

薄膜型有機デバイスの実現へ向けた静電塗布技術の確立

Electrospray Deposition Technique for Thin Film Organic Device

福田 武司^{1*}、浅木 裕隆¹、浅野 俊¹、高木 健次¹、本多 善太郎¹、鎌田 憲彦¹
Takeshi Fukuda¹, Hiroataka Asaki¹, Takashi Asano¹, Kenji Takagi¹, Zentaro Honda¹, and Norihiko
Kamata¹

¹ 埼玉大学 工学部機能材料工学科

Department of Functional Materials Science, Saitama University

Abstract

Electrospray deposition technique is one of the most interesting solution processes for thin film organic devices, such as organic light-emitting diodes and organic solar cells. This is because nano-size structures can be fabricated by controlling the evaporation speed of the organic solvent. Since we can realize multilayer organic thin films using the electrospray deposition technique like a thermal evaporation process, device performances will improve by optimizing the device structure. In this research, we investigated the relationship between the spray diameter while depositing the organic layer and several parameters of organic solvents to realize the large device area. In addition, we achieved the smooth surface of the organic thin film by adding the second organic solvent due to the controlled evaporation speed of the organic solvent.

Key Words: Electrospray Deposition Method, Organic Thin Film Device, Solution Process

1. 序論

有機デバイスは、優れた発光特性や光電変換特性などを有していることから、有機エレクトロミネッセンスや有機薄膜太陽電池、各種センサー、トランジスタなど幅広い分野での展開が期待されている[1-6]。このような有機デバイスの作製技術としては、抵抗線加熱や電子ビーム蒸着法に代表される真空プロセスを用いた手法とスクリーン印刷やグラビア印刷などに代表される溶液プロセスが用いられている。前者は優れた素子特性を実現できるが、後者の方がroll-to-roll プロセスを適用可能なので、将来的には低コスト化につながると期待される。

* 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255
電話：048-858-3526 FAX：048-858-3526
Email：fukuda@fms.saitama-u.ac.jp

我々の研究グループでは、静電気力を利用した新しい溶液プロセスである静電塗布法に着目した研究を進めており、既に本手法を用いて波長選択型有機光電変換素子[7]やトップエミッション型有機 EL を実現している[8]。本稿では、静電塗布法を用いた塗布面積の制御と有機薄膜の表面平坦性を両立するために、二溶媒法を用いた手法を検討した結果を報告する。

図1に我々が使用している静電塗布装置の概略図を示す。本手法では、ガラスキャピラリー中に有機溶液を充填して、そこに数kV程度の高電圧を印加する。高電圧の印加によって正に帯電した有機液滴は静電反発を引き起こし、ガラスキャピラリー先端の液面の表面張力を打ち破って放出される。この放出された有機液滴は、全て正に帯電しているために、クーロン反発力によって分裂を

繰り返しながら基板上に到達する。また、噴射した有機液滴のサイズがサブマイクロメートルとなり、急速に有機溶媒が蒸発するという特徴も有している。そのため、乾燥した状態の有機液滴を基板上に堆積させることが可能である。つまり、静電塗布法は溶液プロセスであるにも関わらず、真空蒸着法と同様に任意の有機層の積層化が可能である。

また、Fig. 1 に示した静電塗布装置に用いているレーザーと CCD カメラは、有機液滴の噴射状態の観察に用いている。レーザー光が有機液滴で散乱されるので、噴射状態を CCD カメラでモニタすることが可能になっている。

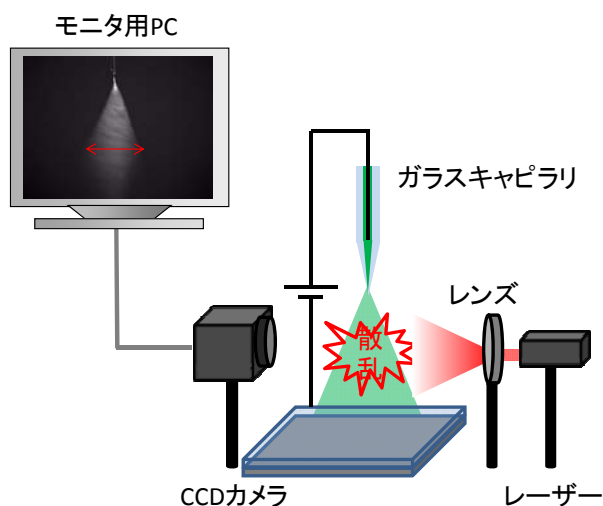


Fig. 1 静電塗布装置の概略図

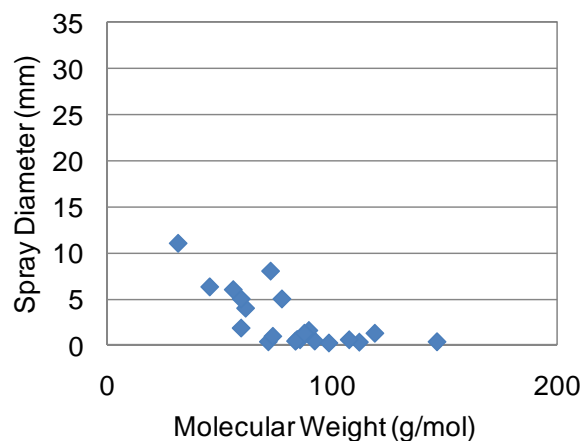
2. 有機溶媒のパラメータと塗布直径の関係

有機溶媒の各種パラメータが塗布直径に与える影響を評価するために、先端の直径が 100 μm のガラスキャピラリーを用いた。また、印加電圧はテイラーコーンが最も安定した値とした。

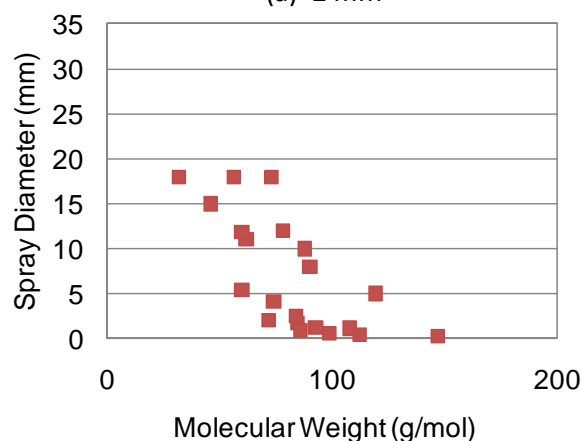
Fig. 2 は有機溶媒の分子量と塗布直径の関係を示す。ここで、塗布直径はガラスキャピラリーの先端から(a)2 mm、(b)4 mm、(c)6 mm の位置で測定した。いずれの位置においても、有機溶媒の分子量と塗布直径は比例する傾向が得られ、分子量が少ないほど塗布直径が小さくなるという結果となった。この結果は、分子量が小さいほど静電気力の影響を受けやすく、塗布直

径が大きくなる傾向が得られたと推測される。

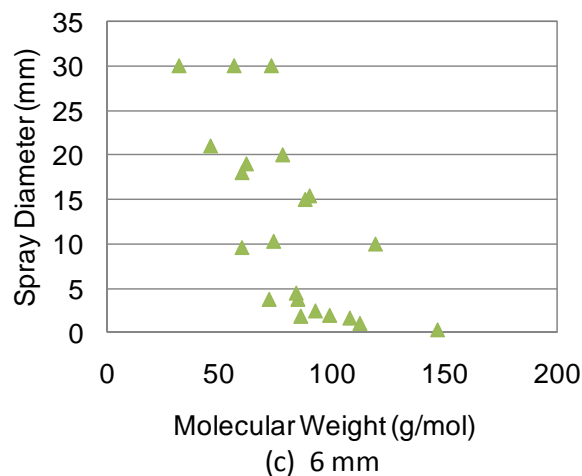
一方、ガラスキャピラリー先端からの距離が離れるほど塗布直径が広がる傾向が得られた。この結果は、静電気力で有機液滴が反発するために、ガラスキャピラリーの先端からの距離が長くなるにつれて塗布直径が広がったと結論付けられる。



(a) 2 mm



(b) 4 mm



(c) 6 mm

Fig. 2 有機溶媒の分子量と塗布直径の関係

3. 有機薄膜の表面平坦化

薄膜型の有機デバイスでは、有機材料の低いキャリア移動度のために有機層の膜厚が数10 nm程度と薄い。そのため、上下電極間の短絡を防止するために、有機層にはナノメートルオーダーでの表面平坦性が要求される。一般的に、静電塗布法では有機薄膜の表面平坦化が困難であることが報告されている。この問題に対して、例えば噴射した有機液滴の蒸発速度を制御するために追加の溶媒を添加する手法が既に報告されている[9]。以下では、各種有機溶媒を追加溶媒として用いて、有機薄膜の平坦化及び塗布直径を評価した結果を報告する。

Fig. 3は主溶媒としてテトラヒドロフラン(以下、THFと略す)を用いた場合に、追加添加した有機溶媒の分子量と塗布直径の関係を示す。Fig. 2に示した単一溶媒の場合と同様に、有機溶媒の分子量が小さいほど塗布直径が大きくなる傾向が得られた。ここで、THFに対する追加溶媒の添加量は5vol%であるが、塗布直径には大きな影響があることが分かった。そのため、二溶媒を用いた場合でも有機溶媒を最適化することで、塗布直径の制御が可能であることを実験的に確認した。そのため、本手法が将来的な大面積な有機デバイス作製に有効であることが示された。

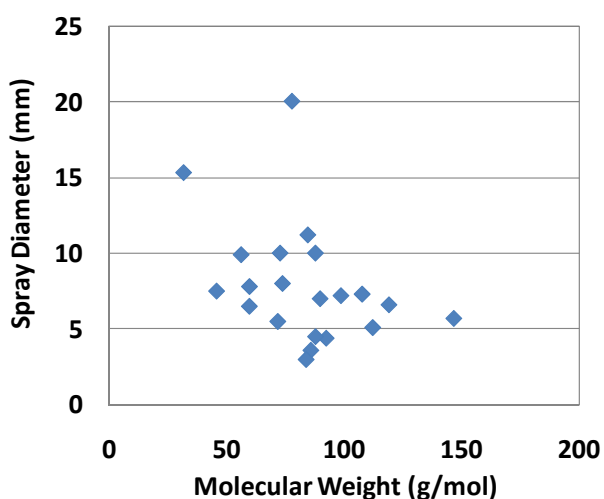


Fig. 3 二溶媒を用いた場合の追加した有機溶媒の分子量と塗布直径の関係
静電塗布法を用いて、poly(9,9-dioctylfluorene-

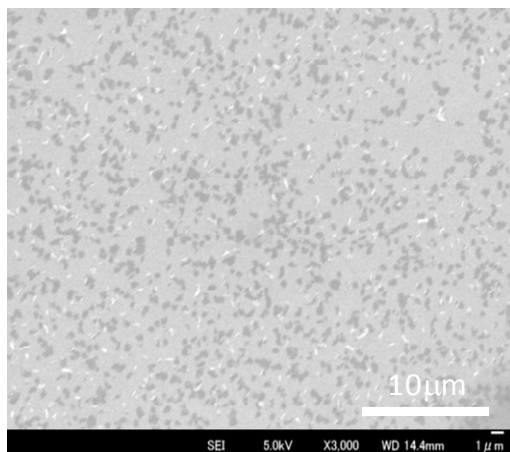
alt-benzothiadiazole) (F8BT)を基板上に成膜した薄膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を Fig. 4 示す。ここで、追加溶媒には蒸気圧の異なる(b)アセトンと(c)ジメチルスルホキシド (DMSO)を用いた。また、基板上的 F8BT の形状を評価しやすいように、成膜時間を短くして島状構造となるようにした。

Fig. 4(a)から分かるように、溶媒として THF を用いた場合には、微細な析出物が大量に形成されていた。これは、F8BT 液滴が噴射中に急速に乾燥したことが原因であると考えられる。つまり、ガラスキャピラリーから噴射した F8BT 液滴の THF が急速に減少して、固溶限界を超えた条件で F8BT が析出したと推測される。そのため、このまま長時間成膜を行うと表面が凸凹した F8BT 薄膜が形成されてしまう。

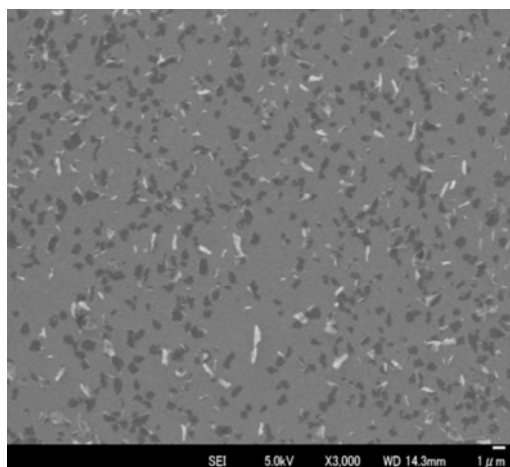
Fig. 4(b)に示すように、アセトンを追加で添加した場合には、THF のみの場合よりもさらに微細な析出物が形成された。ここで、THF よりもアセトンの方が蒸気圧は高いために、噴射中に溶媒が蒸発しやすい。そのため、アセトンを添加した場合にはガラスキャピラリーから噴射した F8BT 液滴の乾燥が急速に進行し、より微細な析出物が形成したと推測される。

一方、追加溶媒として DMSO を用いた場合には、Fig. 4(c)に示すように平坦な F8BT 薄膜が形成された。DMSO は蒸気圧が THF よりも低く、微細な F8BT 液滴でも急速に溶媒が蒸発しないと考えられる。そのため、ウェットな状態で基板に到達し、その後横方向に拡散して薄膜を形成する。このような現象をうまく活用することで、平坦性の優れた有機薄膜が形成できることを実験的に確認した。

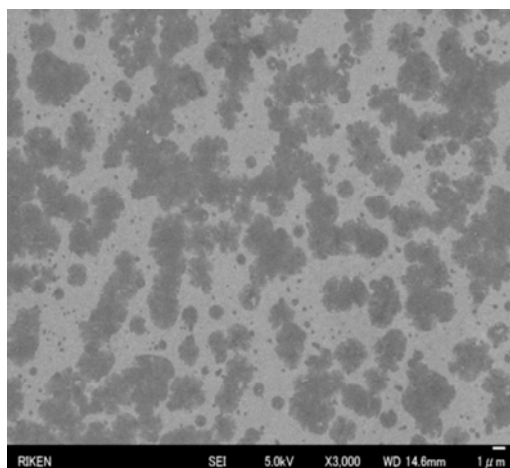
上記のように、静電塗布法においては有機液滴の蒸発速度の制御が重要であり、最適な追加溶媒を添加することで薄膜型の有機デバイスに重要な表面平坦性を実現出来ることが分かる。



(a) THFのみ



(b) THF + acetone



(c) THF + DMSO

Fig. 4 二溶媒を用いて成膜した F8BT 薄膜の SEM 画像

4. 結論

本稿で示した二溶媒を用いた静電塗布法では、追加で添加する有機溶媒の分子量を変化させることで塗布直径を制御可能であることが分かった。

また、追加溶媒の蒸気圧を最適化することで、F8BT の析出がない平坦な有機薄膜の形成に成功した。そのため、今後は本手法を用いた薄膜型の有機デバイスの実現が期待される。

参考文献

- [1] H. Spanggaard, and F. C. Krebs, “A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **83**, pp.125-146 (2004).
- [2] L. Smilowitz, N. S. Sariciftici, R. Wu, C. Gettinger, A. J. Heeger, F. Wudl, “Photoexcitation spectroscopy of conducting-polymer-C₆₀ composites: Photoinduced electron transfer”, *Phys. Rev.*, **B47**, pp.13835-13842 (1993).
- [3] H. Seo, S. Aihara, T. Watabe, H. Ohtake, T. Sakai, M. Kubota, N. Egami, T. Hiramatsu, T. Matsuda, M. Furuta, and T. Hirao, “A 128×96 pixel stack-type color image sensor: stack of individual blue-, green-, and red-sensitive organic photoconductive films integrated with a ZnO thin film transistor readout circuit”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 024103 (6 pages) (2011).
- [4] T. Fukuda, M. Komoriya, R. Mori, Z. Honda, K. Takahashi, and N. Kamata, “Read-out frequency response of solution-processed organic photoconductive devices”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **504**, pp.212-222 (2009).
- [5] T. Fukuda, R. Kobayashi, N. Kamata, S. Aihara, H. Seo, K. Hatano, and D. Terunuma, “Improvements in Photoconductive Characteristics of Organic Device Using Silole Derivative”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 01AC05 (4 pages) (2010).
- [6] T. Fukuda, M. Komoriya, R. Kobayashi, Y. Ishimaru, and N. Kamata, “Wavelength-selectivity of organic photoconductive devices by wet process”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 04C162 (5 pages) (2009).
- [7] T. Fukuda, T. Suzuki, R. Kobayashi, Z. Honda and N. Kamata, “Organic photoconductive device

fabricated by electrospray deposition method”, *Thin Solid Films*, **518**, pp.575-578 (2009).

[8] 浅木 裕隆, 小林 諒平, 福田 武司, 鎌田 憲彦, “導電性高分子を陽極に用いた塗布型有機 EL”, *信学技報*, **108**, no.421, pp.81-84 (2009).

[9] J. Ju, Y. Yamagata, and T. Higuchi, “Thin-film fabrication method for organic light-emitting diodes using electrospray deposition”, *Adv. Mater.* **21**, pp.4343-4347 (2009).