

機関番号：33903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560681

研究課題名(和文) 紫外エキシマレーザによる導電性有機高分子の形態制御に関する研究

研究課題名(英文) Morphology Control of Conductive Organic Film using Excimer Laser

研究代表者

内田 悦行(UCHIDA YOSHIYUKI)

愛知工業大学・工学部・教授

研究者番号：20023187

研究成果の概要(和文): 高出力紫外線パルスレーザを物体に照射するとレーザアブレーションという物体の表面が除去される現象が起こる。これには、熱的溶融機構と非熱光化学反応である分子の切断機構が関与する。本研究では、有機高分子薄膜に紫外線パルスレーザを照射して薄膜の形態が変化することを吸光スペクトル実験とX線回折スペクトル実験データで実証した。この結果は、有機情報素子への展望を拓くといえる。

研究成果の概要(英文): Laser ablation of organic films is a well known phenomenon in which surface of the film etched off upon irradiation with a high intensity ultraviolet pulsed laser beam. Numerous results have indicated that both photo thermal and photochemical mechanisms may be involved in laser ablation of organic films. The change in orientation and morphology of the organic thin film has been observed after laser modification process and analyzed by UV-visible spectrometer and XRD system. This process provides a new approach to make organic field effect transistors with controllable performances and with potential applications for information processing devices and other flexible devices.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：電子工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：材料加工・処理、高分子構造・物性、高性能レーザー、有機導体、電子・電気材料

1. 研究開始当初の背景

(1) コンピュータの頭脳であるシリコンをベースとした無機半導体は、高密度集積化技術の開発で情報の大容量高速化に対応している。しかし、現在の情報社会は、研究技術者にさらなる情報の高速処理を要求している。

この要求に対して、無機デバイスの超微細加工技術に限界が見え始め、有機材料による有機電子光デバイスが脚光を浴びてきた。本研究は、この非線形光学特性に優れた有機導電性高分子薄膜の作製技術および素子化技術の確立をねらい、技法に関わるデバイ

ス界面近傍の有機分子の配列配向を紫外線レーザー照射により制御して、電気移動度特性の優れた次世代有機電子光デバイス・電界効果形トランジスタ(OFET)の高性能化を図る。この有機素子は、フレキシブルかつ大面積化が可能であり、簡易な作製プロセスで低コストのため、広い分野で産業化が見込まれる新たな産業の米と期待できる。

(2) 紫外線パルスレーザーを有機薄膜に照射した際のレーザーアブレーション機構、すなわち、熱的熔融加工機構と非熱光化学的高分子切断機構の寄与について解明する。そして、レーザーアブレーションにより高分子の形態制御を実現する。

2. 研究の目的

(1) 一様な有機高分子薄膜を作製し、レーザー照射により、分子の形態・配列配向を制御し、高移動度の有機電界効果トランジスタの設計製作条件を見出す。

(2) 有機高分子 P3HT 膜に対して、雰囲気ガスによる配列配向制御法を適用し、紫外線パルスレーザーによるレーザーアブレーション機構を解明し、精密加工・表面処理を実現する。そして、レーザーフルエンスと照射パルス数制御による表面改質条件を見出す。

3. 研究の方法

(1) 有機高分子材料として、位置規則性のある共役高分子 [Regioregular poly(3-hexylthiophene) rr-P3HT] を選択し、クロロホルムに溶解させる。主たる濃度は 0.3wt% である。

(2) 薄膜の作成法として、溶液法であるドロップキャスト法とスピコート法を選択する。溶質の濃度、溶液の滴下量、雰囲気クロロホルムの蒸気圧、さらにスピコート法については回転数、時間特性などを可変として、再現性のある一様な薄膜作製条件を見出す。スピコーター：ミカサ製 MS-A100 型、回転数 0, 50-8,000rpm、プログラム機能付。

(3) 照射レーザーの基本特性は、エキシマガス Kr+F、波長 248nm、パルス幅 25ns、出力 360mJ、ビームサイズ 8mm x 22mm、ビーム発散角度 0.5x1mrad、繰返し周波数 1Hz-60Hz である。照射光学系には焦点距離 63mm の凸レンズを使用し、レーザーを集光後の焦点からの距離の関数として試料位置が決められ、フルエンス可変のデータを収集する。エキシマレーザー装置 MPB Communication Inc. ASX-750 型

(4) 評価機器

画像顕微鏡 薄膜の表面を観察する。レーザー照射前後の段差表面を解析する。顕微鏡 MORITEX 製 SCOPEMAN MS-9000Pro 型、画像計測装置 MORITEX 製 MCP-550 型、モニタ SONY 製 TRINITRON PVM-14M1J 型

紫外可視分光光度計(UV/Vis) 薄膜の吸光度スペクトル測定に使用し、薄膜の分子構造を解析する。JASCO spectrophotometer V-630iRM 型

X線回折装置(XRD) 薄膜のX線回折角度スペクトル測定に使用し、分子面間構造を解析する。RIGAKU Corporation RAD-rX 型 線源 CuK α

導電性特性測定装置 薄膜の電気導電特性を測定する。KEITHLEY Instruments 6517B Electrometer/High Resistance Meter

4. 研究成果

(1) ドロップキャスト法とスピコート法どちらの作成法でも一様膜厚の斑のない再現性のある膜の作製を実現した。画像データならびに UV/Vis 吸光スペクトルデータで確認した。

(2) ドロップキャスト法で作製した膜の骨格面が基板に垂直配向していることを XRD 回折スペクトル測定データ $2\theta = 5.6^\circ$ (骨格面間隔 $d=1.6\text{nm}$) から確認した。スピコート法で作製した膜の骨格面は基板に垂直配向していないことを確認した。

(3) レーザー照射前後の UV/Vis 吸光スペクトルデータから、照射後スペクトル形状が変化しブルーシフトすることが確認された。

図 1 にレーザー照射前後のドロップキャスト膜の吸光スペクトルを示す。A,B,C は試料番号、数字はレーザー照射数。

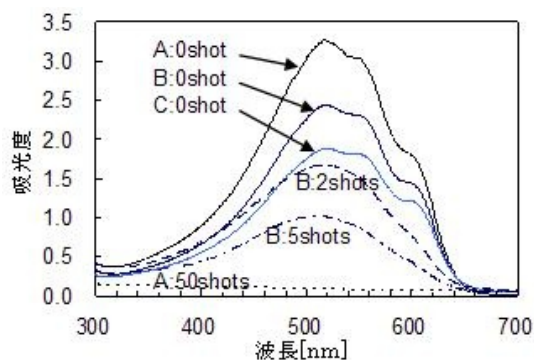


図 1 ドロップキャスト膜の吸光スペクトル

図 2 にレーザー照射前後のスピコート膜の吸光スペクトルを示す。D,E,F は試料番号、

数字はレーザー照射数。

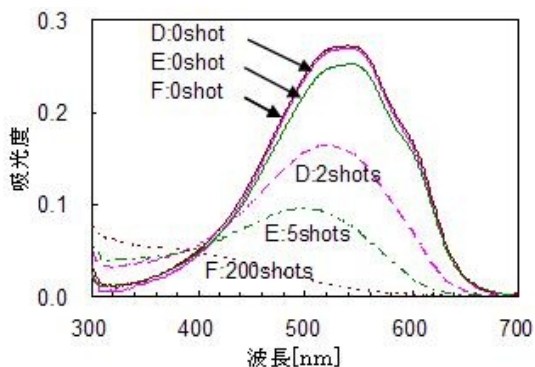


図2 スピンコート膜の吸光スペクトル

(4) レーザ照射前後のXRD 回折ピーク角度の測定データから、ドロップキャスト法で作製した膜のピーク強度が照射後に減少することから、有機高分子 P3HT 膜の骨格面が基板に対して垂直配向から水平配向に形態を変えると結論付けた。

図3にレーザー照射前後のドロップキャスト膜のXRD 回折角度スペクトル特性を示す。2θ=25°近傍のブロードなピークは基板のガラスの特性である。

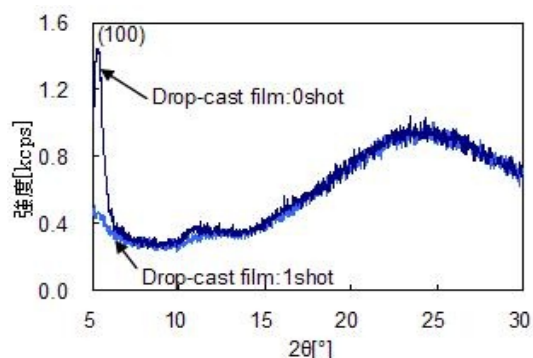


図3 ドロップキャスト膜のXRD 角度スペクトル

(5) XRD 回折スペクトルのピーク強度が、薄膜へのレーザー照射領域とXRD計測領域に影響することを定量的に調べ、定量的比較を可能とした。

(6) レーザフルエンス 0mJ/cm² ~ 80mJ/cm² に対するXRD ピーク 2θ=5.6° X線強度特性を図4に示す。項(5)の処理をして定量的比較を可能とした。

レーザーフルエンスの強弱により薄膜の改質と加工処理の特性が実測されている。40mJ/cm²以下の条件で薄膜の形態が制御できているといえる。

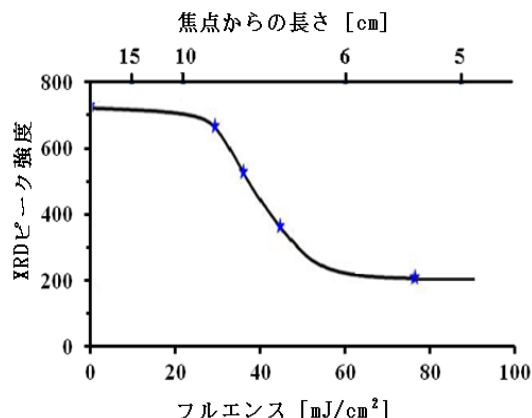


図4 レーザアブレーション特性

(7) レーザ照射により有機膜の形態が制御できるということは、骨格面を制御して導電特性を制御できることになり、この手法が有機情報素子の特性向上に有効な手法の一つであると結論付けられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 11 件)

Xiaohui Bao, Li Jiang, Yoshihisa Uchida, Jingnan Liu, Hideo Furuhashi, Masakazu Mori, Yoshiyuki Uchida, "Morphology Control of Self-assembled Organic Film using Laser Ablation" Proceedings of ICEE2009, 査読無, 2009, 1-4

Li Jiang, Xiaohui Bao, Yoshihisa Uchida, Jingnan Liu, Y.P. Kathuria, Hideo Furuhashi, Yoshiyuki Uchida, "Blue Spectral Shift of P3HT Organic Film by KrF Excimer Laser Ablation", 査読無, Proceedings of SPIE, vol.7509, 2009, pp.1-9

Yoshihisa Uchida, Niichi Hayashi, JiaSheng Ru, Xin Wang, Hideo Furuhashi, Yoshiyuki Uchida, Akihiro Kono, Gerard Touchard, "Morphology of Regioregular Polymer Thin Film Irradiated by the Excimer Laser", Proceedings of SFE2008, 査読無, 2008, pp.483-488

〔学会発表〕(計 30 件)

三輪真也、他、「レーザーアブレーションによる分子制御 成膜条件による分子状態の評価」平成 22 年度第 14 回照明学会東海支部若手セミナー、2011.3.5、名城大学

Rei Asai et al., "Morphology Control of

Organic Film using Excimer Laser", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, PACIFICHEM 2010, November 1-4, 2010, Waikoloa, Hawaii, USA

包小暉、他、「有機膜の形態に及ぼすレーザーフルエンスの効果」、平成 22 年電気学会基礎・材料・共通部門大会、2010.9.13-14、琉球大学

浅井零、他、「溶液法による有機自己組織膜の配向特性」、平成 22 年電気学会基礎・材料・共通部門大会、2010.9.13-14、琉球大学

浅井零、他、「エキシマレーザーによる有機高分子膜の形態制御」、平成 22 年度電気関係学会東海支部連合大会、2010.8.30-31、中部大学

浅井零、他、「エキシマレーザー照射による有機高分子薄膜の配向特性」、平成 21 年度第 13 回照明学会東海支部若手セミナー若手研究者研究発表会、2010.3.6、名城大学

浅井零、他、「有機薄膜のエキシマレーザー照射特性」、平成 21 年度第 9 回レーザー学会中部支部若手研究発表会、2009.11.27、名城大学

Li Jiang et al., "Blue Spectral Shift of P3HT Organic Film by KrF Excimer Laser Ablation", 2009 International Conference on Optical Instrument and Technology, Optoelectronic Devices and Integration, OIT '09, 2009.10.19-22, Shanghai, China

Xiaohui Bao et al., "Blue Spectral Shift of Organic Film by Excimer Laser Ablation", International Workshop on Nanotechnology and Advanced Functional Materials, NAFM-09, 2009.7, Pune, India

Xiaohui Bao et al., "Morphology Control of Self-assembled Organic Film using Laser Ablation", International Conference on Electrical Engineering 2009, ICEE2009, 2009.7, Shenyang, China

Li Jiang et al., "Morphology Control of Self-assembled Film using Laser Ablation", The 2009 Annual Meeting of the Institute of Electrical Engineers of Japan, 2009.3, Hokkaido University

包小暉、他、「レーザー照射による有機高分子膜の吸光度測定」、平成 20 年度照明学会東海支部若手セミナー、2009.3、名城大学

茹家勝、他、「有機 P3HT 膜の KrF エキシマレーザー照射による形態制御」、レーザー学会学術講演会第 29 回年次大会、2009.1、徳島大学

猪飼高仁、他、「有機高分子膜の作製ならびにエキシマレーザー照射特性」、レーザー

学会中部支部若手研究会、2008.12、名城大学

成田憲一、他、「溶液法で作成した有機高分子膜のレーザー照射効果」、平成 20 年度電気関係学会東海支部連合大会、2008.9、愛知県立大学

Yoshihisa Uchida et al., "Morphology of Regioregular Polymer Thin Film Irradiated by the Excimer Laser", 2008.7, Paris & Gif-sur-Yvette, Franch Republic

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.ait.ac.jp/~uchida>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内田 悦行 (UCHIDA YOSHIYUKI)
愛知工業大学・工学部・教授
研究者番号：20023187

(2) 研究分担者

内田 敬久 (UCHIDA YOSHIHISA)
愛知工業大学・工学部・准教授
研究者番号：20367626

(3) 連携研究者

()

研究者番号：