

磁場を利用した高品質有機半導体結晶薄膜の作製の提案

岩手大学 工学部 マテリアル工学科 教授 吉本則之

Fabrication of high quality thin-films of crystalline organic semiconductors using high-magnetic field

Iwate University Professor YOSHIMOTO Noriyuki

有機半導体を用いた有機電子デバイス

- ・有機EL発光素子（ディスプレイ、照明）
- ・有機トランジスタ（ICタグ用、ディスプレイ駆動用TFT、メモリー、センサー）
- ・有機薄膜太陽電池



有機EL発光素子

- ・フレキシブル（曲げられる）、柔らかい、軽い
- ・印刷で作製する電子素子、大面積、低価格、低温プロセス、環境低負荷
- ・分子素子（高集積化）へ、自己組織化、生物模倣

課題: 性能、耐久性、再現性、均一性

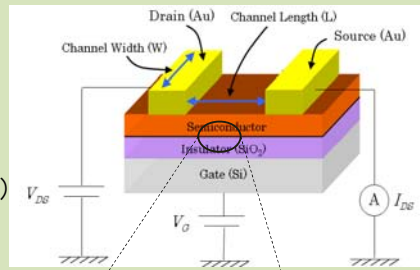
有機トランジスタの特性向上

- ・界面の問題（電極／有機半導体、絶縁層／有機半導体）

有機半導体層の結晶性の向上

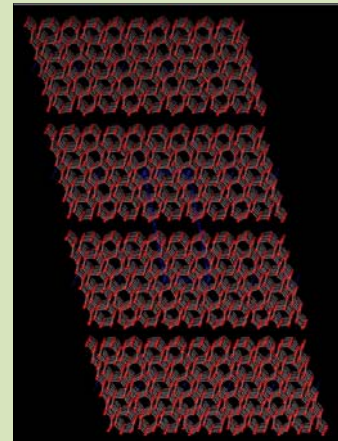
- 配向制御（膜厚方向）
- 多形制御
- 面内配向の制御（単結晶化）

有機半導体薄膜の溶液成長の制御技術の確立が必要

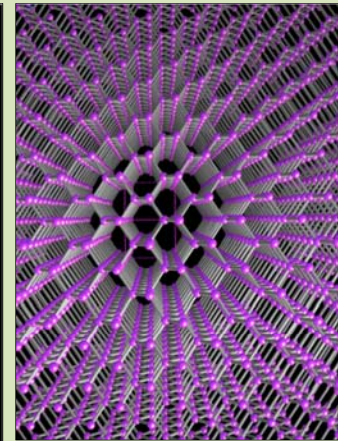


有機薄膜トランジスタにおいてキャリアは半導体層と絶縁膜層の界面を移動

有機結晶
(分子内の原子位置、分子の配列)



無機結晶
(原子、イオンの位置)



有機薄膜の成膜方法

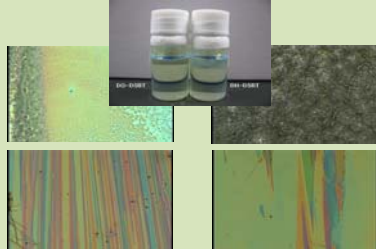
ドライプロセス

- ・真空蒸着法



ウェットプロセス

- ・ドロップキャスト法
- ・スピンドーティング法
- ・ディップコート法
- ・インクジェット法
- ・ナノインプリント
- ・印刷法
- ・剪断法



モーゼ効果

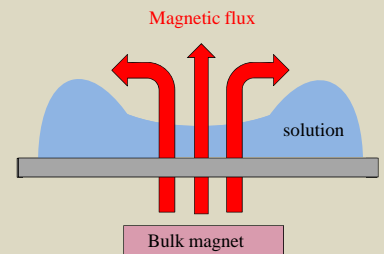
$$F = \rho \chi H \left(\frac{dH}{dx} \right)$$

密度 / 質量磁化率 磁場勾配

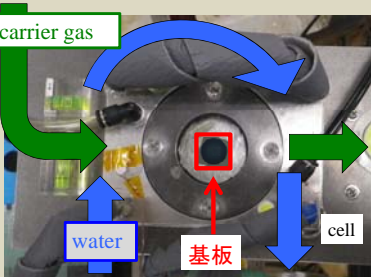


磁場による、有機半導体溶液の形状変化（モーゼ効果）

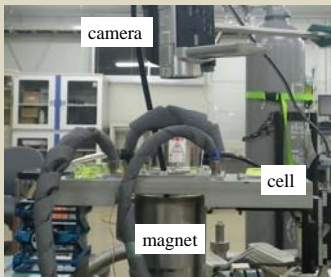
薄膜の製造方法
特許第4099777号
特許第5273429号



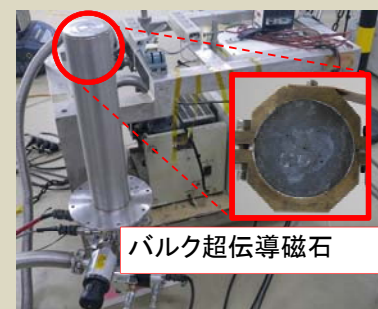
成膜セル



成膜セルの外観

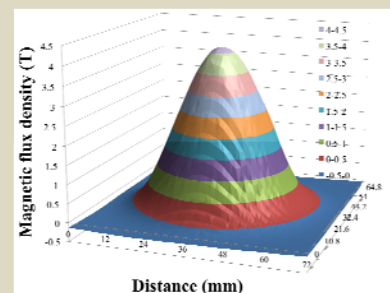


成膜セルと磁場発生装置の配置



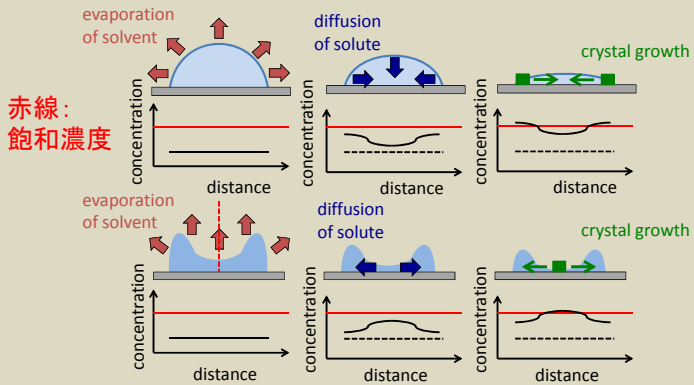
バルク超伝導磁石

磁場の発生装置の外観

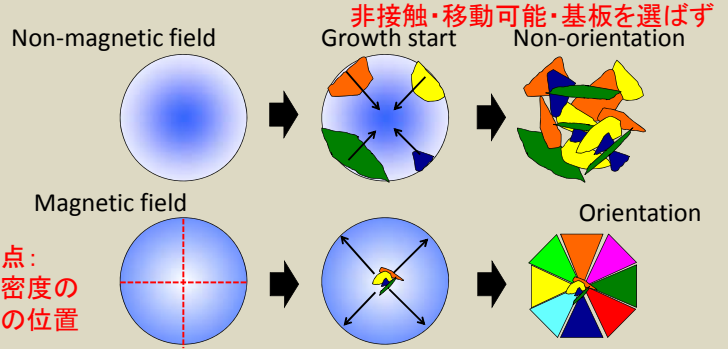


金属ケース表面の磁束密度分布

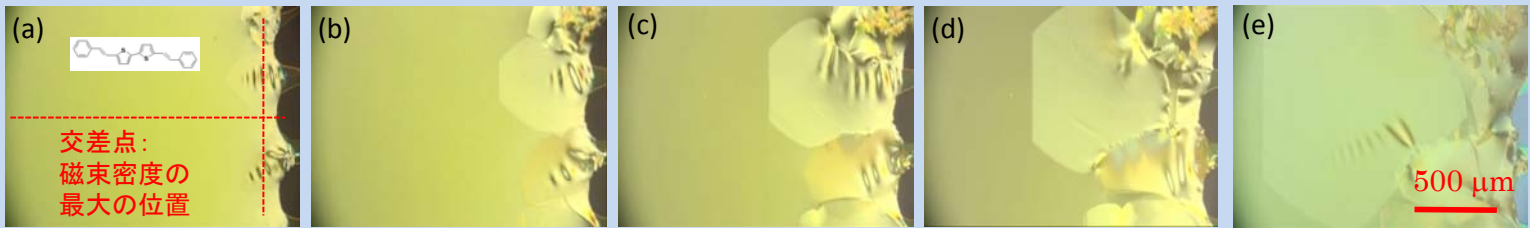
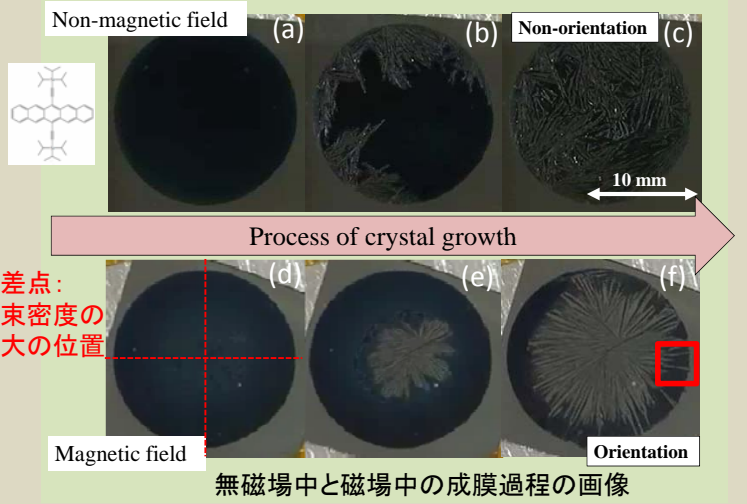
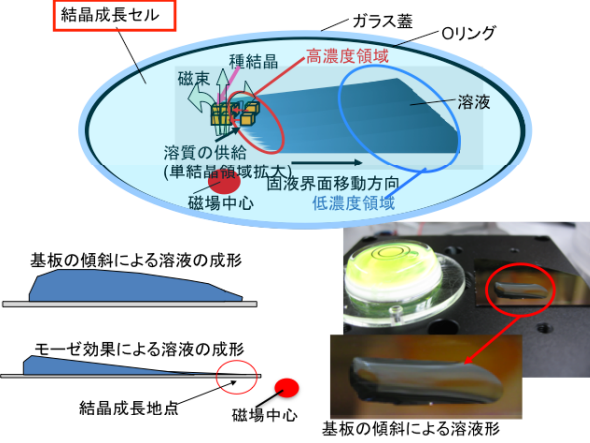
無磁場中と磁場での成膜過程の比較



接触・場所固定
パターンニング、種結晶、基板傾斜
溶液形状、核生成位置の制御 → **モーゼ効果**



モーゼ効果による溶液成形と、基板傾斜による溶液の形状比較



磁場中の成膜過程の顕微鏡画像

評価方法

- 結晶粒径 (偏光顕微鏡 BX51M, OLYMPUS)
- その場観察 (デジタルHDビデオレコーダー HDR-SR11, Sony)
- X線回折法 (X-ray diffractometer ATX-G, Rigaku)
- トランジスタ特性 (Keithley 2400 Source Meter, Keithley) (Keithley 6517A Electrometer/High Resistance Meter, Keithley)

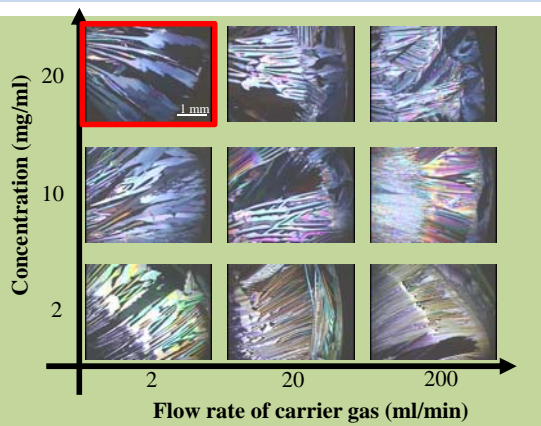
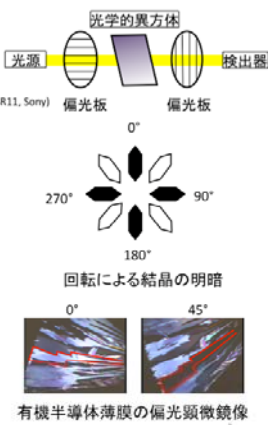
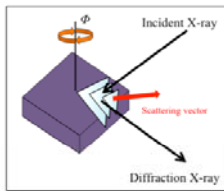
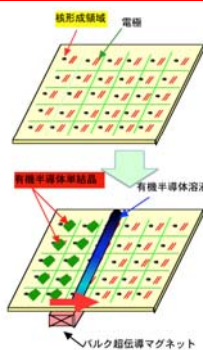


表1: 画像解析より求めた平均の結晶粒の面積

ガス流量	2 ml/min	20	200
濃度			
2 mg/ml	0.11 mm ²	0.048	0.057
10	0.16	0.15	0.032
20	0.20	0.14	0.065

事業化に向けて

本成膜法を用いることで、高品質の有機半導体単結晶薄膜の作製が可能になる。

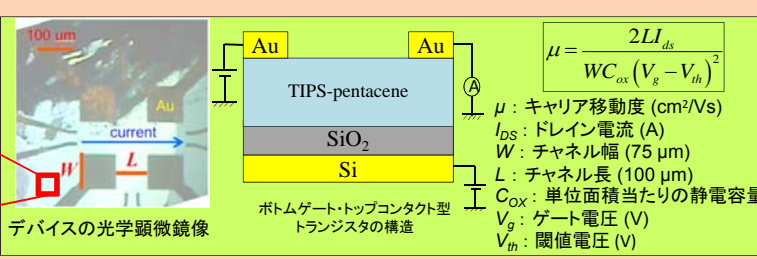
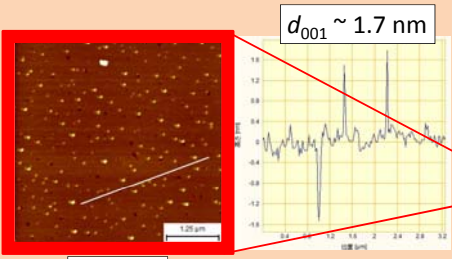
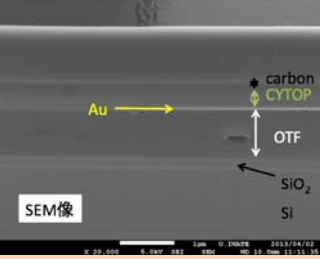
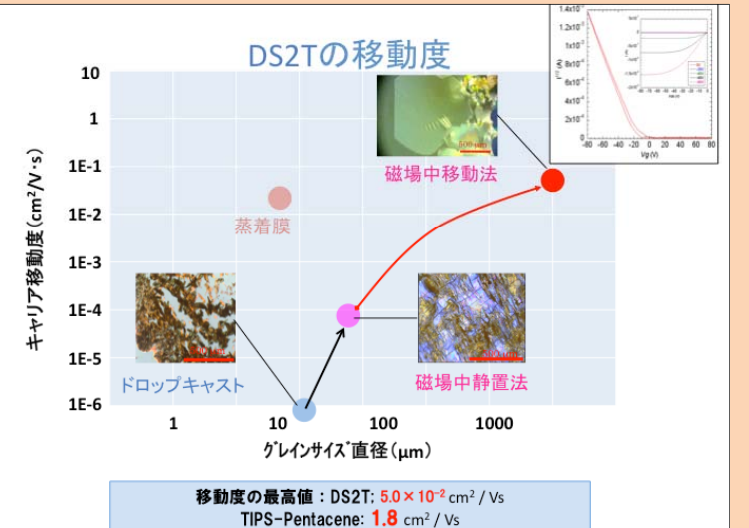
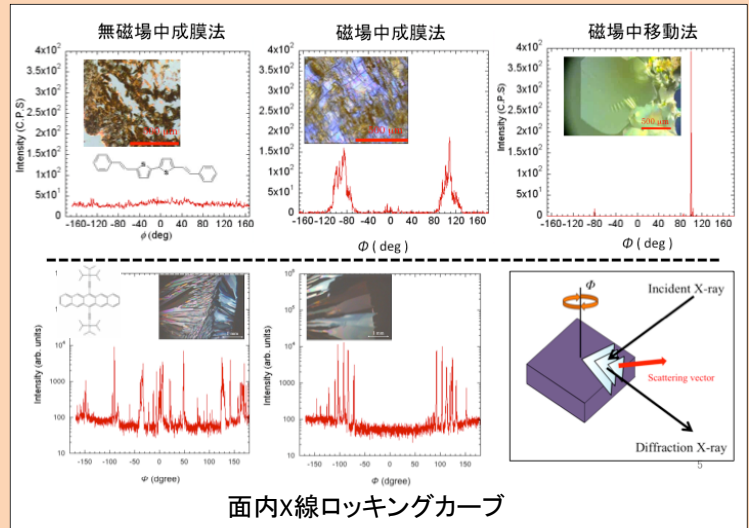


バルク超伝導マグネットの磁場はオープンスペースで非接触で有機溶液の形状と位置を制御することができる!

・必要な場所に必要量の有機半導体単結晶を供給する。

・有機半導体単結晶の配向、方位の制御を可能とする。

・有機半導体単結晶を使った有機電子デバイスの性能向上に貢献する。



インクジェット加工装置について

交差点: 磁束密度の最大の位置

インクジェット法で作製したパターンと磁場中成膜を組み合わせた例

撥水性のインクで任意のパターンを描き、有機半導体溶液を滴下することで、アレイ化が可能

任意の位置に μm オーダーのラインの描画ができる

- ・ キャリアガス流量、温度を制御可能なセルを製作し、バルク超伝導磁石と組み合わせることで結晶成長を制御した。
- ・ 磁場中で溶液の位置を相対的に移動することにより、有機半導体の結晶成長速度を制御し、ミリメートルオーダーの単結晶領域を得ることができた。
- ・ 得られた有機半導体薄膜を用いてトランジスタを製作、特性評価を行ったところ、DS2Tで移動度 $0.05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、TIPS-pentaceneで $1.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示し、溶液プロセスで実用的な移動度が得られた。
- ・ バルク超伝導磁石の強磁場を利用し、モーゼ効果により、溶液の外形を変化させることによって、新しい有機半導体単結晶薄膜の作製法を開発した。

オープンスペースかつ非接触で有機半導体を含む液滴に作用し、面内で結晶方位を揃えた単結晶を目的の場所に成膜でき、ウェットプロセスによる有機電子デバイスを作製できる可能性が示された。

有機超薄膜構造評価システム

二次元すれすれ入射X線回折測定
2D-GIXD (Two Dimensional Grazing Incidence X-ray Diffraction)

特徴

- ・ SPring-8の放射光を用いることで、超薄膜の回折信号を検出可能
- ・ 二次元検出器を用いることで、広い逆格子空間が観察可能

測定結果の例

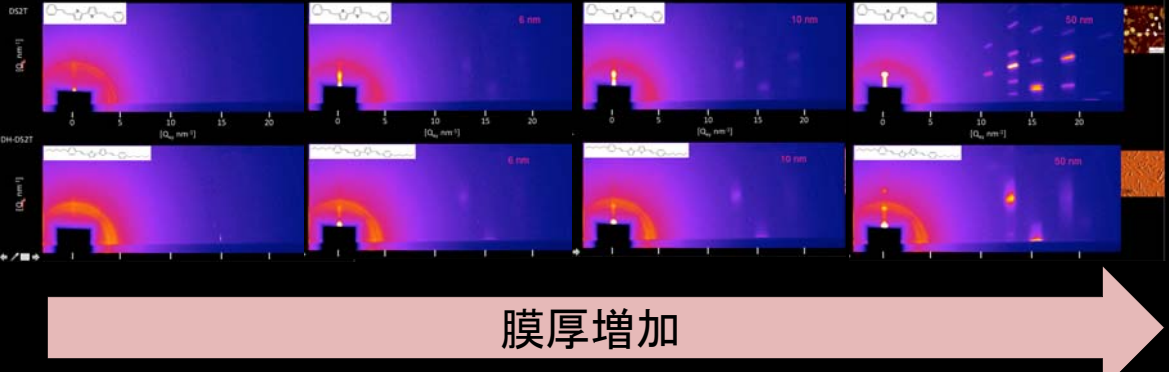
SPring-8 BL19B2

蒸着チャンバ

X線

PILATU

- ① 小型の蒸着チャンバを作製し、実時間測定が可能になった。
- ② 二元蒸着が可能→有機薄膜太陽電池に適用
- ③ 成膜過程のトランジスタ特性が測定可能



・ 従来技術の問題点であった、有機薄膜の成長初期過程の構造を解明する技術の開発に成功した。

・ 従来は有機薄膜を作製後に大気中で構造評価を行って来たが、真空中で薄膜を作製中にリアルタイムで薄膜の構造を評価することが可能になった。