

平成21年6月15日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19560320

研究課題名（和文） 超臨界流体を用いた有機薄膜の新規な成膜法に関する研究

研究課題名（英文） Study on Novel Fabrication Method for Organic Thin Films using Supercritical Fluid

研究代表者

坂本 哲夫（SAKAMOTO TETSUO）

工学院大学・工学部・准教授

研究者番号： 20313067

研究成果の概要：

有機薄膜を作製する新しい方法として、超臨界流体を用いた析出法と急減圧法を検討した。析出法では微結晶ならびに薄膜状の析出物が得られた。一方、急減圧法では微結晶しか得られなかったが、マスクを用いたパターニングが可能であることを示した。従来の方法と比べ、膜質は劣るものの、一貫したドライプロセスで有機薄膜が作製できる点が特徴である。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野： 工学

科研ひの分科・細目： 電気電子工学 電子・電気材料工学

キーワード： 電気・電子材料

1. 研究開始当初の背景

デバイスプロセスは材料面においても、またエネルギー面においても高い効率が達成されているとはいえない。また、WEEE 指令や RoHS 指令に見られるように、電気製品及びそれを構成する基板、配線、デバイスの製造は性能と低コスト優先の時代から、環境配慮の時代に入ったといえる。

薄膜はデバイス作製の基本技術のひとつといえるが、前述のエネルギー・環境面における問題のほか、例えば有機ELなど、デバイスの品質に関する新たな技術的な課題も生まれている。超臨界流体による成膜は有機金属錯

体を原料とした超臨界流体中での化学反応によるCu縦配線作製の技術は既の実証されているが、有機薄膜については前例がない。本研究は有機デバイスを視野に入れ、有機薄膜の作製方法を検討することが新規な点である。

2. 研究の目的

本研究では、既存の半導体デバイスのプロセスとは異なる低環境負荷型のデバイス作製原理の検討を行なう。具体的には、各種プロセスの中でも大量かつ有害な物質を多く使用する成膜に着目し、申請者がこれまで有機物

の抽出媒体として利用してきた超臨界流体を用いた新規な成膜方法の基礎検討を行い、低環境負荷型のデバイスプロセスの可能性を示すことを目的として行った。

3. 研究の方法

(1) SFD装置の製作 (SFD: Supercritical Fluid Deposition)

装置は図1のように、i) CO₂を安定液化させる冷却槽、ii) 液体CO₂を圧送するポンプ、iii) 原料を圧送するポンプ、iv) 高耐圧の堆積セルおよび恒温槽、v) 保圧弁から成る。装置自体は、申請者が以前に製作した超臨界抽出装置の設計を基本とし、成膜時の急減圧ができるよう、大口径の保圧弁を用いる。

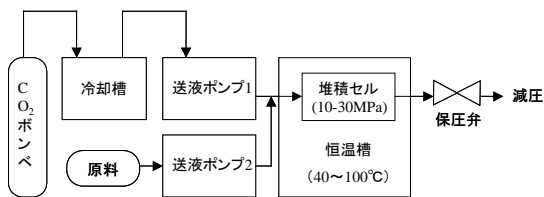


図1: 超臨界流体堆積装置の概要

(2) 単純成膜試験および膜評価

製作した装置を用いて、ITOガラス基板上にSFD成膜を行なう。原料供給時および成膜時における超臨界CO₂の温度・圧力設定は、膜の成長過程に大きな影響を及ぼすことが予想される。原料にはアントラセン等の多環芳香族炭化水素類を用いるが、超臨界CO₂への溶解度は超臨界条件に大きく依存するため、種々の超臨界CO₂条件で実験を行なう。膜の評価は平坦性、導電特性を中心に行なう。

(3) 多層有機薄膜の作製

実際の有機デバイスは単層ではなく、異なる有機物の積層である。本成膜方法では原料供給を切り替えることにより、多層膜の成膜も可能になると考えられる。そのため、装置を若干改良し、数種類の原料を逐次的に供給できるようにする。

(4) 有機発光素子の作製

最後の段階として、実デバイスの作製に挑戦する。有機EL素子是有機物層を電極でサンドイッチした構造となっている。低温プロセスを一環化するためには電極(金属薄膜)も超臨界CO₂プロセスにて作製することが肝要である。そこで、有機金属錯体として材料を供給し、電極となる金属薄膜を成膜し、実デバイスの試作を行なう。

4. 研究成果

(1) SFD装置の製作

超臨界流体堆積(SFD)装置を製作した。装置は液体CO₂を加圧送液するポンプ、加温するオープン、および大気圧との差圧を保持する保圧弁から成る。基板はオープン中に設置した堆積セル中に置き、有機材料は二つある送液ポンプのうち、一つからCO₂とともに堆積セル中に供給される構造とした。SFDによる有機薄膜作製は前例がなく、圧力・温度の設定およびそれらの変化速度など未知な部分が多く、装置はそれらを比較的自由に設定できるように配慮した(図2)。



図2: 試作したSFD装置

(2) 単純成膜試験

装置の動作確認も兼ねて、単一物質の成膜を試行した。材料にはアントラセンを用い、圧力10~20 MPa、温度は40~100°Cの範囲とした。基板にはITOガラスを用い、成膜後に光学顕微鏡にて表面を観察した。結果からは、アントラセンがCO₂に溶解、基板上に供給されていることが確認できた。堆積の形態は様々であり、数μm以下の微粒子状、数100μmの結晶状、および薄膜状のパターンが見られた(図3)。これらの形態は制御できるまでには至っていないが、概ね低温にて成膜した際に薄膜が得られる傾向が把握できた。次に、低分子系有機EL材料として用いられるAlq₃を材料として同種の実験を行い、Alq₃においても条件によっては薄膜状の析出物が得られた。一方、圧力を急激に降下させた際には微粒子状となる傾向が現れ、また、一定圧力にて温度を徐々に低下させた場合は結晶状の析出物が得られることが判った。

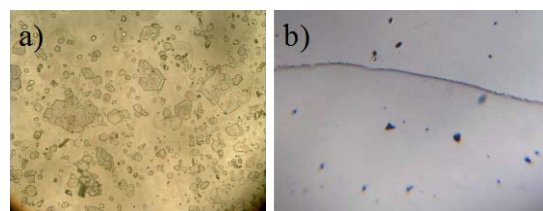


図3: 超臨界流体中から析出したアントラセン (a: 微結晶、b: 薄膜状)

(3) 多層有機薄膜の作製

H19年度に製作した装置を改良し、若干の減圧若しくは温度低下による析出を利用する堆積法と、急減圧による堆積の両方に対応した装置とした。本年度は主として急減圧による堆積の特性を検討した。超臨界流体と大気圧との差圧を保持する極細キャピラリーノズルの内径や温度、基板までの距離に応じて堆積物の様相が異なることが分かった。例えば、ノズル・基板間の距離が近い場合には数10 μ mを超える大きな有機結晶が得られ、結晶粒の大きさは距離が離れるにつれて小さくなった(図4)。これは基板上で結晶が成長していることを示すものである。本方法は溶媒として超臨界CO₂を用いているため、急減圧時には溶媒は瞬時に気化する。そのため、マスクを用いたパターンニング(図5)や材料を変えた多層化が可能であり、これを実証した。但し、膜の平坦性や膜界面の急峻さについては今後改良の余地がある。

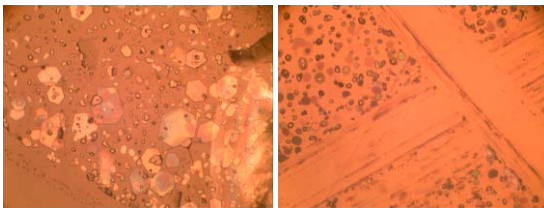


図4: 急速膨張法により得られたアントラセン微結晶 (左: ノズル・基板間距離1 mm、右: 同8 mm)

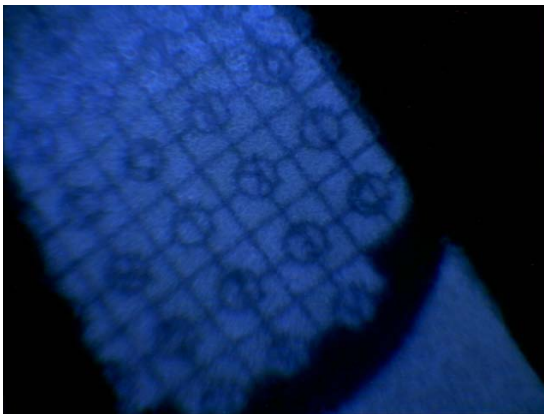


図5: マスクを用いたパターンニング結果 (アントラセン蛍光像)

(4) 有機発光素子の作製

実際の発光素子は発光層(有機層)を電極で挟んだ構造を有している。一方の電極は透明導電薄膜、もう一方は蒸着により金属膜を形成させることが多い。本研究では有機膜と同様に金属膜も超臨界流体を利用して成膜することを発案

した。有機金属化合物(フェロセン)を用い、これが超臨界流体に溶解すること、および急減圧法により基板上に堆積することを確認することができた。

(5) 成果の位置づけと今後の展望

本研究では従来技術とはまったく異なる原理での有機薄膜作製を行った。技術的には超臨界流体技術を利用しているが、同技術を有機薄膜作製に応用する試みは充分にはなされていない。有機薄膜の作製においてはインクジェット法をはじめとする印刷法が注目を集めているが、溶液プロセスであるため、多層化などの点で本質的問題を抱えている。一方、従来の技術である真空蒸着法は低分子系材料に対しては有効であるが、高分子系有機材料には適用できない。本研究で検討した手法は低分子系・高分子系何れにも適用可能であり、急減圧法ではマスクを使ったパターンニングが可能である。本研究の期間中においては膜質(凹凸等)に問題を残しているが、微結晶を更に小さくする条件を見出すことができれば実質的に連続膜を得ることもできると考えられ、今後も継続して開発する意義のあるものであると考えられる。

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 0 件)

[学会発表] (計 2 件)

- ① Tetsuo SAKAMAOTO, Itaru YAMAGUCHI and Kenji OISHI, "Fabrication of Organic Thin Films and Particles using Supercritical Fluids", 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia, 2008年10月30日, 松江市
- ② Itaru YAMAGUCHI, Yuuki WATANABE and Tetsuo SAKAMOTO, "Organic Thin-Film Fabrication by means of Electrospray Deposition", 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia, 2008年10月30日, 松江市

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂本 哲夫 (SAKAMOTO TETSUO)

工学院大学・工学部・准教授

研究者番号：20313067

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者