

マイクロ流路技術を用いた有機超薄膜の層間伝導測定

浜井 貴将, 岡本 有貴

著者紹介

浜井 貴将 工学系研究科物理工学専攻長谷川・荒井研究室所属。専門分野は有機単結晶薄膜トランジスタ。本研究ではマイクロ流路への液体金属導入と電気伝導測定を担当した。

岡本 有貴 工学系研究科電気系工学専攻三田研究室所属。モノリシック CMOS 集積マイクロ流路アクチュエータの研究に従事。本研究では、マイクロ流路の作製、形状改善を担当。

1. 背景

有機薄膜トランジスタの特性における層間伝導の影響

FET (Field-Effect Transistor)特性を示す有機半導体母骨格に長いアルキル鎖を付与した分子は、低温常圧プロセスで作製できる低コストなトランジスタ用材料として精力的に研究が進められている。最近長谷川・荒井研究室では、炭素数 10 のアルキル鎖を持つ分子 2-decyl-7-phenyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (Ph-BTBT-C10、図 1)を用いて、 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の高い電界効果移動度を持つ mm オーダーの単結晶薄膜を容易に作製できる技術を開発した。さらに半導体膜厚を分子数単位で制御可能になったことによって、溶解度や結晶性を大きく改善させているアルキル鎖が半導体膜中で絶縁層として働き、トランジスタ特性を大きく低下させることを明らかにした[1]。アルキル鎖長の変化は製膜性[2]だけでなく、移動度をも向上させられることが期待されており、製膜性・層内伝導特性(移動度)・層間伝導特性を同時に最適化することが課題となる。アルキル鎖層による特性低下を定量的に理解し、材料設計にフィードバックするためには層間伝導を直接的に測定する手法の開発が必要である。

しかし、膜厚が最小で 5 nm 程度と非常に薄く、かつ機械的にも弱いため容易に傷がついてしまう有機薄膜の層間伝導を測定することは非常に難しく、有機半導体分子に限るとそのような測定はこれまで報告されていない。一般に用いられる種々の蒸着プロセスでは、高いエネルギーを持つ金属原子が有機薄膜に熱的にダメージを与えたり、薄膜中への貫入が起こったりすることが知られている[3]。そのため、有機薄膜の均質性を維持したまま薄膜を挟む 2 つの電極を作製するプロセスの開発が必要である。そこで、本研究では液体金属を用

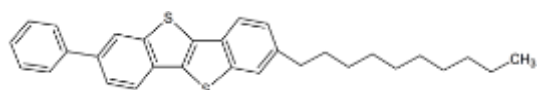


図 1 Ph-BTBT-C10 の分子構造

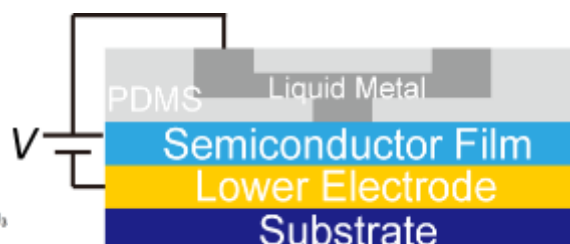


図 2 デバイスの模式図

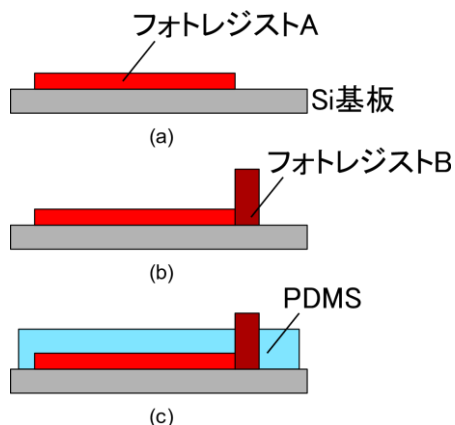


図3 従来の液体金属用マイクロ流路のプロセスフロー[4]。(a) 下部流路パターンニング用レジストを Si 基板にスピコートにより塗布。(b) 上部流路との接続用穴を形成するためのレジストをスピコートにより塗布。(c) PDMS をスピコートし、硬化。

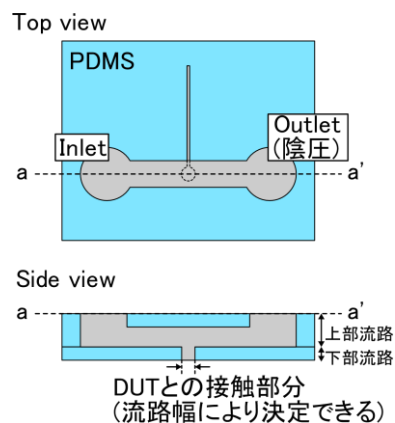


図4 従来の液体金属用マイクロ流路の構造。Outlet 側を陰圧にすることで流路内の空気を逃がし、その後 Inlet 側から液体金属を入れ充填する。これにより、DUT との接触部分は流路幅と一致し、超薄膜のデバイスを傷つけず安定した計測を行うことができる[4]。

いることで有機薄膜を傷つけずに電極(図2)を作製できるのではないかと考えた。

マイクロ流体における3次元構造

通常マイクロ流路は1枚の鋳型に polydimethylsiloxane (PDMS) を流し込み硬化することで作製するが、3次元構造が必要であるため、上部・下部の2枚に分けて作製する必要がある。また、下部流路には上部流路と接続するための穴を形成する必要がある。図3に、従来研究[4]での下部流路作成手順を述べる。まず、パターンニング用レジスト A を Si 基板にスピコートにより塗布し(図3a-1)、上部流路との接続用穴を形成するために厚膜のレジスト B をパターンニングする(図3a-2)。次に、PDMS をスピコート法によりレジスト A, B 中間の厚さになるように鋳型上に塗布し、硬化する(図3a-3)。この上に別途同様に作製した PDMS を O_2 プラズマアッシングにより活性化し接合することで3次元流路を形成する。この手法では、確かに3次元流路を作製することは可能であるが、下側の流路の高さがビアの高さで決められてしまい、設計の自由度が制限されてしまうという欠点があった。また、高さの差を大きくつけるのが難しく、PDMS を鋳型に塗布したときに接続用ビアが埋まってしまう、PDMS が薄すぎて完全に被覆できておらず流路が形成できないなど歩留まりが悪いものとなっていた。そこで、歩留まりを良くすることが可能な液体金属用流路作製の手法が必要である。

2. 目的

本研究は、有機超薄膜素子の非破壊伝導率計測手法の確立と、液体金属用マイクロ流路の構造最適化を目的としている。まず、有機超薄膜素子の非破壊伝導率計測手法として、液体金属(共晶ガリウムインジウム: EGaIn)をマイクロ流路内に流し電極とすることで、アルキル置換有機半導体超薄膜における層間伝導を非破壊で調べられるようにする。液体金属を用いることで薄膜を損傷せずに上側に電極を作製可能になると考えられる。マイクロ流路技術を用いることによって液体金属を一定の空間に保持することで、液体金属と DUT(device under test)との接触面積の安定化が図れ、また広い温度範囲で温度依存性の測定が可能になることが期待される。また、従来の液体金属用マイクロ流路は複雑な工程で作製されており、歩留まり良く作製することが難しくなっていた。そこで、作製工程の簡素化、流路構造の簡素化のそれぞれについて検討し、流路の最適化を行う。

3. 結果・考察

下側電極及び有機半導体薄膜の作製

上部・下部の電極間でのリークを防ぐためには下側の電極の平坦性も重要である。そこで、nm スケールで平坦な表面が得られる template strip 法[5]を利用した。まず、鏡面研磨された Si ウェハ(熱酸化膜 100 nm)上に Au を 200 nm 以上真空蒸着した(図 5)。蒸着した Au 上に紫外線硬化樹脂(Norland Optical Adhesive 63)を滴下し、ガラス基板を押し付けた後に 365 nm の紫外線を 20 分間照射することで樹脂を硬化させた。硬化後にガラス基板を剥がすことで、Si ウェハ表面と同程度の表面粗さ($R_a \sim 0.6$ nm、図 5c)を持つ Au 電極が転写された(図 5b)。

有機半導体薄膜の作製には長谷川・荒井研究室で開発したブレードコート法を用いた。Ph-BTBT-C10 の 0.1 wt% クロロベンゼン溶液を用いることで、ドメインサイズは劣るものの Si 基板上に製膜した時と同様の 2 分子膜(5.3 nm)単位で分子が積層した単結晶膜が作製できた(図 5d)。また、溶液にアルキル鎖長の異なる Ph-BTBT-C14 を重量比で 30% 混ぜることで、Au 電極上でも単層二分子膜[6]が構築可能であることを確認した。

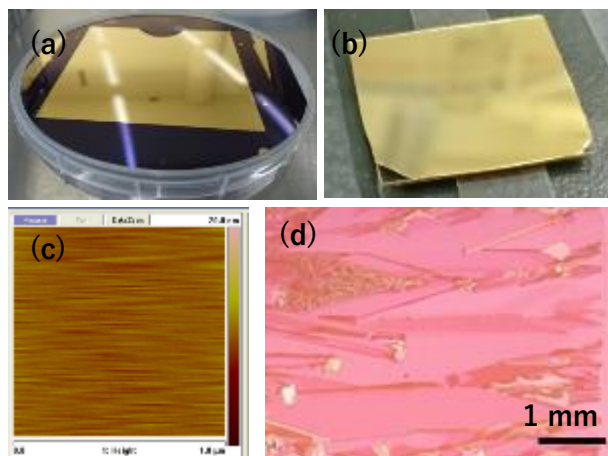


図 5 (a)Au を蒸着した Si ウェハ。 (b)Au 電極を転写したガラス基板。 (c)転写後の Au 電極表面の AFM 像。 (d)Au 上に製膜した Ph-BTBT-C10 の光学顕微鏡像。

EGaIn を用いた予備実験

マイクロ流路電極を作製する前に、EGaIn が測定に利用できることを簡単に確認した。EGaIn は表面張力が非常に高いため、有機薄膜の上に直接滴下することができなかった。そのため、電気測定用プローバーのプローブ針に EGaIn を少量付着させることで予備実験を行った。図 6 は EGaIn を用いて測定した

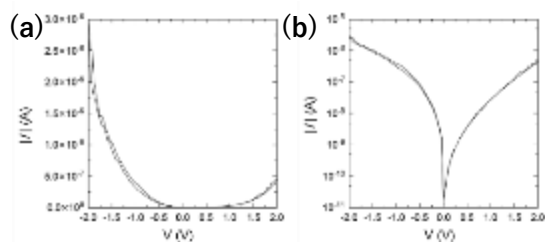


図 6 (a)層間方向の $I-V$ 特性と(b)片対数プロット

Ph-BTBT-C10 の層間伝導の $I-V$ 特性である。これまでの研究で想定されていたように、非線形性が強い $I-V$ 特性が得られた。また、電圧の向きに対して非対称な特性が得られており、電極の仕事関数の違い(EGaIn: 4.3 eV, Au: 5.1 eV)に由来した弱い整流性が現れていると考えられる。しかし、この非対称性はその後の測定とはコンシステントでなく、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)を用いた膜厚の測定ができなかったことから結果の解釈は困難である。

二段階シリコン深掘りエッチングを利用した鋳型の作製

図 7 に提案する新たな液体金属用マイクロ流路のプロセスフローを述べる。まず、熱酸化により Si 基板上に SiO_2 を 500 nm 形成する(図 7-a)。その後、 SiO_2 をパターニングし、ビア部分のパターンを形成する(図 7-b)。次に、厚さ 1.5 μm のレジストで流路部分のパターンを形成する(図 7-c)。その後、シリコン深掘りエッチング(Deep Reactive Ion Etching: DRIE)により 40 μm エッチングし、流路を形成する(図 7-d)。その直後にレジストを DRIE 装置内で O_2 プラズマにより除去し、再度 DRIE を行うことでビア部分を形成する(図 7-e)。最後に、PDMS をスピコート法により塗布し、硬化する(図 7-f)。図 8 に、実際に作製した Si 製下部流路用鋳型の走査型電子顕微鏡(scanning electron microscope: SEM)写真を示す。従来のレジストを利用した作製方法では得られなかった数十 μm の高さのある 3 次元構造が形成できていることがわかる。図 9 に、上部流路用 PDMS を貼り付けた後の素子の光学顕微鏡写真を示す。上部流路と下部流路がビアを介して接続されていることがわかる。

流路構造を改造した 1 層の鋳型の作製

前節のような DRIE により作製した Si 製下部流路用鋳型を用いることでより安定的に下部流路を形成することは可能となるが、依然として上下 2 層のマイクロ流路を作製し、接合を行う必要がある。これは作製工程を大幅に増やし歩留まりを悪化させるもう一つの大きな原因となっている。そこで、本研究では、1 層で作製したマイクロ流路により計測が可能であることを検討する。1 層で作製することが可能であれば、図

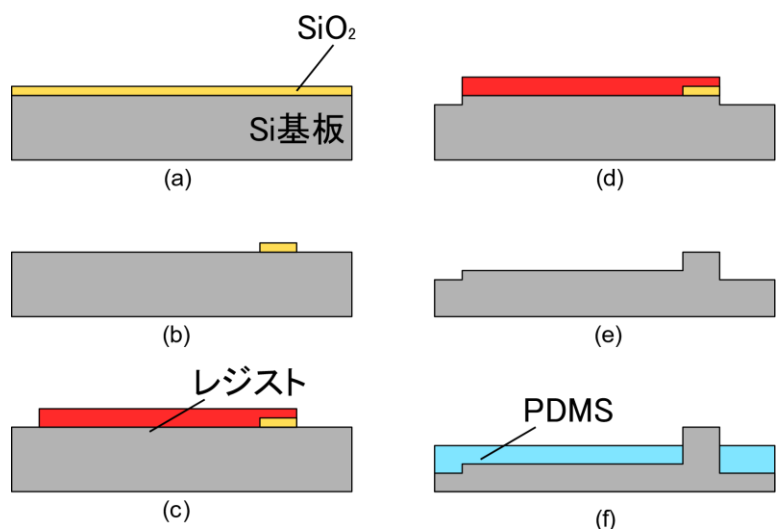


図7 DRIE を利用して作製した下部流路用鋳型のプロセスフロー。(a) Si 基板を熱参加し、SiO₂膜を形成。(b) SiO₂をパターンニング。(c) レジストをパターンニング。(d) DRIE により下部流路を形成。その後レジストを O₂プラズマによりレジストを除去。(e) 2回目の DRIE によりビア部分を形成。その後 SiO₂を除去。(f) PDMS をスピコートにより塗布し、硬化する。

10のように従来の作製工程よりも格段に簡単に作製することができ、歩留まりを上げることができる。従来の液体金属用マイクロ流路は図11のように、DUTとの接触部分と空気抜き用のOutlet、液体金属導入用のInletを別々に作製しており、そのために3次元構造が必要となっていた。しかしながら、接触面積を一定にすることが可能であれば、InletとDUTとの接触部分を共通化することは可能である。そこで、本研究では、図のようにマイクロ流路が一定の径よりも細くなれば液体金属が流れないことを利用し、マイクロ流路構造により空気抜きのみが可能な構造を提案し、計測が可能であるか確認するために、それぞれ高さ50 μm,幅1 mm, 高さ25 μm,幅1 mmの1本の流路を持つマイクロ流路デバイスと、図のような高さ25 μm,幅200 μm

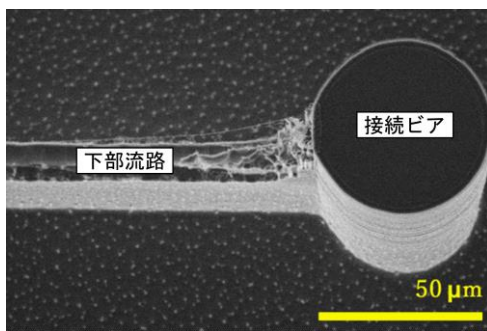


図8 DRIE を利用して作製した下部流路用鋳型のSEM写真。

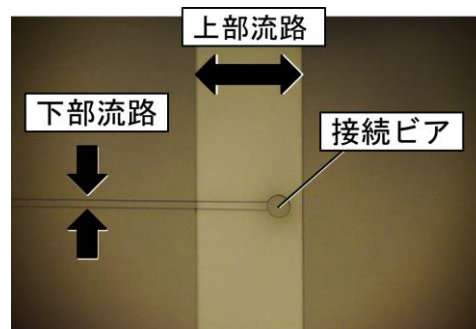


図9 作製したPDMS製マイクロ流路の光学顕微鏡写真。

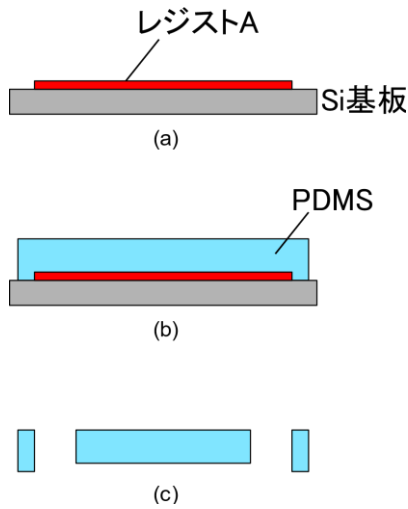


図 10 1 層構造による液体金属用マイクロ流路のプロセスフロー。(a)レジストをパターンニング。(b)鋳型に PDMS を流し込む。(c) PDMS を剥がし、穴を開ける。

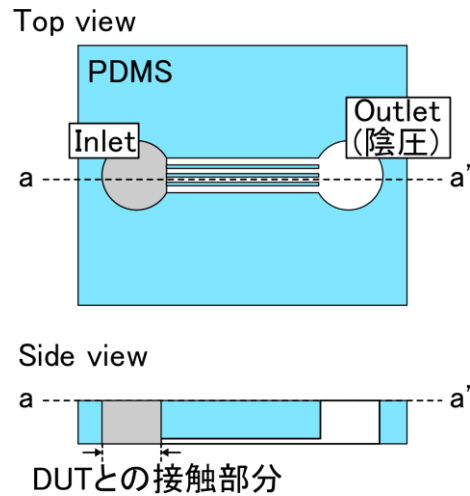


図 11 1 層構造による液体金属用マイクロ流路の構造。マイクロ構造により陰圧下でも液体金属の動きを止め、接触面積が安定するようにする。

の流路を束ねた構造をもつマイクロ流路デバイスの比較を行い、実際に流路の微細化を行うことで気体のみを逃がすことが可能かを計測する。

二段階 DRIE で作製したマイクロ流路への液体金属の導入

作製したマイクロ流路に液体金属を流し込んだところ、図 12 のように下部流路までは流すことができなかった。これは、やはり一度気泡が入った状態で液体金属を導入してしまうとビア部分で液体金属が止まってしまい、流れなくなってしまうためだと考えられる。また、真空引きが強いと下部流路に液体金属が行かないことも問題点

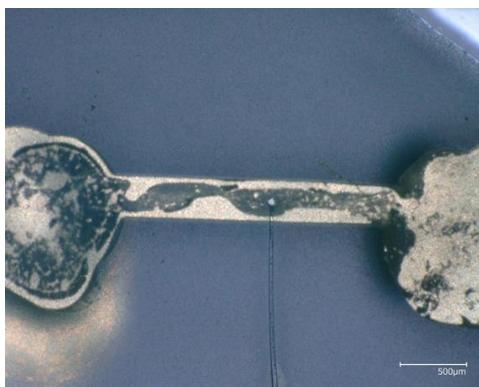


図 12 EGaIn を流し込んだ後の 3 次元流路の光学顕微鏡像。EGaIn が不均一に流れ、下部流路には流れていないことがわかる。

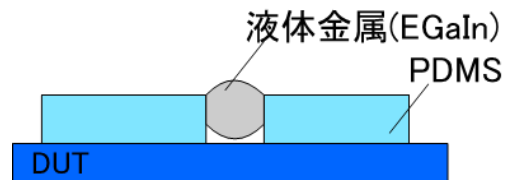


図 13 PDMS に穴を 1 つだけ開けて計測を試みた場合。中に溜まった空気のため、液体金属が穴の外側に行ってしまう、計測が行えなかった。

として挙げられる。改善案として下部流路側にも空気抜き用の流路を形成しておくこと、下部流路の幅を広げることで流体抵抗を減らすこと、上部流路の抵抗を増やし下部流路にも行きやすくこと、真空引きを弱くするなどの工夫が考えられる。

一層構造マイクロ流路への液体金属の導入

次に、一層構造マイクロ流路の利用についての検討を行った。まず、空気抜き用のマイクロ流路構造が実際に必要かを確認するために、直径 1-1.5mm の穴を開けただけの PDMS に EGaIn を注入できるかを確認した。加工した PDMS を Si 基板の上に貼り付け、ピペットの先端を穴に入れた状態で EGaIn を注入した。しかし、図 13 のように EGaIn の高い表面張力によりピペットを抜く際に穴の外側に乗りあがってしまい穴の内部には入らなかった。

さらに、高さ 50 μm , 幅 1 mm の一本の流路があるデバイスに EGaIn を注入した。液体金属導入用、空気抜き用の穴は常に直径 1-1.5mm の同形状のものにして実験を行った。この流路では、真空引きなどの操作なしに液体金属が穴に入り、基材とした Si 基板にまで液体金属が付着することがわかった。特にピペット先端を Si 基板に触れるまで入れた際に成功率が高かったことから、(1) PDMS に比べ表面エネルギーの大きい Si 基板に EGaIn が接触する。(2) 穴内部に残る空気の逃げ道(マイクロ流路)を確保する、の 2 点が EGaIn を穴内部で安定させたのだと考えられる。次に、流路底まで EGaIn が届くことを確認したので、反対側の穴からロータリーポンプでマイクロ流路内を減圧し EGaIn を流すことを試みた。図 14a のように、液体金属は流路中にも流入した。高さ 25 μm , 幅 1 mm の一本の流路を持つマイクロ流路デバイスと、高さ 25 μm , 幅 200 μm 流路の幅の流路を束ねたデバイスではそれぞれ、流路中には液体金属は

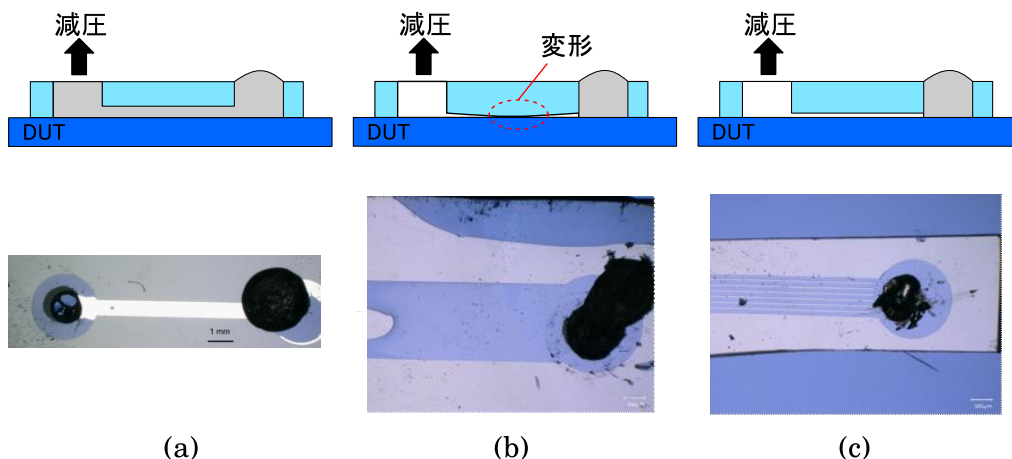


図 14 (a) 高さ 50 μm , 幅 1 mm の一本の流路での計測。液体金属は容易に流れたが、流路中に流入した。(b) 高さ 25 μm , 幅 1 mm の一本の流路での計測。PDMS が変形し弁として働き、液体金属は流入しなかった。(c) 高さ 25 μm , 幅 200 μm 流路の幅の流路を束ねたデバイスでの計測。流路抵抗が大きく、液体金属は流入しなかった。

流れず、空気抜きのみを行うことができた(図 14b, c)。これは、当初想定していた微細化による液体金属の流入阻止だけでなく、PDMS が変形し、物理的に弁として働いたためだと考えられる。また、細い流路においては流路抵抗が大きいため流入せず、空気抜きのみ行えたと考えられる。

マイクロ流路電極を用いた伝導測定

電気伝導測定を行った。測定には Ph-BTBT-C10 の単層二分子膜と二分子膜 4 層のものを使用し、電極は 1 層構造流路で Inlet のみに液体金属が充填されたものを使用した。単層二分子膜では下部の Au 電極と短絡してしまい、オーミックな I - V 特性が得られた。電極を置く際に PDMS との接触により膜を傷つけたことや、金属のマイグレーションによる短絡、ジュール熱による薄膜の局所的な溶解などが原因として考えられる。二分子膜 4 層の薄膜では図 14 の I - V 特性が得られた。図 6 に示した予備実験と同様に非線形な I - V 特性で、アルキル鎖層におけるトンネル伝導の描像と矛盾しない。WKB 近似を用いたトンネル電流の Simmons 公式[7]からは印加電圧 V とトンネル障壁高さ ϕ に対して、 $eV < \phi$ ならば $I \propto V^1$ の関係が示唆される。実際測定した I - V 特性を両対数プロットすると、低電圧領域で $I \propto V^1$ となっている(図 15c)。しかし、4 層の薄膜ではアルキル鎖による絶縁層が計 5 層存在し、伝導のモデル化が困難なため Simmons 公式による解析は行わなかった。

そこで、近年アルキル鎖の電気伝導の解析で用いられている、一準位モデルに基づいた解析[8]を行った。このモデルではアルキル鎖層での電気伝導が分子を伝導パスとした 1 次元伝導であること、アルキル鎖におけるキャリア伝導が HOMO 軌道のみを介していることを仮定することで、電極の仕事関数と分子の HOMO のエネルギー差 ε_h 、電極と分子の相互作用定数 Γ 、伝導に関わる分子数 N というパラメータで電気伝導を説明する。具体的には量子化伝導度 $G_0 = 2e^2/h$ を用いて、

$$I = NG_0 \frac{\Gamma^2}{\varepsilon_h^2 - (eV/2)^2} V \quad (1)$$

と表される。この式(1)を用いてフィッティングした結果が図 14(a)の実線であり、フィッティングパラメータとして $N=6.4$, $\varepsilon_h=0.75$ eV, $\Gamma=0.78$ meV が得られた。アルキル鎖と金電極に対して $\varepsilon_h \approx 1.0$ eV[8]が報告されており、これまでに WKB 近似を基にしたモデルによる数値計算[9]からも障壁高さは 1.0 eV 程度であると見積もっているため、今回のフィッティングでは ε_h を過小評価していると思われる。しかし、一準位モデルも名前の通り単一のトンネル障壁に対するモデルであり、障壁の数が多い今回の測定結果を正しく評価できていない可能性が高い。適切ではないこのモデルを用いた解析においても、電流の絶対値に大きく関わるパラメータである N , Γ が非常に小さいということからは得られる情報があると考えられる。今回用いた電極の面積はおよそ 6 mm² 程度であり、Ph-BTBT-C10 の単位格子における ab 面の面積(47 Å²)に

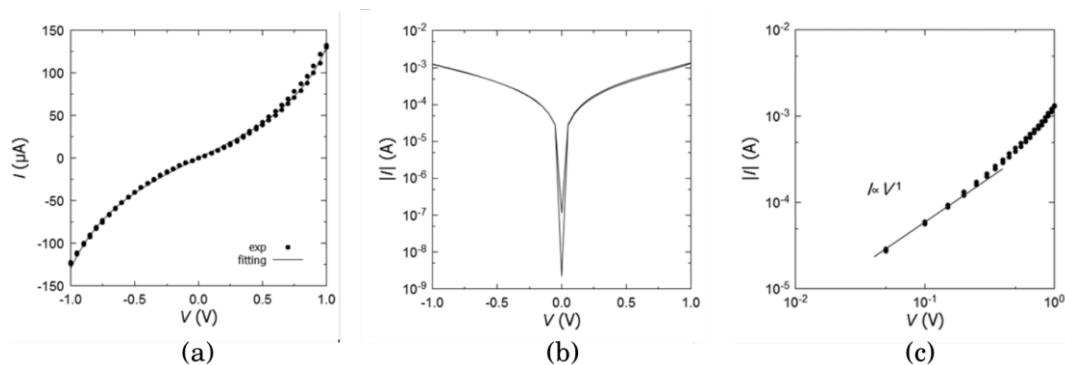


図 15 (a)Ph-BTBT-C10 の二分子膜 4 層の薄膜における層間伝導の I - V 特性、(b)片対数プロット、(c)両対数プロット。(a)における実線は式(1)によるフィッティング。

対して 13 桁大きい、つまり伝導に関与した分子数が電極面積に対して 13 桁小さいという結果である。また、 Γ についても既報の Au-アルカンジチオール-Au での値に対して 4 桁小さい。モデルの適用自体が適切ではないものの、これらのパラメータからは層数が多いことで電極-アルキル鎖の電荷移動だけでなく、層間でアルキル鎖-アルキル鎖の電荷移動が起こる必要があるため、分子間の接触抵抗が大きく影響していることが考えられる他、実際に触れている液体金属の面積が顕微鏡観察から求めた面積に対して非常に小さい[10]可能性が考えられる。

4. 結論及び展望

本研究では液体金属を PDMS マイクロ流路で保持した電極を作製し、Ph-BTBT-C10 薄膜における層間伝導の測定を行った。マイクロ流路の構造においては、一定の接触面積を保ちつつ空気抜きのみを行うことが流路幅を狭めることで可能であることが分かり、従来のように複雑な工程を行うことなく一層構造で実現できることが示された。4 層の薄膜を用いた電気伝導の測定結果からは、複数の分子層が存在することで接触抵抗が非常に大きいトンネル伝導が生じていることが示唆された。本研究では 4 層膜のみ測定したが、今後異なる層数、特に 1 層の薄膜で同様の測定を行うことで、今回の測定や解釈の妥当性が確かめられるだろう。また、温度依存性を併せて測定できるようになれば伝導メカニズムの理解がより深まると期待される。

謝辞

本研究の遂行にあたりご支援とご協力をいただいた、指導教員の長谷川達生教授と三田吉郎准教授、副指導教員の鹿野田一司教授と北森武彦教授に深く感謝いたします。また、自発融合研究の機会を与えてくださった MERIT プログラムに感謝いたします。

参考文献

- [1] T. Hamai, *et al.*, *Phys. Rev. Appl.*, **8**, 054011 (2017).
- [2] S. Inoue, *et al.*, *Chem. Mater.*, **27**, 3809 (2015).
- [3] A. C. Dürr, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **93**, 5201 (2003).
- [4] A. Wan, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 4442-4456 (2014).
- [5] E. A. Weiss, *et al.*, *Langmuir*, **23**, 9686-9694 (2007).
- [6] S. Arai, *et al.*, *Adv. Mater.*, **30**, 1707256 (2018).
- [7] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1793 (1963).
- [8] Z. Xie, *et al.*, *ACS Nano*, **11**, 569-578 (2017).
- [9] T. Hamai, *et al.*, *J. Mater. Res.*, **33**, 2350-2363 (2018).
- [10] F. C. Simeone, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 18131-18144 (2013).