

Title	電磁場照射による半導体コロイドのパターニング
Author(s)	新妻, 潤一
Citation	科学研究費助成事業研究成果報告書: 1-4
Issue Date	2013-06-03
Type	Research Paper
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/11385
Rights	
Description	研究種目: 若手研究 (B), 研究期間: 2011 ~ 2012, 課題番号: 23710125, 研究者番号: 20565890, 研究分野: 有機材料, 光配向, 近接場光学, 科研費の分科・細目: ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 3日現在

機関番号：13302

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23710125

研究課題名（和文） 電磁場照射による半導体コロイドのパターニング

研究課題名（英文） Electromagnetic patterning of semiconductor colloids

研究代表者

新妻 潤一（NIITSUMA JUN-ICHI）

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教

研究者番号：20565890

研究成果の概要（和文）：金コロイドインクとインクジェット法をもちい、インクの流動性と濡れ性を制御することで、ナノギャップ電極構造を作製する方法を開発し、百ナノメートルオーダーのギャップ電極の作製に成功した。これをもちいて高分子半導体トランジスタを作製し、それが動作することを確認した。光照射によりギャップ部分のみに有機半導体を析出させることを試みたが、ギャップ以外でも結晶が析出し、パターンを得ることはできなかった。

研究成果の概要（英文）：I developed a method for creating nanogap electrodes from ink-jetted gold colloid ink by controlling fluidity and wettability of the ink, and succeeded in making the electrodes with the gap of the order of 100nm. Polymer semiconductor transistors were fabricated on the electrodes and the transistor properties were confirmed. Light irradiation was carried out to pattern organic semiconductor in the gap area. However, we found no patterns that are expected for irradiated semiconductor precursors mixed with photoactive additives.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	1,900,000	570,000	2,470,000

研究分野：有機材料，光配向，近接場光学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：プラズモン，溶液プロセス，ナノギャップ電極

1. 研究開始当初の背景

近年，デバイス応用に向け，有機・無機を問わず優れた特質を有する材料が研究，開発されている。しかしながら，これらの材料に対しては，従来型のデバイス作製プロセス，すなわち「気相法による結晶成膜→エッチングによるパターン形成」の適用性は高いとは言えない。有機物が加熱に弱いのはもちろん，無機材料でも酸化亜鉛などはエッチング耐性が低い。

そこで最近，デバイス応用を念頭においた，従来型と異なるパターニングプロセスが求められている。溶液からのパターン成長法

（溶液プロセス）はその要求に応えることができる。たとえば，インクジェット法によるトランジスタの作製が報告されている。溶液プロセスでは，成膜後に材料を削る必要がないため，以下のような特長を有する。

- (1) 資源を有効に活用できる
- (2) 製造工程が簡単化される
- (3) 製造装置のエネルギー消費量が大幅に削減できる

これらは環境保護・省エネルギーの観点から好ましく，研究も活発である。しかしながら，溶液プロセスは実用化に至っていない。その理由は，材料が基板上にパターン成長す

るために必要な以下の要素を、いまだナノスケールで制御できていないためである。

(1) 成長核の発生場所

(2) 結晶サイズ

(3) 配向方向

このうちもっとも優先度が高いのは、(1)のパターン成長核の発生場所を制御する技術の開発である。これは、インクジェット法を含む従来の溶液プロセスの精度をはるかに超えているため、このプロセスの実用化に向けた研究にとっての大きな問題となっている。

この目的を達成するひとつの手段として、光による直接パターンニングが考えられる。この方法は、ナノギャップ金属間に発生する表面プラズモンによる増強電磁場をもちいることによって、さらに効果が大きくなると期待される。たとえば、光照射によってギャップ間に半導体量子ドットをトラップできることが報告されている[1, 2]。この原理をもちいれば、ナノギャップ電極間のみに選択的に半導体を堆積させることが可能である。

表面プラズモンによる増強電磁場をもちいた研究として、もうひとつ、紫外線に反応する物質が、可視光照射下で、非線形光学効果によって金属ギャップ間に析出する現象が報告されている[3]。この原理が適用できる半導体材料があれば、やはり選択的堆積は可能である。

本研究の開始と相前後して、光照射による半導体物質の生成に関する研究が活発化した。たとえば、光照射によって、有機半導体として高いキャリア移動度を有するペンタセン結晶を生成できる前駆体が報告された[4, 5]。これらの前駆体と増強電磁場による非線形光学効果を利用すれば、光生成有機半導体の直接パターンニングが可能となる。

ナノギャップ構造の作製は、これまででもっぱら電子ビームリソグラフィによって行なわれてきた[3]。この技術は、精度良くナノギャップを作製できるなどの利点をもつ。一方、価格の面から一般的な装置とはなっておらず、また従来型のデバイス作製プロセスと同様、材料に制限がある。もしこの過程をも溶液プロセスで行なうことができれば、冒頭に述べた特長を生かした、全溶液プロセスによる電子デバイスの作製が可能となる。

参考文献

- [1] C. Dineen *et al.*, *J. Opt. A* **11**, 114004 (2009).
[2] Y. Tsuboi *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2327 (2010). [3] K. Ueno *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6928 (2008). [4] H. Yamada *et al.*,

Chem. Comm. 2957, (2008). [5] T. Aotake *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.* 1723 (2012).

2. 研究の目的

本研究の目的は、当初は量子ドットコロイド溶液をもちいた無機半導体のパターンニングであった。しかし、材料に生体毒性があることから所属機関での使用が禁止された。このため計画を練り直し、光反応性有機半導体前駆体に光を照射し、ナノギャップ電極間にそれをパターンニングすることを設定目的とする。ナノギャップ構造の作製には、新しく開発した溶液プロセスをもちいる。そして、ギャップ構造をソース・ドレイン電極としたトランジスタ構造を作製し特性を評価する。

3. 研究の方法

(1) 有機半導体

光反応性の有機半導体前駆体はほとんど市販されていない。その代わりに、光照射によって酸化作用を生じる光酸化剤を添加することによって、焼成温度を低下させ、ペンタセンの光パターンニングが可能となる唯一の市販の前駆体 PSTB(ペンタセン-*tert*-ブチルカルバミン酸, Aldrich)を使用した。(K. P. Weidkamp *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12740 (2004)) このクロロホルム溶液をドロップキャストすることで成膜を行なった。

(2) 光照射システム

光学顕微鏡用のハロゲンランプ(林時計工業, LA-150TX)を光源として使用した。照射強度を測定するために、放射強度分光システム(オーシャンフォトニクス, IRRAD-C2000+XR)をもちいた光学系を構築した。

(3) ナノギャップ電極構造の作製

電極材料は、ペンタセンとオーミック接合する金である。溶液プロセスで電極を作製するために、金コロイドインク(Au1Cden, ULVAC)をインクジェット装置(マイクロジェット, NanoPrinter-900)にてガラス基板に描画した。

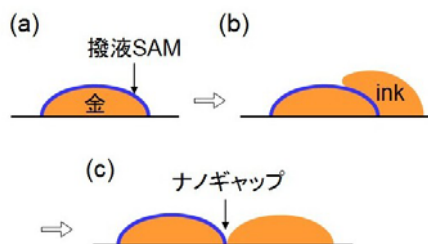


図1. 溶液プロセスによるナノギャップ電極の作製原理

ナノギャップ構造の作製法（断面図）を図1に示す。まずひとつの電極を線状に形成し、その表面に自己組織化単分子（SAM）膜（ $1H, 1H, 2H, 2H$ -パーフルオロデカンチオール）を処理し撥液的にする（a）。つぎに、それに一部が重なるようにして金インクを滴下する（b）。すると撥液作用によりインクが移動し、これを焼成するとナノギャップが形成される（c）。

トランジスタ作製に適した膜厚を得るためにインク原液を溶媒であるシクロドデセンで希釈し、また、基板から電極をはがれにくくするために、基板にもSAM処理を行なった。SAMとして(3-メルカプトプロピル)トリメトキシシランをもちいた。

(4) トランジスタ構造の作製と評価

まず典型的な高分子半導体であるF8T2を活性層にもちいてトランジスタ構造を作製し、ナノギャップの動作特性を確認した。トランジスタ構造はトップゲート型であり、F8T2溶液と絶縁体材料溶液をスピコート成膜し、インクジェット法でゲート電極を描画することで作製した。

つぎにペンタセン前駆体溶液を塗布し、上記光源からの光を2時間照射してパターンニングを試みた。照射強度は $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ であった。

4. 研究成果

(1) ナノギャップ電極構造の作製

金インクをシクロドデセンで希釈すると、すぐにコロイドが凝集し始めることがわかった。アルカンで希釈するとそのような現象は起きないことを見いだしたが、そのインクは基板上で収縮し、線状にならないことが判明した。溶媒の種類や希釈度を変え、さらに混合溶媒も試し、安定した線状電極を形成できるインクの希釈条件を探った。これには数か月の時間を要した。最終的に、超音波をもちいて混合することで問題はある程度解決できた。それでも、希釈インクが安定な時間は希釈後の約30分間に限られたため、インクジェットの作業時間を短縮することでこれに対応した。

インクジェットで成膜した線状金膜のエッジ部は、しかしながら、ミクロンオーダーでうねっていた。これは増強電磁場の漏れにつながる。SAM処理なし基板ではエッジが滑らかであったことから、原因は基板に処理したSAM膜であることがわかった。SAM分子が分子間力で相互作用してミクロンオーダーのドメインを形成し、これが基板面を不均一にしていると推測されたので、分子間力の小さいSAM（トリエトキシフェニルシラン）を

もちいたところエッジが滑らかになった。基板への電極の付着力は保持された。

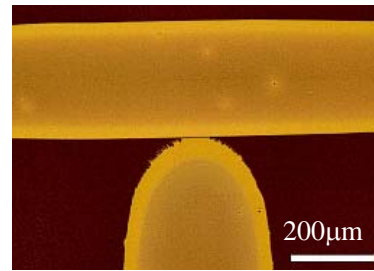


図2. ナノギャップ電極の光学顕微鏡像

作製されたナノギャップ電極の光学顕微鏡像を図2に示す。T字型に描画された2本の線の接合部にナノギャップが形成されている。ギャップ部の走査型電子顕微鏡像を図3に示す。ギャップ長は約300nmであった。

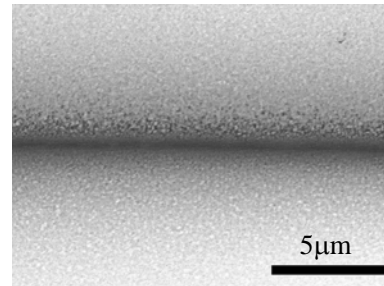


図3. ギャップ部の走査型電子顕微鏡像

(2) トランジスタ構造の作製と評価

F8T2を活性層としナノギャップ電極上に作製したトランジスタの特性を図4と図5に示す。測定値から求めた特性値は、蒸着電極をソース・ドレイン電極にもちいたトランジスタとほぼ同じであった。すなわち作製したナノギャップ構造が電極として動作することが確認された。

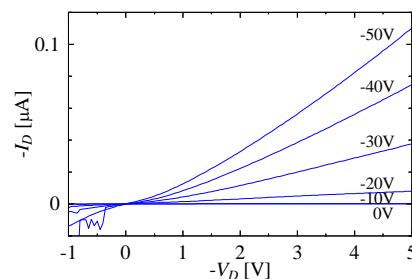


図4. ナノギャップトランジスタの出力特性

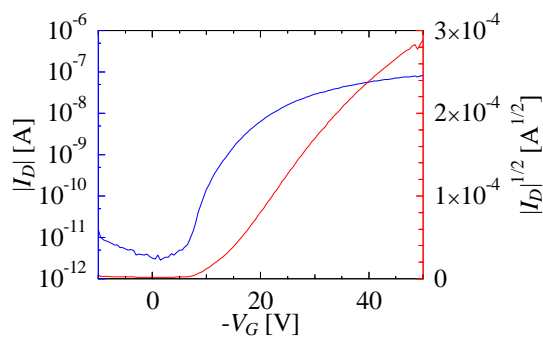


図4. ナノギャップトランジスタの伝達特性

つぎに、ナノギャップ電極上へのペンタセンの光パターニングを試みた。しかし、ギャップ以外の場所にもペンタセンが析出した。詳しく調べたところ、UV光によってもパターニング効果は弱く、非照射でも低温で焼成が可能であった。参考文献の状況に近づけるため、フォトマスク代わりの石英基板で試料を覆った状態でUV照射を行なったが、結果は同様となり、参考文献の実験結果は再現されなかった。光酸化剤の濃度を上げた溶液をもちいてみたが、光反応性は改善されなかった。この材料について参考となるような論文も見つけることができなかった。

結果として所期の目的を達成することはできなかった。しかし、溶液プロセスによって金ナノギャップ構造を作製し、それが電極として使用可能であることを確認できたことは、溶液プロセスで作製可能な電子デバイスの構造のサイズ減少に寄与し、今後、全溶液プロセスによって、ナノスケールトランジスタや高解像度ディスプレイなどを低コストで自己組織的に作製する際のひとつの手法として有用であると考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計0件)

[その他]

ホームページ

http://www.jaist.ac.jp/profiles/info.php?profile_id=541

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新妻 潤一 (NIITSUMA JUN-ICHI)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教
研究者番号：20565890

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし