

## 焦電性有機薄膜を用いた高速赤外線 イメージング素子の開発

### [1] 組織

代表者：久保野 敦史  
(静岡大学工学部)

対応者：下村 勝  
(静岡大学電子工学研究所)

### [2] 研究経過

赤外線イメージング素子の感度および応答速度を向上させるためには、熱容量の小さい焦電素子を基板表面に均一に作製する必要がある。従来の無機焦電体とは異なり、有機焦電体は低温プロセスで成膜することが可能であるため、熱容量が小さいプラスチックフィルム基板に素子を積層させることができる。しかし、一般に有機焦電体はスピコート法などの湿式法で成膜するため、不純物の混入などによって成膜後の分極処理による損傷を受けやすいという欠点を持っている。これまでに申請者らは大きな焦電性を示す焦電性ポリ尿素薄膜が、蒸着重合法によって分極処理を施すことなく作製できることを報告してきた。この手法は真空プロセスであるため不純物の混入を避けることができるのみならず、フレキシブル基板への成膜や大面積化も容易に行うことができる。ただし、得られた素子の特性が成膜条件や界面状態に大きく依存することから、実用化にはこれらの因子を精密に制御することが必要となってくる。

本研究では、高性能赤外線イメージング素子の開発における基礎技術の確立を目指している。特に、本年度は共同研究の1年目であるため、研究代表者と対応者が「固体表面への複数種の分子吸着と制御」という観点からそれぞれの分野で研究を遂行し、その接点を探り、今後、どのように研究を拡張させていくかを具体的に検討した。

### [3] 成果

#### (3-1) 研究成果

本年度は、以下に示す研究成果を得た。

第1の成果は、蒸着重合法によるポリアミド薄膜において、焦電性の起源となる双極子配向および水素結合性が示す特異な熱処理変化に関する研究である。特に、芳香環に結合する位置などの化学構造が

水素結合性および双極子配向、ならびにその熱処理変化に及ぼす効果について詳細な検討を行った。以下に、その内容概略を記す。

モノマーとして脂肪族ジアミンと対称性の異なる二種の芳香族ジカルボン酸クロリドを用い、蒸着重合法により半芳香族ポリアミド薄膜を作製した。基板にはアルミを蒸着したスライドガラスなどを用いた。得られた薄膜の偏光赤外吸収スペクトルより、パラ配位の試料では、基板に対して垂直方向に尿素結合のC=O基が配向していることが確認された。また、熱処理に伴う赤外吸収スペクトルの変化より、蒸着直後では水素結合性が低く熱処理によって水素結合性が向上することが明らかにされた。一方、メタ配位の試料では、熱処理とともに水素結合性は低下した。また、三官能のカルボン酸クロリドを用いた場合には、メタ配位と同様に熱処理とともに水素結合性が低下した。これらの結果より、配向と水素結合性の変化は、モノマーの対称性による高次構造に依存しており、分子鎖の運動性や立体障害等の影響が示唆された。

上記のように、水素結合の制御が可能となり、蒸着重合における高次構造制御法の確立に向けた指針が得られた。

第2の成果は、「シリコン単結晶表面への含窒素有機分子の吸着制御に関する研究」である。第一段階として、超高真空容器内で作製したSi(111)-7x7再構成表面に、ピロール分子(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N)を吸着させる実験を行った。ピロールは7x7表面上でシリコン原子と反応し、ピロリル基がセンターアダトム(7x7再構成構造のアダトムの中でコーナーホールと接していないアダトム)と結合すると報告されている<sup>1)</sup>。我々は走査トンネル顕微鏡(STM)を用いてピロールが分解吸着した表面を調べ、文献1の通り、ピロールが7x7構造を基礎としてリング状の構造を形成することを確認した。そのピロールによるリング状の構造を形成させた後、トリメチルフォスフィン分子(TMP, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P)をさらに加えた。我々のこれまでの研究からTMP分子はシリコンアダトムに配位結合することを確認している。つまり、表面に局所的な電荷を注入することになる。このため、TMP分子同士は電荷による反発で分散してしまう。

今回の実験により、ピロールリングの中に TMP を入れて、その挙動を制限してしまうことを試みた。その結果、STM 観察中、ピロールは移動せずリング状の構造を保っているが、TMP は観察中に頻繁に表面上を移動することが分かった。そして、TMP の移動するサイトはピロールによって著しく影響される。ピロールによってシリコン表面上に単分子の厚さの「柵」が形成され、TMP はその「柵」に沿って移動範囲が制限されてしまうことが半明した。

1) Z. L. Yuan et al., J. Chem. Phys. 119, 10389 (2003).

### (3-2) 波及効果と発展性など

本プロジェクトでは「固体表面への分子吸着と制御」という観点で共同研究を進めた。特に薄膜形成を意識したマクロの視点と、個々の分子を意識したミクロの視点からそれぞれ固体表面状への分子吸着を評価した点が特徴的であった。

蒸着重合法によるポリアミド薄膜形成において、水素結合の制御が可能となり、蒸着重合における高次構造制御法の確立に向けた指針が得られたことは意義深く、さらなる研究の発展に向け、現在準備を進めている段階である。

シリコン単結晶表面への含窒素有機分子の吸着制御に関する研究では、単結晶表面上に吸着させた2種類の異なる分子が、それぞれの分子が有する性質によって全く異なる挙動をとることが分かった。特に、共有結合を有する分子は表面原子と強固に結合するため、配位結合による分子の挙動を制限することを明らかにした点は重要である。

これらの研究結果をふまえ、本研究の最大の目的である焦電性ポリ尿素薄膜の形成素過程を解明するための研究に発展させていく予定である。

### [4] 成果資料

(1) 池部雅俊, 上田和茂, 尾関遊之, 久保野敦史, 「銅/ポリイミド界面の接着性に及ぼす蒸着重合ポリ尿素中間層の効果」第61回高分子討論会, 1Pf040, 2012.

(2) K. Ueda, M. Ikebe, and A. Kubono, "Unusual Hydrogen Bonding Behavior in Polyamide Thin Films Prepared by Vapor Deposition Polymerization", The 9th SPSJ International Polymer Conference, 13P1G2-061a, 2012.

(3) 久保野敦史, 「有機・高分子薄膜の高次構造制御」, 信学技法, 112, 1-6, 2012.

(4) Takashi Kiyose, Keisuke Ota, and Masaru Shimomura, "Adsorption of Trimethylphosphine

in a Pyrrole-Nanofence Structure Formed on a Si(111)-(7x7) Surface", 日本表面科学会中部支部講演会, 名城大学名駅サテライト, 2012.12.22.

(5) Masaru Shimomura, Keisuke Ota, Takuma Omiya, and Takashi Kiyose, "Behavior of Nitrogen-Containing Molecules on Si(001) and Si(111) Surfaces", *Invited Talk*, International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN-2013), Chennai, India, 2013.3.18-20.

「様式 3」

出張報告

出張経費は無し。