

機関番号：12605

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20360347

研究課題名（和文） 真空中固体表面場における高分子薄膜成長及びその界面制御への応用

研究課題名（英文） Vacuum growth of polymer thin films on solid surface and its application to interface control

研究代表者

臼井 博明 (HIROAKI USUI)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：60176667

研究成果の概要（和文）：一般に高分子薄膜は固体表面に溶液を塗布して形成されるが、極薄膜化、多層化、界面制御などに課題を持つ。そこで本研究では、真空中の固体表面に低分子を物理蒸着し、熱、電子線、紫外線等で反応を促進することで、制御性良く高純度の高分子薄膜を形成することを検討した。特に反応性官能基末端を有す自己組織化膜を形成した固体表面に低分子を蒸着することにより、無機固体材料と共有結合した安定な界面を有す高分子薄膜を成長させる表面開始蒸着重合の手法を新たに開拓した。

研究成果の概要（英文）：Conventional polymer thin films that are deposited by coating their solutions have problems in forming ultra-thin and multilayer structures and controlling interface. This research proposed to solve these problems by vapor-depositing small molecules on solid surface in vacuum and polymerizing them with the aid of electron or UV irradiation or by thermal activation. Above all, the surface-initiated deposition polymerization, which was achieved by depositing small molecules on a surface that has self-assembled monolayer terminated with a reactive group, enabled to form stable interface that is tethered by covalent bonds.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2009年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2010年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
総計	14,100,000	4,230,000	18,330,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：表面・界面物性、高分子合成、超薄膜、ナノ材料、電子・電気材料

1. 研究開始当初の背景

従来の電子機器はシリコンや化合物半導体を中心として開発が進められてきたが、薄型・軽量化やユビキタス化を念頭に、高分子薄膜を用いた次世代のデバイス開発が注目を集めている。高分子材料は分子設計による機能開拓のポテンシャルが高く、低温プロセスを利用でき、軽量かつフレキシブルであるという特徴は従来の無機材料では得られな

いものであり、有機発光素子(EL)などは実用化も近いと期待されている。電子デバイスの多くは種々の機能を持つ薄膜を積層して構成されており、薄膜形成技術はデバイス特性のみならず製造コスト面でも重要な役割を果たす。しかしながら高分子薄膜形成技術として従来から用いられているウェットコート法では、デバイスに要求される薄膜性能を十分に実現できていない。

2. 研究の目的

有機材料は低分子と高分子に大別され、材料プロセスの観点からは両者は大きく異なった取り扱いをされている。高分子材料は前述の通りウェットコートによって製膜される例が多いのに対し、低分子材料の薄膜形成には真空蒸着法が古くから用いられており、有機 EL 素子の開発でも低分子の蒸着が多く用いられてきた。低分子材料は物性が良く定義されており、蒸着による薄膜構造の制御性が高い点ではデバイス開発に有用であるが、高分子材料を蒸着することは困難とかんがえられてきた。そこで真空ドライプロセスによる高分子製膜が可能になれば、高分子デバイス開発に有意義である。本稿ではこのような観点から、真空中での物理蒸着による高分子薄膜形成とそのデバイス応用について検討を行った。

3. 研究の方法

一般に高分子材料を物理蒸着することは困難と考えられているが、本研究では図1に模式的に示した4つの手法で高分子薄膜成長を試みた。分子間相互作用が小さい材料であれば図1(a)に示すように高分子材料を直接加熱して蒸着することも不可能ではなく、ポリエチレンやポリテトラフルオロエチレンなどの製膜が可能であるが、蒸発に伴い分子量が低下することが多い。そこで本研究では物理蒸着によって高分子薄膜を形成するために、容易に蒸発する低分子モノマーを蒸着し、基板表面で高分子化する蒸着重合法を用いた。その最も代表的な方法は図1(b)に示すように反応性の高い2種類の二官能性モノ

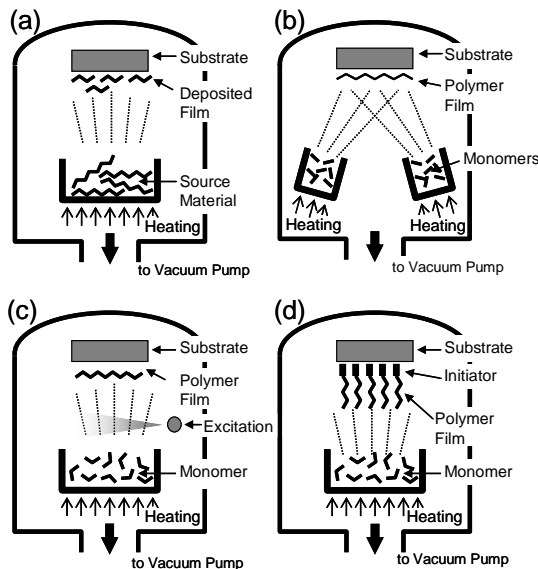


図1 物理蒸着による高分子薄膜成長の4つの方策。(a)直接蒸着。(b)共蒸着による逐次重合。(c)単独蒸着によるラジカル重合。(d)表面開始蒸着重合。

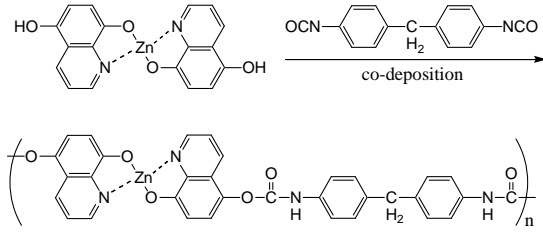


図2 ポリウレタン薄膜成長の反応式

一を共蒸着するものであり、ジアミンと酸無水物の共蒸着によるポリイミドの製膜や、ジアミンとジイソシアナートの共蒸着によるポリ尿素の製膜が可能となる。これらの製膜では逐次的反応によって重合が進行するため、両モノマーの蒸着比を十分に制御する必要がある。これに対し、ビニルモノマーやアクリルモノマーを蒸着すると、図1(c)に示すように単独のモノマーから容易に高分子量の膜を得ることができる。この場合は蒸着と同時に熱輻射、紫外線照射、あるいは電子照射などを援用してラジカル重合を促進させる。重合開始剤を自己組織化(SAM)膜としてあらかじめ基板表面に形成しておき、この表面にモノマーを蒸着すると、図1(d)に示すように、基板表面に結合した高分子薄膜が得られる。これを表面開始蒸着重合と呼ぶ。

4. 研究成果

(1) 共蒸着による半導体性重合膜の形成

共蒸着による重合膜形成の最も一般的な方法は前述したポリイミド膜であり、ジアミンとカルボン酸二無水物を共蒸着することで基板表面での反応によって直ちにポリイミド酸薄膜が得られる。次にこの膜を大気中で100℃程度で1時間程度加熱することにより脱水閉環反応が生じポリイミド薄膜が得られる。この反応の応用として、図2に示す金属錯体のジオールとジイソシアナートの共蒸着によって、発光機能を持つポリウレタン薄膜を形成できた。

図2に示した材料は高分子鎖中の電荷輸送部位間を電子がホッピングして移動するため、導電性は比較的低い。これに対し、図3に示すようにジアミンとジアルデヒドを共蒸着し、得られた膜を大気中90℃程度で加熱

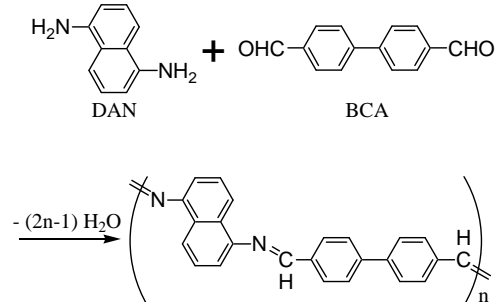


図3 蒸着重合により成長したπ共役導電性高分子薄膜の構造式

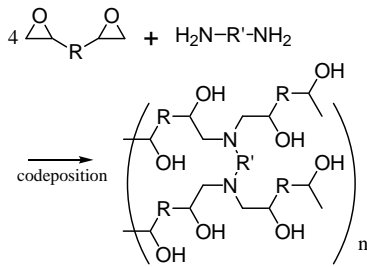


図4 エポキシ樹脂膜成長の反応式

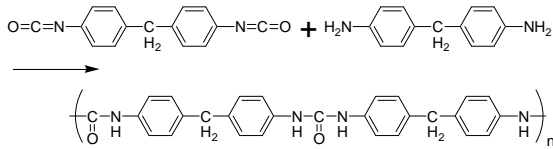


図5 ポリ尿素薄膜成長の反応式

脱水すると、導電性に優れたπ共役骨格を持つポリアゾメチン薄膜が得られ、正孔輸送層として利用できることが見出された。

(2) 共蒸着による絶縁性重合膜の形成

デバイス応用に際しては絶縁膜形成も重要である。さらに有機半導体材料は外気によって著しく劣化するため、ガスバリア性に優れた薄膜を積層することによってパッシベーション効果を持たせることも必要と考えられている。特にガスバリア膜は無機酸化膜と高分子膜の多層構造が有用と考えられているが、物理蒸着法を用いると、酸化膜と高分子膜の多層構造を比較的容易に連続形成することができる。これらの用途を想定した高分子膜として、図4に示すエポキシ樹脂の蒸着重合及び図5に示すポリ尿素の蒸着重合を試みた。

エポキシ樹脂薄膜の形成においては、構造式中のRとして芳香環ではなくフレキシブルなアルキル基を用いることで反応性が向上し、基板温度室温での蒸着時点ですでに架橋構造が得られることが見出された。同様にポリ尿素の形成反応も室温で容易に進行することが見出された。

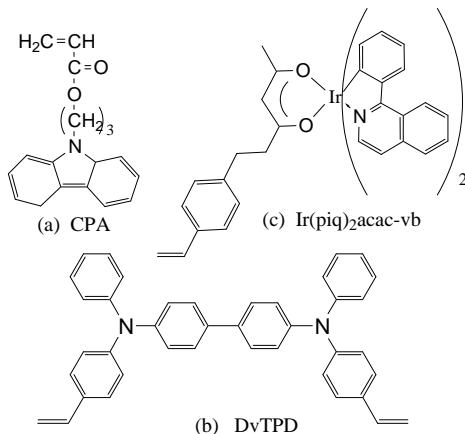


図6 ラジカル反応で重合可能な有機EL素子用機能を持つモノマーの分子構造

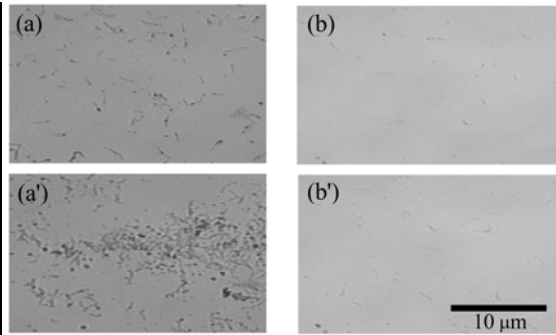


図7 従来の真空蒸着(a)及び電子アシスト蒸着重合(b)で作製したCPA薄膜、及びそれらの熱処理後(a', b')の微分干渉顕微鏡像

(3) 電子アシスト蒸着による重合膜形成

共蒸着型重合法では重縮合あるいは重付加によって反応が進行するため、蒸着材料の分子構造に一定の制限があるのみならず、モノマーの供給バランスを正確に制御しなければ十分に重合度を上げることができない。これに対してラジカル型の蒸着重合は単独のモノマーから製膜でき、種々の機能分子にビニルあるいはアクリル基を付加するのみで蒸着モノマーとして用いることができるため、材料設計の自由度も高い。図6に有機EL用蒸着モノマーの一例を示す。カルバゾールモノマーCPAは正孔輸送材料及び発光材料のホストとして最も基本的な材料の一つである。この材料は蒸着の過程で蒸発源上部にタングステンフィラメントを用いた電子発生部を設け、蒸発したモノマーに数mA~数十mAの電子を照射しつつ製膜する電子アシスト蒸着を用いることによって、容易に重合膜を形成することができた。図7にCPAを単純な真空蒸着で形成した膜(a)及び電子アシスト蒸着で形成した膜(b)の製膜直後及び100°Cで1時間加熱した後(a', b')の微分干渉顕微鏡像を示す。単純な真空蒸着膜は低分子で構築されるため、結晶化による針状の凝集物が膜表面に観察され、さらに熱処理によって膜構造が破壊されるが、電子アシスト蒸着膜は数平均分子量約 3×10^5 の高分子で形成され、均一性と熱的安定性に優れた薄膜が得られた。

(4) 蒸着重合膜積層構造の構築と応用

有機EL素子ではバンドギャップや電荷輸送特性の異なった材料を積層し、ヘテロジャンクション構造を構築することによって、デバイス特性が改善されている。蒸着重合法を用いると無溶媒で製膜できる利点を活かし、ナノレベルの高分子薄膜や、その積層構造を容易に構築することができる。その一例として、酸化インジウム錫(ITO)電極表面にポリ3,4-エチレンジオキシチオフェン誘導体(PEDOT:PSS)正孔注入層を介して正孔輸送

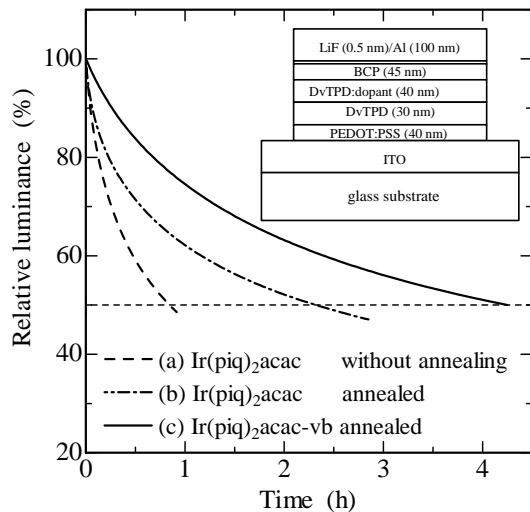


図8 重合なし(a)、ホスト材料のみ重合(b)及びホスト・ドーパント共重合(c)で形成した有機EL素子の発光寿命特性

材料DvTPDを蒸着し、さらにその上にホストとしてDvTPD、ドーパントとして燐光性正孔イリジウム錯体 $\text{Ir}(\text{piq})_2\text{acac}$ あるいはそのビニル誘導体 $\text{Ir}(\text{piq})_2\text{acac-vb}$ を共蒸着して発光層を積層した。これらを蒸着後、真空中 100°C で1時間加熱して重合膜を形成した。これにより、正孔輸送層と発光層の界面を含め、二つの層を連続的に重合することが可能となる。

図8に、通常の真空蒸着を用いて重合無しで作製した標準的な素子(a)と、ホストのみにビニル誘導体を用いて熱重合した素子(b)、さらにホストとドーパント共にビニル誘導体を用いて共重合させた素子(c)の発光輝度経時変化を示す(初期輝度 500 cd/m^2)。いずれの素子でも $13\sim 14 \text{ V}$ の電圧で $4000\sim 5000$

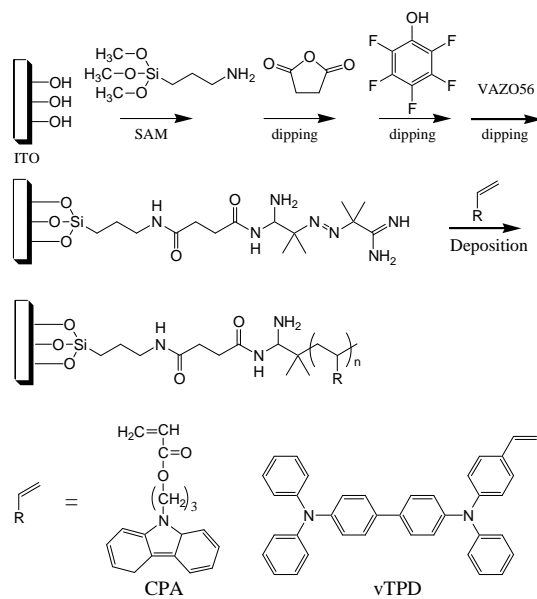


図9 表面開始蒸着重合の手順

cd/m^2 の赤色発光を示したが、素子寿命は製膜方法で大きく異なった。重合膜を形成することによって素子の安定性が向上し、特にホストとドーパントの両者ともにビニル誘導体を用いて共重合蒸着することが特性改善に有効であることが見出された。

(5) 表面開始蒸着重合

ウェットコート、物理蒸着いずれの場合でも、無機基板表面に形成した高分子薄膜はその界面に強固な化学結合を形成せず、物理的に吸着している場合が多い。これは付着強度や電荷注入の問題を引き起こす原因となる。そこで図1(d)に示した表面開始蒸着重合法を用い、基板表面に形成した重合開始剤の自己組織化膜を介して、基板に共有結合した高分子膜を成長させることを試みた。表面開始蒸着重合法の手順を図9に示す。まず基板をその表面と特異的に反応する試薬の溶液に浸漬し、自己組織化によって末端に重合開始基を持つ単分子のSAM膜を形成する。本研究ではITO基板を順次アミノシラン、無水コハク酸、ペンタフルオロフェノール、およびVAZO 56 (DuPont社)の溶液に浸漬することで、末端にアゾ基を持つSAM膜を形成した。このようにSAM処理した基板を蒸着装置に移し、SAM末端と反応するモノマーを蒸着すると、SAM膜を介して基板と安定な化学結合を持つ高分子膜が成長する。

ITO基板上にテトラフェニルジアミノピフェニルビニル誘導体(vTPD)正孔輸送層、アルミニウムキノリノール発光色素(Alq_3)、さらにフッ化リチウム/アルミニウム電極を蒸着して有機EL素子を作製し、ITO表面のSAM処理の有無に対して発光特性を比較した結果を図10に示す。SAM膜を形成してvTPD膜を表面開始蒸着重合すると、膜自体の均質性及び熱的安定性が改善されるのみならず電荷注入特性も改善され、発光開始電圧が低減した。これは無機電極と高分子膜間に連続的な化学結合を形成することによって膜の安

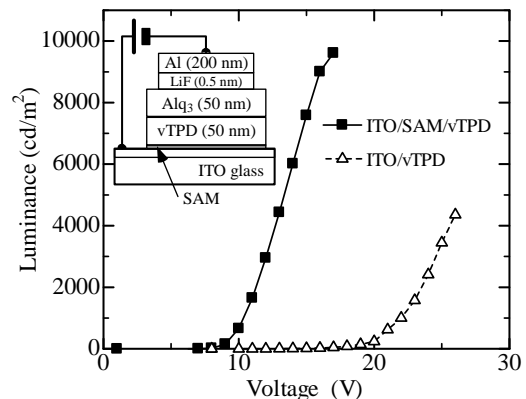


図10 表面開始蒸着重合(■)及び膜部分のみの蒸着重合(△)で形成した有機EL素子の発光特性

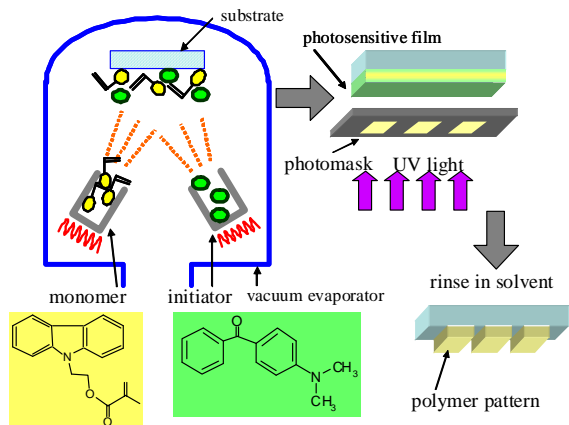


図 11 光反応性低分子蒸着膜を用いた高分子薄膜パターン形成の概念

定性や界面の接合性が向上したことを反映すると思われる。

(6) 高分子薄膜パターン形成

一般に高分子薄膜のパターンを形成するためにはフォトリソグラフとドライエッチングを組み合わせる必要があり、プロセスが複雑となる。さらにフォトリソグラフで用いられるレジスト自体が高分子であるため、プロセス条件の選定が煩雑である。そこで本研究では物理蒸着法による高分子薄膜成長の原理を進展させ、重合性モノマーと光重合開始剤を共蒸着することで感光性有機薄膜を形成し、製膜後に露光・現像することによって、高分子薄膜パターンを形成する手法を検討した。その概要を図 11 に示す。

カルバゾールエチルアクリレート (CEA) モノマーとジアミノベンゾフェノン (DABP) 開始剤を共蒸着して形成した膜に、 120 mJ/cm^2 程度の紫外光を照射した後に有機溶媒で現像すると、図 12 に示すように大きさ $10 \mu\text{m}$ のカルバゾール高分子薄膜パターンを容易に形成することができた。この手法はフォトリソグラフを用いずともフォトリソグラフと

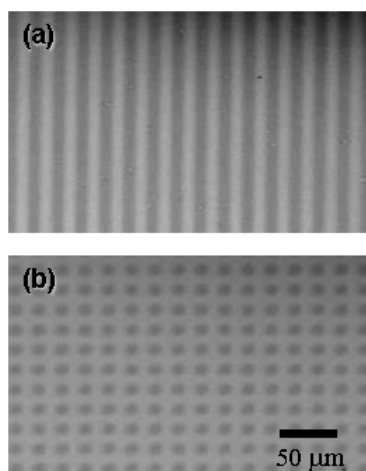


図 12 カルバゾール高分子薄膜のライン/スペース(a)及びドット(b)パターン。

同様の手順でパターンを形成でき、膜への損傷も少なく、有機 EL 素子などのデバイス作製に応用できることも明らかとなった。

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 33 件)

- (1) M. Muroyama, W. Saito, S. Yokokura, K. Tanaka, H. Usui, Maskless patterning of vapor-deposited photosensitive film and its application to organic light-emitting diodes, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, Vol. 50, No. 4, 2011, pp. 04DK07-1-5.
- (2) S.-H. Kim, H. Otsuka, H.-W. Shin, K. Tanaka, R. C. Advincula, H. Usui, Manipulation of work function and surface free energy of tungsten oxide hole injection layer modified with a self-assembled monolayer, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, Vol. 50, No. 1, 2011, pp. 01BB01-1-5.
- (3) Y. Umemoto, S.-H. Kim, R. C. Advincula, K. Tanaka, H. Usui, Effect of SAM modification on ito surface for surface-initiated vapor deposition polymerization of carbazole thin films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, Vol. 49, No. 4, 2010, pp. 04DK21-1-5.
- (4) M. Muroyama, S. Yokokura, K. Tanaka, H. Usui, Polymeric film deposition by coevaporation of polymerizable monomer and initiator, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, Vol. 49, No. 4, 2010, pp. 01AE03-1-5.
- (5) E. Otsuki, H. Sato, A. Kawakami, H. Taka, H. Kita, H. Usui, Vapor deposition polymerization of vinyl compounds and fabrication of OLED having double emissive layers, *Thin Solid Films*, 査読有, Vol. 518, No. 2, 2009, pp. 703-706.
- (6) H. Duran, K. Ogura, K. Nakao, S. D. B. Vianna, H. Usui, R. C. Advincula, W. Knoll, High-vacuum vapor deposition and in situ monitoring of *N*-carboxy anhydride benzyl glutamate polymerization, *Langmuir*, 査読有, Vol. 25, No. 18, 2009, pp. 10711-10718.

[学会発表] (計 80 件)

- (1) H. Ohtsuka, S.-H. Kim, M. C. Tria, R. C. Advincula, H. Usui, Preparation of poly(vinylcarbazole) thin films tethered to substrate surface through self-assembled monolayer having benzophenone end group, 9th International Conference on Nano-Molecular Electronics, 2010年12月15日, PII-12, Kobe International Conference Center (Kobe).
- (2) S.-H. Kim, H. Usui, SAM modification on

substrate surface for interface control of vapor deposited film, 10th International Discussion & Conference on Nano Interface Controlled Electronic Devices, 2010年10月27日, ISC2, Haevichi Hotel (Jeju, Korea).

- (3) H. Usui, Formation of polymer thin films and interface control by physical vapor deposition, SPIE Optics and Photonics Conference, 2009年8月4日, 7404-13, San Diego Convention Center (San Diego).
- (4) H. Usui, Polymeric film formation by physical vapor deposition technique, Smart Coatings 2009, 2009年2月25日, II-7, Embassy Suites Orlando (Orlando, Florida).
- (5) H. Usui, Preparation of fluoropolymer thin films by physical vapor deposition, 8th International Discussion & Conference on Nano Interface Controlled Electronic Devices, 2008年10月14日, OA8, Pohang University of Science and Technology (Pohang, Korea).
- (6) H. Usui, Fabrication of OLED devices from vapor-deposited polymer coatings, US-Japan POLYMAT 2008 SUMMIT, 2008年8月10日, Ventura Beach (California).

〔図書〕(計5件)

- (1) 臼井博明, 真空蒸着の Roll to Roll プロセスにおける現行技術と課題, ロール to ロール事例集, 情報機構, 2011, pp. 19-36.
- (2) H. Usui, Physical vapor deposition of polymer thin films and its application to organic devices, in Nanoscale Interface for Organic Electronics, Eds., M. Iwamoto, Y.-S. Kwon, and T. Lee, World Scientific, 2010, pp. 319-346.
- (3) 臼井博明, 新コーティングのすべて, 荒木正義監修, 加工技術研究会, 2009, pp. 309-314.
- (4) 臼井博明, 物理蒸着法を用いた有機デバイスの界面制御, 有機デバイスのための界面評価と制御技術, 岩本光正監修, シーエムシー出版, 2009, pp. 156-168.
- (5) 臼井博明, 造粒事例と頻出 Q&A 集, 情報機構, 2009, pp. 322-329.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計2件)

名称: 光学部品、撮像レンズ及びフッ素系高分子膜のコーティング方法

発明者: 臼井博明, 細田泰弘, 森井辰輔, 藤田隆志, 村岡祐司

権利者: 小松ライト(株), 東京農工大学

種類: 特許

番号: 特開 2010-224315

出願年月日: 2009年3月24日

国内外の別: 国内

名称: 表示装置の製造方法

発明者: 室山雅和, 齋藤一郎, 臼井博明, 横倉精二

権利者: (株)ソニー, 東京農工大学

種類: 特許

番号: 特開 2010-97886

出願年月日: 2008年10月20日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tuat.ac.jp/~usuilab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

臼井 博明 (USUI HIROAKI)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 60176667

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

田中 邦明 (TANAKA KUNIAKI)

東京農工大学・大学院工学府・教務職員

研究者番号: 30251581