

Title	Fabrication and evaluation of nano-scale electric property for monoclinic lead phthalocyanine thin film
Author(s)	田淵, 智美
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/46454">https://hdl.handle.net/11094/46454</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	田淵智美
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 20028 号
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Fabrication and evaluation of nano-scale electric property for monoclinic lead phthalocyanine thin film (単斜晶鉛フタロシアニン薄膜の作製とナノスケール電気特性評価)
論文審査委員	(主査) 教授 川合 知二  (副査) 教授 笠井 俊夫 教授 江口 太郎

### 論文内容の要旨

大環状 $\pi$ 電子系を有するフタロシアニンは、分子面に垂直な方向へのスタックによって一次元方向の $\pi$ 共役導電経路が形成され、有機半導体としての応用が期待されている。また、フタロシアニンはほとんど全ての金属と錯体を形成するが、中心金属によって構造や特性が異なる。本研究の対象である鉛フタロシアニン (PbPc) の分子構造は中心の鉛イオンがフタロシアニン平面から飛び出した四角錐型をとるため、薄膜化において結晶構造や分子配向を制御することが困難である。また、PbPc は単斜晶と三斜晶の二つの結晶構造をもち、これまで単層膜を除いて単相の薄膜が得られていないため、膜の電気特性も混合品の平均的な挙動として扱われてきた。そこで、本研究では PbPc 薄膜の結晶相や分子配向を制御し、単斜晶膜の伝導機構を明らかにすることを目的とした。

#### 1. 鉛フタロシアニン薄膜の構造制御

昇華精製した PbPc を用い、 $10^{-6}$  Pa に保持した装置内で基板温度を  $150^{\circ}\text{C}$  に制御して薄膜を作製した。サファイア基板の表面をアルゴンスパッタリングしたものとアニーリングしたものを用い、作製した PbPc 薄膜の形態と結晶構造をそれぞれ原子間力顕微鏡 (AFM) と X 線回折装置で調べた。その結果、スパッタリング基板には高配向な単斜晶単相の膜が得られ、アニーリング基板には配向の異なる単斜晶と三斜晶が混在した膜が得られた。これらの薄膜の結晶成長様式を比較した結果、スパッタリング基板上の PbPc の分子配向は van der Waals エピタキシ様式に支配され、アニーリング基板上では point-on-line 整合様式に支配されることがわかった。また、基板-分子間相互作用は基板の酸素原子と PbPc 分子の水素原子間の水素結合力に起因していることを示した。製膜条件の最適化と、アルゴンスパッタリングという新しいアプローチ法を用いた基板の表面エネルギーの最適化を図り、今まで困難とされてきた四角錐型フタロシアニン薄膜の構造と分子配向を再現性よく制御することを可能にした。

#### 2. ナノスケール電極を用いた単斜晶鉛フタロシアニン薄膜の電気特性評価

約 45 nm のギャップをもつ電極を用いた測定法 (ナノギャップ法) と AFM を用いたポイントコンタクト-AFM (PCI-AFM) 法 (電極間距離: 135~935 nm) を導入し、単斜晶 PbPc 薄膜の電流-電圧 (I-V) 特性を測定した。

その結果、ナノギャップ法および PCI-AFM 法で得られた I-V 曲線の非線形領域は空間電荷制限電流 (SCLC) 伝導に支配されていることを明らかにした。更に、PCI-AFM 法を用いてひとつの結晶粒内における I-V 特性と電流の距離依存性、および結晶粒界における電流低下を実測することに成功した。ナノスケール測定法が有機結晶膜の本質的な伝導特性を捉えることが可能な方法として有効であることを実証した。

### 論文審査の結果の要旨

近年、 $\pi$  共役系構造を有する比較的低分子の有機化合物が分子集合体の形成により導体または半導体的性質を発現することを利用して、有機物質特有の機能を薄膜電子デバイスに応用する研究が活発に行われている。有機物質本来の機能を薄膜において発現させるためには、薄膜の結晶構造や分子の配向・配列を制御することが重要な課題となっている。申請者は、大環状  $\pi$  共役系構造を有するフタロシアニン系材料の中で、特異的な分子構造と 2 つの結晶構造をもつ鉛フタロシアニンの薄膜化において、今まで困難とされてきた構造制御を試み、更に新しいナノスケール測定法を導入して薄膜結晶粒の電気特性を評価する研究を行った。

昇華精製による粉末材料の高純度化と真空熱蒸着法における製膜条件の最適化を行い、更に、スパッタリング効果を利用して単結晶基板の表面エネルギーを制御することによって、高配向な鉛フタロシアニンの単斜晶単相薄膜を得ることに成功した。また、得られた単斜晶単相薄膜について、ナノスケールの電極を用いた方法を導入することによって、多結晶薄膜における結晶粒界の影響を除去した電気特性を評価することに成功した。その結果、薄膜の結晶性によって電気伝導機構が異なること、また、結晶粒内における詳細な物性を捉えることができることを実証した。

申請者が提案する有機薄膜の構造制御法とナノスケール測定法は、今後の有機薄膜の本質的な特性を解明するために有効な手段を提供するものである。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。