

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21246118

研究課題名（和文）CNT 透明電極を用いた有機 EL デバイスの作成評価と有機薄膜形成の動的計測

研究課題名（英文）Dynamic measurement on fabricating an organic thin film and evaluation of organic EL devices with CNT transparent electrode

## 研究代表者

山口 由岐夫（YAMAGUCHI YUKIO）

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：20332570

研究成果の概要（和文）：塗布・乾燥過程における低分子有機薄膜の形成ダイナミクスを *in-situ* で蛍光特性を測定し明らかにした。ホール注入性やホール輸送性に関するデバイス特性を評価し、蒸着膜と同等の結果を得た。

研究成果の概要（英文）：We elucidated the dynamics of the formation of low-molecular-weight organic thin films in the process of coating and drying by measuring *in-situ* fluorescent properties. We obtained a fairly good device characteristics on the hole transport and hole injection property of wet-coated thin films as much as that of vapor-deposited films.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	15,100,000	4,530,000	19,630,000
2010 年度	10,200,000	3,060,000	13,260,000
2011 年度	10,200,000	3,060,000	13,260,000
年度			
年度			
総計	35,500,000	10,650,000	46,150,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、反応工学、プロセスシステム

キーワード：塗布乾燥プロセス 有機 EL

## 1. 研究開始当初の背景

有機分子デバイスの幕が開けようとしている。産業応用において、有機半導体の最初の応用は電子コピー用の OPC（有機光導電体：Organic Photo Conductor）である。30 年の時を経て、本格的な応用が始まる。有機分子材料は熱や光に弱く劣化しやすいという欠点を有するが、ナノ結晶化により耐久性は飛躍的に改善される。有機分子は光吸収スペクトルを始め光物性を分子設計できることに加えて、塗布という極めて高効率で安価

なプロセスにより有機デバイスを製造できる特徴がある。有機薄膜の分子設計による発光波長の制御と電荷移動度の改良により、有機半導体デバイスが安価でエネルギー効率の高い発光デバイスとして実現されつつある。さらに、製造プロセスの改良による安価で性能劣化の少ない高効率な有機デバイスを製造する必要がある。つまり、現状の気相系の蒸着法から液相系の塗布法による低コスト化と高効率化である。

## 2. 研究の目的

- (1) 液相系の低分子有機 EL 薄膜の塗布法により作製する。
- (2) 塗布プロセスにおける固相析出過程のダイナミクスを *in-situ* 測定により明らかにする。
- (3) 最終的に蒸着法と同等以上の性能を得ること。

## 3. 研究の方法

塗布・乾燥過程に析出する相変化過程の蛍光特性 (PL) を測定することにより、過冷却の深さなどを測定する。そして、製膜された薄膜の物性を測定しデバイス特性との関係を明らかにする。結局、製造プロセスとナノ構造と物性の関係を明らかにするために、塗布乾燥プロセスを制御し PL を *in-situ* 測定した。

## 4. 研究成果

塗布・乾燥過程における低分子有機薄膜の形成ダイナミクスを明らかにした。

- (1) **塗布薄膜形成の動的計測**：In-situ計測としてPL (蛍光) のスペクトル変化を計測した。(図1参照) 同時に、重量変化や薄膜の表面温度変化を測定した。ポイントは溶液状態から有機分子が析出し、最終的に固相薄膜に動的に変化する状態を知ることにある。これにより、プロセス特性としての乾燥速度に依存した過飽和度と析出した固相の物性の相関を知ることである。その結果、乾燥速度が速いと結晶が析出する臨界過飽和度は高くなる。しかも、溶解度の低い有機分子は臨界過飽和度は高い。(図2参照)

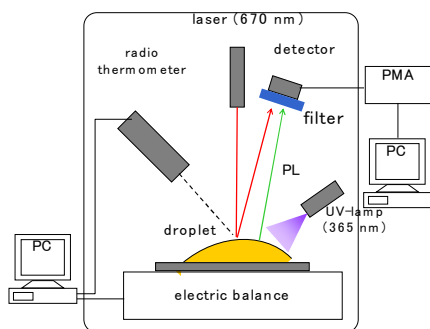


図1 蛍光、温度、重量、反射光の同時測定装置

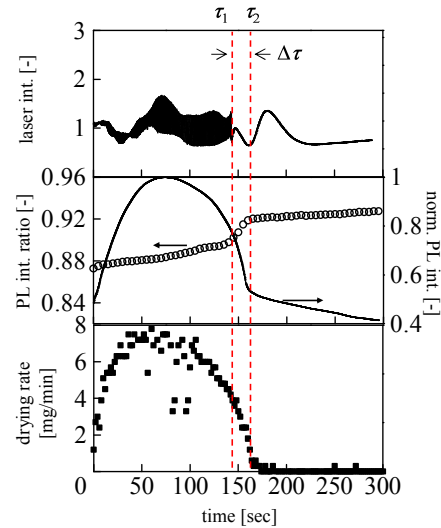


図2 薄膜表面反射、蛍光特性および乾燥速度の同時測定結果

- (2) **塗布薄膜の物性測定**：X線回折スペクトル、示差熱分析スペクトル、TG-DTA分析とmass同時分析などから膜の結晶性と残存溶媒の量を知ることができた。その結果、乾燥速度が速いほど結晶子が小さくアモルファスに近づくことや、残存溶媒量が少なくなることがわかった。残存溶媒量が少なくなるとd-space (結晶内の間隔) は小さくなる。その結果、光学バンドギャップ (吸光度の波長依存性から求める) は小さくなる。つまり、d-space が小さくなり、バンドギャップが小さくなる。以上、(1)の結果と重ねると、乾燥速度は臨界過飽和度を決定し、析出する結晶の大きさや内部構造を決め、塗布薄膜の物性に大きな影響を与えることがわかった。(図3参照)

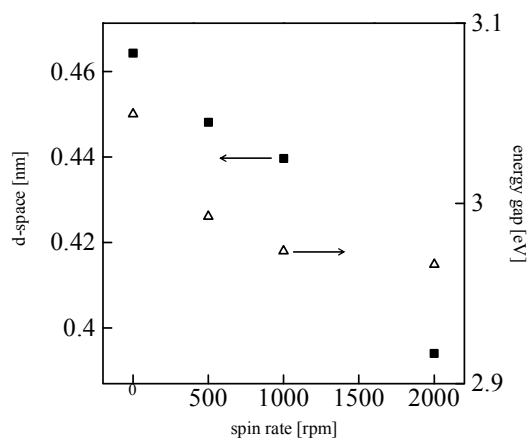


図3 塗布スピン速度と薄膜物性

- (3) 蒸着膜との比較：有機蒸着膜の構造は基板温度と蒸着速度で決まる。基板特性の影響は蒸着初期の核発生に現れる。基板温度が結晶化温度よりも低いときはアモルファスであり、高いときは結晶化する。塗布膜と比較するには、それぞれの製膜の最適化を行わないと簡単に比較はできない。(図4参照)我々は、デバイスとしての界面ホール注入性と移動度を測定した。塗布膜は蒸着膜に比較して同等であった。

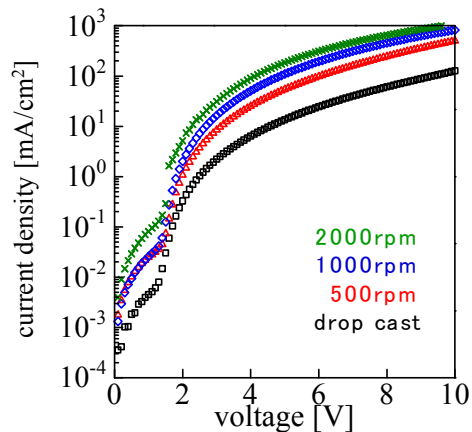


図4 スピンのコートによる塗布膜の電圧・電流特性

#### 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7件)

- ① S. Ohta, P. Shen, S. Inasawa, and Y. Yamaguchi, "Size- and surface chemistry-dependent intracellular localization of luminescent silicon quantum dot aggregates," *J. Mater. Chem.*, **22** (21), 10631-10638 (2012). 査読有, [DOI: 10.1039/C2JM31112G](https://doi.org/10.1039/C2JM31112G)
- ② S. Ohta, S. Inasawa, and Y. Yamaguchi, "Size control of phase-separated liquid crystal droplets in a polymer matrix based on the phase diagram," *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **50** (12), 863-869 (2012). 査読有 [DOI: 10.1002/polb.23071](https://doi.org/10.1002/polb.23071)
- ③ Susumu Inasawa and Yukio Yamaguchi, "Self-organized pattern formation of cracks perpendicular to the drying direction of a colloidal suspension," *Soft Matter*, **8** (8), 2416-2422 (2012). 査読有, [DOI:10.1039/C2SM07186J](https://doi.org/10.1039/C2SM07186J)

- ④ M. Fujita and Y. Yamaguchi, "Mesoscale modeling for self-organization of colloidal systems," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **15** (1-2), 8-12 (2010). 査読有, [DOI:10.1016/j.cocis.2009.06.001](https://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.06.001)
- ⑤ K. Oku, S. Inasawa, Y. Tsuji and Y. Yamaguchi, "In-situ measurements of the formation of conductive organic thin films during solvent evaporation," *International Society of Coating and Technology*, 145-148 (2010). 査読無, URL:[http://www.iscst.org/pages/ISCST\\_Conf/ISCST2010/Tuesday%20Sessions/TechSession4\\_Drying/3.oku.pdf](http://www.iscst.org/pages/ISCST_Conf/ISCST2010/Tuesday%20Sessions/TechSession4_Drying/3.oku.pdf)
- ⑥ S. Ohta, S. Inasawa, O. Koike, M. Fujita, and Y. Yamaguchi, "Formation of well-aligned thin films of rod-like nanoparticles via solvent evaporation: A simulation study," *Appl. Phys. Express*, **2** (6), 065002-1-3 (2009). 査読有, [DOI:10.1143/APEX.2.065002](https://doi.org/10.1143/APEX.2.065002)
- ⑦ H. Sugime, S. Noda, S. Maruyama, and Y. Yamaguchi, "Multiple "optimum" conditions for Co-Mo catalyzed growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube forests," *Carbon*, **47** (1), 234-241 (2009). 査読有, [DOI:10.1016/j.carbon.2008.10.001](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.001)

[学会発表] (計23件)

- ① Yoshiko Tsuji and Yukio Yamaguchi, Effect of fabrication process on nanostructure and properties of organic semiconductor thin films, The 4th Asian Coating Workshop, 2012.5.7, Taipei, Taiwan
- ② Yukio Yamaguchi, The multi-scale structure formation of nanoparticles in colloidal solutions during coating and drying, The 4th Asian Coating Workshop, 2012.5.7, Taipei, Taiwan
- ③ Susumu Inasawa, Yoshihisa Hirano, and Yukio Yamaguchi, Drying-induced formation and deformation of colloidal films at air-liquid interface, The 4th Asian Coating Workshop, 2012.5.7, Taipei, Taiwan
- ④ Norito Iwamuro, Susumu Inasawa, and Yukio Yamaguchi, Sudden formation of particle condensed layer from colloidal suspension during drying, The 4th Asian Coating Workshop, 2012.5.7, Taipei, Taiwan

- ⑤ Hajime Tanabe, Yoshiko Tsuji, and Yukio Yamaguchi, Control of the nanostructure and property of phosphorescent organic small molecular thin films using host-guest system fabricated by solution process, The 4th Asian Coating Workshop, 2012.5.8, Taipei, Taiwan
- ⑥ Naoya Tsutsumi, Yoshiko Tsuji, and Yukio Yamaguchi, Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide thin films by spray pyrolysis, The 4th Asian Coating Workshop, 2012.5.8, Taipei, Taiwan
- ⑦ 堤直也, 原千鶴, 辻佳子, 山口由岐夫, 霧化成膜による SnO<sub>2</sub>:F 透明導電膜の構造と物性、化学工学会第 77 年会、2012.3.17、工学院大学（東京都）
- ⑧ 奥圭介, 稲澤晋, 辻佳子, 山口由岐夫, 塗布乾燥過程における低分子有機半導体の構造形成ダイナミクス、化学工学会第 77 年会、2012.3.17、工学院大学（東京都）
- ⑨ 岩室徳人, 辻佳子, 奥圭介, 山口由岐夫, ウェットプロセスで作製した有機 EL 用半導体薄膜の構造と物性、化学工学会第 43 回秋季大会、2011.9.15、名古屋工業大学（愛知県）
- ⑩ 辻佳子, 山口由岐夫, 低分子有機半導体薄膜の構造と物性、化学工学会第 43 回秋季大会、2011.9.15、名古屋工業大学（愛知県）
- ⑪ 山口由岐夫, 塗布乾燥における構造形成と性能、化学工学会第 43 回秋季大会(招待講演)、2011.9.15、名古屋工業大学（愛知県）
- ⑫ 小池修, 藤田昌大, 山口由岐夫, 誘起される粒子系構造と粘度の関係、化学工学会第 43 回秋季大会、2011.9.15、名古屋工業大学（愛知県）
- ⑬ 稲澤晋, 平野祥久, 山口由岐夫, 乾燥に伴うコロイド粒子膜の形成・変形と気液界面の挙動、化学工学会第 43 回秋季大会、2011.9.15、名古屋工業大学（愛知県）
- ⑭ Masahiro Fujita, Osamu Koike, Yukio Yamaguchi, Simulation Model of Drying Colloidal Suspension on Substrate, The 3<sup>rd</sup> Asian Coating Workshop, 2011.7.4, 北九州市
- ⑮ Kohei Yamaguchi, Yoshihisa Hirano, Susumu Inasawa, Yukio Yamaguchi, Control of anisotropic refractive indices of colloidal particulate films formed by drying of colloidal suspension, The 3<sup>rd</sup> Asian Coating Workshop, 2011.7.4, 北九州市

〔図書〕（計 1 件）

- ① 山口由岐夫, 他、丸善出版、改訂七版 化学工学便覧、2011、1019-1024

〔その他〕

ホームページ等

<http://ymfs.chem.t.u-tokyo.ac.jp/publications-j.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山口 由岐夫 (YAMAGUCHI YUKIO)  
 東京大学・大学院工学系研究科・教授  
 研究者番号：20332570

### (2) 研究分担者：なし

### (3) 連携研究者：なし