The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	時間分解静電気力顕微鏡法の開発及び分子性導体における電荷輸送の可視化
Author(s)	梶本, 健太郎
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/87824
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　梶本健太郎　）	
論文題名	時間分解静電気力顕微鏡法の開発及び分子性導体における電荷輸送の可視化

論文内容の要旨

【背景】

これまで、化学、物理の分野では均一な完全固体を基礎とする研究が主に行われてきた。これは現在の半導体デバイスにつながり、情報化社会を支えている。現在、それとは対照的に、ナノサイエンスの発展に伴い、固体における不均一性や局所性が顕わになってきた。応用面では、不均一性や複雑さを利用した神経型デバイスが報告されている[1, 2]。不均一系における電荷移動は、試料の相やグレイン境界で制限され、複雑になり、試料の部分的な構造が全体の電気伝導特性に影響を与える。しかしながら、これまで、このような不均一系における電荷移動は電流電圧特性等のマクロな手法で評価されており、平均化された物性しか議論されてこなかった。

静電気力顕微鏡(Electrostatic Force Microscopy: EFM)は、試料の電気的な特性を、高い空間分解能で画像化する手法である。この手法は原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy: AFM)をベースにしたもので、試料と探針の間にはたらく静電気力として、試料表面の局所的かつ電気的な特性を検出する。さらに最近では、EFMに時間分解能を付与してデバイス動作のダイナミクスを追う試みが行われてきた[3, 4]。

そこで、本研究では二種類の導電性高分子、スルホン酸ポリアニリン(Sulfonated Polyaniline: SPAN)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(スチレンスルホナート)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/polystyrene sulfonate: PEDOT/PSS)を試料として時間分解EFM法を開発し、電極からの電荷の注入、拡散、トラップされた電荷の拡散を可視化した。特にPEDOT/PSSの場合では、それらが試料の不均一な構造によって制限されることを示した。また、個々のメタリックグレイン間のホッピングを仮定したモデルシミュレーションを用いることで、実験結果が再現され、時間分解EFMが不均一系における電荷移動を空間的、時間的にとらえたことを示した。

【実験・結果・考察】

従来から行われてきた電圧ポンププローブ法では、電気伝導度の低い導電性高分子内の電荷輸送を捉えるには測定感度が不十分である。そこで、電圧ポンププローブ法に探針振動同期を組み合わせた手法を開発した。実験の概要を図1に示す。プローブパルスと探針振動の同期によって、探針が試料表面に最も近接するタイミングでの時間分解測定を可能にし、測定感度を向上した。この手法を用いることで、初めて導電性高分子であるSPAN膜内を移動するキャリアの注入過程および排出過程を、1 μsという高い時間分解能で画像として捉えることに成功した。電極−有機薄膜間に生じる障壁やトラップのためにキャリアはすぐに排出されず一定時間膜内に保持され、時間経過とともに緩やかに拡散するキャリアの動きが可視化された(図2参照)。

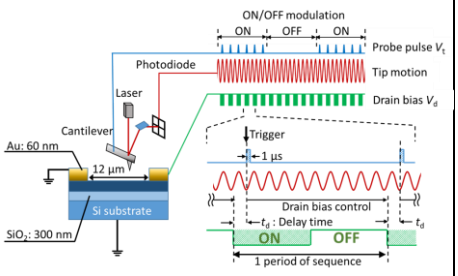

図1. 探針同期ポンププローブ法の概要図。

一方で、ドープ量を減らしたSPAN薄膜では、薄膜内のキャリアが少なく、薄膜内の電位が電極電位に追随できない様子、その時間変化が遅い様子が画像化された。

このように従来のI-V測定では切り離しが難しいキャリアの密度と移動度を、本手法では初めて電荷の空間分布とその時間変化という形で画像化することが可能であることを示した。

また、モデルシミュレーションを用いて時間分解EFM結果の解釈を試みた。フローティングしているメタリックグレイン間のホッピングを仮定したモデルを用いて計算を行ったところ、実験結果をよく再現した。求まっ

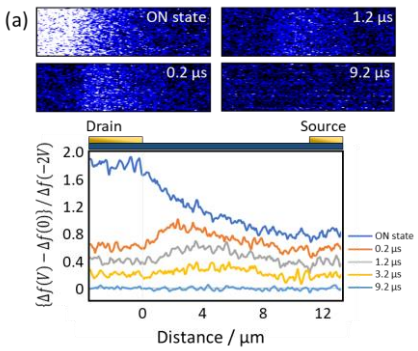

図2. 電圧ON状態、電圧OFF後0.7、1.7、9.7 μs後の時間分解EFM像とその平均断面プロファイル。

たキャリアの移動度がインピーダンス測定の結果と文献値と近い値であったため、用いたモデルが妥当であると考えられ、時間分解EFMによりグレイン間をホッピングするキャリアの移動が可視化されたことを示した。

さらに本モデルの妥当性を検証すべく、電荷分布のみを画像に反映させた時間分解EFM測定を試みた。PEDOT/PSS薄膜をスピンコートで作製し、時間分解EFM測定を行ったところ、不均一に電荷が注入されている様が画像として得られた。不均一性の由来を検証するため、電位分布と電荷分布を区別する手法を考案した。図3に実験の概要を示す。ポンププローブ法ではプローブパルスが印加されている間の電荷分布と電位を静電気力として検出する。本手法ではこの間に、高周波電圧を重畳し、電位の効果をキャンセルして電荷分布だけを静電気力に反映させる。この手法を用いてPEDOT/PSS薄膜における電荷の注入、排出過程を捉えた画像を図4に示す。電圧印加時には時間経過に伴って、不均一に電荷が注入されている様子が画像化されている。電圧を切った後は一時的に電荷が膜内に保持された後、電荷が排出されている様子が見える。

さらにSPANのモデルシミュレーションで用いたモデルと同様の、フローティングしているメタリックグレイン間のホッピングを仮定したモデルを用いることで、この実験結果を再現することができた。このモデルを用いることで、実験結果が、試料の不均一な構造によって電界移動が制限される様子を捉えたものであると示した。

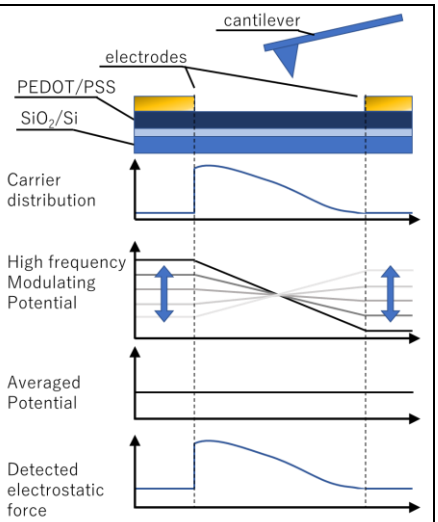

図3. 電荷の分布そのものを可視化するアイデアの概念図。

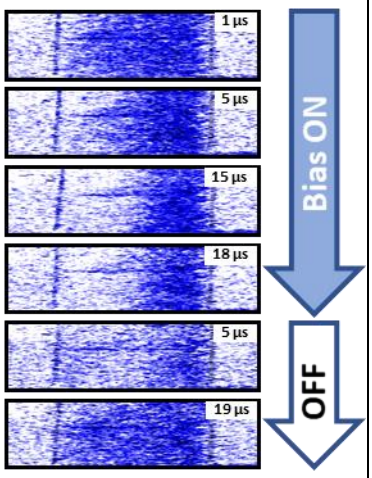

図4.高周波印加条件下における時間分解EFMで取得した電荷分布像。

【結論】

本論文では、探針振動を同期し、測定感度を向上した時間分解EFMを用いて、初めて時間分解能1 μsでSPAN薄膜内部の電荷の注入、拡散を画像化した。フローティングしているメタリックグレイン間のホッピングを仮定したモデルを用いて計算を行ったところ、実験結果をよく再現した。このモデルの妥当性を検証すべく、電位分布と電荷分布を区別することを実験的に試みた。PEDOT/PSS薄膜に印加する電圧を高周波で変調し、正味の電位分布の効果をキャンセルすることで、電荷分布のみを反映させた時間分解EFM像を取得した。この結果も同様のモデルシミュレーションで再現できたことから、従来の手法では平均化して評価してしまっていた電荷輸送を、時間分解EFMを用いることで、空間的、時間的に可視化することができることを示した。これらの結果から、本論文では、ナノサイエンスにおいて微細構造が重要性を持つ導電性高分子における複雑な電荷輸送を、時間分解EFM測定で捉えることができることを示した。これらの成果は、分子性導体、希薄ドープ半導体、金属酸化物など、微細構造が重要性を持つ不均一系の電気伝導を扱う研究の発展に寄与するものと位置づけられる。

参考文献

[1] Usami, Y.; van de Ven, B.; Mathew, D. G.; Chen, T.; Kotooka, T.; Kawashima, Y.; Tanaka, Y.; Otsuka, Y.; Ohoyama, H.; Tamukoh, H.; Tanaka, H.; van der Wiel, W. G.; Matsumoto, T. Adv. Mater., 2021, 33, 48, 2102688.

[2] Chen, T.; van Gelder, J.; van de Ven, B.; Amitonov, S. V., de Wilde, B.; Euler, H-C. R.; Broersma, H.; Bobbert, P. A.; Zwanenburg, F. A., van der Wiel, W. G. Nature, 2020, 577, 341–345.

[3] Araki, K.; Ie, Y.; Aso, Y.; Ohoyama, H.; Matsumoto, T.; Communications Physics, 2019, 2, 1–8.

[4] Murawski, J.; Mönch, T.; Milde, P.; Hein, M. P.; Nicht, S.; Zerweck-Trogisch, U.; Eng, L. M. J. Appl. Phys., 2015, 118, 244502.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　梶本　健太郎　）		
論文審査担当者	（職）	氏　名
	主 査　教授	松本 卓也
	副 査　教授	谷口 正輝
	副 査　教授	赤井 恵

論文審査の結果の要旨

均一な完全固体を基礎とする電気特性の理解は、半導体デバイスをはじめ現代の情報化社会を支えてきた。ところが近年、ナノサイエンスの発展に伴い、固体における不均一性や局所構造の重要性が明らかになり、触媒、電池、バイオチップ、神経型情報デバイスなど電荷の局所的な振る舞いを明らかにする必要性が増している。不均一系における電荷移動は、試料の相やグレイン境界で制限されるが、部分構造の物性はマクロな電気伝導特性を支配している。しかし、不均一系における電荷移動がどのようにマクロな電気特性に結び付いているのか、平均物性のマクロ測定からは明らかにすることはできない。

梶本氏は試料の電気的な特性を、高い空間分解能で画像化できる静電気力顕微鏡(Electrostatic Force Microscopy: EFM)に探針同期法を導入し、初めて 1 μs を超える時間分解能で伝導性高分子薄膜内部の電荷の注入、拡散、残留などダイナミクスの画像化に成功した。

自己ドープ機能を持つ導電性高分子としてポリアニリンスルホン酸(Sulfonated Polyaniline: SPAN)に着目し、ドープ量の化学的制御による SPAN 薄膜内のキャリアダイナミクスの変化を観測した。従来の巨視的な電流-電圧測定では分離が難しいキャリアの密度と移動度を、本手法を用いることで電荷の空間分布とその時間変化という形で画像化できることを示した。実験結果は、伝導性グレイン間のホッピングを仮定したモデルシミュレーションと一致した。また、これらの測定結果は、通常のインピーダンス測定などとも良く整合し、微小領域の計測とバルクの計測との間の定量的接続に成功した。

さらに、大きな不均一構造を有することが知られているポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(スチレンスルホナート)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/polystyrene sulfonate: PEDOT/PSS)の時間分解静電気力画像では、不均一な電荷の注入と排出が観測された。電荷注入直後に電極間に高周波電場を印加する方法により、外部電極による電場勾配を平均化し、高分子膜中に取り残された電荷のみを分離して画像化することに成功した。

本博士論文は、微細構造が重要性を持つ導電性高分子における複雑な電荷輸送を、時間分解 EFM 測定で捉えることができることを示した。これらの成果は、分子性導体、希薄ドープ半導体、金属酸化物など、微細構造が重要性を持つ不均一電気伝導のメカニズムを解明するために重要な手法を提供するとともに、高分子導体の持つ特異な伝導特性を生かしたデバイスへの道を開くものである。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。