

International Training Program アメリカ テキサス大学ダラス校 派遣報告

京都大学 工学研究科 電子工学専攻 井川 拓人

1.はじめに

昨年、世界を震撼させた東日本大震災は、原子力発電の安全性を皮切りに、昨今のエネルギー問題について改めて考えざるを得ない機会となった。脱炭素化や脱温暖化を訴える一方で、安全性の確保、安定したエネルギー供給の必要性が求められている。世界の全体的な動きが地球にやさしいをテーマに動き始めている中、我々技術者としても環境を考慮するころは必然である。莫大なエネルギーを消費している「技術開発」と、それとは相反する「環境配慮」、これら2つのジレンマに向き合いながらいかにして研究開発を進めていくかが求められている。

我々電子工学に携わる者としては、いかに環境に配慮した研究開発を行うかを考える義務がある。その研究開発を世界的な目線で行い、日本が世界でリードしていけるための一助になればと考え、本研究派遣を志望した。

2.派遣先の大学に関して

私の滞在した大学は、アメリカのテキサス州リチャードソンにメインキャンパスを持つテキサス大学ダラス校(UTD: The University of Texas at Dallas)で、同校に所属する材料プロセス研究機関(ICAMP: International Center for Advanced Materials Processing)にて共同研究を行ってきた。1969年に開校した比較的新しい大学でありながら、2011年版USニューズ&ワールド・レポート誌の最良カレッジで第一層(Tier-1)にランク付けされるなど、米国でも屈指の研究型大学として評価されている。

近年の発展は目覚ましく、2010年8月における研究費は8500万ドルと、過去4年間で60%以上増えており、今後も世界最先端の研究をリードし

ていく大学の一つであると言えると同時に、私の滞在中にも新しい新入生用の寮が建設されるなど、優秀な若手研究者を数多く輩出していく教育期間であると言える。

3.研究内容

滞在中の研究では導電性高分子であるPEDOT(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene))を、そのモノマーであるEDOTからDLI-PECVD(Droplet Liquid Injection Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)法を用いてプラズマ重合により成膜することを目的とした。

PEDOTは導電性高分子の一つとして近年注目され、ポリスチレンスルホン酸(PSS)を合成することで生成されるポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホン酸)(PEDOT:PSS)は、非常に高い導電性を持ち、安定性にも優れているため、電気を通す電極材料として利用が期待されている。

現在最も用いられている透明電極は酸化インジウムスズ(ITO)であるが、ITOがレアメタルであるインジウムを用いていることや、その枯渇の問題から現在ITOの代替材料となるものの研究が盛んとなっている。その代替材料としての代表的な例が、酸化亜鉛やPEDOTであるため、研究の対象とした。

PEDOTについても、現状で最も用いられているPEDOT:PSSがpHが1~3と非常に低く強酸性であることや、水系であることが故の汎用樹脂とは混合しない問題などを抱えている。この問題を解決するために、PEDOTのモノマーであるEDOTが常温常圧で液体である特性を活かし、EDOTを溶液のままプラズマを起こした減圧チャンバー内に噴射し瞬時に気化させ、チャンバー内でプラズ

マ重合させて PEDOT を製膜する手法 (DLI-PECVD 法)により低抵抗な PEDOT 導電性高分子膜の製膜を試みた。

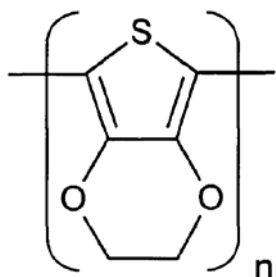


図 1: PEDOT の構造式

4. DLI-PECVD 法

4.1 原理

一般的な CVD 法では、前駆体を気化したものを搬送する方式をとる方式を取っている。すなわち、原料がガス材料であるか、液体の原料をバブリングによりキャリアガスに溶かすのが一般的である。これらバブリングの過程が多大なエネルギーを消費すると同時に蒸気圧の低い液体には不向きであることから、インジェクターを用いた CVD プロセスが考案された⁽¹⁾。例えば蒸気圧の低い前駆体を蒸気圧の高い溶液等に混ぜることで、気液平衡理論により前駆体の蒸気圧が高くなり、そのままインジェクターを用いたチャンバー内へ送りこみ気化させて CVD 反応を行うといったものである。この手法により気化器が不要となることで原料の効率化が図れるとともに、原料供給部の大気開放が可能となり、蒸気圧の低さが課題となっていたことが出来ない前駆体もその制限が大きく改善されて用いることができる⁽²⁾。

4.2 装置概要

図 2 に装置の概要を示す。フランジには 4.5 インチ径、コンフラットフランジを用い、フローレートは 2~20 SCCM-1 の範囲で可変でこれによりチャンバー内の圧力は 40~400 mTorr となる。

プラズマの発生機構には可動式の電極を用い、工業用周波数の 13.56 MHz も用いた。出力電圧は 3~30 W で、プラズマには誘導結合プラズマ (CCP:

Capacitively Coupled Plasma)を用いている。

インジェクターには DENSO 製の 23209-0D040 を用いた。このインジェクターを電極上部 15 cm の場所に設置した⁽³⁾。

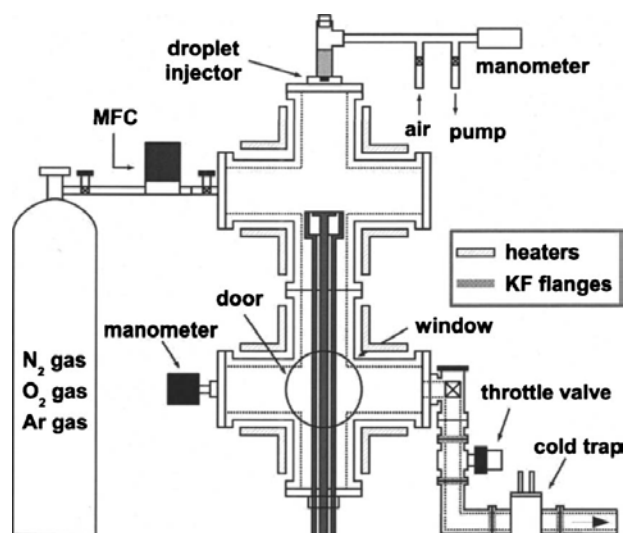


図 2:DLI-PECVD 法の模式図

5.実験と測定結果

5.1 実験条件

EDOT の性質を表 1 に示す⁽⁴⁾。粘性はが 11 mPa・s と非常に低く、蒸気圧も 37.5 mTorr と低いのが特徴である。そこでチャンバー内の圧力を 40 mTorr に設定し、キャリアガスには Ar を用いた。また、酸素を加えることで導電性を確認したという文献よりアルゴンと酸素の割合を 2:1 としたのもので実験を行った⁽⁵⁾。基板にはシリコン基板を用いた。インジェクターから EDOT を打ち込む周波数は 0.2 Hz とし、成長時間は 10 分とした。

表 1:EDOT の性質

Viscosity(20 °C)	11 mPa·s
Density(20 °C)	1.34 g/cm ³
Melting point	10.5 °C
Boiling point(1013 mbar)	22.5 °C
Vapor pressure(20 °C)	0.05 mbar
Vapor pressure(90 °C)	10 mbar
Solubility in water(20 °C)	2.1 g/l
Flash point	104 °C
Ignition temperature	360 °C

5.2 膜厚と表面観察

膜厚の変化を観察したが、基板上的ラフネスが大きく正確な値が測定できなかった。この原因は液滴が基板の上に付着しており、EDOT が完全に気化されていないからと考えられる。EDOT の蒸気圧は非常に小さく、チャンパー内に噴射されたときその一部分が瞬時に気化されるが、その分圧だけ一時的にチャンパー内の圧力が上がり真空度が下がる。これによりチャンパー内に取り残されたEDOTの液滴は気化されることなく基板に付着する。これが基板上的ラフネスが大きくなった原因と考えられる。

5.3 FT-IR 測定

図 3 に各条件での FT-IR 測定を示す。それぞれのピークにおける結合の種類を示したものを図 4 に示す。ここでは、モノマーとプラズマを印加したものを比較する。

1482 cm^{-1} 付近に確認されるピークは、チオフェンの 5 員環構造に含まれる炭素間の 2 重結合である。また 575 cm^{-1} に確認されるピークは、環状構造の面内方向に向けられた振動に関するピークである。これら 2 つのピークが確認されるのは、基板上にモノマーとしての EDOT が含まれていることになる。すなわち完全にポリマー化していないと考えられる。

一方で 1730 cm^{-1} 付近に確認できるピークは、元祖と酸素間の 2 重結合の中でもカルボニル基に由来する 2 重結合である。この 2 重結合は、EDOT のエーテル基を含む 6 員環構造の隣にあるチーフェンの 2 重結合が切れて、切れた結合が 6 員環構造に影響を与えることで生じるカルボニル基に由来する。すなわち EDOT がポリマー化して PEDOT となったときに生じない 2 重結合であるため、プラズマによってある程度の EDOT がポリマー化して PEDOT となっていることがわかる。

また、チャンパー内に酸素を添加した場合はプラズマの放電が弱くなる。上述の 1730 cm^{-1} 付近のピーク強度がアルゴン単体の方が酸素を添加している時よりも強いことから、PEDOT の重合度はアルゴンのみでの放電の方が大きくなっていると考えられる。

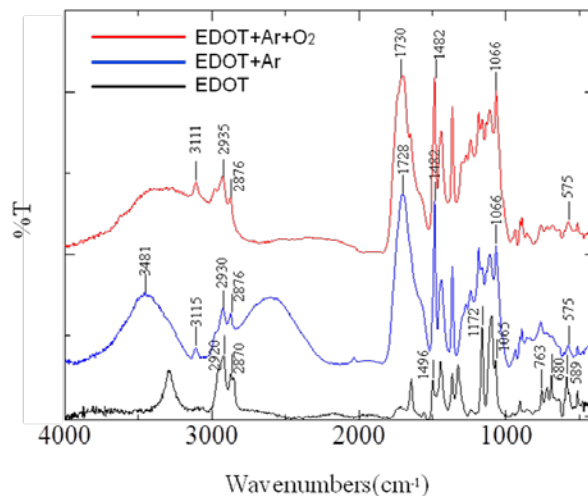


図 3: FT-IR 測定結果

Vibration	Ar+O2=2:1[cm^{-1}]	Ar[cm^{-1}]	EDOT[cm^{-1}]
O-H stretch	-	3481	-
C=C-H stretch	3111	3115	-
C-C-H stretch	2876-2935	2876-2930	2870-2920
C=O stretch	1730	1728	-
C=C stretch	1482	1482	1496
C-H deformations	850-1500	850-1500	850-1500
C-O stretch	1066	1066	1065
C-H out of plane band	-	-	680-763
ring in plane deformation	575	575	589

図 4: 各ピークにおける結合の種類

5.4 電気的特性

製膜を行った PEDOT の薄膜の電気的特性を測定するために、高抵抗用プローブを用いてシート抵抗の測定を行った。しかしながらいずれの薄膜でも抵抗率が高く、その値を測定することが出来なかった。これは $10^8 \Omega/\square$ 以上の非常に大きなシート抵抗となっていると考えられる。前述のようにプラズマ中に酸素を添加した場合は、カルボニル基のピーク強度が弱まり重合度が低くなっていると考えられる。しかしながら PEDOT 単体では電気を流すことが無いので、酸素等を添加する必要がある。今後電気特性を得るためにも酸素の添加量や、ドーパントの検討が必要となる結果となった。

5.5 まとめ

インジェクターを用いて液滴をそのままプラズマを起こした低圧チャンバー内に噴射し、基板上で反応させる DLI-PECVD 法も用いて、EDOT をプラズマ重合反応を起こすことでポリマー化させ、有機系導電性薄膜 PEDOT の製膜を行った。十分な電気特性が得られるほどの導電性薄膜の製膜には至らなかったが、溶液である EDOT を減圧下で一気に気化させ、プラズマ重合を行うことで PEDOT の薄膜を作製することに成功した。良好な導電性薄膜を得るために、チャンバー内の真空度を挙げチャンバー内に打ち込まれた EDOT が全て気化する圧力まで下げることや、ドーパントとして酸素を添加するだけでなく、ヨウ素等の物質を混ぜ電気特性を得ることが今後必要となってくる。

また、減圧チャンバー内に直接液滴を打ち込む試みをしている報告が未だに少なく、実際に打ち込まれた液滴がどのような挙動を示していくのかはまだ詳しく分かっていない。この点も含めて、基礎的なメカニズムの究明や装置の最適化等も今後必要となってくると考えられる。

6. アメリカでの研究生活を通して

2 ヶ月間の研究生活を通して、様々なことを学ぶことができた。一つは基礎実験や基礎的な知識の重要性である。現地で「最近の日本の研究は応用の分野での研究ばかりがなされていて、基礎的な部分の研究が欠如している」と言われた。毎週行われてきた研究会においても、出た結果に対して「なぜそうなるのか？物理的に正しいのか？」の部分に強く焦点を当て、徹底的に議論を行うのが印象的であった。日本で私自身が行ってきた研究を説明したときも、自分自身でさえ理解の抜けている基礎的な部分での質問が相次ぎ、応用ばかり考えて足元の土台がしっかりしていないなど実感する機会となった。

研究以外でも、日本では体験できない文化を直に触れる非常にいい機会となった。滞在期間中にハローウィンや感謝祭やクリスマス、さらにはドクターの公聴会や私自身の誕生日などもあり、現地でパーティー等に呼ばれる機会も多かった。様々な人種が集まるアメリカにおいて、それぞれ

が人種の壁を越えてざっくばらんに交流する姿は新鮮なものであった。これらの経験を通じて、これから必ずや必要となってくる世界を相手に日本を牽引する人材となるべく、更なる努力をしていく次第である。

7. 最後に

このようなかけがえのない機会を与えてくださった豊田教授、堀教授および ITP 関係者の皆様に心より感謝申し上げます。また現地での生活を幅広く面倒を見て頂いた Goeckner 先生と Overzet 先生に深くお礼を申し上げます。

参考文献

- (1)M.Oshima, A.Komeda, K.Tominaga, M.Nakao and K.Ishida, Journal of the Ceramic Society of Japan, **115**, 498 (2007)
- (2)D.Ogawa, C.W.Chung, M.Goeckner, and L.Overzet, Plasma Sources Sci.Technol., **19**, 034013 (2010)
- (3)D.Ogawa, I.Saraf, A. Sra, R.Timmons, M.Goeckner and L.Overzet, J. Vac. Sci.Technol. **27**, 342 (2008)
- (4)K.Stephan, E.Andreas, P.Knud, L.Wilfried, M.Udo, PEDOT (CRC Press,2010) p.51
- (5)R.Dams, D.Vangeneugden and D.Vanderzande, Chemical Vapor Deposition, **12**,719 (2006)

Report on Visit to Ruhr-University Bochum by International Training Program

Affiliation Name

注意：

- 1) 本文は2段組.4ページにて提出
- 2) 文字サイズは10.5ポイント Times 系フォント
- 3) 余白などの設定を変更しないこと
- 4) 締切：追って連絡します
- 5) 提出先：

名古屋大学

工学研究科附属

プラズマナノ工学研究センター

ITP 事務局 江良宛

era@plasma.engg.nagoya-u.ac.jp