

ディッピング法によって C₆₀ 飽和溶液から析出する C₆₀ の結晶成長

C₆₀ Crystal Growth of Precipitated C₆₀ from Solution by Dipping Method

日本大学理工学部 電子情報工学科 (山本研究室)
7013 池田 恵理
Department of Electronics & Computer Science,
College of Science & Technology, Nihon University,
B4, Eri Ikeda

Abstract : The C₆₀ molecule is well known as a n-type semiconductor with high mobility. In this study C₆₀ device structure was fabricated changing the surface wettability of the source and drain electrodes as well as substrate to the solvent. Surface treated substrates were soaked into the C₆₀ saturation solution for 10 min and drawn with the speed of 1μm/sec. On the hydrophobic surface, nothing C₆₀ was observed. On the hydrophilic surface treated by ozone, narrow needle-like C₆₀ (NL-C₆₀) crystals grew, comparing to untreated. We found that the control of surface wettability was effective to grow C₆₀ precipitates at desired position.

1. 背景

トランジスタの発明以降、電子デバイスは小型化、高集積化、高速化が求められ、より小さく、より早いデバイスを作製する為の研究がおこなわれてきた。近年では、機能性を持つ有機分子を自己組織化させて、電子デバイスを作製するといったボトムアップ法が注目されている。

そこで我々はC₆₀に着目した。C₆₀は分子単体で半導体的性質を持ち、トランジスタでは6cm²/Vsと高い移動度を持っている。[1]また球形をしているためどのような接続でも均一な特性が得られる。さらにC₆₀を有機溶媒に溶かし、その後溶液を気化させることによって得られるC₆₀ウィスカーは有機溶媒の種類を変化させることによって形状をさまざまに変化させる^{[2][3]}。さらに針状に成長したC₆₀ウィスカーを使用したトランジスタの作製にも成功しており^{[4][5]}、C₆₀をチャネルとしたトランジスタを簡易に作成することができる可能性を示唆している。

このC₆₀ナノウィスカーを電極間に成長させる方法として、我々はディッピング法を用いた。ディッピング法は、溶液からC₆₀ナノウィスカーを直接成長させることができる簡便な成長方法である。この方法は溶媒を変えることにより結晶の形状を変化させ、浸漬時間、引上げ速度を変化させることにより結晶の大きさを変化させることが可能である。また基板を溶媒から引き上げることにより結晶の成長方向も制御することが可能である。

ディッピング法により成長したC₆₀ナノウィスカーは溶媒を含んでおり、ポリマー化している。これによりゲート絶縁体・電極形成までの間に、酸化などによるFET特性の劣化が抑制されると期待している。

本報告では、表面処理の違いによるC₆₀結晶成長の違いについて報告する。

2. 目的

本研究の目的はディッピング法を用いて簡易的に、正確にC₆₀ウィスカーをチャネルとしたトランジスタを作製することである。そのためにはC₆₀ウィスカーを電極間に架橋させることが必要である。成長するC₆₀ウィスカーは条件を変えることにより成長の仕方が変化する。このことから電極間に架橋するために表面処理方法、使用する溶媒を変えることによりどのようにC₆₀結晶成長が変化するかを確認する。

3. 実験方法・条件

基板は10mm四方のSiO₂/Si基板(0.01Ω・cm以下、

熱酸化膜3000Å片面ミラー、表面が(100))を用いて実験を行った。基板は成膜前にアセトンで5分、アセトンで15分、エタノールで5分超音波洗浄を行った。洗浄後、窒素ブローアで乾燥させた。

3.1 フォトリソグラフィ

基板にポジ型レジスト液を1滴下し、スピコート装置(MIKASA社製;1H-D3)でスピコートを行った後、シャーレに入れ90℃で20分乾燥を行った。乾燥した基板をリソグラフィ装置を用い、紫外線をマスクパターンと基板に照射しリソグラフィを行った。マスクパターンは図1を用いた。

紫外線を照射後、現像液(東京応化工業株式会社製;80960916)に1分浸し、純水で洗浄を行い、120℃で20分乾燥を行った。

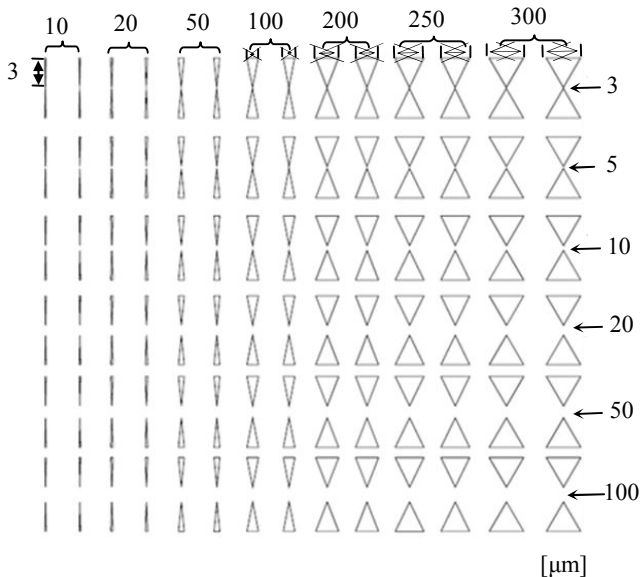
3.2 蒸着

蒸着装置(SANYU社製;SVC-700TURBO-TM)を用いて、蒸着を行った。大気曝露させ、蓋を外した蒸着装置にポート(SV-106W THE NILACO CORPORATION)を平行になるように2本セットし、それぞれにターゲットを乗せる。ターゲットはCrとAgを用いた。蓋を閉めた後、真空引きを行い蒸着をおこなった。Crを成膜後、Agで成膜を行った。

成膜した基板を剥離駅に浸し、超音波洗浄を行い剥離を行い、剥離駅を落とすためにエタノールでリンスをしたのち、窒素ブローアで乾燥させた。

表1 電極作製条件

蒸着源	背厚 [Pa]	印加電圧 [A]	蒸着時間 [min]	質量 [g]
Cr	1.5×10 ⁻³	80	15	0.02
Au	1.5×10 ⁻³	80	1	0.03



3.3 表面処理

1)同様の処理を行った。マスクパターンはリボン型のマスクを用いた。その後表面処理を電極上、電極間に表面処理を行った。表面処理条件を表2に示す。表面処理は(A)未処理、(B)電極上・電極間に親水処理、(C)電極上に疎水処理、電極間に親水処理を行った。(A)は処理を行わなかった。(B)は電極上、電極間に親水処理を行うためにオゾン処理を行った。(C)は電極上に疎水処理を行うために1-オクタデカンチオール(1-Octadecanethiol: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$)を用いてチオール処理を行った。また、電極間に親水処理を行うために2-(トリメチルシリル)エタノール(2-(Trimethylsilyl)ethanol: $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{OSi}$)を用いてシラン処理を行った。

3.3-1)電極上・電極間親水

電極上・電極間を親水処理するためにオゾン処理を行った。オゾン処理は基板を装置内に入れた後、30分オゾン雰囲気中で保存した。装置はオゾンクリーナー(BIOFORCE NANOSCIENCES, INC UV/Ozone Pro Cleaner 110)を使用した。

3.3-2) 電極表面疎水処理

電極上を疎水処理するためにシラン処理を行った。ガラスシャーレに基板と2-(トリメチルシリル)エタノールを入れ、ガラスシャーレを電気炉の中に入れる。120°Cまで昇温し2時間後、常温に戻し、再度100°Cまで昇温し1時間加熱を行う。その後常温まで降温し、基板をトルエンで1分すぎ洗淨した。

3.3-3) SiO_2/Si 基板表面(電極間)親水処理

電極間を親水処理するためにチオール処理を行った。1-オクタデカンチオールを用いて3-2)と同様の処理を行った。

表面処理後、剥離液で剥離を行った。

表2 電極上・電極間表面処理条件

	電極上	電極間
(A)	---	---
(B)	オゾン処理(親水)	
(C)	1-octadecanethiol (疎水)	2-(Trimethylsilyl)ethanol (親水)

3.4 ディッピング

C_{60} 飽和有機溶媒の成膜にはSDI Co.,LTD, NANO DIP COATER (ND-0407-S1)を用いた。

浸漬時間は10分、引き上げ速度を1 $\mu\text{m}/\text{sec}$ で行った。

有機溶媒はm-xylene, o-xylene, benzenの3種類を用いて実験を行った。

4. 評価方法・条件

評価方法として、顕微 Raman 分光器、光学顕微鏡を用いた。Raman 分光器は、YAG レーザー532nm、強度0.1mmJ/cm²、1秒100回で行った。対物レンズは10倍、50倍を用いた。

4.1 顕微 Raman 分光器(Raman)

4.1-1) 暗幕室に入り、Raman 分光装置本体、YAG レーザー(532nm)、可視画像カメラ(CCD)、顕微鏡、パソコンの電源を入れる。

4.1-2) パソコンの画面上から、測定ソフト

(HoloGRAMS532)と解析ソフト(GRAMS AI)を起動する。

4.1-3) 測定ソフトの画面右下にある CCD の温度表示が規定値(緑色)になるまで待機した。その間にスライドガラスをエタノールで拭き、その上に調節用の Si 基板(サンプル)を置き、光学顕微鏡のステージに乗せる。

4.1-4) 測定ソフトから CCD を起動し、光学顕微鏡の焦点を合わせる。この際にレーザー光を照射し、画像を確認しながら、照射されるポイントを調べる。

4.1-5) レーザー光をサンプルに照射し、Focus を押し、波形が表示されたら Abort を押しレーザーを止める。

4.1-6) サンプルの測定を行い、Si のラマン活性である 520nm にピークが合うように補正する(誤差±1cm⁻¹)。

4.1-7) レーザー光をすべて受光するようレーザー強度計を設置し、YAG レーザーの出力を測定した。出力が 0.1mW になるように調整を行う。

4.1-8) スライドガラスに測定する試料を置き、光学顕微鏡のステージに乗せ、測定を行う部分の画像を保存し、カメラのシャッターを閉じる。

4.1-9) レーザー光が結晶に与える影響が大きいため、レーザー光を照射したらすぐに Focus を押し、波形が表示されたら Abort を押し測定を止める。

4.1-10) 測定時間1秒、積算回数10回に設定し、Acquire Spectrum を押し、測定を行う。

4.1-11) GRAMS AI に出力された測定結果を保存する。

4.1-12) 試料を取り出し、ステージを下げる。

4.1-13) Raman 分光装置本体、YAG レーザー(532nm)、可視画像カメラ(CCD)、顕微鏡、パソコンの電源を切る。

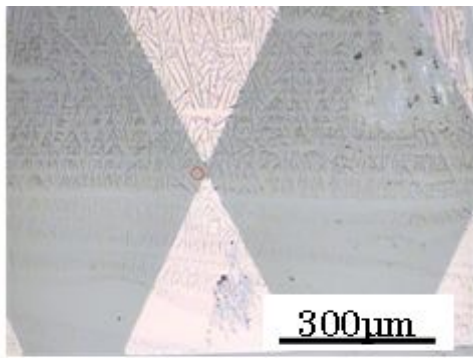
5. 結果

5.1)未処理

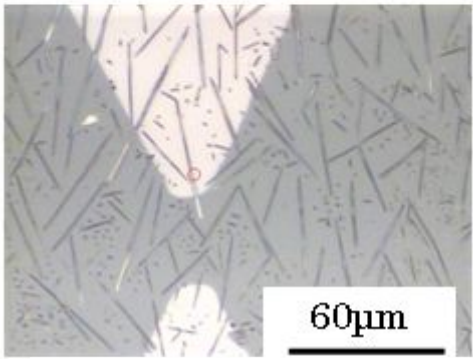
図5.1に C_{60} 飽和 m-xylene の光学顕微鏡像を示す。Raman スペクトルは 1467.7cm⁻¹ にピークがみられた。

図5.2に C_{60} 飽和 o-xylene の光学顕微鏡像を示す。Raman スペクトルは 1469.6cm⁻¹ にピークがみられた。

図5.3に C_{60} 飽和 benzen の光学顕微鏡像を示す。Raman スペクトルは 1469.4cm⁻¹ にピークがみられた。

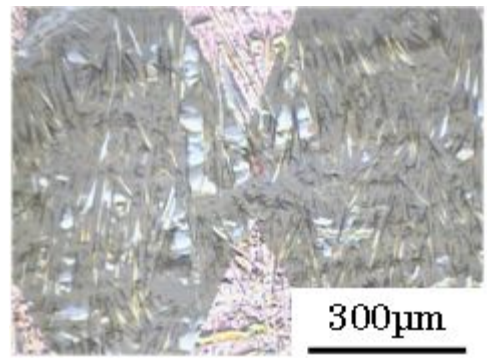


(a) 光学顕微鏡像 (倍率 10 倍)

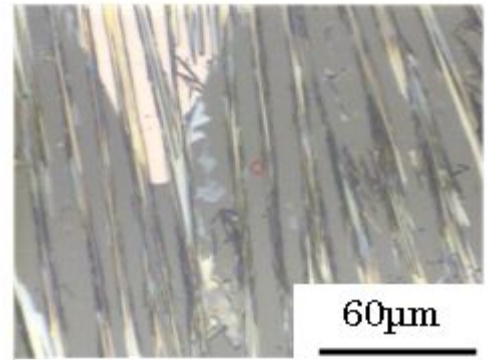


(b) 光学顕微鏡像 (倍率 50 倍)

図 5.1 m-xylene (未処理)

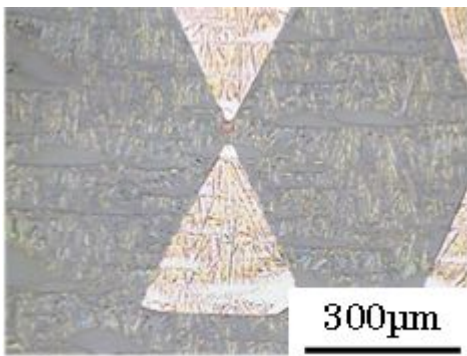


(a) 光学顕微鏡像 (倍率 10 倍)

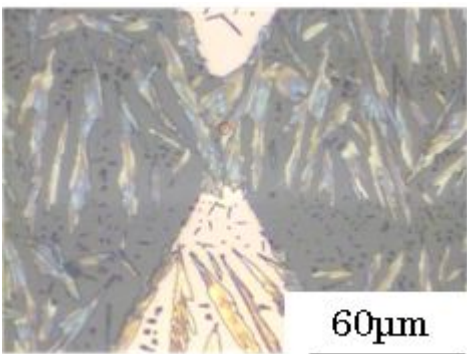


(b) 光学顕微鏡像 (倍率 50 倍)

図 5.3 benzen (未処理)



(a) 光学顕微鏡像 (倍率 10 倍)



(b) 光学顕微鏡像 (倍率 50 倍)

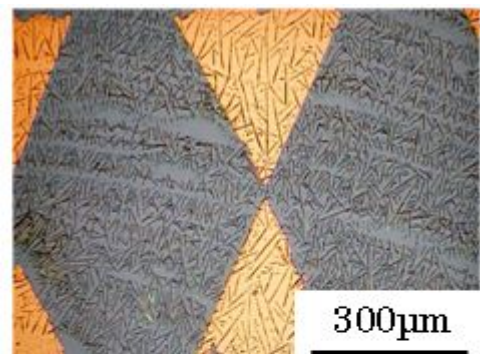
図 5.2 o-xylene (未処理)

5.2) 電極上・電極間親水処理

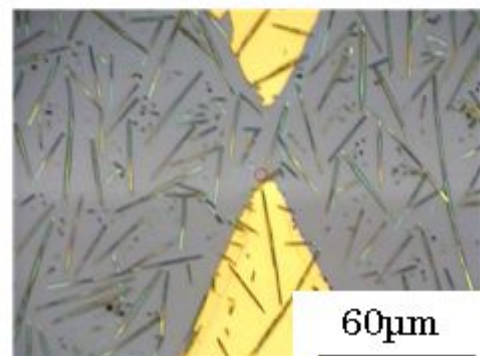
図 5.4 に C_{60} 飽和 m-xylene の光学顕微鏡像を示す.Raman スペクトルは 1469.7cm^{-1} にピークがみられた.

図 5.5 に C_{60} 飽和 o-xylene の光学顕微鏡像を示す.Raman スペクトルは 1468.5cm^{-1} にピークがみられた.

図 5.6 に C_{60} 飽和 benzen の光学顕微鏡像を示す.Raman スペクトルは 1468.2cm^{-1} にピークがみられた.

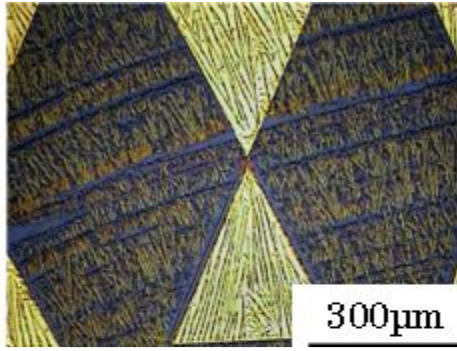


(a) 光学顕微鏡像 (倍率 10 倍)

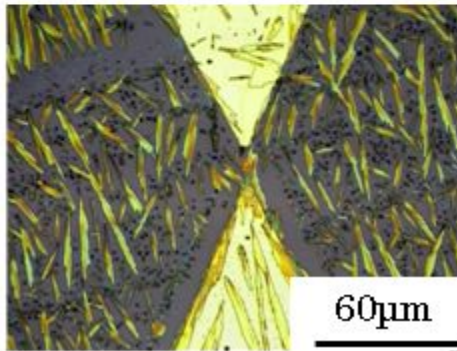


(b) 光学顕微鏡像 (倍率 50 倍)

図 5.4 m-xylene (電極上・電極間親水)

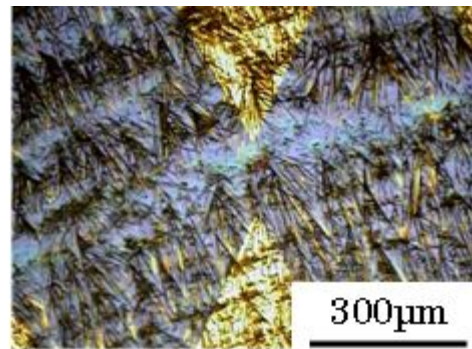


(a) 光学顕微鏡像 (倍率 10 倍)

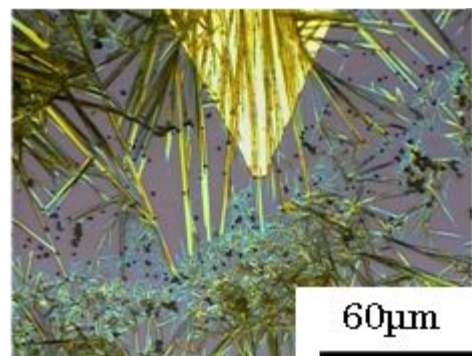


(b) 光学顕微鏡像 (倍率 50 倍)

図 5.5 o-xylene (電極上・電極間親水)

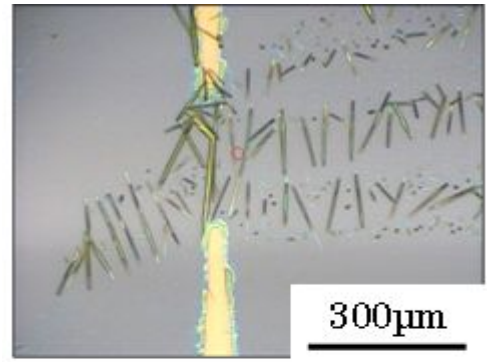


(a) 光学顕微鏡像 (倍率 10 倍)

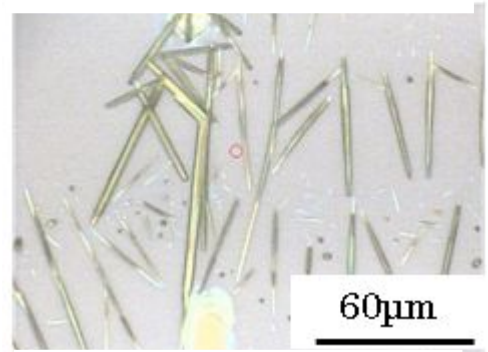


(b) 光学顕微鏡像 (倍率 50 倍)

図 5.6 benzen (電極上・電極間親水)

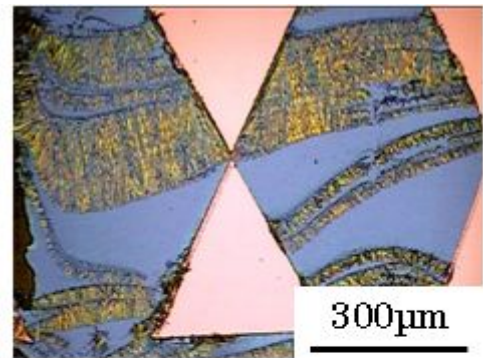


(a) 光学顕微鏡像 (倍率 10 倍)

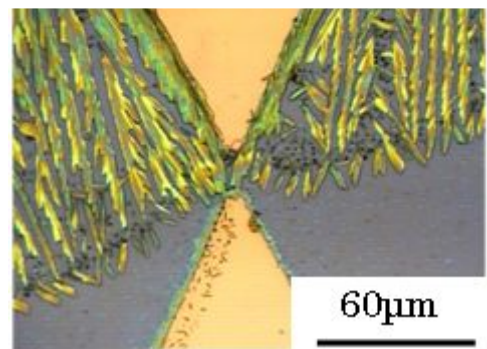


(b) 光学顕微鏡像 (倍率 50 倍)

図 5.7 m-xylene (電極上:疎水 電極間:親水)



(a) 光学顕微鏡像 (倍率 10 倍)



(b) 光学顕微鏡像 (倍率 50 倍)

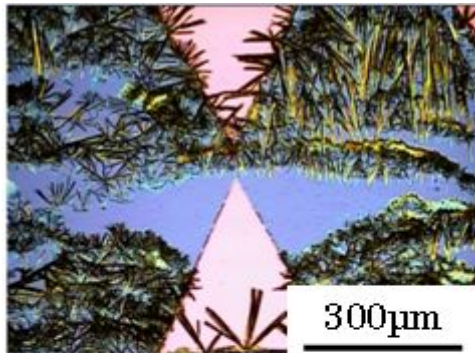
図 5.8 o-xylene (電極上:疎水 電極間:親水)

5.3) 電極上:疎水 電極間:親水処理

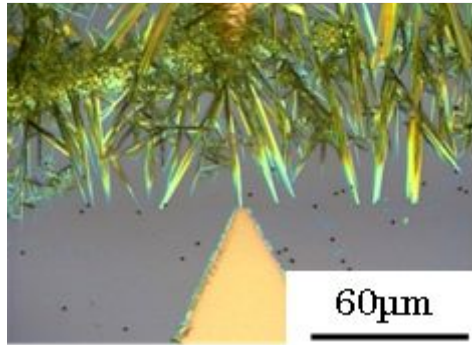
図 5.7 に C_{60} 飽和 m-xylene の光学顕微鏡像を示す.Raman スペクトルは 1468.8cm^{-1} にピークがみられた.

図 5.8 に C_{60} 飽和 o-xylene の光学顕微鏡像を示す.Raman スペクトルは 1468.2cm^{-1} にピークがみられた.

図 5.9 に C_{60} 飽和 benzen の光学顕微鏡像を示す.Raman スペクトルは 1469.5cm^{-1} にピークがみられた.



(a) 光学顕微鏡像 (倍率 10 倍)



(b) 光学顕微鏡像 (倍率 50 倍)

図 5.8 o-xylene (電極上：疎水 電極間：親水)

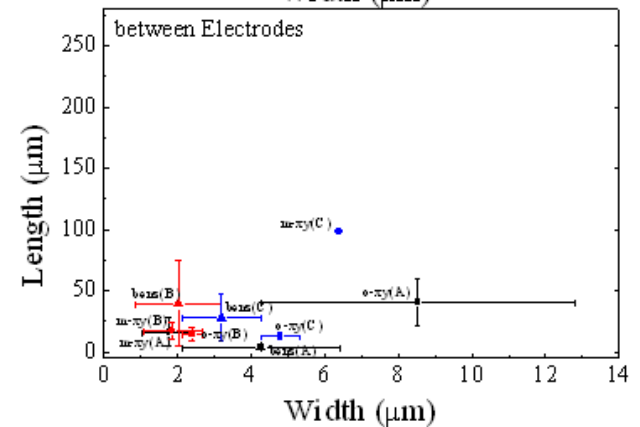
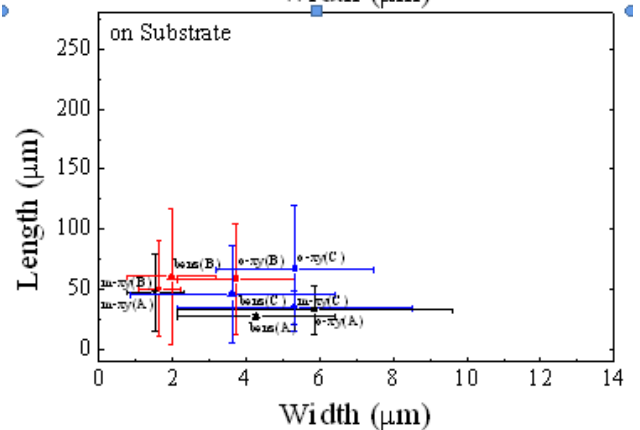
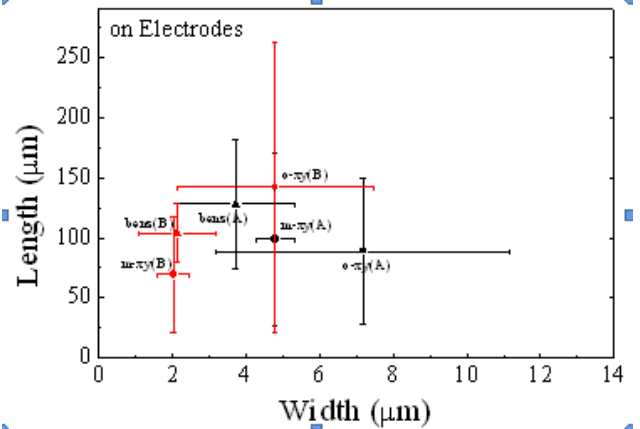


図 5.10 各部位での C₆₀ ウィスカーの大きさ

5.4)各部位での C₆₀ ウィスカー成長

図 5.1~図 5.9 に示した結晶の大きさのグラフを図 5.10 に示す。縦軸は長さ[μm],横軸は太さ[μm]である。(A) 未処理が黒、(B)電極上・電極間に親水処理が赤、(C) 電極上に疎水処理、電極間に親水処理が青である。また、m-xylene が丸、o-xylene が四角、benzen を三角で表している。

図 5.10 より電極上ではオゾン処理 (赤) の方が未処理 (黒) に比べて、細い結晶であった。

また、基板上、電極間に比べ、電極上の結晶が長く成長した。

m-xylene を用いると他の溶液に比べ、細い結晶が成長した。

疎水処理を行うと結晶成長が確認できなかった。

m-xylene を用いて(C)の処理を行った結果、電極間に長い結晶が一つだけ成長した。

6. 考察

図 5.10 のグラフより基板上よりも電極上の方が C₆₀ ウィスカーが長く成長することが分かる。これは、ディッピング法で基板を引き上げる際に、基板に凝集した溶液を中心に気化したため起こったと考える。

親水処理を行うことで、結晶は細くまた、長く成長している。また疎水処理を行うと結晶成長が確認できなかった。蒸発法によって C₆₀ ウィスカーが成長する場合、溶液が蒸発し液中に溶けていられなくなった C₆₀ が析出することによって C₆₀ ウィスカーが成長していると考えられる。このとき、C₆₀ 飽和溶液の量に対して基板との接触面が小さい、つまり溶液が基板上で粒になっている状態のとき C₆₀ が基板上で存在できる面積が小さくなるため C₆₀ は一点に集まり大きな C₆₀ ウィスカーを形成すると考えられる。逆に C₆₀ 飽和溶液が面に薄く伸びている状態では C₆₀ は広い範囲に存在することができ C₆₀ は広範囲に広がるため C₆₀ ウィスカーは小さくなってしまふと考えられる。そのため基板を親水処理を行うと疎水性である C₆₀ 飽和溶液は一面に広がらず塊となり大きな針状結晶をいくつも形成することとまた疎水処理を行うと溶液が電極によくなじみ広がってしまったため結晶が成長しなかったと考

えられる。

これらのことより、電極間に C_{60} ウィスカーを架橋させるためには、電極上に疎水処理、電極間に親水処理を行うことが有効であると考えられる。

7. 課題と解決方法

電極間に C_{60} ウィスカーを架橋させるために、電極間・電極上に表面処理を行った。しかし、それ以外の基板上は未処理の状態でのディッピングを行った。未処理の状態でのディッピングを行うと C_{60} ウィスカーは一様に成長しやすい。電極間にのみ C_{60} ウィスカーを架橋させるためには、未処理の基板上に撥水処理を行い、電極間を親水処理、電極上を疎水処理を行うことが必要であると考えられる。

8. まとめ

トランジスタの発明以降、電子デバイスは小型化、高集積化、高速化が求められ、より小さく、より早いデバイスを作製する為の研究がおこなわれてきた。そこで我々は C_{60} に着目した。 C_{60} は分子単体で半導体的性質を持ち、高い移動度を持っている。そこで、 C_{60} ウィスカーをチャンネルとしたトランジスタを簡易的かつ正確に作製するために我々はディッピング法を用いた。ディッピング法は条件を変えることで、 C_{60} ウィスカーの大きさや、形、成長方向を制御することが可能である。そのため本研究では有機溶媒、表面処理を変化させることで C_{60} ウィスカーの成長の違いを確認した。 SiO_2/Si 基板を洗浄後、金電極を作製し、表面処理を行った。表面処理は(A)未処理、(B)電極上・電極間に親水処理、(C)電極上に疎水処理、電極間に親水処理を行った。その後ディップコートを行った。ディップコート条件は浸漬時間 10 分、引上げ速度 $1\mu/sec$ で行った。使用した溶媒は、*m*-xylene, *o*-xylene, benzen を用いた。

電極上のほうが基板上よりも結晶が長く成長していたが、これはディッピング法で基板を引き上げる際に、基板に凝集した溶液を中心に気化したために起こったと考えられる。親水処理で結晶が細く長く成長していた。これは C_{60} 飽和溶液の量に対して基板との接触面が小さい、つまり溶液が基板上で粒になっている状態のとき C_{60} が基板上で存在できる面積が小さくなるため C_{60} は一点に集まり大きな C_{60} ウィスカーを形成すると考えられる。また疎水処理で結晶が確認できなかった。これは C_{60} 飽和溶液が面に薄く伸びている状態では C_{60} は広い範囲に存在することができ C_{60} は広範囲に広がるため C_{60} ウィスカーは小さくなってしまふと考えられる。これにより(C)の処理で *m*-xylene を用いること電極間に C_{60} ウィスカーを架橋させるためには有効である。

また基板上に撥水処理を行い、基板上で成長する結晶をなくすことで、電極間に C_{60} ウィスカーを架橋しやすくなると考える。

9. 参考文献

[1] Appl.Phys.89(2006)213504

[2] Mingguang Yao, Britt M. Andersson, Patrik Stenmark and Bertil Sundquist, *CARBON47*, vol. **1181** (2009)

[3] Tachibana M, Kobayashi K, Uchida T, Kojima K, Tanimura M, Miyazawa K. *Chem Phys Lett* vol.2003;**374:279–85**. (2003)

[4] Y. Tiba, *Semiconductor FPD World* 2007.11(2007)

[5] Kenichi Ogawa, Tomohiro Kato, Asato Ikegami and Hajime Tsuji, *Appl Phys Lett* **88**, 112109 (2009)