超薄膜化と 電子機能発現

宮田清蔵

Seizo Miyata, 東京農工大学 工学部

宮田清蔵 東京農工大学工学部
繊維高分子工学科 (184 小金井
市中町 2-24) 助教授・工博
昭和44年東京工業大学大学院博
士課程修了。同年農工大学工学
部講師, 45年より現職。専門は
高分子物性。現在の研究は高次
構造制御による高分子の機能
化。〈趣味〉 テニス

1. はじめに

数 nm~数十 nm の厚さを有する絶縁体薄膜をはさむ金属 (Metal-Insulator-Metal, MIM) 間の電気伝導が負性抵抗, 記憶効果その他の著しい電子特性を示す。これらは 1960 年代初頭に見いだされ, 多くの興味を引いてきた。その後, MIM の電導機構は絶縁体の厚みや温度によってトンネル電導あるいはショットキー電導が主因になったり, またはその混合した電導現象を示すことが次第に明らかになってきた。研究の主体は無機絶縁材料に関するものであった。しかし, 最近では高分子材料の機能化が進み, 絶縁体から金属的電導体までアクセプターやドナーをドーピングすることにより, 電導度を自由に制御できるようになっている。一方, 薄膜化の技術も高度化され, ほとんど任意の膜厚の絶縁体皮膜を作製でき, 高分子半導体等との組合せにより新しい高分子デバイスの可能性が開けつつある。本節では高分子の超薄膜化 (1μ 以下の薄膜) の作製法と薄膜化により発現する電子特性について述べてみたい。

2. 超薄膜の作製法

物性測定においてピンホールのない均一な薄膜を作製することは最も重要である。数ミクロン程度までのフィルムは溶媒キャスト法やTダイなどの溶融押出成形機を用いて容易に作成することができる。しかし, 1μ 以下の均一なフィルムを作るためには工夫が必要である。またフィルム自体も静電気などの影響を受けやすくなり, すぐにしわがよったり, 破れやすくなるので取り扱いにも細心の注意を要する。

今まで行われてきた薄膜化の方法は, (1) 多層溶融押出し, (2) 溶液製膜法, (3) 気相からの重合フィルム化, (4) 蒸着などが主なものである。(1)の方法は非相溶性高分子と一緒にTダイなどから押出してフィルム化するものである¹⁾。この時お互いの流動特性

が近い方が好ましい。ポリフッ化ビニリデンをポリプロピレンにはさんで押出すことにより約 500 nm までの薄膜が安定に得られている。(2)の方法では基板引上げ法と水面膜法とがある。前者はガラス板または平滑な金属板を溶液中に吊り下げて浸し, これをゆっくり一定速度で引き上げて溶媒を蒸発させ, 薄膜を作る方法である²⁾。膜の厚さは溶液濃度, 基板の引上げ速度によって 50 nm くらいまで制御できる。引上げる時に基板が揺れると厚みむらの原因になるので注意しなければならない。基板に付着した試料をフィルムとして取り出したい場合は試料の一端をナイフで切り, 静かに水中に入れると基板からフィルムがはがれる。一方, 後者は高分子の希薄溶液を湯面上に滴化することによって薄膜を作製する方法である³⁾。溶液と水との表面張力の差によって溶液は水面上に広がる。膜厚は表面張力, 溶液濃度および水温によって変化する。50~500 nm の範囲で制御可能である。これらの方法で得た薄膜は, ゴムまたはポリエステルフィルム上に置き, これらを引張ることで薄膜の延伸物を作製することも可能である³⁾。

(3)はモノマーの蒸気中でグロー放電⁴⁾, または電子線⁵⁾や紫外線の照射⁶⁾を行なって, 重合させると同時に基板上に薄膜を沈着させる方法である。最もよく行なわれているモノマー蒸気圧 $1\sim 10^{-3}$ Torr 中でグロー放電を行ない, 気体をイオン化し, この時発生するラジカルや励起分子を用いて高分子を生成する方法で, プラズマ重合とも呼ばれている。これに関しては多くの解説がある⁴⁾。放電のエネルギーは 10 eV くらいで非常に大きく, ほとんどどのような有機物でも励起できる。そのために飽和炭化水素でもモノマーとして使え, 高分子として得ることができる。生成した高分子は電極上の基板に沈着する。厚みは 5 nm~数 μ 程度まで自由に制御可能である。この薄膜は均一で, ピンホールがなく, その上化学的, 機械的, 熱的に安定なので, 新しいコーティング法としても最近大いに注目され, また期待されている。しかしながら, 多くの場合, 橋かけ高分子が生成するためどのような分子

Electrical Properties Revealed in Ultra Thin Polymer Films

第1表 絶縁体の圧導機構¹⁰⁾

機 構	電流の電圧依存性	電流の温度依存性
ショットキー効果	$J = A^* T^2 \exp \left[\frac{-q(\phi_B - \sqrt{q\mathcal{E}/4\pi\epsilon_i})}{kT} \right]$	$\sim T^2 \exp(+a\sqrt{V/T} - q(\phi_B/kT))$
プールのフレンケル効果	$J \sim \mathcal{E} \exp \left[\frac{-q(\phi_B - \sqrt{q\mathcal{E}/\pi\epsilon_i})}{kT} \right]$	$\sim V \exp(+2a\sqrt{V/T} - q(\phi_B/kT))$
トンネル効果	$J \sim \mathcal{E}^2 \exp \left[\frac{4\sqrt{2}m^*(q\phi_B)^{3/2}}{3qh\mathcal{E}} \right]$	$\sim V^2 \exp(-b/V)$
空間電荷制限電流	$J = \frac{8\epsilon_i \mu V^2}{9d^3}$	$\sim V^2$
オーム的電導	$J \sim \mathcal{E} \exp(-\Delta E_{ac}/kT)$	$\sim V \exp(-c/T)$
イオン電導	$J \sim \frac{\mathcal{E}}{T} \exp(-\Delta E_{ai}/kT)$	$\sim \frac{V}{T} \exp(-d'/T)$

A^* : リチャードソン定数, ϕ_B : 障壁の高さ, $\mathcal{E}$: 電界強度, ϵ_i : 絶縁体の誘電率, m^* : 有効質量, d : 絶縁体の厚さ, ΔE_{ac} : 電子の活性化エネルギー, ΔE_{ai} : イオンの活性化エネルギー, J : 電流

構造の薄膜が生成しているか明確でない点もあり, これは今後の課題である。

今までは高分子の薄膜作製法に関して述べてきたが, (4) の蒸着法では最初の試料は高分子であるが, 蒸発過程で分子切断が起こるために薄膜の分子量は数千になる。この点が他の方法と著しく異なる。しかし, ポリエチレンやポリフッ化ビニリデンの蒸着物の分子量は単分散といってもよいほど均一である。このような結晶性高分子では単結晶的な板状晶が観察される。また基板に垂直に蒸着すると, 分子鎖は基板に対して垂直に付着し, 斜め蒸着では配向することが電子線回折およびX線回折の結果から明らかになっている⁷⁾。ポリフェニレンサルファイド蒸着薄膜の電子線回折図形は高次の回折まで数百点のスポットが非常に美しく配列している⁹⁾。このことは蒸着結晶がかなり完全に近いことを示している。それゆえ, 高分子結晶だけの性質に関する知見を得るための試料としても今後大いに用いられるであろう。またスパッタリングによっても同様な薄膜が作製できる⁹⁾。

3. 薄膜における電導機構

数十nmの薄膜には数Vの電圧を加えても電界強度は非常に大きくなる。そのため高電場下での電導性が顕著になる。代表的なものは電極金属からの電子注入でありショットキー効果と呼ばれている⁹⁾。一方, 材料内部にトラップされた電子が高電場によって飛び出す場合はプールのフレンケル効果という⁹⁾。電極金属のフェルミ準位から絶縁体の伝導帯へ電子がトンネル的に通過するとトンネル放出が起こる。これらの電流と電圧の関係, およびその温度依存性を第1表¹⁰⁾に示す, 10nmの薄膜ポリフッ化ビニリデンは常温では $\ln J$ と $\sqrt{E}$ がよい直線性を示す。結晶分散温度以上では $\ln J$ と $1/T$ が直線関係となるが, 低温では温度依存性は0

となる。このことから常温ではプールのフレンケル効果が, 低温ではトンネル効果, その中間温度領域ではオーム的な効果によって電導性が支配されることが明らかになった⁹⁾。

4. 負性抵抗

銅の基板の上に10nmのポリエチレン単結晶を置き, 白金ホイスキーを他端としてV-I特性を測定すると, 第1図に示すようなある電圧以上では電流が減少する効果, すなわち, 負性抵抗が発現することが1962年Roggen¹¹⁾によって見いだされた。その後, 単結晶の積層物¹²⁾, 電子線重合したシリコン高分子5~10nmの薄膜¹³⁾およびプラズマ重合した3~10nmの薄膜¹⁴⁾の電流電圧特性およびその温度変化などから10nm以下の薄膜ではトンネル効果によって負性抵抗が発現していると考えられている。しかし, トンネル効果が期待できない数百nmの蒸着したポリエチレン¹⁵⁾, ポリプロピレン¹⁶⁾, ポリフッ化ビニリデン⁹⁾などのフィルムでもある電圧を印加した後(これをエレクトロフォーミング処理という)のI-V特性は第1図と同様な

第1図 10 nmの厚さを有するポリエチレン単結晶の電圧電流特性, 電極は銅と白金

負性抵抗を示す。エレクトロフォーミング処理にともなって電子放出および記憶効果なども発現する。このような挙動は無機絶縁材料の薄膜にも見られ、その原因として金属電極からイオンが注入されて広い不純物準位が形成されるか¹⁷⁾、または電極の一部が電気分解されて繊維状の電導路が形成されている¹⁸⁾ためであると考えられている。最近、電子顕微鏡観察で電導路としての金属状繊維が確認されており¹⁹⁾、負性抵抗は後者のメカニズムで発現すると考えられている。すなわち、エレクトロフォーミング過程において電導路が形成されるので、その後抵抗が急激に低下する。しかし、さらに電圧を増加するとジュール熱のためにこの電導路が破壊され、抵抗が急激に増加する。このような変化が負性抵抗として観察される。しかし、高分子薄膜の場合にはこの考えの他に電導路周辺の高分子薄膜が融解し、体積変化により電導路の接触が変化して負性抵抗が生じるとも考えられる。

5. スイッチング

プラズマ重合したポリスチレン²⁰⁾やポリアセチレン²¹⁾または溶液からの基板引上げ法によるポリビニルカルバゾール²²⁾など、50~400 nmの薄膜をある一定電圧 $V_t = 1 \sim 5$ V で処理すると抵抗が4桁程度変化する。この現象もエレクトロフォーミングによる電導路の生成によると考えられている。この状態では on 状態であるが、電界を瞬間的に加えることによりフィラメントを切り off 状態にすることが可能である。次にまた V_t を印加すれば on 状態になる。ポリスチレン、ポリアセチレンの場合3,000回以上のスイッチングに耐えられる²⁰⁾。ポリビニルカルバゾールの場合には光照射によっても off 状態が達成される¹⁴⁾。これは光スイッチで、新しい応用が期待される。しかし、単なるフィラメントモデルでは説明不可能であり、新しいフォーミング機構を考えなければならないと思われる²³⁾。

6. 太陽電池

フェルミレベルの異なった金属間に絶縁体薄膜を挿入すると障壁が発生する。これがショットキーバリアーと呼ばれるもので、いまこのエネルギー障壁より大きなエネルギーを有する光を照射すると、電極上の電子はこの障壁を乗り越えて電界に沿って移動する。これがショットキー型太陽電池の原理である。

最近 n 型シリコンと p 型ポリアセチレンの接合により変換効率4.3%の太陽電池が試作されている²⁴⁾。この場合接合面でショットキー効果が効率向上に大きな役割を果たしていることが明らかになっている。ポリビニルカルバゾールとトリニトロフルオレノンの1:1

錯体の薄膜によって構成される太陽電池が提案されており²⁵⁾、100 nm 以下の薄膜を用いれば、1%以上の変換効率になることが理論的に示されている。またフタロシアニンとポリ酢酸ビニルのブレンドフィルムのショットキー効果を利用した太陽電池も試みられている²⁶⁾。フタロシアニンは代表的有機半導体なのでこの場合は MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) ダイオードになっている。この素子は照射光が微弱の時、光変換効率6%と非常に高いが、太陽光強度下では0.01%と著しく効率が減少する。これは膜が厚いので、光により発生した電子は空間電荷となってフィルム中にトラップされるためである。筆者らはポリフェニレンサルファイドの蒸着膜でショットキー型の光電変換素子を試作している⁹⁾。現在のところ短波長域でしか光変換を行なわないので効率は低いが、アクセプターのドーピングにより MIS を構成し効率の向上をはかっている。

7. おわりに

超薄膜化することによって発現する電導性とその応用に関して話を限定してきたが、しかしこの他にも、焦電性を利用した光検出素子の感度向上、混合気体の分離膜、界面物性を制御するためのコーティングなどに大いに薄膜化の技術は期待されている。

文 献

- 1) 日本公開特許公報 55-135631
- 2) S. Hashimoto, H. Inokuchi: *Polym. J.*, **8**, 467 (1976)
- 3) 坂奥喜一郎: 繊維と工業, **31**, 253 (1975)
- 4) 穂積啓一郎: 高分子, **30**, 114 (1981); 稲垣訓宏: 繊維と工業, **37**, 152 (1981); 安田弘次: 高分子, **26**, 783 (1977)
- 5) A. M. Mearns: *Thin Solid Films*, **3**, 201 (1969)
- 6) T. Takizawa, Y. Takano, C. Shibuya, S. Hayashi: *Repts. Prog. Polym. Phys. Japan*, **11**, 237 (1968)
- 7) K. Misoh, S. Tasaka, S. Miyata, E. Fukada: *Polymer Preprints, Japan*, **30**, 516 (1981)
- 8) K. Misoh, S. Tasaka, S. Miyata, T. Sasabe, E. Fukada: *ibid.*, **30**, 1264 (1981)
- 9) A. K. Jonsher: *Thin Solid Films*, **1**, 213 (1967)
- 10) S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley International (1969) p 496
- 11) A. van Roggen: *Phys. Rev. Letters*, **9**, 368 (1962)
- 12) Y. Miyoshi, K. Chino: *Japan J. Appl. Phys.*, **6**, 181 (1967)
- 13) R. W. Christy: *J. Appl. Phys.*, **35**, 2179 (1964)
- 14) F. W. Breitbarth, H. J. Tiller: *Phys. Stat. Sol.*, **41**, 151 (1977)

(818 頁へ続く)

電フィルムは機能改善の経過を示している。このような結果は、物理学の協力のもとに、高分子研究者が主としてフィルムの物理的処理によって得たものである。この分野に関しては、むしろポリフッ化ビニリデン以上の特性が期待される新高分子の合成が待たれる。有機光導電性フィルムの改良の歴史も物理学と化学の協力がいかに重要であることを示している。光によるキャリア発生効率の制御、キャリア移動度の制御、最近主流になっているキャリア発生相とキャリア移動相を分離したフィルムの開発⁷⁾などは、いずれも成果である。最近の新聞発表によれば、耐刷力 10^4 枚という有機光導電体フィルムも出現したとのものであり、この分野は GaAlAs 半導体レーザー光源との組合せを考慮しつつ一層の発展が期待される。

有機光導電体あるいは光電エネルギー変換用有機半導体フィルムを開発するに当たっては、キャリア移動度の大幅な向上という難問を解決しなければならない。なぜ、有機高分子系フィルム中ではアモルファスシリコンの場合ほど速くキャリアが動かないのであろうか？ 有機高分子系フィルム中で、電子エネルギーに帯構造らしいものをつくるにはどうすればよいのか？ アモルファスシリコンの非晶構造と高分子の非晶構造では凝集構造が異なることが予想される。高分子系で規則性（秩序性）が向上した一見アモルファスという凝集構造をつくり出すことは、重要な基礎研究である。

高分子導電材料の研究は急速な盛り上がりを見せているが、エレクトロニクスへの寄与を考えるレベルには到達していない。導電材料の耐久性を検討する以前のレベルとも考えられ、まず、

製造条件 $\longleftrightarrow$ 高次構造 $\longleftrightarrow$ 導電性

の関係を明らかにすることに努力しなければならない段階にある。この分野の研究では物理学と化学の協力体制ができ上がりかけていることは、好ましい条件である。アモルファスシリコンが、アモルファスカルコゲナイド半導体の研究蓄積をベースとした上で、なお

絶大な研究努力を加えて材料あるいはデバイスの形になりかけているということを参考にしなければならない。電子技術総合研究所田中一宣博士によれば、アモルファスシリコンの暗抵抗はごく最近まで製造条件によって6ケタも変動していたとのことである。プラズマ条件の監視と制御、生成薄膜のキャラクタリゼーション、さらには 10^4 枚を越すアモルファスシリコン薄膜の作製を通して、望まれる特性の薄膜の製造法を確立したといわれる。導電性高分子の組織的研究の積み上げによって、高分子フィルム中に任意の回路パターンを作製できるような方向への発展が望まれる。

最後に、物理学と化学の協力によって未来デバイスが生まれるという例をもう一つあげておく。それは、本特集で宮村雅隆・吉田弘美氏がふれている IBM の“超高密度光メモリー”の提案である⁹⁾。この提案は、有機化合物における chemical hole burning という基礎科学の研究をベースとした、専門を異にする多くの研究者の合作である。しかも、その研究者の多くは radiation chemistry グループに属していて、レジストや記録材料に関する基礎的、応用的研究も手がけているのである。

文 献

- 1) A. Saiki, K. Kimura, S. Harada, Y. Miyadera: ACS 180th National Meeting, Org. Coating and Plastic Chem. Div., 459 (1980)
- 2) S. E. Greer: Electronic Comp. Conf., 166 (1978)
- 3) 新電子材料に関する調査研究報告書 VII, 56-M-171, 日本電子工業技術振興協会(昭和56年3月)
- 4) 斎藤省吾: 光化学, 5, 25 (1981)
- 5) 通研ニュース, No. 246 (1980年12月3日); 戒能俊邦, 藤木道也, 奈良茂男: *Polymer Preprints, Japan*, 30 [3] 544, 545 (1981)
- 6) 和田八三久: 私信
- 7) P. J. Melz, R. B. Champ, L. S. Chang, C. Chiou, G. S. Keller, L. C. Licican, R. R. Neiman, M. D. Schattuck, W. J. Weich: *Photg. Sci. Eng.*, 21, 73 (1977); E. G. Schlosser: *J. Appl. Photg. Eng.*, 4, 118 (1978)
- 8) G. Castro, H. P. Trommsdorff: USP 4101976 (July 18, 1978)
- 9) H. Carchano, R. Lacoste, Y. Segui: *Appl. Phys. Lett.*, 19, 414 (1971)
- 22) Y. Sadaoka, Y. Sakai: *J. Chem. Sci., Faraday Trans.*, 2, 72, 1911 (1976)
- 23) Y. Sakai, Y. Sadaoka: *Polymer Preprints, Japan*, 29, 1955 (1980)
- 24) H. Shirakawa, Y. Kobayashi, A. Nagai, S. Ikeda: *ibid.*, 28, 467 (1979)
- 25) P. J. Reucroft, K. Takahashi, H. Ullal: *J. Appl. Phys.*, 46, 5218 (1975)
- 26) R. O. Loutgy, J. H. Sharp: *J. Chem. Phys.*, 71, 1211 (1979)
- (821頁より続く)
- 15) C. A. Hogarth, M. Zor: *Thin Solid Films*, 27, 5 (1975)
- 16) C. A. Hogarth, T. Igbal: *Int. J. Electronics*, 47, 349 (1979)
- 17) J. G. Simmons, R. R. Verderber: *Proc. R. Soc.*, 301, 77 (1967)
- 18) E. J. Ralph, J. M. Woodcock: *J. Non-Crystalline Solids*, 7, 236 (1972)
- 19) A. E. Rakhshani, C. A. Hogarth: *ibid.*, 21, 147 (1976)
- 20) L. F. Pender, R. J. Fleming: *J. Appl. Phys.*, 46, 3426 (1975)