

研究課題名 フレキシブル光-電子デバイスプロセス技術
所属研究機関名 独立行政法人 産業技術総合研究所
研究者氏名 溝黒 登志子

研究計画の概要

研究の趣旨・目的

有機 EL 技術の開発後、有機化合物を用いた光-電子機能材料が現在脚光を浴びている。将来的にはフレキシブル型デバイス構造が求められるが、高品質かつ平滑な膜やデバイスを形成するためには、現状では溶媒フリーでミストフリー環境での製膜を可能にする真空技術が必要不可欠である。

そこで、本提案では、真空技術を用いた高品質な有機及び無機薄膜の新規形成法（計 3 種類）を開発し、既存の薄膜形成技術に代わる実用技術への展開を図るとともに、化学・物理の両分野から薄膜形成機構（ナノ構造形成過程）に関する知見を得る。さらにこれらの薄膜形成技術を融合し、光-電子デバイスの新規形成法を開発する。

有機薄膜形成法としては、いずれも真空技術を用いた「A.色素蒸気輸送法」（以下、技術「A」）と「B.真空スプレー法」（以下、技術「B」）を開発・発展させる。技術「A」では、色素などの昇華性有機化合物を特定のポリマー基板に選択的に高濃度かつ均一に分散させる技術開発を目指す。機能性有機低分子材料をポリマー表面に本法でドーピングさせることで、新規な光伝送媒体、光記録媒体や発光材料などの光機能性素子を創製できる。技術「B」では、真空容器に取り付けられた液体噴霧機構により色素と樹脂を溶解した有機溶媒を微量噴射させることで、溶媒や光の散乱の原因となる微小気泡がほとんど存在しない良質な均一膜を生成することを目指す。

無機薄膜形成法としては、C.「無機薄膜の低ダメージ形成法の開発」を行い、技術「A」および「B」と融合することで光-電子デバイスプロセス技術の創製を目指す。

研究計画の概要

真空技術を用いた高品質な有機及び無機薄膜の新規形成法（計 3 種類）を開発し、既存の薄膜形成技術に代わる実用技術への展開を図るとともに、化学・物理の両分野から薄膜形成機構（ナノ構造形成過程）に関する知見を得る。さらにこれらの薄膜形成技術を融合し、光-電子デバイスへの応用を目指したフレキシブル構造の新規形成法を開発し、有機発光素子、有機光記録媒体、有機光伝送媒体、有機光-光スイッチング素子、光電変換素子などの光-電子デバイスプロセス技術への応用を展開する。

有機薄膜形成法としては、「A.色素蒸気輸送法」（以下、技術「A」）と「B.真空スプレー法」（以下、技術「B」）を開発する。

技術「A」では、色素などの昇華性有機化合物を特定のポリマー基板に選択的に高濃度かつ均一に分散させる技術開発を目指す。機能性有機低分子材料をポリマー表面に本法でドーピングさせることで、新規な光伝送媒体、光記録媒体や発光材料などの光機能性素子を創製できる。技術「B」では、真空容器に取り付けられた液体噴霧機構により色素と樹脂を溶解した有機溶媒を微量噴射させることで、溶媒や光の散乱の原因となる微小気泡がほとんど存在しない良質な均一膜を生成することを目指す。

無機薄膜形成法としては、C.「DC プラズマを用いた無機薄膜の低ダメージ形成法の開発」を行う DC プラズマを用いることで従来の方法に比較して低ダメージで高品質な膜を形成することを目指す。最終的に技術「A」および「B」と融合することで光-電子デバイスの創製を目指す。

これら個々の薄膜形成技術を学術面からもアプローチする。

技術「A」では「固相の溶媒効果」としての色素分子のポリマー薄膜への溶解・分散機構を解明し、技術「B」では有機分子の凝集数と物性の相関・凝集による共沈過程について解明する。

研究計画の詳細報告

(単位:百万円)

研究項目	所要経費					
	13年度	14年度	15年度	16年度	17年度	合計
1. フレキシブル薄膜形成法の開発に関する研究						
(1)フレキシブル薄膜形成法の開発			← 2.0 →			2.0
薄膜形成法の開発			← 2.0 →			2.0
デバイス構造を用いた評価				← →		
(2)色素蒸気輸送法改良	← 0.9 →	4.2	5.2			10.3
装置の改良	← 0.9 →					0.9
色素選択性の向上		← 2.4 →				2.4
形成薄膜の分析評価		← 1.8 →	← 3.6 →			5.4
固体溶媒効果の解明			← 1.6 →			1.6
(3)真空スプレー法の改良	← 4.2 →	4.4	4.4			13.0
噴霧機構の改良	← 4.2 →					8.5
形成薄膜の分析評価		← 4.3 →				8.5
有機分子の凝集数と物性の相関の解明		← 0.1 →	← 4.4 →	← →		4.5
(4)DC プラズマを用いた無機薄膜の低ダメージ形成法の開発	← 10.4 →	4.4	1.4			16.2
プラズマ発生装置の開発	← 10.4 →	4.4				14.8
形成薄膜の分析評価			← 1.4 →			1.4
(5)総合化評価					← →	
旅費+出張費					← →	
報告書の作成					← →	
所要経費(合計) (間接経費を含む)	15.5	13.0	13.0			41.5

研究成果の概要

研究成果の概要

平成13年度と14年度では、フレキシブル光-電子デバイス構造を形成するための有機及び無機薄膜形成装置の開発及び改良を行うとともに、数種類の光-電子デバイス材料を作製した。有機薄膜形成法としては、「A.色素蒸気輸送法」(以下、技術「A」)と「B.真空スプレー法」(以下、技術「B」)を改良した。また、無機薄膜形成法としては、「C.DCプラズマを用いた無機薄膜の低ダメージ形成法」(以下、技術「C」)を新規開発した。

技術「A」では、色素などの昇華性機能性有機化合物を特定の樹脂に選択的に高濃度かつ均一に分散させて表面改質する技術を改良し、薄膜形成技術をより高度化させるとともに、有機発光素子、有機光記録媒体、有機光伝送媒体、有機光-光スイッチング素子材料を本法により形成した。また、色素含有薄膜形成時におけるポリマーの種類、処理温度、そして処理時間に対する形成薄膜の厚さや色素飽和濃度や界面状態などとの関係について詳細に観察して製膜の制御法を確立するとともに、薄膜形成にはポリマーの側鎖の構造(化学的親和性)と熱物性(動力学)が影響しているという学術的にも興味深い知見を得ることができ、平成15年度以降の薄膜形成機構の解明へと発展できる。

技術「B」は真空容器に取り付けられた液体噴霧機構により色素と樹脂を溶解した有機溶媒を微量噴射させることで、溶媒や光の散乱の原因となる微小気泡がほとんど存在しない良質な均一膜を生成する技術であるが、CD基板程度の有機薄膜が形成できるようサンプル加熱機構を改良するとともに、溶媒除去に必須である窒素トラップ周辺の溶媒排気機構、そして試料溶液導入部の改良を行うとともに、製膜条件の最適化を行った。また上述の改良は完了していないものの、溶媒に対して樹脂を0.1wt%しか溶かしていない希薄色素・樹脂混合溶液を10分間真空中に噴霧するのみで、膜厚1 μ m前後の均一かつ均質薄膜が形成できた。猶、形成膜厚は噴霧時間を変えることで容易に制御できることも判明した。

無機薄膜形成法としては、「C. DCプラズマを用いた無機薄膜の低ダメージ形成法の開発」を行った。プラズマを用いることで従来の方法に比較して低ダメージで高品質な膜を形成することを目指し、装置の作製を行った。

波及効果、発展方向、改善点等

有機EL技術の開発が成功して以来、有機化合物を用いたデバイスの開発が脚光を浴びており、国内外の企業や研究機関で盛んに研究開発が進められている。将来的には有機薄膜と無機薄膜を用いて多層構造を形成したフレキシブル型光-電子デバイス構造が求められる。電気光学特性等にすぐれたこのようなデバイスを形成するためには、溶媒やミストを含まない高純度・高品質な薄膜多層構造を形成せねばならず、またこれらの膜を構成する分子や原子をナノメートル・オーダーの平坦性を保ちながら積層する技術を確立しなければならない。また、有機薄膜は大気中の水や酸素により劣化しやすく、分解温度も低い。これらの要因から真空を用いて薄膜を積層する技術が必要不可欠であるが、本提案はこれらの技術を実現する薄膜製造技術として幅広い応用が期待出来る。加えて、溶媒フリーでかつダメージレスプロセスであるので、材料選択およびデバイス形成の自由度は向上し、申請者が提案している光-電子デバイスのみならず、他の有機薄膜形成プロセスにも転用出来る画期的な技術である。

「A.色素蒸気輸送法」(以下、技術「A」)を用いると、樹脂中に侵入した色素は化学反応を起こすことなく分子特有の性質を樹脂中で保持しているために樹脂表面に機能性有機低分子特有の性質を付加出来、また真空プロセスであるために機能性分子への溶媒や不純物の影響を排除出来るという点で画期的なポリマー表面改質法としての応用ができる。また、機能性低分子化合物を特定の樹脂にのみ選択的に侵入させることができるため、ジブロックコポリマーなど、ナノ構造を持つ構造材料の特定の部分にのみ機能性材料を侵入させて、構造材料を機能材料へと容易に変化できる点で汎用性がある。

「B.真空スプレー法」(以下、技術「B」)を用いると、薄膜中に残留する溶媒濃度を極めて低く抑えることが

可能で、溶媒に微量溶解する有機低分子化合物を用いると、光学的に平坦で散乱の原因となる微小気泡を含まない高品質な有機薄膜を容易に形成出来る。従来の真空蒸着法では製膜不可能であった樹脂および有機低分子化合物に対しても溶媒に微量溶ければ本法で製膜できる。従来の溶媒を用いるスピコート法やディッピング法などでは、少なくとも1wt%前後の樹脂を溶媒に対して溶解させる必要があるが、本法では溶媒に対するポリマー濃度を0.1%以下と低く押さえることができるために、溶媒と樹脂と機能性低分子の組み合わせが格段に広がる。また、スピコート法やディッピング法では樹脂溶媒に対する濃度により膜厚がほぼ決定されてしまうが、本法では溶液噴霧時間を変えることで容易に膜厚が制御できる。さらに、スピコート法やディッピング法では、樹脂積層構造を形成するには下地の樹脂を溶かさないう溶媒を用いる必要が生じるために樹脂の組み合わせに制限が出来るが、本法は樹脂薄膜中に溶媒を含まないために材料選択や素子構造の自由度が増し、光-電子デバイス形成法として非常に広範囲な応用が期待される。

また、学術面でも興味深い結果が得られるものと期待される。技術「A」においては「固相の溶媒効果」としての色素分子のポリマー薄膜への溶解・分散機構について、技術「B」においては有機分子の凝集数と物性の相関、凝集による共沈過程についてほとんど解明されておらず、学術面で興味深いのみならず、これらの現象の解明によって薄膜形成の制御性が高まり、材料の選定も容易になる。

技術「A」の手法は平成14年度末で確立したため、今後は有機発光素子、有機光記録媒体、有機光伝送媒体、有機光-光スイッチング素子などへ本手法を応用展開し、企業数社と積極的に共同研究や技術交流を行う予定である。同時に「固相の溶媒効果」としての色素分子のポリマー薄膜への溶解・分散機構を解明する。これは学術面でも重要であるのみならず、溶解・分散機構の解明により、技術「A」の適用範囲が広がり、新規材料創製の核になる点でも重要である。

B.真空スプレー法」では、噴霧装置の排気機構および噴霧中の加熱機構はまだ十分改善されてはいないが、平成15年度中に上述の点に改善を加えながら、機能性高分子中に機能性低分子化合物が分散した薄膜を新たに形成し、また分散状況など薄膜の構造を制御する。そして「C. DCプラズマを用いた無機薄膜の低ダメージ形成法」にてフレキシブル基板の作製や電極となる無機薄膜形成技術を開発し、上述の有機薄膜形成技術(特に技術「B」)と組み合わせ、光-電子デバイスを試作して生成薄膜の構造の評価を行うとともに素子機能の評価する。また、有機分子の凝集数と物性の相関、凝集による共沈過程を解明する。これは学術面で重要であるのみならず、薄膜形成の制御性および機能性を向上させる点でも重要である。

研究成果発表等の状況

(1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合 計
国 内	9 件	3 件	19 件	31 件
国 際	1 件	0 件	1 件	2 件
合 計	10 件	3 件	20 件	33 件

(2) 特許等出願件数

0 件 (うち国内 0 件、国外 0 件)

(3) 受賞等

0 件 (うち国内 0 件、国外 0 件)

(4) 主な原著論文による発表の内訳

国内誌 (国内英文誌を含む)

- 1 溝黒 登志子、望月 博孝、山本 典孝、堀内 伸、田中 教雄、平賀 隆 : 'A New Formation Method of a Polymer Thin Film with Organic Dyes using Vacuum Technique', Journal of Photopolymer Science and Technology, 15 (1),137-140, (2002)
- 2 望月 博孝、溝黒 登志子、山本 典孝、谷垣 宣孝、平賀 隆、田中 教雄 : 'Simple Fabrication of Optical Transportation Media Using a Vacuum transportation technique', Japanese Journal of Applied Physics pt.2,42 (6A),L613-615, (2003)
- 3 望月 博孝、溝黒 登志子、谷垣 宣孝、平賀 隆、田中 教雄 : 'Crystallization of Bisphenol A Polycarbonate by Using Vapor transportation Methods', Polymer Journal, 35, 535-538, (2003)
- 4 溝黒 登志子、望月 博孝、山本 典孝、堀内 伸、谷垣 宣孝、平賀 隆、田中 教雄 : 'A Novel Fabrication Method of an Optical Transportation Medium Using Vapor Transportation Technique', Journal of Photopolymer Science and Technology,16 (2), 195-198, (2003)
- 5 望月 博孝、溝黒 登志子、山本 典孝、谷垣 宣孝、平賀 隆、田中 教雄 : 'A Novel Fabrication Method of an Optical Transportation Medium Using Vapor Transportation Technique', Journal of Photopolymer Science and Technology,16 (2), 199-202, (2003)
- 6 溝黒 登志子、望月 博孝、莫 晓亮、堀内 伸、田中 教雄、谷垣 宣孝、平賀 隆 : 'Addition of Functional Characteristics of Organic Photochromic Dye to Nano-structures by Selective doping on a Polymer Surface', Japanese Journal of Applied Physics pt.2, 42(8A), L983-985,(2003)

他 3件

国外誌

1. 溝黒 登志子、望月 博孝、山本 典孝、田中 教雄、堀内 伸、谷垣 宣孝、平賀 隆 : 'Conditions leading to the formation of polymer thin layers with densely dispersed organic dyes using the "vapor transportation method" with vacuum technique', Proceedings of SPIE,4991,333-340, (2003)

⑥) 主要雑誌への研究成果発表

Journal	Impact Factor
Japanese Journal of Applied Physics Part 2,42,L613-615, (2003)	1.280
Japanese Journal of Applied Physics Part 2, in press, (2003)	1.280
Polymer Journal, 35, 535-538, (2003)	0.941
Proceedings of SPIE, 4991, in press, (2003)	不明

フレキシブル光-電子デバイスプロセス技術

