

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04576

研究課題名（和文）有機半導体の溶融転写成膜における融液流動過程の解析

研究課題名（英文）Analysis of melt flow process in melt transfer printing of organic semiconductors

研究代表者

市川 結（Ichikawa, Musubu）

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：80324242

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：溶融転写法で製膜した有機半導体薄膜の表面形状を解析することで、メニスカス力を定量することに成功した。材料力学で良く知られている等分布荷重下における両端固定梁の最大たわみを表す式で、転写薄膜の表面の「へこみ」を解析し、メニスカス力を求められることを明らかにした。定量には、メニスカスを保持するよう流動状況に留意し、また、「へこみ」の解析においてステップ・テラス構造を利用しなければならぬことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機半導体は柔軟な基板上に作られるため、従来のシリコン半導体では作製困難なデバイスの実現が期待される。また、デバイスの低コスト化も期待されている。溶融転写法は、真空を用いず製膜できることからデバイスの低コスト化に寄与し、また、有機溶媒を用いないことから環境や人体への負荷を低減することができる。本研究は、有機エレクトロニクスの発展に寄与するものである。

研究成果の概要（英文）：The meniscus force has been successfully quantified by analyzing the surface topography of organic semiconductor thin films deposited by the melt transfer method. It was found that the meniscus force can be determined by analyzing the surface "dent" of the transferred thin film using an equation that expresses the maximum deflection of a fixed beam at both ends under an equally distributed load, which is well known in the mechanics of materials. For quantification, it was clarified that flow conditions must be taken into account to maintain the meniscus and that the step-terrace structure must be utilized in the "dent" analysis.

研究分野：有機半導体科学

キーワード：有機半導体 成膜法 無溶剤 非真空

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機 EL テレビが実用化され、有機デバイスの研究開発が益々進展している中、さらなるキャリア（電子、ホール）移動度の向上が求められている。一方、有機半導体は、原子間が共有結合やイオン結合などの強い化学結合でつながれた無機半導体とは異なり、分子がファンルワール力などの弱い力で結ばれているため、キャリア輸送性が無機半導体に比べて劣る。そのため、分子配向制御、結晶方位制御、単結晶化が重要である。

結晶方位を制御した有機半導体の薄膜単結晶の作製方法が盛んに検討され、連続エッジキャストと呼ばれる優れた方法が開発された。この方法は、溶液からの再結晶過程を用いるため、コスト優位性のある溶液塗布プロセスである。しかし、有機半導体は溶媒溶解性が乏しいため、優れた溶解性を持つ塩素系溶剤が必要であり、人体・環境負荷が大きい。特に、連続エッジキャスト法は希薄溶液を用いるため、大量の塩素系溶剤が必要となる。

一方、環境負荷への懸念から、無溶剤プロセスの開発が盛んに行われるようになってきた。研究代表者らも、薄膜形成時に有機溶剤を、そして言うまでもなく真空も用いない有機半導体成膜手法として、溶融転写法を開発した[参考文献 1, 2]。

2. 研究の目的

溶融転写では、基板と転写フィルム版（スペーサー付きポリイミドフィルム）の間で、液体架橋した融解した有機半導体が、メニスカス力によって流動し（図 1）、融液薄膜となり製膜されたと考えている。本研究では、メニスカス力が、転写フィルムを基板に押し付け融液を押し広げる原動力であることを明らかにし、メニスカス力を定量することを目的とする。

3. 研究の方法

これまでに溶融転写を行ってきた NTCDI-Cn（図 2、図は n=13）を試料として用い、溶融転写で作製した薄膜の表面形態を精査し、メニスカス力を定量する。そのために、フォトレジストでパターニングしたスペーサーを持つ転写版（図 3）を用いる。スペーサーを図のようにすることで、転写フィルムを両端固定梁とみなすことができ、理論式を用いた解析が可能である。

4. 研究成果

(1) 転写膜表面の観察

図 3 に示した転写版で作製した転写膜（NTCDI-C15）の表面を AFM で観察した結果を図 4 a に示す。スペーサー間の距離が 100 μm の部分で転写製膜された膜を観察している。細長い空隙部分に製膜されており、転写フィルムは凹版として働いていることを確認した。

転写製膜されたライン状の薄膜は、ラインの中央部が凹んでいることが分かる。この凹みはメニ

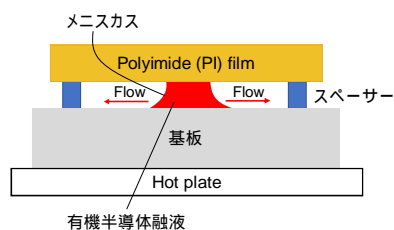


図 1 溶融転写の模式図

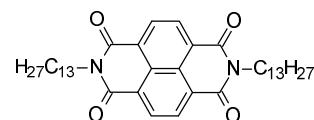


図 2 NTCDI-C13

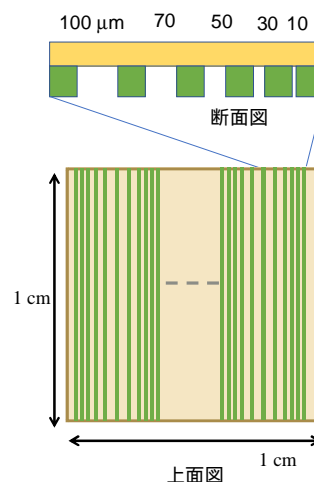


図 3 転写フィルム版(凹版)のフォトレジストスペーサーのパターン

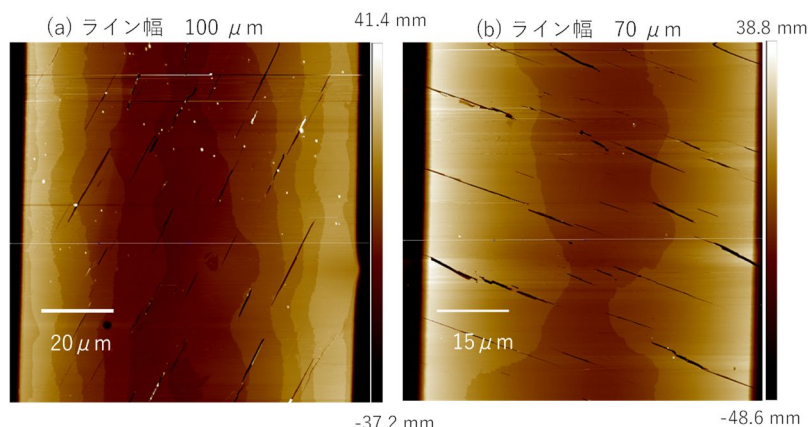


図 4 スペーサー間距離が異なるライン状転写膜の表面 AFM 像
スペーサー間距離 (a) 100 μm、(b) 70 μm.

スカス力によって生じていると考えられる。すなわち、図5に示すように、スペーサーによって支えられた凹版のフィルムを梁とみなすと、メニスカス力によって凹版フィルムがたわみ、結果として、転写薄膜の上部が凹んだと考えられる。スペーサー間隔が 70 μm の部分の転写膜は、ライン中央部の凹み (AFM 像: 図4b) が小さくなることも、たわみが版のフィルム部を押し下げることによって生じていることを示している。

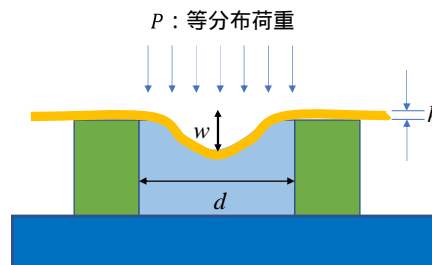


図5 解析モデル

(2) ヘこみの解析方法 - 理論式

材料力学によると、等分布荷重 (P) が掛かった両端固定梁の最大たわみ (w) は、式(1)で与えられる。

$$w = \frac{d^4}{32Eh^3} P \quad (1)$$

ここで、 d 、 E 、 h はそれぞれ、梁の長さ (= 固定両端間の距離)、梁のヤング率、梁の厚さである。スペーサーの間隔 (= ライン状の転写膜の幅) が d 、ポリイミドフィルムのヤング率と厚さが E と h に対応するため、転写膜で実測された「へこみ」を w とすると、式(1)を用いて等分布荷重 P を求めることができる。

(3) ヘこみの解析方法 - ヘこみの定量

AFM 像の断面プロファイルから「へこみ」を定量できなかった。理由は、AFM では、走査範囲が 100 μm と長い場合、平坦補正が極めて困難となるためである。

しかし、実験に用いた NTCDI-Cn は、溶融転写で平坦性の高い結晶性薄膜を形成し、その表面には、図4に観られるようにステップ・テラス構造が現れる。そこで、「へこみ」を、AFM 像に現れたステップの数とステップ1段あたりの高さの積で見積もった。図4aの場合、左側のステップ数は5、右側のステップ数は4と求まる。ステップ段差は、AFM から 3.76 nm と求められ、「へこみ」は、左右のステップ数の平均値 4.5 から 16.9 nm と求められる。

(4) メニスカス力の定量化

図6に、スペーサー間隔が 10 ~ 100 μm の各ライン状転写膜の中央の「へこみ」を、スペーサー間隔の関数として表したグラフを示す。試料として NTCDI-C12 を用いている。スペーサー間隔が大きくなると急激に「へこみ」が増加することが分かる。注意：この実験では、スペーサー間隔が小さいときも「へこみ」が生じるよう、転写版に用いるポリイミドフィルムの厚さを図4に示す転写膜を作製したときより薄くしている。そのため、「へこみ」の値が(3)の場合と異なっている。

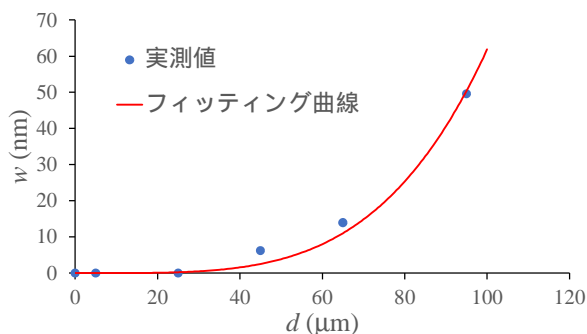


図6 ヘこみ (w) のスペーサー間距離 (d) 依存性

「へこみ」とスペーサー間隔の関係を式(1)でフィッティングした結果をグラフに合わせて示してある。フィッティングの相関係数 R^2 は 0.99 で、実験データは式(1)を用いて解析できることが分かった。フィッティング結果と、ポリイミドフィルムのヤング率 (文献値)、厚さ (実測値) から、等分布荷重 P は 795 Pa と求められた。転写凹版は、メニスカス力によって基板に押し付けられていると考えられることから、溶融転写におけるメニスカス力を定量化することができた。

(5) 今後の展望と研究成果の位置づけ、インパクト

本研究では、メニスカス力を定量化するために、メニスカス力の解析に影響を与える各種の要因を明らかにすることを行った。その結果、メニスカス力の解析には、流動後もメニスカスを維持していることが不可欠であり、解析に適した成膜を行う必要があることが分かっている。これらに留意することで、定量性が向上した。一方、解析用実験に不可欠なラボ作製のポリイミドフィルムの物性値のばらつきの影響が顕著に表れることも明らかになってきた。今後、材料の表面

張力がメニスカス力に与える影響を明らかにするためにも、ポリイミドフィルムの力学物性を正しく計測・評価したうえで、解析を行っていく必要がある。

本研究の対象である溶融転写法は、真空蒸着法で作製した薄膜と同等のトランジスタ性能を示す薄膜を作製できることが実験的に示されている。有機半導体の溶融成膜の理解が進むことで、非真空プロセス、塩素系溶媒不使用の有機半導体成膜技術が深化し、その優位性によって有機半導体エレクトロニクスの発展に寄与する。

参考文献

1. A. Ohyama, N. Hirata, N. Oguma, M. Ichikawa, "Solvent-free printing process for organic transistors using a naphthalene diimide bearing long alkyl chains", *Org. Electron.*, **63**, 300-304 (2018).
2. Ohyama, J. Miyazawa, Y. Yokota, N. Hirata, N. Oguma, M. Ichikawa, "Printing technology based on isotropic liquid phase of naphthalene diimide derivatives for n-type organic transistors", *Org. Electron.*, **58**, 231-237 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ohyama Atsuro, Hirata Naoki, Oguma Naomi, Ichikawa Musubu	4. 巻 53
2. 論文標題 Experimental Investigation of naphthalene based organic thin-film transistors by combining a polymer dielectric and a carrier injection layer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics D: Applied Physics	6. 最初と最後の頁 335102 ~ 335102
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6463/ab8b04	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 三浦 佑介、金森 アヌーシュ、平田 直毅、小熊 尚実、市川 結
2. 発表標題 パターニング溶融転写法を用いた鎖長の異なるアルキル基を有するナフタレンジイミド誘導体融液のメニスカス力の定量化
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂本 龍幸、阿知葉 駿介、市川 結
2. 発表標題 非対称型NCTDI誘導体の溶融転写による薄膜形成とトランジスタ特性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平良 陸、杉原 真人、平田 直毅、市川 結
2. 発表標題 ピリジル置換ナフタレンジイミド誘導体を用いた有機薄膜トランジスタ
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福田 尚輝、阿知葉 駿介、市川 結
2. 発表標題 頭尾型ナフタレンジイミド誘導体の真空蒸着による薄膜形成の最適化とトランジスタへの応用
3. 学会等名 2022年応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Naoki Fukuda*, Shunsuke Achiha, Musubu Ichikawa
2. 発表標題 Optimization of thin-film formation of naphthalene tetracarboxylic diimide derivatives with head and tail structure and application to transistors
3. 学会等名 EM-NANO2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------