

有機半導体のspray deposition法による製膜

藤田, 克彦
九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻

石川, 隆正
九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻

筒井, 哲夫
九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻

<https://doi.org/10.15017/16647>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 23 (4), pp.329-332, 2002-03. 九州大学大学院総合理工学府
バージョン :
権利関係 :

有機半導体の spray deposition 法による製膜

藤田克彦[†]、石川隆正^{**}、筒井哲夫^{*}

(平成14年1月31日 受理)

New preparation method of ultra-thin films of organic semiconductors: spray deposition

Katsuhiko FUJITA, Takamasa Ishikawa, Tetsuo Tsutsui

[†]E-mail of corresponding author: katsuf@asem.kyushu-u.ac.jp

Organic semiconductors began to be applied widely in a field of optoelectronics. However, many promising materials are left without investigation for device application simply because they have low solubility and cannot be fabricated into thin films. Here we propose a spray deposition method as a novel way to prepare organic thin films. In this method, a highly diluted solution of a functional organic material, such as a p-conjugated polymer, is nebulized into air and concentrated under a controlled evaporation condition. The resulting aerosol is transported by a carrier gas and deposited onto a solid substrate. We successfully prepared a thin film of a poly-p-phenylenevinylene derivative from a highly diluted solution at the concentration of 0.0001 wt% and fabricated an electroluminescent device exhibiting surface emission.

Key words: *spray deposition, organic semiconductor, polymer thin film, organic light-emitting diode, p-conjugated polymer*

1. 緒 言

白川らが2000年のノーベル化学賞を受賞して以来、有機物は電気を通さないという一般の固定観念は完全に打破された感がある。これまで有機半導体の利用は光導電性が複写機などに応用されていたことなど、ごく限られたものであった。しかし、研究の歴史は意外に古く、1953年の井口らによる導電性の実験¹⁾を皮切りに半世紀におよぶ。近年になって利用が進み、2001年には有機発光ダイオードである有機エレクトロルミネッセンス(EL)^{2),3)}が携帯電話などに搭載され「違う方式の液晶」などという誤解をうけながらも一般に受け入れられるようになった。また、研究段階ではあるが、有機固体レーザー⁴⁾、有機太陽電池⁵⁾、有機薄膜トランジスター⁶⁾、有機フラッシュメモリ⁷⁾などが次々に実現されている。有機半導体は分子性材料であり、アモルファス薄膜としてデバイス応用される物が多い。通常のインクのように取り扱うことのできる材料ではインクジェットプリンターやシルクスクリーンで発光ディスプレイ⁸⁾や演算回路⁹⁾を印刷のように作製して、

駆動させた例も報告されている。このように有機半導体デバイスは従来の半導体デバイスとは全くことなる生産プロセスが適用でき、小型、軽量、フレキシブルで、高温高圧を必要としない低エネルギーコストという利点から開発および実用化に対する社会的期待が高まっている。

有機半導体の材料としての最大の利点は電子準位や力学特性を過去の膨大な合成研究蓄積に基づく分子設計によって変更できるところにある。性能向上を目指すうえで有機半導体の解決すべき課題は耐久性の改善やキャリア移動の高速化など多く残されているが、対応する分子設計は既に数多く提案されている。これらをデバイス化する上で最大の障害は有機材料の溶解性にある。キャリア移動の高速化や耐久性の課題を克服するには、発達した π 共役系の導入や高分子化、剛直な骨格構造を持たせる、金属錯体を付加するなど、どれをとっても材料を難溶化する方向の分子設計が欠かせない。そのため、材料を合成しても加工できずデバイス化できなといったことが頻繁におこる。

有機半導体は超薄膜としてデバイス化され、そのプロセスには従来、スピコート法が用いられてきた。スピコート法では揮発性の溶媒を用いて1 wt%程度の溶液を調製する必要がある。この濃度まで溶解する

*量子プロセス理工学専攻

**量子プロセス理工学専攻修士課程

このできない材料は事実上デバイス化する事ができない。この濃度の制約はディップコート法やインクジェット法といった他の製膜法でも同程度である。これまで上記のような難溶性の分子構造をもちながら溶解性を失わない分子を合成する努力がなされているが¹⁰⁾、合成経路が複雑になるため成果は限られている。もし、この制約を緩和でき、2~3桁希薄な溶液から超薄膜が調製できるようにすれば、デバイス利用できる材料の種類は飛躍的に増加すると考えられる。また、複雑な分子構造を採用する必要がなくなるのでデバイス作製のコストは大幅に削減できることが期待される。

本研究の目的は従来法より一万倍希薄な溶液からデバイス応用可能な有機半導体超薄膜を得る方法を開発する事である。我々が新規に開発したSpray deposition法¹¹⁾は希薄溶液をエアロゾル化し気相で溶液の濃縮をすることで分子の凝集を防ぎ、その微粒子を積層する事でアモルファス薄膜を調製する方法である。

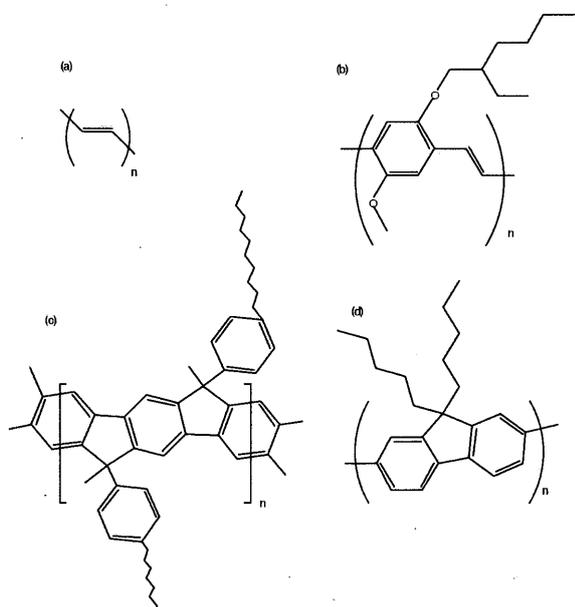


Fig. 1 structure of p-conjugated polymer semiconductors

- (a) polyacetylene (b) MEH-PPV (c) ladder-type PPP (d) polyfluorene
- (a) The conductive polymer famous for Nobel Prize
- (b) Representative conductive polymer
- (c) High performance conductive polymer with a rigid and twisted back bone structure¹⁰⁾
- (d) Highly soluble conductive polymer with a spiro-ring and side chains

2. Spray deposition 法

本研究で用いたSpray deposition製膜装置の概略をFig. 2に示す。サンプル溶液はテトラヒドロフランやトルエンなどの有機溶媒にppm以下の濃度で有機半導体を溶解させたものを用いる。この溶液を送液ポンプにより、10~20mL/minの流速で装置チャンバー1内にある噴霧器に供給する。溶液は噴霧器を通して粒径10 μ m程度の微粒子とされ、窒素キャリアガスと混合されてエアロゾルとなる。エアロゾルとなった有機半導体溶液は温度調節されたチャンバー1内で溶媒が気化することで急速に濃縮される。その後、ノズルを通してチャンバー2内に導かれ、セラミックヒーターで加温されたガラスあるいは電極基板表面に吹き付けられて吸着、堆積し、アモルファス薄膜が形成される。また、膜の均一性を高めるため製膜プロセス中、基板は稼働ステージによってノズル下で動かすことが可能になっている。

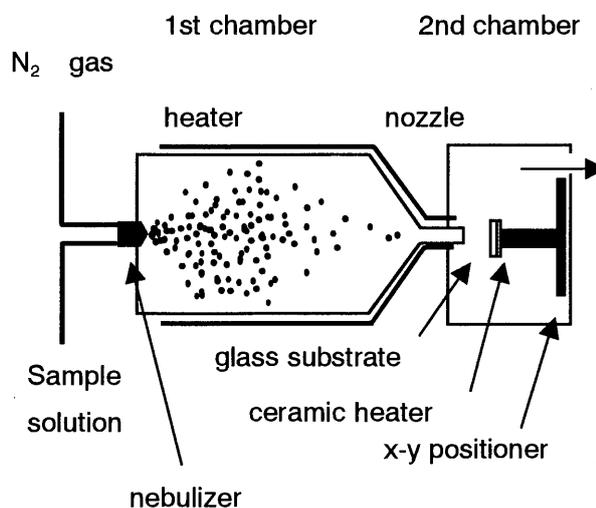


Fig. 2 Schematic illustration of spray deposition

3. 結果と考察

3.1 製膜条件と膜質

製膜条件は使用する溶媒にあわせて最適化される。キャリアガス流速、チャンバー1加熱温度は、溶媒の蒸気圧が飽和に達しない範囲で設定可能であるが、サンプル溶液供給速度は噴霧器の性能によって制限される。基板への吸着率は基板直上でのキャリアガス線速度に大きく依存するので、流速に応じてノズルの形状を変え線速度をコントロールする。基板温度はキャリアガス中に含まれる溶媒蒸気の凝結を防ぐため、ガス温度より高く保つ必要がある。

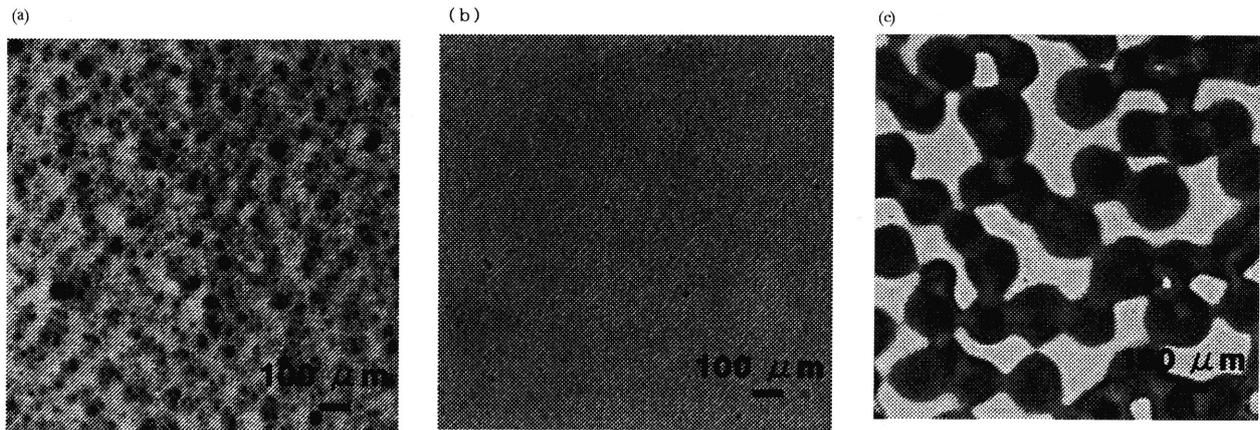


Fig. 3 Optical micrograph of MEH-PPV thin films prepared by the spray deposition
Temperature of 1st Chamber: (a) 65°C (b) 35°C (c) room temp.

有機半導体としてMEH-PPV(Fig. 1)を、溶媒としてテトラヒドロフランを用いた系での条件設定について述べる。サンプル溶液は0.0001wt%で調製し送液ポンプの流速10mL/minで供給した。キャリアガス流速を50L/minに、基板裏面温度を65°Cと固定して、チャンパー加熱温度を変えたときの膜の光学顕微鏡像をFig. 3に示す。この流速では噴霧器から基板までの飛行時間は約15秒、テトラヒドロフランの大気圧での沸点は66°Cで、(a)の条件では基板直上に達したときには溶媒はほとんど揮発している。反対に(c)の条件では微粒子中になんかの溶媒が残っている条件となる。(b)の条件では均一な膜が得られているにくらべ、(c)ではアイランド状の付着になっており、付着した溶媒が基板表面で蒸発する際に材料の凝集が起こったことが見て取れる。これに対して、溶媒がほとんど残っていない(a)でも粒状の塊が存在し(b)より平滑性、均一性が低くなっている。また、同時間の製膜の後、膜の吸光度を測定すると(a)では(b)に比べ20%以上小さい

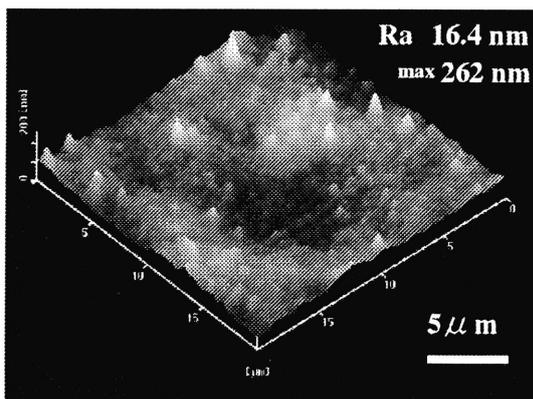


Fig. 4 AFM image of the MEH-PPV film prepared at the chamber temp. of 35°C

という結果が得られた。これは付着率が下がっていることを示している。平坦性の低下を考え合わせると、微粒子中に残留している溶媒が付着の際に重要な役割を果たしていること、溶媒がほとんど揮発した状態では基板よりも有機材料表面に優先して付着する傾向があることが推測される。原子間力顕微鏡(AFM)を用いて(b)の薄膜の表面形態観察を行った(Fig. 4)。所々に突起が見られるものの、ほぼ平坦な膜が得られている。このときの平均表面粗さRaは16.4nmとなった。この値はスピコート法で調製される一般的なポリマー薄膜に比べると3~5倍程度である。

3.2 有機 EL 素子作製への応用

実用素子の作製への応用例としてSpray deposition法による有機EL素子の作製を示す。透明電極基板ITOの上に前述(b)の条件でMEH-PPV薄膜を250nmの厚さで調製した。その基板を真空蒸着機に移し、バッファ層としてLiFを0.5nm、次いで金属陰極としてAlを80nm蒸着した。配線を施し、真空容器の中で電流-電圧-

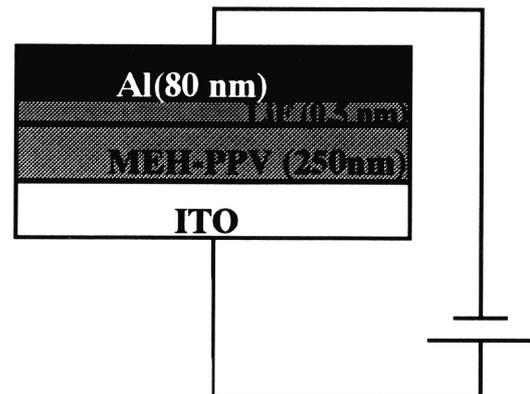


Fig. 5 Organic EL device structure

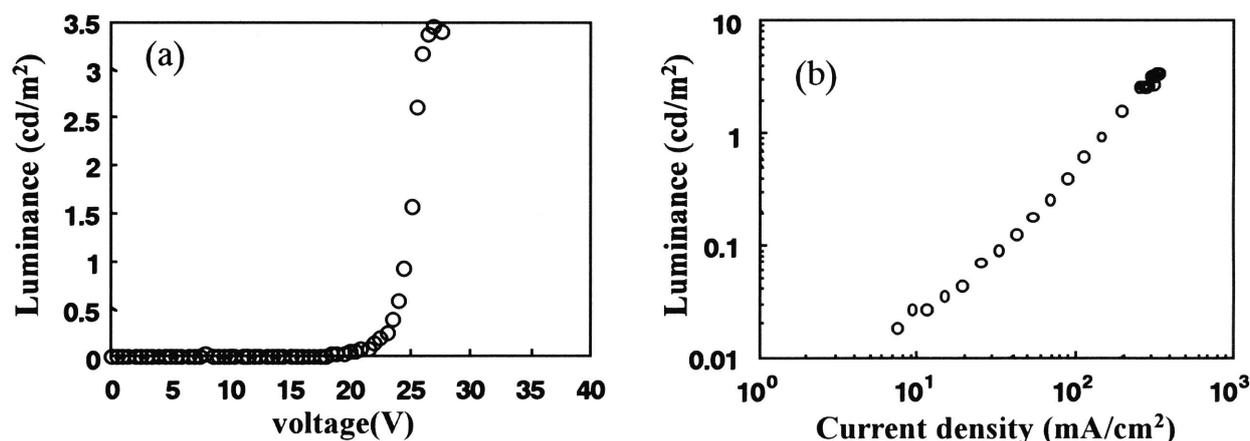


Fig. 6 (a) voltage-luminance property (b) current density-luminance property of the organic EL device with the MEH-PPV layer prepared by spray deposition

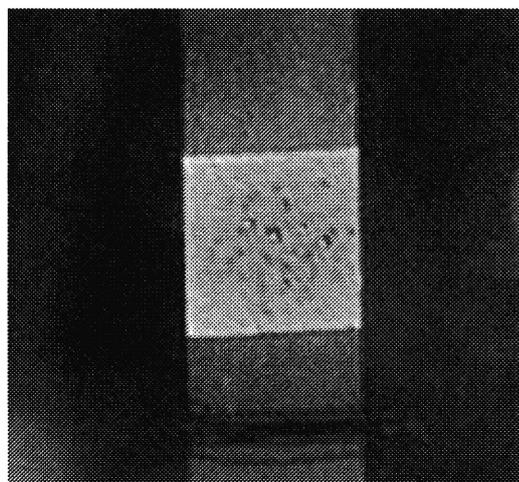


Fig. 7 Photograph of the emitting EL device prepared by spray deposition

輝度特性 (Fig. 6) を測定した。このときの最高輝度は 3.7 cd/m^2 、turn-on 電圧が 20V とスピコート法で作製された素子¹²⁾ に比べ性能は高くないものの、Fig. 7 に示したような面状発光が観測された。輝度が高くないのは膜の均一性が不十分で、もれ電流が大きいためと考えられ、turn-on 電圧が高いのは膜厚が多少大きすぎるためと考えられる。素子性能の向上のためには表面あらさの低減と膜厚の最適化が必要である。

4. 結 言

有機半導体の新規製膜法として Spray deposition 法を開発し、デバイス応用に向けた製膜条件の最適化について検討し、有機 EL 素子作製に適用した。以下に本研究で明らかになった点をまとめる

1. 従来法では不可能であった ppm 以下の濃度の有機半導体溶液から均一な薄膜の調製に成功した。
2. 本方式で調製される膜の膜質は付着時のエアロゾル微粒子中残留溶媒量に大きく依存する。
3. 本方式で調製された有機半導体薄膜は有機 EL 素子作製への応用が可能であったが、性能向上には膜の均一性を高める必要がある。

今後、本方式は高分子薄膜の積層構造や塗り分けを可能とし様々なデバイス作製のニーズに応えられる技術に発展するものと期待できる。

参 考 文 献

- 1) H. Akamatsu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga: *Nature* **173**, 168 (1954)
- 2) C. W. Tang, and S. A. VanSlyke: *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987)
- 3) T. Tsutsui: *MRS Bull.* **22**, 36 (1997)
- 4) J. H. Shon, Ch. Kloc, A. Dodabalapur, B. Batlogg: *Science* **289**, 598 (2000)
- 5) C. J. Brabec, N. S. Sariciftci and J. C. Hummerlen: *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 15 (2001)
- 6) G.H. Gelinck, T. C. T. Geuns and D.M. de Leeuw: *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1487 (2000)
- 7) L. Ma, J. Liu, S. Pyo, and Y. Yang: *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002), 362.
- 8) T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu and J. C. Sturm: *Appl. Phys. Lett.* **72**, 519 (1998)
- 9) H. Sirringhaus, T. Kawase and R. H. Friend: *MRS Bull.* **26**, 539 (2001)
- 10) S. Tash, A. Niko, G. Leising and U. Scherf: *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1090 (1996)
- 11) K. Fujita, T. Ishikawa and T. Tsutsui *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L72 (2002)
- 12) D. Braun and A. J. Heeger: *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1982 (1991)