

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：54601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04161

研究課題名（和文）VOCフリー塗布成膜技術による配向制御した有機pn接合界面の創成

研究課題名（英文）Orientation-controlled organic pn junction interface by VOC-free deposition technique

研究代表者

三崎 雅裕（Misaki, Masahiro）

奈良工業高等専門学校・電気工学科・准教授

研究者番号：00462862

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：高分子材料の分子配向制御法として知られる摩擦転写法を低分子材料の薄膜化技術として発展させることに成功した。ポリエチレンオキドは低分子材料のバインダーとして機能し、低分子の摩擦転写において重要な役割を果たすことを明らかにした。摩擦転写後、ポリエチレンオキドはエタノール等の有機溶媒によって除去することも可能であったが、除去せずにイオン液体のドーピング促進剤として有効活用できることも見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

揮発性有機化合物を用いない塗布成膜技術は、環境や人体への負荷を低減することが可能で、プリントドエレクトロニクスの実用化における共通基盤技術の発展に寄与するものである。また、イオン液体を用いたドーピング技術の検証は、有機エレクトロニクスの基本原理に関わるものであり、学術的な意義がある。

研究成果の概要（英文）：Friction transfer technique, which is known as a method for controlling molecular orientation of conjugated polymers, has been successfully developed as a thin film formation for small molecule organic semiconductors. Polyethylene oxide, which could be removed by organic solvents such as ethanol, was found to function as a binder for small molecules and to play an important role in the formation of small molecule films. We also found that Polyethylene oxide could be effectively utilized as a doping accelerator for ionic liquids.

研究分野：有機半導体科学

キーワード：有機半導体 成膜法 イオン液体 ドーピング

1. 研究開始当初の背景

有機 EL はスマートフォンや 4K テレビ等のディスプレイ、照明にも用いられるようになった。有機薄膜太陽電池、有機メモリ、有機センサー、有機 TFT 等の研究開発も活発化しているものの、本格的な実用化には至っていない。有機 EL は外部から電圧を印加して動作する受動素子であるのに対し、有機薄膜太陽電池等は内部電界により動作する能動デバイスであることから、有機半導体の低キャリア密度が実用化の大きな障害になっている。この問題を解決する方法として、例えば、ポリアセチレンのヨウ素のドーピングに見られるように、有機半導体に対するドーピングが有効な手段である。

一方、これらの有機半導体デバイスの製造技術として、現在主流となっている真空蒸着法等のドライプロセスでは、良質な界面を有する多層構造（機能分離構造）を形成しやすいため、デバイスの高性能化を実現することができる。これに対して、スピコート法等のウェットプロセスでは、半導体層を塗り重ねることが難しく、単層構造では高性能化を実現し難い。近年、従来のエレクトロニクス製造に根本的な変革をもたらす技術として、プリンテッドエレクトロニクスの研究・開発が加速化している。しかし、インクとして用いる揮発性有機化合物（VOC）はその直接的な影響のみならず、太陽光を受けて化学反応を起こすと光化学オキシダントや浮遊粒子状物質発生の原因になるため、VOC を用いない汎用的な塗布成膜技術の開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、プリンテッドエレクトロニクスの実用化における共通基盤技術の構築を目指し、VOC を用いない成膜技術として摩擦転写法を活用した（図 1）。摩擦転写法とは、高分子固体をガラス等の滑らかな基板の上に擦り付けるといった簡便な成膜方法である。従来、高分子の分子配向制御法として発展した成膜法であり、使用される材料は主に高分子材料に限定されていた。更に汎用的な塗布成膜技術として深化させるためには、低分子材料においても薄膜化の手法を確立する必要があり、これを第一の目的とした。一方、摩擦転写法でも、他の塗布成膜技術と同様に塗り重ねることは難しく、有機半導体デバイスの高性能化を実現することは難しい。そこで、イオン液体を用いたドーピング技術を確立・発展させることを第二の目的とした。

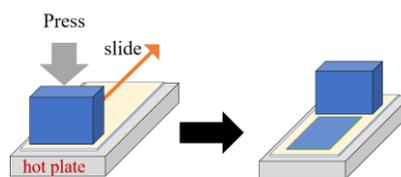


図 1 摩擦転写法
(VOC フリー塗布成膜技術)

図 1 摩擦転写法 (VOC フリー塗布成膜技術)

3. 研究の方法

摩擦転写法は、直接固体から固体膜を得ることが特徴である。もし試料が粉末状態であれば、成膜に先立ち、加圧形成してペレット状に加工する必要がある。これまで摩擦転写法に使用された材料が高分子材料に限定された主な理由は、低分子材料ではペレット化できない（或いは、たとえできたとしてもペレットの強度が弱く、摩擦転写時に崩れてしまう）ためであった。この問題を解決するため、本研究では、ベースとなる高分子材料に対して低分子材料をブレンドすることで、強度の強い混合ペレットを形成し、それを摩擦転写法に利用した。まず、ベースとなる高分子材料の選定および混合ペレット形成を行った。次に、この混合ペレットを使用し、転写時の基板温度、圧力、掃引速度の三つのパラメータを制御して成膜の可否を判断した。最後に、摩擦転写膜を実装した有機半導体デバイスへの応用を試みた。更に、イオン液体を有機半導体膜中にドーピングした有機 EL や有機フォトダイオード（有機 PD）を試作することで、単層構造のデバイス（単層デバイス）の高性能化を試みるとともに、有機 pn 接合界面へ及ぼす影響についても検討した。

4. 研究成果

(1) 混合ペレットによる低分子材料の摩擦転写

低分子系のモデル材料として、最初に、銅フタロシアン（CuPc）を選定し、摩擦転写法適用の可否を検討した。まず、CuPc 粉末（単体）では、脆弱なペレットしか形成されず、摩擦転写試験が不可能であった。試行錯誤の結果、ベースとなる高分子材料として、粘度の高いポリエチレンオキシド（PEO）が適していることを見出した。図 2 に示すように、CuPc（65.5mg）と PEO（66.0mg）を重量比 1:1 の割合で混合（ミキサーを使用）し、約 50MPa で 2 時間加圧することで、直径 10mm の混合ペレットを形成することに成功した。PEO を混合したペレットの強度は、混合しない場合に比べて格段に向上し、これによって摩擦転写試験が可能となった。

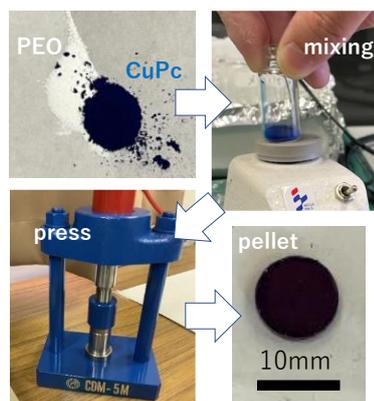


図 2 混合ペレットの形成方法

摩擦転写時の条件は、掃引速度を 0.6m/min に固定し、基板温度 (25~100°C) および圧力をパラメータとして最適化を行った。その結果、基板温度 80°C、圧力 $9.0 \times 10^4 \text{kg/m}^2$ の時に青色の半透明膜が基板に付着した (図 3)。顕微鏡で拡大すると、摩擦転写膜特有の転写方向に平行なストライプ状の構造が見られた。吸収スペクトルでは、CuPc 特有の Soret 帯 (400nm 付近) および Q 帯 (550~750nm) の吸収ピークが観察された。掃引速度と圧力と基板温度を精緻に制御することで CuPc 摩擦転写膜を形成できた。

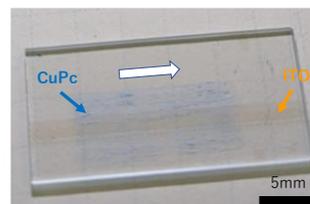


図 3 CuPc/PEO 摩擦転写膜

(2) CuPc および TiOPc 摩擦転写膜を実装した有機 PD の試作

CuPc 摩擦転写膜はガラス基板のみならず、酸化錫インジウム (ITO) 付ガラス基板にも成膜することができたため、デバイス化が可能となった。しかし、CuPc 摩擦転写膜の吸光度は低く、有機 PD の活性層としての利用は難しいことから、正孔輸送層 (HTL) として実装した。活性層としてポリチオフェン (P3HT) とフラーレン誘導体 (PCBM) を 1:0.7 の混合比で混ぜた 1wt% のクロロホルム溶液を調整し、スピコート法で CuPc 摩擦転写膜上に成膜した。最後に真空蒸着法でアルミニウム (Al) 電極を形成することで、ITO/CuPc/P3HT:PCBM/Al の構造からなる有機 PD を試作した。しかし、膜中に残存する PEO の影響のため、有機 PD としての機能を確認することはできなかった。詳細を調べるため、酸化膜付きの Si ウェハ上にて CuPc 摩擦転写膜を形成し、トップコンタクト・ボトムゲート型トランジスタを試作して、エタノールによるリンス (PEO の除去) の前後の電気特性を評価した。その結果、リンス前ではゲート電圧による変調が見られなかったが、リンス後は良好な出力特性が観察された。したがって、CuPc 摩擦転写膜の有機 PD・トランジスタへの実装においては、PEO の除去が不可欠であると結論付けた。しかし、この PEO の除去の際、一部の CuPc 膜の剥離も同時に引き起こすため、リンスの過程は慎重に行う必要があった。一方、CuPc よりも高い光電変換機能を持ったチタニルフタロシアニン (TiOPc) において同様の実験を行ったところ、光照射前後で約 50mV の電圧差が観測され、PEO の除去なしでも有機 PD として機能することが確認された (図 4)。

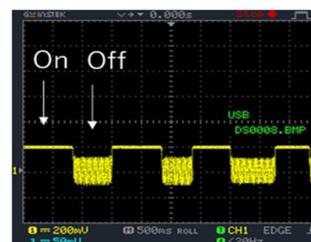


図 4 試作した有機 PD の特性

(3) Alq₃ 摩擦転写膜を実装した有機 EL の試作

低分子摩擦転写を実装した有機 EL の実現に向けて、トリス (8-キノリノラト)アルミニウム (Alq₃) の摩擦転写試験を行った。Alq₃ においても、CuPc や TiOPc と同様に PEO との混合ペレットの有効性が認められた。興味深いことに、摩擦転写条件は PEO のみに依存し、使用する低分子の種類や形状に依存しないことが判明した。このことは、PEO が基板に摩擦転写される際に、低分子も同時に転写されることを示唆している。図 5 に示すように、Alq₃ の場合、CuPc や TiOPc とは異なり、ITO 基板上に成膜することができず、研究期間中に有機 EL へ実装することはできなかった。

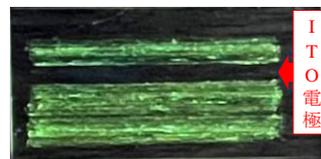


図 5 UV 照射した Alq₃ 膜

有機 PD のような能動デバイスにおいては PEO を除去することが好ましいが、有機 EL のような受動素子では、必ずしも PEO を除去する必要はなく、その有効利用が望まれる。例えば、青色発光材料のポリジオクチルフルオレン (PFO) 膜を 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム=ビス (トリフルオロメチルスルホニル)イミド (EMI-TFSI) に 120°C で 1 時間浸漬させることで、単層で発光する有機 EL (単層有機 EL) が実現できる (参考文献 1, 2)。本研究では、イオン液体のドーピングの際、PEO を含有した PFO 膜を用いることによって、加熱することなく常温で、且つ、短時間 (数分) で EMI-TFSI を膜内にイオン液体を浸透させることができた。

総じて、低分子材料を対象とした摩擦転写法の汎用性拡大において、PEO は低分子材料のバインダーとして機能し、摩擦転写の過程において重要な役割を果たすことが分かった。PEO は成膜後にエタノール等の有機溶媒によって除去することができた。一方、PEO を除去せずに有効活用する方法として、PEO を活用した効果的な有機半導体へのドーピング方法を実証した。今後、低分子摩擦転写膜を実装した有機 EL の作製に向けて、ITO 基板上に Alq₃ 摩擦転写膜が成膜できなかった原因について明らかにする必要がある。引き続き、プリントエレクトロニクスの実用化における共通基盤技術の構築を目指していきたい。

参考文献

1. S. Horike, H. Nagaki, M. Misaki, Y. Koshiba, M. Morimoto, T. Fukushima, K. Ishida, *Jpn.J.Appl.Phys.* **57**, 03EH02 (2018).
2. 長尾、三崎、永松、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、22a-B205-4 (2023)

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 三崎雅裕、安達友紀	4. 巻 16
2. 論文標題 VOCフリー塗布成膜技術を用いたフタロシアンニン薄膜の形成	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 近畿大学工業高等専門学校紀要	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 宇井遼太郎、服部立、三崎雅裕
2. 発表標題 色素の摩擦転写と光センサへの実装
3. 学会等名 高専研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安達友紀、三崎雅裕
2. 発表標題 脈波計測を指向した有機光センサの作製と評価
3. 学会等名 高専シンポジウム
4. 発表年 2022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
---------	---------