有機薄膜の成長モデル	14
2-3 実験材料	16
2-3-1 バナジルフタロシアニン (VOPc)	16
2-3-2 アルカリハライド	19
2-3-3 ポリ(3-アルキルチオフェン)とポリ(3-ヘキシルチオフェン)	20
2-3-4 ペンタセンとペンタセン前駆体	21
参考文献	22

第3章 薄膜の形態、配向および配列と非線形光学特性評価法

3-1 原子間力顕微鏡 (AFM)	24
3-2 Vis/UV 分光光度計	25
3-3 X回折装置 (XRD)	25
3-4 表面粗さ計	26
3-5 メーカ・フリッジ法	26
参考文献	28

第4章 アルカリハライド基板上に堆積したバナジルフタロシアニン薄膜の初期堆積とナノ結晶の作製

4-1 実験方法	29
4-2 アルカリハライド基板上のフタロシアニンの配向	29
4-3 塩化カリウム (KCl) 基板上に堆積された VOPc 薄膜の堆積機構とその形態、配向 及び配列	31
4-4 臭化カリウム (KBr) 基板上に堆積した VOPc 薄膜の堆積機構とその形態と配向 および配列	41
4-5 臭化カリウム (KBr) 基板上に作製された VOPc ナノ結晶の形態とその配向 および配列評価①	46

4-6 臭化カリウム (KBr) 基板上に作製された VOPc ナノ結晶の形態とその配向 および配列評価②	53
4-7 臭化カリウム (KBr) 基板上に作製された VOPc ナノ結晶の電気伝導特性	60
4-8 臭化カリウム (KBr) 基板上に作製された VOPc ナノ結晶の非線形光学特性	61
4-9 まとめ	62
参考文献	63

第5章 有機光スイッチ

5-1 はじめに	64
5-2 薄膜導波路の非線形光学特性および光双安定特性	65
5-2-1 光双安定素子	65
5-2-2 準導波路形光双安定素子の光双安定評価	65
5-2-3 使用材料とプリズム結合導波路作製法	66
5-2-4 有機ガス処理方法	68
5-2-5 プリズム結合導波路による光双安定特性評価装置の構成	68
5-3 PMMA/P3HT 複合膜を用いたプリズム結合導波路の光双安定特性	70
5-4 有機ガス処理による複合膜の非線形光学特性向上の効果	71
5-5 まとめ	72
参考文献	73

第6章 ポリ(3-ヘキシルチオフェン)を用いた電界効果トランジスタ

6-1 はじめに	75
6-2 P3HT 電界効果トランジスタの作製	75
6-2-1 基板処理	75
6-2-2 基板の処理手順	76
6-2-3 ゲート絶縁膜の作製	76
6-2-4 電極蒸着	77
6-3 P3HT 薄膜の作製	77
6-4 電界効果移動度測定法	77
6-5 スピンコート法とキャスト法により作製された P3HT 薄膜を有する OFET の 電気特性	78
6-6 Cross-linked PVP で作製された OFET の電気特性とトランスファー特性	81
6-7 トップコンタクト型で作製された有機電界効果トランジスタの特性	83
6-8 基板表面処理されたゲート絶縁膜を有する OFET の性能	85
6-9 異なる純度の P3HT で作製された OFET の不純物の効果	87
6-10 まとめ	88
参考文献	89

第 7 章 ペンタセン前駆体から作製した活性層を有する有機電界トランジスタ (OFET) の性能評価

7-1 可溶ペンタセン前駆体(13, 6- <i>N</i> -Sulfinylacetamidopentacene)で作製された活性層を有する有機電界効果トランジスタ (OFET) の作製とその性能評価	90
7-2 ペンタセン前駆体(6, 13-Dihydro-6, 13-methanopentacene-15-one[DMP])で作製された活性層を有する電界効果トランジスタの作製とその性能評価	95
7-3 まとめ	97
参考文献	97

第 8 章 総括

8-1 緒言	98
8-2 本研究により得られた知見	98
8-3 本研究における今後の展望	99
参考文献	100

謝辞	101
本研究に関する業績	102

第1章 序論

1-1 緒言

現代社会を支えている高度に発達したエレクトロニクスデバイスの心臓部にあるのは、シリコン(Si)をはじめとする半導体材料にサブミクロン以下のきわめて微細な加工を施したLSI、VLSI、ULSIなどである。しかし、微細化(サブミクロン以下の)加工技術の限界、その高コスト化のため、現在の最先端エレクトロニクス、光エレクトロニクス技術の延長で、より高速、高性能、小形、軽量、低価格のデバイスを実現することは、難しい。しかも、現在の最先端光・電子デバイスの性能は人間の脳をはじめとする生物の備えている能力には遥かに及ばない。この生物の高度な能力を担う生体物質は無機系元素からできているのではなく、いわゆる有機分子を構成する主要元素H, C, O, N, S……などである。このことから、有機デバイスは従来の半導体デバイスと全く概念を異にする。有機分子を用いた高性能の機能発現が可能であり、21世紀を支える材料、素子、デバイスの主流となり得ると考えられる。¹⁻⁵⁾

1954年に、有機導電性材料として、芳香族化合物ペリレン-臭素が発見され、また、有機金属TTF-TCNQが発見され、注目されるようになった。その後、ポリアセチレンの合成、ドーピングによる金属ポリアセチレンの発見によって、導電性高分子、 π 共役系の高分子、 π 共役系オリゴマーの設計、合成が飛躍的に進展し、それらを用いた応用研究が活発化し、有機・高分子系の高性能材料開発や高性能光・電子有機デバイスの実現に向け、研究・開発が加速度的に進展している。⁶⁾

1-2 本研究の背景

21世紀の社会基盤を支える科学技術は、無機半導体のシリコンをベースとするエレクトロニクスの時代から、有機材料の持つメリットである環境性、低コスト、軽量性、耐衝撃性、フレキシブル性、易加工性などのメリットを十分に生かした有機エレクトロニクス・有機光エレクトロニクスが重要な役割を果たすことが期待される^{2,7)}。このためには、多機能光学・電子材料とそれらの素子化技術の研究開発が不可欠である。しかし、有機材料の機能が不十分であったため、ハイパワーレーザーの波長変換、光導電性を利用した感光体などの一部分に実用化されるに止まっていた⁷⁾。その主な原因は有機結晶作製の難しさにある。無機材料の単結晶半導体が結晶の純度、結晶性、エネルギー帯構造についてほぼ完全な状態であるのに対し、有機材料はどの点についても不完全である⁸⁾。有機材料を用いた素子の高性能を引き出すためには、多彩な構造的特徴を有する有機材料の構造要因を制御する必要がある⁶⁾。

有機材料は炭素、水素により構成される化合物と、その誘導体である。誘導体としては、O、N、S、P、ハロゲンなどのヘテロ原子を含むもので、共有結合により構成された有限の分子の集合体である。このことが、他の素材、金属、セラミックスなどと比べ、多くの特

長と欠点を持つことになる。金属、セラミックスがそれぞれ金属結合、共有結合性のあるイオン結合により構成された巨大分子であるのに対して、有機材料は有限の分子の集合体であることから、分子と分子の間は弱いファン・デル・ワールス力または水素結合により結合されている。したがって、比較的低温で、加工することができる。高分子材料においては、金属、セラミックスより低温で加工することができ、複雑な形状のものを一体成型することができる。原材料→加工→使用→廃棄という一つの製品のライフサイクルにおいて、地球上の資源の消費が最少になるとともに、これらのサイクルに付随して発生する公害も最少となり、またリサイクルも容易になるという大きな期待がかけられている。その意味で、最も省エネルギー素材でもあると言える。⁹⁾

有機材料、高分子材料の分子間力が弱いことは、その機械的強度が金属、セラミックスに比べ小さいことになるが、共有結合力を十分発揮できるような、配向結晶化、複合化を行なうことにより、金属に劣らない、あるいはそれ以上の剛性を持たせることも可能である。有機材料は一般に絶縁体であるが π 共役系を入れることにより半導体から金属的導電体までつくることができるようになってきた。特に各種の機能を持たせて、エネルギー変換、光感応特性など、きわめて多様な役割を果たすことができる。有機材料の多様性は、一つの大きな特徴である⁹⁾。

数多くの有機材料の中でも、 π 電子系分子は注目を集めている。 π 電子系分子材料が、光吸収、発光、電荷発生、電荷輸送、非線形光学効果などユニークな特性を示す。このような特性をもっている π 電子系分子材料は、有機半導体、導体、非線形光学、電荷輸送、光電変換、発光材料など光・電子機能材料として注目され、集中的に研究されている分野である。さらに、エレクトロニクス・オプトエレクトロニクス・フォトニクスデバイスへの応用が研究され、実用化が進展している⁶⁾。

π 電子系分子群は、低分子、オリゴマー、および高分子に大別することができる。 π 電子系有機低分子には、各種の π 電子系化合物および色素(顔料、染料)がある。 π 電子系高分子には、直鎖状 π 共役系高分子、面状 π 共役系高分子および側鎖に π 電子系を有する高分子がある。構造を制御した π 共役系オリゴマーは、低分子と π 共役系高分子との中間材料で、新しい π 電子系の一群として注目されている。最近とくに興味をもたれているエレクトロニクス、オプトエレクトロニクスデバイスの例を、以下に示す。有機電界効果トランジスタは、液晶表示素子や有機 EL 素子におけるアクティブマトリックス駆動方式の回路や集積回路におけるスイッチング素子として用いられている。クリーンエネルギーである太陽光を利用する有機光電変換素子、すなわち、有機太陽電池は、エネルギー問題解決の観点から、最近大きな脚光を浴び、研究の進展が著しい。有機 EL 素子は、液晶に代わる次世代のディスプレイ素子として、研究開発が行なわれて、一部実用化している⁶⁾

非線形光学材料としての有機分子・オリゴマー・高分子材料の優位性は分子空間に閉じ込められ、極めて動きやすく、分極し易い π 電子による。有機・高分子材料の長所は従来の金属・半導体と無機誘電体の中間の電子構造を対称性や次元性を含めて、設計、構築出

来ることにある。このように電子状態を含めた構造制御技術の高度化次第で有機分子・オリゴマー・高分子材料がより広汎な応用の可能性を有している⁷⁾。

共役 π 電子分子系で構成された「色素」と呼ばれる一群は、多くの場合、分子内電荷移動構造をとる。そのため、興味ある電子的、光学的挙動が期待できる。特に、フタロシアニン系化合物は合成が比較的容易であり、耐熱性、耐光性、耐薬品性等の使用特性の面で優れている¹⁰⁾。そのため、古くから活発な研究が行われ、顔料としての用途だけではなく、図 1-1 に示すように、ガスセンサ、太陽電池、非線形光学素子、有機電界効果トランジスタ、有機電界効果発光素子などの有機光エレクトロニクス・有機エレクトロニクスの中心的な役割を果たすと期待され、すでに、電子写真感光体のように、重要な有機材料として実用化されているものもある¹¹⁾。多くのフタロシアニン化合物は昇華性を示し、しかも室温での蒸気圧が低いため真空中での取り扱いが容易である。特に、清浄な基板を用いることで、基板の原子配列の影響を強く受けて分子が配列するエピタキシャル膜が作製でき、従来にない結晶構造を持つ薄膜を作製できる点で期待される。歴史的には、フタロシアニン化合物は、有機蒸着膜の中でエピタキシャル成長が確認された最初の材料でもある¹²⁾。

大部分の無置換フタロシアニンは大きな 3 次非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ を示さないが、軸配位子に基づく永久双極子が存在するクロロガリウムフタロシアニン(C1GaPc)、フルオロアルミニウムフタロシアニン(FA1Pc)¹³⁾、バナジルフタロシアニン(VOPc)などの薄膜は 10^{-10} esu という比較的大きな $\chi^{(3)}$ が見出されている¹⁴⁻¹⁶⁾。フタロシアニン化合物は、大環状 π 電子系の中心に金属イオンが配位した構造であり、中心金属を変えることにより、その物性を変化させられる。また、その分子構造は円盤状という単純なものであるが、分子の積み重なり方の違いにより結晶状態では多型を示し、それによっても物性が変化する⁹⁾。さらに、薄膜を形成する分子の配列、配向は下地の基板の種類に依存することが、ガラス、雲母、グラファイト、アルカリハライド結晶などの研究から明らかにされている¹⁷⁻²¹⁾。すなわち、フタロシアニン化合物は、分子レベル、ナノ結晶レベルの構造とその応用特性を結びつけて考察することが重要である¹⁴⁾。

バナジルフタロシアニン(VOPc)は優れた光学的・電気的特性を示し、熱・光・電子線に対して強い耐性を持つため、光・有機エレクトロニクス材料の中心的役割を果たすと考えられる^{10,12)}。清浄な基板を用いることで、基板の原子配列の影響を強く受けて分子が配列するエピタキシャル膜が作製され、従来にない結晶構造を持つ薄膜を作製できる²²⁻²⁸⁾。一般的に、VOPc のような極性構造を有する分子を用いて膜が形成されれば焦電性、圧電性や光電性が発現される⁸⁾。VOPc 分子の相互作用を最適化することで種々の非線形光学効果を発現することから、光スイッチング、光メモリ、光変調器などの基幹材料として期待されている^{28,29)}。

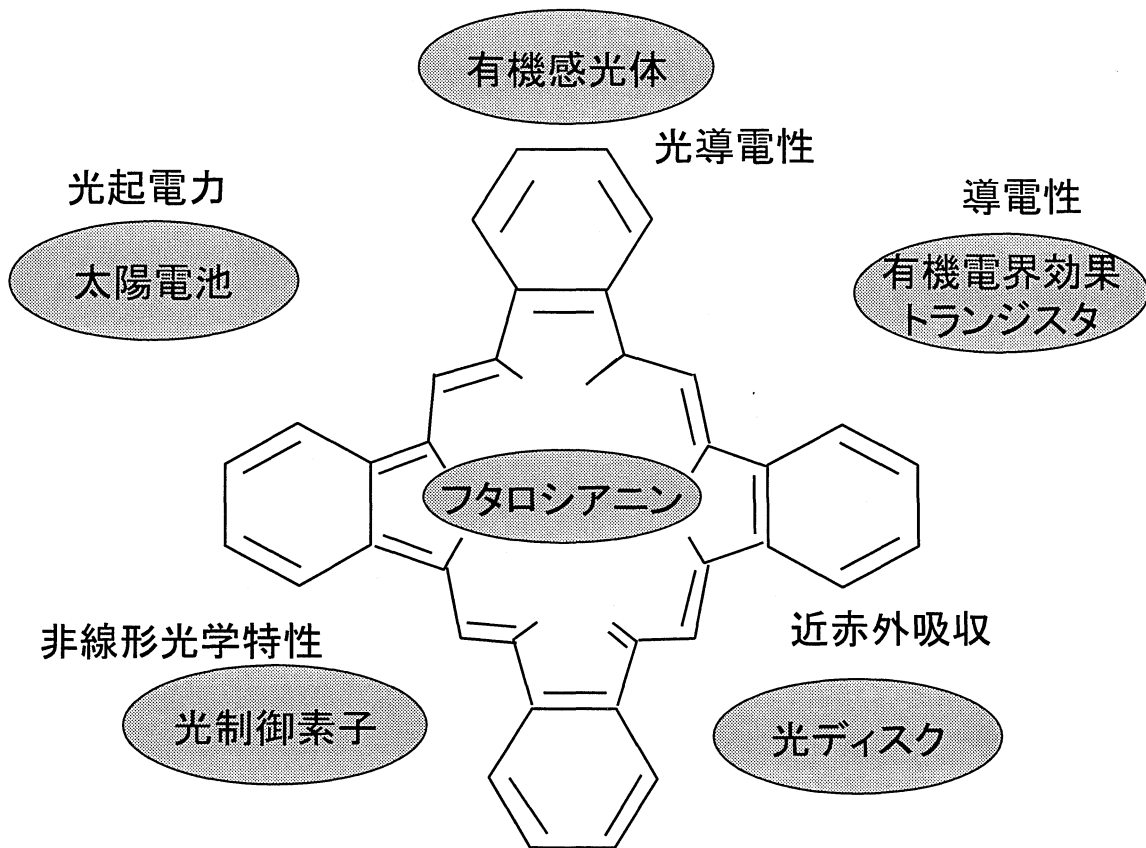


図 1-1 フタロシアニンの利用と応用 ³⁰⁾

また、有機半導体材料では、研究開発当初では、移動度が $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$ と低く、課題であった。しかしながら、新しい有機半導体材料の開発および材料の高純度化と薄膜作製技術の最適化による分子配向制御によって、この 20 年間で大幅な改善が実現している。最近では低分子系で $3\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上、高分子系で $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度の移動度が報告されている ³¹⁻³⁶⁾。この値はアモルファス-Si 薄膜トランジスタ (TFT) と同等以上の性能である。これまでに最も高い移動度を示す材料として知られている低分子系のペンタセン材料を用いた薄膜では、 $3\text{cm}^2/\text{Vs}$ の正孔移動度が報告されている ^{31, 32)}。ペンタセン分子は平面的でかつ直鎖的であるため、分子の長軸が直立した形で基板面と並行方向に積層して配向するので、分子間で π - π スタッキングを形成し、高キャリア移動度を実現する。さらに、ペンタセン薄膜は、シランカップリング剤による基板処理により表面状態を改善したゲート絶縁膜上では、基板温度や蒸着速度を最適化することにより結晶粒の大きな多結晶状態の薄膜形成が可能であり、高いキャリア移動度が報告されている ^{31, 32)}。また、シクロヘキサンの自己形成単分子層 (Self-Assembled Monolayer: SAM) を利用した基板処理により、さらに大きなペンタセン結晶粒が報告されていることから、ペンタセンは実用化に最も近い有機半導体材料である ^{31, 32)}。

低分子系材料の課題としては、溶媒に不溶であるため真空蒸着で薄膜を作製しなければならないということである。そのため、溶媒に可溶性前駆体からの薄膜作製法についても開発が進められている⁴⁰⁻⁴²⁾。また最近では、加熱した溶媒から結晶性の良いペンタセン薄膜を成長させる研究も行われている⁴³⁾。高分子系の材料は溶液プロセスにより容易に膜形成ができるため、印刷法によるロールツーロールのプロセスで低コスト化や大面積化が実現できるという大きなメリットがある。また、インクジェット法を用いることで、基板上に微細なパターンを直接描画して集積回路作製することも可能である。しかし、高分子系材料では低分子系に比べて分子配列の秩序度が小さいため、キャリア移動度が小さいという問題がある。しかしながら、立体規則性のポリ(3-ヘキシルチオフェン)(PR-P3HT)では、 $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ の大きな値を示すことが報告されている³¹⁻³⁴⁾。これは、この材料の側鎖が Head-to-Tail の配置でチオフェン環が立つため、主鎖のチオフェン環同士の重なりによる π - π スタッキングが形成されることで、高キャリア移動度を示すと考えられている。高分子材料系においても分子間の規則性を持たせることで、高いキャリア移動度を実現できることから、新しい高分子系材料の探索が盛んになってきている^{31, 32)}。

1-3 本研究の目的

有機導体、半導体材料が多数発見されて以来、有機材料の持つ特徴を十分に活用した有機光エレクトロニクス・有機エレクトロニクスへの関心が高まっている。有機材料を用いた有機光エレクトロニクス・有機エレクトロニクス素子の高性能化の為には、有機材料は多彩な構造的特徴を有するだけに構造要因を制御し、分子の配向・配列を制御した秩序構造膜、秩序構造結晶を作製し最適化する必要がある^{2, 3, 5, 6, 18)}。

優れた非線形光学特性を有する有機光エレクトロニクスデバイスの作製には、有機薄膜がエピタキシャル成長することが重要である。KBr(100)基板面上に堆積された VOPc 薄膜の分子配向が単一正方格子(3×3タイプ)で一軸配向し、KCl(100)面上では、VOPc 薄膜の分子配向が $\sqrt{10} \times \sqrt{10}$ -R $\pm 18.4^\circ$ の二軸で配向することが明らかにされた^{19, 22-26, 29-31)}。

一方、有機エレクトロニクスでは、有機半導体材料の開発および材料の高純度化と薄膜作製技術の最適化による分子配向制御によって、電界効果トランジスタ(FET)の移動度の大幅な改善が実現された。最近では低分子系で $3\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上、高分子系で $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ の移動度が報告されている³¹⁻³⁶⁾。

本論文では、有機材料を電子・光デバイスとして応用する為の幾つかの基礎研究を行った。

まず、アルカリハライド基板である塩化カリウム(KCl)、臭化カリウム(KBr)基板上に(VOPc)を堆積し、VOPc 蒸着膜に熱処理を施し、その初期成長過程に及ぼす基板の効果、VOPc ナノ結晶の形成、成長過程および形態、さらに、VOPc ナノ結晶の電気伝導と非線形光学特性を検討した。アルカリハライド上のフタロシアニン蒸着膜は島状成長で結晶が作製される。ただ、グレイン境界が増えるため、電気伝導性がグレイン境界によって制御されるの

で、ミクロンサイズの電気デバイスには好ましくない。しかし、ながら個々のグレインの結晶性は良く、成長条件の制御により、比較的大きな結晶の作製も可能である。有機薄膜の結晶構造やグレインサイズは、薄膜作成時の基板温度や薄膜作製速度などその薄膜作製条件に大きく依存する。基板温度を低温にして高速で有機半導体薄膜を作製するとグレインサイズは小さくなり、アモルファス性が強まる。一方で、基板を高温にして、低速で薄膜作製すると結晶性が強まり、グレインサイズも大きくなる傾向にある。ただし、基板温度を上げすぎると基板との接合性が悪化するなどの問題が生じるためこれらの条件を最適化する必要がある。そこで、アニーリング効果と製膜温度に注目し、良好な結晶が得られる最適条件を確立した。その結果、単結晶としての使用に耐え得るレベルの材料を作製した。

次に、有機エレクトロニクスでは、有機電界効果トランジスタ(OFET)の作製と性能評価を目指し、低分子半導体材料では、ペンタセン及び、ペンタセン前駆体から、高分子半導体材料では、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)で、OFET を作製した。現在までに報告されている OFET の多くは、絶縁層にシリコン酸化膜 (SiO₂) を用いたものである。そこで、絶縁膜に有機材料である架橋 Poly(4-vinylphenol)を用い、溶液法で絶縁膜を作製し、OFET の作製を試みた。

さらに、有機光エレクトロニクスでは、光双安定素子を作製した。3次非線形光学材料の候補である共役ポリマーの非線形光学特性が評価されるようになったのは、1980年代の末頃からであり、ほとんど行われていないのが現状である。これは、白川法によるポリアセチレンへのドーピングによる導電性向上の発見以降、共役ポリマー材料に関する研究の関心は主に導電性にあった為である。そこで、高い導電性を有し、立体規則性に優れたポリ(3-ヘキシルチオフェン)(PR-P3HT)に着目し、中でも、チオフェン環が2,5位で結合したポリチオフェンは、環の3位にアルキル基を導入することでクロロホルム等の有機溶媒に可溶になることから、Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl): Regioregular (RR-P3HT) を用いた。溶液法で P3HT 薄膜を作製し、有機デバイスへの応用の一環として、第3次非線形光学特性を利用した光双安定素子を作製し、評価・検討を行った。

一方で、熱や光に対して極めて安定な大環状 π 共役化合物であるフタロシアニン(Pc)誘導体の $\chi^{(3)}$ が共役高分子にも匹敵するものとして報告されて以来、様々な色素・顔料を含む共役低分子系の検討も行われるようになった。特に中心金属の配位子が平面上下で非対称構造になるフタロシアニンは、より大きな $\chi^{(3)}$ を示す傾向があることが明らかとなっている。そこで、私は、自発分極を有するバナジルフタロシアニン(VOPc)に着目し、大きな第3次非線形光学感受率を得るため、分子線エピタキシー(MBE)法でVOPc薄膜を作製し、VOPc薄膜の配向・配列、形態と結晶状態を評価、検討した。

1-4 本論文の概要

本論文は全 8 章から構成されており、

第 1 章では、本研究の背景、研究目的について概説した。

第 2 章では、薄膜作製法と実験材料について説明した。

第 3 章では、薄膜評価装置を概説した。

第 4 章では、アルカリハライド基板上に堆積されたバナジルフタロシアニン (VOPc) 薄膜の初期堆積と VOPc ナノ結晶成長過程を評価、検討した。

第 5 章では、有機導電性高分子を用いた光スイッチング素子の作製と性能評価、検討した。

第 6 章では、高分子系有機電界効果トランジスタ (OFET) の作製とその性能評価、検討した。

第 7 章では、低分子系有機電界効果トランジスタ (OFET) の作製とその性能評価、検討した。

第 8 章では、本論文について総括した。

参考文献

- 1) 吉野勝美：ナノ・IT時代の分子機能材料と素子開発，NTS(2004)
- 2) 吉野勝美：電子・光機能性高分子，講談社サイエンティフィック，(1989)
- 3) 吉野勝美：分子とエレクトロニクス，産業図書，(1991)
- 4) 高分子学会：電子機能材料，共立出版，(1992)
- 5) 清水剛夫：分子機能材料と素子開発，NTS，(1994)
- 6) 高分子学会：エレクトロニクス材料としての機能性高分子，NTS(2003)
- 7) 鶴田 禎二：高分子機能材料シリーズ第6巻，光機能材料，共立出版株式会社(1991)
- 8) 森泉 豊栄，吉野 勝美，森田 慎三，岩本 光正共著：有機エレクトロニクス，社団法人電子情報通信学会(1994)
- 9) 弘岡 正明，斎藤 省吾：エレクトロニクス有機材料基礎と応用 共立出版株式会社(1991)
- 10) 田中 正夫，船倉 省三：有機エレクトロニクス材料シリーズ6，フタロシアニン，基礎物性と機能材料への応用，ぶんしん出版(1991)p1
- 11) 豊田中央研究所 R&D レビュー Vol.31 No.1(1996.3)
- 12) 白井 汪芳，小林 長夫：フタロシアニン—化学と機能 株式会社アイピーシー(1997)
- 13) Z. Z. Ho, C. Y. Ju, and W. M. Hatherington III: Appl.Phys.,62, 716 (1987)
- 14) 中西八郎,小林孝嘉,中村 新男,梅垣 真祐：有機非線形光学材料の開発と応用 株式会社シーエムシー(1991)p171
- 15) S. Fang, H. Tada, and S. Mashiko :Appl. Phys. Lett.69 (1996) 767
- 16) M. Hosoda, T. Wada, A. Yamada, A.F.Garito and H.Sasabe: J.Appl.Phys.Vol30 (1991) L1486
- 17) Ashida. M :Bull.Chem.soc.jpn.,39-12(1966),2625
- 18) Ashida. M :Bull.Chem.soc.jpn.,39-12(1966),2632
- 19) Nebesny. K, et al:Chem.Mater.,3(1991),829
- 20) M. Komiyama, Y. Sakakibara, and H. Hirai; Thin Solid Films,151(1987),L109
- 21) Hara, M, et al: jpn.j.Appl.phys.Part. II ,28-2(1989),L310
- 22) H. Hoshi and Y. Maruyama :J. Appl. Phys. 69 (1991) 3046
- 23) T. Morioka, H. Tada, A. Koma: J. Appl. Phys. 73 (1993) 2207
- 24) S. Hashimoto,T. Ogawa, N. Asaka, S. Isoda, T. Kobayashi :J. Crystal Growth 146 (1995) 649
- 25) S. Hashimoto,T. Ogawa, S. Isoda, and T. Kobayashi: J. Soc. Electron. Microscopy. Vol.48 (1999) 731
- 26) H. Tada and S Mashiko : Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34 (1995) 3389
- 27) H.Tada, T. Morioka, and A. Koma :J. Phys: Condens. Matter 6 (1994) 1881

- 28) H. Hoshi, K. Hamamoto, T. Yamada, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, S. Fang, K. Kohama and Y. Maruyama :Jpn J. Appl. Phys. Vol. 33 (1994) 1555
- 29) H. Yanagi, T. Mikami, H. Tada, T. Terui and S. Mashiko :J. Appl. Phys. 81 (1997) 7306
- 30) 西 久夫, 北原 清志: 続色素の化学 色素の機能性 共立出版(1992)p74-77
- 31) 鵜飼育弘 : 薄膜トランジスタ技術のすべて 工業調査会(2007)p101-110
- 32) Z.Bao, AMLCD'05 Digest (2005) pp5-8
- 33) H. Sirringhaus et al.:Science, 280, (1998) 1741
- 34) Bao,Z, Dodabalapur, A.,Lovinger,A.:J.Appl. Phys. Lett. 1996, 69, 4108-4110.
- 35) Klauk, H.; Jackson, T.N. Solid State Technology 2000, 43, 63.
- 36) Kelly, T. W; Baude, P. F; Gerlach, C., Ender, D. E.,Muyres, D., Haase, M. A.,Vogel, D. E., Theiss, S. D. Chemistry of Materials 2004, 16, 4413-4422.
- 37) Yoon, M. H., Kim, C., Facchetti, A.,Marks, T. :J. J.Am. Chem. Soc. 2006, 128, 12851-12869.
- 38) Chua, L. L., Zaumseil,J.,Chang., J. F.,Ou, E. C. W.,Ho, P. K. H.,Sirringhaus, H, H., Friend, R. H. Nature 2005, 434, 194-199.
- 39) Yang, H. C., Shin., T. J., Ling, M. M., Cho, K., Ryu, C. Y., Bao, Z. N: J. Am. Chem. Soc2005, 127, 11542-11543
- 40) Herwig, et al: Adv. Mater.,11, (1999) 1999
- 41) Afzail, et al: J. Am. Chem. Soc., 124, (2002) 8812
- 42) Afzail, et al:Adv. Mater.,15, (2003) 2066
- 43) 南方 他. 応用物理 第75巻 第5号 565 (2006)

第2章 有機薄膜の作製技術と成長モデル

2-1 薄膜作製法

薄膜作製技術は一般的にコストの高い技術である。薄膜を使うということは、コストが高くても薄膜を使うことに、それだけの価値があるからである。以下にその要点を記述する。

- ① バルク材料の特性を保ちながら、新たな表面物性を付加したり、バルク材料に欠けている物性を補ったりする。
- ② ナノメートルオーダーのスケールにおいてのみ現れる物性を利用する。
- ③ 高集積化あるいは微細化のために薄くする。

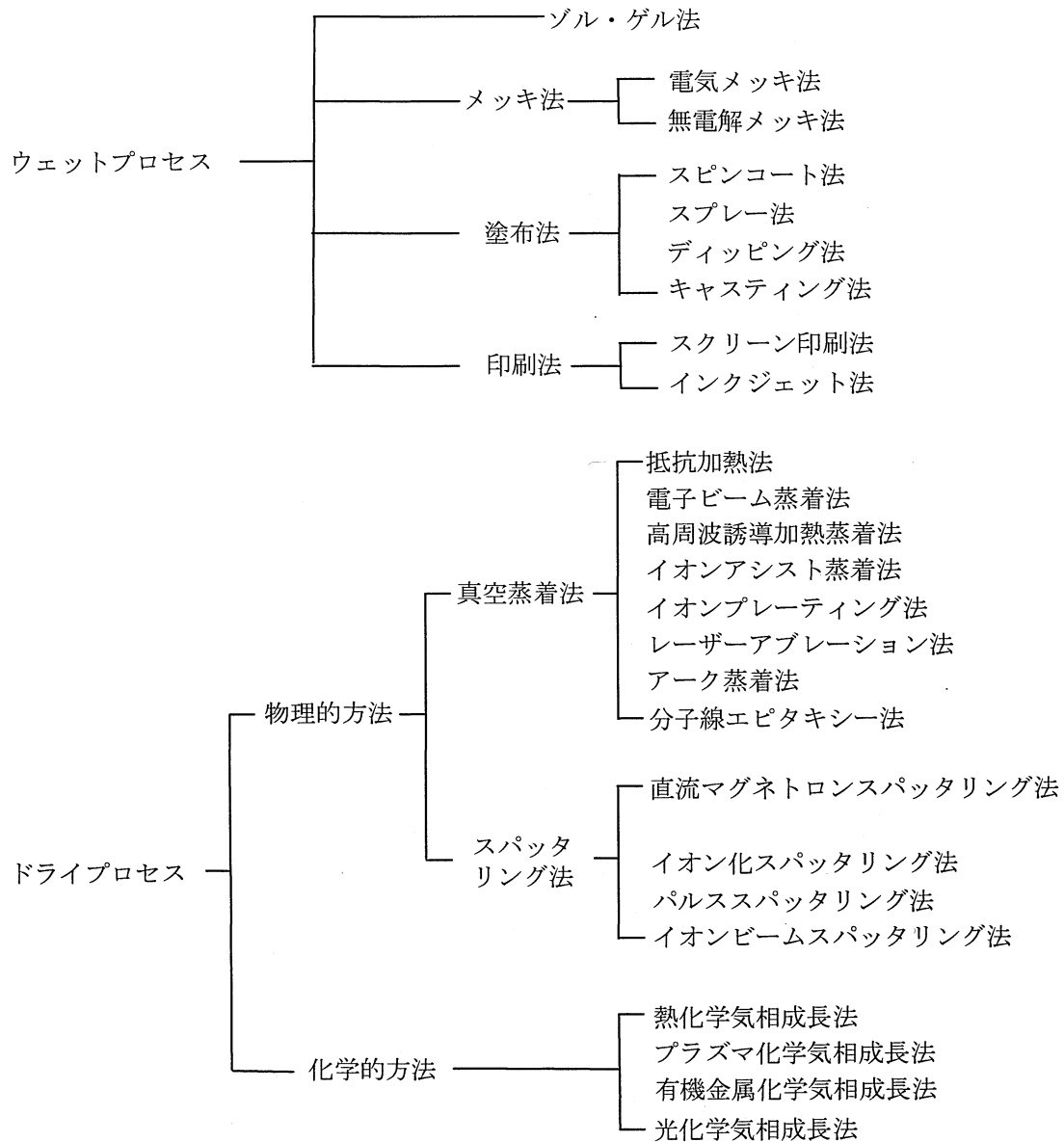
次に、材料に価値を付け加えると言う観点から、薄膜応用を分類すると表 2-1 のように分けられる。

表 2-1 付加価値による薄膜の応用例の分類¹⁾

付加価値の分類	薄膜応用例	材料の例
バルク材料の特性を保ちながら、新たな表面特性を付加したり、バルク材料に欠けている特性を薄膜材料で補ったりする。	鏡 エネルギー遮蔽膜 装飾膜 耐摩耗性コーティング 親水・撥水コーティング 光触媒膜 透明電極膜 ガスバリアコーティング 電磁遮蔽コーティング	Al, Ag Ag TiN TiN, TiC, CrC, DLC SiO ₂ , フッ化物 TiO ₂ ITO, SnO ₂ Al, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ ITO
nmオーダーのスケールにおいてのみ現れる特性を利用する。	光学フィルタ 反射防止コーティング 巨大磁気抵抗素子	SiO ₂ , MgF ₂ , Ta ₂ O ₅ , TiO ₂ SiO ₂ , MgF ₂ , Ta ₂ O ₅ , TiO ₂ 強磁性合金, Al ₂ O ₃
高集積化あるいは微細化のために薄くする。	半導体素子 メモリ素子 微小電子機械デバイス薄膜抵抗素子	Si, SiO ₂ Si, SiO ₂ SiO ₂ , TiN, Al

薄膜作製法を表 2-2 に示す。大きく分けると溶媒に溶解させた分子を液相から成膜するウェットプロセスによるものと、真空中で蒸発・昇華した分子を気相から成膜するドライプロセスによるものに大別される。ウェットプロセスによる成膜では比較的簡単な装置が使われるがドライプロセスによる成膜では真空装置が必要になり、大掛かりとなる。次に代表的な薄膜作製法を示す¹⁻⁴⁾。

表 2-2 薄膜作製法



2-1-1 真空蒸着法

薄膜形成技術として使用される真空蒸着とは、真空中で発生させた蒸気を基板表面上に付着させ、薄膜を作製することである。この現象は蒸着と呼ばれ、現在では広義な意味で使用されている。だが、蒸気の発生が加熱による場合をとくに区別して、真空蒸着と狭義な定義で使用される場合が多い。真空蒸着法は加熱方式に依存するが、0.2~10 数 eV 程度の低エネルギーを使うことが特徴の薄膜形成技術である。真空蒸着法で薄膜を作製する装置が真空蒸着装置であり、基本的な構成は真空容器内に配置された、加熱蒸気発生装置(蒸発源)と薄膜を形成する基板からなる。このように簡便でソフトな薄膜形成技術である真空蒸着法は、光学レンズの表面反射防止膜作製の実用化に始まり、現在では金属薄膜を始め、

化合物や有機材料を含む半導体や絶縁物薄膜の作製まで、広範な分野で利用されている。真空蒸着法において真空空間は、蒸発源で発生した蒸気が基板上まで移動可能とするためと不純物の基板表面への到着を低減するために必要である。薄膜を基板上に蒸着するためには、蒸気の平均自由行程(λ)を蒸発源から基板までの距離より長くする必要がある。残留気体が空気の場合では、 10^{-3}Pa 、室温で λ は約700cmとなる。通常の真空蒸着装置においては、蒸発源-基板間距離は10cmのオーダーであることから、蒸着時の装置内の圧力が 10^{-3}Pa 以下の真空であれば、空間中での残留気体との衝突は無視できるが低真空での使用は、チャンパー中の不純物が高純度薄膜作製に問題を生ずる^{1,5)}。

真空蒸着法の概念を図2-1に示す。蒸着法は、蒸発、蒸発物質の基板への移動、そして、基板上での凝縮というプロセスから成る¹⁾。

真空にすることで次のメリットが上げられる。

- ① 薄膜にする材料の蒸気を薄膜作製のための材料供給源として使うことにより、原子の大きさに近い薄い膜の堆積およびその膜厚の制御を可能とする。
- ② 蒸着源から蒸発した分子または原子が残留ガス分子と衝突することなく基板に到達するための平均自由行程を十分に長くできる。
- ③ 大気中の薄膜作製技術では得られない、高品質(優れた配向、配列、結晶化度)な薄膜を形成できる。
- ④ 不純物となる O_2 、 N_2 、 H_2O などを取り除いた雰囲気において薄膜を形成することにより、高純度な薄膜の作製を可能とする。

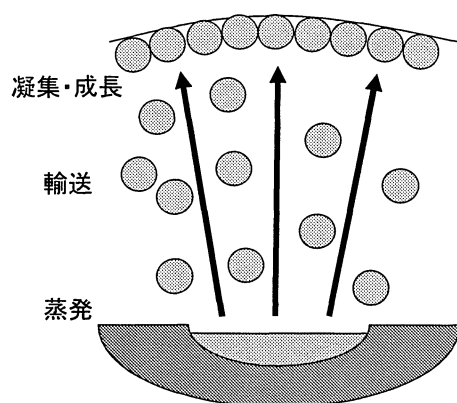


図 2-1 真空蒸着法の概念図

2-1-2 分子線エピタキシ(MBE)法

分子線エピタキシ(MBE:molecular beam epitaxy)法は、薄膜形成、ナノ構造作製においてきわめて汎用性の高い技術である。現在半導体デバイスプロセスで一般的に用いられている液相成長法、化学分解を利用した気相成長法などに比べて新しい薄膜成長法である。MBE法は物理的気相法(PVD:Physical vapor deposition)の代表的なエピタキシャル成長法で、通常の蒸着法に比べて超高真空中で極めて高精度かつ安定に、蒸気フラックスや基板温度が制御可能である。PVD法に高品質エピタキシャル膜をもたらしたMBE法は革新的であり、その波及効果は大きい⁵⁾。最近では、MBE法ならびにその周辺技術の向上とともに、液相成長法で作った薄膜と同程度、あるいはそれ以上の品質の薄膜が得られるようになった。さらに、従来の薄膜成長法では得られない膜厚の制御性の良さなどのため、新しい電子あるいは光デバイス用薄膜の実現が可能になった⁶⁾。

MBE法では超高真空中に放出された分子線や原子線に含まれる構成原子と、適度に加熱

された基板表面との反応によって結晶化が生じる。分子線、原子線の供給源として、初期はもっぱら抵抗加熱セルが用いられていた。その後、有機金属、反応性ガスのようなガスセル、さらに蒸気圧の低い金属や酸化物に対して、電子ビーム加熱セル、レーザアブレーション、不活性なガスに関してはプラズマセルなど、いろいろな分子線源が開発応用された。取り扱う材料の範囲も半導体、金属、酸化物、有機物など、きわめて多様になっている。MBE法は真空蒸着の一種であるが、真空蒸着とのもっとも大きな相違点はその真空度にある。実際、MBE技術が成立したのは、1960年以降の超高真空(UHV; ultra-high vacuum)技術の飛躍的な進歩の結果である。現在ではごく普通に用いられる MBE 装置においても、その到達真空度は 10^{-9} Pa のレベルに達している。ここで UHV 技術とは、 10^{-7} Pa 以下の到達残留ガス圧力を実現する真空技術の総称である。真空中に放出された分子や原子が残留ガス分子と衝突することなく基板表面に到達するためには、分子や原子の平均自由行程が、その発生源と基板表面との間の距離に比べて十分大きくなければならない。しかし、このような条件は通常の MBE 装置の寸法では、 10^{-3} Pa 程度の真空度で十分に達成される。上記のような高い真空度は、むしろ成長する結晶の結晶性や純度からの要請である⁵⁾。

一般に MBE 装置内の残留ガスは、酸素、水、一酸化炭素、各種炭化水素などである。これらの分子が基板表面に付着すると、エピタキシャル成長を阻害する。到達残留圧力が 10^{-9} Pa 程度の条件下では、ほとんどあらゆる材料でエピタキシャル結晶成長は保証される。しかし、このような UHV においても、結晶成長の雰囲気はそれほど清浄ではない。 10^{-9} Pa の残留圧力下では、 $10^{15}/\text{cm}^3$ の残留ガス分子が存在し、これらは活発な熱運動によって成長表面に衝突する。その一部は成長表面に安定に吸着して結晶内に取り込まれ、純度に大きな影響を与える。このため実際の成長装置では、ポンプ系の工夫やクライオパネルの利用などにより、基板周辺の実効的な真空度を高くする努力が行われている⁵⁾。

MBE 装置は加熱された基板に対向して分子線源が配置される。原料をルツボに入れて、加熱、蒸発あるいは昇華により分子線を発生させる。各分子線源の開口部にはそれぞれシャッターが設けられており、シャッターの開閉で分子線照射を制御する。基板や分子線源の周囲を液体シュラウドで囲み、余分な分子を堆積させて再脱離を防止している。

MBE 装置の特徴は、

- ① 到達圧力が超高真空であるため、残留ガスからの不純物混入が少ない。
- ② 残留ガスが少ないため、成長速度を遅くすることが出来る。
- ③ 成長速度が遅いので低温成長が可能である。
- ④ 原料供給を制御することにより、原子層レベルの結晶制御が可能である。

などである。超高真空環境を達成し維持することにより、MBE 成長の種々の特徴が活かされている⁵⁾。

本研究では、MBE 装置として、SLC-29 (特) 型分子線蒸着装置 (島津製作所 (株) 製) を用いた。(到達圧力: 10^{-8} Pa、蒸発源温度: 最大 500°C 、試料加熱温度: 室温 \sim 500°C)

試料の取り付け操作は、基板ホルダーに固定された試料を窒素パージされた試料交換室に入れた後、ターボ分子ポンプで試料交換室を 10^{-4} Pa 以下にし、ゲートバルブを開き、搬送機構を用いて成長室に挿入し、マニピュレータ操作により加熱ステージに保持する。超高真空チャンバー本体は、超高真空中で薄膜成長を可能にするため、液体窒素シュラウドにより成長室と蒸発室とに分離されている。蒸発分子ビームは、シュラウド仕切り部の穴を通過して成長室の基板上に到達する。さらに、周りで反射した分子や基板から再蒸発した分子が基板上に再び戻らないので、基板表面には常に新しいビームのみが到達する。

2-1-3 スピコート法

スピコートとは、溶液を回転円盤に固定した基板上の中心部に滴下し、高速で回転することによって基板上に広げて塗布する簡便な成膜法である。常温、常圧で成膜可能であるため、低コストで成膜出来ることが特徴である。薄膜の厚さは、溶液の粘性率、乾燥率、表面張力やスピンの速度、時間によって決まる。膜厚に関係するもう一つのパラメータは、溶媒の蒸発量である。スピンプロセスで、溶液が基板の中心から離れるにつれて、溶媒の蒸発により、粘度が上昇し、中心から周辺に向かうにつれて薄膜の厚さが厚くなることがある。スピン容器に蓋を掛けることで、蒸発速度を抑えることにより、この問題が減少し、薄膜全体の厚さの均一性をより高めることが出来る。

本研究では、スピコート法を用い、簡単なプロセスで、膜の品質が安定なゲート絶縁膜を作製した⁷⁾。

2-1-4 キャスティング法

キャスト法はスピコート法と同じく、半導体用のレジストや小型デバイスの作製に用いられる手法である。有機半導体を適当な有機溶媒に溶かし、それを基板にシリンジなどで滴下し、その後乾燥させて薄膜を得る方法であり、特別な装置を必要としない簡便な成膜法であるため、大面積の薄膜が低コストで作製できる。また、ポリマー薄膜の物理的構造はキャスト液の粘度、滴下量、乾燥速度等に著しく影響されるが、塵や溶媒の不純物による汚染、シャーレの水平度、振動などに注意すれば、均質なフィルムを容易に得ることができる⁷⁾。

2-2 有機薄膜の成長モデル

一般に気相からの固体表面への原子・分子の成膜の際、図 2-2 に示す成長モデルが提案されている。これは、基板表面に飛来した分子の一部が真空中へ再脱離するものの、一部が基板表面で吸着し、いくつかの分子が集まって一定の大きさの結晶核（臨界核）を形成し、さらに他の表面を拡散している分子を吸収して成長し、結晶となることを示す^{5,8)}。

また、核発生を含む薄膜形成過程は古典的に3つのモードが知られている。島形成 (Volmer-Weber 型 : 1926 年)、薄膜+島形成 (Stranski-Krastanov 型 : 1939 年)ならびに

薄層形成(Frank-van-der Merwe 型 : 1949)の3種類のモードに分類されることが知られている。ここで、3種類のモードを図2-3に示す^{5,8)}。

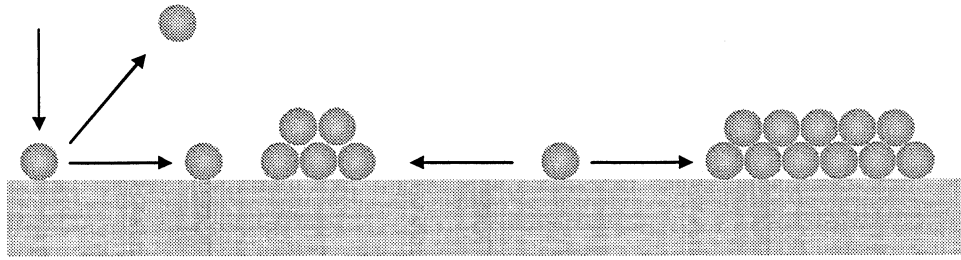
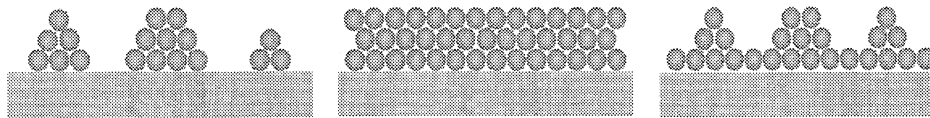


図2-2 蒸着分子の成長機構⁸⁾



(a)Volmer-Weber 型 (b)Frank-van- der Merwe 型 (c)Stranski-Krastanov 型

図2-3 (a)Volmer-Weber 型 : 蒸着分子が基板表面で3次元的な結合核(島)を形成し、それを中心として成長していく。島状成長(island growth)とも呼ばれる。最も一般的な成長様式である。(b)Frank-van-der Merwe 型 : 蒸着分子は基板表面を2次元拡散し単分子層を形成する。この単層を単位として成長していく。単層成長(monolayer overgrowth)またはLayer by layer growthとも呼ばれる。金属、半導体の分野でよく知られている。(c)Stranski-Krastanov 型 : (a)と(b)の中間的な様式で、まず単分子層を形成した後、3次元的な島成長を行う。

蒸着された薄膜の核形成・成長過程は、固体表面に水滴が凝縮する過程と類似しているが、熱力学的な界面エネルギー理論ならびに原子論的なクラスター理論で研究されている。前者は気体の凝縮に関する核形成理論を薄膜の核形成過程に適用したものであり、蒸気圧、界面エネルギーなどの巨視的物理量を用い、核形成を熱力学的に取り扱う。しかし、原子の数が少なくなってくる場合の巨視的取り扱いに限界があり、後者の原子論的取り扱いが必要になる。そこでは数個の原子からなるクラスターを考え、熱力学的量の代わりにクラスター原子と基板間の結合エネルギーを用いる。さらに核の成長、核密度の飽和を議論するため、クラスターによる単原子の捕獲または放出を化学反応と見なし、その過程をレート方程式で表現する手法と、二次元の拡散方程式でアプローチする手法とが研究されている^{5,8)}。

一方、MBEならびにMOVPE(Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy)法などによる、エピタキシャル成長として知られる Frank-van-der Merwe 型は、ステップフローBCF(Burton-Cabrera-Frank)モデルで記述されている。どの成長モードが薄膜形成時に選択さ

れるかは、熱力学的な核形成の考察により、次のように定性的に解釈される。

格子整合系では、基板の表面エネルギーが薄膜／基板間の界面エネルギーと膜表面エネルギーの和より大きい場合は Frank-van-der Merve 型、小さい場合は Volmer-Weber 型で成長する。

歪み系に関しては、さらにエピタキシャル層の歪みエネルギーならびに歪み緩和を考慮する必要がある。そのうえで単層では Frank-van-der Merve 型であるが、1～2層が形成された後は、膜応力の変化などで島状成長の条件へと不等号が逆転し、Stranski-Krastonov 型になると考えられる。

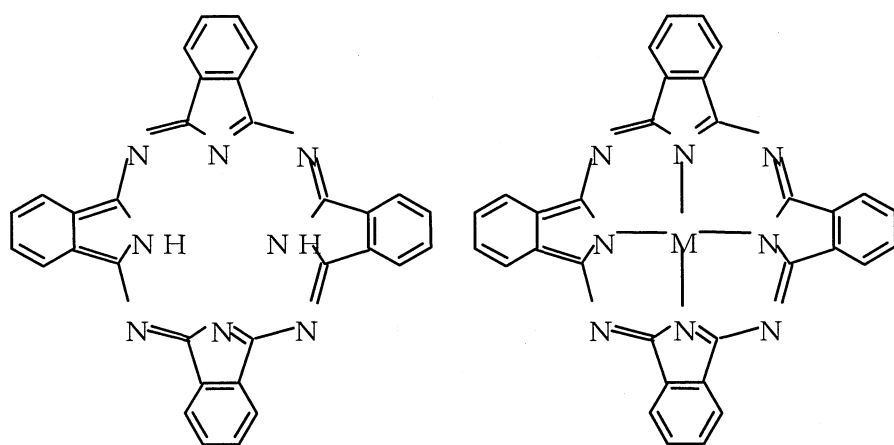
歴史的に振り返ると、1960年代末に始まった半導体エピタキシャル成長の研究は整合系、また80年代より盛んになった歪み系を含め、いかに原子レベルで急峻なヘテロ界面を実現するかが主要テーマであった。93年頃から半導体低次元構造実現のため、先に述べた Stranski-Krastonov 型島成長が見直され、島形成を積極的に利用する試みが盛んに行われるようになった。この Stranski-Krastonov 型島形成は、歪みエネルギーで自然発生的に生成した構造であるから、島間での相互作用による秩序構造はみられず、ランダムである。形成分類学にしたがえば、自己集合過程 (Self-assembly)、あるいは自己会合過程により自然発生的に生成した、と言い換えることができる。すなわち自己集合島 (self-assembled island) と呼ぶことができる。自己集合島は、格子不整合系のエピタキシャル成長を行うと、ぬれ層 (Wetting layer) と呼ばれる二次元的な初期成長が起こり、三次元的ないわゆる Stranski-Krastonov 型微小島が形成される。その形成メカニズムは、熱力学的な解釈として、大きな格子不整合系であっても界面エネルギーが小さい場合は、初期に layer-by-layer 成長を行う。膜厚の増加にともない歪みエネルギーが大きくなる⁵⁾。

2-3 実験材料

2-3-1 フタロシアニン化合物

数多くの有機材料の中で、「色素」と呼ばれる一群の化合物が注目を集めている。色素は長い共役π電子系から構成されており、多くの場合、分子内移動構造を取ることで、優れた光学的・電気的特性を示す。特に、フタロシアニン系化合物は合成が比較的容易であり、熱・光・電子線・水・油・薬品に対して強い耐性を持つため、有機・光エレクトロニクス材料の中心的な役割を果たすと期待され、さまざまな手法で薄膜化されて構造と物性との関連が研究されている⁹⁻¹¹⁾。歴史的には、1928年、スコットランドの Scottish Dyes Co. Ltd. の工場の鉄釜中でフタルイミドを製造中に青色の極めて安定な不純物が釜の底にたまることに気づき、1934年に R.P. Lisetad がその不純物の構造と性質を明らかにし、Phthalocyanine (フタロシアニン) と名付けたことに始まる。驚くことに、その構造は、ポルフィリン環のメチレン基を4つともアザ(N)に置き換えた骨格を持っている。これは、生物の中で光合成や血液など、生命の発現と維持に重要な役目を果たしているポルフィリンの類似物質であり、人類が初めて合成したポルフィリンだったのである¹⁰⁾。

フタロシアニン ($C_{32}H_{18}N_8=514.54$) は図 2-4 (a)の構造図をもつ青色の結晶性物質で無金属フタロシアニン (H_2Pc) という。鮮やかな緑青で、着色力が大きくかつ透明性に優れている。また中心の水素を種々の金属で置換した図 2-4 (b)を金属フタロシアニン (MPc) という。周囲の 4 個のベンゼン環は一般に芳香族環と同様に親電子置換反応を受ける。得られた誘導体は置換基の種類、数により青から緑色を呈する。中心の金属はその配位数により水酸基、アミノ基など配位可能な基を配位する。フタロシアニン、金属フタロシアニンおよびそれらの各種誘導体を総称してフタロシアニン類という^{10,11)}。



(a) 無金属フタロシアニン

(b) 金属フタロシアニン

図 2-4 フタロシアニン類の化学構造

フタロシアニン化合物は、大環状 π 電子系の中心に金属イオンが配位した構造であり、中心金属を変えることにより、その物性を変化させることが出来る。また、多くのフタロシアニン化合物は、昇華性を示し、しかも室温での蒸気圧が低いため真空中での取り扱いが容易で、古くから真空蒸着膜の研究が行われてきた。特に清浄な基板を用いることで、基板の原子配列の影響を強く受けて分子が配列するエピタキシャル膜が作製され、従来にはない結晶構造を持つ薄膜を作製できる点で期待される¹⁰⁾。

フタロシアニンは 2 次元の π 共役系構造を持ち、熱、光、電子線に対して耐性を有する非常に安定な化合物である。また、可視光領域における吸収度が高く、さらに半導体の性質をも示すことが知られている。このような性質を持つフタロシアニンは、非線形光学材料になり得ることが期待された。ところが、大部分の無置換フタロシアニンは大きな 3 次非線形感受率 ($\chi^{(3)}$) を示さない¹²⁾。種々の無置換フタロシアニンの真空蒸着膜について、第 3 次高調波 (THG) 測定により得られた $\chi^{(3)}$ 値は共鳴領域において 10^{-12} esu より小さい。一方、クロロガリウムフタロシアニン (ClGaPc)、フルオロアルミニウムフタロシアニン (FAlPc)、およびバナジウムフタロシアニン (VOPc) などの薄膜は表 2-3 に示されるように 10^{-11} esu 程度の比較的大きな $\chi^{(3)}$ を示すことが見出されている。これらのフタロシアニンの構造

的特徴は軸配位子に基づく永久双極子の存在である¹²⁻¹⁷⁾。

表 2-3 フタロシアニンの 3 次非線形感受率 ($\chi^{(3)}$)¹⁰⁾

フタロシアニン	膜厚 (μm)	$\chi^{(3)} \times 10^{-12}$ (esu)		
		波長 (μm)		
		1.5	1.9	2.1
VOPc	0.28	8.6	30	40
TiOPc	0.26	3.2	27	53
ClAlPc	0.26	4.5	15	30
ClInPc	0.14	13	130	94
CuPc	0.53	1.3	1.5	1.1
CoPc	0.22	0.68	0.76	0.7
NiPc	0.35	0.76	0.80	1.6
PtPc	0.41	0.76	0.60	0.3

3 次非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ は、非線形屈折率 n_2 と以下の関係がある。

$$n_2 = 3 \chi^{(3)} / 8cn_0^2 \epsilon_0$$

ただし、 c は光速、 n_0 は通常の屈折率、 ϵ_0 真空誘電率であり、単位系としては慣用的に cgs-esu 系を用いている。MKS 系との関係は下記の通りである。

$$\chi^{(3)} (\text{m}^2/\text{V}^2) = (4\pi/9 \times 10^8) \chi^{(3)} (\text{esu})$$

本研究では、 $\chi^{(3)}$ の大きな薄膜作製を目指し、バナジルフタロシアニン (VOPc) を用いた。本研究で用いたバナジルフタロシアニン (VOPc) の構造図を図 2-5 示す。中心金属がフタロシアニン骨格の平面から浮き上がっているピラミッド 5 配位構造を有し、電荷移動準位の形成に大きく寄与する¹⁰⁾とされている。また中心金属の分子面からの突出し、シャトルロック構造を有する^{11, 12)}。

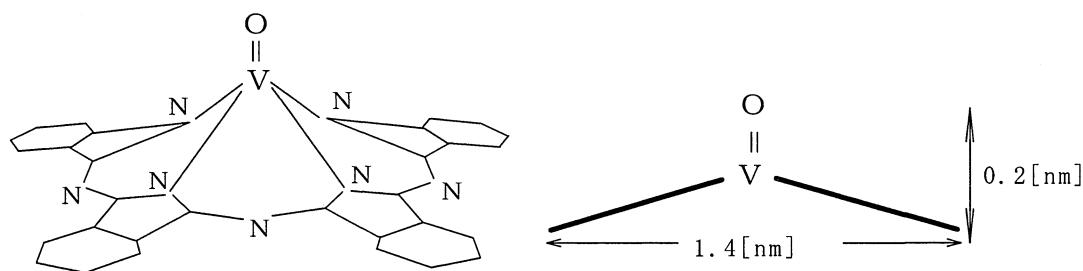


図 2-5 バナジルフタロシアニン (VOPc) の分子構造図

2-3-2 アルカリハライド結晶

結晶は原子あるいは分子の周期的配列を有する。すなわち、結晶格子は原子あるいは分子による1つの基本的構造ブロックが空間的に繰り返されてできている。それゆえ、1つの結晶はその中を伝搬する1個の電子に対して周期的ポテンシャルで表され、結晶の幾何学的配列は結晶のもつ様々な伝導特性を示す¹⁸⁾。

アルカリハライド結晶はイオン結晶である。イオン結晶に入射した光は、電子およびイオンと電気的雙極子相互作用をもつため、電子遷移を伴う波長領域（赤外）では、光の吸収が非常に大きい。表2-2に代表的なアルカリハライド結晶の特性を示す。いずれも優れた光学的性質を示す。

表 2-4 代表的なアルカリハライド結晶の特性¹⁸⁾

物質名	Sodium Chloride (NaCl)	Potassium Bromide (KBr)	Potassium Chloride (KCl)
結晶系	等軸晶系	等軸晶系	等軸晶系
結晶構造	岩塩型	岩塩型	岩塩型
劈開面	100	100	100
色	無色	無色	無色
比重	2.16	2.75	1.99
融点 (°C)	801	730	776
反射損失 (%)	7.5 (10 μ)	8.4 (10 μ)	6.8 (10 μ)
溶解度 (水 100 g に対して溶ける g 数)	35.6 (0°C) 35.8 (20°C) 37.0 (50°C) 39.1 (100°C)	53.5 (0°C) 65.2 (20°C) 80.2 (50°C) 104.0 (100°C)	28.5 (0°C) 34.7 (20°C) 45.6 (50°C) 56.7 (100°C)
硬度 (kg/mm ²)	15.2 (110) 18.2 (100)	5.9 (110) 7.0 (100)	7.2 (110) 9.3 (100)
熱伝導率 (10 ⁻² cal/cm sec°C)	1.55	1.15	1.56
比熱 (cal/g°C)	0.204	0.104	0.162
熱膨張係数 (10 ⁻⁶ /°C)	44	43	36
屈折率	1.519 (5 μ)	1.525 (10 μ)	1.470 (5 μ)
静誘電率 ϵ_0	5.90	4.90	4.85
光学誘電率 ϵ_∞	2.25	2.30	2.10

2-3-3 ポリ(3-アルキルチオフエン)とポリ(3-ヘキシルチオフエン)

ポリチオフエンは禁止帯幅が約 2 eV の赤い導電性高分子であるが、不溶、不融であるため粉末試料からフィルムを作成は困難である。したがってフィルムとしてポリチオフエンを得るためには電界重合法を適用する。ポリチオフエンなどのほとんどの導電性高分子が不溶、不融であるのは、共役系が発達した主鎖間の相互作用が強いためと考えられる。側鎖にアルキル基あるいはアルコキシ基などの長い置換基を導入することにより可溶性を示す。チオフエン環の 3 位置を長鎖アルキル基(-C_nH_{2n+1})で置換したポリ(3-アルキルチオフエン)の分子構造図を図 2-6 に示す^{19,20)}。

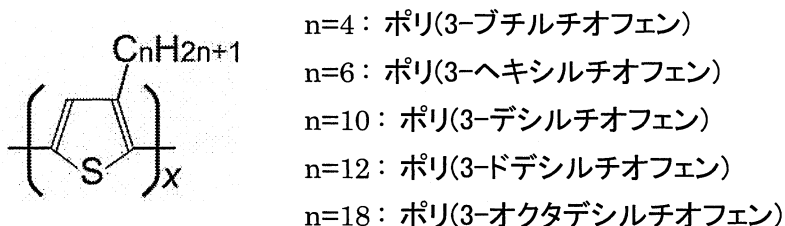


図 2-6 ポリ(3-アルキルチオフエン)の分子構造

表 2-5 ポリ(3-アルキルチオフエン)の格子定数

ポリ(3-アルキルチオフエン)	格子定数(Å)		
	a軸	b軸	c軸
ポリ(3-ブチルチオフエン)	13.18	7.52	7.77
ポリ(3-ヘキシルチオフエン)	16.72	7.57	7.77
ポリ(3-オクチルチオフエン)	20.53	7.56	7.77
ポリ(3-デシルチオフエン)	24.06	7.53	7.77
ポリ(3-ドデシルチオフエン)	26.43	7.73	7.77
ポリ(3-オクタデシルチオフエン)	34.75	8.25	7.77

P3AT の中でもっとも研究が行われているポリ(3-ヘキシルチオフエン)P3HT は電子構造と骨格のコンフォメーションとの間に強い相関があり、高い導電率が得られることから、有機トランジスタ材料として採用されることが多い。図 2-7 に示すように、3-ヘキシルチオフエン 2 量体には、head-to-tail(H-T 型)、head-to-head(H-H 型)、tail-to-tail(T-T 型)の 3 種類がある。HH 型の場合 P3HT の主鎖が曲がってしまうため、導電率が H-T 型に比し、低い。一般に導電性高分子の電気伝導は主鎖方向に依存するため主鎖を直線上に乗せる必要がある HT 型の場合においては、隣り合うチオフエン環のアルキル鎖が交互に上下になっているため、立体障害がなく、主鎖が曲がらず、チオフエン環が同一平面上

に乗ることができる。

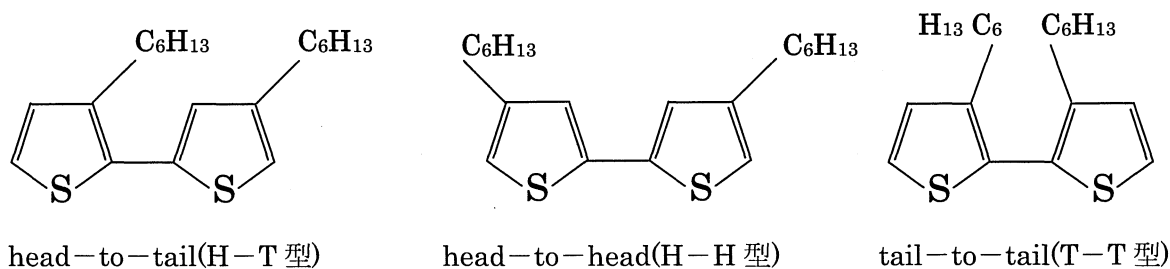


図 2-7 3ヘキシルチオフェン 2 量体における、3 種の結合状態

2-3-4 ペンタセンとペンタセン前駆体

ペンタセン

分子性固体であるペンタセンは図 2-8 に示すように、ベンゼン環が 5 つ直線的に並んだ非常に簡単な構造を持つ物質であり、自然界に豊富に存在する元素である C と H だけから構成されている。この物質の特徴はその結晶構造が 2 次元的に整列した層状構造を示すことである。

ペンタセンの高品質単結晶は、トランジスタやレーザーなどの最高品質のデバイス構造に期待できるが、薄膜と異なり、ペンタセンの単結晶を準備するには時間がかかり、大量生産にはコスト面でも問題がある。このため、低コストで製造でき、単結晶と同性能を持つペンタセンによる大型の薄膜を成長させることが重要である。ペンタセンは薄膜成長する際に不純物を取り込む傾向がある。そのため、大きな薄膜を作製するには、清浄な基板表面と高真空が非常に重要である。さらに、ペンタセンは P 型半導体特性を示すことから、ペンタセンを活性層とした有機トランジスタの研究が活発に行われている。有機トランジスタの実用化には安定性と高い移動度などが求められる。ペンタセントランジスタでは、すでにアモルファスシリコンを超える $3\text{cm}^2/\text{Vs}$ という高い移動度が報告されている²¹⁾。安定性と小電流の問題が改善出来れば、実用に近づいている。また、ペンタセンはフレキシブル有機トランジスタの開発および実用化のための活性層として期待されている。

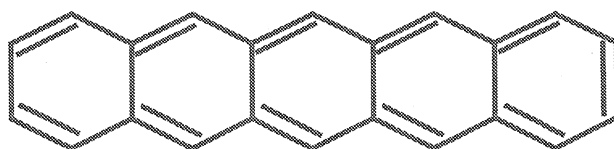


図 2-8 ペンタセン分子の分子構造図

ペンタセン前駆体

ペンタセンは高凝集性により溶媒溶解性が極めて低く塗布プロセスが適用できなかったが、最近種々の方法でプリンタブルプロセスによる薄膜トランジスタ形成が実現されている。1つの方法は前駆体法である。ペンタセン分子間の凝集をほぐすため短冊状分子の中心に置換基を付加したアダクトにより可溶化させる。これを塗布薄膜化した後置換基を加熱脱離してペンタセンに変換することができる。この方法は Max-Planck 研究所の Mullen らにより材料が合成され Philips で開発された²²⁾。また別途同手法による材料が IBM で開発されている^{23,24)}。この方法で得られたペンタセン薄膜トランジスタの移動度は蒸着膜と同等であることが報告されている。またインクジェット法による印刷化も検討されている。

図 2-9 に 2 例のペンタセン前駆体を示す。

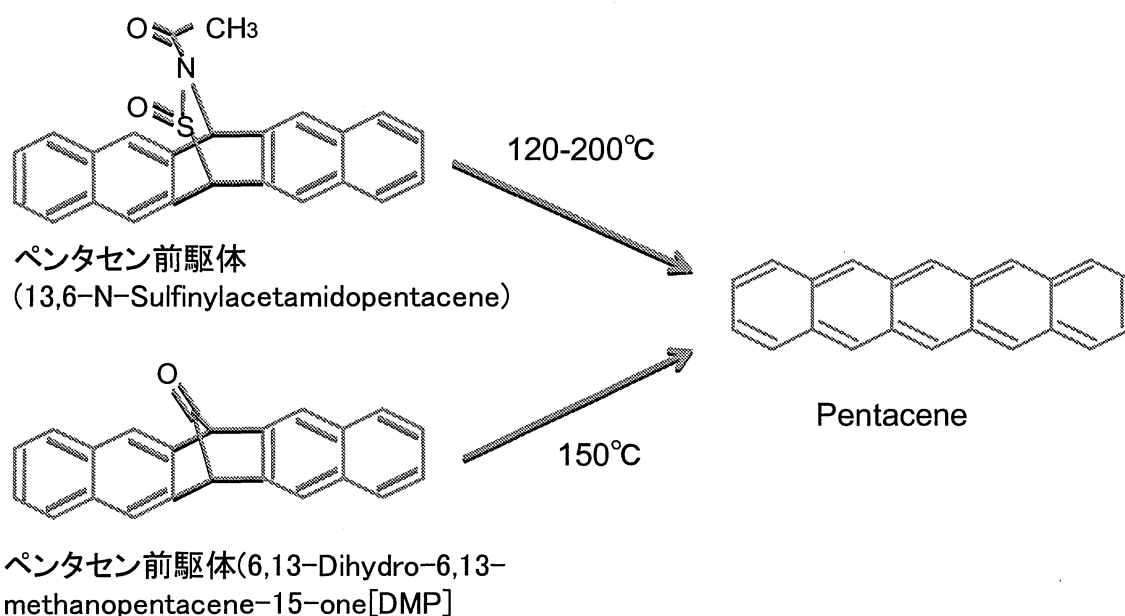


図 2-9 ペンタセン誘導体の構造構成図

参考文献

- 1) はじめての薄膜作製技術 P15, 16, 20-25 からの引用
- 2) 高橋清; 分子線エピタキシー技術, 工業調査会(1984)
- 3) 平尾 孝, 吉田 哲久, 早川 茂; 薄膜技術の新潮流, 工業調査会, (1997) p65-130
- 4) 和佐 清孝, 早川 茂; 薄膜化技術第 3 版, 共立出版株式会社 (2002) p20-35
- 5) 日本表面科学会; 日本表面科学会創立 25 周年記念 新訂版・表面科学の基礎と応用

- (2004) pp403-409, pp446-450
- 6) 飯田進也, 他: 半導体製造装置实用便覧, サイエンスフォーラム, (1984)
pp46-63
 - 7) 権田俊一; 21世紀版 薄膜作製応用ハンドブック, 株式会社エヌ・ティー・エス(2003)
 - 8) Y. Tanabe et al: 物質工学工業技術研究報告 第2巻 第2号(1994) p239-251
 - 9) 田中 正夫, 船倉 省三: 有機エレクトロニクス材料シリーズ6, フタロシアニン, 基礎物性と機能材料への応用, ぶんしん出版(1991)p1
 - 10) 白井 汪芳, 小林 長夫: フタロシアニン—化学と機能 株式会社アイピーシー(1997)
 - 11) 西 久夫, 北原 清志: 続色素の化学 色素の機能性 共立出版(1992)p74-77
 - 12) 中西八郎, 小林孝嘉, 中村 新男, 梅垣 真祐: 有機非線形光学材料の開発と応用 株式会社シーエムシー(1991)p171
 - 13) 雀部 博之: 有機フォトンクス, アグネ承風社 p1, 41, 42, 80-82
 - 14) Z. Z. Ho, C. Y. Ju, and W. M. Hatherington III: Appl.Phys.,62, 716 (1987)
 - 15) H. Yanagi, T. Mikami, H. Tada, T. Terui and S. Mashiko :J. Appl. Phys. 81 (1997) 7306
 - 16) S. Fang, H. Tada, and S. Mashiko :Appl. Phys. Lett.69 (1996) 767
 - 17) M. Hosoda, T. Wada, A. Yamada, A.F.Garito and H.Sasabe: J.Appl.Phys.Vol30 (1991) L1486
 - 18) 堀江一之, 他: 光機能分子の科学, 講談社 (1992)
 - 19) 吉野勝美、「導電性高分子のはなし」、pp. 5-34、35-37、50-55、日刊工業新聞社
 - 20) 吉野勝美、小野田光宣、「高分子エレクトロニクス」、pp. 7-14、72-83、コロナ社
 - 21) H.Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, and W.Radlik: J. Appl. Phys.,92 (2002) 5259.
 - 22) Herwig, et al: Adv. Mater.,11, (1999) 1999
 - 23) Afzail, et al: J. Am. Chem. Soc., 124, (2002) 8812
 - 24) Afzail, et al:Adv. Mater.,15, (2003) 2066

第3章 薄膜の形態、配向および配列と非線形光学特性評価法

3-1 原子間力顕微鏡 (AFM)

AFM は局所プローブとして探針と試料表面に働く原子間力を利用するため、導体、セラミック、高分子、生体、絶縁体、薄膜表面の観察が可能である。この特徴のため AFM は、表面形態測定、配向・配列評価などに使用されている。

AFM の主要部は探針が受ける斥力または引力を変位に変換するカンチレバー、そのたわみを検出する変位センサー、試料を 3 次元方向に高精度に移動させるための走査素子（ピエゾ素子）から構成されている。

通常の AFM 観察では、探針を試料表面に接触させ、試料からの斥力を検出する方法が採用されている。この斥力により生じるカンチレバーのたわみ変位をレーザー光の反射を利用して検出し、この変位が一定になるように z 軸に対して高速にフィードバックをかけ、試料表面を上下動しながら、同時に試料を xy 面内で走査する。この時、それぞれの xy 座標に対する z 軸制御電圧を取り込み、画像処理することにより、試料表面の 3 次元形状イメージが得られている。

AFM のプローブ探針は、カンチレバーと呼ばれる片持ちの板ばねの先端に微小突起（探針）が形成されたものを用いる。このカンチレバーの変位の検出に小型で安定な半導体レーザーを用い、レーザー光の反射を利用する変位検出方式が実用化されている。光てこ方式は一般的で、集光したレーザーの光をカンチレバーの先端部にあて、カンチレバーのたわみによるレーザー光束の反射角度変化を 4 分割フォトダイオード検出器や半導体位置センサーに入射する光の相対強度の変化として検出する方式(DC 検出方式)である。通常この方式は、探針を試料表面に接触させ斥力を検知するコンタクトモードの AFM に利用する。一方、上述の DC 検出方式とは別にカンチレバーを振動させて力の勾配を検出する方法(AC 検出方式)がある。PZT 圧電素子をカンチレバーに取り付け、交流電圧を印加してカンチレバーをその共振周波数付近で振動させ、探針に力が印加されたときの振幅や振動数の変化を検出する。斥力領域に比べ引力領域は原子間力の変化が小さいため AC 検出方式では変位量の感度が小さい。しかしながら、AC 検出方式では微小な力の変化を高感度に検出可能なので、斥力に比べ変化が小さい引力を検出するノンコンタクトモードの AFM に広く用いられている。さらに、探針-試料表面間の相互作用領域が広がるため横方向(xy 方向)の分解能が斥力領域に比べ若干劣るが、生体材料のような柔らかい試料の測定に有効といわれている。最近では、加振した探針を周期的に試料表面に接触させ、カンチレバーの振幅の変化量をとらえる測定モードも存在し、タッピングモード、サイクリックコンタクトモードと呼ばれている。この方式では、探針と試料の接触が間欠的であるため、試料に与えるダメージが少なく、さらに表面の吸着層の影響を受けにくいいためコンタクトモードに比べ鮮明な像が得やすいことが特徴である^{1,2)}。本研究では、NV2000 (OLYMPUS 社製) [分解能：水平方向 0.1 nm 以下、垂直方向 0.01nm 以下]を用いて、タッピングモードで表面観察を行った。

3-2 Vis/UV 分光光度計

紫外・可視・近赤外分光法(UV-Vis)は、紫外(UV、Ultraviolet)、可視(Vis、Visible)、領域(400-900nm：本研究に用いた Vis/UV の測定波長範囲)の光吸収を測定する分光法である。一般に、この範囲の吸光は、分子内の電子遷移に由来する。遷移過程としては、 $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移、 $n\text{-}\pi^*$ 遷移、金属-配位子間電荷移動、原子価間電荷移動などがあるが、このような遷移過程を持つ分子は比較的少ない。しかしながら、測定が容易であること、分子によっては極めて特徴的なスペクトルを示すこと(フタロシアニン類など)、スペクトルが物質の状態によって敏感に変化することなどから、特に錯体化学や分析化学に頻繁に用いられる測定法である。

物質による可視・紫外光の吸収は、その分子の基底状態にある電子が光エネルギー ($E=h\nu$) を吸収して励起状態に遷移(電子遷移)することによって起こる。その吸収の強さは波長によって異なり、吸収スペクトル(吸収曲線)は物質に特有のものである。これによって物質を分析することを可視・紫外吸収スペクトル法(Vis/UV スペクトル法)といい、測定には可視・紫外光電分光光度計が用いられる。

可視・紫外吸収スペクトルで評価できる項目を以下に示す。

- ①同定：試料のスペクトルを予想される物質のスペクトルと比較して同定したり、不純物などの存在が推定できる。
- ②定量分析：吸収の強さは物質の濃度に精度よく比例するので、高精度の定量分析ができる。したがって、同一の溶液中のいくつかの成分を分離分析したり、反応速度や平衡定数の測定を行うこともできる。
- ③電子状態：一般に分子はそれぞれ特徴のあるスペクトル(吸収の位置、吸収強度、及びスペクトルの形)を示すものが多い。スペクトルの特徴から、分子の電子状態や立体構造が推論できる。

強度 I_0 の単色光が物質層を透過して強度 I になったとき、物質層の吸収の強度は次式で示される³⁾。

$$I / I_0 = t \text{ (透過度)、 } 100 t = \%T \text{ (透過率)、 } -\log t = A \text{ (吸光度)}$$

本研究では、可視・紫外光電分光光度計(VIS・UV spectra) [(UV-2450) 島津製作所(株)製] (測定波長範囲：190~900nm、分解能：0.1nm、測定方式：ダブルビーム測光方式、分光器：シングルモノクロメーター)

3-3 X線回折装置(XRD)

X線回折法は、結晶構造を解析するための最も有効な手段として用いられている。X線回折法の試料は固体であれば、無機化合物、有機化合物、金属のいずれの場合も、単結晶試料が得られれば、それについて回折斑点を正確に測定して結晶構造を解析することができる。X線管から放出されたX線はゴニオメータに導かれ、試料に照射される。試料によって回折されたX線は検出器で測定されて電気信号に変えられ、計数記録装置

に送られ、ここからレコーダーに送られた信号から X 線回折図形が得られる。

X 線回折装置は Bragg の条件を満足する方向のみに観測されるため、ゴニオメータを用いてある角度範囲の回折 X 線を測定して回折すると、試料の結晶構造の違いから物質を構成している原子の種類や、その配列様式 (結晶構造) を分析できる。なお、これらの情報は、試料の結晶構造から得ることができる⁴⁾。

3-4 表面粗さ計

薄膜を成膜し、その性質や構造を評価するときに、薄膜の厚さ (膜厚) は全ての評価の基礎となる重要な量である。薄膜といったときに均一な連続膜を想像するのが一般的で、平行と見なせる基板と膜面の間との差を厚さと定義している。

触針法は、表面粗さの測定をそのまま膜厚測定に利用したものである。表面粗さ計は、針を測定する試料面に垂直に立て走査させ、針の上下の動きをコイルでピックアップし、電氣的に増幅する装置である。膜厚測定装置として利用する際は、膜厚に相当する段差での針の上下方向の動きを捕らえるようにする。縦倍率は最大 $10^5 \sim 10^6$ 倍といわれている。したがって、ノイズを考慮しても 1nm 程度の精度で膜厚を測定することができる。この方法では、薄膜表面の形状が記録紙上に直接現れるため、直感的には最もわかりやすい形で膜厚を測定できるという利点がある。表面粗さ計で注意すべきことは、針の先端の曲率半径は小さくても $10 \mu\text{m}$ 程度であるため、くぼんでいるところでは、くぼみを実際より浅く観測され、突起では、その先端が丸く観測されることである³⁾。

3-5 メーカ・フリッジ法

非線形光学応答はすべての物質に存在するもので、一般的に、入射光の周波数を ω 、それに対する電気分極 $P(\omega)$ で表せば、次式ようになる。

$$P(\omega) = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E E + \chi^{(3)} E E E + \dots \quad \dots (4.5)$$

ここで、 $\chi^{(1)}$ は線形感受率、 $\chi^{(2)}$ と $\chi^{(3)}$ が、それぞれ二次と三次の非線形光学感受率である。光源強度の低い時には、 $\chi^{(1)}$ に比し $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$ 等の高次係数が著しく小さくなることから、 $\chi^{(2)}$ 以上の高次係数は検出不可能であった。しかし、レーザ技術の発達で光源強度自体が大きくなると、 $\chi^{(2)}$ や $\chi^{(3)}$ の高次係数項に基づく非線形光学現象が検出可能、応用可能になった。 $\chi^{(2)}$ は結晶対称性の欠如した結晶に表れるが、これは既に第二高調波発生源として LiNbO_3 等の単結晶が、実用化されている。一方、 $\chi^{(3)}$ はすべての物質に本質的に存在するものであるが、 $\chi^{(3)}$ と $\chi^{(2)}$ の大きな違いは、第三高調波を発生することである。メーカ・フリッジ法を用いた物質の三次非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ の測定は精度の高いと考えられている⁵⁾。この測定法は光吸収により引き起こされる熱効果などの非線形光学性が混入しない等の長所を有するが基準物質の $\chi^{(3)}$ 値は正確に決定されている必要がある。また、光源のレーザモード、試料の形状、試料の周りの雰囲気の影響等、考えられる誤差要因を明らかにしておく必要がある⁶⁾。本研究で用いたメーカ・フリッジ法による

測定方法について述べる。Nd : YAG レーザは波長が 1064nm、パルス幅が 5nm、繰り返し周波数が 10Hz、出力が 455mJ である性能を持つ。基本波ビームの光強度の強度調整は、ND (Neutral Density) フィルタにより行う。レーザからの出力光及び ND フィルタを透過した光は高周波成分を含んでいる可能性があるため、1064nm の付近の赤外光のみを透過させる IR パスフィルタにより、高周波成分を除去する。基板に入射させる光強度を増加させるため、焦点距離 $f=150\text{mm}$ の集光レンズを用いる。集光した基本波ビームを回転試料台上に固定された試料に入射する。しかし、集光レンズの焦点位置に配すると試料が損傷してしまうときは焦点位置から離すことにより微調整を行う。試料からの出力光のうち異常光波を除去し、ある波長だけを取り出すため分光器を用いる。得られた高調波を光電子増倍管により検出する。この検出した信号をデジタルオシロスコープに入力し、角度ごとの波形のピーク値の平均を取り、コンピュータに取り込む。本研究では、Lecroy 社製のオシロスコープ(9361)、周波数：350MHz、最高サンプリング速度：2.5GS/s である。

試料と入射光との関係を図 3-1 に示す。Z 軸は入射光の方向で試料の損傷を防ぐため、基板側から入射する。X 軸は試料の回転軸であり、偏光状態は (X, Y) 座標によって表される。ビームの S 偏光は X 軸により、P 偏光は Y 軸により示す¹⁸⁾。Nd : YAG レーザからは P 偏光の光が出射され、試料に S 偏光を入射させる場合にはミラーで反射された基本波ビームを水晶 ($\lambda/2$) 波長板を透過させる。第 3 次高調波 (TH) 強度及び第 2 次高調波 (SH) 強度について -50° から 50° の間を 1° 間隔で試料台を回転させ測定する。

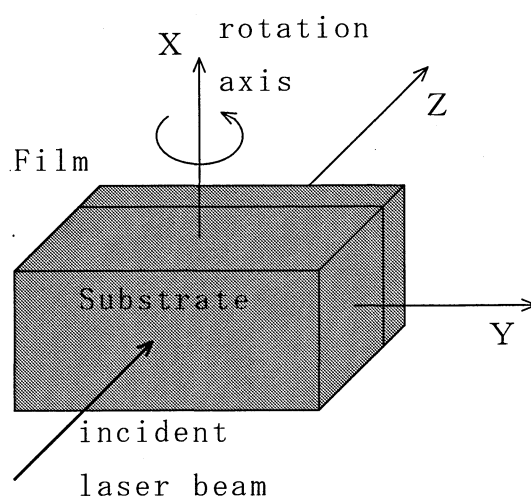


図 3-1 試料と入射光との関係

参考文献

- 1) 奥村公平：原子間力顕微鏡とその応用 豊田中央研究所 R & D レビュー Vol. 31 No. 2 (1996)
- 2) ナノテクノロジーのための走査プローブ顕微鏡 日本表面科学会 丸善株式会社 (2002) p40-49
- 3) 泉 美治, 他：機器分析のてびき (1) 化学同人 1 (1980)
- 4) 川合知二、「ナノテクノロジーのすべて」、pp100-103、工業調査会
- 5) 久保寺憲一；非線形光学材料の性能測定, 高分子学会誌, 39, Nov. (1990)
- 6) 小林孝嘉, 他；新・有機非線形光学材料Ⅱ, シーエムシー (1991)

第4章 アルカリハライド基板上に堆積されたバナジルフタロシアニン薄膜の初期堆積とナノ結晶の作製

4-1 実験方法

分子線エピタキシ(MBE)装置(島津製作所製 SLC-29 型)により、真空度 10^{-7} Pa 台で、VOPc を KCl(100)、KBr(100)基板上にそれぞれ堆積させた。大気中で VOPc を 0.1 g 計量し、蒸着前に真空中で 300°C、120min. 予備加熱した。次に、KCl、KBr 基板を蒸着前に大気中で $10 \times 10 \times 0.5$ mm にそれぞれ劈開後、真空中 300 °C、60 min. 予備加熱した。蒸着後、熱処理を施した。作製した VOPc 薄膜の表面形態を原子間力顕微鏡(AFM) (OLYMPUS 製 NV2000 型)により評価した。試料の形態評価を可視・紫外吸収 (Vis/UV) スペクトル (島津製作所製 UV-2450 型) により行った。

4-2 アルカリハライド基板上的フタロシアニンの配向

アルカリハライド基板上に蒸着した有機薄膜の研究は、1966 年のフタロシアニンのアルカリハライド及び、雲母の劈開面上での配向成長の研究が発端である。芦田は、アルカリハライド基板上に真空蒸着したフタロシアニンが薄膜結晶を形成し、製膜時の条件によって、分子面が基板上に平行、または垂直配向するとともに、基板表面のアニオンの直上に中心金属が配位し、かつアザポルフィリン環の窒素原子がそれぞれカチオンの上に鎮座することを薄膜の電子回折パターンの解析から決定した(図 4-1)。フタロシアニン分子の高分解能電子顕微鏡による直視を含めて、精力的な研究が行われている¹⁾。

アルカリハライド基板上でエピタキシ成長した金属フタロシアニンは図 4-2、図 4-3 に示すような分子配列を取ることが報告された。これらは、基板表面の格子周期と一致して有機結晶が成長することから、「格子整合型」(A(3×3), B ($\sqrt{10} \times \sqrt{10} - R \pm 18.4^\circ$) タイプ)を取る。アルカリハライドのようなイオン結合物質間への有機薄膜成長は、格子間隔の異なる物質の層の間に、格子間隔が徐々に変化している中間層が積層成長中に自動的に入り、アルカリハライド基板と有機分子結晶間におきる「格子間隔の歪み(ミスフィット)」が緩和される。このようなことがイオン結合の場合に可能になるのは、結合長や結合角に対する自由度が、共有結合に比べて大きいためであると考えられる¹⁾。

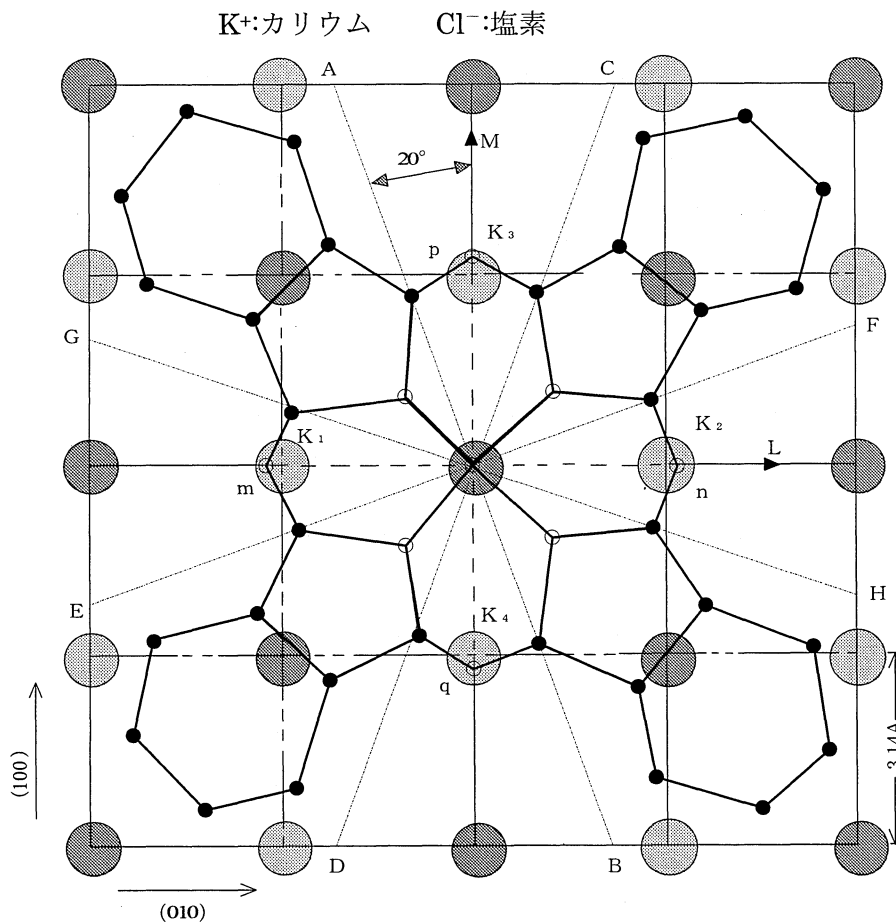


図 4-1 電子線回折パターンによって決定された KCl(001)表面上の金属フタロシアニンの分子配向¹⁾

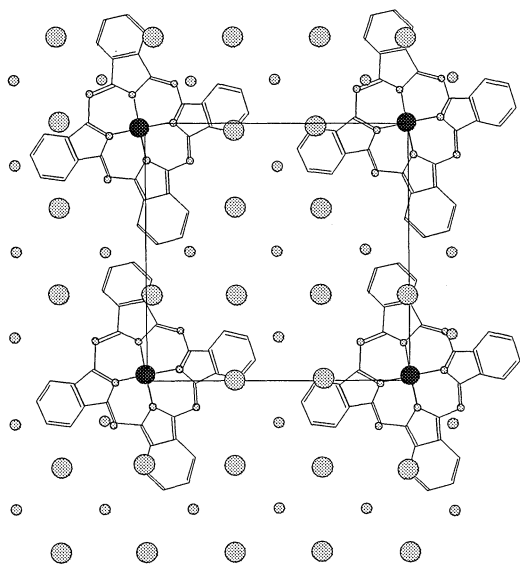


図 4-2 KBr 基板上の VOPc の分子配置 Aタイプ(3×3)¹⁾

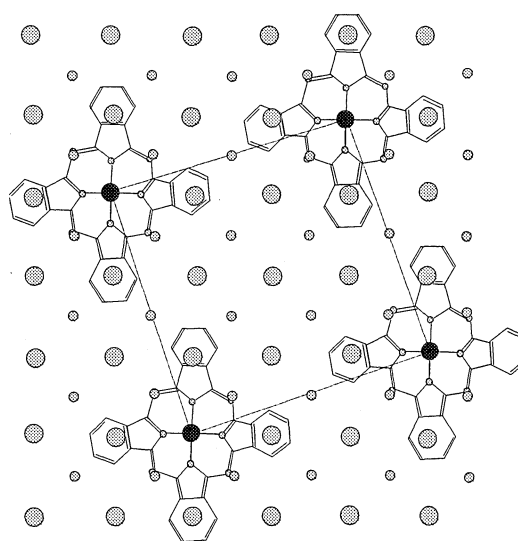


図 4-3 KCl 基板上の VOPc の分子配置 Bタイプ $\sqrt{10} \times \sqrt{10} - R \pm 18.4^\circ$ ¹⁾

4-3塩化カリウム(KCl)基板上に堆積されたVOPc薄膜の堆積機構とその形態、 配向及び配列

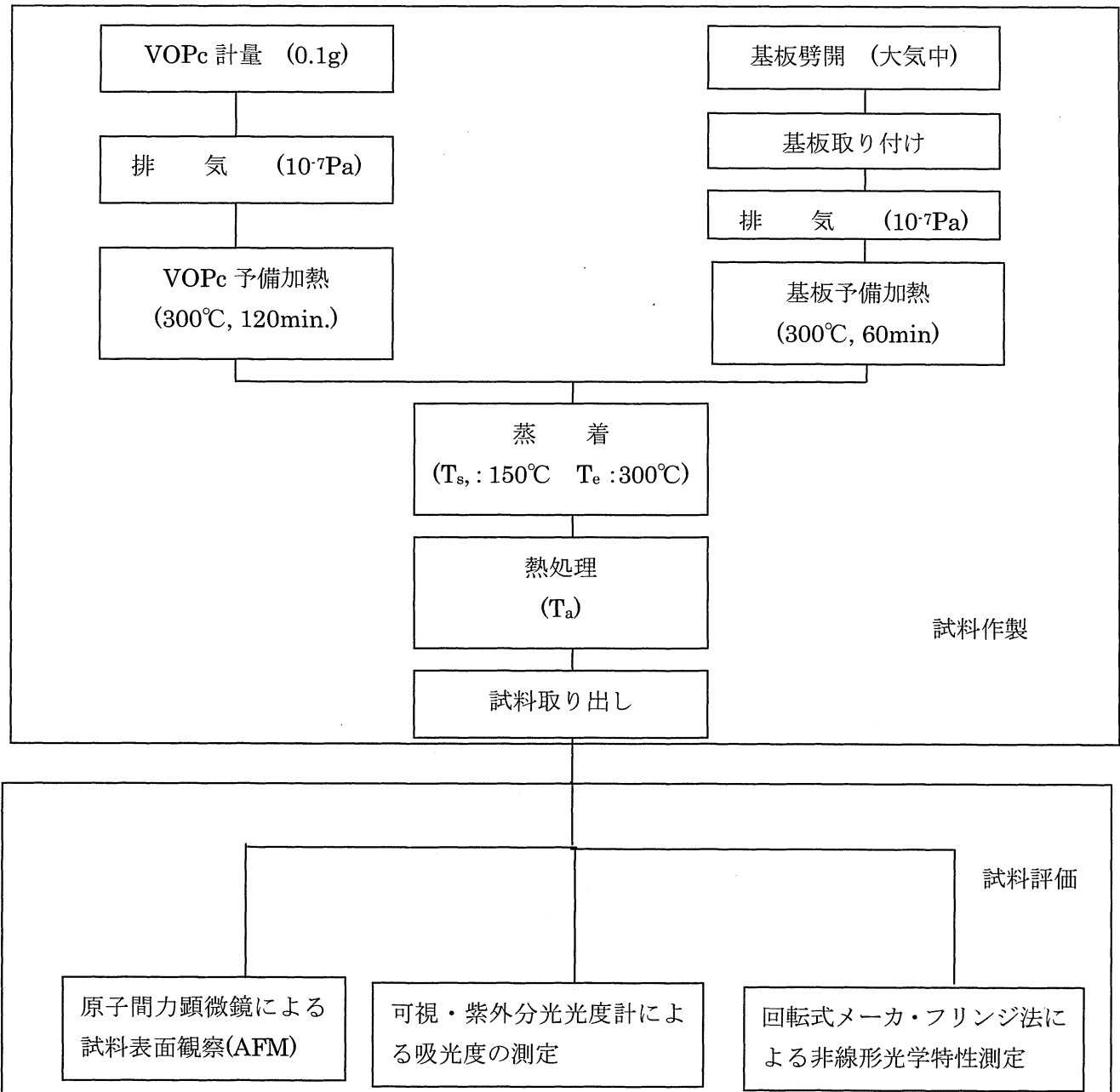
4-3-1 KCl 基板上のVOPc薄膜の作製条件

表 4-1 に作製した試料の作製条件と各試料の膜厚を示す。分子線エピタキシ (Molecular Beam Epitaxy:MBE)法を用い、塩化カリウム(100)面に非線形光学材料であるバナジルフタロシアニン(VOPc)分子を蒸着した。使用したVOPc量は0.1gでMBE装置のクヌーセンセル部に挿入した。成膜前にVOPc粉末に含まれている吸着ガスを真空中300℃で120分間予備加熱を行うことにより除去した。またKCl基板は使用直前に大気中で劈開し、その後付着した吸着ガスを真空中300℃で60分間の基板予備加熱で除去した。真空度は 10^{-7} Pa台である。成膜条件の各記号を、基板温度(T_s)、蒸着時間(t)、熱処理時間(t_a)とした。ここで熱処理手順として、シャッターを閉じ、蒸着材料を断ち、基板温度 T_s とした。VOPc薄膜の作製条件とエリプソメータ(偏光分光計)を用いて測定されたVOPc薄膜の膜厚 d を表4-1に記す。次に作製したVOPc薄膜の評価法について述べる。VOPc薄膜の形態、その配向および配列を、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM) [(NV-2000)オリンパス(株)]及び可視・紫外光電分光光度計(VIS・UV spectra) [(UV-2450)島津製作所(株)製]により評価した。また、VOPc薄膜の非線形光学特性を、回転式メーカ・フリンジ法により測定した3次非線形光学強度の入射角依存性から評価した。回転式メーカ・フリンジ法による測定では、試料の損傷を防ぐため、入射光を基板側から入射するとともにNDフィルタでレーザー光強度を調整し、試料を焦点から離す事により微調整を行った。本研究における試料作製および試料評価法のフローチャートを表4.2に示す。

表 4-1 試料 1~3 の作製条件

試料番号	1	2	3
基板	KCl(100)		
真空度(Pa)	10^{-7}		
蒸発源温度(℃)	300		
蒸着時間(min.)	7		
基板予備加熱温度(℃)	300		
蒸着時の基板温度(℃)	150		
アニール時間(min.)	0	180	360
アニール温度(℃)	150		
膜厚(nm)	19	12	9

表 4-2 試料作製および試料評価法のフローチャート



4-3-2 KCl 基板の上に堆積されたバナジルフタロシアニン (VOPc) 薄膜の堆積機構とその形態、配向及び配列

優れた性能を有する有機ナノデバイスの作製には、ナノサイズ結晶、ナノサイズ薄膜を形成する分子の配向および配列制御が重要である。KCl 基板の上に堆積されたバナジルフタロシアニン(VOPc)薄膜の堆積機構とその形態、配向及び配列について、AFM 観察を中心に評価、検討した。

金属フタロシアニン (metallophthalocyanine;MPc) の光学的吸収スペクトル (電子スペクトル) には二つの特徴的な吸収バンドがある。環の共役 π 電子系の状態と関連が深い 300~400nm 付近の Soret band と 600~800nm 付近の π - π^* 遷移に基づく Q-バンドである。Q-バンドは分子の配向、パッキング等の局所構造に強く依存する。MPc の電子状態に対する中心金属原子の影響は小さいが、分子パッキングに対しては大きな影響を及ぼす。

図 4-4 に試料 1~3 の吸収スペクトルを示す。試料 1 で 780nm に吸収ピーク、810nm 付近にショルダーが見られる。これはエピタキシ成長と擬似エピタキシ膜で堆積することを示す^{2,3)}。試料 2,3 では、810nm のショルダーが消失し、780nm に吸収ピークが存在する。これはアニール処理により、薄膜中の歪みが増大することを示唆する。

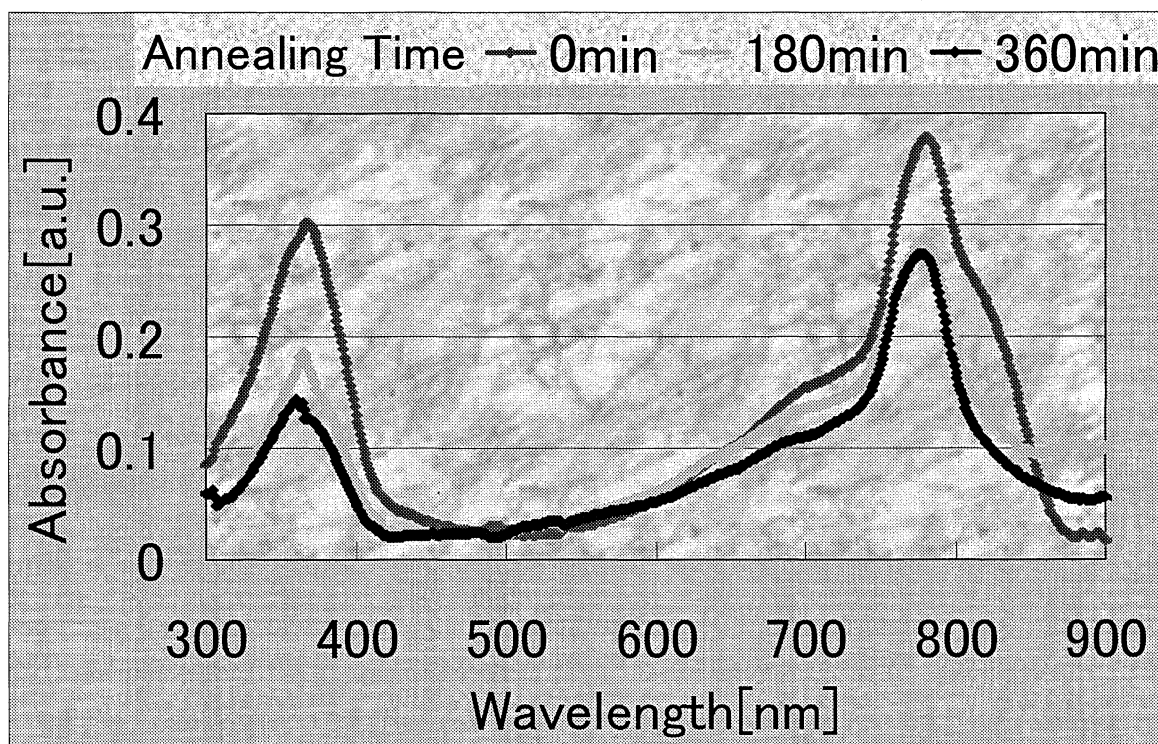


図 4-4 試料 1~3 の Vis UV スペクトル (KCl 基板)

図 4-5-a~d に試料 1 の AFM 像を示す。後述の KBr の基板上的島状成長とは異なり KCl 基板上ではステップ・テラス成長が観察される。ステップ幅、平均 20nm、テラス幅平均 6000nm であることが分かる。さらに、ステップ・テラス成長方向が一軸であることが分かる。こ

れらは劈開時に生ずる KCl 表面のステップ・テラスか、基板表面上のステップ・テラス状の表面エネルギーに関係している可能性が考えられる。

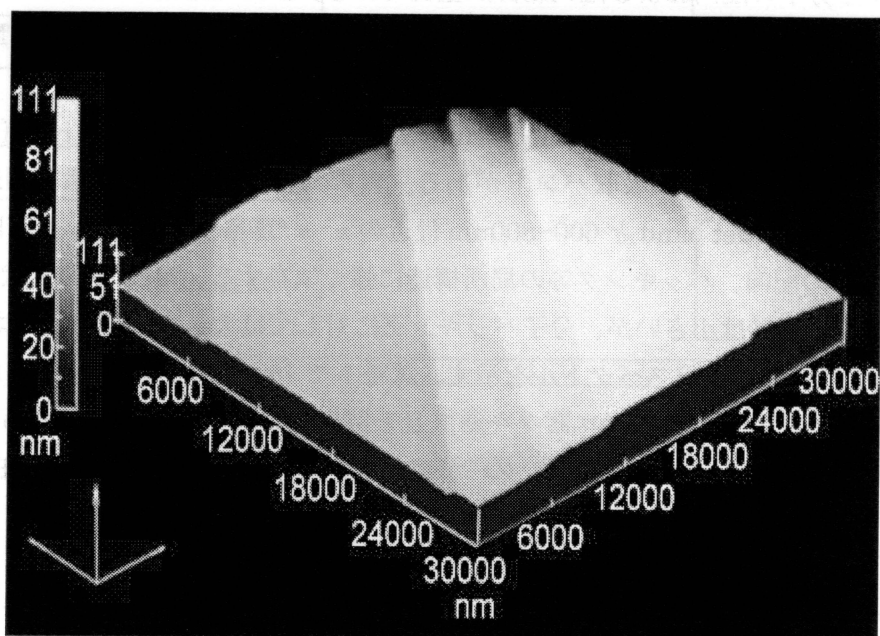


図 4-5-a 試料 1 の AFM 像 $30000 \times 30000 \text{ nm}$ $T_s=150^\circ\text{C}$ $T_a=0 \text{ min.}$

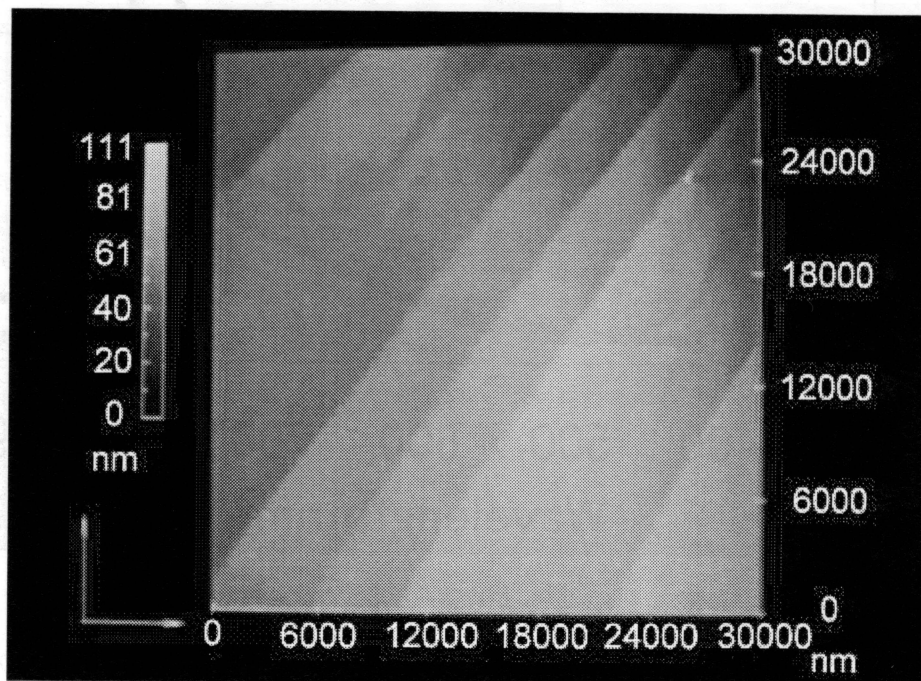


図 4-5-b 試料 1 の AFM 像 $30000 \times 30000 \text{ nm}$ $T_s=150^\circ\text{C}$ $T_a=0 \text{ min.}$

図 4-5-b では、図 4-5-a の撮影角度を変えた像を示す。像中 1200nm のテラス幅が存在することが分かる。異なるテラス幅の存在について、基板上的ステップ・テラス状表面エネルギーを考えた場合、劈開基板上にステップ・テラス状の堆積分子の吸着エネルギーを考えねばならないことから、物理的に無理がある。一方、KCl 劈開時に KCl 表面に生じるステップ・テラスが VOPc 薄膜のステップ・テラス成長に関係すると考えるのが自然である。

図 4-5-c では、図 4-5-a、図 4-5-b のテラス部分の拡大像を示す。テラスが微結晶の集まりで形成されていることが分かる。さらに、微結晶の配向性が見られる、正形状に近い。これらは、KCl 基板面で、VOPc 分子がエピタキシャル堆積をすることを示す。

図 4-5-d では、図 4-5-c の撮影角度を変えた像を示す。図 4-5-c と同様、微結晶とその配向が見られる

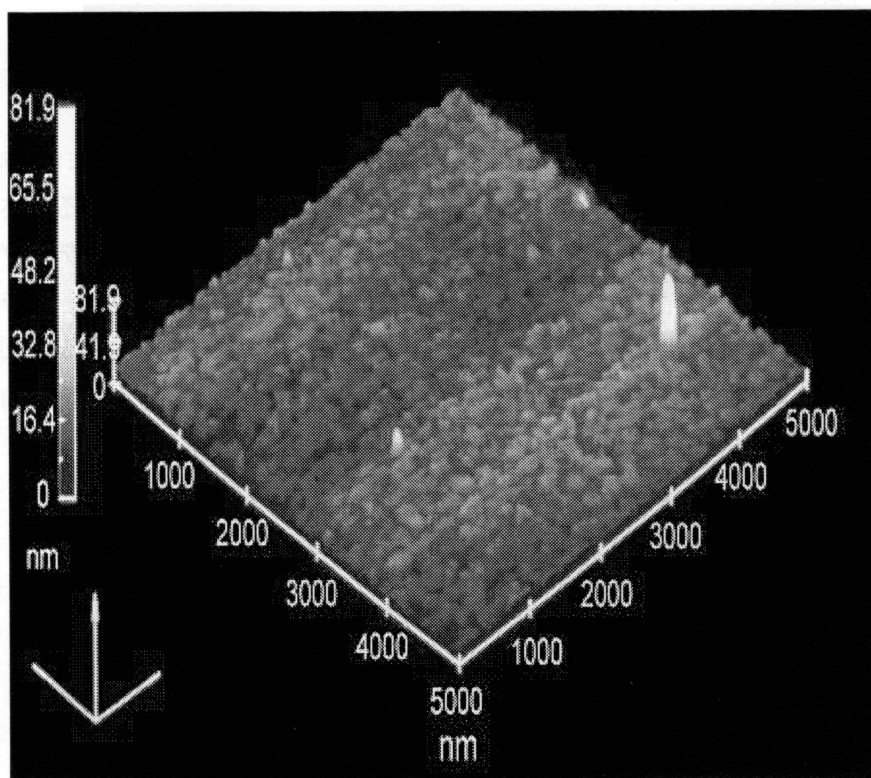


図 4-5-c 試料 1 の AFM 像 5000×5000nm

$T_s=150^{\circ}\text{C}$ $T_a=0\text{min.}$

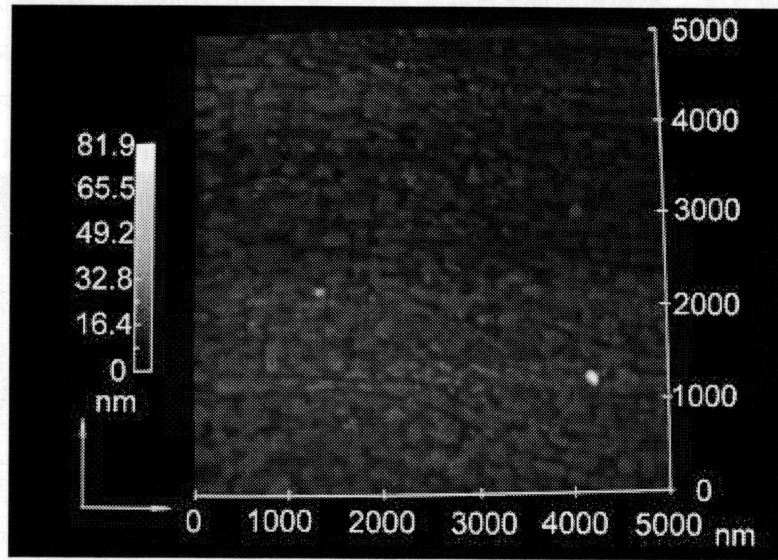


図 4-5-d 試料 1 の AFM 像 5000×5000nm $T_s=150^\circ\text{C}$ $T_a=0\text{min}$.

図 4-6-a~d に試料 2 の AFM 像を示す。熱処理により、微結晶サイズが大きく成長する。これは、熱処理による微結晶間の結合、微結晶の VOPc 分子の吸収に関係する。さらに、熱処理により、テラス幅が変化しない。これは、結晶劈開時の KCl 表面のステップ・テラスに VOPc 薄膜表面のステップ・テラスが関係することを示す。図 4-6-a では、テラス幅はアニール前の試料 1 と類似するがステップ幅が平均 10nm と試料 1 の半分に低下する。これは、アニール中に基板上的の堆積分子が脱離することを意味し、基板と堆積分子間の相互作用が弱いことを示唆する。

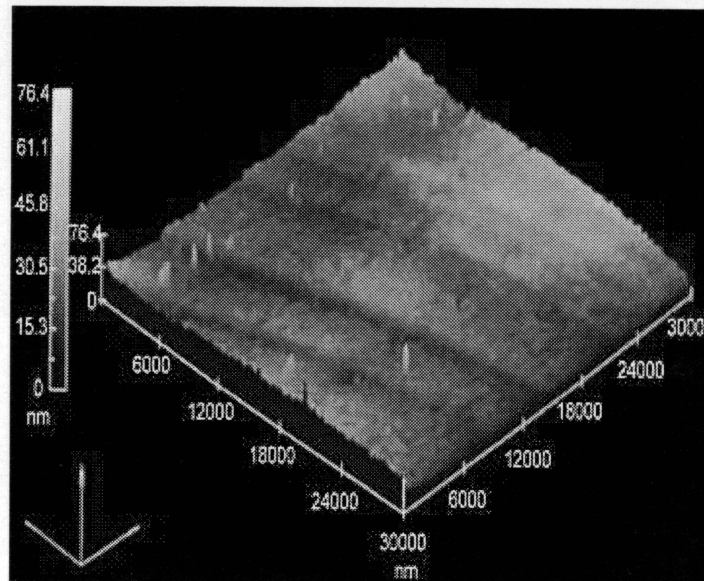


図 4-6-a 試料 2 の AFM 像 30000×30000nm $T_s=150^\circ\text{C}$ $T_a=180\text{min}$.

図 4-6-b では、図 4-6-a の撮影角度を変えた像を示す。図 4-6-b 中、テラスとステップ間の境界が不明確な部分が存在する。これは、KCl 基板間の劈開の状態が異なることに関係することを示す。

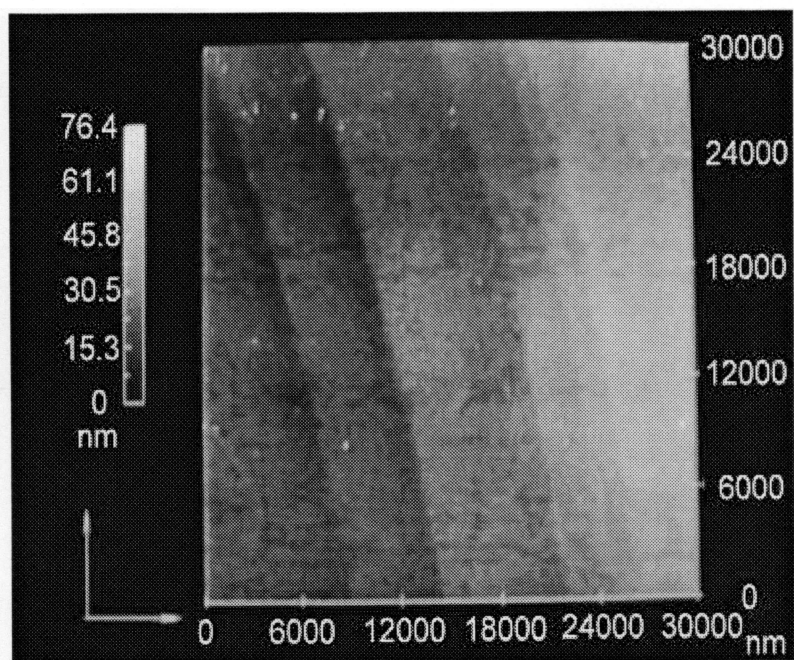


図 4-6-b 試料 2 の AFM 像 $30000 \times 30000 \text{nm}$ $T_s=150^\circ\text{C}$ $T_a=180 \text{min}$.

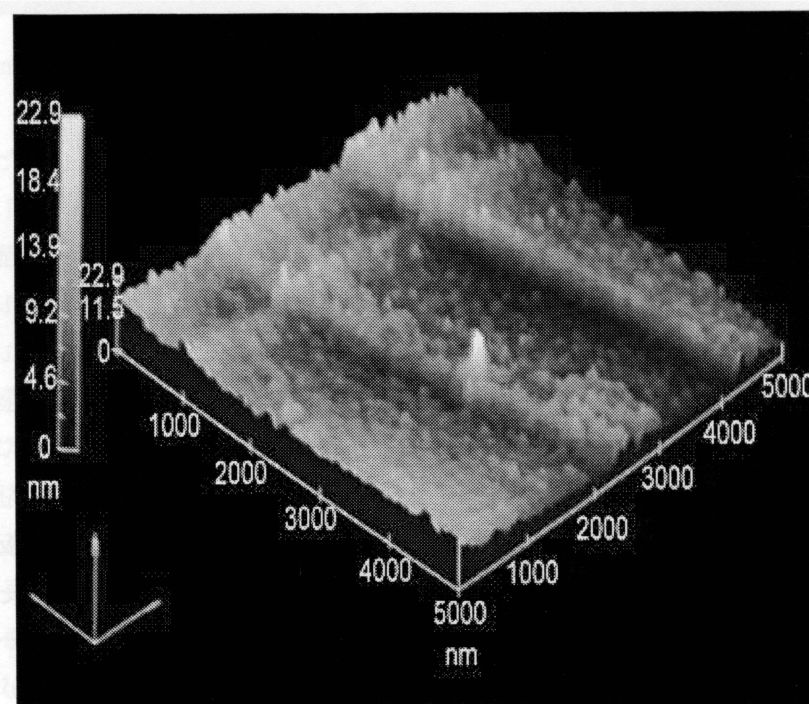


図 4-6-c 試料 2 の AFM 像 $5000 \times 5000 \text{nm}$ $T_s=150^\circ\text{C}$ $T_a=180 \text{min}$.

図 4-6-c では微結晶の配向性は失われるが微結晶の長方形は保持されているのが分かる。これは、基板表面と堆積分子間の相互作用が残っていることを示唆する。

図 4-6-d では、図 4-6-c の撮影角度を変えた像を示す。微結晶の配向が見られない。これは、図 4-5 で見られた微結晶の配向が失われることから、アニール処理により、微結晶の配向が乱されること、すなわち、基板と堆積分子間の相互作用が弱いことを示唆する。

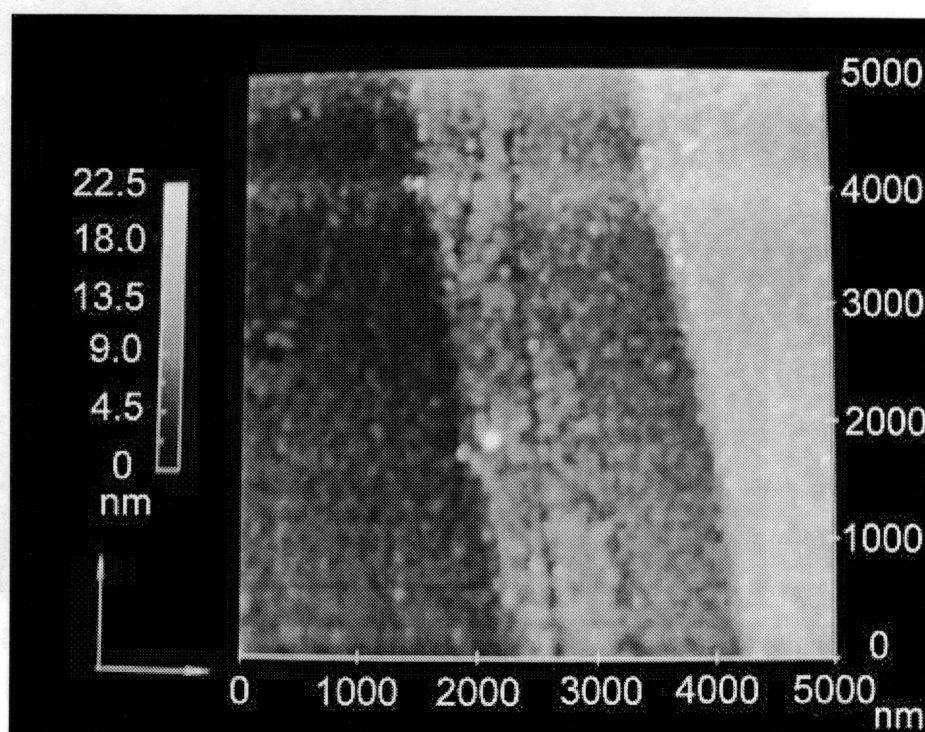


図 4-6-d 試料 2 の AFM 像 5000×5000nm $T_s=150^\circ\text{C}$ $T_a=180\text{min}$.

図 4-7-a~d に試料 3 の AFM 像を示す。試料 2 に比し長く熱処理された試料 3 と、試料 2 のテラス幅が同程度であることが分かる。これは、前述したように、KCl の劈開時に生じるステップ・テラスに原因することを示す。さらに、ステップ幅が 5nm 程度に低下することが観察される。また、テラスとステップ間の境界が不鮮明になる。これらは、熱処理期間における基板上からの VOPc 分子の蒸発に起因することを示す。言換えれば、VOPc 分子の基板への吸着力が弱いことを示す。図 4-7-b では、図 4-7-a の撮影角度を変えた像を示す。図 4-7-a と同様、ステップとテラスの境界が不鮮明になる。さらに、試料 1, 2 に比し、テラス幅が変化しないことが分かる。図 4-7-c では、図 4-7-a の拡大像を示す。ステップ幅が 5nm 程度であり、試料 2 に比し、半減することが分かる。これは基板上に堆積された分子がアニール処理中脱離することを意味する。また、微結晶の形状が長方形から多様な形状に変形することが観察される。これは、試料 2 に比し 2 倍長いアニール処理中、微結晶の結合により、多様な形状に変形すること、微結晶と基板の相互作用が弱いことを示唆する。

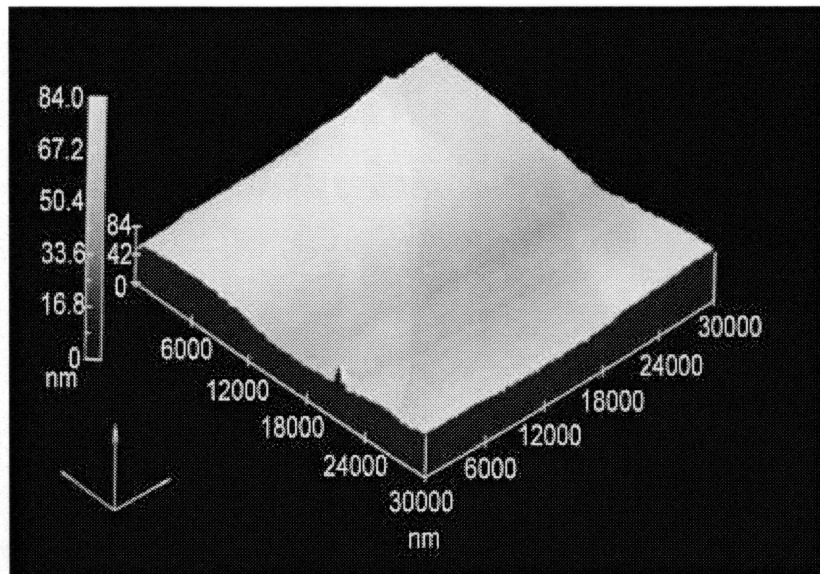


図 4-7-a 試料 3 の AFM 像 30000×30000nm $T_s=150^\circ\text{C}$ $T_a=360\text{min}$

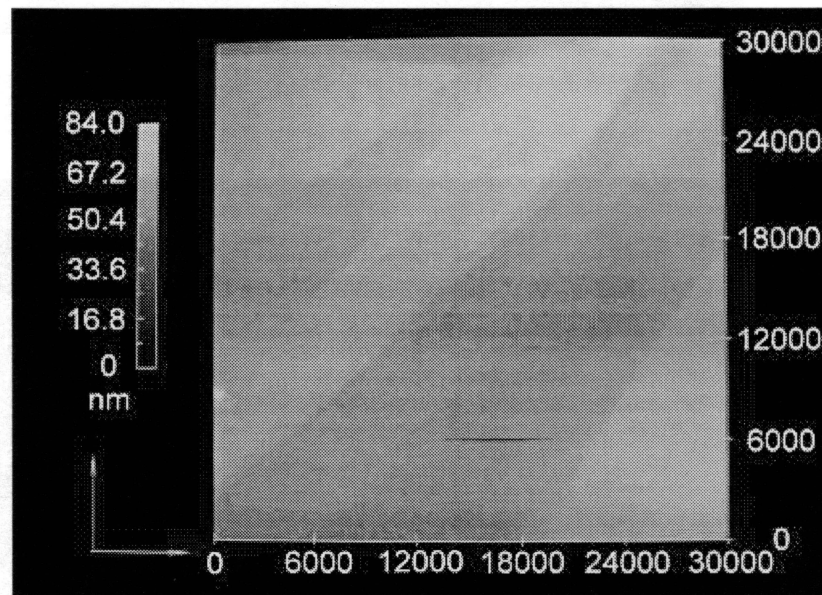


図 4-7-b 試料 3 の AFM 像 30000×30000nm $T_s=150^\circ\text{C}$ $T_a=360\text{min}$.

図 4-7-d は、図 4-7-c の撮影角度を変えた像を示す。図 4-7-c と同様な結果が見られ、微結晶の形状が長方形から多様な形状に変形することが観察される。これは、試料 2 に比し 2 倍長いアニール処理中、微結晶の結合により、多様な形状に変形すること、微結晶と基板の相互作用が弱いことを示唆する。

以上の結果から、KCl 基板上に作製された VOPc 薄膜では、実用性に乏しいことが考えられる。

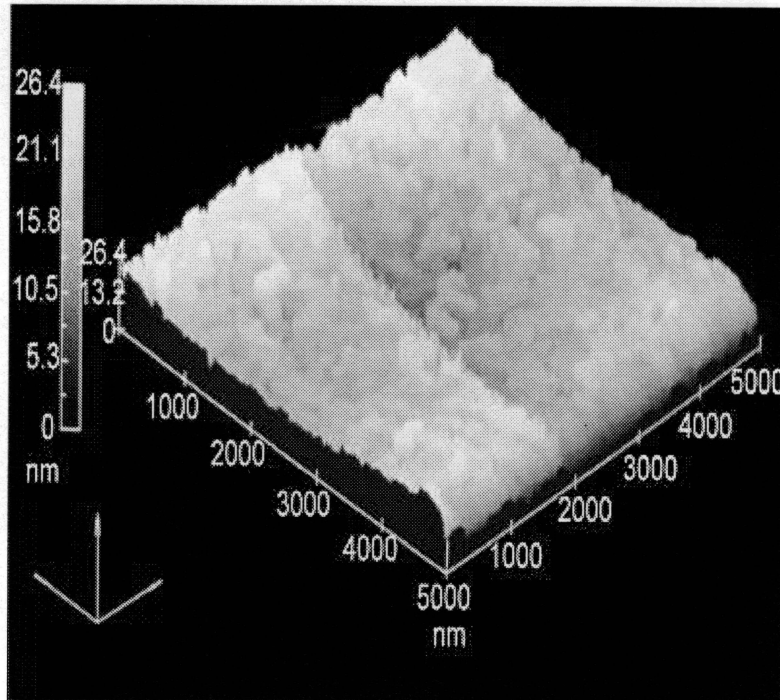


図 4-7-c 試料 3 の AFM 像 5000×5000nm $T_s=150^\circ\text{C}$ $T_a=360\text{min}$.

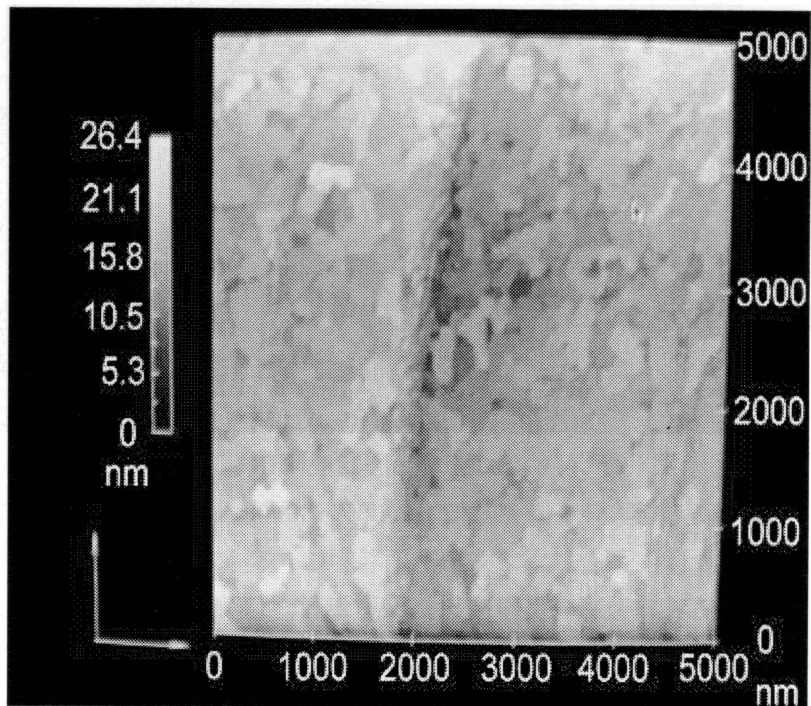


図 4-7-d 試料 3 の AFM 像 5000×5000nm $T_s=150^\circ\text{C}$ $T_a=360\text{min}$.

4-4 臭化カリウム (KBr) 基板の上に堆積された VOPc 薄膜の堆積機構とその形態と配向および配列

4-3 で、KCl 基板の上に堆積されたバナジルフタロシアニン (VOPc) 薄膜の堆積機構を評価、検討した。ここでは、アルカリハライドである臭化カリウム (KBr) 基板の上に堆積されたバナジルフタロシアニン (VOPc) 分子の堆積機構を AFM 観察から検討した。

実験方法

分子線エピタキシ (MBE) 装置 (島津製作所製 SLC-29 型) により、真空度 10^{-7} Pa 台で、バナジルフタロシアニン (VOPc) を臭化カリウム (KBr 100) 基板の上に堆積させた。大気中で VOPc を 0.1 g 計量し、蒸着前に真空中で 300°C、120min. 予備加熱した。次に KBr 基板を蒸着前に大気中で $10 \times 10 \times 0.5$ mm に劈開後、真空中 300 °C、60 min. 予備加熱した。今回、蒸着時間を 15min. とし、試料 1~3 の膜厚と同程度になるように調整した。蒸着後、熱処理を施した。各試料の蒸着条件及び膜厚を表 4-3 に示す。作製した VOPc 薄膜の表面形態を原子間力顕微鏡 (AFM) (OLYMPUS 製 NV2000 型) により評価した。試料の形態評価を可視・紫外 (Vis/UV) 分光光度計 (島津製作所製 UV-2450 型) により行った。

表 4-3 試料 4~6 の作製条件

試料番号	4	5	6
基板	KBr (100)		
真空度 (Pa)	10^{-7}		
蒸発源温度 (°C)	300		
蒸着時間 (min.)	15		
基板予備加熱温度 (°C)	300		
蒸着時の基板温度 (°C)	150		
アニール時間 (min.)	0	180	360
アニール温度 (°C)	150		
膜厚 (nm)	15	20	24

実験結果及び検討

図 4-8 に試料 4~6 の吸収スペクトルを示す。各試料とも 780nm 付近の吸収ピークと 810nm 付近にショルダーが見られる。このことはエピタキシと擬似エピタキシで堆積された多層膜であることを示唆する^{2,3)}。また、熱処理時間を長くすることで 780nm 付近の吸収ピークが増加していることが分かる。このことから、熱処理により、薄膜表面にストレスが発生している事が考えられる。

図 4-8-a~d に試料 4 の AFM 像を示す。KBr 基板表面では島状成長により VOPc 薄膜が形成されることが観察される。図 4-8-a では、微結晶が一軸配向していることが分かる。さら

に、KBr 基板上では、ステップ・テラスが存在しないことが分かる。これは KBr 基板劈開時に、劈開表面にステップ・テラスが生じないことを示し、平滑な基板を作製出来ることを示す。

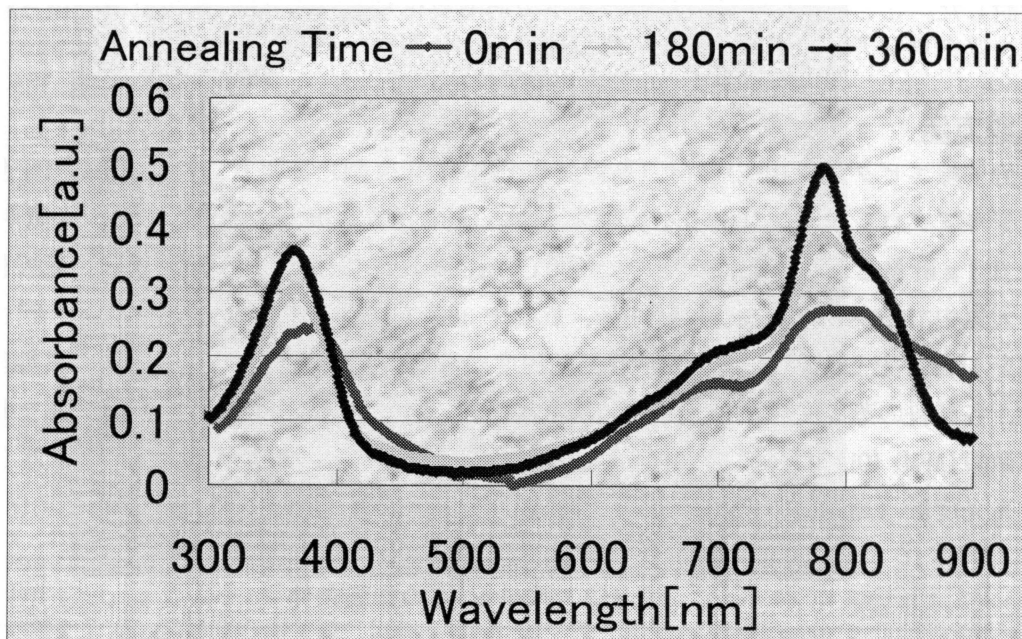


図 4-8 試料 4~6 の Vis/UV スペクトル (KBr 基板)

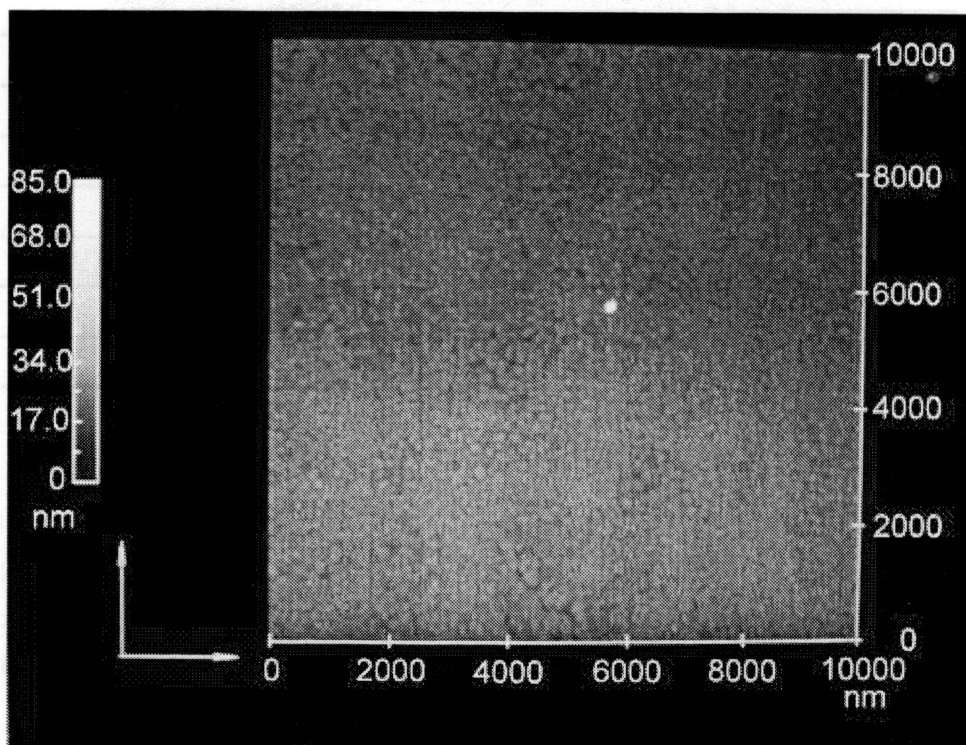


図 4-8-a 試料 4 の AFM 像 10000×10000nm $T_s=150^\circ\text{C}$ $T_a=0\text{min}$.

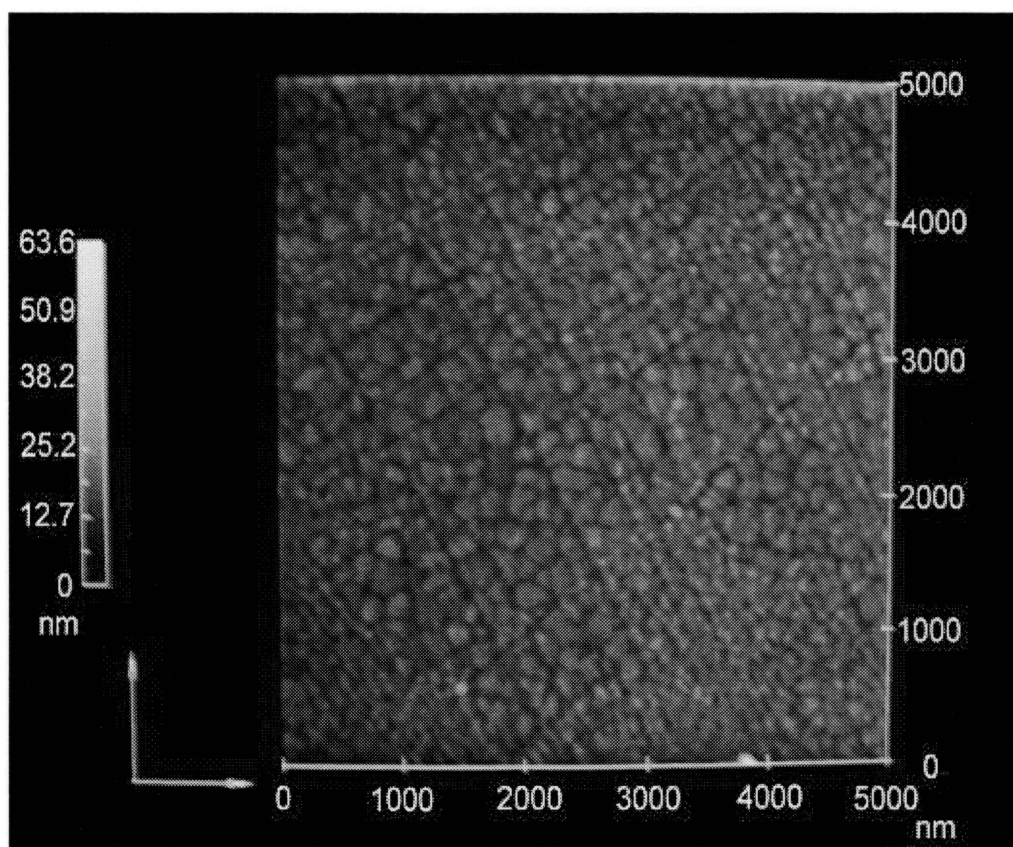


図 4-8-b 試料 4 の AFM 像 5000×5000nm $T_s=150^\circ\text{C}$ $T_a=0\text{min}$.

図 4-8-b は、図 4-8-a の拡大像を示す。微結晶が一軸配向しているのが明確に観察される。図 4-9-a, b に試料 5 の AFM 像を示す。180min の熱処理により、一軸配向を持つナノ結晶が多数観察される。これは熱処理により KBr 基板上的微結晶が結合し、結合した微結晶が VOPc 分子を吸収し、ナノ結晶が成長することが考えられる。図 4-9-a では、熱処理により、ナノ結晶 (100nm×100nm 以上で正方形状結晶と定義) が一軸配向していることが分かる。さらに、ナノ結晶が正方形状に成長する。これらは、微結晶がエピタキシャルで KBr(100) 基板上に成長することを示す。

図 4-9-b ではナノ結晶が一軸配向し、正方形状を有することが明確に分かる。さらに、微結晶が結合し、ナノ結晶が形成される成長過程も観測される。

図 4-10-a, b に試料 6 の AFM 像を示す。360min の熱処理により表面の平滑なナノ結晶の形成が分かる。さらに、ナノ結晶が正方形状になることが観察される。これらはナノ結晶が VOPc 分子の拡散、微結晶の結合により形成されることを示す。図 4-10-a では試料 5 の 2 倍の熱処理時間で処理された AFM 像を示す。ナノ結晶が熱処理により、試料 5 より大形化し、分子凝集体 (微結晶) が見られない。これは熱処理により微結晶が結合し、ナノ結晶が形成されることを示す。

図 4-10-b では、図 4-10-a の拡大像を示す。ナノ結晶が一軸配向し、正方形状を有する。

しかしながら、ナノ結晶の密度が高く、結晶間が接触し、ナノ結晶中に歪みが発生する原因になる。これは、Vis/UV スペクトルの結果と一致する。

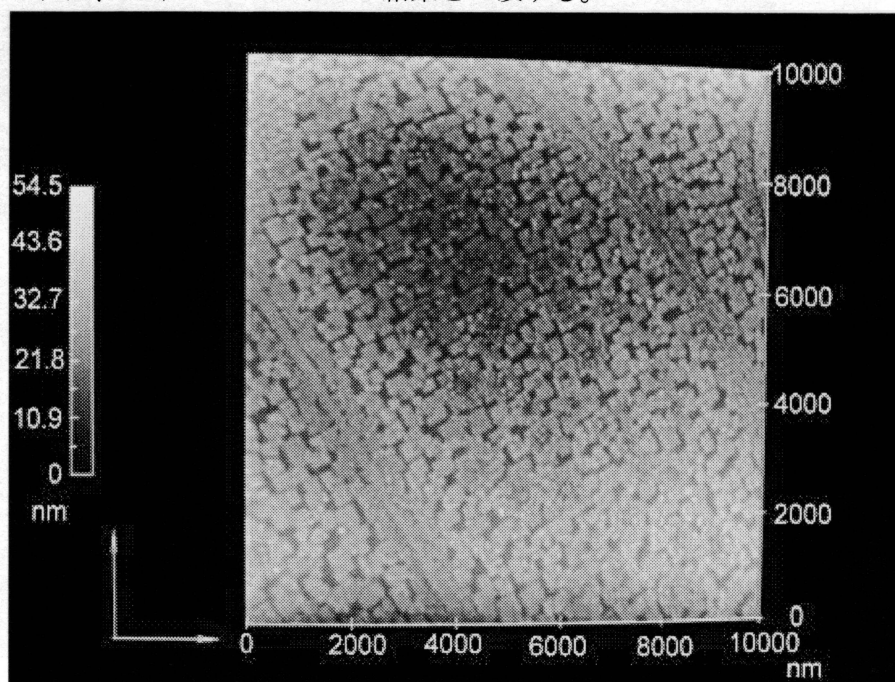


図 4-9-a 試料 5 の AFM 像 10000×10000nm $T_s=150^{\circ}\text{C}$ $T_a=180\text{min}$.

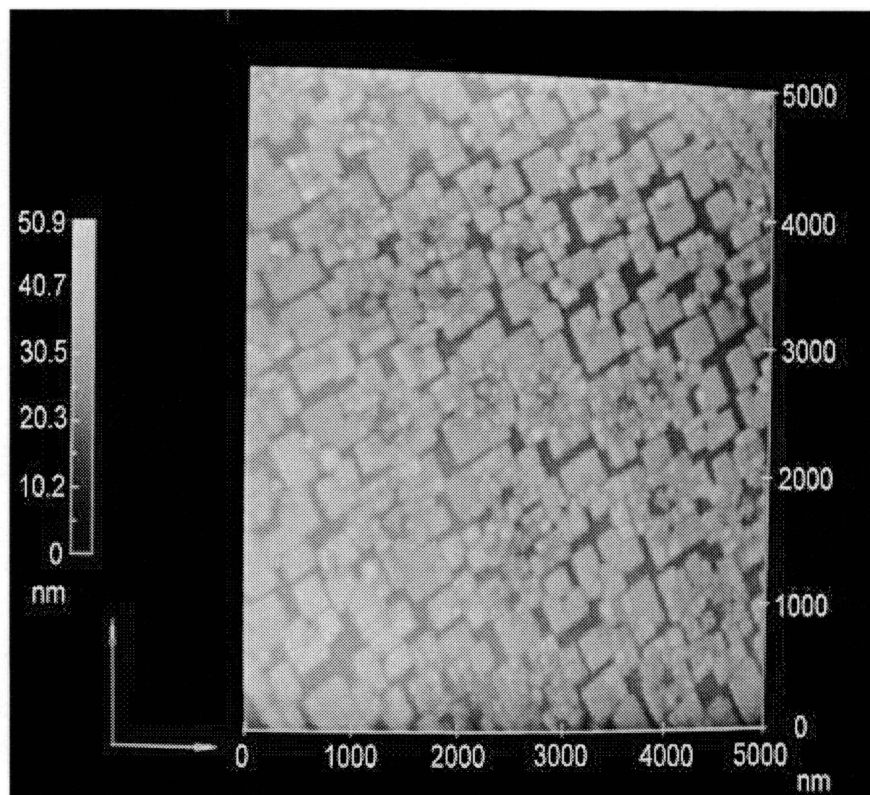


図 4-9-b 試料 5 の AFM 像 5000×5000nm $T_s=150^{\circ}\text{C}$ $T_a=180\text{min}$.

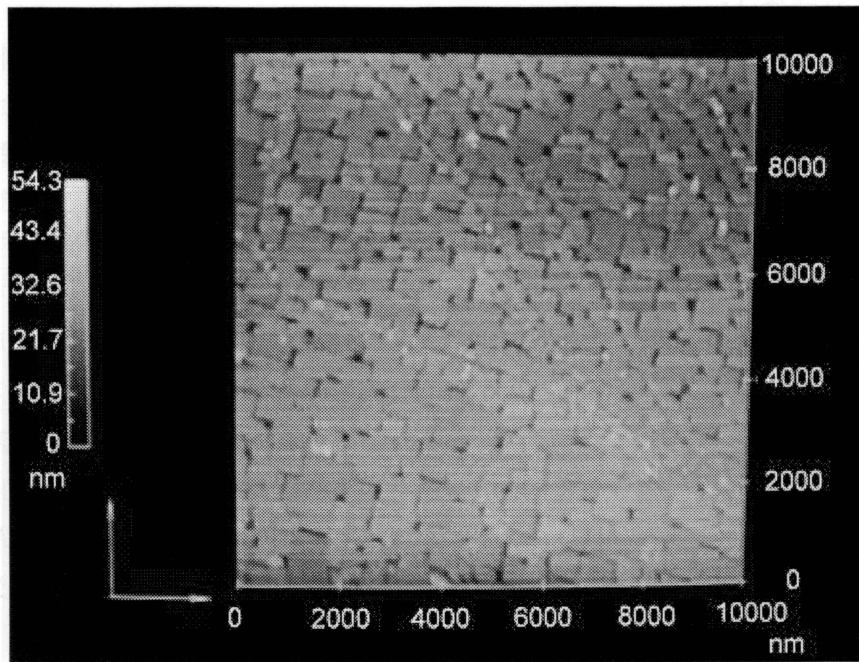


図 4-10-a 試料 6 の AFM 像 10000×10000nm $T_s=150^{\circ}\text{C}$ $T_a=360\text{min}$.

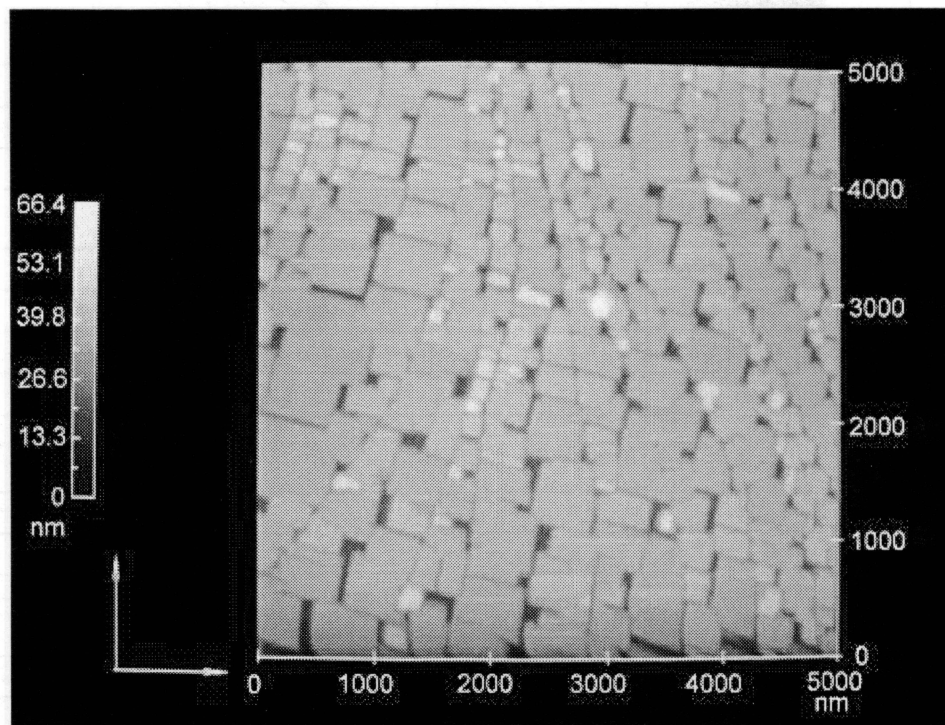


図 4-10-b 試料 6 の AFM 像 5000×5000nm $T_s=150^{\circ}\text{C}$ $T_a=360\text{min}$.

4-5 臭化カリウム (KBr) 基板上に作製された VOPc ナノ結晶の形態とその配向および配列評価①

これまでの実験結果から、KBr 基板上に VOPc を堆積させた場合、熱処理時間を制御することで 100nm×100nm 程度のナノ結晶が作製できることが実験より、明らかにした。ここでは、高品質（高結晶化度、優れた配向および配列）VOPc ナノ単結晶の作製を目指した。

実験方法

分子線エピタキシ (MBE) 装置（島津製作所製 SLC-29 型）により、真空度 10^{-7} Pa 台で、バナジルフタロシアニン (VOPc) を臭化カリウム (KBr 100) 基板上に堆積させた。大気中で VOPc を 0.1 g 計量し、蒸着前に真空中で 300℃、120min. 予備加熱した。次に KBr 基板を蒸着前に大気中で 10×10×0.5mm に劈開後、真空中 300℃、60 min. 予備加熱した。蒸着後、熱処理を施した。試料 7～9 は、蒸着時間を 7min. に変更した。一方、試料 10～12 は蒸着時の基板温度を 200℃に変更した。作製した VOPc 薄膜の表面形態を原子間力顕微鏡 (AFM) (OLYMPUS 製 NV2000 型) により評価した。試料の形態評価を可視・紫外 (Vis/UV) 分光光度計（島津製作所製 UV-2450 型）により行った。

表 4-4 試料 7～9 の作製条件

試料番号	7	8	9
基板	KBr (100)		
真空度 (Pa)	10^{-7}		
蒸発源温度 (°C)	300		
蒸着時間 (min.)	7		
基板予備加熱温度 (°C)	300		
蒸着時の基板温度 (°C)	150		
アニール時間 (min.)	0	180	360
アニール温度 (°C)	150		
膜厚 (nm)	9	13	12

表 4-5 試料 10～12 の作製条件

試料番号	10	11	12
基板	KBr (100)		
真空度 (Pa)	10^{-7}		
蒸発源温度 (°C)	300		
蒸着時間 (min.)	15		
基板予備加熱温度 (°C)	300		
蒸着時の基板温度 (°C)	200		
アニール時間 (min.)	0	180	360
アニール温度 (°C)	200		
膜厚 (nm)	10	7	6

実験結果及び検討

図 4-11 に試料 7~9 の吸収スペクトルを示す。各試料とも 780nm 付近の吸収のピークと 810nm 付近にショルダーが見られる。このことは、膜がエピタキシと擬似エピタキシの多層で堆積された膜であることを示唆する^{2,3)}。アニール時間の増大に伴い、810nm の吸光度の増大が確認される。これは、擬似エピタキシ層の歪みが緩和され、エピタキシ層へ転移することを示唆する。

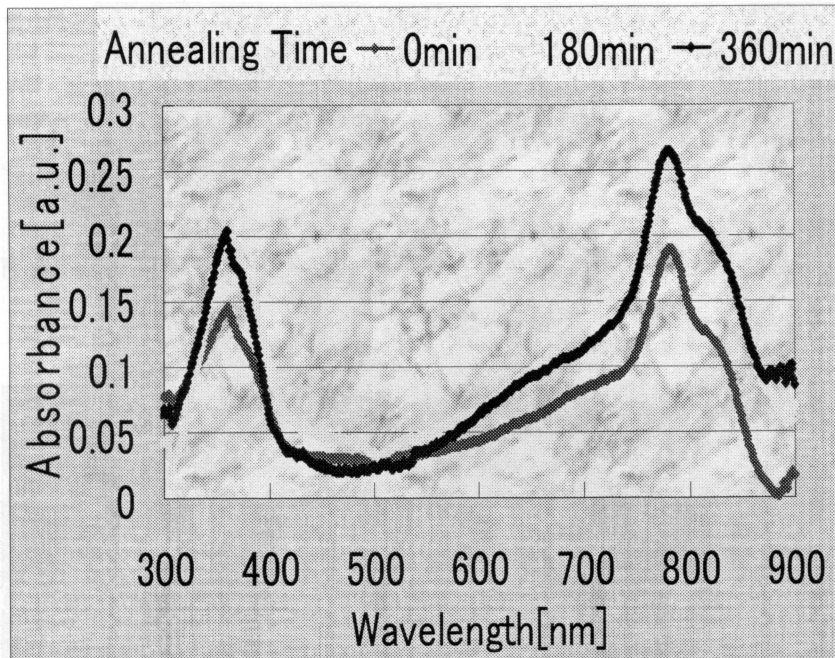


図 4-11 試料 7~9 の Vis UV スペクトル

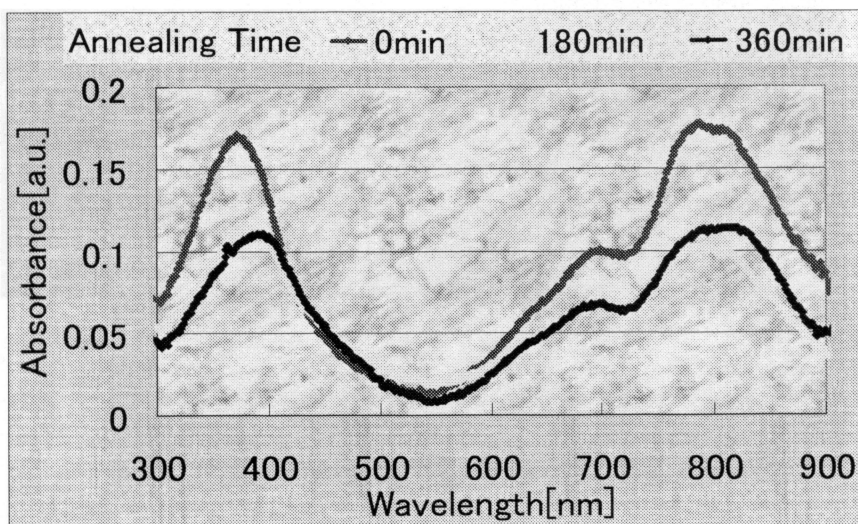


図 4-12 試料 10~12 の Vis UV スペクトル

図 4-12 に試料 10~12 の吸収スペクトルを示す。各試料とも 780nm 付近の吸収のピークと 810nm 付近にショルダーが見られる。このことはエピタキシと擬似エピタキシで堆積された多層膜であることを示唆する^{2,3)}。試料 7 に比し、試料 10 のエピタキシ成分が著しく増大する。これは、基板温度の高い試料 10 で、基板上に堆積された擬似エピタキシ成分が堆積中に、熱で緩和され、エピタキシへ遷移することを示唆する。アニール処理された試料 11, 12 でエピタキシ成分の顕著な増大が試料 8, 9 に比し見られない。これは、試料 8, 9 に比し、基板温度が高いこと、蒸着時間が長いことにより、アニール中に、層中に歪みが導入される可能性を示唆する。

図 4-13-a, b に試料 7 の AFM 像を示す。蒸着時間が 7min と短く、基板上で十分なグレインの表面拡散が行われていないため、ナノ結晶が作製されず、多くのグレインが確認される。

図 4-13-b に 図 4-9-a の AFM 像の拡大像を示す。各グレインは配向性を有することが分かる。

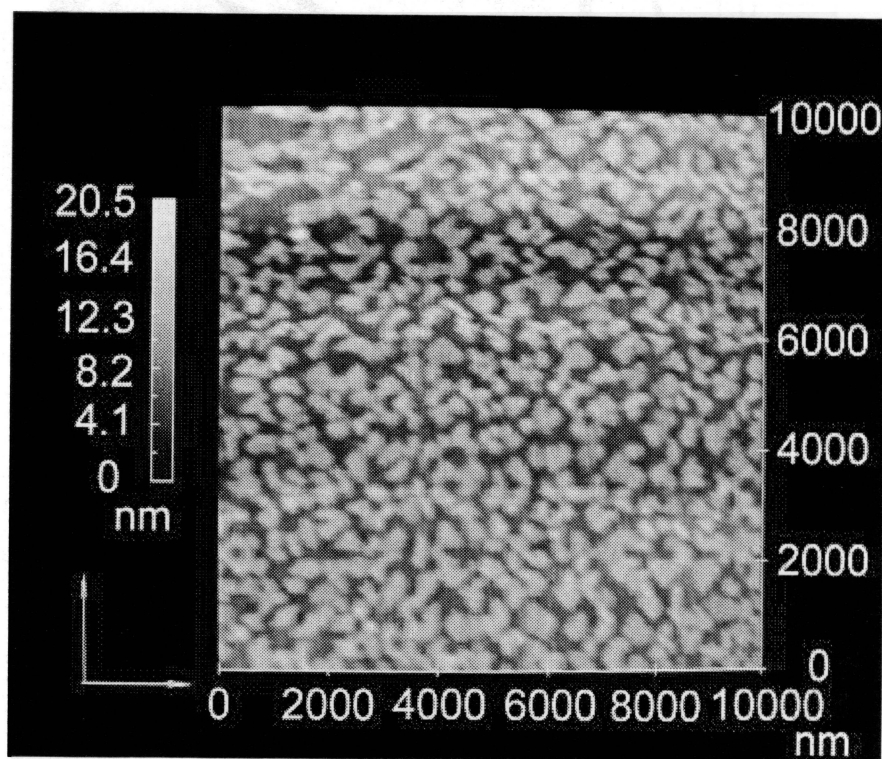


図 4-13-a 試料 7 の AFM 像 10000×10000nm
 $T_s=150^\circ\text{C}$ $T_a=150^\circ\text{C}$

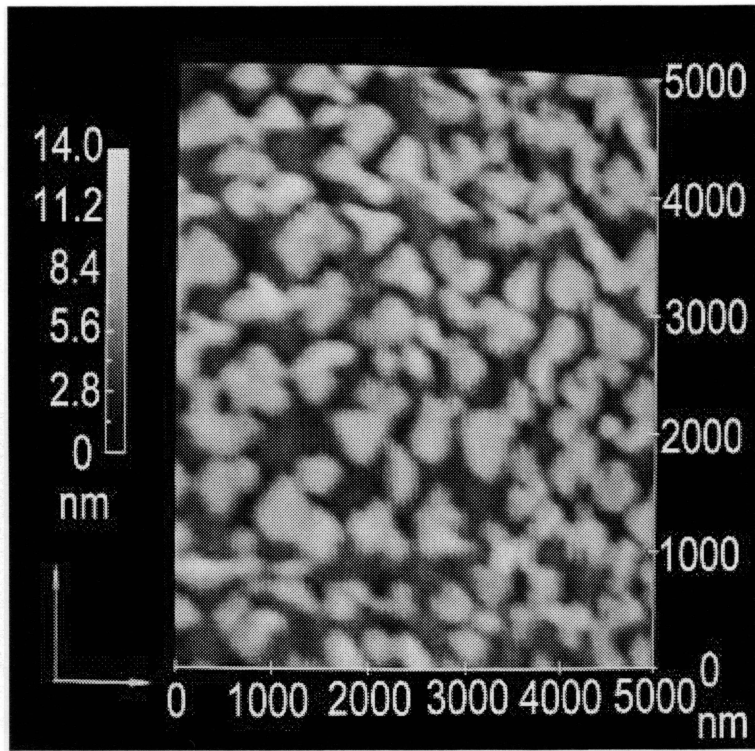


図 4-13-b 試料 7 の AFM 像 5000×5000nm $T_s=150^\circ\text{C}$ $T_a=150^\circ\text{C}$

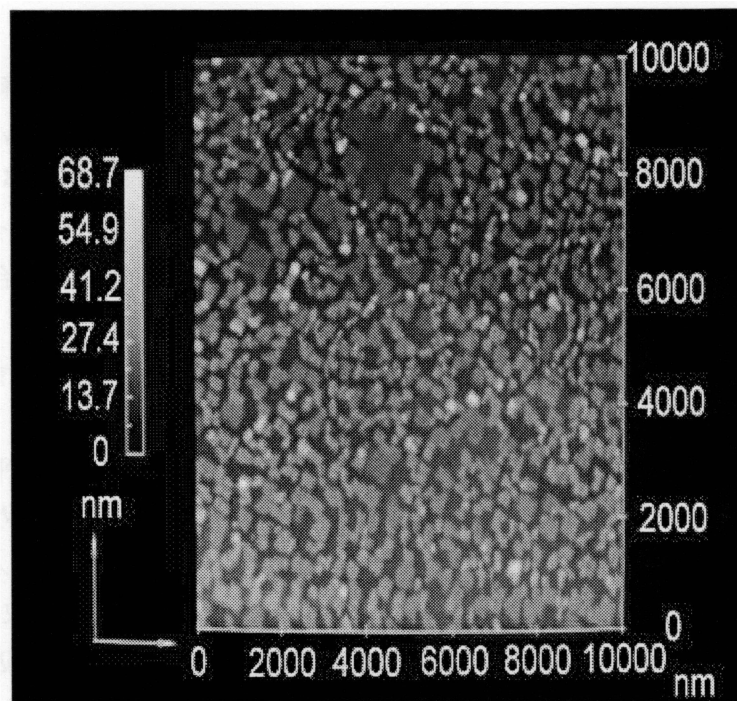


図 4-14-a 試料 8 の AFM 像 10000×10000nm $T_s=150^\circ\text{C}$ $T_a=150^\circ\text{C}$

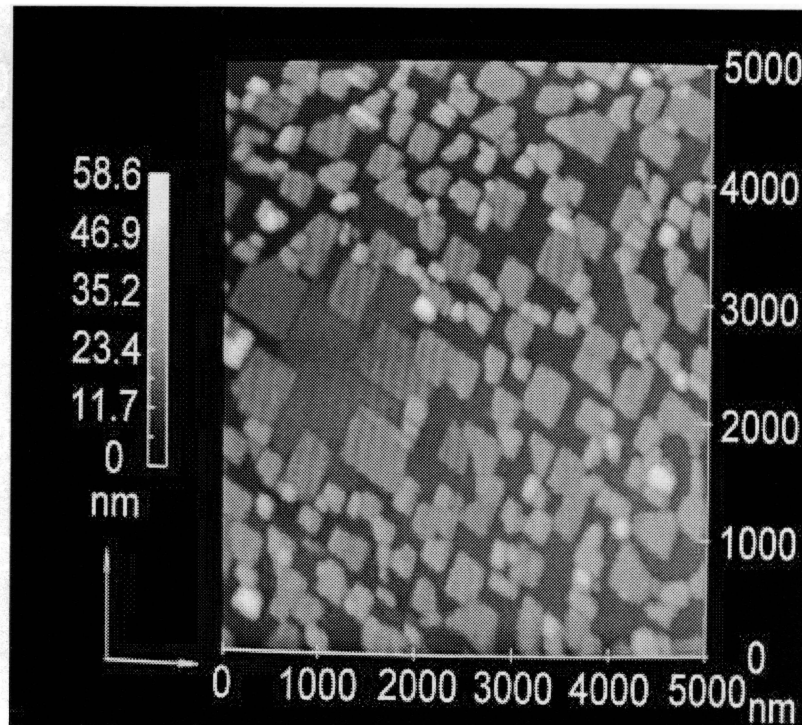


図 4-14-b 試料 8 の AFM 像 5000×5000nm $T_s=150^\circ\text{C}$ $T_a=150^\circ\text{C}$

図 4-14-a, b に試料 8 の AFM 像を示す。180min の熱処理で離散的なナノ結晶が観察される。試料 5 に比べて蒸着時間が短い為にナノ結晶が小さく、また数が少ないことが分かる。しかし、ナノ結晶上に残留するクラスターの数が少なく平滑なナノ結晶が KBr 基板上に観察される。図 4-14-a では、離散的なナノ結晶が観察されるがナノ結晶サイズが不均一であることが分かる。これは、試料 5 の半分の蒸着時間のため、微結晶の結合、吸収が不十分であることに原因する。

図 4-14-b は、図 4-14-a の拡大像を示す。離散的にナノ結晶が存在するがナノ結晶サイズが不均一であることが観察される。

図 4-15-a, b に試料 9 の AFM 像を示す。360min の熱処理により表面の平滑なナノ結晶が高密度に形成される。図 4-15-a では、図 4-14-a の倍の熱処理時間のため、試料 8 に比し、ナノ結晶の発生頻度が高く、多数の微結晶の結合、吸収により、大形ナノ結晶が形成する。これは熱処理中の微結晶の結合、吸収とナノ結晶周りの VOPc 分子の吸収に密接に関係する。

図 4-15-b は、図 4-15-a の拡大像を示す。ナノ結晶の長方形の各辺が丸みを帯びていることが分かる。これは、ナノ結晶を形成する分子の脱離に関係することを示唆する。

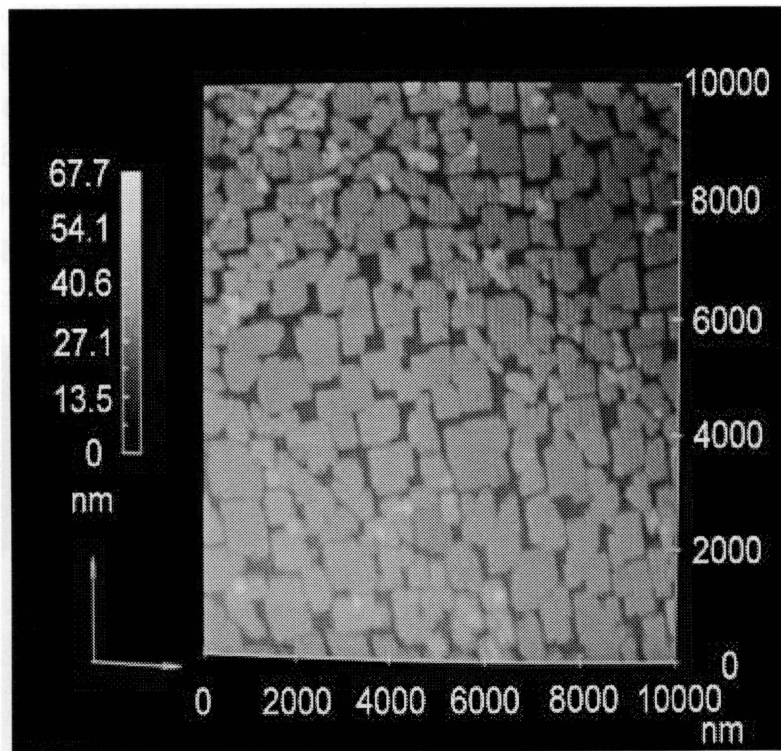


図 4-15-a 試料 9 の AFM 像 10000×10000nm $T_s=150^\circ\text{C}$ $T_a=150^\circ\text{C}$

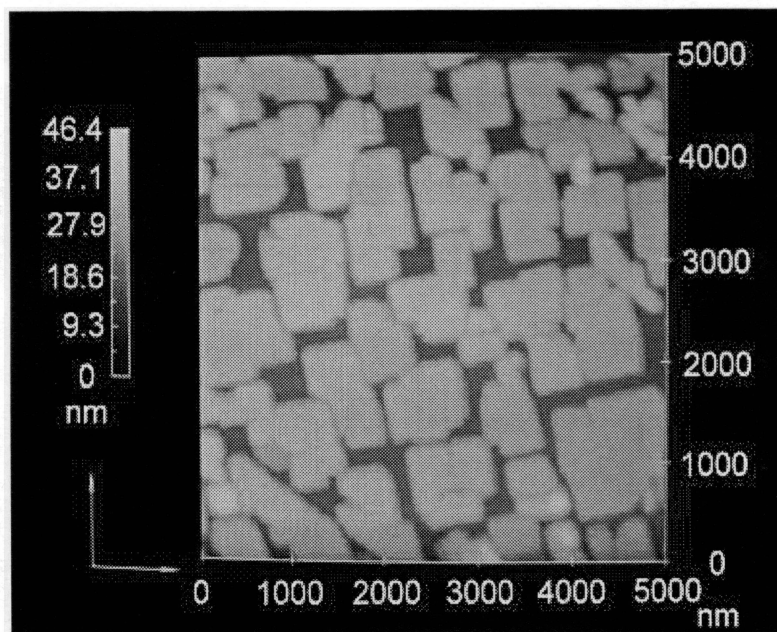


図 4-15-b 試料 9 の AFM 像 5000×5000nm $T_s=150^\circ\text{C}$ $T_a=150^\circ\text{C}$

図 4-16-a, b に試料 10 の AFM 像を示す。蒸着時の基板温度を 200°C と高温にすることによって、KBr 基板表面にナノ結晶が離散的に観察され、一軸配向を有することが分かる。これは微結晶の速い移動速度に伴う微結晶の結合と 200°C の基板温度によるナノ結晶の歪みの緩和に関連する。図 4-16-a では正形状のナノ結晶が試料 7 より離散的になること、配向を有することが分かる。これらは、基板温度 200°C に伴う微結晶間の結合速度、堆積分子の基板上的拡散速度の増大に密接に関係する。

図 4-16-b は図 4-16-a の拡大像を示す。ナノ結晶のサイズに不均一が見られる。これは熱処理前の微結晶密度に関する可能性が高い。

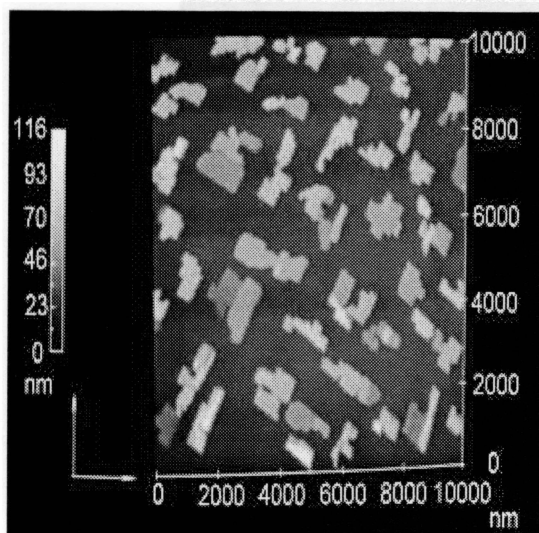


図 4-16-a 試料 10 の AFM 像 10000×
10000nm $T_s=200^\circ\text{C}$ $T_a=200^\circ\text{C}$

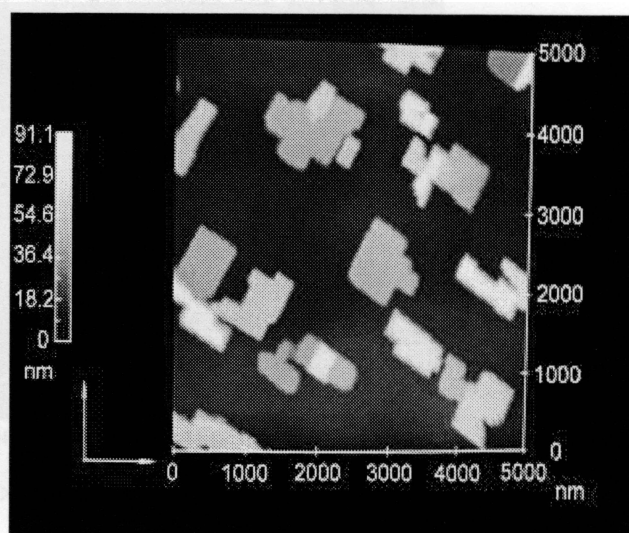


図 4-16-b 試料 10 の AFM 像 5000×5000nm
 $T_s=200^\circ\text{C}$ $T_a=200^\circ\text{C}$

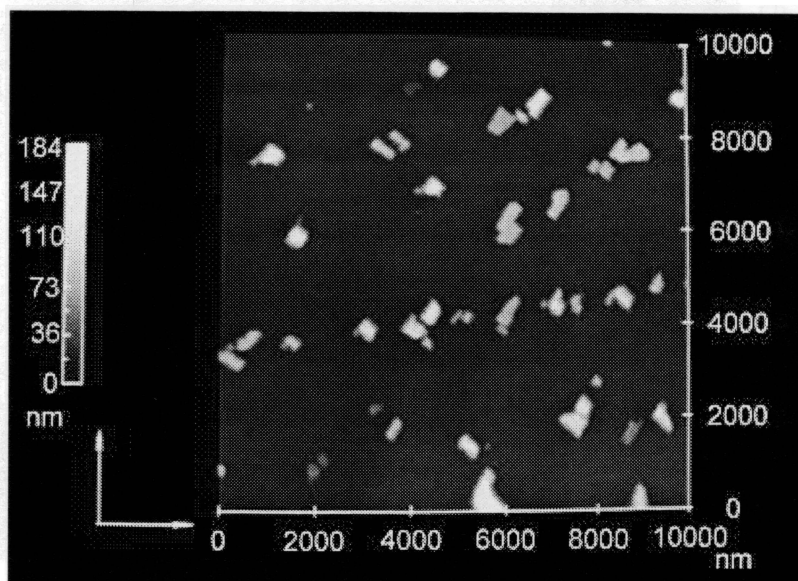


図 4-17 試料 11 の AFM 像 10000×10000nm $T_s=200^\circ\text{C}$ $T_a=200^\circ\text{C}$

図 4-17 に試料 11 の AFM 像を示す。180min の熱処理によりナノ結晶の密度が試料 10 に比し著しく低下し、ナノ結晶の高さ方向の成長が観察される。これは、ナノ結晶を形成する VOPc 分子が 200℃ の熱処理中脱離することを意味する。これは、蒸着時の基板温度が 200℃ と高温な為、ナノ結晶表面の VOPc 分子脱離速度の増大と基板—ナノ結晶間の相互作用に関係する。

図 4-18 に試料 12 の AFM 像を示す。さらに熱処理を加えると、さらに基板の高さ方向に成長することが観察される。また、ナノ結晶が正形状に近いことが観察される。これらはナノ結晶近傍に存在する VOPc 分子の拡散、微結晶の結合により形成され、ナノ結晶が正形状を取ることから、ナノ結晶の成長が基板に強く影響されること、言い換えればナノ結晶がエピタキシャル成長しながら基板の高さ方向に成長していることを示す。

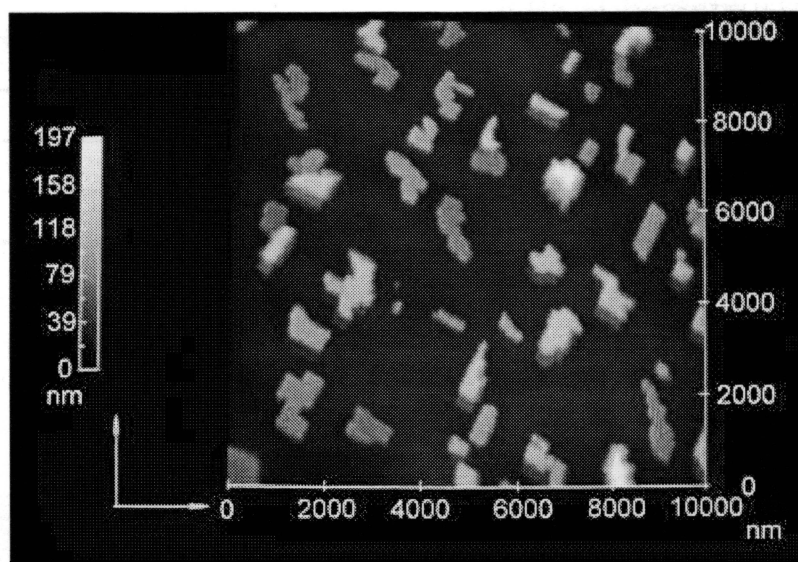


図 4-18 試料 12 の AFM 像 10000×10000nm $T_s=200^\circ\text{C}$ $T_a=200^\circ\text{C}$

4-6 臭化カリウム (KBr) 基板上に作製された VOPc ナノ結晶の形態とその評価②

4-5 の実験結果から、蒸着時基板温度 200℃ で、ナノ結晶が離散的に作製されることを見出した。しかし、ナノ結晶のサイズ、形状には、バラつきがある。そこで、ここでは、ナノ結晶のサイズ、形状の均一化を目指し蒸着時の基板温度 T_s を変化させて行った。

実験方法

分子線エピタキシ(MBE)装置 (島津製作所製 SLC-29 型) により、真空度 10^{-7} Pa 台で、バナジルフタロシアニン(VOPc)を臭化カリウム(KBr 100)基板上に堆積させた。大気中で VOPc を 0.1 g 計量し、蒸着前に真空中で 300℃、120min. 予備加熱した。次に KBr 基板を蒸着前に大気中で $10 \times 10 \times 0.5\text{mm}$ に劈開後、真空中 300 °C、60 min. 予備加熱した。各試

料の蒸着条件及び膜厚を表 4-6 示した。作製した VOPc 薄膜の表面形態を原子間力顕微鏡 (AFM) (OLYMPUS 製 NV2000 型)により評価した。試料の形態評価を可視・紫外 (Vis/UV) 分光光度計 (島津製作所製 UV-2450 型)、試料の配向評価を X 線回折装置(XRD 島津製作所製 XD-D1)により行った。

表 4-6 試料 13~16 の作製条件

試料番号	13	14	15	16
基板	KBr(100)			
真空度 (Pa)	10^{-7}			
蒸発源温度 (°C)	300			
蒸着時間 (min.)	15			
基板予備加熱温度 (°C)	300			
蒸着時の基板温度 (°C)	175	200	225	250
膜厚 (nm)	13	10	6	5

実験結果及び検討

図 4-19 に試料 13~16 の吸収スペクトルを示す。KBr(100) 面上に堆積された VOPc 膜の吸収スペクトルの Q バンド帯領域で、780nm 付近の吸収のピークと 810nm 付近に吸収ショルダーが見られる。これらは各薄膜がエピタキシャルと擬似エピタキシャルで堆積された多層膜であることを示唆する⁷⁾。また、基板温度を高くする程、780nm 付近のピークが小さくなるのが分かる。このことから、エピタキシャル成分が支配的な膜であることが分かる。

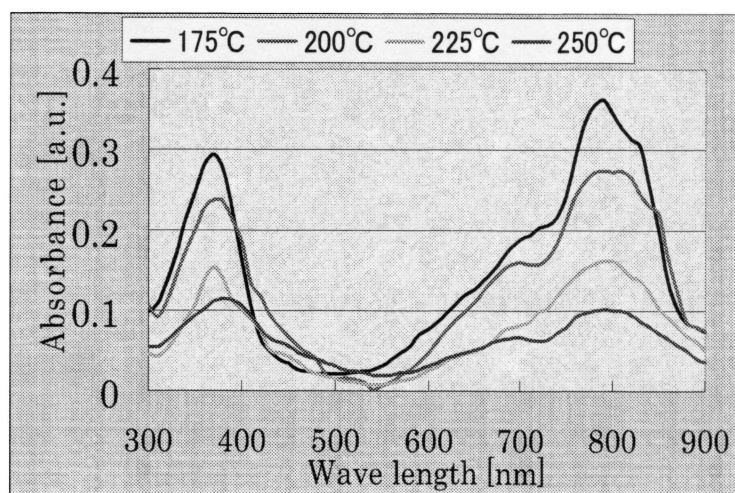


図 4-19 試料 13~16 の Vis/UV スペクトル

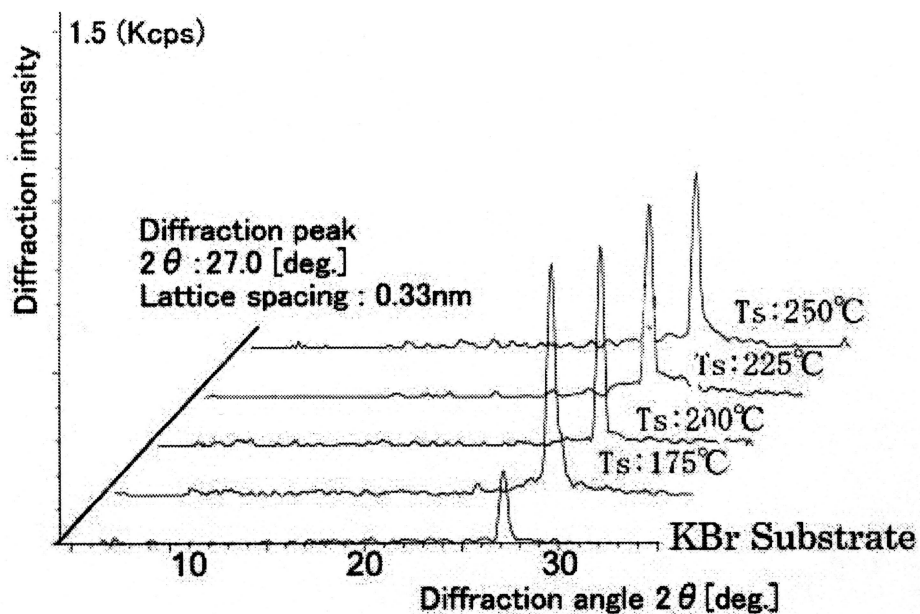


図 4-20 試料 13-16 の XRD プロフィール

図 4-20 に XRD プロフィールを示す。各試料とも回折ピークが 27.0° (面間隔 0.33nm) に存在することから、VOPc 分子は KBr(100) 基板面に対し平行配向していることが示唆される。これは KBr(100) 基板面上に堆積された VOPc 分子が基板に平行配向 (face-on) し、エピタキシャルもしくは擬似エピタキシャル膜で堆積することを意味する。

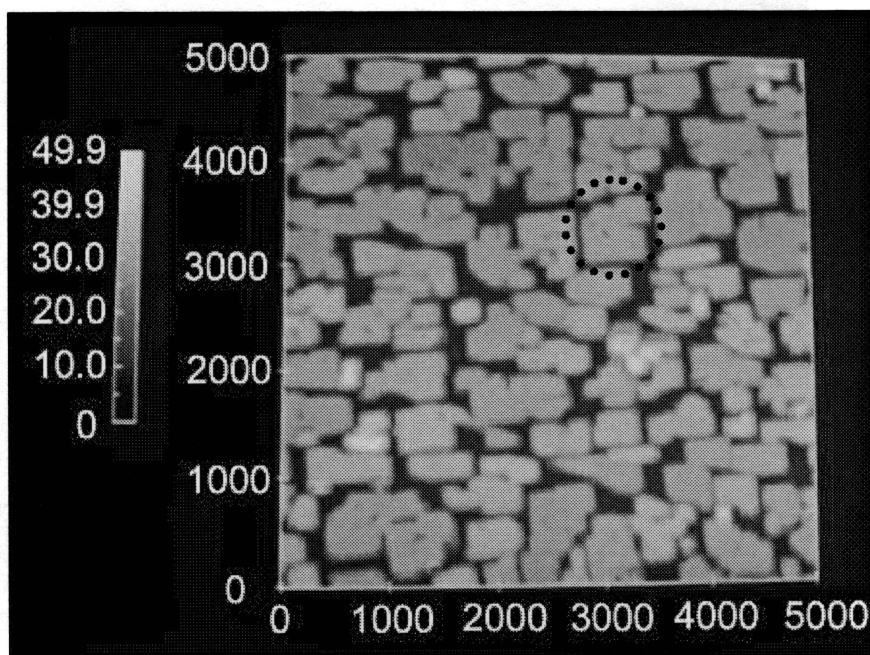


図 4-21 試料 13 の AFM 像

$T_s=175^\circ\text{C}$ $T_a=0^\circ\text{C}$

図 4-21 に試料 13 の AFM 像を示す。蒸着時基板温度 175°C で作製された VOPc 薄膜表面は多数のナノ結晶が観察される。しかし、形状が不均一で、ナノ結晶境界が存在し、ディスククリートにナノ結晶が作製されていないことが分かる。また、結晶が高密度で存在し、ナノ結晶間の応力に基づく相互作用が大きいことが分かる。

図 4-22 に図 4-21 の黒丸の破線で囲まれたナノ結晶の横方向のラインプロフィールを示す。ラインプロフィールから、作製されたナノ結晶の表面は平滑ではなく、5nm 前後の凹凸が存在することが分かる。

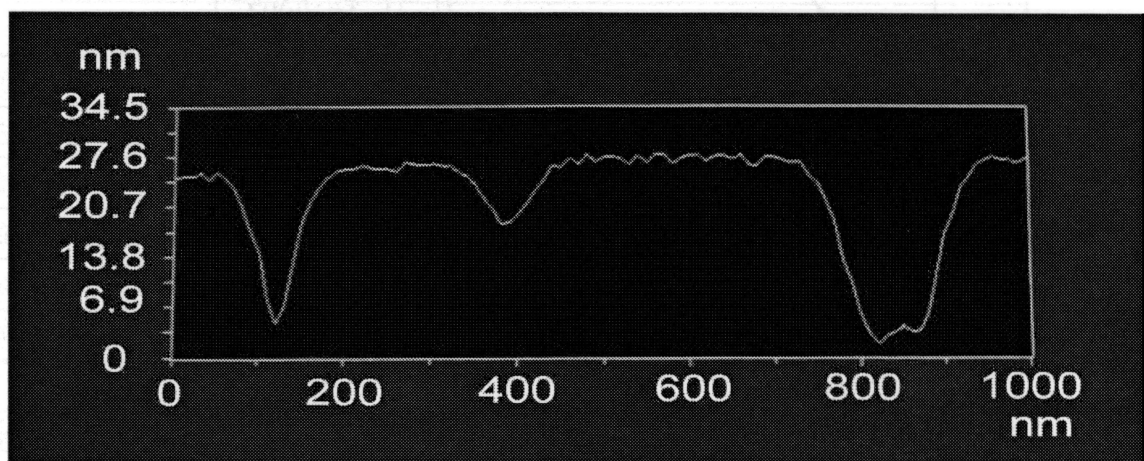


図 4-22 図 4-21 の黒丸で囲まれたナノ結晶のラインプロフィール

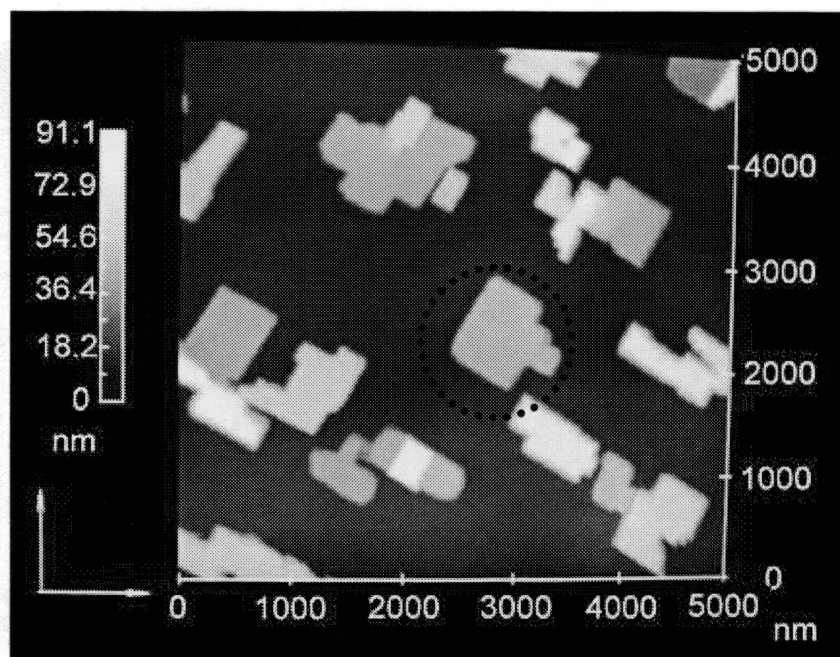


図 4-23 試料 14 の AFM $T_s=200^\circ\text{C}$ $T_a=0^\circ\text{C}$

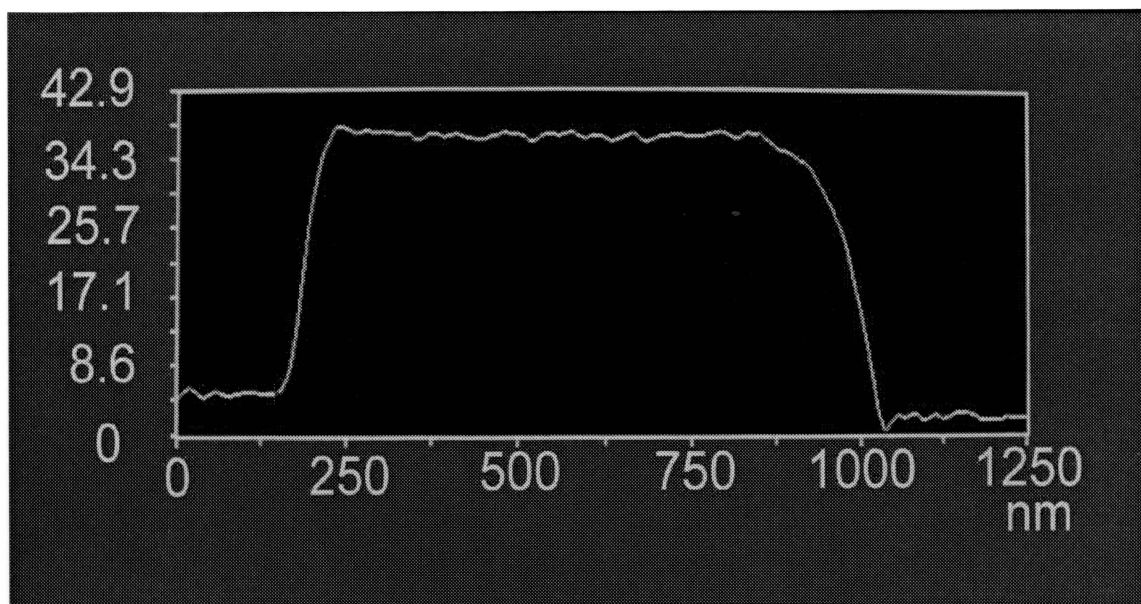


図 4-24 図 4-23 の黒丸で囲まれたナノ結晶のラインプロフィール

図 4-23 に試料 14 の AFM 像を示す。蒸着時基板温度 200°C で作製された VOPc 薄膜表面はナノ結晶が離散的に観察され、一軸配向を有することが分かる。これは 175°C に比べ、速い VOPc 分子拡散速度に伴うグレイン、クラスター、VOPc ナノ結晶の結合と VOPc 分子の脱離に関連することを示す。また、KBr(100) 面上で垂直方向にナノ結晶が成長することが観測される。これは、基板-ナノ結晶相互作用に密接に関係することが考えられる。

図 4-24 に図 4-23 の黒色の破線で囲まれたナノ結晶の横方向ラインプロフィールを示す。ラインプロフィールから、作製されたナノ結晶は、立法形状で基板表面に凹凸が少なく、平滑なナノ結晶が作製できていることが分かる。これは、基板温度 200°C で作製されたナノ結晶が 175°C に比し、ナノ結晶の熱処理効果が強く現れ、ナノ結晶表面の凹凸がなくなったものと考えられる。

図 4-25 に試料 15 の AFM 像を示す。蒸着時基板温度 225°C で作製された VOPc 薄膜表面のナノ結晶が正形状で離散的に存在していることが分かる。これは、KBr(100) 基板上的 VOPc 分子の熱拡散速度の増大、グレインの結合、VOPc 分子の脱離が作用していることを示す。

図 4-26 に図 4-25 の破線の白丸に囲まれたナノ結晶の横方向ラインプロフィールを示す。ラインプロフィールから、作製されたナノ結晶は、優れた表面平滑性を有し、側面がスロープになることが分かる。これらは、基板-ナノ結晶相互作用の効果に関係し、一つは VOPc 分子の脱離、もう一つは、基板への VOPc 分子の吸着力に密接に関係することが考えられる。

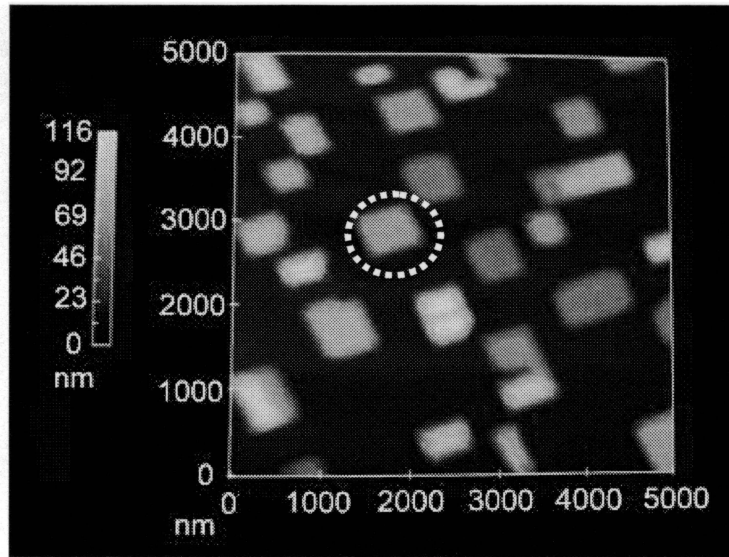


図 4-25 試料 15 の AFM 像 $T_s=225^\circ\text{C}$ $T_a=0^\circ\text{C}$

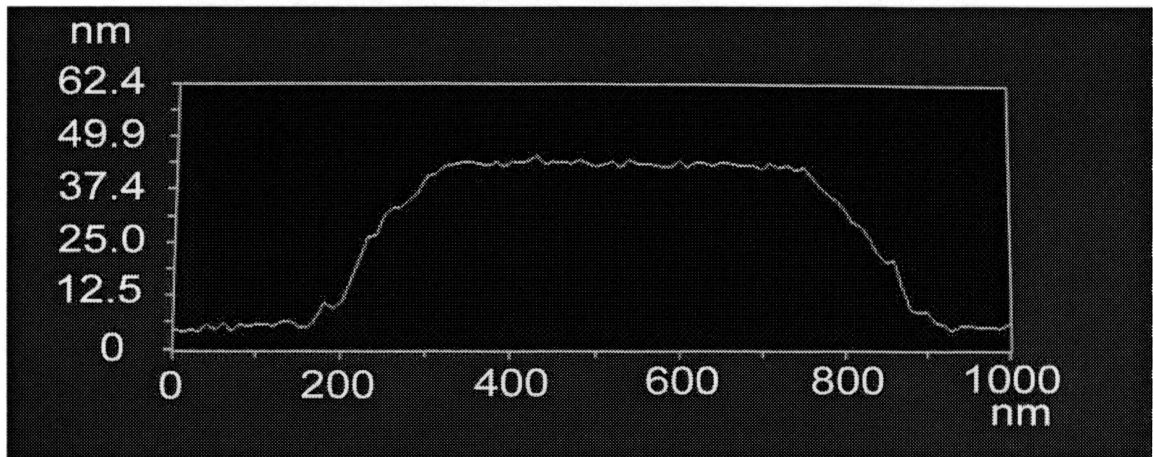


図 4-26 図 4-25 の白丸で囲まれたナノ結晶のラインプロフィール

図 4-27 に試料 16 の AFM 像を示す。蒸着時基板温度 250°C で作製された VOPc 薄膜表面は、ナノ結晶の密度が 225°C に比し、更に低下していることが分かる。また、それぞれのナノ結晶が基板面に対し、高さ方向に成長していることが分かる。これらは、ナノ結晶と基板間の相互作用、グレインからの VOPc 分子の脱離、グレインの結合確率の増大に密接に関係する。さらに、吸収スペクトルの結果から、蒸着基板温度の上昇と共に吸光度の減少が見られる。これは、ナノ結晶の数の減少、VOPc 分子の脱離を意味し、上述の考えと一致する。

図 4-28 に図 4-27 の白線に囲まれたナノ結晶の横方向ラインプロフィールを示す。ラインプロフィールから、作製されたナノ結晶は、三角柱状で作製されていることが分かる。これは、作製基板温度の上昇と共に基板との相互作用の弱いナノ結晶表面から VOPc 分子が脱離するため、三角柱状に形成すると考えられる。

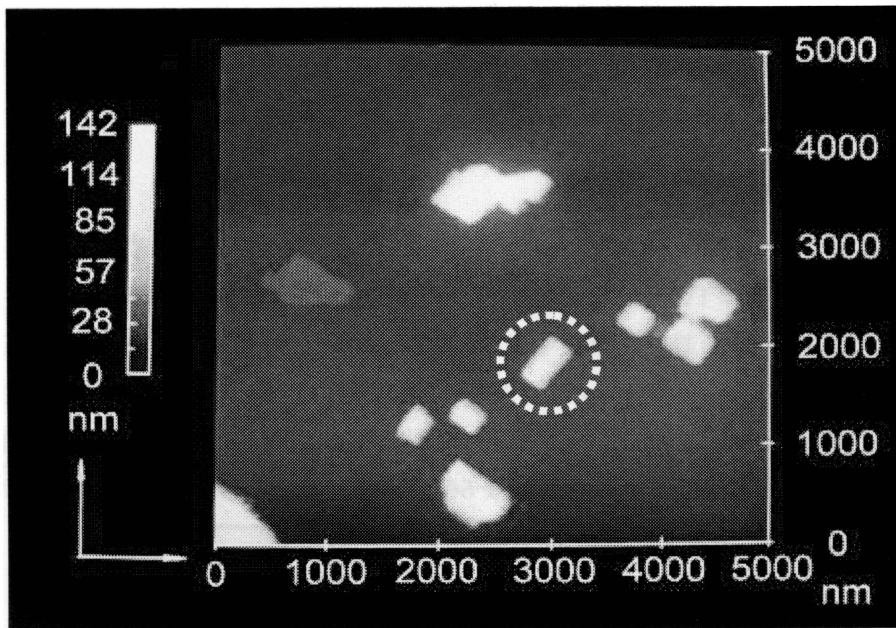


図 4-27 試料 16 の AFM 像図 $T_s=250^\circ\text{C}$ $T_a=0^\circ\text{C}$

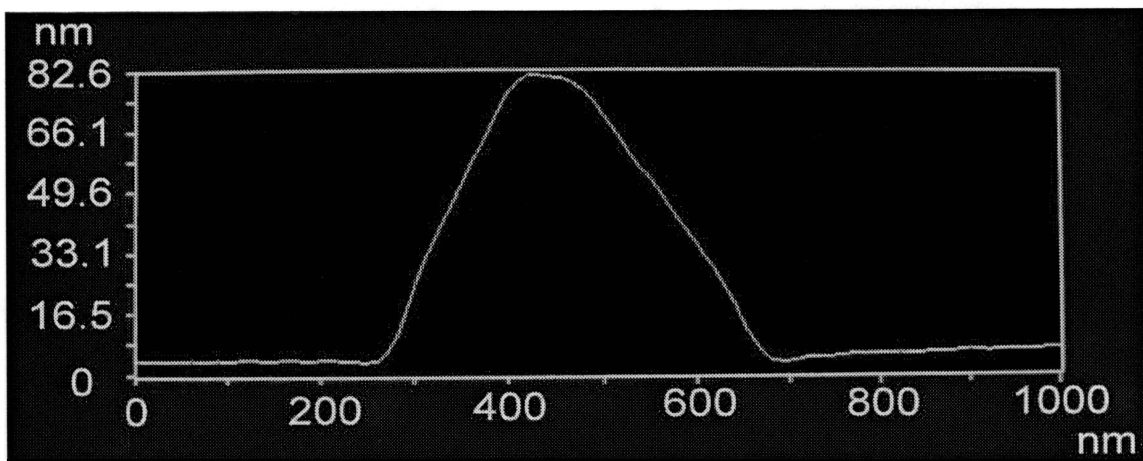


図 4-28 に図 4-27 の白線に囲まれたナノ結晶のラインプロフィール

4-7 臭化カリウム (KBr) 基板上に作製された VOPc ナノ結晶の電気伝導特性

ここまで、基板温度の制御で、ナノ結晶が作製できることを示した。ここでは、ナノ結晶の電気伝導特性を評価、検討した。

実験方法

分子線エピタキシ(MBE)装置 (島津製作所製 SLC-29 型) により、真空度 10^{-7} Pa 台で、バナジルフタロシアニン(VOPc)を臭化カリウム(KBr 100)基板上に堆積させた。大気中で VOPc を 0.1 g 計量し、蒸着前に真空中で 300°C 、120min. 予備加熱した。次に KBr 基板を蒸着前に大気中で $10 \times 10 \times 0.5\text{mm}$ に劈開後、真空中 300°C 、60 min. 予備加熱した。各試料の蒸着条件及び膜厚を表 4-6 示す。各試料作製後、真空蒸着法により、金電極を作製した。そのチャンネル幅は $1000 \mu\text{m}$ 、チャンネル長は $50 \mu\text{m}$ である。その後、各試料の電気伝導特性をピコアンメーター計により測定、評価した。

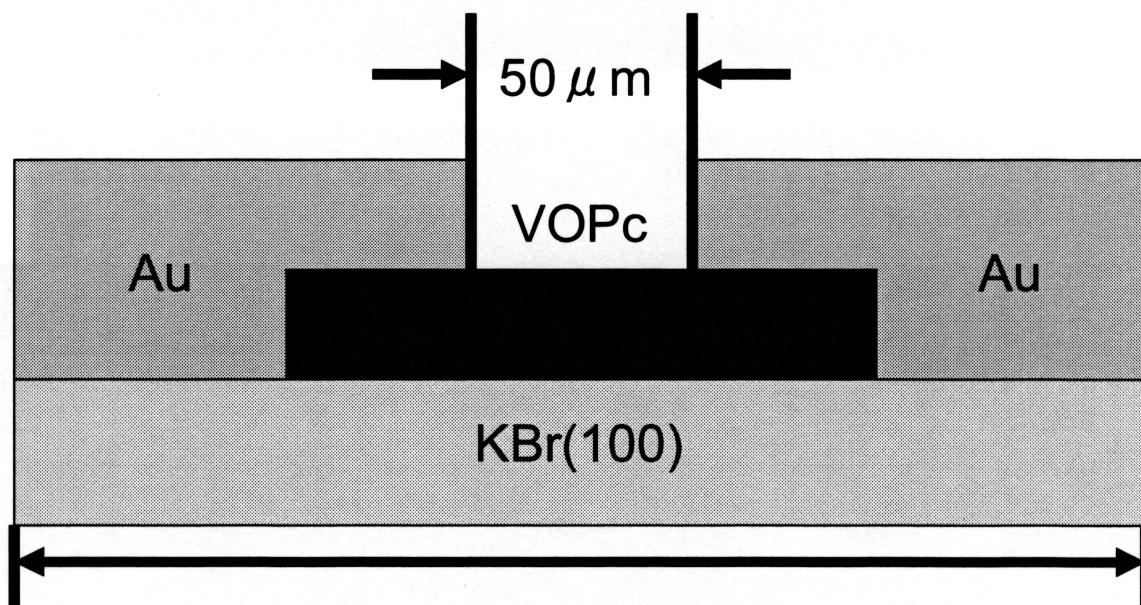


図4-29 VOPc膜の電気伝導測定用電極の断面図

実験結果及び検討

図 4-30 に試料 13~16 の電気伝導特性を示す。今回、電気伝導度の測定は、結晶、1個ではなく、薄膜全体の電気伝導度を測定した。AFM の観察結果から、それぞれの基板表面に VOPc ナノ結晶が作製されていることが分かる。しかし、基板温度の上昇と共に結晶密度の低下と結晶間のギャップが広がっていることが分かる。この為、基板温度の上昇と共に電気伝導特性が低下していることが考えられる。今後、結晶 1つを取り出し、詳細な電気伝導度を調べる必要がある。

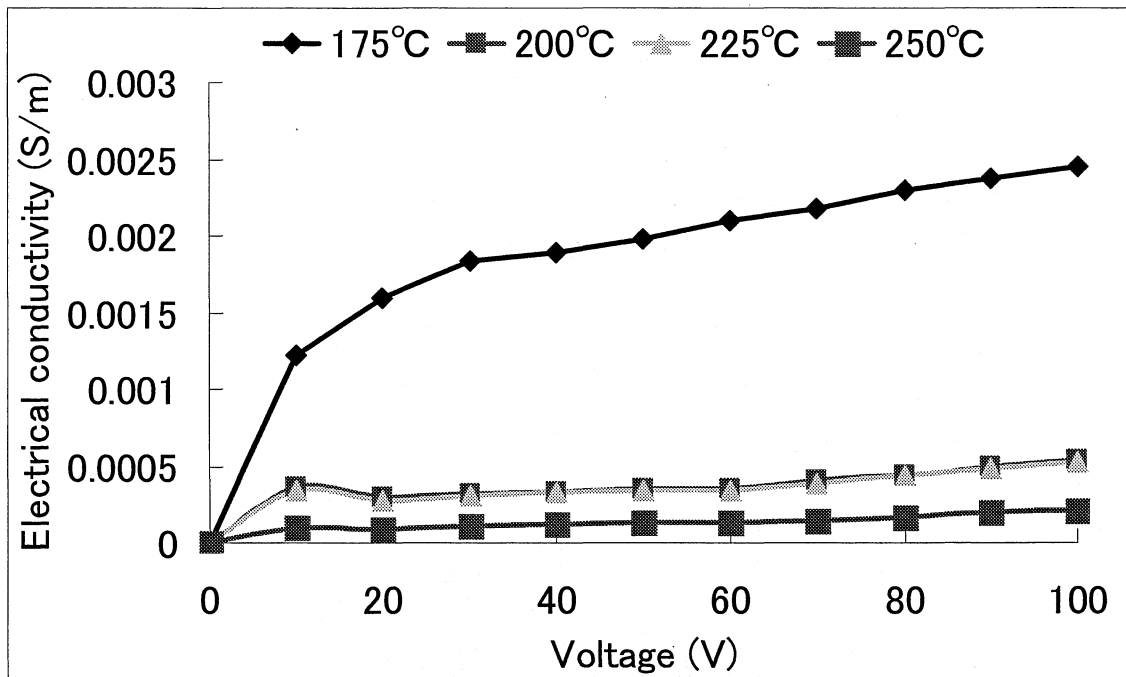


図4-30 試料13~16 基板温度175~250°Cで作製された各薄膜の電気伝導特性

4-8 臭化カリウム (KBr) 基板の上に作製された VOPc ナノ結晶の非線形光学特性

実験方法

作製した試料 13 から 16 をメーカ・フリンジ法により非線形光学特性を評価した。実験に使用した Q スイッチ形の Nd:YAG レーザは波長が 1064nm、パルス幅が 5nm、繰り返し周波数が 10Hz、出力が 455mJ である性能を持つ。基本波ビームの光強度の強度調整は、ND(NeutralDensity)フィルタにより行う。レーザからの出力光及び ND フィルタを透過した光は YAG レーザの波長以外の成分を含んでいる可能性があるため、1064nm の付近の赤外光のみを透過させる IR パスフィルタにより、YAG レーザ波長成分以外を除去する。基板に入射させる光強度を増加させるため、焦点距離 $f=150\text{mm}$ の集光レンズを用いる。集光した基本波ビームを回転試料台上に固定された試料に入射する。しかし、集光レンズの焦点位置に配すると試料が損傷してしまうときは焦点位置から離すことにより微調整を行う。試料からの出力光のうち異常光波を除去し、ある波長だけを取り出すため分光器を用いる。得られた高調波を光電子増倍管により検出する。この検出した信号をデジタルオシロスコープに入力し、角度ごとの波形のピーク値の平均を取り、コンピュータに取り込む。第 3 次高調波 (TH) 強度について -50° から $+50^\circ$ の間を 1° 間隔で試料台を回転させ測定した。

図 4-31 に試料 13~16 の第 3 次高調波 (TH) 強度のレーザ光入射角依存性を示す。各試料とも 0° 付近を頂点とした山型の入射角依存性を有していることが分かる。また、基板温度の上昇と共に TH 強度が低下していることが分かる。これは、AFM 像から分かるように、基板温度の上昇による KBr 基板表面からのナノ結晶の減少に起因することを示す。したがって、TH 強度の測定からも、ナノ結晶の形成を評価できることが分かる。

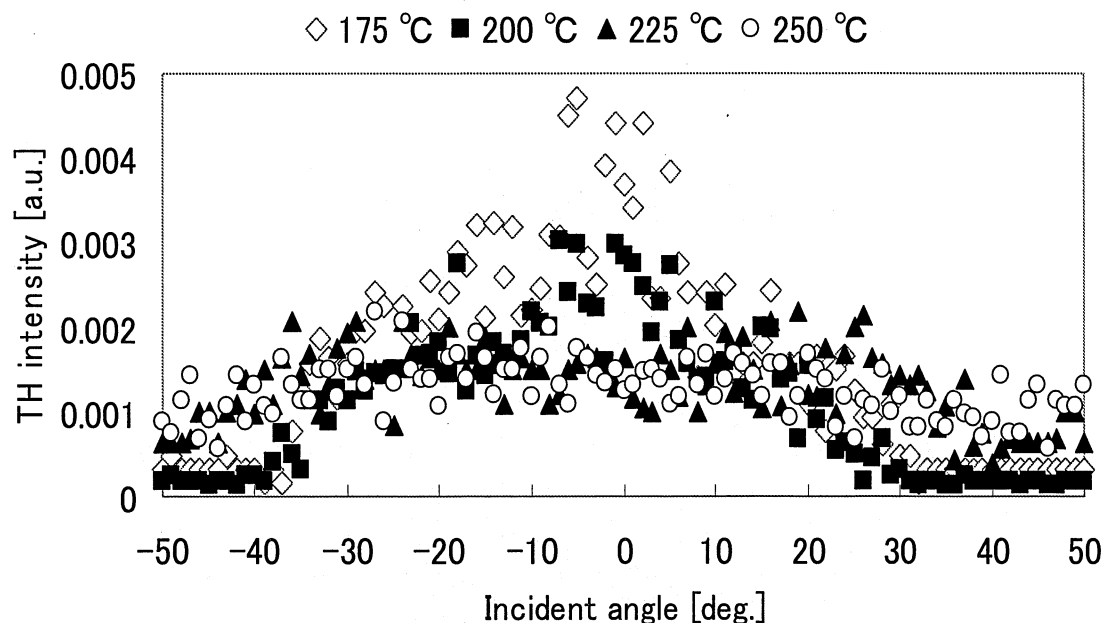


図 4-31 に試料 13~16 の第 3 次高調波 (TH) 強度のレーザ光入射角依存性

4-9 まとめ

KCl 基板の上に堆積された VOPc 薄膜の AFM 像から、KCl 基板の上の VOPc の初期堆積では、ステップ・テラス成長が見られる。また、熱処理により、微結晶サイズが大きく成長する。これは、熱処理による微結晶間の結合、微結晶の VOPc 分子の吸収に関係する。さらに、熱処理により、テラス幅が変化しない。これは、結晶劈開時の KCl 表面のステップ・テラスに VOPc 薄膜表面のステップ・テラスが関係することを示す。KBr 基板表面では島状成長により VOPc 薄膜が形成される。また、KBr 基板上では、VOPc 薄膜がステップ・テラス成長しない。これは KBr 基板劈開時に、劈開表面にステップ・テラスが生じないことを示し、平滑な基板を作製できることを示す。蒸着時基板温度 225°C で作製された VOPc 薄膜表面のナノ結晶が正方形で離散的にできる。これは、KBr(100) 基板の上の VOPc 分子の熱拡散速度の増大、グレインの結合、VOPc 分子の脱離が作用していることを示す。ナノ結晶のラインプロファイルから、作製されたナノ結晶が優れた表面平滑性を有し、側面がスロープになる。これは、基板-ナノ結晶相互作用の効果に関係し、一つは VOPc 分子の脱離、もう一つは、

基板への VOPc 分子の吸着力に密接に関係することが考えられる。以上のことから、ナノ結晶の形態が基板材料、基板表面状態、基板温度で制御できることを示す。特に、KCl に比べて、KBr は、蒸着時の基板温度と熱処理時間を変化させることで大きく変化することを示した。

参考文献

- 1) Y. Tanabe et al : 物質工学工業技術研究報告 第2巻 第2号(1994) p239-251
- 2) H. Hoshi, K. Hamamoto, T. Yamada, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, S. Fang, K. Kohama and Y. Maruyama :Jpn J. Appl. Phys. Vol. 33 (1994) 1555
- 3) K.yamada, H.Hoshi, K.Ishikawa, H.Takezoe, A. Fukuda, and A. Saiki: J.Cryst. Growth 160 (1996) 279
- 4) S. Fang, H. Tada, and S. Mashiko :Appl. Phys. Lett.69 (1996) 767

第5章 有機光スイッチ

5-1 はじめに

可溶性フタロシアニンを含むポリメチクリ酸メチル(PMMA)薄膜がプリズムカップリング法により、非線形導波路としての可能性が明らかにされて以来、その素子作製が容易であることや、有機材料の非線形光学材料としての期待から有機材料を用いた導波路形の光双安定素子に関する研究が報告されるようになった⁽¹⁻⁶⁾。

有機材料の光双安定素子を作製するため、Y.WANGらは非線形光学効果の中でも特に重要であるのが3次非線形光学効果であると述べた。3次の非線形電気分極を発生させることで、顕著な屈折率の光強度依存性を示す材料が知られている。代表的なものにポリジアセチレンなどの導電性高分子材料と、ベンゼン環を含む低分子系材料がある。例えば、2,4-ヘキサジイン-1,6-ビス(p-トルエンスルホナート) [PTS] と呼ばれるポリジアセチレンの一種では、3次非線形光学感受率 $\chi^{(3)} = 8.5 \times 10^{-10} \text{esu}$ 、非線形屈折率に換算すると $n_2 = 7.5 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{W}$ の値が報告されている。この値は石英ガラスよりも4桁以上大きい。有機材料は、無機材料に比し、高速な応答速度の光デバイスの実現が可能であり、特に、光ゲート光スイッチや光双安定素子などの全光型光スイッチに適応できると考えられる。現状では、光デバイスは動作に強大なパワーのレーザーが必要となり、この動作パワーをどれだけ小さくできるかが課題である⁽¹⁾。しかしながら、有機材料の材料設計の多様性を考えると、高効率な材料の開発によって高効率なデバイスが一気に実現できる可能性があり、たいへん魅力的である。そのため有機非線形光学に関する研究は最も期待されている分野の一つである。

プリズム上に非線形光学材料のフタロシアニンを用いた複合膜を2個のプリズムを配し、光双安定特性を測定した⁽⁴⁾。さらに、H.WANG、小谷らは、1個のプリズムを用いた光双安定素子で、光スイッチの小型化を目指し、その光双安定特性を観測した^(2,5)。しかし、フタロシアニンでは十分な3次非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ が達成できず、低パワー動作の光双安定素子の実用化が難しい。

良好な光双安定特性を得るためには $\chi^{(3)}$ の高い材料が必要となる。ポリチオフェン系誘導体はチオフェンリングで骨格面を形成し、平面状で、剛直な長鎖状高分子で、自己凝集性が強いため、高配向で π - π スタッキングし、大きい $\chi^{(3)}$ を発現できる材料である^(7,8)。また、有機溶媒可溶であるため、作製が容易である。これらはポリチオフェン系誘導体が有機光双安定素子材料として、期待できることを示す。本研究では、低パワー動作の光双安定素子の作製を目指し、ポリチオフェン誘導体材料を用いた複合膜をスピン・コート法でプリズム上に成膜して作製した光導波路形光双安定素子の光双安定特性を評価した。

5-2 薄膜導波路の非線形光学特性および光双安定特性

5-2-1 光双安定素子

光双安定とは、1つの入力光状態に対し、2つの異なる安定な出力光状態を示す現象をいう。図 5-1 に光双安定特性を示す。図 5-1 において入力光強度が低い状態では、出力光は Low の状態にあるが、入力光強度がある閾値 T_2 を超えた瞬間に出力光は High の状態に移る。再び、入力光強度を下げても出力光は High の状態をキープし、安定する。さらに入力光強度を減少させ、入力光強度 T_1 ($T_1 < T_2$) を下回るとき出力光は Low 状態に戻り、安定な状態になる。光双安定特性は 3 次非線形光学効果の一種であり、光強度に依存した屈折率変化が光透過の変化を伴う現象である⁽²⁾。

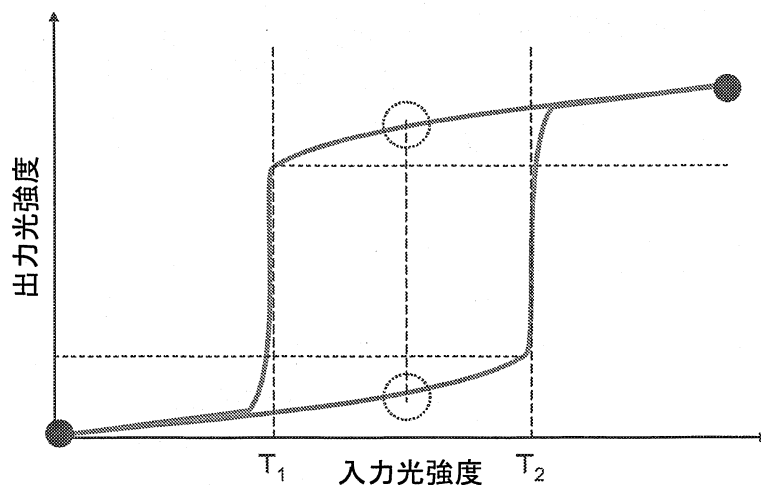


図 5-1 光双安定特性

5-2-2 準導波路形光双安定素子の光双安定評価

準導波路形素子における光双安定は以下のようにして評価される。それぞれ 図 5-2 の様な 1 パルス波における入力及び出力光強度を同時に観測し、入力光強度に対する出力光強度のグラフをとることにより図 5-3 の様な特性図を得ることができる⁽⁴⁾。

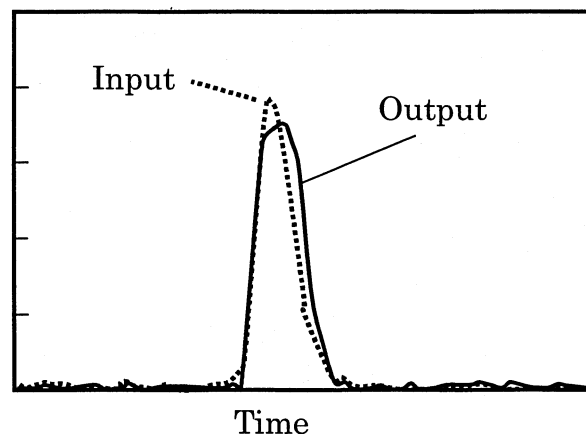


図 5-2 入出力特性図

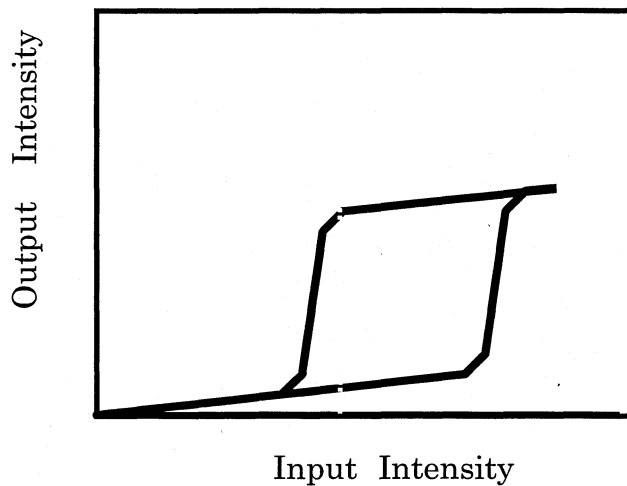


図 5-3 準導波路形光双安定

5-2-3 使用材料とプリズム結合導波路作製法

非線形光学材料として、レジオレギュラーポリ(3-ヘキシルチオフェン) [RR-P3HT]を用いた。ポリチオフェン誘導体にはさまざまな種類が存在するが、レジオレギュラーポリ(3-ヘキシルチオフェン) [RR-P3HT]は、ポリマー鎖の配列が良好で構造の乱れが少なく、キャリア移動を妨げるような欠陥が少ないことが知られており、有機 FET などに用いる有機半導体として期待されている。そのため、本研究では、ポリチオフェン誘導体として RR-P3HT を用いた。バインダー材料として、ポリメチクリ酸メチル (PMMA) を用いた。ポリメチクリ酸メチル (PMMA) はアクリル樹脂の一種である。PMMA はメチクリ酸メチル重合体 $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3]_n$ で炭素、酸素、水素のみの化合物である。図 5-4 にポリメチクリ酸メチルの構造式を示す。密度 $1.19\text{g}/\text{cm}^3$ で透明度が高く、強度がある⁽⁹⁾。また、有機溶剤に可溶である。有機電界効果トランジスタにおける絶縁層として用いられている。

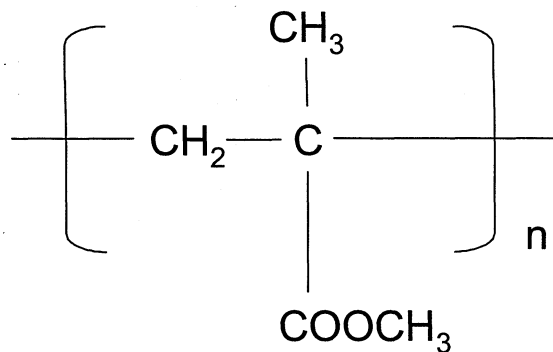


図 5-4 ポリメチクリ酸メチル(PMMA)の構造式

プリズム結合導波路作製法として、作製技術が容易なウェット・プロセス法であるスピン・コート法を用いた。ここで、その方法を簡単に説明する。

PMMA/P3HT 複合膜の作製には、まず、P3HT を 1,1,2,2 テトラクロロエタンに加え溶解した後、PMMA を加え PMMA/P3HT 溶液を作製した。溶液中の P3HT 濃度は 0.31wt% である。作製した溶液をプリズム底面上に滴下し、スピン・コート法により膜厚が $3\mu\text{m}$ となる様に、回転数及び回転時間を決め薄膜を作製した。最後に、膜中に残留溶剤が残らないように試料を真空容器内に入れ、室温にて 1 日乾燥した。

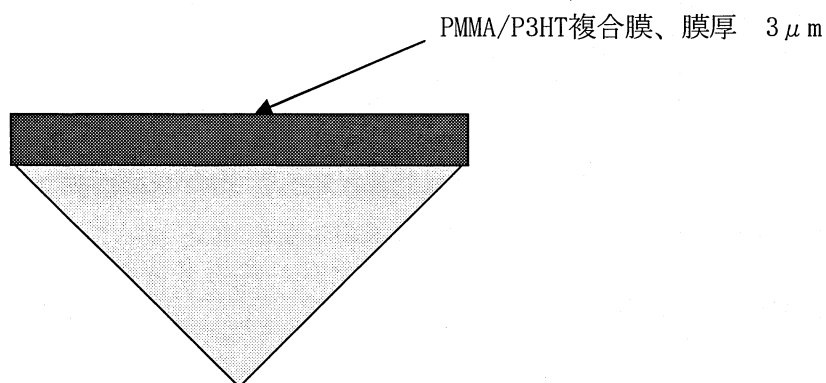


図5-5 プリズム結合導波路

5-2-4 有機ガス処理方法

作製したプリズム結合導波路を有機ガスに曝すことで、試料の配向性が向上することが知られている^(17,18)。本研究では配向制御のため、作製したプリズム結合導波路に有機ガス処理を施した。図5-6に有機ガス処理方法を示す。有機ガスには1,1,2,2 テトラクロロエタンを用い、室温 (24℃) で25時間行った。処理を行った後、真空にて1日乾燥させた。

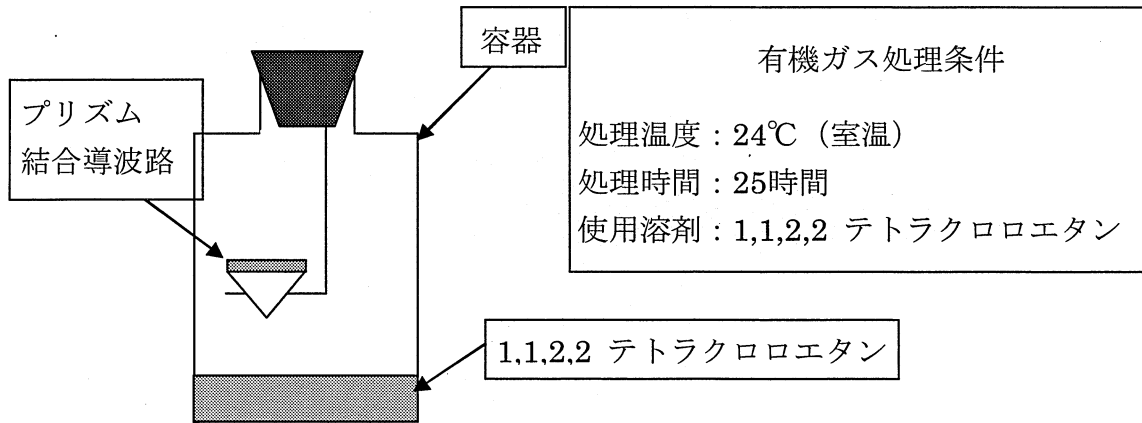


図5-6 有機ガス処理法

5-2-5 プリズム結合導波路による光双安定特性評価装置の構成

図5-7にプリズム結合導波路による光双安定特性評価装置の構成を示す。

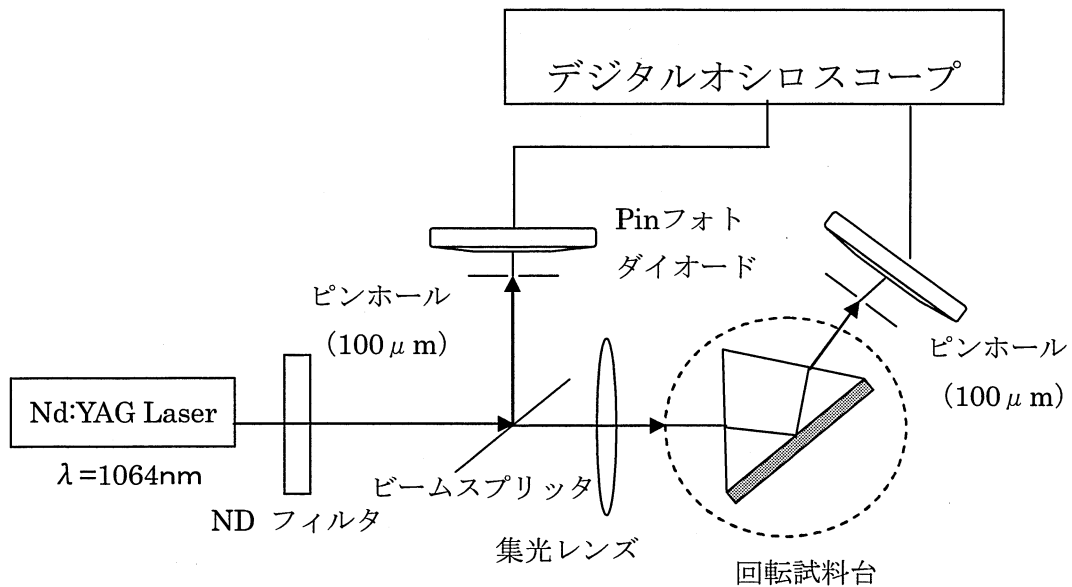


図5-7 光双安定特性装置の構成

本実験では、光源に波長 1064nm、出力 450mJ、直径 5nm、パルス幅 5ns、繰り返し周波数 10Hz の Nd:YAG レーザを用いた。基本波ビームの光強度の調整は、ND (Neutral Density) フィルタにより行った。ビームスプリッタによりレーザ光を 2 つに分け、一方を基本となる入力光の測定に用い、もう一方を集光レンズにより光を集束させ、回転試料台に固定したプリズム結合導波路に入射した。レンズの焦点距離は 150mm である。また、プリズム結合導波路内で反射した反射光を出力光とした。光の検出には入出力光ともに pin フォトダイオードを使用し、印加電圧は 3V である。デジタルオシロスコープにより入出力の波形を観測し、光双安定特性を測定した。

図 5-8 にプリズム結合導波路内への入出力光の光路を示す。プリズム結合導波路としての直角プリズム n_1 、試料 n_2 、空気 n_3 の屈折率の条件を示すと、 $n_1 > n_2 > n_3$ を満たさなければならない。そこで、試料の屈折率をエリプソメータにて測定した。

その結果、PMMA/P3HT 複合膜の屈折率は 1.48 となった。プリズムの屈折率が 1.52、空気 1.0 であることから、本研究で作製した試料 PMMA/P3HT 複合膜は条件を満たしており、プリズム結合導波路を構成する。

入力光については、回転試料台で操作し、直角プリズムには、入力光が入射角 $\phi = 30^\circ$ で入射される。入射光が直角プリズムで $\theta = 35.2^\circ$ 屈折し薄膜内に入射する。この入射角が入力光を最適効率で薄膜内に入射させることができる。プリズムへの入射光を入力光、直角プリズムと薄膜間の反射光を出力光とし、光双安定特性の測定、評価をした。

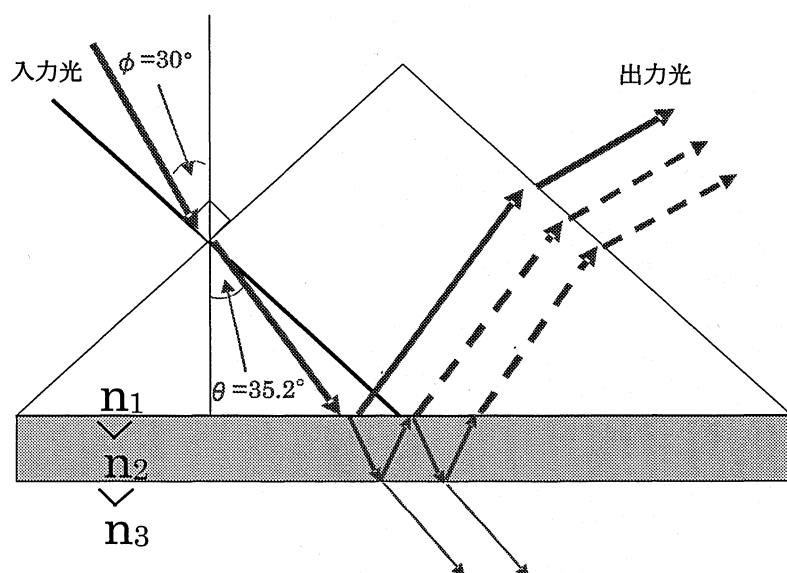


図 5-8 プリズム結合導波路内への入出力光の光路

5-3 PMMA/P3HT 複合膜を用いたプリズム結合導波路の光双安定特性

光双安定特性はレーザ光強度の増加に伴う、薄膜の非線形屈折率変化に起因している。屈折率変化が変化することにより、薄膜の反射率が変化し、薄膜中を導波する反射光の位相差が $2m\pi$ (m : 整数) になるとき、反射光に共鳴が生じ、出力光強度は最大になる。屈折率変化は薄膜の 3 次非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ に依存するため、 $\chi^{(3)}$ の大きい、薄膜を作製する必要がある。

図 5-9 に PMMA/P3HT 複合膜を用いた素子の光双安定特性を示す。PMMA/P3HT 複合膜を用いたプリズム結合導波路は、最大入力光強度 $0.12\text{GW}/\text{m}^2$ 以上の入力光強度において、光双安定特性が観測されたが $0.10\text{GW}/\text{m}^2$ 以下の入力光強度では、光双安定特性が観測されなかった。この動作パワーをどれだけ下げられるかが課題となる。さらに、最大入力光強度を変化させたときに、Low 状態から High 状態に立ち上がりを入力光強度及び、High 状態から Low 状態に下がる入力光強度にずれが生じた。特に、最大入力光強度 $0.12\text{GW}/\text{m}^2$ で観測した光双安定特性では、 $0.16\text{GW}/\text{m}^2$ 、 $0.20\text{GW}/\text{m}^2$ と比べ、切替点に大きなずれが生じた。これは、作製した薄膜表面が凸凹で平滑ではなく、導波路内から出る出力が安定しないことが考えられる。この改善には、有機ガス処理などを施すことにより、薄膜表面を平滑化する必要がある。また、より優れた非線形光学材料を用いる必要があると考えられる。

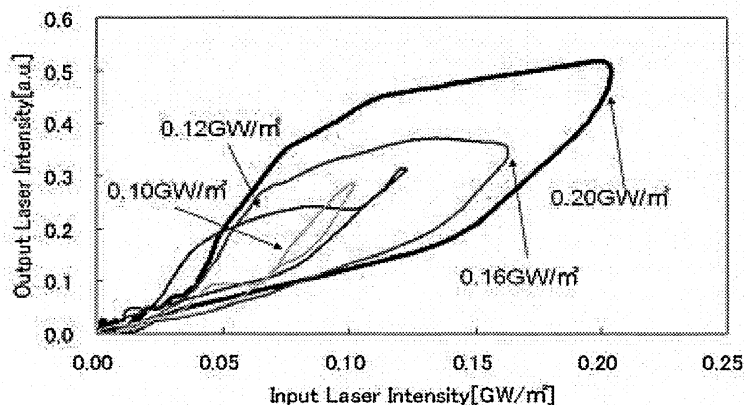


図 5-9 PMMA/P3HT 複合膜の光双安定特性の入力光強度依存性

5-4 有機ガス処理による複合膜の非線形光学特性向上の効果

図 5-10 に有機ガス処理前後 (処理時間 25 時間) における PMMA/P3HT 複合膜の TH 強度の入射角依存性を示す。有機ガス未処理のものに比し、最大 TH 強度がおよそ 0.08[a.u.] に対し、有機ガス処理を施したものでは、最大 TH 強度が 0.12[a.u.] となり、約 1.5 倍の向上が見られた。これら特性の向上は薄膜の凝集性の向上に帰結できる。3 次非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ の算出式より、有機ガス処理 PMMA/P3HT 複合膜では、1.2 倍 $\chi^{(3)}$ 値が向上する。 $\chi^{(3)}$ の向上により、光双安定特性においても低入力光強度による光双安定特性の観測が期待できる。

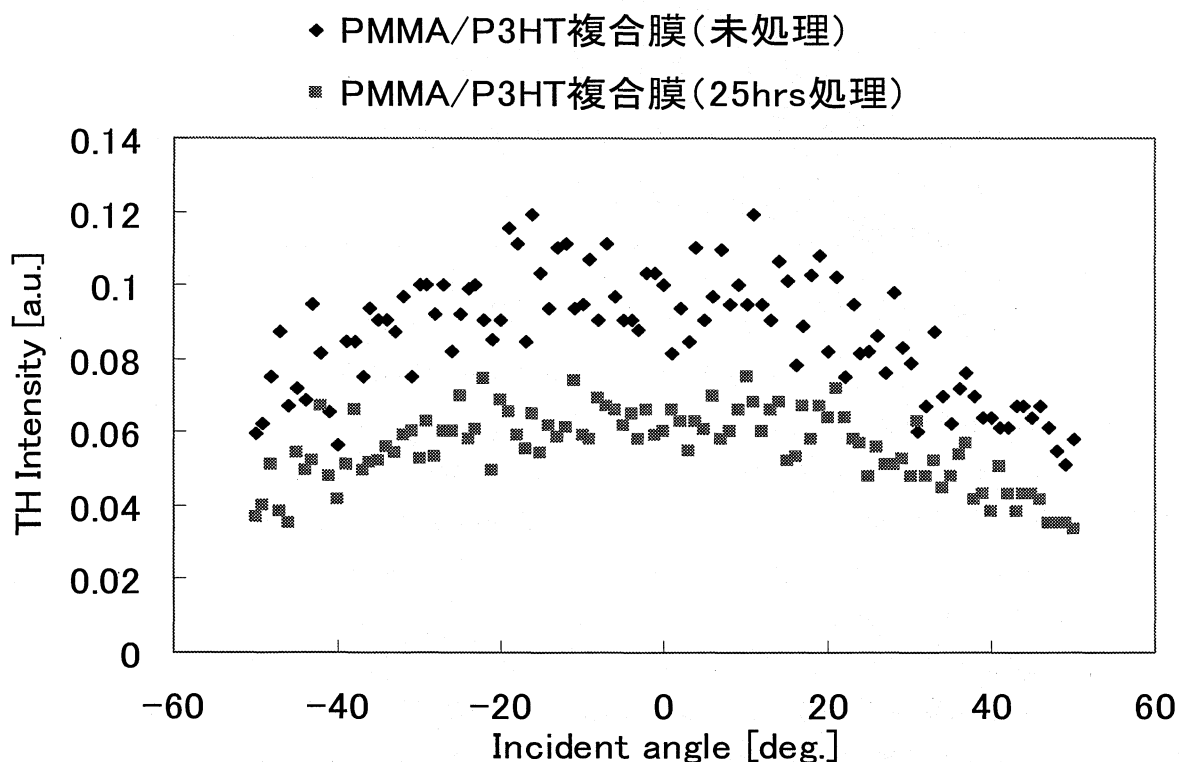


図 5-10 有機ガス処理を施した TH 強度の入射角依存性

図 5-11 に有機ガス処理を施した PMMA/P3HT 複合膜による光双安定特性の入力光強度依存性を示す。有機ガス処理を施した PMMA/P3HT 複合膜による光双安定素子では、未処理のものに比し、より低入力レーザー強度で光双安定特性が観測された。とくに、有機ガス未処理の試料では、特性の観測ができなかった $0.10\text{GW}/\text{m}^2$ 以下の入力光強度においても光双安定特性が観測された。しかしながら、最大入力光強度を変化させたときの切替点のずれは有機ガス処理を用いても改善されなかった。ずれの原因には、レーザー光の熱による薄膜の熱膨張が考えられるが、図 5-11 より、最大入力光強度 $0.16\text{GW}/\text{m}^2$ 、 $0.20\text{GW}/\text{m}^2$ の光双

安定特性においては、切替点のずれが小さい。今後は、切替点の原因を非線形光学と熱非線形光学効果の両面から検討する必要があると考えられる。

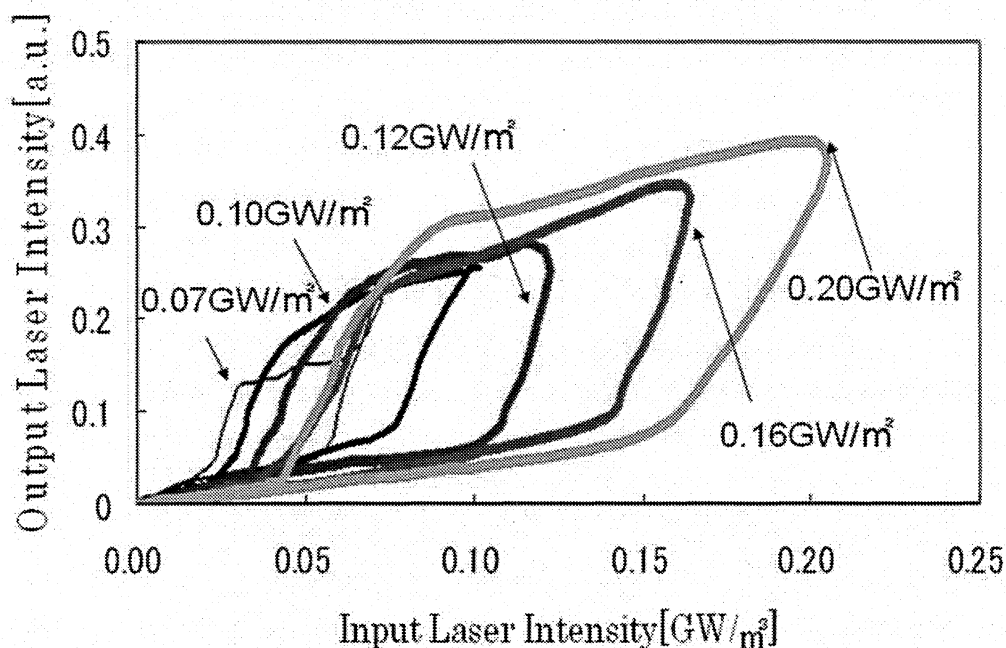


図 5-11 有機ガス処理を施した PMMA/P3HT 複合膜の光双安定特性の入力光最大強度依存性

5-5 まとめ

本研究では、ポリメチクリ酸メチル (PMMA) にポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) を加えた複合膜をプリズム上に作製し準導波路を構成した。この導波路を用いた光双安定特性の評価、検討し、さらに、低入力パワー動作による光双安定素子作製ため、有機ガス処理の手法を試みた。これらの結果を以下にまとめる

P3HT/PMMA 複合膜は優れた非線形光学特性を有することを明らかにし、P3HT/PMMA 複合膜を有する優れた光双安定素子の作製に成功した。複合膜に有機ガス処理を施すことにより、複合膜表面の平滑性、膜内部の均一性が向上することを明らかにし、有機ガス未処理のものでは光双安定特性を観測することができなかった低入力光強度においても、有機ガス処理では、光双安定特性が観測される優れた光双安定素子の作製に成功した。

本研究で得られた知見より、優れた光双安定特性を得る条件として、

- (1) 優れた三次非線形光学特性を有する材料を用いる
- (2) 複合膜の平滑性、均質性を向上する
- (3) 熱膨張率の低い材料を用いる

ことである。

今後の課題として、本研究では、パルス幅 5ns のレーザにおける光双安定特性の観測に成功したが、素子の実用化には、より早い高速動作が要求される。そのため、パルス幅の短いレーザでの光双安定特性の観測が重要になるといえる。また、素子の小型化も検討する必要があると思われる。そのため、プリズムに代わる薄膜での素子作製が望まれる。

参考文献

- (1) 中西八郎他：有機非線形光学材料の開発と応用、シーエムシー、1991
- (2) N. Kotani, H. Furuhashi, Y. Uchida, A. Ohashi, K. Kojima, S. Ochiai, and T. Mizutani: “ Optical Bistable Characteristics of Optical Quasi-waveguide Prepared with Host-Guest Thin Film” , IEEJ Trans. Els, Vol.124, No.12, pp.2407-2413, 2004.(in Japanese) 小谷範幸・古橋秀夫・内田悦行・大橋朝夫・小嶋憲三・落合鎮康・水谷照吉：「ホスト-ゲスト薄膜により作製されたプリズム結合導波路の光双安定特性」, 電気学会論文誌 C, Vol.124, No. 12, pp.2407-2413, 2004
- (3) B. P. Singh, and P. N. Prasad: “Optical bistable behavior of a planar quasi-waveguide interferometer made with a conjugated organic polymer film”, J. Opt. Soc. Am. B 5, pp.453, 1988
- (4) Y. Wang, J. Si, J. Zhao, B. Zou, P. Ye, L. Qiu, Y. Shen, Z. Cai, and J.Zhou: “Ultrafast Optical Bistable Behaviors of Vanadyl Phthalocyanine-Doped Polymer-Film Quasi-Waveguide and Waveguide”, Thin Solid Films, Vol.298, pp.215-220, 1997
- (5) H. Wang, F. Dong, Z. Zhang, P. Ye, L. Qiu, J. Shen, X. Fu, and Y. Shen : “ Observation of Optical Bistable in a Doped Polymer Thin Film Quasi-waveguide” , Chin. Phys. Lett., Vol.12, No.4 , pp.210-212, 1995
- (6) J. Liao, X. J. Zhang, F. Xu, X. Z. Fan, H. T. Wang, and N. B. Ming: “Theory of optical bistability in a non-linear quasi-waveguide”, Appl. Phys. B, Vol.75, pp.865-869, 2002
- (7) H. Kishida, K. Hirota, T. Wakabayashi, and H. Okamoto: “Third-order optical nonlinearity in regio-controlled polythiophene films”, Appl. Phys. Lett., Vol.87, 121902, 2005
- (8) N. Kiriy, E. Jahne, H. J. Adler, M.Schneider, A. Kiriy, G. Gorodyska, S. Minko, D. Jehnichen, P. Simon, A. A. Fokin, and M. Stamm: “One-Dimensional Aggregation of Regioregular Polyalkylthiophenes”, Nano Lett., Vol.3, No.6, pp.707-712, 2003
- (9) 浅見高：アクリル樹脂（プラスチック材料講座⑩）、日刊工業新聞社、1970

- (10) J. N. Haddock, X. Zhang, B. Domercq, and B. Lippelen: "Fullerene based n-type organic thin-film transistors", *Org. Elec.*, Vol.6, pp.182-187, 2005
- (11) V. Shrotriya, J. Ouyang, R. J. Tseng, G. Li, and Y. Yang: "Absorption spectra modification in poly(3-hexylthiophene):methanofullerene blend thin film", *Chem. Phys. Lett.*, Vol.411, pp.138-143, 2005
- (12) T. J. Savenije, J. E. Kroeze, X. Yang, and J. Loos: "The formation of crystalline P3HT fibrils upon annealing of a PCBM:P3HT bulk heterojunction", *Thin Solid Films*, Vol.511-512, pp. 2-6, 2006
- (13) Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson, and D. D. C. Bradley, "Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular poly(3-hexylthiophene) and soluble fullerene", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.86, 063502, 2005
- (14) E. von Hauff, J. Parisi, and V. Dyakonov: "Field effect measurements on charge carrier mobilities in various polymer-fullerene blend compositions", *Thin Solid Films*, Vol.511-512, pp.506-511, 2006
- (15) R. Cugola, U. Giovanella, P. D. Gianvincenzo, F. Bertini, M. Catellani, and S. Luzzati: "Thermal characterization and annealing effects of polythiophene/fullerene photoactive layers for solar cells", *Thin Solid Films*, Vol.511-512, pp.489-493, 2006
- (16) 松金幹夫他: ポリカーボネート樹脂 (プラスチック材料講座⑤)、日刊工業新聞社、1976
- (17) M. Honda, T. Wada, T. Yamamoto, A. Kaneko, A. F. Garito. And H. Sasabe: "Enhancement of Third-Order Nonlinearities of Soluble Vanadyl Phthalocyanine in Doped Polymer Films", *Jpn.. J. Appl. Phys.*, Vol.31, pp.1071-1075, 1992.
- (18) H. Nakano, H. Furuhashi, T. Yoshikawa, A. Maeda, Y. Uchida, K. Kojima, A. Ohashi, S. Ochiai, T. Mizutani: "Control of Molecular Orientation in Vanadyl-phthalocyanine Film using Organic Gas", *IEEJ Trans. Els*, Vol.121, No.4, pp.726-732, 2001(in Japanese)

第6章 ポリ(3-ヘキシルチオフェン)を用いた電界効果トランジスタ

6-1 はじめに

有機 EL ディスプレイの駆動素子である有機 TFT の実用化は困難とされてきたが、近年新規の有機半導体の開発により、高速動作する有機 OFET の研究が進展している。有機 OFET の作製では有機溶媒可溶性 π 共役系高分子材料を用いることで、塗布法、印刷法などの溶液プロセスを利用できるため、低コスト、大面積、微細加工が可能になる。図 6-1 に代表的な OFET 構造図を示す。基板としては Si テクノロジーが使えるという観点から、主に n ドープしたシリコンが用いられるが、本研究ではフレキシブルデバイスへの観点から、プラスチック基板を用いている。平面型有機トランジスタには、マスク蒸着された金属電極(ソース、ドレイン)上に有機半導体層が形成されるボトムコンタクト型、有機半導体層上にマスク蒸着で金属電極が後から形成されるトップコンタクト型の 2 種がある。本研究ではプラスチック基板を用い、図 6-1 に示す 2 種類の構造 (ボトムコンタクト型(a)、トップコンタクト型(b)) を作製した^{1,2,3)}。

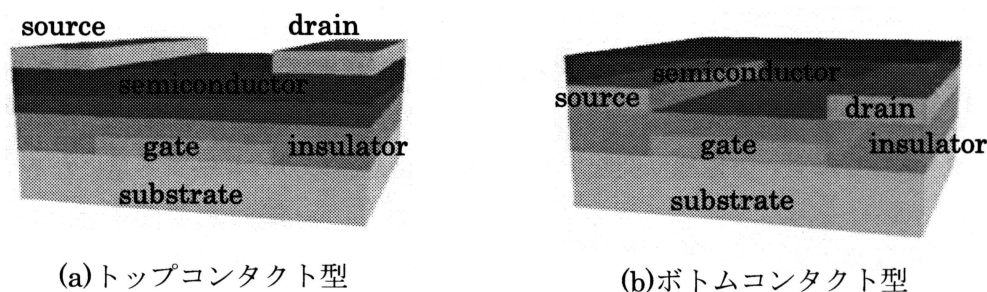


図 6-1 平面型有機薄膜トランジスタの構造

6-2 P3HT 電界効果トランジスタの作製

6-2-1 基板処理

基板はディスプレイ用に対応した高透明品で熱寸法安定性に優れた Polyethylenenaphthalate(PEN)を用いた。PEN は 2,6 ナフタレンジカルボン酸メチルとエチレングリコールを原料として高温で縮重合して得られるポリエステル系の樹脂である⁴⁾。図 6-2 に PEN の分子構造を示す。

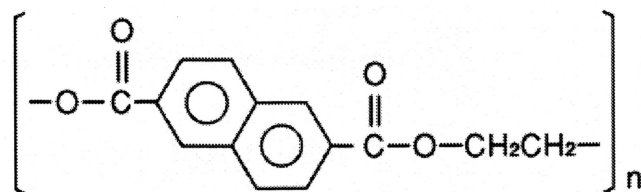


図 6-2 Polyethylenenaphthalate(PEN)の分子構造

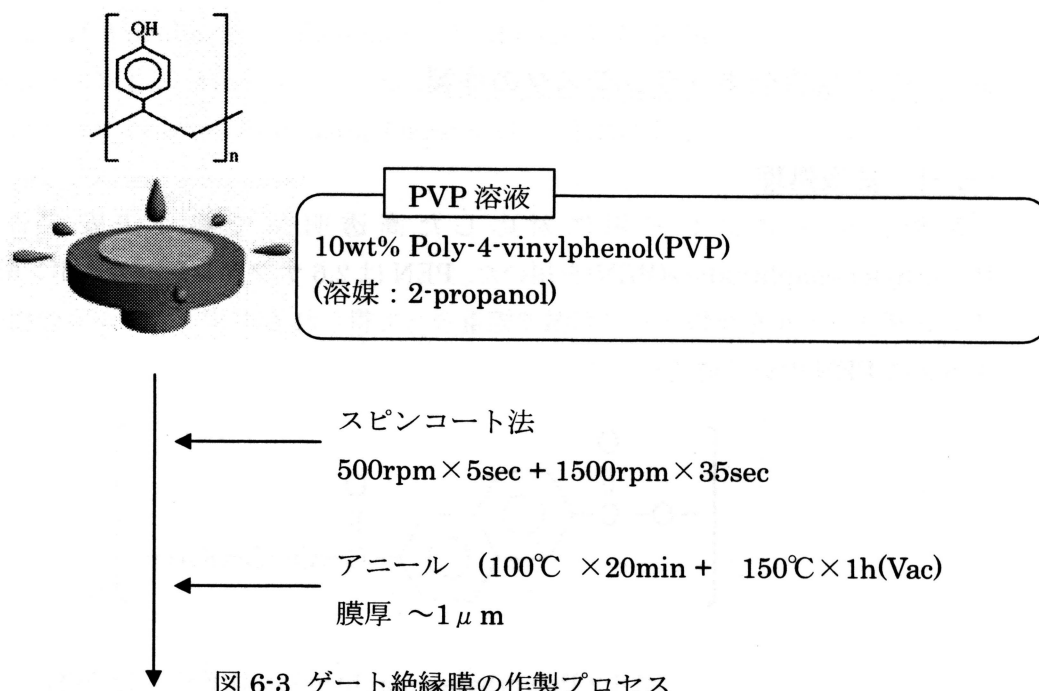
6-2-2 基板の処理手順

PEN 基板(3cm×3cm)を超音波洗浄でエタノールと純水によって各々20分洗浄し、真空容器内で乾燥した。

6-2-3 ゲート絶縁膜の作製

本研究では絶縁膜は図 6-3 に示される高分子材料 Poly-4-vinylphenol(PVP)を用いた。PVP 溶液の溶媒には 2-propanol を用いた。PVP(1g)を 10ml の 2-propanol で完全に溶かし、100mg/ml の PVP 溶液を作製した。ゲート絶縁膜を作製する際、孔径 $0.2\mu\text{m}$ のメンブランフィルタをシリンジに装着しスピンコート法により、中心部に一定量滴下し、低速回転で転延させた後、所望の膜厚を得る回転数に上げる方法で行った。PVP の膜厚を $\sim 1\mu\text{m}$ になるよう調整した。図 6-3 に絶縁膜の作製プロセスを示す。また架橋剤を入れた PVP 絶縁膜の作製も行った。架橋した PVP 薄膜は、膜のピンホールを少なくし、また膜の強度を高め、ゲートソース・ドレイン間のリーク電流を小さくできる。絶縁膜の作製では作製時に注意しておかなければならないことがいくつかある。以下にそれを示す。

1. 絶縁膜自体に不純物(異物)が多くある場合ピンホールができやすくなる。
2. 蒸着したゲート電極に突起がある場合、絶縁膜のカバレッジ不足になる。
3. 絶縁膜の表面平滑度が悪い場合、膜の薄い所で絶縁破壊する。



6-2-4 電極蒸着

電極は真空蒸着法を用い作製した。ゲート(G)、ソース・ドレイン(S・D)電極は共に Au を用いた。また G 電極の膜厚は 150nm、S・D 電極は 30nm 程度に調整した。蒸着時の真空度は 5×10^{-6} Pa 以下である。蒸着の際、絶縁層及び活性層にダメージを与えないよう蒸着源と基板間には 30cm の距離を設けた。

6-3 P3HT 薄膜の作製

本研究で用いた P3HT はアルドリッチ社から購入したものを用いた。P3HT 溶液の溶媒にはクロロホルムを用いた。シリンジフィルタにより成膜直前にろ過、不溶物を除き、フラットシャーレ内に置かれた基板にキャスト法により成膜した。図 6-4 に本実験で行った薄膜作製の概略図を示す。スピコート法の場合は回転数、時間を制御しキャスト膜と同じ膜厚になるよう調整した。またキャスト法の場合、溶媒を徐々に揮発させ膜を乾燥させるためクロロホルム雰囲気内で行った。

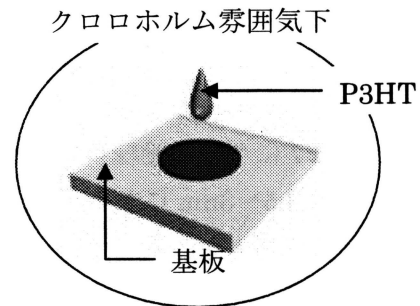


図 6-4 本実験で行った P3HT 薄膜作製

6-4 電界効果移動度測定法

作製した FET 素子の電界効果移動度測定は大気中、室温で行った。図 6-5 に示される回路図において測定を行った。

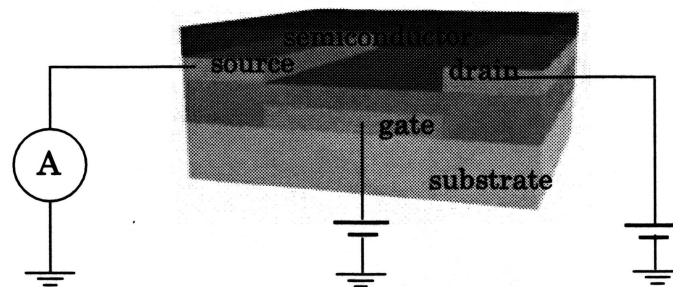


図 6-5 電界効果測定回路図

素子のチャネル長は $50 \mu\text{m}$ 、チャネル幅は 1mm である。作製したトランジスタの電界効果移動度 μ は次式(1)より求めた。

$$\mu = \frac{2LI_{DS}}{WC_i(V_G - V_{th})^2} \quad \dots (1)$$

ここで L はチャネル長、 I_{DS} は飽和領域におけるドレイン電流値、 W はチャネル幅、 C_i はゲート絶縁膜の単位面積あたりの容量、 V_G はゲート電圧、 V_{th} はしきい値電圧である。

6-5 スピンコート法とキャスト法により作製された P3HT 薄膜を有する OFET の電気特性

第 6 章の 6-2 節で述べた作製法によって図 6-6 に示されるボトムコンタクト型の OFET を作製した。P3HT の成膜方法にはキャスト法、スピンコート法の両者を用いた。

ゲート絶縁膜の界面にはバルクにはない界面準位が多く存在し、界面付近のキャリア伝導を利用する電界効果トランジスタ(FET)の特性に大きな影響を与える^{4,6)}。一般的には、界面準位の存在は FET の subthresholdslope を大きくし、またトラップ-脱トラップ過程を増やすことによって移動度を低下させる。

図 6-7 にゲート絶縁膜である PVP 膜表面の 3D プロフィールを示す。膜表面全体の表面粗さは 2.5~3nm になる。表面の凹凸はキャリアのトラップサイトとなるので PVP 絶縁膜の表面平滑度を改善していく必要がある。

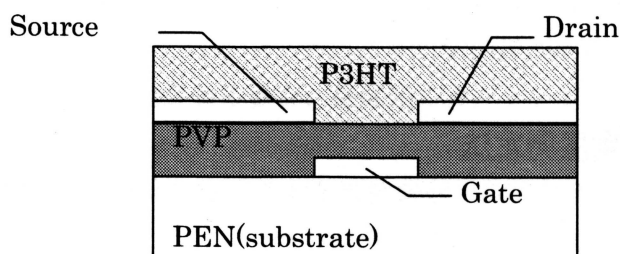


図 6-6 ボトムコンタクト型 OFET 構成

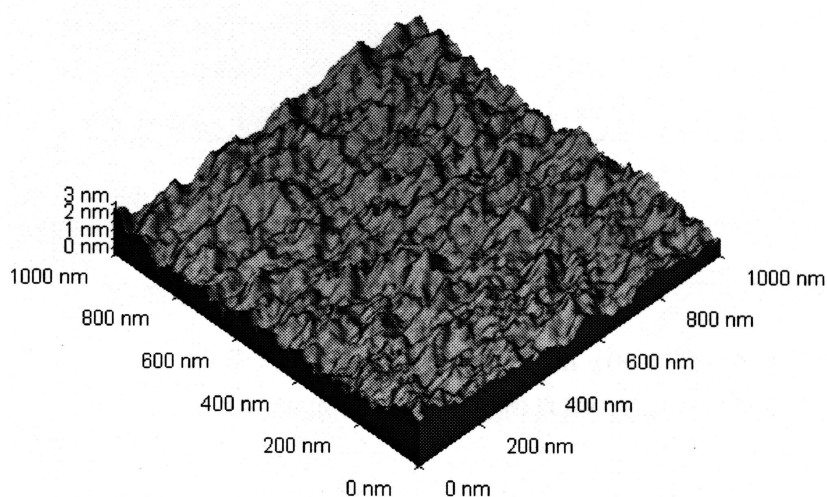


図 6-7 PVP 膜表面の 3D プロフィール

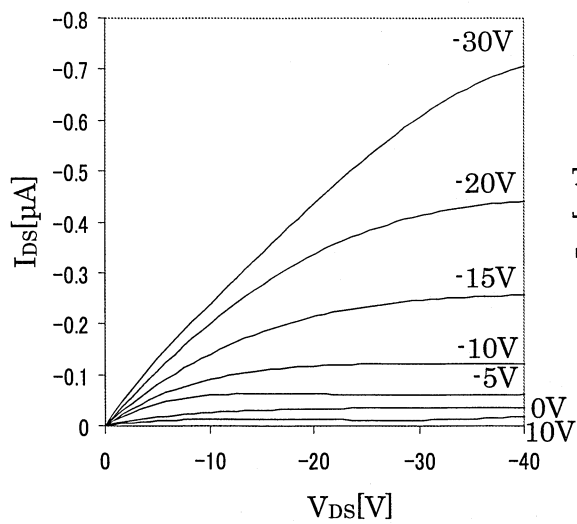


図 6-8(a)キャスト法で作製された P3HT 薄膜を有する OFET の電気特性 (ゲート絶縁膜 PVP)

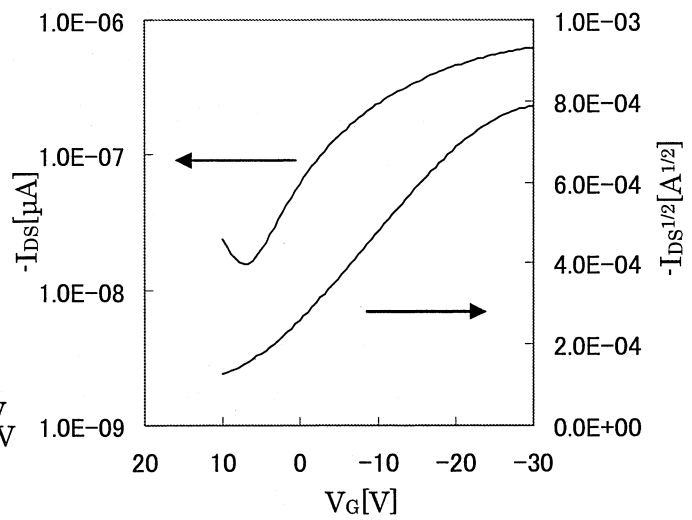


図 6-8(b)トランスファー特性

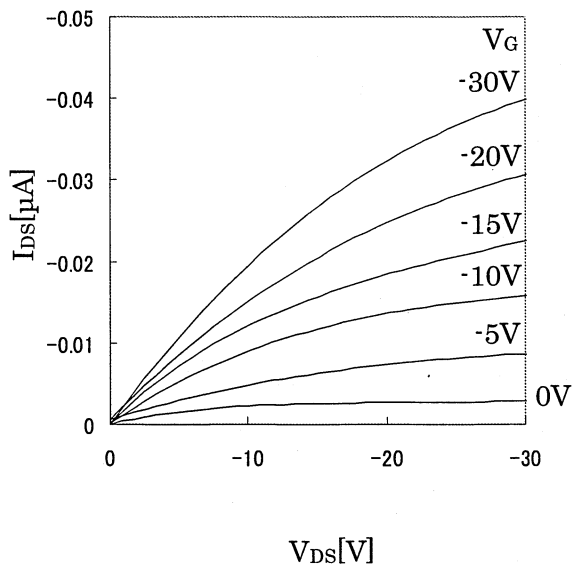


図 6-9(a)スピコート法で作成された P3HT 薄膜を有する OFET の電気特性 (ゲート絶縁膜 PVP)

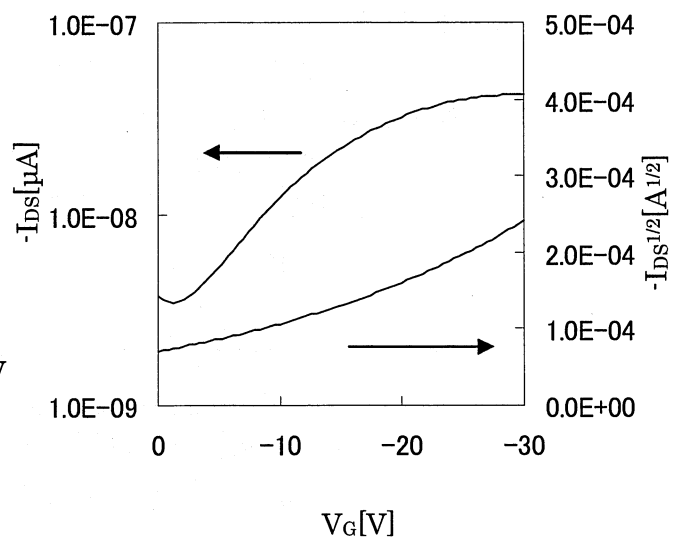


図 6-9(b)トランスファー特性

図 6-8(a), (b), 6-9(a), (b) にキャスト法とスピコート法で作製された P3HT 薄膜を有する OFET の電気特性とトランスファー特性を示す。図 6-9(b) から見積もられたスピコート膜の移動度は $2.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、しきい値電圧 (V_{th}) は -5V 、一方キャスト膜では、移動度は $6.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、しきい値電圧 (V_{th}) は 12V であった。キャスト膜で作製した OFET はスピコート膜で作製された OFET に比し、キャリア移動度は 10 倍増加する。キャスト膜で作製した FET では、XRD プロフィールから $2\theta = 5.6$ 度付近に回折ピークが見られ P3HT 分子が基板面に自己組織的にラメラ構造をとり、隣り合う分子鎖間の π - π オーバーラップが規則正しく形成される。その結果、キャリアが 2 次元伝導し、キャリア移動度が向上したと考えられる⁵⁾。つまり、 π - π スタック方向に P3HT 分子が基板面に平行なラメラ構造をとるエッジオン配向になることでキャリア移動度が増加したと考えられる。P3HT の溶媒として用いたクロロホルムは蒸気圧が高く、すぐに気化してしまい、一方、スピコート法で作製した P3HT 薄膜は、チオフェン環の硫黄原子が基板に強く束縛され寝た配向、つまりフェイスオン構造をとり移動度が低くなる。キャスト法で行った P3HT 薄膜は本研究では P3HT の溶媒に用いたクロロホルム雰囲気で行ったことより、初期相はフェイスオン構造をとるが、平行配向していた P3HT 分子がより密なパッキングを取ろうとするため硫黄を支点として立ち上がる。図 6-10 のように順次基板面に P3HT 分子が自己凝集力により立ち上がり、立体障害を避ける配向をとる。言換えれば、エッジオン配向になる。

また、キャスト法、スピコート法で作製した OFET は、ともに $V_G = 0$ でドレイン電流が流れている。つまり、ノーマリーオン型の OFET であることが分かる。これは大気に含まれる酸素がアクセプタ性のドーパントとして働いたことで(キャリアドープ)、P 型半導体材料である P3HT のホール濃度を上昇させドレイン電流が上昇し、閾値電圧を上昇させたことを示唆する。注入の問題では、大気ドープでソース、ドレイン電極からの注入障壁が低下し、注入界面で消費される電圧が小さくなることでチャンネルにゲート電界が有効にかかるようになったためだと考えられる。言い換えれば、電極/半導体層がオーミック接触になっているこ

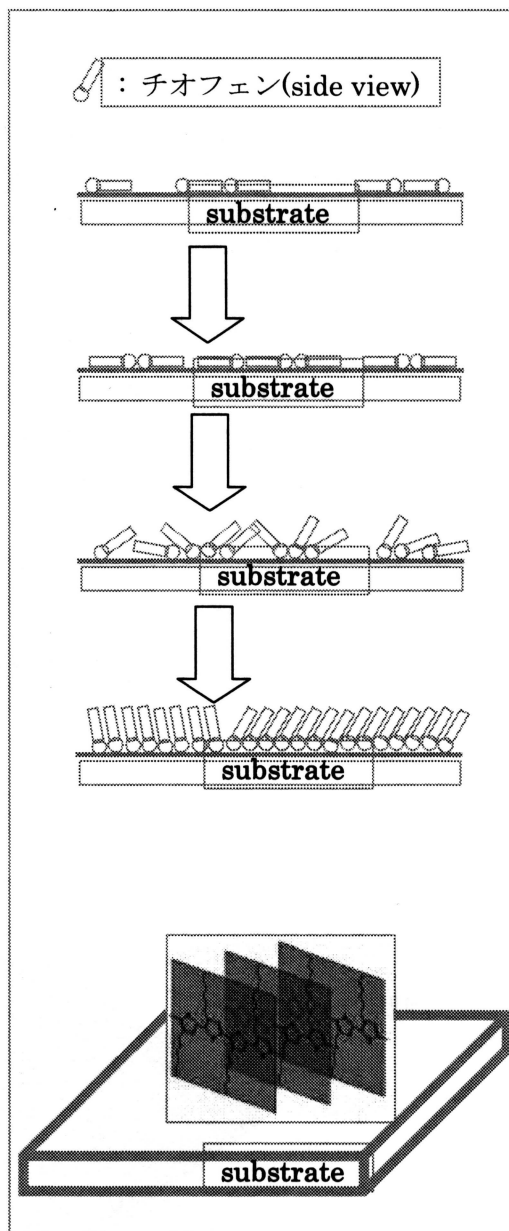


図 6-10 P3HT 分子の成長モデル図

とを意味する。

6-6 Cross-linked PVP で作製された OFET の電気特性とトランスファー特性

架橋した PVP 絶縁膜で作製された有機電界効果トランジスタの電気特性を評価、検討した。P3HT 薄膜の作製にはスピコート法、キャスト法を用いた。架橋 PVP 溶液の作製は以下の通りである。図 6-11 に Cross-linked PVP の作製過程を示す。

PVP (11wt.%)、Poly(melamine-co-formaldehyde) methylated (4wt.%)を Propylene glyco monomethyl ether acetate(PGMEA)で溶かし、架橋 PVP 溶液とした。ゲート絶縁膜の作製は図 6-12 に示す方法で行った。活性層には溶媒をクロロホルムとした P3HT 溶液を用い、すべての溶液はシリンジにメンブランフィルタを装着し、キャストまたはスピコート直前にろ過することを行った。チャンネル長、チャンネル幅は前節と同じ $50\mu\text{m}$ 、 1mm である。

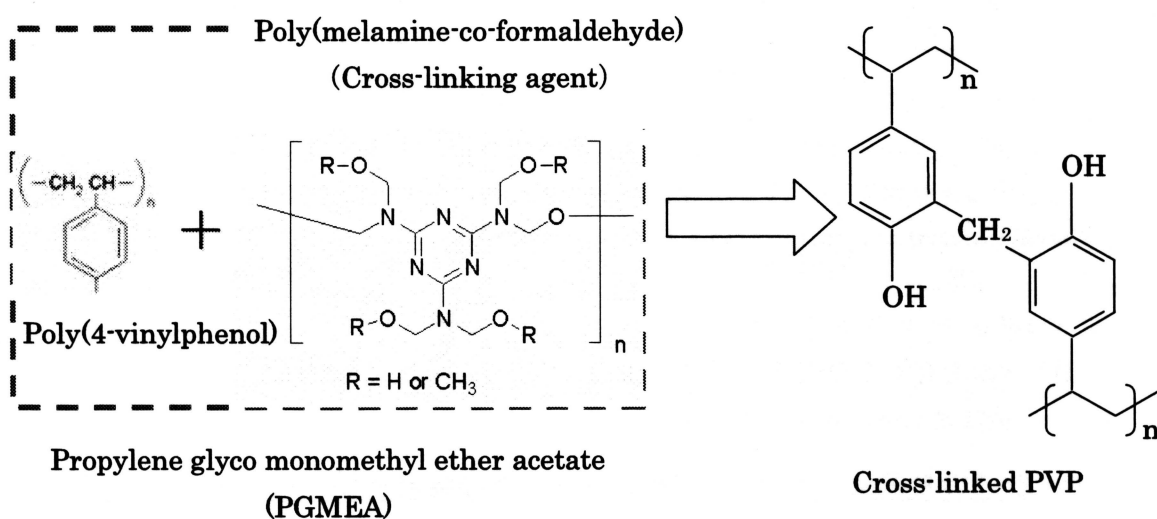


図 6-11 Cross-linked PVP 溶液作製過程

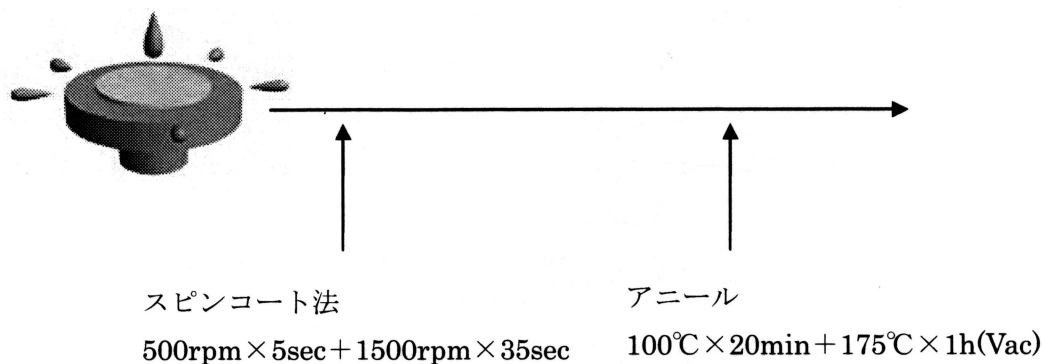


図 6-12 Cross-linked PVP 絶縁膜作製過程

図 6-13, 6-14 に架橋 PVP 絶縁膜を用いた P3HT 電界効果トランジスタの OFET の電気特性とトランスファー特性を示す。図 6-13, 6-14 はそれぞれキャスト、スピコート法を用い

て P3HT 薄膜を形成したものになる。両素子ともゲート電圧に依存した典型的な電流-電圧特性を有する OFET として動作する。また前節の架橋していない OFET より OFET 特性は、キャスト法では大きく向上したが、スピコート法では、少ししか向上しなかった。この理由として、ゲートリーク電流が小さくなったことが上げられる。ゲート絶縁膜である PVP を架橋することで膜のピンホールを少なくすることができ、膜の表面粗さが改善できたと考えられる。さらに、ゲート絶縁膜のキャパシタンスが大きくなりドレイン電流が増大した点が上げられる。

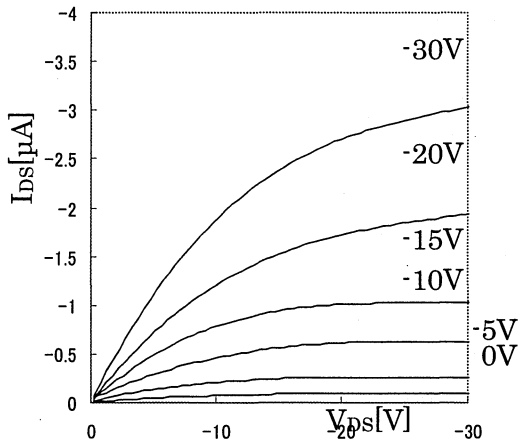


図 6-13(a) キャスト法で作製された P3HT 薄膜を有する OFET の電気特性 (ゲート絶縁膜 Cross-linked PVP)

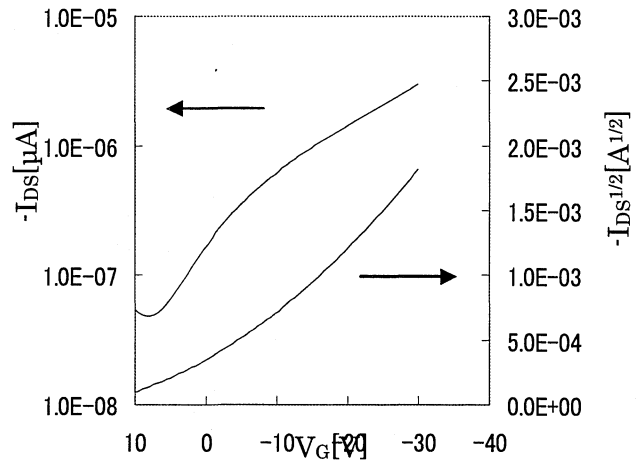


図 6-13(b) トランスファー特性 (ゲート絶縁膜 Cross-linked PVP)

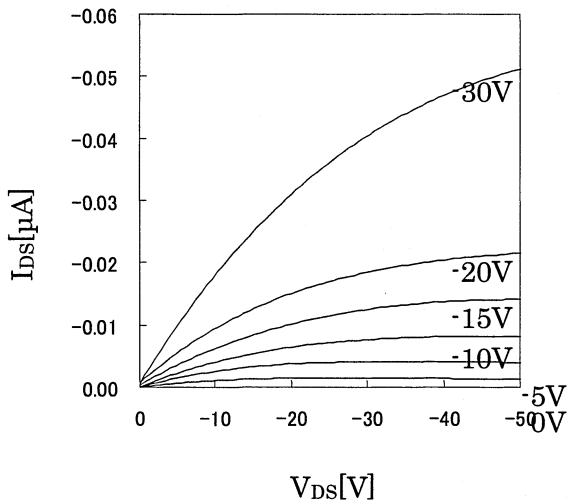


図 6-14(a) スピコート法で作製された P3HT 薄膜を有する OFET の電気特性 (ゲート絶縁膜 Cross-linked PVP)

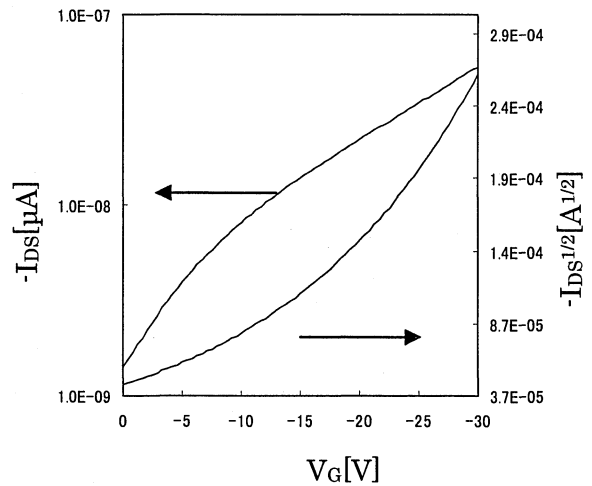


図 6-14(b) トランスファー特性 (ゲート絶縁膜 Cross-linked PVP)

表 6-1 異なる手法を用いて作成した OFET パラメータ

作製法	移動度(cm^2/Vs)	しきい値(V)	On/Off 比
キャスト	2.0×10^{-2}	-2	60
スピコート	6.0×10^{-6}	-13	28

キャストとスピコート膜の違いにより OFET 特性に違いが生じるのはスピコート膜は溶液が濡れ広がった後回転しながら薄膜を乾燥させるので、回転の遠心力により P3HT は二次元的構造をとりやすくなる。それに加えて、垂直方向のみの蒸発による乾燥のため二次元的な構造が強まる。一方、キャスト膜ではクロロホルム雰囲気下でキャストしたことで乾燥過程での物質移動の自由度が大きい。したがって前者においては、二次元的構造をとりやすいのに対し、後者では主に Van der Waals 力により P3HT がより三次元構造をとりやすくなる⁶⁾。PVP は吸湿性であり粉体を空気中にさらした時の平衡吸水率は湿度に依存し約 6~15%に達する。このため前節での OFET は大気中に存在する水分子の影響を強く受ける。これがゲート絶縁膜と活性層の界面に多くのトラップサイトを設けてしまい移動度の低下を招いたと考えられる。つまり PVP 膜を架橋することで多くのトラップサイトとなる原因を取り除いたことが本節で述べた OFET の向上に繋がったことを意味する。

6-7 トップコンタクト型で作製された有機電界効果トランジスタの特性

有機 FET の構造は 6-1 節で述べた代表的な 2 種の構造ボトムコンタクト型とトップコンタクト型がある。トップコンタクト型の有機 FET は一般に作製が容易で高い半導体特性を示すが、高精細なディスプレイ用途の有機 FET には不向きな構造になる。一方、ボトムコンタクト型の有機 FET はソース・ドレイン電極のパターニングにフォトリソグラフィ技術を用いることができるため微細構造が可能となるが、トップコンタクトに比べると FET 特性が低い。本実験ではトップコンタクト型の OFET を作製し評価、検討する。

図 6-15、6-16 にキャスト法を用いてトップコンタクト構造より作製された OFET 特性を示す。図 6-15 はゲート絶縁膜に PVP を用い、また、図 6-16 においては架橋した PVP を用いている。図 6-15(a)より、所定のゲート電圧で、低ドレイン電圧領域において、ドレイン電流がドレイン電圧に対し直線性を示し、高電圧領域で飽和傾向を示すことから、作製された OFET が典型的な OFET 特性で動作することが分かる。図 6-15(b)のトランスファ特性の飽和領域から求めた移動度は $6.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、しきい値電圧(V_{th})は 16V であった。一方、図 6-16(a)の出力特性は図 6-15(a)と同様な電気特性を示し、架橋した PVP 膜で作製したトップコンタクト型の OFET の移動度は図 6-16(b)のトランスファ特性から 7.0

$\times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、しきい値電圧(V_{th})は 5V と見積もられた。これらの結果からトップコンタクト型 FET はボトムコンタクト型 FET に比べ特性が優れている。これはボトムコンタクトの場合、成膜時にすでに電極が存在することから、電極との相性の問題により注入障壁が出来易いが、トップコンタクト型の場合は成膜時には電極がなく、後から有機膜の上から蒸着するため電極からの注入障壁が生成しにくいことがあげられる。また有機膜上に金属を蒸着するため、幅射熱による影響を受けることで有機膜が熱処理され OFET 特性が向上し、安定すると考えられる。これは XRD 評価により、アニール処理された P3HT 薄膜の結晶化度が增大することに密接に関係することを示す。

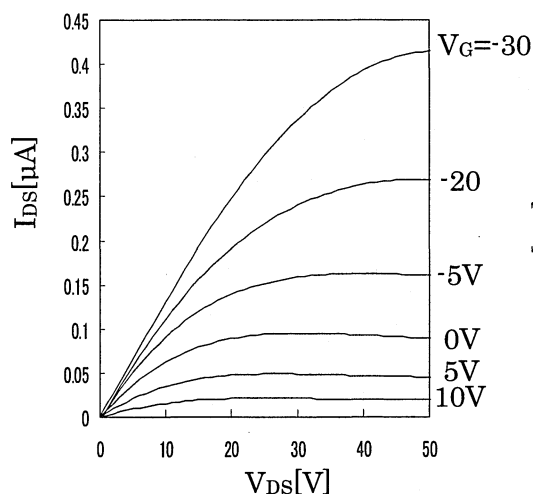


図 6-15(a) ゲート絶縁膜に PVP を用いたトップコンタクト型 OFET の電気特性

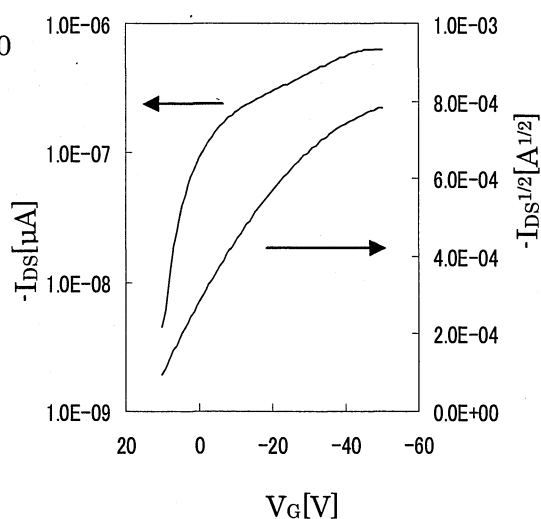


図 6-15(b) トランスファー特性

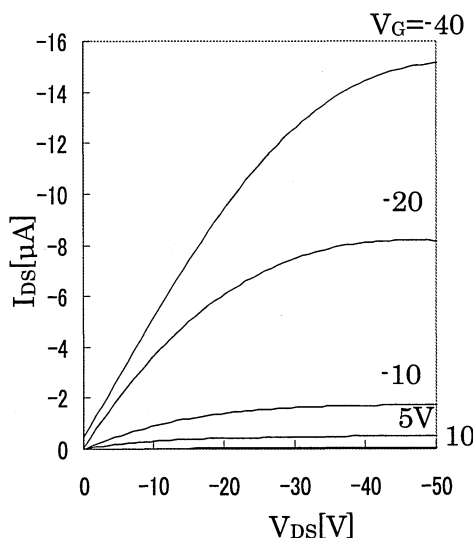


図 6-16(a) ゲート絶縁膜に Cross-linked PVP を用いたトップコンタクト型 OFET の電気特性

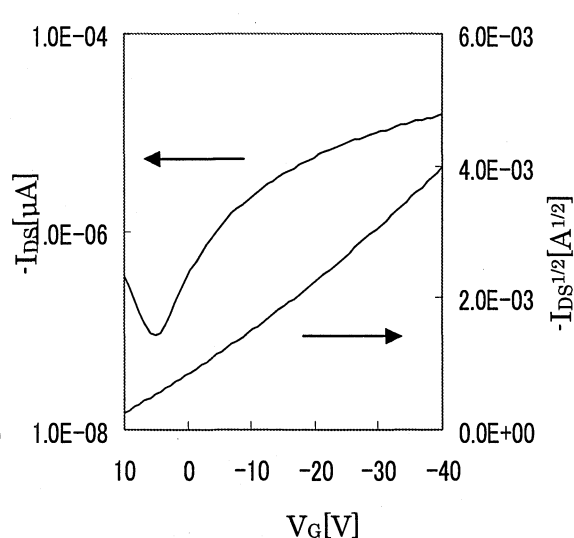


図 6-16(b) トランスファー特性

6-8 基板表面処理されたゲート絶縁膜を有する OFET の性能

絶縁層／有機半導体間にヘキサメチルジシラザン (HMDS) の自己組織化単分子膜 (SAM) を挿入することで、OFET 特性が向上することは良く知られている。これは、絶縁膜を疎水化することで有機半導体層の膜の改善がなされるためである。本節では HMDS により表面処理されたゲート絶縁膜を有する OFET の性能を評価、検討を行う。

図 6-17 に cross-linked PVP 膜上の P3HT 薄膜の AFM 像を示す。(a)は HMDS 未処理、(b)は HMDS 処理の AFM 像を示す。P3HT の薄膜作製を OFET 作製と同じクロロホルム飽和雰囲気下によりキャスト法で行った。HMDS 未処理と HMDS を処理された AFM 像からロッドライク構造が観察された。HMDS 処理を行った基板では P3HT 結晶が大きくなっていることが分かる。このことは HMDS 処理を行うことで cross-linked PVP 膜表面が強い疎水性を示し、基板表面の表面エネルギーを低下させ、基板と P3HT 分子の相互作用が低下することを意味する。言い換えれば、基板上の P3HT 分子の自己凝集力が HMDS 処理された基板上では強まり、P3HT 結晶サイズを大型化させたと考えられる。一般に、高分子膜表面を HMDS 処理しても、処理効果、すなわち、より強い疎水性を得ることができないことが知られている。これは、高分子表面で HMDS 処理に対する化学反応サイトが存在しないか、HMDS 処理に対する吸着サイトが存在しないとされた。今回の発見は、cross-linked PVP 膜表面に HMDS 処理に対する反応サイトか吸着サイトが存在することを意味するものである。

図 6-18 に HMDS 処理を行った OFET 特性を示す。所定のゲート電圧で低ドレイン電圧に対し、ドレイン電流が直線的増大傾向、高ドレイン電圧に対しドレイン電流が飽和的傾向を示し、作製された OFET が典型的な OFET 特性を示し、 $V_g=0$ で I_d が流れるノーマリーオン型 OFET 動作をすることが分かる。図 6-18(b)のトランスファー特性から、移動度は $4 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、しきい値電圧(V_{th})は+1V であった。ON/OFF 比は未処理に比し、150 まで増加した。HMDS 処理を行うことでオフ電流を小さくできたことが ON/OFF 比を向上させる結果となった。これは HMDS 処理によりゲート絶縁膜上の P3HT 結晶サイズの増大により変化し、cross-linked PVP 膜上の表面吸着水が減少し、大気の影響を小さくできたことが上げられる。

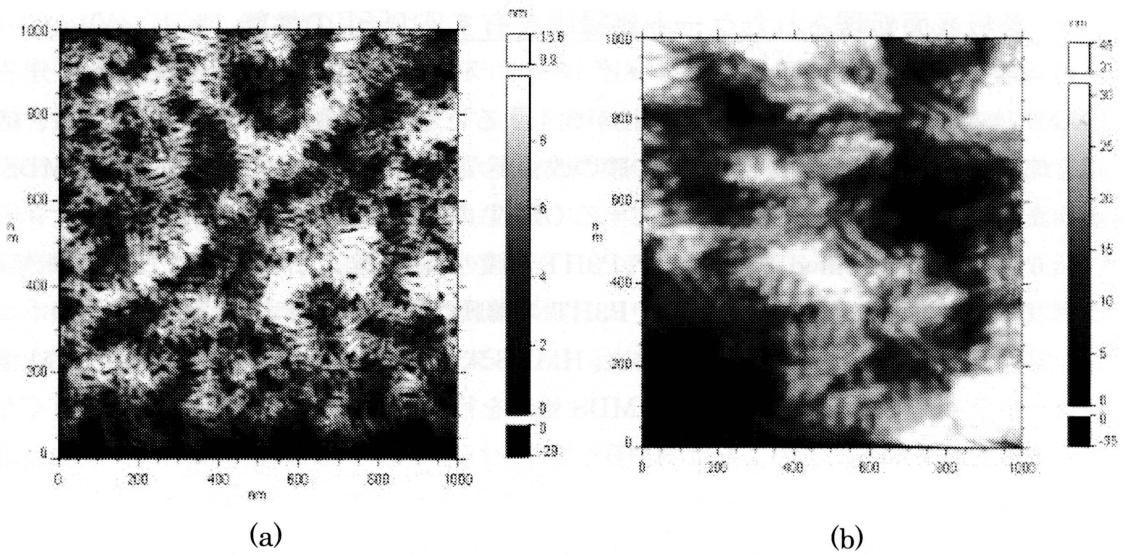


図 6-17 HMDS 未処理(a)と HMDS 処理(b)された架橋 PVP 膜上の P3HT 薄膜表面の AFM 像

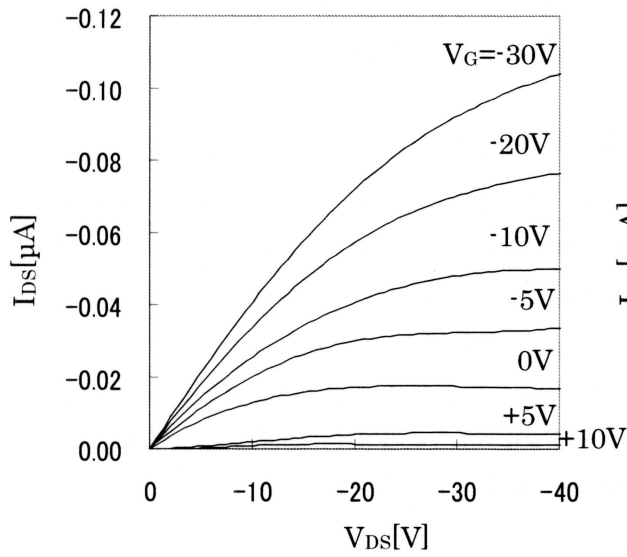


図 6-18(a) HMDS 処理された架橋 PVP ゲート絶縁膜を有する OFET の電気特性

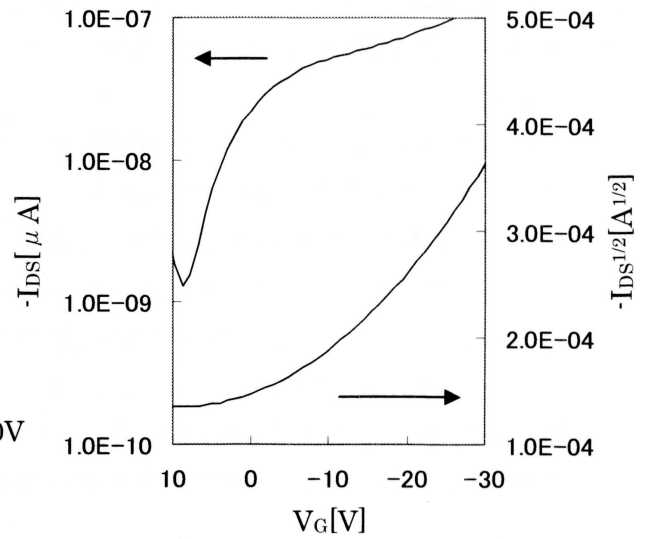


図 6-18(b) トランスファー特性

6-9 異なる純度の P3HT で作製された OFET の不純物の効果

ここでは、純度の異なる P3HT で作製された OFET の不純物の効果を検討した。有機 FET の代表的な構造は、構造ボトムコンタクト型とトップコンタクト型がある。トップコンタクト型の有機 FET は一般に作製が容易で高い半導体特性を示すが、高精細なディスプレイ用途の有機 FET には不向きな構造になる。一方、ボトムコンタクト型の有機 FET はソース・ドレイン電極のパターニングにフォトリソグラフィ技術を用いることができるため微細構造が可能となるが、トップコンタクトに比べると FET 特性が低い。本実験では、トップコンタクト型で異なる純度の P3HT により作製された OFET を作製し、OFET の不純物効果を評価、検討する。

表 6-2 に OFET の作製条件を示す。

表 6-2 OFET の作成条件

試料	TC1	TC2
構造	トップコンタクト	
基板	ガラス	
電極	Au W:1mm, L:50 μ m	
絶縁膜	Cross-linked PVP	
活性層	RR-P3HT	
P3HT純度	98.5%	99.995%

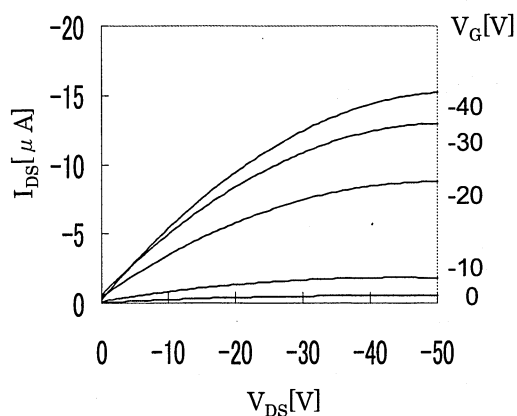


図6-19 TC1の出力特性

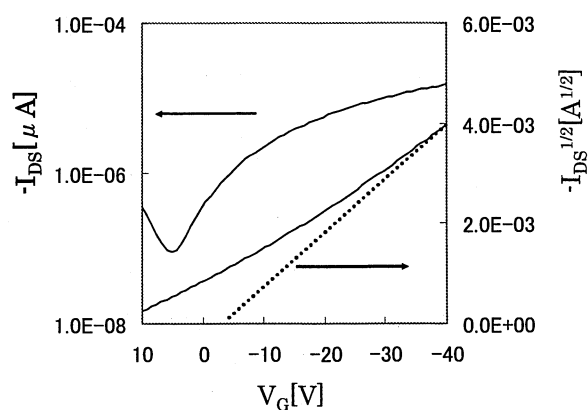


図6-20 TC1のトランスファ特性

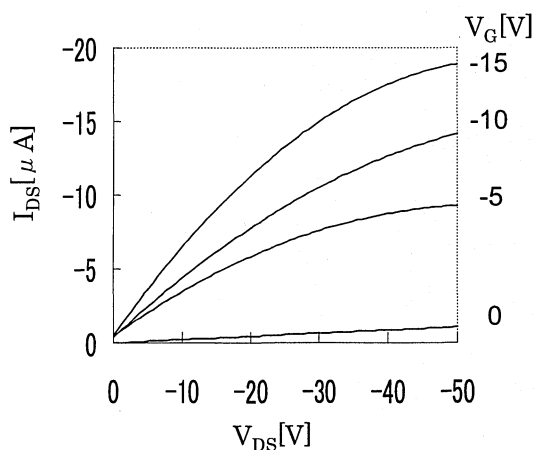


図6-21 TC2の出力特性

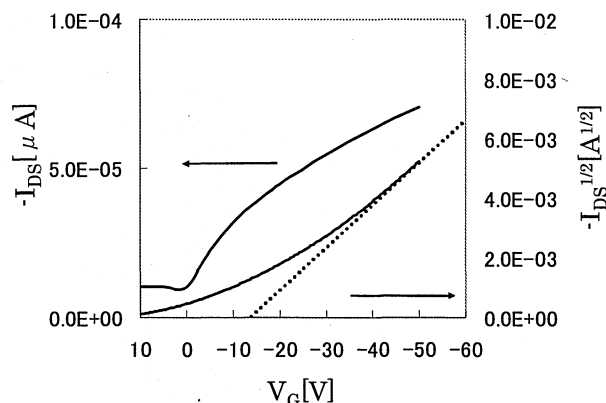


図6-22 TC2のトランスファー特性

図 6-19 にキャスト法を用いてトップコンタクト構造より作製された OFET 特性を示す。ゲート絶縁膜に Cross-linked-PVP を用いた。所定のゲート電圧で、低ドレイン電圧領域において、ドレイン電流がドレイン電圧に対し直線性を示し、高電圧領域で飽和傾向を示す。これは、作製された OFET が典型的な OFET 特性で動作することを示す。図 6-20 にトランスファー特性を示す。トランスファー特性の飽和領域から求めた移動度は $7.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、しきい値電圧(V_{th})は 5V になることが見積もられた。一方、高純度 P3HT で作製された OFET の出力特性を図 6-21 に示し、トランスファー特性を図 6-22 に示す。トランスファー特性から、移動度 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、閾値電圧(V_{th})が -12V と見積もられた。これらの結果から P3HT の純度を高めることで、移動度の向上が見られることが分かる。これは、P3HT 中の不純物が有機半導体/ゲート絶縁界面でキャリアのトラップになる可能性を示す。また、この値は、 SiO_2 基板上で報告されている P3HT-FET の値に近いものとなった。

6-10 まとめ

本章では P3HT を用いオールプラスチックタイプの有機電界効果トランジスタを作製し、その評価、検討を行った。

ゲート絶縁膜に PVP 層、活性層にキャスト法、スピコート法で作製された P3HT 薄膜を有する OFET において、典型的な FET 特性を得た。また、キャスト法はスピコート法に比し、優れた OFET 性能を示した。架橋された PVP 絶縁層を有する OFET の性能を評価した。架橋していない PVP よりも移動度は向上した。これは PVP を架橋することでピンホールのない PVP 膜になり OFET のリーク電流を下げることに原因する。トップコンタクト型 OFET はボトムコンタクト型 OFET より高い移動度が得られることを示した。HMDS 処理を行うことで ON/OFF 比が向上した。これは、HMDS 処理によりゲート絶縁膜上の P3HT 結晶サイズの増大により変化し、cross-linked PVP 膜上の表面吸着水が減少し、

大気の影響を小さくできたことが原因することを示した。P3HT の純度を高めることで、移動度の向上が見られる。これは、P3HT 中の不純物が有機半導体／ゲート絶縁膜界面でキャリアのトラップになる可能性を示した。

参考文献

- 1) 谷口彬雄、「有機半導体の応用展開」、シーエムシー出版、pp. 1-6
- 2) Mang Mang Ling and Zhenan Bao, Chem. Mater. 2006, 16, 6826-6860
- 3) C.D. Dimitrakopoulos and P.R.L. Malenfant, Adv. Mater. 2002, 16, No. 2, January 16
- 4) 高分子学会、「高分子辞典」、朝倉書店、pp. 596
- 5) 技術情報協会、「有機トランジスタの動作性向上技術」、技術情報協会、pp. 28-36、2003.
- 6) 谷口彬雄、「有機半導体の応用展開」、シーエムシー出版、pp. 269-272

第 7 章 ペンタセン前駆体で作製された活性層を有する有機電界トランジスタ (OFET) の性能評価

7-1 可溶ペンタセン前駆体 (13, 6-N-Sulfinylacetamidopentacene) で作製された活性層を有する有機電界効果トランジスタ (OFET) の作製とその性能評価

7-1-1 まえがき

有機電界効果トランジスタ (OFET) は、柔軟性、低温処理、大面積化、軽量、低コストのため、高密度有機電子デバイスの最も魅力的な構成要素の一つである¹⁻⁴⁾。オリゴアセンは高キャリア移動度を有する有機半導体として多数の研究がある。蒸着法で作製されたペンタセン膜の移動度は約 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ とアモルファスシリコンの $1/10$ 程度の高い値を示した^{5, 6)}。しかし、使用されたゲート絶縁体は無機の SiO_2 膜が使用された。低コストの有機デバイスを実現するには、 SiO_2 絶縁膜を有機絶縁体膜に置換えることが重要である。他方、ペンタセンは有機溶媒に溶けにくい。これは薄膜の低コストおよび大面積作製に望ましくない。この問題を解決する手法の一つは、加熱有機溶媒中で、ペンタセンの可溶性を増大することである^{7, 8)}。他の手法は、フィリップス⁹⁾、IBM¹⁰⁾ や他の研究グループ^{11, 12)} によって示された有機溶媒可溶ペンタセンである。

本研究では、可溶性ペンタセン前駆体および真空蒸着ペンタセンから作製された活性層を作製し、それらの層構造を可視紫外吸収スペクトルと X 線回折 (XRD) で評価し、さらに、両者の手法で作製された活性層を有する OFET の出力特性を比較、検討した。

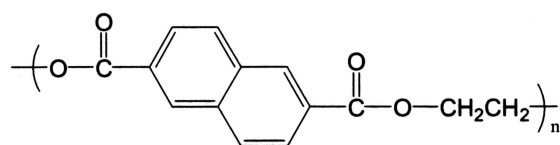
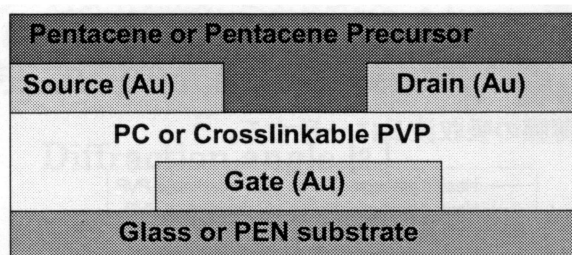
7-1-2 試料と実験

7-1-2-1 試料

ペンタセン、可溶ペンタセン前駆体 (13, 6-N-Sulfinylacetamidopentacene)、ポリ (4-ビニルフェノール) {poly(4-vinylphenol) [PVP]} を、アルドリッチ社から購入し、使用した。ペンタセン前駆体は、1.4wt% の濃度で、クロロホルムに溶かされた。ポリカーボネート (PC; FE-2000) は、三菱エンジニアリングプラスチックから購入し、クロロホルム (7wt%) で溶かした。Propylene glycol methyl ether acetate (PGMEA) で 11wt% の PVP 溶液が作製され、架橋剤 {methylated poly(melamine-co-formaldehyde)} (MPMF) 3wt% が PVP 溶液に混ぜられ、熱架橋された。一方、nブタノールと PVP の 10wt% 溶液が、紫外線架橋に使用された。パイレックスガラスまたはポリエチレンナフタレート (PEN; 帝人デュボン社) が OFET の基板に用いられた。

7-1-2-2 実験

OFETは、洗浄されたガラスまたはPEN上（図7-1）に「トップコンタクト」と「ボトムコンタクト」構成で作製された。可溶性ペンタセン前駆体薄膜は溶液から800rpmでスピニングによって、成膜し、その後、窒素中で10分の間160°Cで熱処理された。ペンタセン前駆体の加熱により、Diels-Alder と Retro Diels-Alder 反応（図7-2）でペンタセンに変換された。架橋PVPが、ペンタセン前駆体薄膜のゲート絶縁体として使われた。PVPを熱架橋するため、100°Cで10分間プリバークし、その後、窒素中、200°Cで40分間加熱した。PVPのUV架橋では、窒素中、5分間60°C、20分間120°Cで乾燥し、その後、Quark社製エキシマUVランプ、254nmの紫外線に30分間暴露した。PVP薄膜は溶媒（PGMEAまたはnブタノール）で再融解されることはなかった。これはPVP薄膜が架橋したことを意味する。蒸着ペンタセン薄膜は、50°Cの基板温度で 2×10^{-4} Paの真空下で物理蒸着法（PVD）（SLC-29、島津製作所）を使用して、PCゲート層に蒸発速度0.02 nm/sで堆積した。架橋PVP膜上に蒸着法で堆積されたペンタセン薄膜が島状の欠陥で均一でないため、ゲート絶縁膜として架橋PVP膜を用いなかった。そこで、スピニング法で作製されたPC薄膜を蒸着ペンタセンのゲート絶縁膜に用いた。膜厚は、表面粗さ計（Dektak IIA, Sloan Tech. Corp.）で測定した。ゲート（G）、ソース（S）とドレイン（D）の金電極を蒸発速度0.05nm/s、 4×10^{-4} Paの真空下でPVD法により、蒸着した。SとD電極が長方形のマスクにより、10mmのチャンネル幅Wと20 μ mのチャンネル長Lで作製した。OFETの移動度は、トランスファー特性の飽和領域で計算した。架橋PVPとPC薄膜の単位面積当たりの静電容量 C_i は、誘電率 3.5と3、膜厚600と900nmを用いそれぞれ計算した。紫外可視(UV/Vis)吸収スペクトル（UV-2450、島津製作所）と面外XRD（Cu K_{α} 放射線源、島津製作所）が、蒸着ペンタセンと加熱ペンタセン前駆体薄膜の構造評価に用いられた。



Poly(ethylene naphthalate) (PEN)

図 7-1 活性層に真空蒸着ペンタセン・可溶ペンタセン前駆体を有するボトムコンタクトモードで作製された OFET

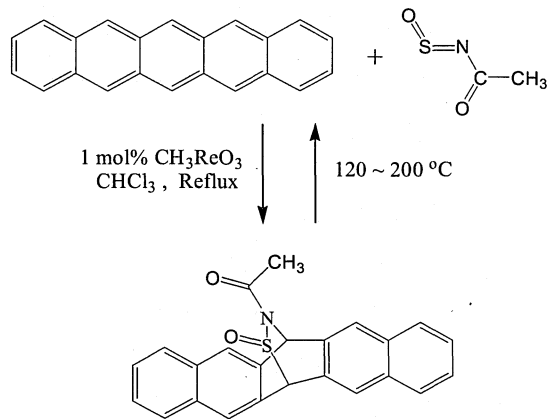


図 7-2 13, 6-N-Sulfinylacetamidopentacene と pentacene の Diels-Alder 反応

7-1-3 結果と検討

7-1-3-1 紫外可視 (UV/Vis) 吸収スペクトル

図 7-3 は、蒸着ペンタセン薄膜、ペンタセン前駆体膜の熱処理前後と UV 架橋 PVP 上に堆積された熱処理前のペンタセン前駆体膜の紫外可視 (UV/Vis) 吸収スペクトルを示す。熱処理前のペンタセン前駆体膜では、前駆体 (3) (図 7-2) のナフタレン部分からの吸収波長 257nm で、最大吸収を示す。400 から 800nm の吸収領域では、吸収が存在しない。熱架橋と UV 架橋 PVP 上に作製された熱処理前駆体では、500-700nm の領域で吸収が観測される。そして、薄膜は無色から青色に変化する。これらのピークは、蒸着ペンタセン薄膜と非常に類似している。すくなくとも、4つのピークが吸収波長 548、585、630 と 660nm で確認される。これらの吸収波長はペンタセン薄膜の吸収波長に一致する。

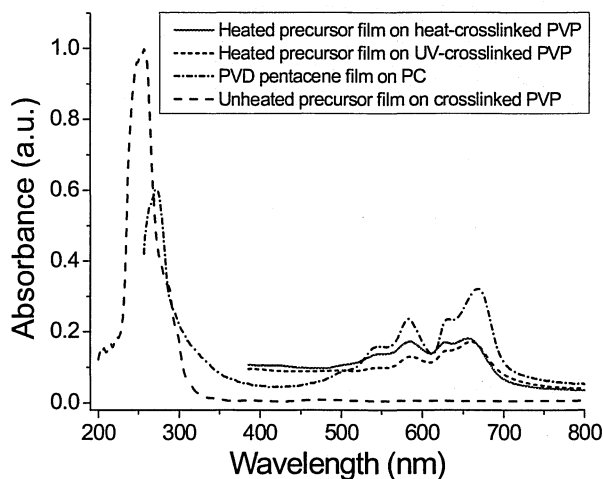


図 7-3 真空蒸着ペンタセン膜とペンタセン前駆体膜の加熱処理前後の Vis-UV スペクトル

7-1-3-2 X線回折プロフィール

図7-4は、加熱と紫外架橋されたPVP上に作製されたペンタセン前駆体膜の熱処理前後のXRDプロフィールを示す。スピコートで作製された熱処理前の前駆体膜では、回折ピークがなく、不定形を示す。一方、熱処理後では、 6.1° に(001)回折ピークを示し、熱と紫外架橋された両者のPVPの上に作製された前駆体膜では、 6.1° に(001)回折ピークを示す。これは、熱処理プロセス中にペンタセン分子に変わった薄膜中の前駆体分子が、薄膜中で微結晶を形成することを意味する。 6.1° の回折ピークは、 1.45nm の d_{001} -間隔と一致し「薄膜相」^{1, 5, 13)}でなく、ペンタセンの「結晶相」と理解される。蒸着ペンタセン薄膜では、回折ピークが 5.8° に存在(001)し、回折ピークが 1.52nm の d_{001} -間隔と一致する。そして、それは「薄膜相」と呼ばれる。したがって、蒸着ペンタセン薄膜と熱処理ペンタセン前駆体薄膜では、薄膜中の結晶構造が、類似するが、必ずしも一致しない。

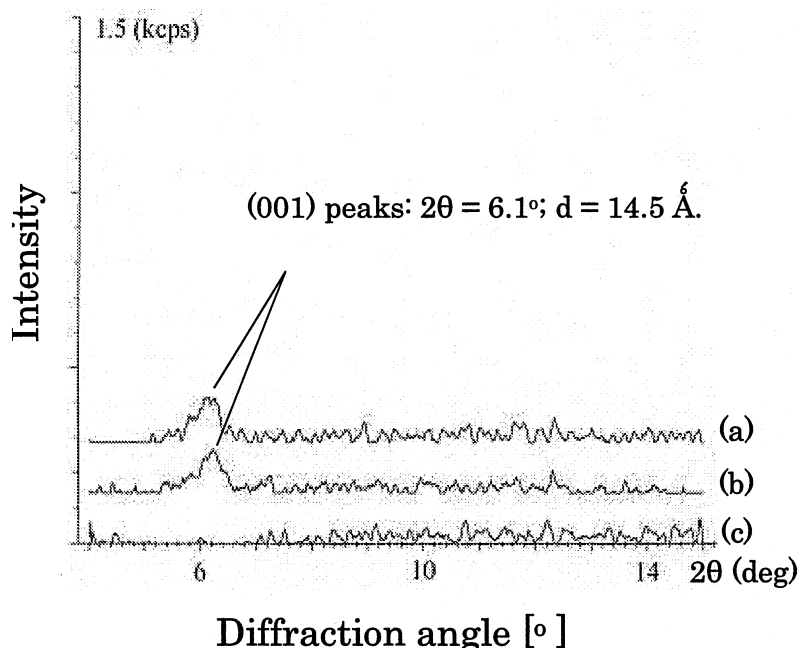


図 7-4 ペンタセン前駆体膜の XRD プロフィール (a)熱処理後の熱架橋 PVP (b)熱処理後の紫外線架橋 PVP (c)熱処理前の架橋 PVP

7-1-3-3 OFETの性能

図7-5は、蒸着ペンタセン薄膜のOFETの出力とトランスファー特性を示す。トランスファー特性から計算した移動度は $0.62\text{cm}^2/\text{Vs}$ になる。そして、オン/オフ比は 10^2 になる。この移動度は、有機半導体薄膜で作製されたOFETで最近報告された値のトップレベルになる。図7-6は、加熱ペンタセン前駆体膜で作製したOFETの出力とトランスファー特性を示す。計

算した移動度は $3.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ になる。そして、オン/オフ比は 10^3 になる。オン/オフ比が改善されるが、移動度は蒸着ペンタセン薄膜より1桁低くなる。一つに理由として、薄膜構造が蒸着ペンタセンと加熱ペンタセン前駆体膜で異なる。他の理由として、可視紫外

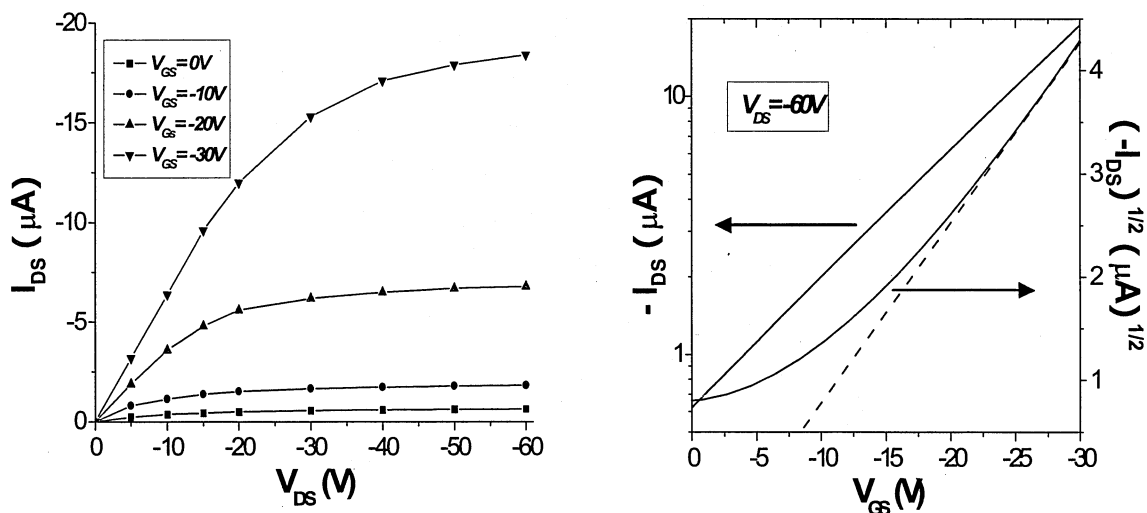


図 7-5 真空蒸着で作製したペンタセン膜を有する OFET 特性

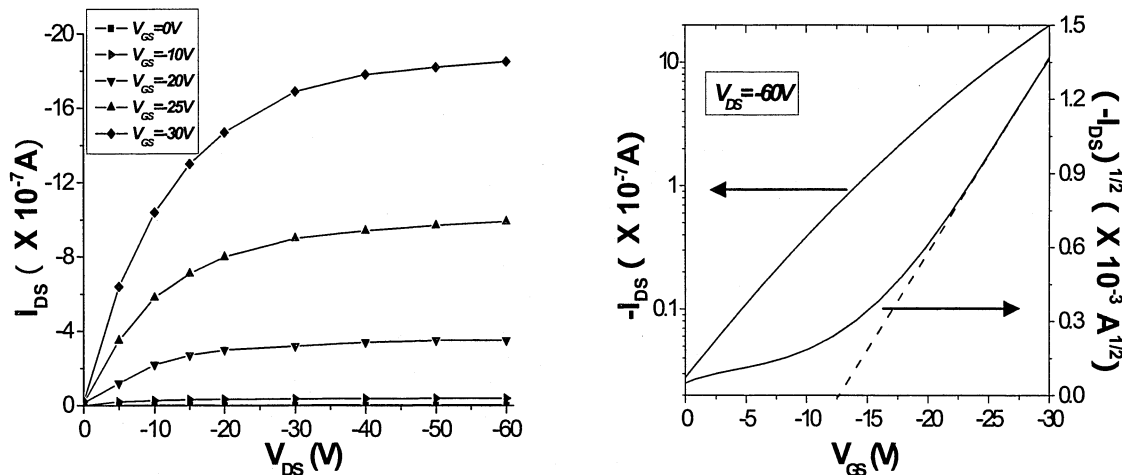


図 7-6 溶液加熱法で作製したペンタセン前駆体膜を有する OFET 特性

吸収度と XRD ピーク強度が同程度の膜厚の蒸着ペンタセン薄膜に比し低いので、加熱前駆体膜中、前駆体分子が多数存在することが考えられる。さらに、加熱中、酸化されたペンタセン分子があることも考えられる。また、ペンタセン薄膜中に、多くの構造欠陥が存在する可能性も考えられる。加熱ペンタセン前駆体膜の移動度低下の原因を明らかにし、加熱ペンタセン前駆体膜 FET の性能を向上する必要がある。

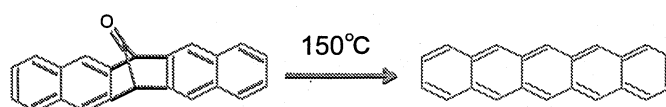
7-2 ペンタセン前駆体 (6, 13-Dihydro-6, 13-methanopentacene-15-one [DMP]) で作製された活性層を有する電界効果トランジスタの作製とその性能評価

7-2-1 まえがき

薄膜状態のペンタセンで優れた電界効果移動度が観測されて以来、ペンタセンは有機薄膜トランジスタ材料として最も多く検討されている材料の一つである。熱安定性が高く、真空蒸着法で容易に薄膜が作製できるとともに、耐環境安定性も比較的高いことなどが、注目を集めている要因である。優れた FET 特性を発現させるためには、その薄膜中での分子の構造制御が不可欠であり、薄膜作製条件とその素子の FET 特性との相関性に関して種々検討されている⁴¹⁾。ペンタセン蒸着薄膜では、分子の長軸が基板に垂直方向に配列し、ペンタセンが凝集した分子層が層状に形成される。芳香環が平行に並んだスタッキング面が、チャネル方向と一致するように分子配向制御すると優れた FET 特性が得られる⁴²⁾。とくに、薄膜を作製するときの基板温度や薄膜の作製速度の制御により、グレインサイズを大きくし、その中で分子の配向度を高くすることが大きな移動度を得るための重要な要因となっている。これまでに薄膜成長条件の制御、表面処理などによる効果で、移動度 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、オンオフ比 10^8 などを示し、有機トランジスタとしては最高クラスの性能を発現している

本研究では、前節と異なる可溶ペンタセンから作製された活性層を有する有機電界効果トランジスタ(OFET)の作製とその性能を評価した。

ペンタセンは高凝集性のため、溶媒溶解性が極めて低く、塗布プロセスが適用できない。近年、可溶ペンタセンから作製された活性層を有する有機電界効果トランジスタ(OFET)の作製が実現している。ペンタセン前駆体は、有機溶媒可溶であり、ペンタセン分子間の凝集をほぐすため短冊状分子の中心に置換基を付加したアダクトにより有機溶媒に可溶化される(図 7-7)。これを塗布薄膜化した後、置換基を加熱して、ペンタセンに変換する(図 7-7)。



ペンタセン前駆体(6,13-Dihydro-6,13-methanopentacene-15-one [DMP])

Pentacene

図 7-7 6, 13-Dihydro-6, 13-methanopentacene-15-one [DMP] の加熱によるペンタセンへの置換

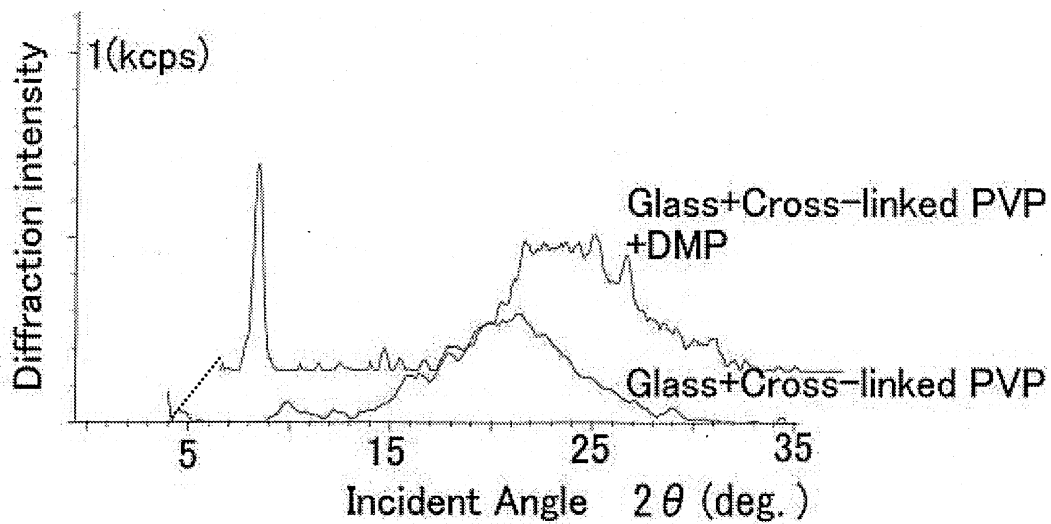


図7-8 ペンタセン膜のXRDプロフィール

図 7-8 にペンタセン前駆体(6, 13-Dihydro-6, 13-methanopentacene-15-one[DMP])を用いて、溶液法で作製されたペンタセン膜の XRD プロフィールを示す。15~25deg.のブロードなピークはガラス基板固有のピークである。一方、低角度側のピークはペンタセンが c 軸配向し、ペンタセンの長軸が基板に対して、垂直に配向していることを示す。このような場合、ソース・ドレイン電極をベンゼン環の面の前後に作製することで、高キャリア移動度が実現できることが知られている。図 7-9 に溶液法を用いてボトムコンタクト構造より作製された OFET 特性を示す。図より、所定のゲート電圧で、低ドレイン電圧領域において、ドレイン電流がドレイン電圧に対し直線性を示し、高電圧領域で飽和傾向を示すことから、作製された OFET が典型的な OFET 特性で動作することが分かる。図 7-9(b)のトランスファ特性から、移動度は $0.09\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、しきい値電圧(V_{th})は-7Vに見積もられた。真空蒸着法に比し、可溶法では、ペンタセン FET の性能が 10 分の一程度に低下する。

これは、ペンタセン前駆体から作製されたペンタセン膜には、膜中、未置換の前駆体が多数存在することを示唆する。

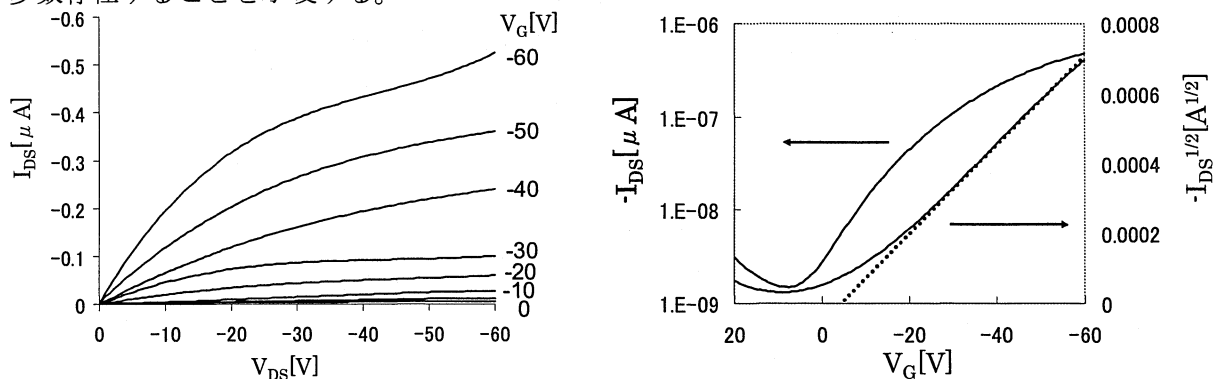


図 7-9 可溶前期体で作製された活性層を有する OFET 特性

7-3 まとめ

蒸着ペンタセンと可溶性ペンタセン前駆体薄膜で作製された OFET が作製された。スピコートで作製されたペンタセン前駆体膜は、真空または窒素中で加熱後、ペンタセン薄膜に変換された。薄膜構造は、可視紫外吸収スペクトルと XRD プロフィールで評価した。加熱ペンタセン前駆体薄膜構造が蒸着ペンタセン構造と類似するが必ずしも一致しないことを示した。蒸着ペンタセン薄膜のキャリア移動度は、 $10^{-1}\text{cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーで、可溶性ペンタセン前駆体薄膜の移動度が $10^{-2}\text{cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーになることを示した。加熱ペンタセン前駆体膜が溶液法で作製可能であること、溶液法の中では、高移動度を有することから、加熱ペンタセン前駆体薄膜は、低コスト、軽量の電子デバイスに大きな可能性があることを示した。

参考文献

- 1) C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant: *Adv. Mater.*, 14 (2002) 99.
- 2) C. Reese, M. Roberts, M. Ling, and Z. Bao: *Mater. Today*, 7(9) (2004) 20.
- 3) Y. Sun, Y. Liu, and D. Zhu: *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 53.
- 4) Antonio Facchetti: *Mater. Today*, 10(3) (2007) 28.
- 5) D. Knipp, R. A. Street, A. Volkel, and J. Ho: *J. Appl. Phys.*, 93 (2003) 347.
- 6) H. S. Lee, D. H. Kim, J. H. Cho, Y. D. Park, J. S. Kim, and K. Cho: *Adv. Funct. Mater.*, 16 (2006) 1859.
- 7) T. Minakata and Y. Natsume: *Proc. Int. Symp. Super-Functionality Organic Devices*, Chiba, Japan, 2005, p.140.
- 8) T. Minakata and Y. Natsume: *Proc. SPIE.*, 5940 (2005) 120.
- 9) A. R. Brown, A. Pomp, D. M. de Leeuw, D. B. M. Klaassen, E. E. Havinga, P. Herwig, and K. Mullen: *J. Appl. Phys.*, 79 (1996) 2136.
- 10) A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos, and T. L. Breen: *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 8812.
- 11) M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, C.-C. Kuo, and T. N. Jackson: *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 4986.
- 12) R. Schmidt, S. Gottling, D. Leusser, D. Stalke, A.-M. Krause, and F. Wurthner: *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 3708.
- 13) C. D. Dimitrakopoulos, A. R. Brown, and A. Pomp: *J. Appl. Phys.*, 80 (1996) 2501.
- 14) J. G. Laquindanum et al. :*Chem. Mater.*, 8, (1996) 2542
- 15) C. D. Dimitrakopoulos et al. :*IBM J. Res. & Dev.*, 45 (2001) 11
- 16) Y. Y. Lin et al. : *IEEE Electr. Device Lett.*, 18 (1997) 606

第8章 総括

8-1 緒言

有機材料は軽量・柔軟性・耐衝撃性に優れ、大面積に適応可能、分子の持つ豊富な機能を利用でき(多機能性)、優れた選択制や自己組織を発現し、低コストプロセスに適応可能など、無機デバイスには無い特徴を多く持ち合わせていることから、新たな時代のエレクトロニクス材料として有望である。特に、有機エレクトロルミネッセンス(EL)ディスプレイでは、部分的ではあるが実用化されている。その他応用機器として、フレキシブルシートディスプレイ、電子ペーパー等のディスプレイ分野、プラスチック IC カード、情報タグ等の携帯・ウェアラブル電子機器、および機能性有機薄膜や生体分子の持つ特異な機能を利用するバイオセンサ等の医療応用分野にも期待が集まっている¹⁻³⁾。

以下に本研究で得られた知見及び本研究の今後の展望について述べる。

8-2 本研究で得られた知見

第4章ではアルカリハライド基板上に堆積されたバナジルフタロシアニン(VOPc)薄膜の堆積機構の解明、VOPc ナノ結晶の作製とその性能評価および改善を行った。

KCl 基板上に堆積された VOPc 薄膜の AFM 像から、KCl 基板上の VOPc の初期堆積では、ステップ・テラス成長が見られる。また、熱処理により、微結晶サイズが大きく成長する。これは、熱処理による微結晶間の結合、微結晶の VOPc 分子の吸収に関係する。さらに、熱処理により、テラス幅が変化しない。これは、結晶劈開時の KCl 表面のステップ・テラスに VOPc 薄膜表面のステップ・テラスが関係することを示す。KBr 基板表面では島状成長により VOPc 薄膜が形成される。また、KBr 基板上では、VOPc 薄膜がステップ・テラス成長しない。これは KBr 基板劈開時に、劈開表面にステップ・テラスが生じないことを示し、平滑な基板を作製できることを示す。蒸着時基板温度 225°C で作製された VOPc 薄膜表面のナノ結晶が正方形で離散的にできる。これは、KBr (100) 基板上の VOPc 分子の熱拡散速度の増大、グレインの結合、VOPc 分子の脱離が作用していることを示す。ナノ結晶のラインプロファイルから、作製されたナノ結晶が優れた表面平滑性を有し、側面がスロープになる。これは、基板-ナノ結晶相互作用の効果に関係し、一つは VOPc 分子の脱離、もう一つは、基板への VOPc 分子の吸着力に密接に関係することが考えられる。以上のことから、ナノ結晶の形態が基板材料、基板表面状態、基板温度で制御できることを示す。

第5章では、ポリメチクリ酸メチル (PMMA) にポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) を加えた複合膜をプリズム上に作製し準導波路を構成した。この導波路を用いた光双安定特性の評価、検討し、さらに、低入力パワー動作による光双安定素子作製ため、有機ガス処理の手法を試みた。これらの結果を以下にまとめる

P3HT/PMMA 複合膜は優れた非線形光学特性を有することを明らかにし、P3HT/PMMA 複合膜を有する優れた光双安定素子の作製に成功した。複合膜に有機ガス処理を施すことにより、複合膜表面の平滑性、膜内部の均一性が向上することを明らかにし、有機ガス未

処理のものでは光双安定特性を観測することができなかつた低入力光強度においても、有機ガス処理では、光双安定特性が観測される優れた光双安定素子の作製に成功した。

第6章では P3HT を用いオールプラスチックタイプの有機電界効果トランジスタを作製し、その評価、検討を行った。ゲート絶縁膜に PVP 層、活性層にキャスト法、スピコート法で作製された P3HT 薄膜を有する OFET において、典型的な FET 特性を得た。また、キャスト法はスピコート法に比し、優れた OFET 性能を示した。架橋された PVP 絶縁層を有する OFET の性能を評価した。架橋していない PVP よりも移動度は向上した。これは PVP を架橋することでピンホールのない PVP 膜になり OFET のリーク電流を下げることに原因する。トップコンタクト型 OFET はボトムコンタクト型 OFET より高い移動度が得られることを示した。HMDS 処理を行うことで ON/OFF 比が向上した。これは、HMDS 処理によりゲート絶縁膜上の P3HT 結晶サイズの増大により変化し、cross-linked PVP 膜上の表面吸着水が減少し、大気の影響を小さくできたことが原因することを示した。P3HT の純度を高めることで、移動度の向上が見られる。これは、P3HT 中の不純物が有機半導体/ゲート絶縁膜界面でキャリアのトラップになる可能性を示した。

第7章では、蒸着ペンタセンと可溶性ペンタセン前駆体薄膜で作製された OFET が作製された。スピコートで作製されたペンタセン前駆体膜は、真空または窒素中で加熱後、ペンタセン薄膜に変換された。薄膜構造は、可視紫外吸収スペクトルと XRD プロフィールで評価した。加熱ペンタセン前駆体薄膜構造が蒸着ペンタセン構造と類似するが必ずしも一致しないことを示した。蒸着ペンタセン薄膜のキャリア移動度は、 $10^{-1}\text{cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーで、可溶性ペンタセン前駆体薄膜の移動度が $10^{-2}\text{cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーになることを示した。加熱ペンタセン前駆体膜が溶液法で作製可能であること、溶液法の中では、高移動度を有することから、加熱ペンタセン前駆体薄膜は、低コスト、軽量の電子デバイスに大きな可能性があることを示した。

8-3 本研究における今後の展望

有機材料をベースとしたフレキシブルな電子回路、ディスプレイ、およびセンサーは未来世代の製品であり、最終的にはエレクトロニクス市場の主流に加わると考えられる。

有機材料を使う動機としては、化学的な設計および合成によって電気的性質および加工上の特性を容易に調整できること、低温での加工およびオープンリール方式の印刷法で作製可能なため加エコストが低いこと、機械的な柔軟性、フレキシブル基板への適合性が挙げられる⁴⁶⁾。

本研究では、VOPc ナノ結晶を基板温度の制御により、作製に成功した。今後は、ナノ結晶を用いた有機デバイスの作製が重要である。

また、P3HT を活性層に用いた OFET で、 SiO_2 上に作製された P3HT-FET と同等程度の移動度を実現した。さらに、ペンタセン前駆体(6,13-Dihydro-6,13-methanopentacene-15-one[DMP])を用いた溶液法で OFET の作製に成功した。今後は、実用素子に適用する

ことにある。

参考文献

- 1) Haruka Nishimura, Masaaki Iizuka, Masatoshi Sakai, Masakazu Nakamura and Kazuhiro Kudo ,J.Appl.Phys.Vol.44, pp.621-625,No.1B, 2005.
- 2) C.D.Dimitrakopoulos and P.R.L.Malenfant,Adv.Mater.20902,14,No.2,January 16
- 3) Antonio Facchetti, Myung-Han Yoon and Tobin J. Marks,Adv. Mater. 2005, 17, 1705-1725
- 4) SIGMA-ALDRICH: Material Matters Organic Electronics , Vol.2,No3, 2008
- 5) Organic Field Effect Transistors; Bao. Z; Locklin, J., Eds; Taylor and Francis Group, LLC, 2007.
- 6) Ling, M. M.; Bao, Z. N. Chemistry of Materials 2004, 16, 4824-4840

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、始終懇切なるご指導、ご助言を賜りました愛知工業大学 電気学科 工学博士 落合鎮康教授に深く感謝いたします。

本論文をまとめるにあたり、査読していただきました愛知工業大学 電気学科 工学博士 小嶋憲三教授、同電気学科 工学博士 山田諄教授、同電気学科 工学博士 穂積直裕教授、同電気学科 工学博士 徳田豊教授に深くお礼申し上げます。

そして、日頃から様々な形でご協力していただきました教職員ならびに大学院生の皆様に深く感謝いたします。

本研究に関する業績

論文題目	公表の方法及び時期	著 者
<p>I 学術論文</p> <p>1. Growing Process, Surface Morphology and Nonlinear Optical Characteristics of Vanadyl-Phthalocyanine Thin Film Fabricated on alkali halide Substrate</p> <p>2. バナジルフタロシアニン薄膜の初期成長過程に及ぼす基板の効果</p> <p>3. 臭化カリウム基板上に作成されたバナジルフタロシアニンナノ結晶</p> <p>4. 異なる熱処理温度でKBr基板上に作成されたバナジルフタロシアニンナノ結晶の配向と形態</p> <p>5. Performance of Organic Field-Effect Transistors with Poly(3-hexylthiophene) as the Semiconductor Layer and Poly(4-vinylphenol) Thin Film Untreated and Treated by Hexamethyldisilazane as the Gate Insulator</p> <p>6. バナジルフタロシアニン(VOPc)ナノ結晶の作製とその非線形光学特性</p>	<p>Chinese Optics Letters, Vol. 3, Supplements, pp.S28-S30 (2005)</p> <p>真空, 49巻, 6号, pp.380-382 (2006)</p> <p>電気学会論文誌C, 126巻, 12号, pp.1424-1430, (2006)</p> <p>真空, 50巻, 3号, pp.211-213 (2007)</p> <p>Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 47, No. 1, pp. 496-500 (2008)</p> <p>レーザー研究, 37巻, 2号, (2009) in press</p>	<p>Suguru Mototani Shizuyasu Ochiai Goro Sawa Yoshiyuki Uchida Asao Ohashi Kenzo Kojima Teruyoshi Mizutani</p> <p>元谷卓, 落合鎮康 澤五郎, 内田悦行 大橋朝夫, 小嶋憲三 水谷照吉</p> <p>元谷卓, 落合鎮康 内田悦行, 大橋朝夫 小嶋憲三, 水谷照吉</p> <p>元谷卓, 落合鎮康 澤五郎, 内田悦行 大橋朝夫, 小嶋憲三 水谷照吉</p> <p>Suguru Mototani Shizuyasu Ochiai Xin Wang Kenzo Kojima Asao Ohashi Teruyoshi Mizutani</p> <p>元谷卓, 落合鎮康 小嶋憲三, 水谷照吉</p>

II 国際会議		
1. AFM Observation of Initial Depositing Process of VOPc Ultra Thin Film Prepared on KBr(100)''	Third International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE3), 4P-C08 p. 178 (March, 2005)	Suguru Mototani Shizuyasu Ochiai Kazuhiko Kato Goro Sawa Yoshiyuki Uchida Asao Ohashi
2. Thickness Dependence of Morphology and Third-Order Nonlinear Optical Characteristics of Metal-Phthalocyanine Thin Films Prepared With Different Thicknesses on KBr Substrate	12th International Symposium on Electrets (ISE 12), pp.501-504 (September, 2005)	Suguru Mototani Shizuyasu Ochiai Hideki Ito Goro Sawa Yoshiyuki Uchida Asao Ohashi Kenzo Kojima Teruyoshi Mizutani
3. Thickness Dependence of Orientation of Metal-Phthalocyanine Thin Film Prepared on Au(111) Substrate	International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-4), P3-90 pp.499 (November, 2005)	S. Mototani S. Ochiai H. Hamaguchi G. Sawa Y. Uchida A. Ohashi K. Kojima T. Mizutani
4. Orientation and Electrical Conduction of Poly(3-hexylethiophene) Thin Film Prepared by Using a Different Solution-process Method	2006 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2006), D-4-2 pp. 312-313 (September, 2006)	S. Mototani S. Ochiai S. Tanabe A. Ohashi Y. Uchida K. Kojima T. Mizutani
5. Optical Bistability of Terthiophene/Polymethyl methacrylate Composite Film	SPIE Optics + Photonics, 6653-25, (August 2007)	Suguru Mototani Shizuyasu Ochiai Kenzo Kojima Teruyoshi Mizutani

<p>6. Relationship between the Third Order Nonlinear Optical Characteristics and the Orientation or Arrangement of Poly (3-Hexylthiophene) Thin Film Prepared on Quartz Glass Treated by Hexamethyl-disilazane (HMDS)</p>	<p>2007 International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies pp.79 P1-09, (June, 2007)</p>	<p>Suguru Mototani, Shizuyasu Ochiai, Sawa Goro, Asao Ohashi, Kenzo Kojima and Teruyoshi Mizutani</p>
<p>7. Optical Bistability of Waveguide Consisting of poly (3-hexylthiophene)/Polymethyl methacrylate Composite Film</p>	<p>SPIE Optics + Photonics, 7049-13, (August, 2008)</p>	<p>Suguru Mototani Shizuyasu Ochiai Kenzo Kojima Teruyoshi Mizutani</p>
<p>III その他 筆頭著者以外の学術論文：2件 口頭発表：21件</p>		