

信州大学審査学位論文

二酸化炭素を用いた超臨界溶体急速膨張法
による有機薄膜設計に関する研究

2015年3月

藤 井 竜 也

目 次

第 1 章 緒論	5
1.1. 本章の概要	5
1.2. 研究背景	5
1.2.1. 有機エレクトロニクス	5
1.2.2. 有機薄膜トランジスタ	7
1.2.3. 有機 EL ⁹⁾	7
1.2.4. 有機薄膜太陽電池 ¹¹⁻¹³⁾	10
1.3. 既往の薄膜作製技術	10
1.3.1. 有機半導体材料の分類	13
1.3.2. 有機半導体製膜技術の分類	13
1.3.3. スピンコート法	15
1.3.4. ゾーン・キャスト法	17
1.3.5. 溶液剪断法／バーコート法	17
1.3.6. ディップコート法	20
1.3.7. 有版印刷	23
1.3.8. インクジェット法	23
1.3.9. スプレープリント法	29
1.3.10. 真空蒸着法	29
1.3.11. 分子線蒸着法	33
1.3.12. OVJP 法	33
1.4. 既往の薄膜作製技術の問題点	35
1.5. 超臨界溶体急速膨張 (RESS) 法	36
1.5.1. 超臨界流体 ^{78, 79, 80)}	36
1.5.2. RESS 法とは ⁸¹⁾	36
1.5.3. RESS 法の特長 ⁸¹⁾	39
1.5.4. 薄膜作製への適用例	39
1.6. 有機半導体薄膜作製への RESS 法の適用	41
1.7. 本研究の目的	41
1.8. 本論文の構成	42
第 2 章 基礎的考察	43
2.1. 本章の概要	43
2.2. 晶析工学 ⁹⁵⁻⁹⁷⁾	43
2.2.1. 結晶核化	43
2.2.2. 結晶成長	47
2.2.3. 準安定領域	50

2.2.4. 過飽和度の定義	50
2.3. 有機半導体工学 ^{98,99)}	52
2.3.1. 半導体薄膜の電氣的物性	52
2.3.2. 半導体中での伝導モデル	55
2.4. 薄膜工学 ¹⁰¹⁾	58
2.4.1. 薄膜の成長様式	58
2.4.2. グレインサイズと電界効果移動度の関係	58
第 3 章 超臨界溶体 (超臨界二酸化炭素+溶質系) 中の溶質濃度の <i>in situ</i> 測定手法の開発	60
3.1. 本章の目的と概要	60
3.2. 試料	61
3.3. 実験装置	61
3.3.1. 液体溶媒を用いた溶体濃度-吸光度関係の測定装置	61
3.3.2. 超臨界二酸化炭素を用いた溶体濃度-吸光度関係の測定装置	63
3.4. 実験方法	68
3.4.1. 液体溶媒を用いた溶体濃度-吸光度関係の測定	68
3.4.2. 超臨界二酸化炭素を用いた溶体濃度-吸光度関係の測定	68
3.5. 結果および考察	69
3.5.1. 溶体中のアントラセン濃度-吸光度関係の測定	69
3.5.2. 溶体中のテトラセン濃度-吸光度関係の測定	71
3.6. 第 3 章の総括	77
第 4 章 操作条件の影響と製膜現象の解明	81
4.1. 本章の目的と概要	81
4.2. 試料・基板	81
4.2.1. 基板洗浄剤	81
4.2.2. 薄膜材料	82
4.2.3. その他	82
4.3. 実験装置	82
4.3.1. 装置概要	82
4.3.2. 装置の詳細	82
4.4. 実験方法	88
4.4.1. 基板洗浄	88
4.4.2. 薄膜作製	90
4.5. 分析	91
4.5.1. イメージ分析	91
4.5.2. 結晶構造評価	91
4.5.3. 平均径および成長速度の算出	93
4.6. 結果および考察	93

4.6.1. 噴射時間の影響	93
4.6.2. 基板加熱温度の影響	96
4.6.3. ノズルー基板間距離の影響	101
4.6.4. 噴射溶体濃度の影響	104
4.6.5. 結晶粒の成長メカニズム	110
4.6.6. 溶質溶解部条件の影響	113
4.6.7. 結晶核化と成長のバランス	118
4.6.8. 結晶粒の形態が薄膜の構造に与える影響	123
4.7. 薄膜設計における本研究の工学的意義	129
4.8. 第4章の総括	131
第5章 有機半導体薄膜の創製と特性評価	132
5.1. 本章の目的と概要	132
5.2. 試料・基板	132
5.2.1. 基板洗浄剤	132
5.2.2. 薄膜材料	132
5.2.3. その他	132
5.3. 実験装置	135
5.4. 実験方法	135
5.5. 分析	135
5.5.1. イメージ分析	135
5.5.2. 結晶構造評価	135
5.5.3. 薄膜試料厚さの測定	135
5.5.4. 電流－電圧特性の評価	135
5.6. 結果および考察	137
5.6.1. テトラセン薄膜	137
5.6.2. TIPS ペンタセン薄膜	144
5.7. 第5章の総括	152
第6章 結論	153
引用文献	154
記号表	161
付 録	164
式 2-22 の導出	164
謝 辞	168

第 1 章 緒論

1.1. 本章の概要

本章では，有機薄膜を利用したエレクトロニクス製品および超臨界流体製膜技術に関する研究分野全体を概観し，本研究が必要とされている学術的背景を述べる。

1.2. 研究背景

1.2.1. 有機エレクトロニクス

1977 年の Shirakawa, MacDiarmid, Heeger ら¹⁾による π 共役構造をもつ有機化合物の伝導性に関する報告以降，多くの導電性を有する有機化合物が見出され，実験的・理論的な研究が進められてきた。現在では，この導電性有機化合物に関する一連の研究の分野を「有機エレクトロニクス」という。有機エレクトロニクス分野において対象となる導電性有機化合物は Si などの半導体と同様の電気的特徴を持つことから，これらの化合物を「有機半導体」という。多様な構造をとり得る有機半導体は，分子設計による様々な機能性の付与が可能となるために，有機エレクトロニクスのコンセプトは，既往の無機物を扱うエレクトロニクスにおけるそれと大きく異なる。しかしながら，有機半導体は移動度や大気安定性の面で課題が残っており，様々な研究機関によって実用可能な有機半導体製品の実現に向けた精力的な研究開発がなされている。

有機半導体の応用例として，有機感光体 (OPC)，有機薄膜トランジスタ (Organic Thin Film Transistors: OTFTs)，有機薄膜太陽電池および有機エレクトロルミネッセンス (有機 EL) (Organic Electro-Luminescence: EL) などが挙げられる。これらのうち，有機感光体は実用化・工業化が果たされ，製品として成熟している。一方，有機薄膜トランジスタ，有機薄膜太陽電池および有機 EL は一部実用化が果たされているが，現在も精力的な研究がなされている。例として，Web of Science citation database で “Organic thin film transistor(s)”，“Organic photovoltaic” および “Organic electroluminescence” をキーワードとして検索した結果を Figure 1-1 に示す。この図より，有機エレクトロニクス分野の上記の 3 つの研究分野に関する報告が年々増加していることがわかる。特に，2000 年以降の関連研究例の増加は目覚ましく，2012 年には論文の合計数が 3000 件を超えている。有機 EL の分野は近年頭打ちとなっているものの，全体としてはこれからも増加していくと考えられており，有機エレクトロニクス分野は国内外の産業において極めて重要な研究課題であるといわれている²⁾。

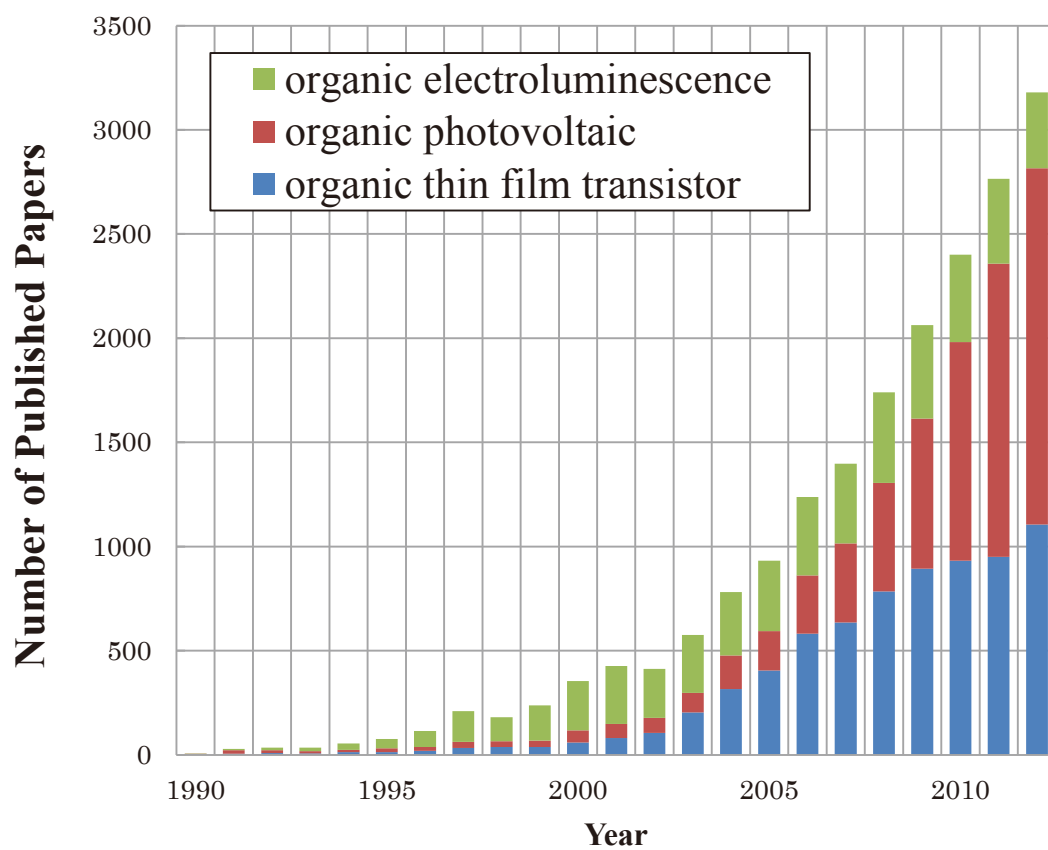


Figure 1-1 有機エレクトロニクス関連研究の報告論文数の推移

1.2.2. 有機薄膜トランジスタ

トランジスタは、半導体の特徴を利用したスイッチングや増幅を行うデバイスである。トランジスタのうち、集積回路などで最もよく使われているものは電界効果トランジスタ（Field Effect Transistor: FET）である。さらに、電界効果の効率の観点から半導体活性層を薄膜化したものは、薄膜トランジスタ（Thin Film Transistor: TFT）と呼ばれ、アモルファスシリコン薄膜を用いたものが流通している。TFT はディスプレイのスイッチング素子として使われる。

有機薄膜トランジスタは、有機半導体を用いた TFT である。有機薄膜トランジスタは、安価かつフレキシブルな次世代の有機電気回路の主要な構成要素となる。この電気回路は RF-ID タグ³⁾、フレキシブルディスプレイ^{4,5)}、電子ペーパー^{6,7)}、センサー⁸⁾への利用が期待されている。

有機薄膜トランジスタは、有機半導体層・ゲート絶縁層・3 個の電極（ゲート・ソース・ドレイン）および支持基板から構成される。一般的な薄膜トランジスタと同様に、構成パターンにより 4 つの構造がある。これらの構造を Figure 1-2 に示す。支持基板の上にゲート電極層とゲート絶縁層を配し、その上に有機半導体層と 2 つの電極を積層させたものを「ボトムゲート」という。一方、支持基板上に有機半導体層とソース・ドレイン電極を配し、その上にゲート絶縁層とゲート電極層を配するものを「トップゲート」という。また、有機半導体層の上に 2 つの電極を配置したものを「トップコンタクト」といい、2 つの電極の上から半導体層を積層させたものを「ボトムコンタクト」という。実験室レベルで有機薄膜トランジスタを試作する場合は、熱酸化処理を施したヘビードーパード Si 基板を用いることで、支持基板・ゲート電極・ゲート絶縁層を兼ねることがある。

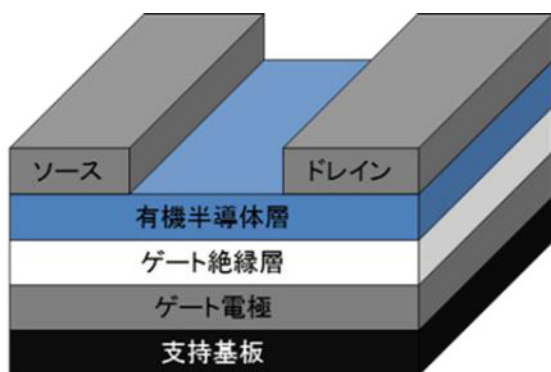
1.2.3. 有機 EL⁹⁾

エレクトロルミネッセンス (EL) とは、物質に電圧をかけたときに発光する現象であり、これを利用したエレクトロニクスデバイスである LED (Light-Emitting Diodes) は蛍光管に代わる照明装置として広く普及している。

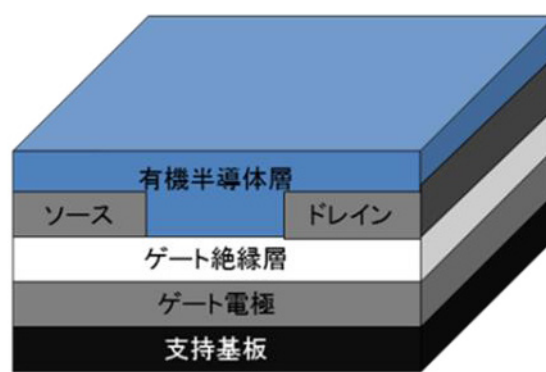
特に、発光材料に有機化合物を用いた EL 素子を有機 EL 素子という。有機 EL を基にした有機発光ダイオード (Organic Light-Emitting Diodes: OLEDs) は一部で実用化が果たされており、有機 EL ディスプレイなどに適用されている。

有機 EL 素子は、100~300 nm の有機薄膜層を陽極と陰極との間に挟み込むサンドイッチ構造をとる。この 2 つの電極から有機層に正孔と電子をそれぞれ供給すると、有機層内で正孔と電子がエネルギーギャップを越えて再結合し、有機材料層中の化合物分子にエネルギーが付与されることで、光エネルギーを発する (ルミネッセンス現象)。

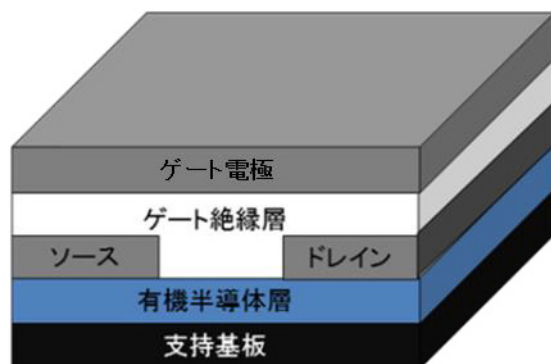
典型的な 2 つの有機 EL 素子タイプを Figure 1-3 に示す。有機 EL 素子の発光現象は、注入されたキャリア (電子・正孔) が移動する「電荷輸送」と電荷が再結合して光を発する「発光」からなる。単層型の有機 EL 素子では、単一の有機層の中でキャリア輸送と発光が行われる。一方、3 層型有機 EL 素子では、正孔輸送層と電子輸送層、発光層の



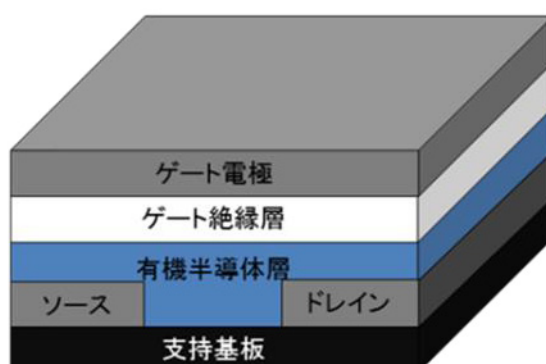
(a) トップコンタクトーボトムゲート



(b) ボトムコンタクトーボトムゲート



(c) トップコンタクトートップゲート



(d) ボトムコンタクトートップゲート

Figure 1-2 有機薄膜トランジスタの構造的分類

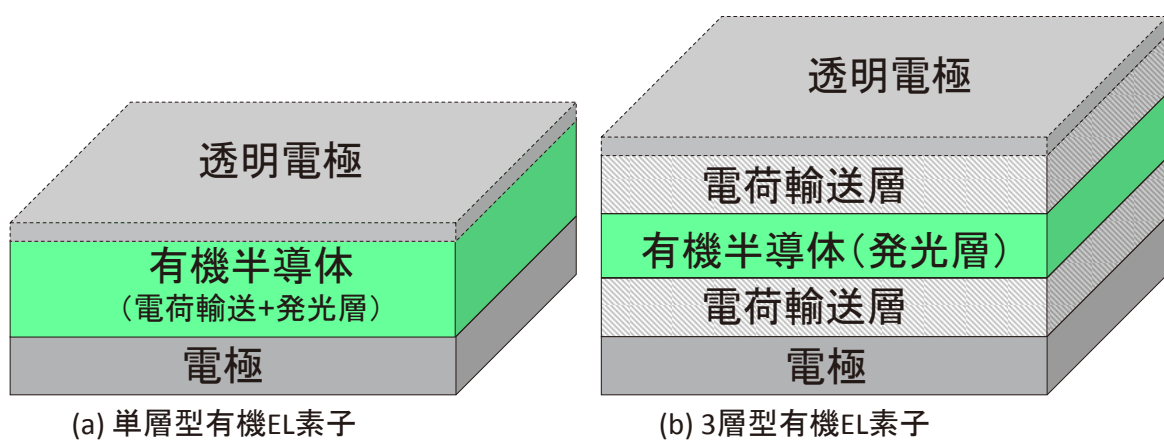


Figure 1-3 典型的な2つの有機EL素子構造

3 層から構成されている。キャリア輸送と発光がそれぞれ別の層で行われる。有機 EL の駆動に必要な機能をそれぞれの機能に特化した材料からなる層に分担させることにより、各機能を効率よく発揮できるという利点を有している。さらに、2 つのキャリア注入層を追加した 5 層型構造や、キャリアや励起子の閉じ込めを目的とした阻止層が追加されたものも作製されている¹⁰⁾。電極を除く各層は、キャリアの再結合を制御する必要があるため、有機および無機の半導体材料が用いられている。各層を構成する材料は、キャリアの輸送能力、キャリア注入を妨げる界面におけるエネルギー障壁の高さ、光取り出し効率などの条件を満たさなければならず、様々な有機化合物が検討されている。

1.2.4. 有機薄膜太陽電池¹¹⁻¹³⁾

太陽電池の分類を Figure 1-4 に示す¹¹⁾。太陽電池は「有機系」と「無機系」に大別され、有機系は電解質溶液セルを基本構造とする「色素増感太陽電池」と固体の有機薄膜からなる「有機薄膜太陽電池」に分類される。このうち、有機半導体材料を利用しているものは有機薄膜太陽電池である。半導体は、光エネルギーを受けると価電子帯の電子が励起され、励起電子と正孔の一对のキャリア（励起子）が生じる。この 2 つの励起子を HOMO・LUMO 準位の異なる 2 つの半導体界面を利用して分離させ、電極間に電位差を生じさせる。

有機薄膜太陽電池は、一般的なシリコンを用いた太陽電池や色素増感太陽電池に対して光吸収効率は劣るが、有機材料の塗布技術の適用による大幅な製造コストの低減が可能であると考えられており、次世代の太陽光発電設備への利用が期待されている。

代表的な 2 つの有機薄膜太陽電池の構造を Figure 1-5 に示す^{12,13)}。有機薄膜太陽電池の両者の構造とも有機層を 2 つの電極で挟み込む構造になっている。p-n ヘテロ結合型有機薄膜太陽電池は、有機半導体層が電子供与体と電子受容体の 2 層からなる。電子供与体と電子受容体の接合界面に励起子が到達すると、電子供与体から電子受容体への電子移動が起こり、電子供与体の正孔と電子受容体の電子へと分離される。一方、バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池は、有機半導体層に電子供与体と電子受容体のブレンド薄膜を用いる。励起子の拡散長が 10 nm であるため、電子供与体-電子受容体界面から上下 10 nm ずつの部分にある分子が接合界面に到達し、両極へ分離される。したがって、バルクヘテロ結合型の方が、p-n ヘテロ接合型よりも界面積が大きく、生じた励起子が分離される割合は大きい。しかし、バルクヘテロ結合型は、分離されたキャリアが適応する半導体層を通して電極まで輸送される経路上に異種のキャリアが通る半導体層が多数存在するため、異種キャリアとの再結合によってキャリアが失活し、変換効率を低下させる欠点を持つ。これらの構造の他に、電子供与体と電子受容体が相互に入り組んだ構造を持つ相互介入型構造も提案されている。

1.3. 既往の薄膜作製技術

以上に示した 3 つの有機半導体を利用したエレクトロニクスデバイスは、いずれも有

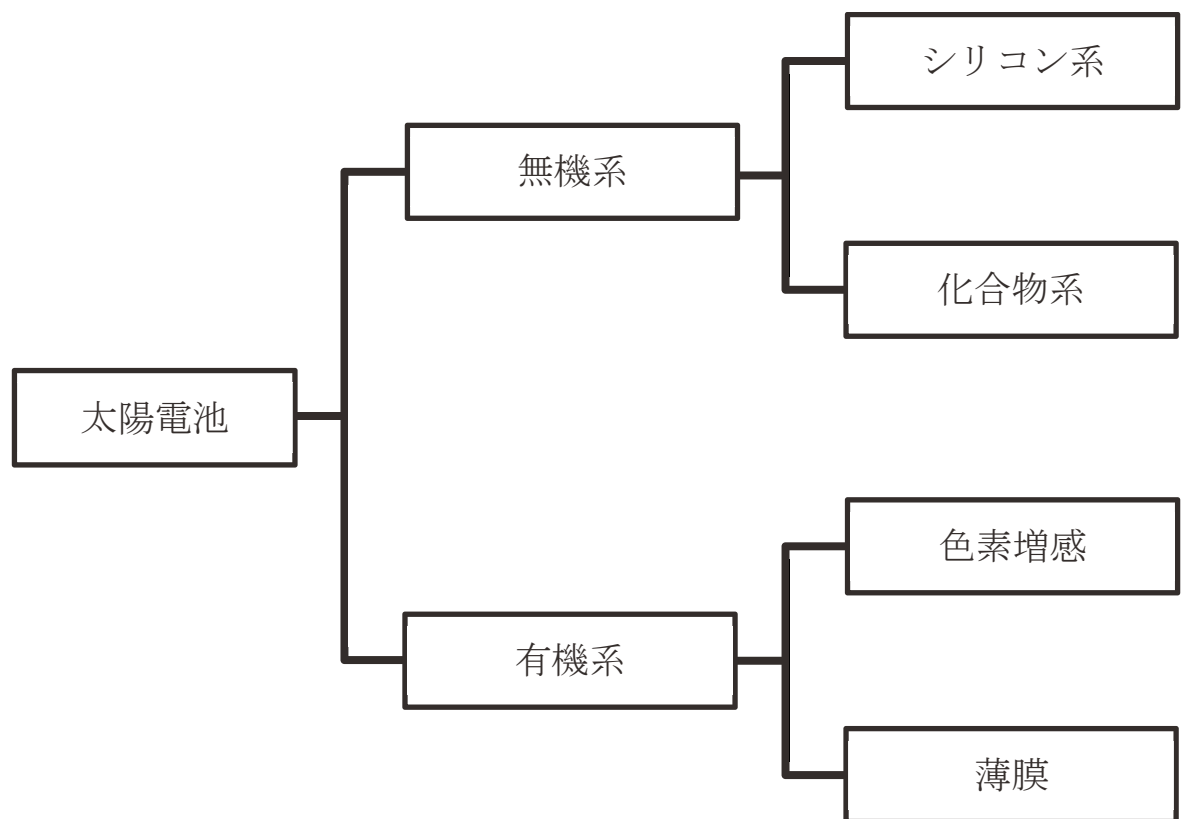


Figure 1-4 太陽電池の分類¹¹⁾

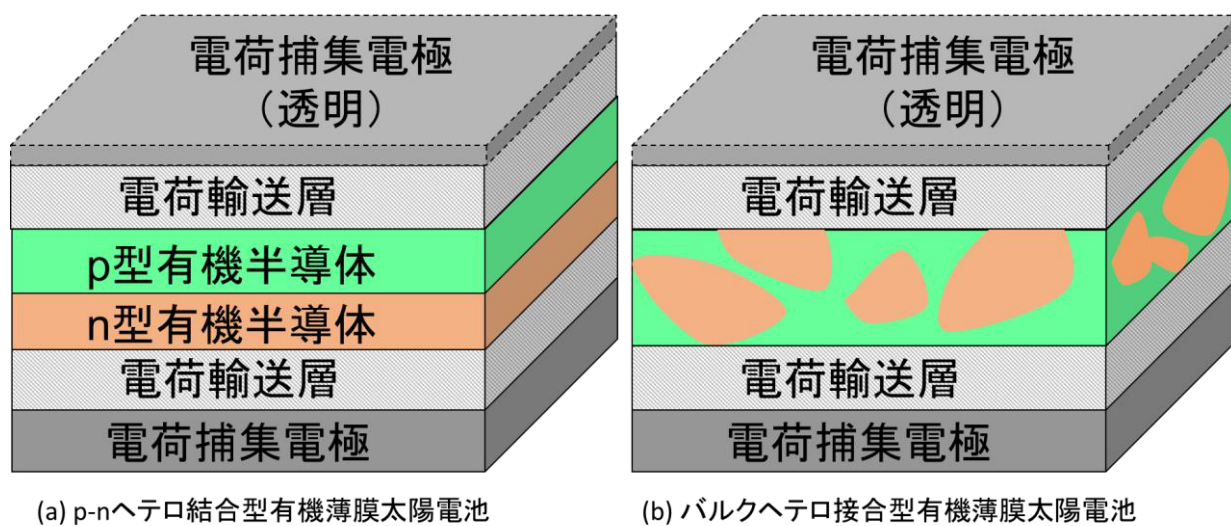


Figure 1-5 典型的な有機薄膜太陽電池構造 ^{12, 13)}

機半導体材料の積層構造が基本となるため、有機化合物の薄膜化が必要となる。ここでは、有機半導体材料および薄膜作製技術の分類を示すとともに、各プロセスの概要と、プロセス設計という観点から重要と思われる研究例を紹介する。

1.3.1. 有機半導体材料の分類

通常、不純物半導体は p 型と n 型に分類される。p 型半導体は、正孔を供給するアクセプタと呼ばれる不純物（主にⅢ族元素）を付与した半導体である。したがって、p 型半導体では正孔が多数キャリアとなり、正孔の移動によって電流が流れる。一方、電子を共有するドナーと呼ばれる不純物（主にⅤ族元素）を付与し、電子の移動によって電流が流れる半導体を n 型半導体という。無機物質では、真性半導体にドーピングする不純物の種類によって p 型にも n 型にも制御できる。有機化合物においては、意図的なドーピングではなく、物質に依存して p 型・n 型が決まることが多い。ただし、有機化合物の主要伝導キャリアの材料依存性は、材料合成時や製膜時に混入した不純物や電子トラップの影響が大きく、高純度化などの操作で、アンバイポーラ特性を発現させることが可能となる¹⁴⁻¹⁷⁾。

p 型半導体に該当する物質の多くは、ベンゼン環骨格を有する π 電子共役系化合物である。また、アミン系化合物やチオフェン系化合物など孤立電子対を有する元素を含有した化合物も含まれる。このうち、アセン系とよばれる縮合多環化合物は早くから有機半導体材料として知られており、特にテトラセンは最も詳細に研究された有機半導体のベンチマーク材料である¹⁸⁾。

n 型半導体には、フラーレンやその誘導体であるフェニル C61-酪酸メチル[60]フラーレン ((6,6)-phenyl C61 butyric acid methyl ester: PCBM) が該当する。また、シアノ基やフルオロ基で置換された π 電子共役系化合物も n 型の導電特性を示す。n 型有機半導体は、p 型よりも大気安定性が低く、移動度も小さいことが多い。これは、電子電流がホール電流に比べて不純物をはじめとする外的要因を受けやすく、材料が持つ性能を十分に引き出せていないことが原因であると指摘されている¹⁹⁾。

また、有機半導体材料は、「高分子系」と「低分子系」にも分類される。ただし、ここでいう高分子とは重合体のことを示し、「低分子系」は重合体でない材料を総称している²⁰⁾。

高分子系の有機半導体材料としては、ポリチオフェン系が最もよく知られており、低分子系有機半導体には、上で述べたアセン系化合物をはじめ、フタロシアニン系やアミン系などの有機化合物がある。

1.3.2. 有機半導体製膜技術の分類

有機半導体薄膜作製に用いられている作製技術の分類を Figure 1-6 に示す。薄膜作製技術は、「液相からの薄膜堆積法」と「気相からの薄膜堆積法」に大別される。

液相からの薄膜堆積は、薄膜材料を溶解した溶液を基板と接触させることによって薄

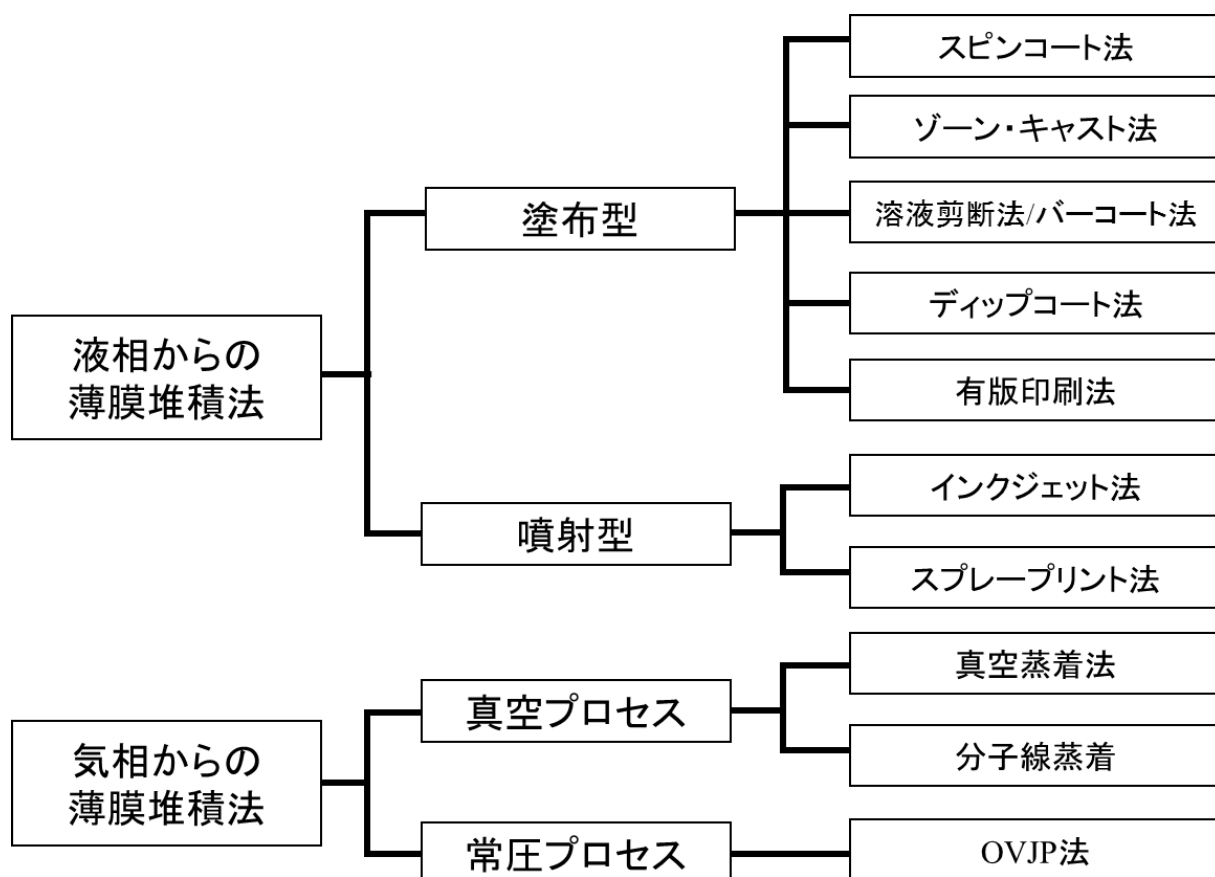


Figure 1-6 有機半導体薄膜の作製法の分類

膜を作製する手法である。一方、気相からの薄膜堆積は、種々の方法で気化させた薄膜材料物質を基板上に輸送し、堆積させる手法である。

液相からの薄膜堆積法は、バルク溶液によって基板を濡らすことにより製膜を行う「塗布型」と、液滴状の溶液を基板面に噴射することをプロセスの基本とする「噴射型」に分類することができる。塗布型には、スピncコート法、ゾーン・キャスト法、溶液剪断法、バーコート法、ディップコート法および有版印刷法があり、噴射型製膜法には、インクジェット法およびスプレープリント法がある。

気相からの薄膜堆積法は、真空中で薄膜作製する「真空プロセス」と、常圧下で薄膜作製する「常圧プロセス」に細分される。真空プロセスには、真空蒸着や分子線蒸着がある。一方、常圧プロセスとしては、Organic Vapor-Jet Printing (OVJP) 法が該当する。次項以降では、それぞれの製膜手法の詳細を説明し、その研究例を紹介する。

1.3.3. スピncコート法

スピncコート製膜装置は、薄膜原料の液滴を乗せた基板を高速回転させながら、溶媒を蒸発させることで薄膜を作製する手法である。回転による遠心力で液滴を薄く引き伸ばすことで、より平滑な薄膜を作製することができる。Figure 1-7 にスピncコート製膜のプロセス図を示す。スピncコート法による薄膜形成の過程は、

- (1) 基板上への溶液の供給
- (2) 回転による滴の形状変化
- (3) 溶媒の蒸発

からなり、所望の膜厚になるまで繰り返し行われる。また、高速回転による溶媒の蒸発だけでは溶媒の除去が不十分な場合は、その後に乾燥の工程を設ける。

スピncコート製膜の最大の特徴は、装置が簡便で、容易に実施できることである。しかし、回転基板上での溶媒の蒸発速度を制御することが難しく、得られる薄膜の結晶性（結晶化度）はその他の溶液塗製膜手法に比べて低い場合が多い。

スピncコート法は、フォトレジスト膜の作製手法として古くから用いられてきた。そのため、スピncコート法による有機半導体薄膜の作製は、有機エレクトロニクスの黎明期の頃から取り組まれてきた。初期のスピncコート法による薄膜作製の例として、1988年に報告された Assadi ら²¹⁾による poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 薄膜の作製が挙げられる。彼らは、導電性高分子である P3HT 薄膜をスピncコートによって作製し、その薄膜のコンダクタンス、電界効果移動度およびキャリア密度を測定し、その電界効果移動度が $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V s}$ であることを報告した。その後の 1994 年には、Holland ら²²⁾が polyalkylthiophene の薄膜を核とした薄膜トランジスタを作製し、最大で $4.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V s}$ の移動度を報告した。また、同年に Brown ら²³⁾は、低分子の有機化合物でドーピングした poly(b'-dodecyloxy(-a,a'-a'',a''')terthienyl (polyDOT)アモルファス薄膜を作製し、その電界効果移動度が最大で $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V s}$ であることを示した。2000 年代になると、低分子半導体薄膜の高い移動度が注目されるようになり、スピncコート法による高分子系の有機半導体薄膜の作製に関する報告数は減少した。近年では、可溶性の低分子有機半導体材料

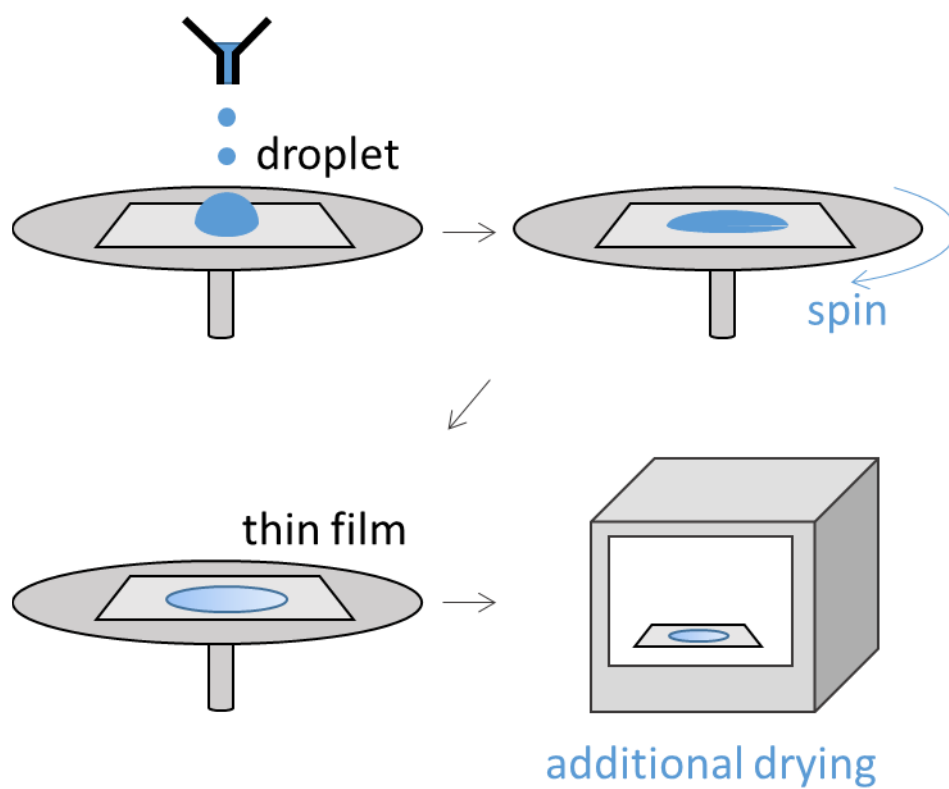


Figure 1-7 スピンコート法による薄膜作製のモデル図

が開発されることで、溶液を用いた製膜技術が低分子化合物に適用できるようになり、低分子系有機半導体薄膜のスピンコート法による製膜が報告されるようになった²⁴⁻²⁷⁾。

1.3.4. ゴーン・キャスト法

ゴーン・キャスト法は、ディスコティック液晶半導体の塗布技術として 2003～2005 年に Tracz^{28, 29)}および Pisula ら^{30, 31)}が提案した手法である。本手法の製膜過程のモデル図を Figure 1-8 に示す。ゴーン・キャスト製膜は、基板近傍にまで近づけたスリットノズルを特長とする薄膜作製法である。この手法は、薄膜材料を含む溶液をスリットノズルを通して連続的に基板表面に供給する。ノズルー基板間の距離が十分に小さい場合、ノズルを出た溶液は、基板表面とノズル出口の間でメニスカスを形成する。このとき、ノズルから溶液を供給しながら、基板もしくはスリットノズルをスライドさせると、コンタクトライン（基板面と液体面の境界線）で溶媒蒸発による結晶化が連続的に起こり、基板上に薄膜を作製することができる。メニスカス中での溶質分子の自己集積化作用により、溶質分子が薄膜結晶に次々に組み込まれていくため、非常に結晶性の高い薄膜を得ることができる。

Miskiewicz ら³²⁾は、ゴーン・キャスト法を低分子半導体材料 tetrakis-(octadecylthio)-tetrathiafulvalene (TTF-4SC18)の製膜に適用し、最大で約 $0.1 \text{ cm}^2/\text{V s}$ の移動度を報告した。また、Duffy ら³³⁾は、ゴーン・キャスト法を用いて移動度 $0.4\sim 0.7 \text{ cm}^2/\text{V s}$ のペンタセン薄膜の作製に成功した。ペンタセンは溶液に対する溶解度が低く、溶液からの薄膜作製が困難であるといわれているが、Duffy らは塗布溶液温度を 200°C 近くに設定することにより、その問題を解消している。

ゴーン・キャスト法は、高い結晶性を持つ薄膜を容易に作製できる手段として有望視されているが、ノズル走査速度の高速化が難しいため、製膜速度が遅いなどの問題が指摘されている。ゴーン・キャスト法により作製した薄膜の多くは、基板に対して平行の方向にも異方性を有しているため、キャスト方向（a 軸）とそれに垂直な方向（b 軸）とでは、キャリア移動度が異なる場合がある。

なお、印刷で使われるディスペンサとよばれる液体定量吐出装置による製膜も、ゴーン・キャスト法に類似した手法である。

1.3.5. 溶液剪断法／バーコート法

溶液剪断法（Solution-Sheared Deposition）による薄膜作製のモデル図を Figure 1-9 に示す。溶液剪断法では、まず基板面からわずかに離れた位置に、基板面に対して $0\sim 10^\circ$ の角度をつけた剪断板を配置し、基板ー剪断板の間に溶液を流し入れる。その後、基板あるいは剪断板のいずれかをスライドさせて溶液を引き延ばす。このとき、剪断板のエッジ部分で溶液のメニスカスが形成され、ゴーン・キャスト法と同じ原理で溶媒蒸発にともなう薄膜成長を行わせる。つまり、溶液剪断法は、小規模実験に適合したゴーン・キャスト製膜とみることもできる。また、この手法は、フローコート法（Flow-Coating）

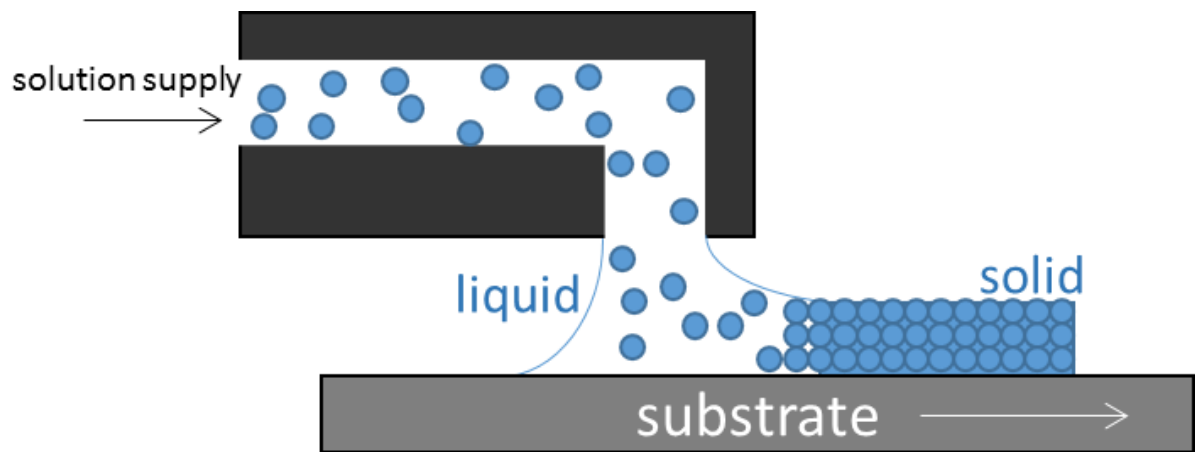


Figure 1-8 ゾーン・キャスト法による薄膜作製のモデル図

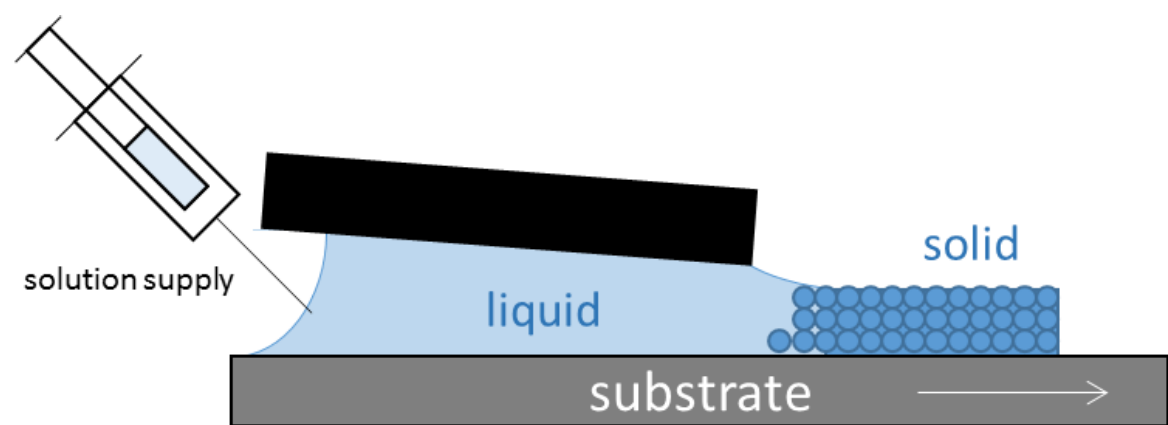


Figure 1-9 溶液剪断法による薄膜作製のモデル図

と呼ばれることもある³⁴⁻³⁷⁾。

Becerril ら³⁸⁾は、2008 年に溶液剪断法を用いて 6 種類の有機半導体材料の薄膜を作製し、それぞれの薄膜に対して基板の表面処理方法がキャリアの導電特性に与える影響を検討している。また、2011 年に Giri ら³⁹⁾は溶液剪断法によって最大で $4.6 \text{ cm}^2/\text{V s}$ の移動度を持つ TIPS ペンタセン薄膜の作製に成功した。さらに、Diao ら⁴⁰⁾は、表面に結晶成長を促進させるためのパターンが刻まれた剪断板を用いた溶液剪断法によって、最大 $11 \text{ cm}^2/\text{V s}$ の移動度を持つ TIPS ペンタセン薄膜を作製した。

溶液剪断法に類似した手法として、バーコート法がある。Figure 1-10 にバーコート法による製膜のモデルを示す。バーコート法は、塗布幅方向に円筒状あるいは板状の塗布バーを配置し、有機半導体材料の溶液を薄く引き伸ばす手法である。バーコート製膜装置は、基板と基板面よりわずかに高い位置に配置された塗布バーからなる。まず、基板上に薄膜材料溶液を配置する。その後、溶液が塗布バーの下を通過するように、基板もしくは塗布バーをスライドさせる。溶液は塗布バーに接触することで薄く引き伸ばされ、その後に自然乾燥もしくは加熱によって溶媒を蒸発させて薄膜とする。

バーコート法でも、塗布バーと基板の間にメニスカスが形成され、その蒸発により薄膜が作製されるので、製膜原理はゾーン・キャスト法と同じである。

塗布バーには、円筒（ワイヤー）状、板状、ブレード状のものが使われる。特に、ブレード状の塗布バーを用いた薄膜作製は、ドクターブレード法と呼ばれ、セラミックテープの作製などに利用されている。

有機エレクトロニクス分野におけるバーコート法による薄膜作製では、2002 年の Ouyang ら⁴¹⁾による poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) 薄膜作製が最も古い報告である。最近では、同様の手法によって、Khim ら⁴²⁾が有機薄膜トランジスタにおけるゲート絶縁層の製膜を行っている。ただし、バーコート法が有機活性層の製膜に用いられた例はほとんど見られない。

1.3.6. ディップコート法

ディップコート法の原型は、有機薄膜の作製技術として古くから存在した LB (Langmuir Blodgett) 法である。LB 法は水面上に単分子膜を形成させ、この単分子膜を固体基板上に移しとり、1 分子層が固定された単分子膜あるいはそれを重ね合わせた累積膜 (LB 膜) を作製する手法である⁴³⁾。LB 法による薄膜作製のモデルを Figure 1-11 に示す。LB 法は、主に長鎖脂肪酸などの両極性を持つ物質の薄膜化に適用される。LB 法では、まず薄膜材料を溶解した揮発性有機溶媒を水面上に滴下する。その後、有機溶媒が揮発すると、溶解していた物質は水面上に二次元的に散在するようになる。この状態で仕切り板を使って表面の面積を狭くすると、薄膜材料の分子同士が近づき、分子間相互作用により分子が規則的に並んだ凝集膜を形成する。この単分子膜を基板に接触させると、基板上に薄膜が転写される。基板と接触させる方法は、基板を水面に対して垂直に差し込む垂直浸漬法と、水面に基板面を重ねる水平付着法がある。

LB 法による有機半導体薄膜の作製例としては、Paloheimo ら⁴⁴⁾による有機薄膜トラン

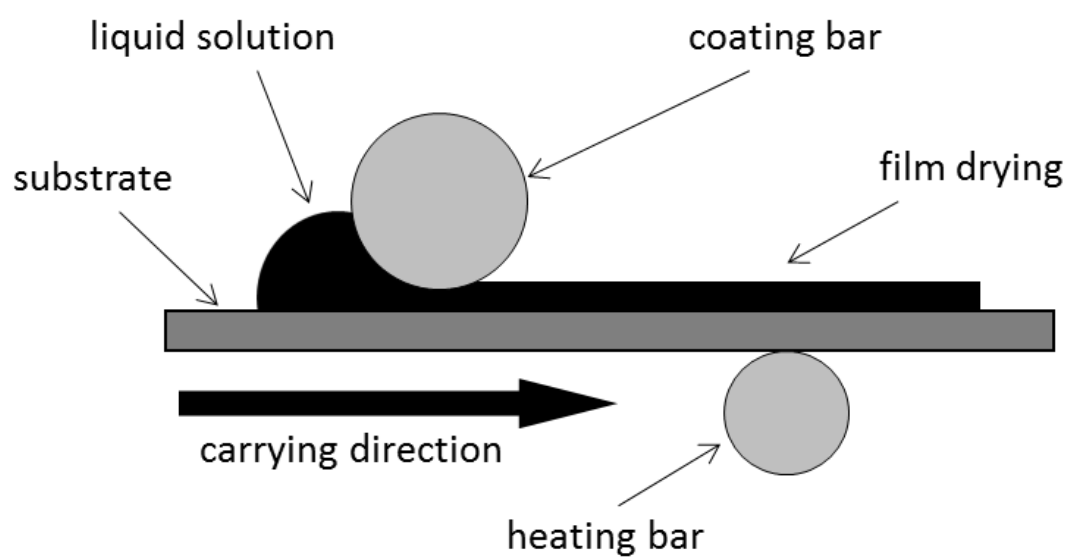


Figure 1-10 バーコート法による薄膜作製のモデル図

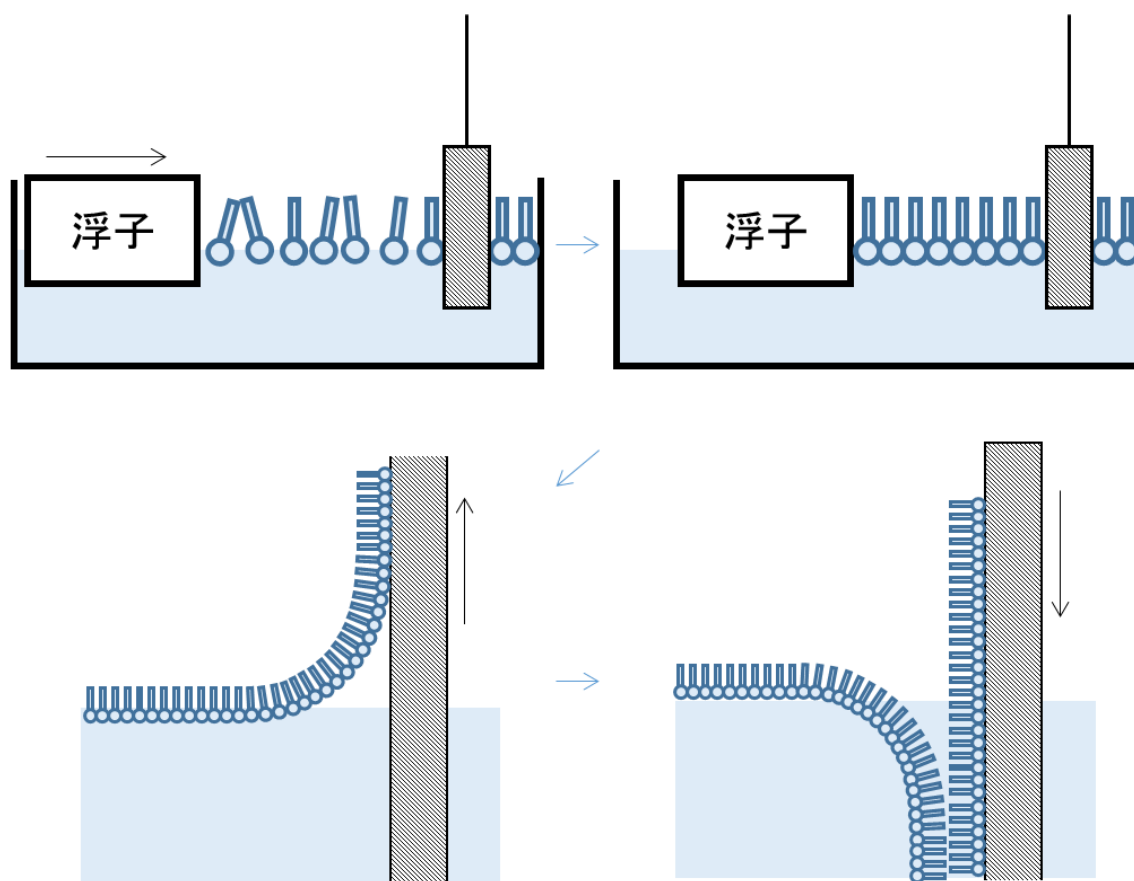


Figure 1-11 LB 法による薄膜作製のモデル図

ジスタの作製が挙げられる。彼らは、高分子有機半導体である poly(3-hexylthiophene)を含む複合膜を LB 法によって作製し、その LB 膜の移動度が $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V s}$ であると報告している。2000 年以降に低分子有機半導体材料が台頭してくると、LB 法に代わりディップコート法による薄膜作製が積極的に行われるようになった。

Figure 1-12 にディップコート法による薄膜作製のモデル図を示す。ディップコート法では、薄膜材料を含む有機溶剤に基板を浸漬させた状態から一定速度で基板を引き揚げることによって、基板表面と溶液面が交わるコンタクトラインで薄膜を成長させていく手法である。

Wang ら⁴⁵⁾は、2004 年にディップコート法によって代表的な高分子有機半導体材料である P3HT の薄膜を作製し、電界効果移動度が $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V s}$ であることを報告した。また Huang ら⁴⁶⁾は、ディップコートプロセスにおける Stick-Slip 動作を利用したパターンニングを検討した。さらに最近では、ディップコート法を用いて低分子有機半導体の薄膜を作製し、その導電特性を測定した研究報告例がある^{47, 48)}。

1.3.7. 有版印刷

有機薄膜の作製に対して、既往の印刷技術の適用を目指した研究例がある。印刷の分野では、印刷プロセスの中で、版を用いるものを総称して有版印刷と呼び、版を使用しないインクジェット印刷などと区別されている。有版印刷の分類とそのプロセスのモデル図を Figure 1-13 に示す。有版印刷には、凸版印刷、凹版印刷、オフセット（平板）印刷およびスクリーン印刷の 4 種類に分類される。凸版印刷は版の凸部に塗布した溶液を転写する技術であり、凹版印刷は版の凹部に充填された溶液を転写するプロセスである。オフセット印刷は、親水部と疎水部でパターンニングされた版を使用する。スクリーン印刷は、版枠に張ったメッシュ上にレジストパターンをフォトリソグラフィにて形成することで非画像部に対応する部分の孔を塞ぎ、その版（スクリーン版）から溶液を通過させて製膜を行う手法である。

印刷技術によるデバイス作製は、「プリンタブルエレクトロニクス」として印刷メーカーを中心としたグループによって研究されており、デバイスを構成するパーツのすべてに有機化合物を用いた完全有機デバイスも試作されている⁴⁹⁾。

ただし、有機エレクトロニクスデバイス作製に有版印刷を利用した例のほとんどは、電極パターン、ゲート絶縁層および保護膜の作製に関するものであり、有機半導体層を有版印刷により作製した例はあまり見られない⁵⁰⁾。

1.3.8. インクジェット法

インクジェット法は、基板に液滴を滴下することでパターンを描く印刷技術であり、コンピュータデータを紙に印刷する手法として一般的に使用されている。インクジェット法の分類を Figure 1-14 に示す⁵¹⁾。インクジェット法は、「Drop-on-Demand (DOD) 方式」と「連続吐出方式」に大別され、前者はさらに「サーマル方式」と「ピエゾ方式」

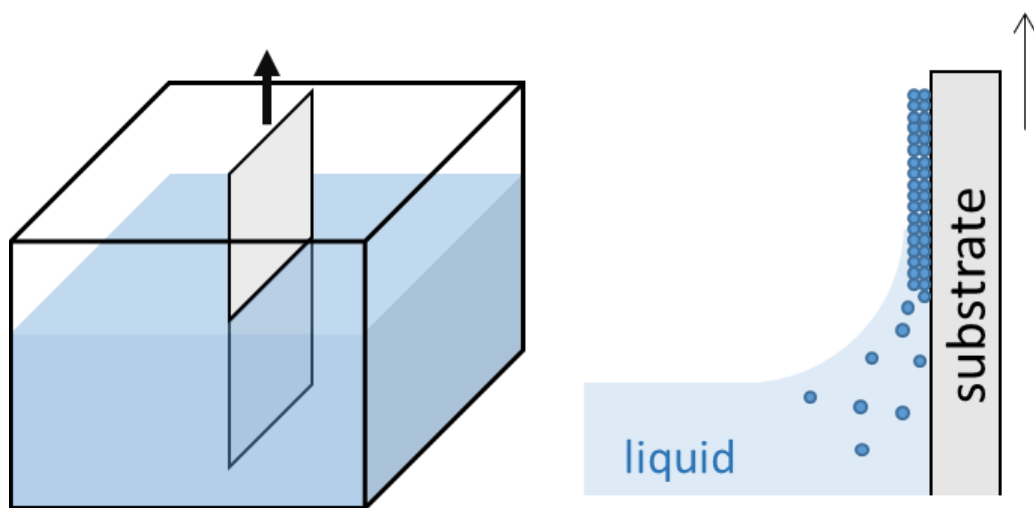


Figure 1-12 ディップコート法による薄膜作製のモデル図

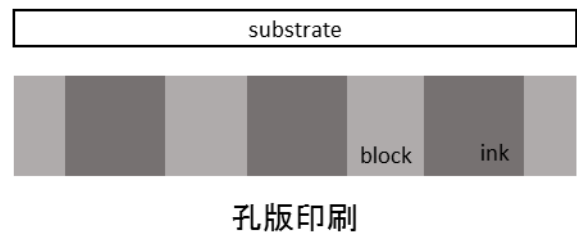
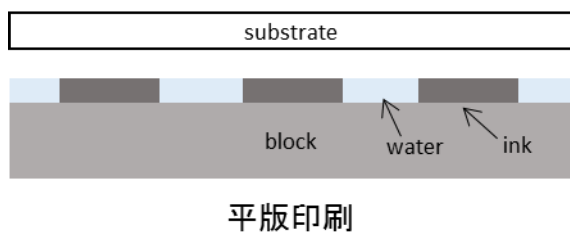
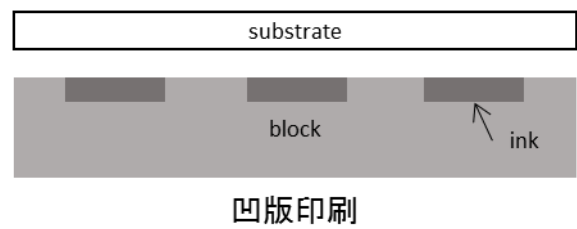
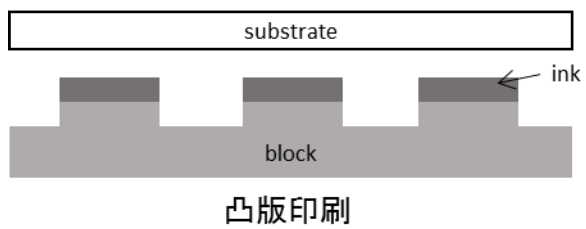


Figure 1-13 有版印刷法の分類とそのモデル図

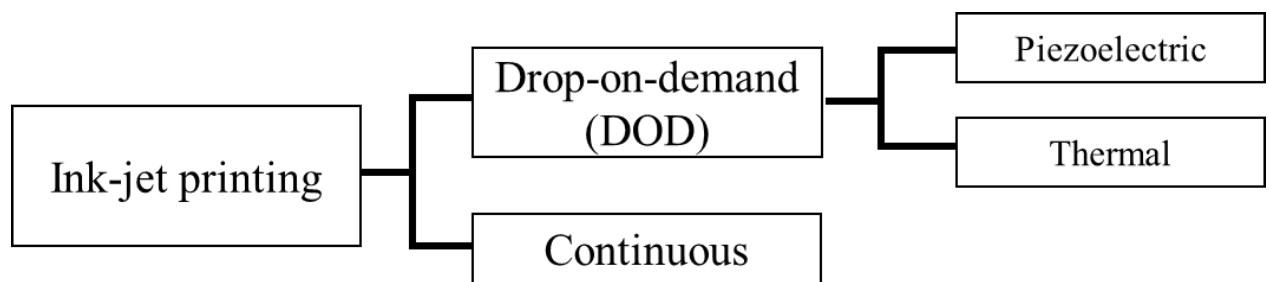


Figure 1-14 インクジェット法の分類

に分類される。連続吐出方式では、ポンプによってノズルから連続的に押し出された溶液を超音波発振器によって微小な液滴にして、媒体面に供給するシステムである。高速印刷が可能であるが、マルチヘッド化が難しく、DOD方式に比べて吐出溶液の着地点のばらつきが大きいというデメリットをもつ。これに対して、DOD方式は溶液の吐出を滴単位で制御する手法である。その中のサーマル方式では、ヒーター加熱による溶液の気化とそれにとまなう体積変化を利用して溶液の吐出を行う。一方、ピエゾ方式は、電圧の印加によって体積が変化する受動素子（ピエゾ素子）を利用して溶液の吐出を行うシステムである。DOD方式は、マルチヘッド化と装置の小型化が容易であったため、家庭用プリンターなどに広く採用されている。

インクジェット法の有機半導体薄膜作製への適用は、ピエゾ型の印刷ノズルが開発された1990年代ごろから積極的に行われるようになってきた。OLEDの分野では、1997年にHebnerら⁵²⁾がキヤノン製のカラーインクジェットプリンターを用いてpolyvinylcarbazol膜を作製し、その発光挙動をスピコート膜と比較した。2000年には、Sirringausら⁵³⁾がトランジスタのソース・ドレインに電極の塗布にインクジェット法を利用している。彼らは、絶縁性の基板上に最初にフォトリソグラフィーで形成するポリイミドの撥水性セパレータを形成させ、導電性インクを滴下した後、有機半導体層、ゲート絶縁層、ゲート電極を順に塗布することでトランジスタを構成した。この手法で得られたトランジスタの移動度は $0.02 \text{ cm}^2/\text{V s}$ 、On-Off比は 10^5 であったと報告されている。さらに、Speakmanら⁵⁴⁾によって活性層となる半導体薄膜の作製とダイオードの試作も行われ、インクジェットプリント法の汎用性が示された。その後、技術革新により精密なパターンを作製できるようになると、滴下可能な液滴サイズは数十ミクロンにまで至った。液滴のサイズが小さいと、より微細なパターンを作製できるだけでなく、迅速な溶媒除去にとまなう膜特性の均一化とコーヒースティン現象の抑制が期待できる。薄膜の平滑性が向上し、さらに膜特性の均一化が期待できる。最近では、2005年にMurataら⁵⁵⁾が直径1ミクロン以下の微細液滴を滴下する技術を報告している。この技術は、スーパーファインインクジェット（Super-Fine Inkjet: SFIJ）法と呼ばれ、有機化合物・無機化合物を問わず、回路パターンの形成に利用されはじめている。

インクジェット法は、他の溶液を用いた製膜法と同様に、高分子材料だけではなく可溶性の低分子半導体材料の製膜に関しても広く研究されている。その中でも特に注目された研究は、Minemawariら⁵⁶⁾による貧溶媒晶析を利用したインクジェットプリント技術である。Minemawariらのインクジェットプリント技術の概要をFigure 1-15に示す。この手法では、基板に形成された型を良溶媒で満たし、その後に貧溶媒を滴下することにより、結晶化を促す。その後、溶媒の除去を行い、薄膜を作製する。Minemawariらは、 $16.4 \text{ cm}^2/\text{V s}$ という非常に高い移動度をもつ2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (C8-BTBT) 薄膜の作製を報告し、注目を集めた。インクジェット法は、他の製膜技術よりも研究開発の進展度が高い。Limら⁵⁷⁾は、インクジェット法を用いてプラスチック基板に多数のトランジスタを作製し、その特性を報告している。また、基礎研究の段階を経て、プロセスのスケールアップ検討の段階に入ったグループもある⁵⁸⁾。

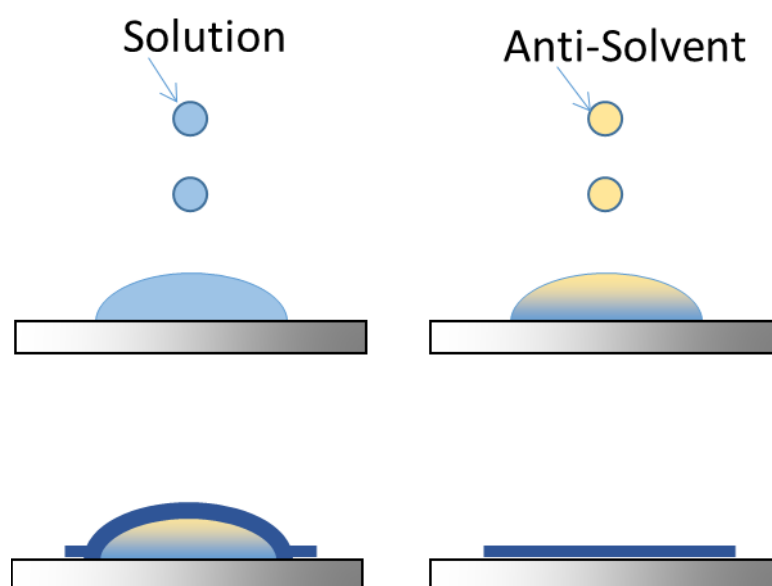


Figure 1-15 貧溶媒晶析を利用したインクジェット製膜法

1.3.9. スプレープリント法

スプレープリント法による薄膜作製のモデル図を Figure 1-16 に示す。スプレープリント法は、スプレーガンを使って有機半導体材料を溶解した溶液を塗布する手法である。

この手法は、2006 年に Jang ら⁵⁹⁾により考案された。彼らは、スプレープリント法によってポリマーフィルム上に高分子系有機半導体の薄膜を作製することで、全有機トランジスタを試作した。このトランジスタは最大で $0.12 \text{ cm}^2/\text{V s}$ の移動度を有すると報告されている。2010 年には、P3HT の薄膜作製も試みられている⁶⁰⁾。

スプレープリント法に類似した手法に、アメリカの OPTOMECH 社の特許技術であるエアロゾル・ジェット法⁶¹⁾がある。エアロゾルは、分散媒が気体の分散系である。エアロゾル・ジェット法による薄膜作製のモデル図を Figure 1-17 に示す。エアロゾル・ジェット法は、ノズルを介してエアロゾルを基板に吹き付ける手法である。本法は、スプレープリント法とエアロゾルを形成させる位置が異なる。キャリアガスの流路に薄膜材料溶液を導入してエアロゾルを調製し、ノズルヘッドから噴射する。噴射された微小液滴が基板に次々に衝突し、それらが蒸発することによって薄膜が形成される。この手法によって作製された薄膜は、多数の円形の薄膜が積み重なったような形態をとる。

1.3.10. 真空蒸着法

真空蒸着装置の概念図を Figure 1-18 に示す。真空蒸着法は、真空中で材料を抵抗加熱やレーザー・アーク放電等により蒸発させ、その材料を基板上に堆積させる手法である。真空蒸着装置は、真空にするための排気システム、真空容器、ターゲット物質を気化させるための蒸発源、膜厚制御のためのシャッターおよび基板加熱のためのヒーターからなる。基板加熱は、薄膜の成長速度制御のために行われる。真空蒸着法には、有機化合物の蒸気圧の低さと、熱分解による構造破壊の可能性を考慮して、抵抗加熱蒸着法が採用されることが多い。無機材料をターゲットにした薄膜作製技術には、スパッタリング蒸着法もあるが、蒸着分子のもつ運動エネルギー量が、真空蒸着法におけるそれと比較して高いため、材料の分子構造が破壊される可能性が高く、これを有機半導体薄膜の作製に適用した例はほとんど見られない。

真空蒸着法には長い歴史があり、1800 年代後半から真空技術の発展とともに開発が進められてきた。近年では、エレクトロニクス分野で用いられる多くの金属材料の薄膜が蒸着法によって作製されている。有機半導体薄膜作製技術がさかんに研究されるようになった 1990 年の段階では、既に薄膜作製技術として確立されており、有機化合物に対してもある程度薄膜の成長の制御が可能であった。このような経緯もあって、1990 年代に報告された有機半導体薄膜の多くは、真空蒸着法によって作製されたものである。

最初に真空蒸着で有機半導体薄膜を作製した例は、1964 年に Heilmeyer ら⁶²⁾によって報告された銅フタロシアニン薄膜の作製である。その後、チオフェン系の蒸着が検討されるようになり^{63, 64)}、次いでペンタセン薄膜の作製も行われた。1997 年には、それまでの目標であった移動度 $1 \text{ cm}^2/\text{V s}$ を超え⁶⁵⁾、2000 年には $2.4 \text{ cm}^2/\text{V s}$ までに達した⁶⁶⁾。こ

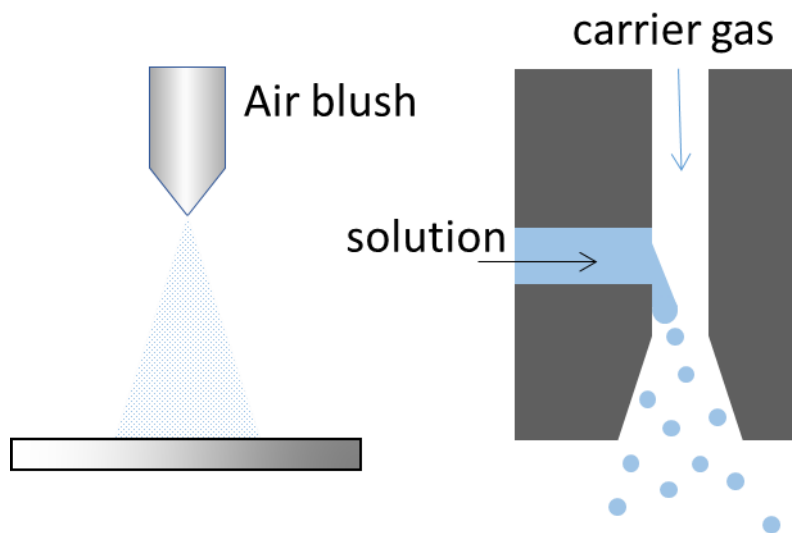


Figure 1-16 スプレープリント法による薄膜作製のモデル図

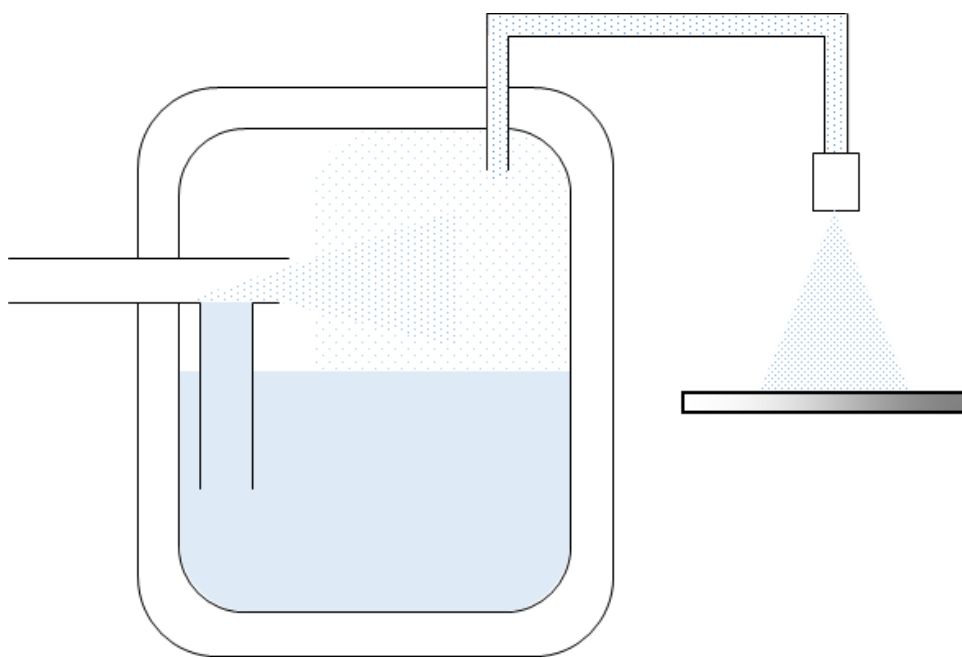


Figure 1-17 エアロゾル・ジェット法による薄膜作製のモデル図

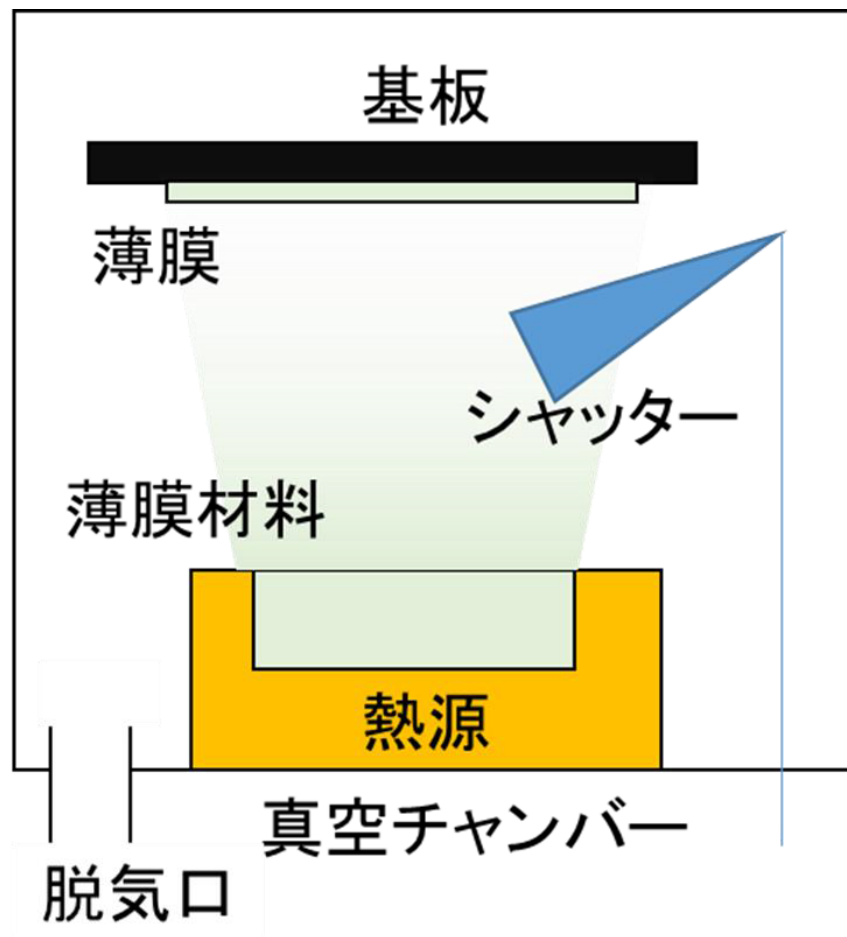


Figure 1-18 真空蒸着法による薄膜作製のモデル図

の移動度は、当時としては非常に高い値であったため、その後にペンタセンの蒸着膜に関する研究が積極的になされるようになった。これにより、ペンタセンは高価でかつ大気下で不安定な材料であるにもかかわらず、有機半導体材料のベンチマーク材料とみなされるようになった。近年では、基板の表面状態がデバイス特性に大きな影響を与えることが広く知られるようになり、ゲート絶縁層の表面処理⁶⁷⁾やポリマー絶縁層の利用⁶⁸⁾に関する研究も進展した。

TIPS ペンタセンをはじめとする可溶性低分子有機半導体材料が開発されるまでは、ペンタセンなどの有望な低分子材料が一般的な有機溶媒に難溶性であったことから、低分子材料は真空蒸着、高分子材料は溶液塗布によって作製されるという考え方が定着しており、蒸着膜の導電特性や薄膜作製時の条件の影響などが詳細に検討されてきた。しかし、最近では可溶性有機半導体材料が開発されたことにより、溶液製膜に対して生産性や大面積化という点で劣る真空蒸着法による薄膜作製に関する研究の報告件数は減少する傾向にある。

1.3.11. 分子線蒸着法

分子線蒸着 (Molecular Beam Deposition) 法は、真空蒸着法のひとつである分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy: MBE) 法を有機材料に適合するように調節したものである。この方法では、真空チャンバー内を 1×10^{-10} Torr 程度の高真空状態に保ち、蒸着分子の平均自由行程を長くすることで、ゆっくりかつ安定した薄膜成長を行わせる。反射高速電子線回折 (RHEED) による分子線のその場観察も取り入れられることが多い。

この方法による有機半導体薄膜の作製例としては、1996 年の Dimitrakopoulos ら⁶⁹⁾によるペンタセン薄膜の作製報告が古いものである。

最近では、分子線の飛散方向の制御性を持たせた改良分子線蒸着法が提案されている。ヘリウムのキャリアガスを利用した Supersonic MBE 法^{70, 71)} や微細ノズルを取り付けたるつぼを利用した Nutrial Molecular Beam Deposition (NMBD) 法⁷²⁾が提案されている。

1.3.12. OVJP 法

大気圧下で薄膜を堆積する手法として、Organic Vapor-Jet Printing (OVJP) 法がある。この手法は、Shtein ら^{73, 74)}によって 2004 年に提案された。OVJP 装置の概念図を Figure 1-19 に示す。OVJP 法は、常圧のキャリアガス中で加熱気化させた材料を基板に対して噴射することにより薄膜を作製する手法である。薄膜形成場の温度を溶解部分よりも低くしておくことで、噴射溶体が過飽和となり結晶を析出させることができる。また、発案者の Shtein らの初期の報告⁷⁴⁾では、気化部分と蒸着部分の圧力にも差をつけており、それぞれ 240 Torr および 0.24 Torr としている。その後、同じグループにより 2005 年には OLED の作製⁷⁵⁾、2008 年には三色の OLED セグメントの作製⁷⁶⁾に適用されている。さらに、2010 年には大気圧下での薄膜作製に成功している⁷⁷⁾。これは、溶媒フリーかつ大気圧下製膜が可能となる、これまでにない薄膜作製技術として注目を集めた。

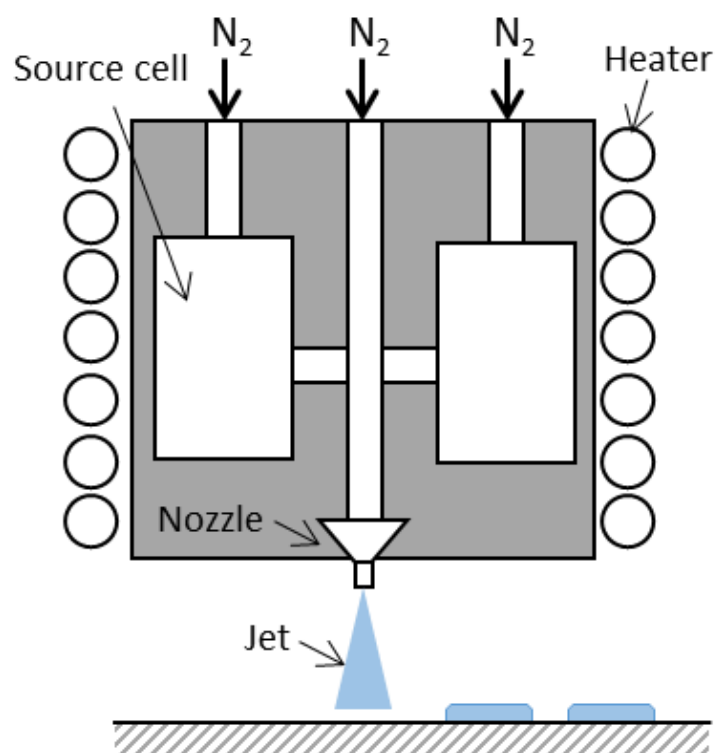


Figure 1-19 OVJP 法の概念図

1.4. 既往の薄膜作製技術の問題点

溶液を用いた製膜手法は、基本的には常圧プロセスであるため、真空蒸着法よりも製造コストを抑えることができると考えられている。また、真空チャンバーの体積に制限されることなく製膜を行うことができるため、大面積薄膜の作製が可能となり、これも製造コスト低減につながる。さらに、インクジェット印刷法や有板印刷では単段階で基板上に電気回路のパターンを形成することができるというメリットがある。

溶液法の最大の課題は、薄膜の結晶成長を制御する手法が確立していない点である。半導体材料を直接的に製膜して作製するタイプの溶液成長では、溶媒蒸発の過程で薄膜成長が起こる。このとき、

- (1) 熱対流の影響
- (2) 溶液温度に対する溶解度の非線形性
- (3) 付与熱量—蒸発速度関係の非線形性
- (4) 物質移動の影響

などによって、過飽和度を一定に制御することが極めて難しく、成長速度を一定にすることが実質的に不可能である。そのため、薄膜の結晶性が不均一となり、半導体デバイス性能が安定していない。また、溶液から溶媒分子が結晶に取り込まれる可能性があり、これが半導体の不純物準位としてはたらく恐れもあることから、コンタミネーションを最小限にするような成長制御も必要となる。さらに、溶液法での薄膜作製では、既に基板上に形成された有機膜やプラスチック製の基板の再溶解や層の剥離が起こることがある。このように、溶液法は生産性の観点から大きな利点が考えられるが、その適用性と薄膜の品質制御性の観点からのデメリットが大きい。

一方、真空蒸着法をはじめとする真空中での薄膜作製プロセスは、薄膜の堆積が相内の流動に影響されることが少なく、十分な成長速度の制御性と高い再現性を確保することが可能となっている。実際に、この手法は多くの企業で有機 EL ディスプレイの製造法として採用されている。

蒸着のデメリットは、原料消費量が相対的に多いこと、ならびに設備構築にかかるコストが高いことである。また、連続製膜プロセスを構築することが難しいことや、大面積薄膜の作製が難しいといった点から、製品単位面積当たりの製造コストも高くなってしまいうという問題もかかえている。

これに対して OVJP 法は、大気圧下で行う薄膜作製技術で、溶液法のメリットである Roll-to-Roll による高い生産効率と、溶媒フリーかつ単段階製膜という真空プロセスのメリットを兼ね備えた手法であるといえる。しかしながら、OVJP 法を適用するためには、加熱によって有機材料を気化させる必要があり、蒸気圧が低い材料や分解点が低い物質には適用することができない。

以上のことから、現在研究されている手法には、多くの課題があり、生産性と性能を両立しつつ様々な有機材料に適用可能な新規薄膜作製プロセスによるブレイクスルーが期待されているといえる。

そこで本報では、新規な有機半導体薄膜作製手法として、二酸化炭素を利用した超臨界溶体急速膨張（RESS）法を提案する。

1.5. 超臨界溶体急速膨張（RESS）法

1.5.1. 超臨界流体^{78, 79, 80)}

本報で取り扱う RESS 法は、超臨界流体利用技術の一つである。ここではまず、超臨界流体の性質と特長を述べる。超臨界流体（SCF：Supercritical Fluid）とは、物質固有の臨界点を越えた非凝縮性の流体であり、気体・液体・固体と同様に、温度・圧力により決定される物質の相状態である。Figure 1-20(a)および(b)に、一般的な物質の PT 線図および $P\rho T$ 線図を示し、超臨界状態にある領域を斜線で示した。超臨界流体の最大の特徴は、温度・圧力を変数として、その密度を理想気体に近い希薄な状態から液体に近い高密度流体にまで一次相転移をともしなわないうで変化させることができる点である。また、Figure 1-20(b)からわかるように、臨界点の付近では、わずかな圧力変化によって、密度が大きく変化するという特性をもつ。このことは、密度の変数として表される溶解度などの平衡物性や、拡散係数などの輸送物性に代表される溶媒特性を圧力によって制御可能であることを意味しており、従来の液体溶媒に見られない効果を期待することができる。

1.5.2. RESS 法とは⁸¹⁾

超臨界溶体急速膨張（Rapid Expansion of Supercritical Solutions: RESS）法は、超臨界流体に対する種々の物質の溶解度が圧力によって大きく変化することを利用した晶析技術である。RESS 法の原理図を Figure 1-21 に示す。RESS 法では、目的物質を溶解した高密度の超臨界流体を、微細なノズルを介して噴射させることで、過飽和溶体を生じさせ、これを駆動力として結晶を形成させる。RESS 法には、溶体の急速膨張により短時間に高い過飽和を付与できるという特長があり、微粒子製造などへの適用が検討されている。

高圧流体を急速膨張させることにより結晶が形成する現象は、1879 年に Hannay と Hogarth⁸²⁾によって発見された。そして、そのおよそ 100 年後に Krukonis⁸³⁾により、超臨界溶体を急速膨張させることで固体を粉碎・微粒化させる手法が提案された。その後、この手法は、Matson ら⁸⁴⁾により RESS 法と命名された。彼らは、超臨界状態の水を用いた急速膨張によって、無機物質や炭化水素化合物の微粒子やファイバーの作製が可能であることを示している。

Figure 1-21 に RESS 装置の概略図を示す。RESS 法による晶析装置は、超臨界流体供給部・溶質溶解部・結晶化部から構成されている。結晶化部は、目的とする結晶形状（粒子、ファイバー、薄膜など）に対応した晶析場設備が備え付けられている。たとえば、微粒子の作製には、微粒子を回収するための捕集器が取り付けられる。

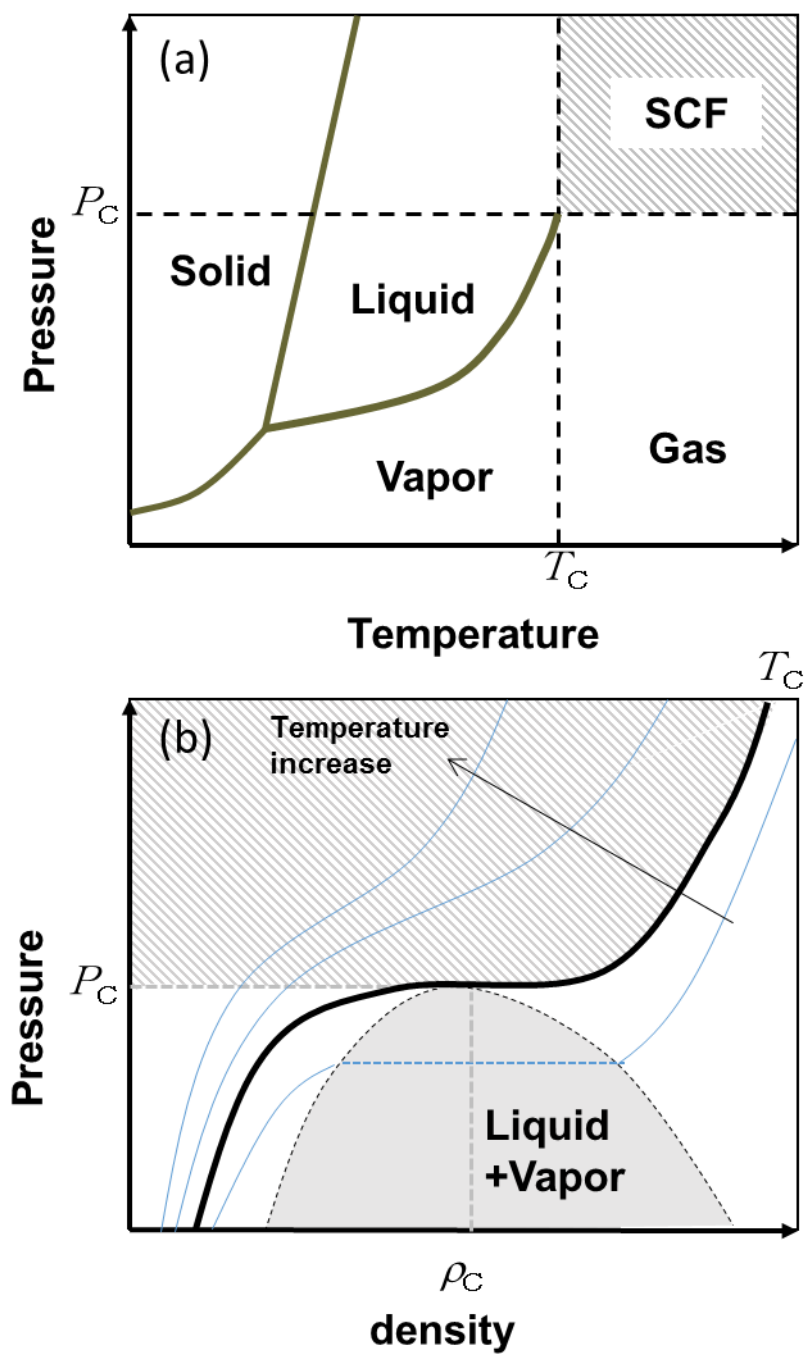


Figure 1-20 純物質の(a) PT 線図および(b) $P\rho T$ 線図

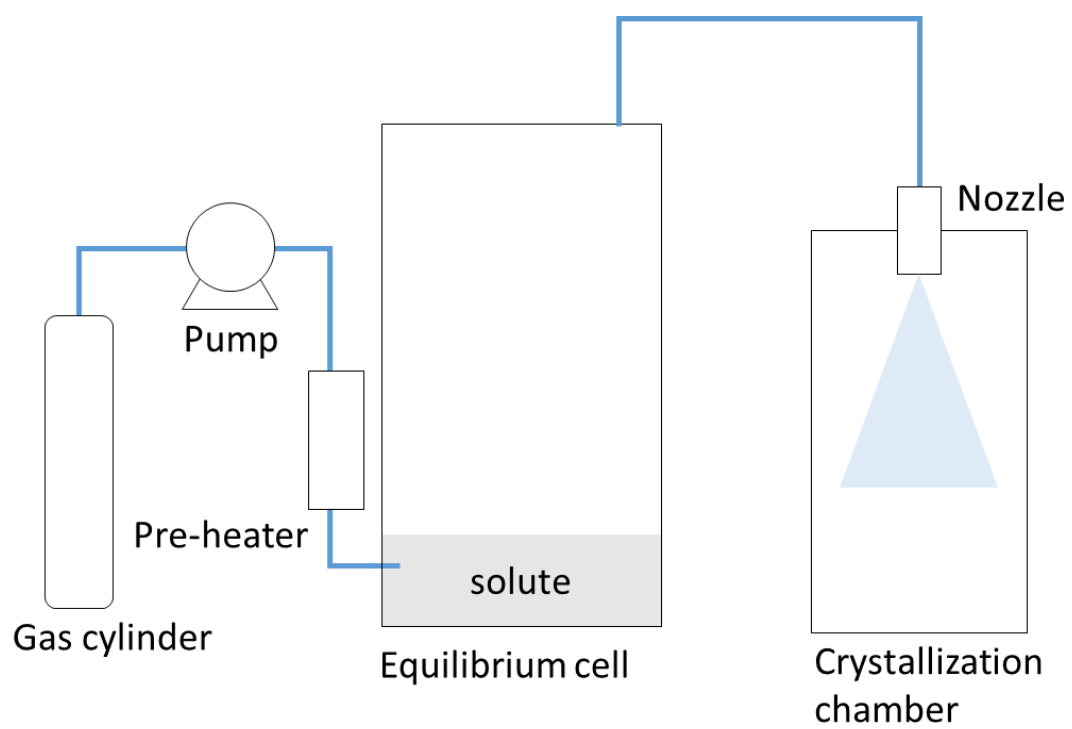


Figure 1-21 RESS 装置の概略図

現在，超臨界流体利用技術に最もよく使われている超臨界流体は，水，二酸化炭素およびアルコール類であるが，RESS 法では超臨界二酸化炭素が使われることが多い。二酸化炭素は，安価で毒性および引火性がないことに加え，水やアルコールと比較して反応性が低く，溶質を分解してしまう心配がないという特長があり，有機化合物を対象とした晶析溶媒に必要な要件を満たしているためである。

1.5.3. RESS 法の特長⁸¹⁾

二酸化炭素を用いた RESS 法には 3 つの大きな特長があると考えられる。

その一つが，液体有機溶媒を使用しないという点である。二酸化炭素は常温常圧で気体であるため，ノズルから噴射されると，超臨界流体から直接気体状態へと変化し，乾燥した製品を回収することができる。これにより，結晶と溶媒の分離に対して，多くの工程からなる複雑な従来の製造プロセスを，晶析工程のみに簡略化された製造プロセスに変換させることが可能となる。これは，乾燥に要するエネルギーコストが不要というだけでなく，乾燥操作による製品の劣化（微粒子の凝集・微細構造の破壊）や液体有機溶媒が製品に与える悪影響（溶媒の残留など）を回避できることを意味している。

二つ目の特長として，溶媒の環境調和性が挙げられる。二酸化炭素が人体や環境に与える影響は，液体有機溶媒に比べて小さい。また，常温・常圧の二酸化炭素の溶解力はきわめて小さく，含まれる不純物も乾燥剤や吸着フィルターなどによって容易に取り除くことができることから，従来の液体有機溶媒と比較して溶媒である二酸化炭素の再利用が容易となる。したがって，二酸化炭素を用いた RESS 法は，人体・環境に対して有害な液体有機溶媒を排出しない，環境調和型の晶析プロセスであるといえる。

三つ目の利点は，その過飽和度制御性である。第 2 章で詳しく述べるが，晶析プロセスの推進力は，晶析操作前後の溶解度の差から決定される過飽和度であり，その晶析操作により所望の大きさ・形状・分子構造をもつ結晶が得られるかは，過飽和度をいかに制御するかにかかっている。RESS 法は，温度・圧力を操作因子としてその密度を自在に変化させられる超臨界流体を利用した晶析手法である。これは，超臨界流体の温度・圧力を調節することにより，そのプロセスで付与される過飽和度を自在に変化させられることを意味している。したがって，RESS 法は過飽和度制御性の高い優れた晶析プロセスといえることができる。

1.5.4. 薄膜作製への適用例

RESS 法による薄膜作製の原理図を Figure 1-22 に示す。RESS 法による薄膜作製は，噴射ノズルの直下に基板を設置させることにより行う。薄膜材料を溶解した超臨界流体をノズルから大気圧下に噴射し，過飽和溶体となる。この溶体が基板表面まで到達すると，基板表面で結晶化と成長が起こり，薄膜が形成される。

RESS 法による薄膜作製技術は，1995 年に Davidson Textron 社が高圧溶体の急速膨張法によるコーティング技術 UNICARB⁸⁵⁾を開発したことに端を発するといえる。その後，

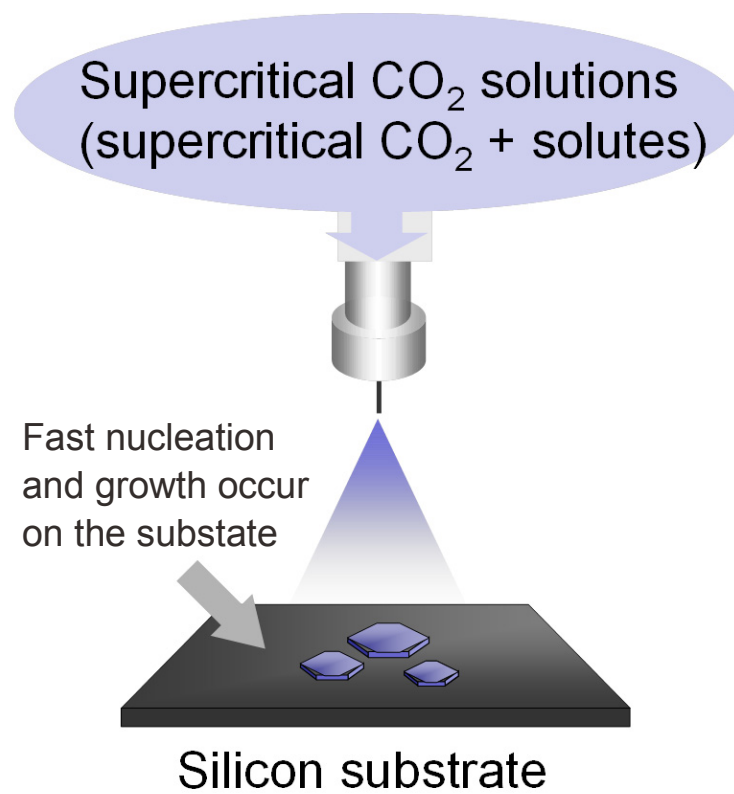


Figure 1-22 RESS 法による薄膜作製の原理図

Shim ら⁸⁶⁾が UNICARB による平板の表面コーティングについて報告し、その後もポリマー⁸⁷⁻⁹⁰⁾や磁性体⁹¹⁾などの製膜が検討されてきた。

1.6. 有機半導体薄膜作製への RESS 法の適用

前節で述べたように、二酸化炭素を用いた RESS 法は「液体有機溶媒が不要」、「環境調和型プロセス」かつ「良好な過飽和度制御性をもつ」という従来の晶析手法では考えられなかった特長を有する晶析手法である。

これらの特長は、「1.3. 既往の薄膜作製技術」で述べた有機半導体薄膜の作製技術に必要とされる要件に合致すると考えることができる。RESS 法では液体有機溶媒を使用しないため、半導体材料中に溶媒が残留することがなく、下層や基板を溶解させる心配もない。また、乾燥にともなって膜厚が不均一化するコーヒーステイン現象も起こらない。そして、高い過飽和度制御性によって薄膜の成長を精密に制御することが可能となり、より高い性能を有する薄膜が作製できる可能性が高い。それ以外にも、晶析場が常圧であるため Roll-to-Roll による連続生産が可能であるという、真空中での薄膜作製に対する利点もある。その上、OVJP 法では適用の難しかった高分子系の有機半導体材料や、低蒸気圧化合物の製膜にも適合しており、適用範囲が広いといえる。以上のことから、RESS 法は有機半導体製膜技術として優れた手法であるといえる。

本研究グループでは、RESS 法による有機半導体薄膜の作製技術の開発を目的として、種々の有機半導体薄膜の作製と、本手法による有機薄膜作製に対する操作因子の影響検討を進めてきた。内田ら⁹²⁻⁹⁴⁾は、本法によるアントラセン、ルブレノ、ペンタセンおよびフッ化ペンタセン薄膜創製の成功と、RESS 法により得られるアントラセン薄膜の表面形態に与える種々の操作因子の影響について報告している。

1.7. 本研究の目的

これまで当研究グループでは、RESS 法による有機半導体薄膜作製技術の開発を目的として、アントラセン、ルブレノ、ペンタセンおよびフッ化ペンタセン薄膜を創製し、さらに RESS 法における種々の操作因子がアントラセン薄膜作製に与える影響を調査してきた。これにより、RESS 法の有機半導体薄膜作製への適用可能性が示され、RESS 法による有機化合物の薄膜創製現象も概括的に理解されたといえる。しかしながら、得られた薄膜が半導体薄膜として機能することを実証した例はなく、また諸操作条件の影響が解明されただけでは、本法における薄膜創製現象が十分に解明され、RESS 法による薄膜作製技術が確立したとはいえない。

そこで本研究では、RESS 法による有機半導体薄膜作製における薄膜創製現象の解明と、それによる有機半導体薄膜作製の設計指針の提示、および本法により半導体薄膜が作製可能であることを実証することを目的とする。

これまでの研究によって RESS 法による薄膜作製技術が十分に解明されなかった理由

として、製膜結果に対して過飽和度に基づいた議論がされてこなかったことが挙げられる。過飽和度は結晶化の推進力であり、結晶化現象を議論する上で必要不可欠なパラメータである。

そこで本研究では、まず RESS 法による薄膜作製に対して過飽和度に基づいた議論を可能とするために、本法における溶体濃度の *in situ* 測定技術の開発を行う。その後、得られた溶体濃度から算出される過飽和度に基づいて、RESS 法における諸操作条件の影響検討を行い、本法による薄膜作製における薄膜創製現象の解明と有機半導体薄膜作製に対する薄膜設計指針を提案する。さらに、半導体として利用可能な材料の薄膜を創製し、得られた薄膜の結晶性や電界効果移動度を評価することで、本法によって得られた薄膜が有機エレクトロニクスデバイスに適用可能であることを実証する。

1.8. 本論文の構成

本論文は全編 6 章から構成される。

第 1 章では、緒論として本研究の背景と既往の研究を概説するとともに、本研究の目的を示した。

第 2 章では、実験結果に対して考察を進める際に必要となる晶析工学や有機半導体工学分野における基礎的知見を記述する。

第 3 章では、RESS 法による薄膜創製において必要不可欠な基礎的知見である超臨界溶体中の溶質濃度の *in situ* 測定が可能となる技術開発に関して報告する。

第 4 章では、RESS 法による有機半導体薄膜の創製プロセスにおいて、RESS 法の操作因子が創製された薄膜を構成する結晶粒の形態・結晶成長速度、ならびに薄膜の表面構造、結晶構造、結晶性および導電特性に与える影響を検討した結果を報告する。さらに、これらの研究結果に基づき、晶析工学的見地から RESS 法による薄膜創製メカニズムを解明した結果を報告する。

第 5 章では、RESS 法によって半導体として利用可能な材料の薄膜の創製を報告し、得られた薄膜の表面形態・結晶性および電子工学的な特性を評価した結果を示す。

第 6 章では、本研究で得られた結果を総括し、結論とする。

第2章 基礎的考察

2.1. 本章の概要

ここでは、実験結果を解析するための基礎となる晶析工学および有機半導体工学に関する理論を記述する。

2.2. 晶析工学⁹⁵⁻⁹⁷⁾

2.2.1. 結晶核化

均一次核化における核形成現象は、一般的に古典的核形成理論によって説明されることが多い。

過飽和状態にある溶体から結晶核を形成する過程を考える。この結晶核の発生にともなう自由エネルギーの変化量 ΔG は、結晶核の発生にともなう過飽和状態の解消によるエネルギー変化量と新たな界面が生じることによるエネルギー変化量の和に等しい。結晶核を球とみなせば、過飽和状態解消によるギブスの自由エネルギーの変化量 ΔG_1 は次式で表せる。

$$\Delta G_1 = -\frac{4}{3}\pi r_c^3 \cdot \frac{1}{v_{\text{unit}}}(\mu_s - \mu_c) = -\frac{4}{3}\pi r_c^3 \cdot \frac{1}{v_{\text{unit}}} \cdot \Delta\mu \quad (2-1)$$

ここで、 v_{unit} は構成単位（原子あるいは分子）1個の体積、 r_c は結晶の半径、 μ_s は溶体相の化学ポテンシャル、 μ_c は結晶相の化学ポテンシャルである。 $\Delta\mu$ は両相の化学ポテンシャル差 $\mu_s - \mu_c$ である（ $\Delta\mu = \mu_s - \mu_c > 0$ ）。一方、新たな界面が生じることによるギブスの自由エネルギーの変化量 ΔG_2 は次式で表せる。

$$\Delta G_2 = 4\pi r_c^2 \gamma_{\text{sf}} \quad (2-2)$$

ここで γ_{sf} は単位面積あたりの表面エネルギーである。

結晶核化にともなうギブスの自由エネルギーの変化量は、過飽和状態解消によるギブスの自由エネルギーの変化量 ΔG_1 と新たな界面が生じることによるギブスの自由エネルギーの変化量 ΔG_2 の和に等しくなるため、式(2-1)と式(2-2)から、

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -\frac{4}{3}\pi r_c^3 \cdot \frac{1}{v_{\text{unit}}} \cdot \Delta\mu + 4\pi r_c^2 \gamma_{\text{sf}} \quad (2-3)$$

と書ける。式(2-3)における ΔG の r_c に対する変化は Figure 2-1 のようになる。式(2-3)を微分して $d\Delta G/dr_c=0$ となるときの r_c^* を求めると

$$r_c^* = \frac{2\gamma_{\text{sf}}v_{\text{unit}}}{\Delta\mu} \quad (2-4)$$

となり、この r_c^* を臨界核半径という。また、このときの ΔG の大きさは式(2-3)に式(2-4)を代入すると得られ、式(2-5)のようになる。この ΔG^* を臨界核の形成エネルギーという。

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^6v_{\text{unit}}^2}{3\Delta\mu^2} \quad (2-5)$$

この均一次核化現象に対して、溶体中で不純物やごみ、容器の壁面などを媒介として核が生じる現象を不均一次核化という。この場合、核化現象の推進に必要なエネルギーは、式(2-5)で表される均一臨界核形成エネルギーよりも小さくなる。

簡素化のために結晶を球体とみなし、ある表面に冠球状の結晶が核化する現象を考える。Figure 2-2 に、平滑な面の上に曲率半径 r_c の結晶が面に対して接触角 θ をもって表面に付着している冠球結晶を示す。このとき、冠球の体積 V 、表面積 S はそれぞれ

$$V = \pi r_c^3 \frac{(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)}{3} \quad (2-6)$$

$$S = 2\pi r_c^2(1 - \cos\theta) \quad (2-7)$$

と表せる。ここで液滴の表面エネルギーを γ_A 、基板と液滴の界面エネルギーを γ_{AB} 、基板の界面エネルギーを γ_B とすると、結晶核化にともなうギブスの自由エネルギー変化量は

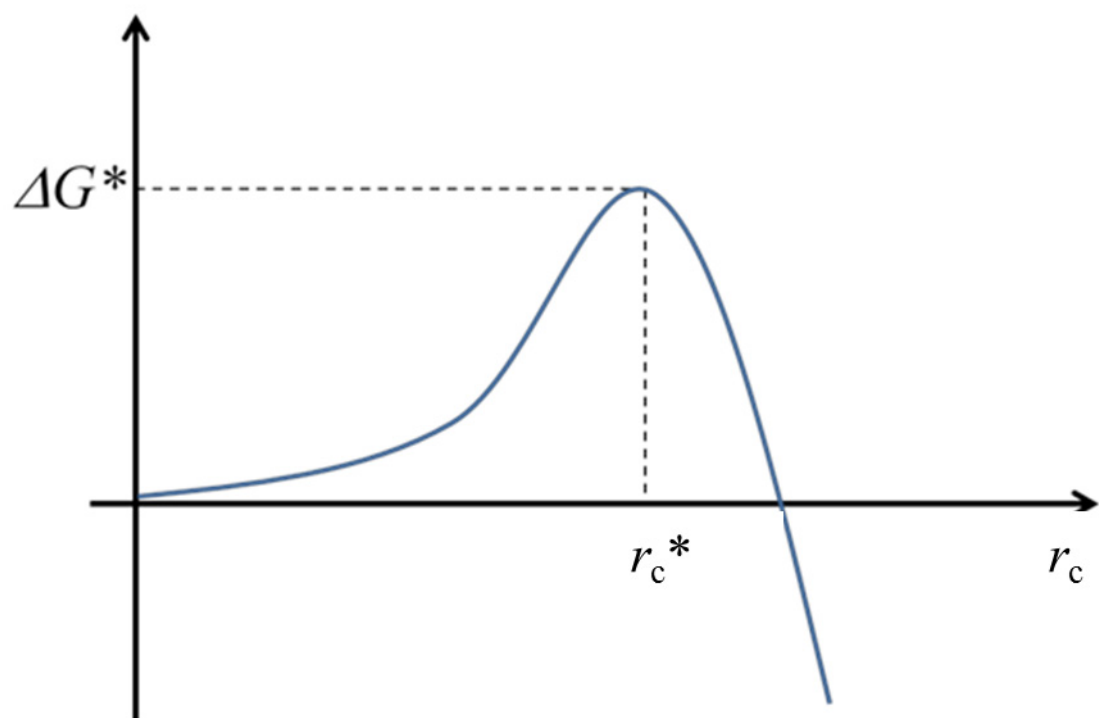


Figure 2-1 臨界核半径と臨界核形成エネルギー

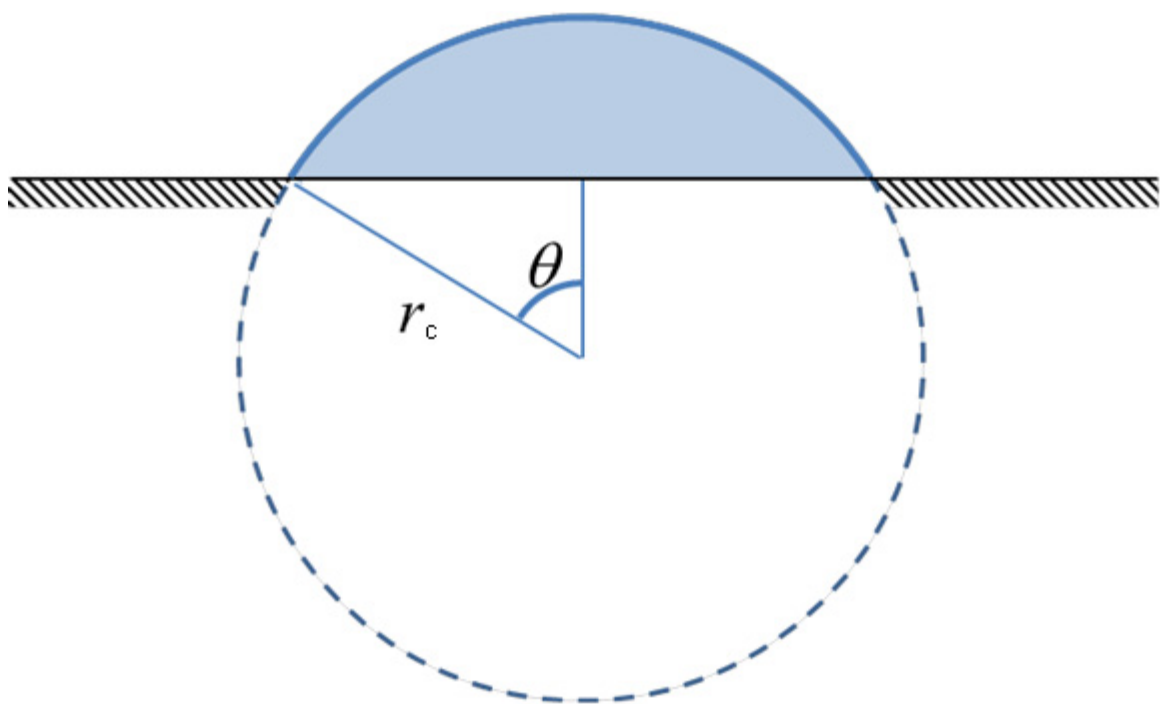


Figure 2-2 ある表面に核化した冠球結晶のモデル図

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r_c^3 \cdot \frac{1}{v_{\text{unit}}} (1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta) \Delta\mu + \pi (r \sin\theta)^2 (\gamma_{\text{AB}} - \gamma_{\text{B}}) + 2\pi r_c^2 (1 - \cos\theta) \gamma_{\text{A}} \quad (2-8)$$

となる。前述と同様にして $d\Delta G/dr_c=0$ から r_c^* を求めると

$$r_c^* = \frac{2\gamma_{\text{A}} v_{\text{unit}}}{\Delta\mu} \quad (2-9)$$

となる。よって不均一次核化の臨界核形成エネルギーは、

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{\text{A}}^3 v_{\text{unit}}^2}{3\Delta\mu^2} \cdot \frac{(1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta)}{4} \quad (2-10)$$

となる。均一次核化における臨界核形成エネルギーを ΔG_{hom}^* 、不均一次核化における臨界核形成エネルギー ΔG_{het}^* とすると、 $0 < \theta < \pi$ の条件の下では $\Delta G_{\text{het}}^* < \Delta G_{\text{hom}}^*$ となり、不均一次核化における臨界核形成エネルギーは均一次核化のそれよりも小さく、不均一次核化が均一次核化よりも優先して起きることがわかる。

2.2.2. 結晶成長

結晶成長過程は、物質移動過程・表面集積過程・伝熱過程の3つの過程から成り立っている。それぞれの過程を模式的に示した概念図を Figure 2-3 に示す。結晶成長では、これらの速度過程が競合しており、いずれかの過程が成長の律速段階となる。

物質移動速度は、濃度差を駆動力とした拡散現象であるから、バルクにおける結晶化成分と結晶表面近傍の結晶化成分の濃度差に一次比例する。したがって、物質移動速度 N_{mt} は式(2-11)で表される。

$$N_{\text{mt}} = k_d (c - c_i) \quad (2-11)$$

ここで、 k_d は物質移動係数、 c は溶体バルクの結晶化成分濃度、 c_i は結晶表面近傍の結晶化成分濃度である。ここで、結晶表面付近の溶体中の結晶化成分の濃度分布のモデルを Figure 2-4 に示す。

表面集積過程における結晶成長速度は、結晶表面近傍における結晶化成分濃度と、溶媒に対する結晶化成分の飽和溶解濃度の差の r 次関数となる。したがって、表面集積速度 N_{si} は式(2-12)で表される。

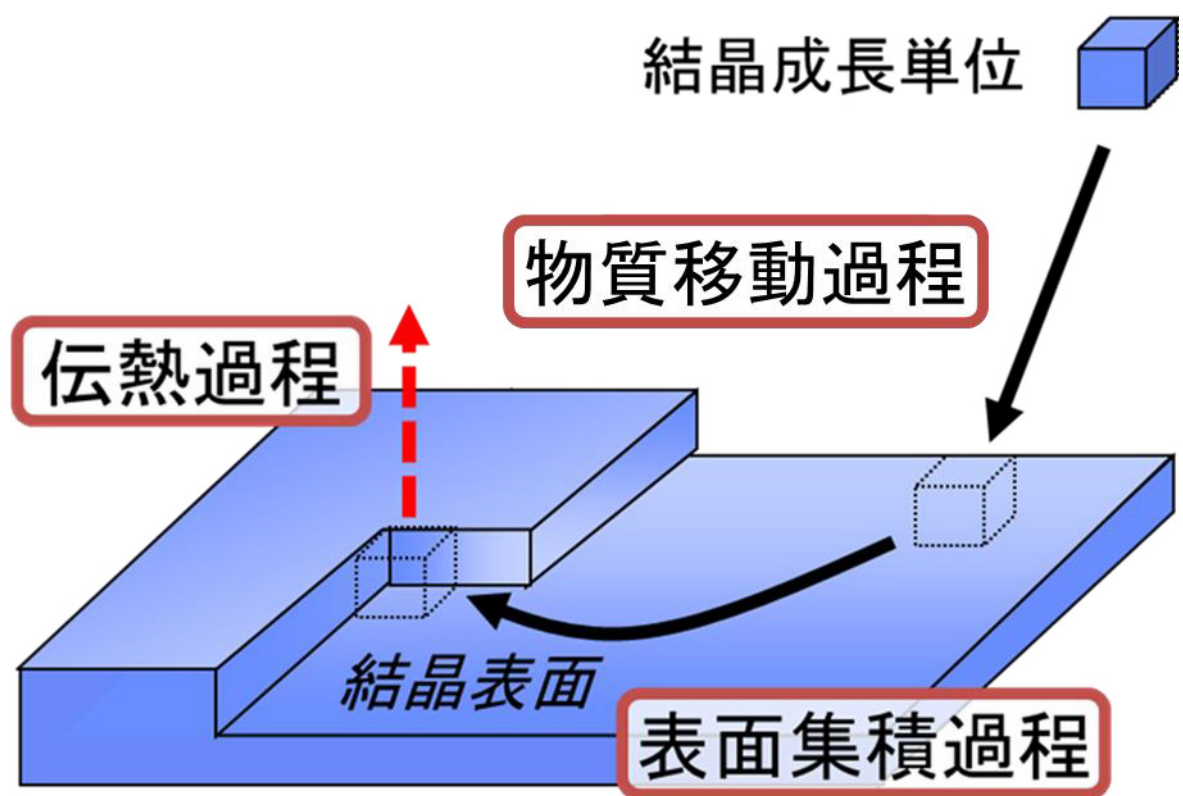


Figure 2-3 結晶成長過程のモデル図

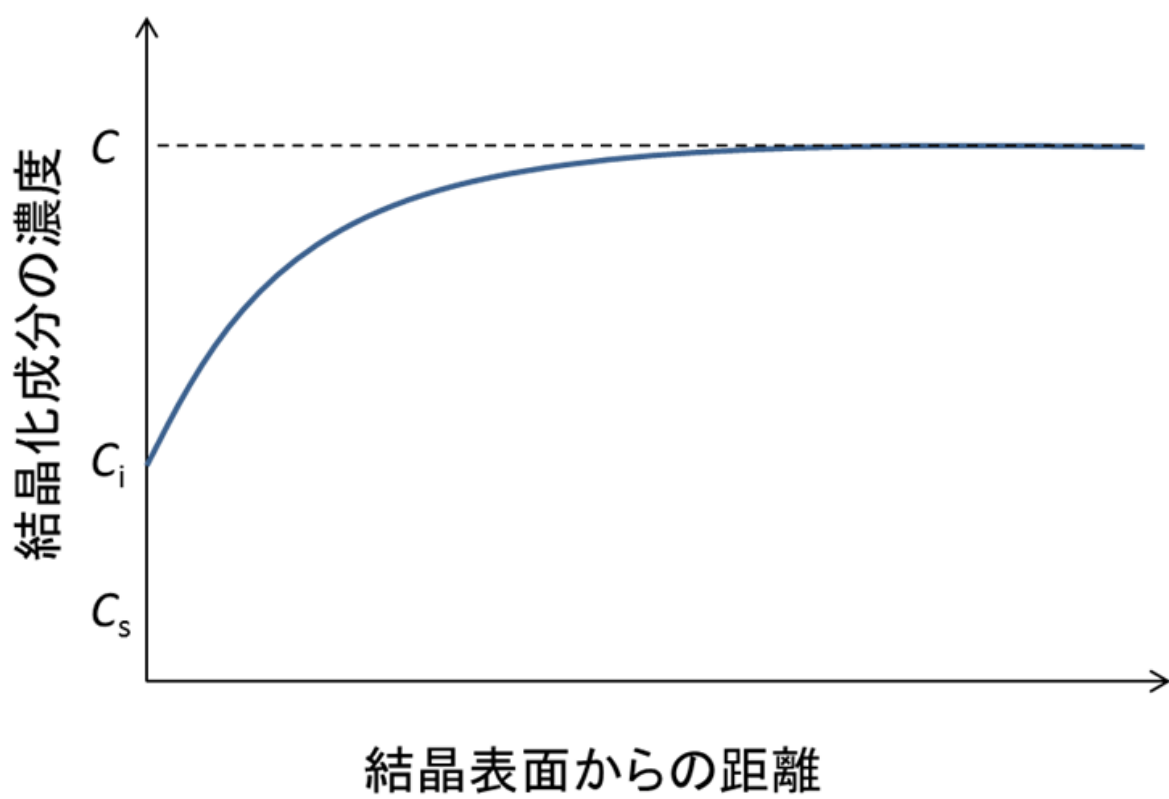


Figure 2-4 結晶面近傍における結晶化成分の濃度分布

$$N_{si} = k_r (c_i - c_s)^r \quad (2-12)$$

ここで、 k_r は表面集積過程の物質移動係数、 c_s は結晶化成分の平衡濃度である。

伝熱速度は、結晶成長によって放出される熱量と界面に存在する境膜における伝熱速度に依存する。ただし、結晶化熱の非常に小さな有機化合物の結晶化過程や低温条件下での結晶化過程では伝熱過程の影響を無視できる場合が多い。

液体溶媒中での結晶成長では、結晶成長の活性化エネルギーの大きさによって律速過程を見積もることができる。

2.2.3. 準安定領域

結晶成長過程にも、結晶核化と同じように、エネルギー障壁を含み、その過程の進行には特定量を上回るエネルギーを与えなければならない。ただし、結晶成長の活性化に必要なエネルギー量は、核化現象におけるそれよりも小さい。これは、均一・不均一次核化の関係と同様に、分子が既に存在する表面の上に組み込まれる方が表面自由エネルギーがより小さいためである。

結晶核化の活性化エネルギー（臨界核形成エネルギー）の存在は、系に過飽和状態の維持を許容する。Figure 2-5 に温度と濃度に対する溶解度曲線および過溶解度曲線を示す。未飽和の溶体 (Figure 2-5 の a 点の溶体) を冷却していくと、溶体の状態は飽和点 (点 b) を過ぎて過飽和領域に入る。しかし、外的な要因がない場合は、過飽和領域上で結晶化が引き起こされることはほとんどなく、さらに冷却が進んだところ (たとえば c 点) で初めて結晶核が発生する。この点はその温度における過溶解度である。過溶解度は実験により測定することができ、溶体濃度などの条件に対してプロットすることで過溶解度曲線を作成することもできる。

晶析プロセスにおいて、種結晶を添加する点はこの準安定領域でなければならないため、プロセス設計において重要なパラメータである。

2.2.4. 過飽和度の定義

結晶化は過飽和状態でのみ推進され、その推進力は溶体の冷却や溶媒の蒸発にともなう過飽和度の増加である。結晶化における過飽和度は、溶体が持つ化学ポテンシャルの変化量から定義できる。

$$\mu = \mu^* + RT \ln \gamma_2 \quad (2-13)$$

ここで、 μ^* は標準化学ポテンシャル、 γ は活量係数、 y_2 は第二成分、つまり溶質成分の濃度（モル分率）である。温度 T を一定とし、飽和状態を基準とした化学ポテンシャルの

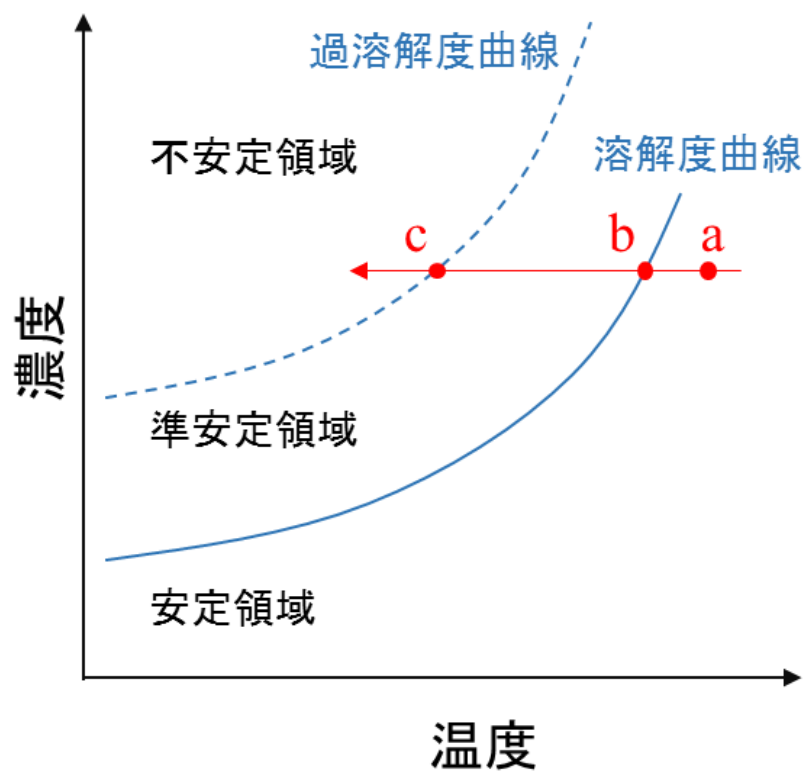


Figure 2-5 溶解度曲線と過溶解度曲線

差 $\Delta\mu$ を用いて整理すると，次の等式が得られる。

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \ln\left(\frac{y_2}{\gamma^* y_2^*}\right) \quad (2-14)$$

ここで，活量係数が結晶化の前後で変化しないと仮定するならば

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \ln\left(\frac{y_2}{y_2^*}\right) \quad (2-15)$$

とおける。本論文ではこの値を過飽和度 σ とした。以下に過飽和度の定義式を示す。

$$\sigma = \ln\left(\frac{y_2}{y_2^*}\right) \quad (2-16)$$

ただし，以上の導出はいくつかの仮定に基づき得られたものであり，ここで示した過飽和度 σ は結晶化プロセスにおける推進力を表す指標のひとつとみなすことが適切である。本論文で取り扱う過飽和度は，式(2-16)を用いて算出した値である。

また，この式は一般に使われる飽和比 $S = x/x^*$ や過飽和比 $\sigma_r = (x-x^*)/x^*$ と関連づけられる。

$$\sigma = \frac{\Delta\mu}{RT} = \ln(S) = \ln(\sigma_r + 1) \approx \sigma_r \quad (2-17)$$

2.3. 有機半導体工学^{98, 99)}

2.3.1. 半導体薄膜の電気的物性

半導体薄膜には，整流作用やスイッチング作用，光電効果などの様々な特性があり，その特性を利用して種々の半導体デバイスがつくられる。したがって，半導体の用途に応じて重要となる特性も変化する。有機半導体薄膜を利用したデバイスである有機薄膜太陽電池，有機 EL，有機薄膜トランジスタは，それぞれ光エネルギー変換効率，発光効率，導電抵抗が主要なデバイス評価パラメータとなる。これらは，いずれも活性層であ

る半導体薄膜の導電率に帰着する。

一般に、物質中を流れる電流 I は、物質に印加した電界 E に比例する。

$$I = \sigma E \quad (2-18)$$

このときの比例定数 σ が導電率である。この導電率は、キャリア密度 n 、そのキャリアが持つ電気素量 e 、キャリア移動度 μ から、次のように表される。

$$\sigma = ne\mu \quad (2-19)$$

半導体におけるキャリアは励起した電子およびそれによって生じた正孔であるから、式 (2-19) で示されるキャリア密度は温度や電界などの外部の影響を受ける因子である。これに対して、キャリア移動度は、材料内でのキャリアの移動のしやすさを示し、薄膜中に存在する結晶粒界やキャリアトラップによって変動する内的な因子である。したがって、半導体デバイス中の半導体薄膜の特性は、このキャリア移動度によって評価されるべきである。実際に、有機薄膜トランジスタの特性は主にこのキャリア移動度の大きさで評価されることが多い¹⁰⁰⁾。

キャリア移動度は、次式によって定義される。

$$v_c = \mu E \quad (2-20)$$

ここで、 v_c はキャリアの移動速度である。またキャリア移動度は、キャリアの平均緩和時間 τ_c 、キャリアの有効質量 m_c の間について次式が成り立つ。

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (2-21)$$

実際の半導体薄膜のキャリア移動度を測定する場合、飛行時間質量分析 (Time-of-Flight: TOF) 法によって評価する場合と、トランジスタを構築してその電界効果を直接測定する場合がある。ただし、前者が後者よりも大きな値を示す傾向があるため、異なる手法を用いて測定したキャリア移動度を比較する場合は、手法による測定値の差異に注意する必要がある。有機薄膜の評価手法としては、電界効果移動度の測定がより一般的である。

電界効果トランジスタの移動度測定の際の簡略回路図を Figure 2-6 に示す。アースに接続されたドレイン電極をベース電圧とし、ソース電極およびゲート電極に電圧を印加する。ソースドレイン間の電位差を固定し、ゲート電圧を変化させることにより、活性層中のキャリア密度が変化し、ドレイン電流が増減する。このドレイン電流 I_D とゲー

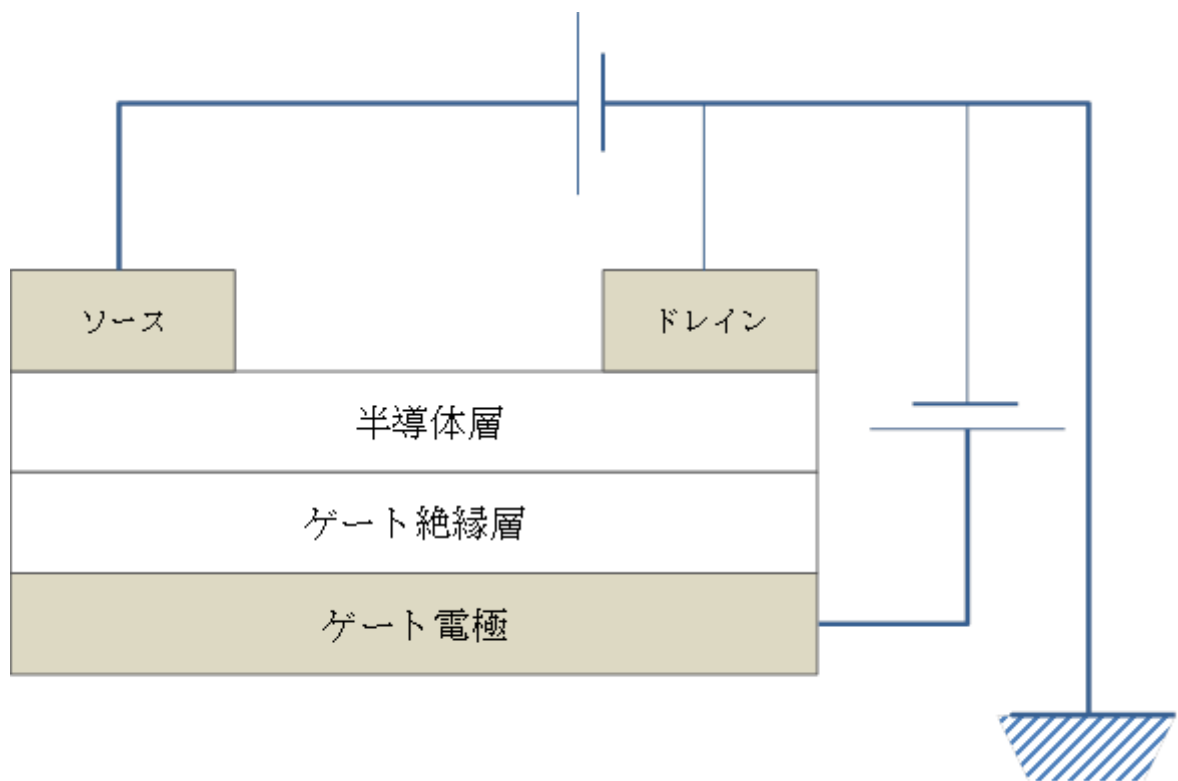


Figure 2-6 移動度測定時の回路簡略図

ト電圧 V_G の関係性をプロットすることで、Figure 2-7 に示すような電流－電圧特性を得ることができる。

移動度は、ドレイン電流のゲート電圧依存性から次式により算出される。

$$I_{D,sat} = \frac{W\mu C_i}{2L} (V_G - V_{th})^2 \quad (2-22)$$

ここで、 C_i はゲート電極面単位面積あたりのキャパシタンス、 L はチャネル長、 W はチャネル幅である。また $I_{d,sat}$ は飽和ドレイン電流、 V_{th} はゲートのしきい値電圧を意味する。移動度は、式(2-22)を以下のように書き換えることにより、 $I_D^{1/2}-V_G$ 特性の勾配から決定される。

$$(I_{D,sat})^{1/2} = \left(\frac{W\mu C_i}{2L} \right)^{1/2} (V_G - V_{th}) \quad (2-23)$$

詳細なトランジスタの駆動原理と式(2-22)の算出過程については、本論文の最後の付録を参照されたい。

2.3.2. 半導体中での伝導モデル

キャリアの運動は、次の2つのタイプに分類される。

- (1) バンド伝導モデル
- (2) ホッピング伝導モデル

バンド伝導モデル、ホッピングモデルそれぞれの電圧印加時における LUMO 順位のモデル図を Figure 2-8 に示す。

バンド伝導モデルでは、Bloch 型の波動関数で記述される波束が系内を伝搬するものとしてキャリアの移動を扱う。高い非局在化した平面での移動で、平らで広いキャリアバンドに凹凸がなく、平均自由行程が相対的に広い。たとえば、Ge 中の正孔によって生じた運動がこれにあたる。

ホッピング型の伝導モデルは、アニオン（あるいはカチオン）と周囲の分極場が結合した小さいポーラロンが、束縛ポテンシャルから熱的に励起されることでキャリアが伝搬すると考える。強く局在化したキャリアが、実在するすべてのステップで散乱されるときにサイトからサイトへホッピングして移動する運動である。

両方の運動は、移動度の温度依存性によって特徴づけられる。バンド伝導では、移動度は1よりかなり大きく、温度依存性は T^n ($n > 1$) となる。ホッピング伝導では、移動度は1よりかなり小さくなり、移動度は $-E/kT$ となる。ここで、 E は活性化エネルギーである。バンドモデルが導電状態の電子を一つの集団としてとらえるのに対して、ホ

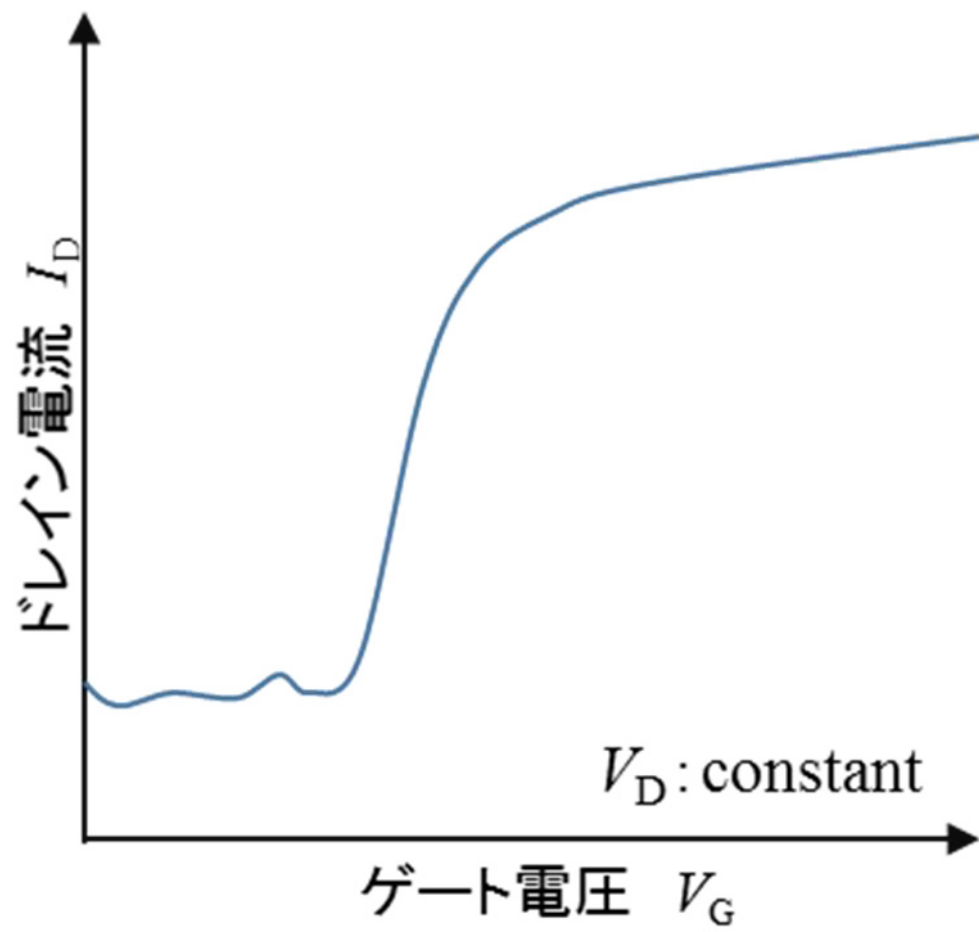


Figure 2-7 トランジスタの電流電圧特性

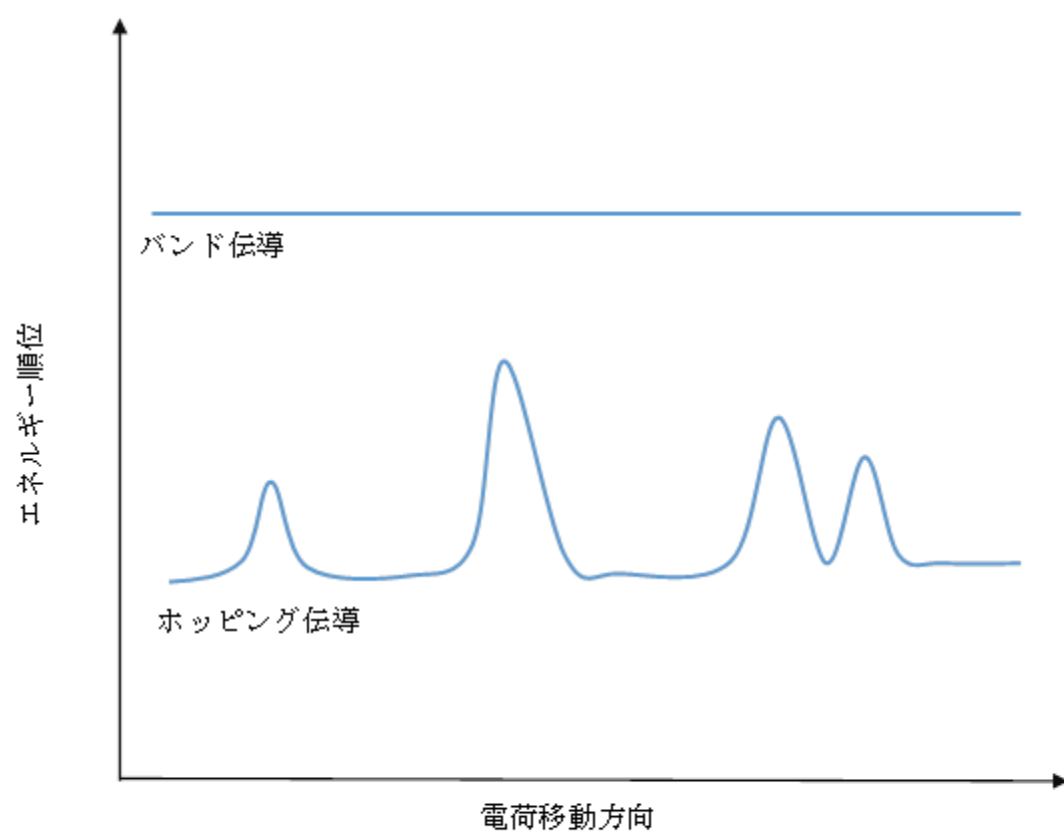


Figure 2-8 トランジスタの導電モデル

ッピングモデルは導電状態の分子ひとつひとつに着目する。不純物のない完全な有機結晶中での電子，ホールのあるまゝはバンド伝導モデルで説明される。つまり，有機化合物であっても，単結晶であればバンド伝導モデルによって説明することができる。

有機半導体薄膜の作製では，いかにしてこの単結晶に近い構造の薄膜を作り出すかが大きな課題のひとつとなっている。

2.4. 薄膜工学¹⁰¹⁾

2.4.1. 薄膜の成長様式

薄膜の成長様式には，基板の結晶構造を反映するエピタキシャル成長と，それを反映しないヘテロ成長がある。エピタキシャル成長は，下地となる物質が成長する物質と同じ，あるいは格子定数が近い異種であるときに起こる。ヘテロ成長の場合は，異種物質面上で起こる不均一核化とみなされるのに対し，エピタキシャルな薄膜の形成は，既にある結晶面の成長とみなされ，一般的な結晶成長理論を適用することができる。

有機半導体の製膜においては，基板として使用する材料の多くは有機化合物とは格子定数が大きく異なる無機化合物か高分子が用いられる。そのため，通常は有機化合物の成長様式はヘテロ成長となる。ヘテロ成長の場合，原料－基板間の結合強度が原料－原料間の結合強度と異なることにより，3つの結合様式が現れる。その結合様式を Figure 2-9 に示す。Volmer-Weber 型成長は，基板上に三次元の結晶粒が形成されてそれが成長する機構である。Frank-van der Merwe 型成長は，秩序性を持つ膜が面上に積層していく成長機構である。Stranski-Krastanov 型成長は，面上に層を形成した後に，三次元の結晶粒が形成される機構である。一般に薄膜の表面エネルギーが基板のそれよりも大きいときには，Volmer-Weber 型成長となり，薄膜の表面エネルギーが基板のそれよりも小さい場合には，Frank-van der Merwe 型成長となる。このように，基板の表面エネルギーが半導体のモルフォロジーを支配する要因になりうる。

2.4.2. グ레인サイズと電界効果移動度の関係

一般に，有機材料は，その薄膜中では分子の凝集力により多結晶状態をとることが多い。こうした多結晶の移動度を評価する場合には，個々のグレイン（結晶粒）中の移動度 μ_g とグレイン間境界における移動度 μ_b とを考慮する必要がある。グレイン中の移動度は，単結晶と同じようにバンドモデルが適用できるが，グレイン間境界ではエネルギー障壁を有するので，キャリアの移動はホッピング伝導による。したがって，一般には $\mu_g \gg \mu_b$ となるので，多結晶薄膜のトランジスタの電界効果移動度は結晶粒界の存在量，すなわちグレインサイズとの間に正の相関がある。つまり，キャリアの輸送方向に多数の結晶粒界を有する多結晶膜においては，大きな結晶グレインによって薄膜が構成されていることが重要である。



Figure 2-9 薄膜の成長型のモデル図

第3章 超臨界溶体（超臨界二酸化炭素＋溶質系）

中の溶質濃度の *in situ* 測定手法の開発

3.1. 本章の目的と概要

RESS 法において、噴射する超臨界溶体中の溶質濃度は、結晶化の推進力となる過飽和度に直接的に影響を及ぼすため、結晶工学的見地からみて実験結果を検討する上で極めて重要な因子である。そこで本研究では、RESS 法による薄膜作製に対して過飽和度に基づいた議論を可能とするために、超臨界溶体（超臨界二酸化炭素＋溶質系）中の溶質濃度の *in situ* 測定手法の開発を行った。本章では、その研究結果について報告する。

本研究では、超臨界溶体中の溶質濃度を紫外可視（UV-Vis）分光光度計により測定するが、この方法では超臨界溶体中の溶質濃度と吸光度の関係を示す検量線またはモル吸光係数が必要となる。ここでは、超臨界二酸化炭素中での溶体濃度と吸光度の関係を決定する手法として、2 種類の手法を採用した。一つは超臨界二酸化炭素を溶媒として使用した直接的な決定法である。質量既知の溶質を一定量の超臨界二酸化炭素に完全に溶解させ、その吸光度を測定することで、溶体濃度－吸光度の関係性を示す検量線を作成し、モル吸光係数を決定する。もう一つの決定法として、溶媒として液体有機溶媒を用いた方法を検討した。一般に、溶液濃度が十分小さく、溶媒－溶質間で特異的な相互作用が働かない場合、ある溶液中での溶質の吸光度は、Lambert-Beer の法則のみに従い、溶媒の種類には依存しない。したがって、濃度が同じであれば、原理的には有機溶媒中での吸光度と超臨界二酸化炭素中での吸光度は同じ値となる。超臨界二酸化炭素は、高压流体であるために取扱いが容易ではなく、さらにその密度は温度・圧力に強く依存するため測定時には温度・圧力を精密に制御する必要があることから、検量線を作成するための溶媒として適切とはいえない。そこで、超臨界二酸化炭素の代替溶媒として有機溶媒を用いて簡易に検量線を作成し、モル吸光係数を決定する。ただし、ここで注意すべきことは、超臨界二酸化炭素中の溶質のモル吸光係数が密度依存性を有することである^{102, 103}。モル吸光係数が密度（温度・圧力）に依存しているのであれば、液体有機溶媒を用いて決定したモル吸光係数を超臨界二酸化炭素中の溶質濃度決定に適用することが困難となる。この問題への対応策は、佐古ら¹⁰⁴が提案している。佐古らは、Rice ら¹⁰³の測定結果は流体密度変化によるピーク位置のシフトと吸光スペクトル形状の変化によるものと考察し、この影響を低減するために、吸光度として広範囲の波長における吸光スペクトルの積分値から求めた平均吸光度を用いる方法（積分型 Lambert-Beer の法則）を提案している。そこで本研究では、積分型 Lambert-Beer の法則による吸光度の決定法を採用し、モル吸光係数の密度依存性の低減化を試みた。

本研測定における対象物質には、薄膜作製で使用するアントラセンおよびテトラセン

を使用する。アントラセンに対しては、有機溶媒を用いた測定のみを実施する。テトラセンに対しては、有機溶媒を用いた測定と超臨界二酸化炭素溶媒を用いた実験の両方を行い、溶液を用いた濃度測定の妥当性を議論する。

3.2. 試料

本研究では、溶質となる有機半導体材料としてアントラセンおよびテトラセンを用いた。また、吸光度測定に用いる溶媒として、トルエン、アセトン、ヘキサン、ベンゼンおよび超臨界二酸化炭素を用いた。それぞれの材料の詳細を以下に示す。

(1) アントラセン (Anthracene)

Acros Organics 製の純度 99 %のアントラセンを用いた。

(2) テトラセン (Tetracene)

Sigma-Aldrich 製の純度 99.99%の昇華精製品を用いた。

(3) 二酸化炭素

溶媒として、昭和電工ガスプロダクツ(株)製の純度 99.99%の高純度二酸化炭素を用いた。なお、二酸化炭素の臨界値は、臨界温度 304.1282 K、臨界圧力 7.3773 MPa である。

(4) トルエン

和光純薬工業(株)製の HPLC 用のトルエンを用いた。純度は 99.8%である。

(5) アセトン

和光純薬工業(株)製の特級グレードのアセトンを用いた。純度は 99.5%である。

(6) ヘキサン

タカヤマケミカル(株)製の試薬特級グレードのヘキサン(ノルマルヘキサン含有量 97%)を用いた。

(7) ベンゼン

和光純薬工業(株)製の一級グレードのベンゼンを用いた。純度は 99.0%である。

3.3. 実験装置

3.3.1. 液体溶媒を用いた溶体濃度－吸光度関係の測定装置

超臨界溶体中のアントラセン濃度と吸光度の関係決定のために、溶媒として液体溶媒を用いた場合の装置を説明する。流通型に基づく溶体中の溶質濃度の *in situ* 測定装置を用いた。本装置の概略図を Figure 3-1 に示す。所定の濃度に調整された溶液を送液ポンプによって吸光セルに供給し、紫外可視分光光度計により溶体中濃度を測定した。

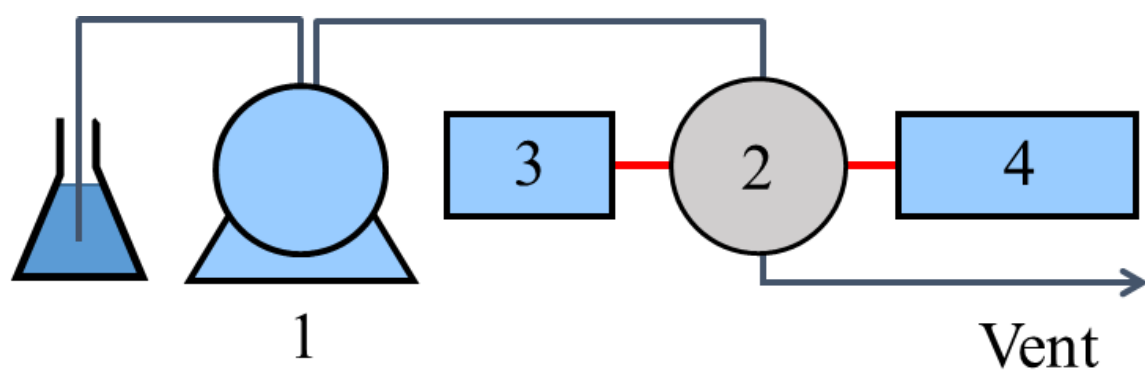


Figure 3-1 液体溶媒を用いた溶体濃度—吸光度関係の測定装置の概略図

以下に本装置の詳細を示す。なお、流路には住友金属工業(株)製 1/16 サイズのステンレスパイプを使用した。

[1] 送液ポンプ (feed pump)

(株)AQUATH のダブルプランジャー型ポンプモデル 8810 を使用した。流量範囲は 0.01~20 ml/min である。

[2] 吸光セル (spectrophotometer cell)

吸光セルとして、以下のいずれかを用いた。これらのセルの構造を Figures 3-2 および 3-3 にそれぞれ示す。

i). GL サイエンス(株)製オシネ型 4 方ジョイント 1/16 OFW (光路長 $l=4$ mm)

ii). SWAGelok 社製の 1/4 配管およびクロス継手を組み合わせて作製した光路長可変 ($l>5$ cm) の吸光セル

[3] 光源 (light source)

Ocean optics 社製 DH-2000 の重水素ハロゲンランプを用いた。

[4] 紫外可視分光光度計 (UV-Vis spectrophotometer)

Ocean optics 社製広帯域ファイバマルチチャンネル分光システム HR4000CG を使用した。光路にはコア径 400 μm ・片側 1/16 フェルールの同社光ファイバーを使用した。

3.3.2. 超臨界二酸化炭素を用いた溶体濃度－吸光度関係の測定装置

超臨界溶体中のアントラセン濃度と吸光度の関係決定のために、溶媒として超臨界二酸化炭素を用いた場合の装置を説明する。装置として、流通型に基づく溶体中の溶質濃度の *in situ* 測定装置を用いた。本装置の概略図を Figure 3-4 に示す。所定の濃度に調整された溶液を送液ポンプによって吸光セルに供給し、紫外可視分光光度計により溶体中濃度を測定した。

以下に本装置の詳細を示す。なお、各番号および記号は Figure 3-4 に対応している。

[1] CO₂ ボンベ (CO₂ cylinder)

昭和電工ガスプロダクツ(株)製の高純度二酸化炭素ボンベを使用した。純度は 99.99%，開封時のボンベ圧は約 6 MPa である。サイホン式になっており、ボンベ下部から液体二酸化炭素を供給することが可能である。

[2] 乾燥管 (dryer)

SWAGelok 社製試料採取用ボンベ 316-HDF4-150 を使用した。仕様は、材質 SUS316L，最高使用圧力 12.4 MPa，内容積 150 cm³，外径 50.8 mm，長さ 133 mm，最小肉厚 2.4 mm，質量 0.43 kg である。

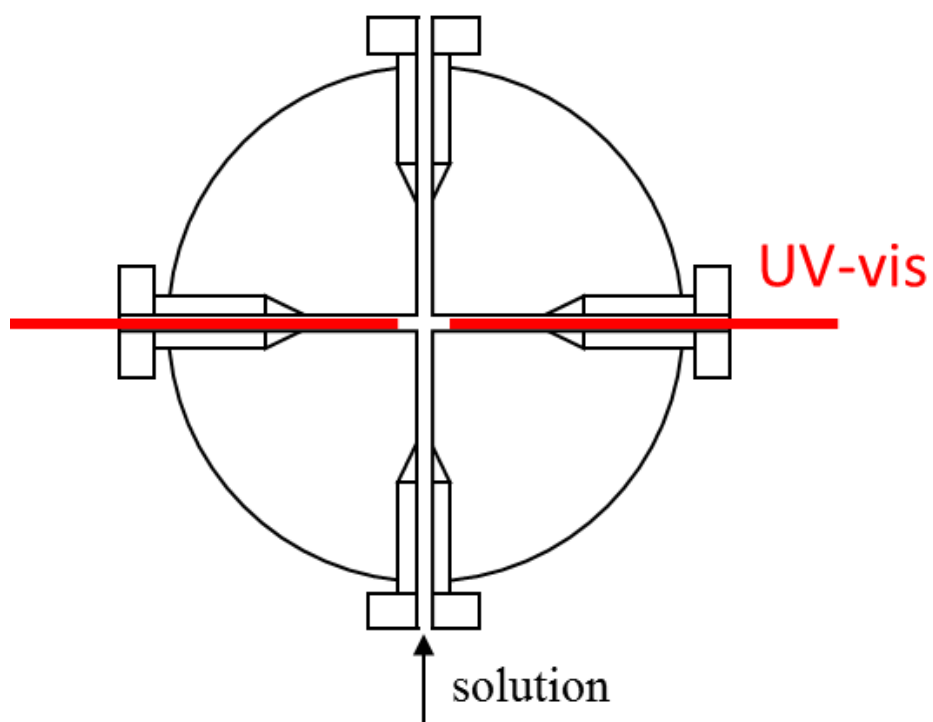


Figure 3-2 短光路長の吸光セルの構造図



Figure 3-3 長光路長の吸光セルの構造図

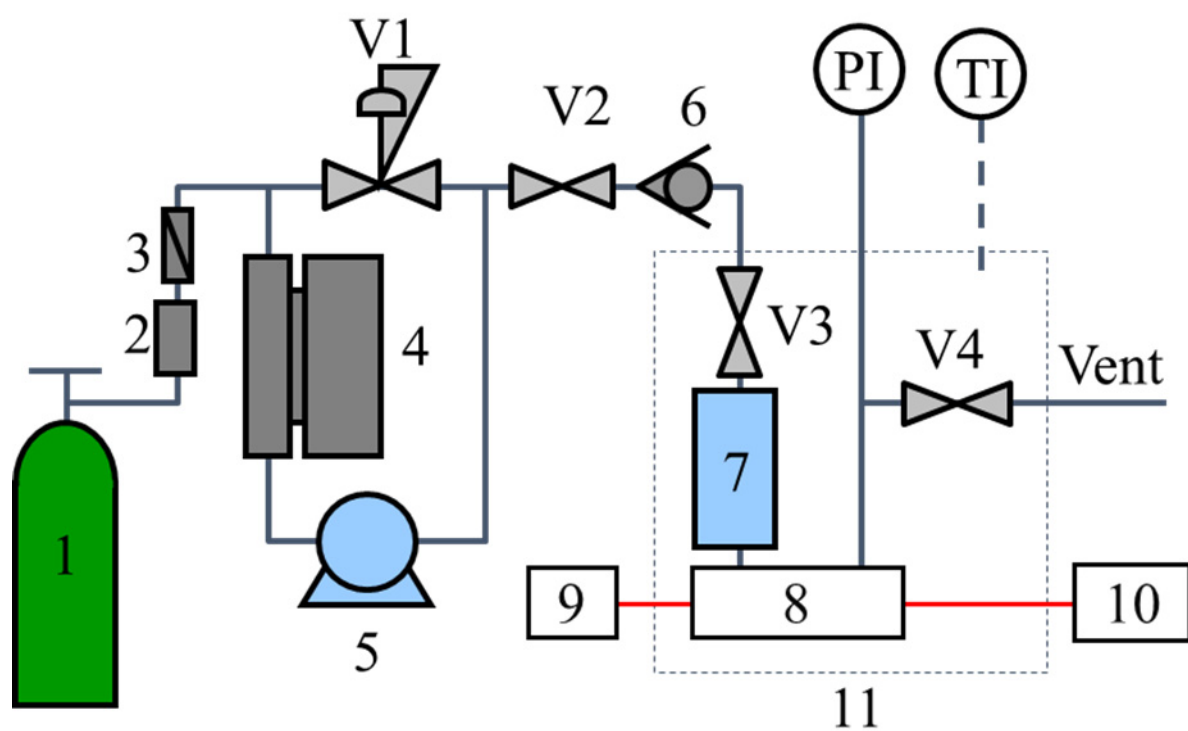


Figure 3-4 超臨界二酸化炭素を用いた溶体濃度－吸光度関係の測定装置の概略図

充填した乾燥剤には、和光純薬工業(株)製モレキュラーシーブス 5A 1/16 を使用した。

[3] フィルター (filter)

HOKE 社製フィルター632xG2Y を使用した。仕様は、材質 SUS316, 最高使用圧力 34.5 MPa, 使用温度範囲-51~232 °Cである。

[4] 冷却器 (cooler)

東京理化器械(株)製小型冷却水循環装置 EYELA CCA-1110 を使用した。仕様は、温度調節範囲-20~20 °Cである。循環水には、甘糟化学産業(株)のアマノール SD (エタノール含有率 84 wt%) と純水の混合液を用いた。

[5] 加圧ポンプ (feed pump)

日本精密科学(株)製のダブルプランジャー無脈動・高流量ポンプ NP-KX-500 を使用した。仕様は、流量 $0.1\sim100\text{ ml min}^{-1}$, 吐出圧力 35 MPa である。別記がない限り、本研究における流量設定値は 100 ml min^{-1} である。

[6] 逆止弁 (stopper)

HOKE 社製ボールチェックバルブ 6133G2Y を使用した。仕様は、材質 SUS316, 最大使用圧力 41.4 MPa, 使用温度範囲-29~177 °Cである。

[7] 溶質溶解セル (solute dissolution cell)

HOKE 社製フィルターデバイス 632xG2Y 内部のフィルターを取り除き、そのケース部分を使用した。仕様は、材質 SUS316, 最高使用圧力 34.5 MPa, 使用温度範囲-51~232 °Cである。

[8] 吸光セル (spectrophotometer cell)

Figure 3-3 に示した SWAGELOK 社製の 1/4 配管およびクロス継手を組み合わせて作製したセルを使用した。

[9] 光源 (light source)

Ocean Optics 社製 DH-2000 の重水素ハロゲンランプを用いた。

[10] 紫外可視分光光度計 (UV-Vis spectrophotometer)

Ocean Optics 社製広帯域ファイバマルチチャンネル分光システム HR4000CG を使用した。光路にはコア径 $400\text{ }\mu\text{m}$ ・片側 1/16 フェルールの同社光ファイバーを使用した。

[11] 恒温水槽 (thermostatic water bath)

$400\times300\times300\text{ mm}$ のアクリル製の汎用水槽を用いた。温度調節は東京理化器械(株)製の加温・攪拌装置 EYELA NTT-2000 を使用した。

PI. 圧力計 (pressure indicator)

圧力トランスデューサーは、Setra System 社製 280E を用いた。圧力表示器は、ASAHI

KEIKI 社製 AS-144-2V-01-12 を用いた。

V1. 背圧弁 (back pressure valve)

TESCOM 社製高圧用背圧弁 26-1700 Series 26-1762-24 を使用した。仕様は、本体材質 SUS316, 圧力範囲 0.3~41.4 MPa, 使用温度範囲-40~74 °Cである。

V2-V4. ストップバルブ (stop valve)

Butech 社製ニードルバルブ SLPV21R を使用した。仕様は、最大使用圧力 103.4 MPa である。

3.4. 実験方法

3.4.1. 液体溶媒を用いた溶体濃度－吸光度関係の測定

液体溶媒を用いた溶体中の溶質濃度－吸光度の関係の測定手順を以下に示す。

- (1) 電子天秤とメスフラスコを用いて、所定の濃度の溶液を調製した。
- (2) 純溶媒を送液口に浸し、送液ポンプの電源を入れ、純溶媒を吸光セルに供給した。
- (3) 光源の電源を入れた。
- (4) ソフトウェア上で積分時間の調節、ダークおよびリファレンスの保存を行った。このとき、ポンプによる脈動を防ぐために一時的にポンプを停止した。
- (5) その後、送液する液体を調製した溶液に変更し、液体を吸光セルに供給した。
- (6) 吸光度の値が安定した後にポンプを止め、吸光度の測定を行った。
- (7) 複数のサンプルに対して測定を実施する場合は、それぞれの溶液に対して上記操作 (5)および(6)を続けて行った。
- (8) 洗浄液を流通させて装置を洗浄し、各機器の電源を切った。
- (9) 上記の実験を複数回行い、得られた吸光度を溶体濃度に対してプロットすることにより検量線を作成した。

3.4.2. 超臨界二酸化炭素を用いた溶体濃度－吸光度関係の測定

超臨界二酸化炭素を用いた溶体中の溶質濃度－吸光度関係の測定手順を以下に示す。

- (1) 冷却機の電源を入れ、冷却水を循環させた。
- (2) 水恒温槽の電源を入れ、加熱・攪拌を開始した。
- (3) 加圧ポンプの電源を始動させ、二酸化炭素を供給した。また、所定の圧力になるように、背圧弁を用いて二酸化炭素の循環量を調節した。
- (4) バルブ V1, V2 および V3 を開くことにより、二酸化炭素を流通させた。なお、圧力を保つために、バルブ V3 の開閉具合を調節した。
- (5) 分光器の積分時間の設定とダークの取得を行った。

- (6) 光源の電源を入れ、バルブ V1, V2, V3 を閉じた後に超臨界二酸化炭素の波形を表示し、リファレンスを取得した。
- (7) バルブ V3 を開放し、充填した二酸化炭素を完全に抜き、溶解セルに溶質または溶質が溶解した溶液を充填し、密閉した。
- (8) 再び加圧し、吸光ピークの値が変化しなくなるまで所定の温度・圧力条件で静置した。
- (9) 吸光度を測定した。
- (10) バルブ V1, V2 および V3 を開放して、溶質のピークがなくなるまで超臨界二酸化炭素を用いて洗浄し、その後に各デバイスの電源を切った。
- (11) 上記の実験を複数回行い、得られた吸光度を溶体濃度に対してプロットすることで検量線を作成した。

3.5. 結果および考察

3.5.1. 溶体中のアントラセン濃度－吸光度関係の測定

超臨界二酸化炭素中でのアントラセン濃度と吸光度の相関を明らかにするために、有機溶媒中でのアントラセン濃度－吸光度の関係性を測定した。吸光セルは GL サイエンス(株)製オシネ型 4 方ジョイント 1/16 OFW を用いた。ヘキサン、アセトン、トルエン中および超臨界二酸化炭素中でのアントラセンの吸光波形を Figure 3-5 に示す。この図から、溶媒種類によってピークの位置がわずかに変化していることがわかる。溶媒が異なることによるピーク位置の差異は、溶質－溶媒間での分子間相互作用の変化によるものであると考える。アントラセンの吸光ピークの位置はわずかにシフトするが、ピークの形状はほとんど変化が見られなかった。つまり、アントラセンのモル吸光係数に溶媒種の影響がないとする仮定は妥当であると判断する。

そこで、ヘキサン、アセトンおよびトルエンを用いて、アントラセンの吸光度を測定した。なお、吸光度には、積分型 Lambert-Beer 式にしたがってアントラセンの 4 つのピークのうち、波長の大きい側より 2 つ目のスペクトル(アントラセンの最大スペクトル)の特定範囲の積分値から求めた平均値を用いた。吸光度の算出式を以下に示す。

$$A_{\text{ave}} = \frac{\int_{\lambda_{\text{bp}} - w/2}^{\lambda_{\text{bp}} + w/2} I(\lambda) d\lambda}{w} \quad (3-1)$$

ここで、 I は波長 λ における吸光度、 w および λ_{top} はそれぞれ対象ピークの幅とピークト

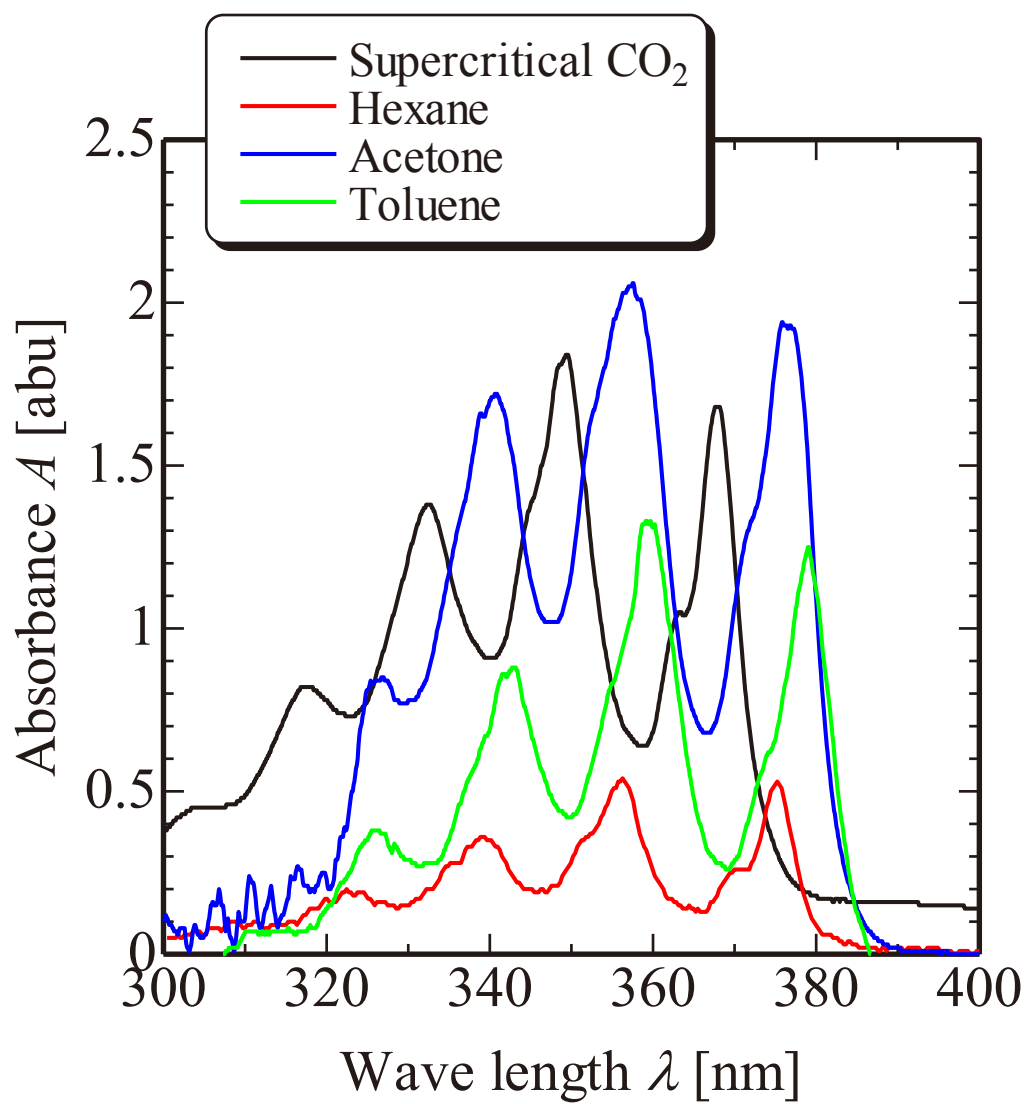


Figure 3-5 種々の溶媒中でのアントラセンの吸光波形の測定結果

ップの波長である。アントラセンの濃度測定では $w = 20 \text{ nm}$ として計算した。

得られた測定結果と、算出した吸光度を Table 3-1 および Figure 3-6 に示す。ヘキサン、アセトンおよびトルエンを用いて決定したモル吸光係数は、いずれも $5 \times 10^5 \text{ l/mol m}$ であった。また、Figure 3-6 より、3 種類の有機溶媒を用いて決定した検量線は良好に一致していることがわかる。検量線の勾配の相対平均標準偏差は 3.3% であった。これより、溶媒種類が溶体濃度－吸光強度の関係に与える影響は小さいことがわかった。

次に、一般的な Lambert-Beer 式を用いてピークトップの波長から吸光度を計算し、吸光度と溶体濃度－吸光強度の関係からモル吸光係数を決定した。その結果を Table 3-2 に示す。アセトン、ヘキサンおよびトルエンを用いて得られたモル吸光係数は、それぞれ 8×10^5 , 9×10^5 , $9 \times 10^5 \text{ l/mol m}$ であった。また、検量線の勾配の相対平均標準偏差は 1.7% であった。これより、溶媒種類がピークトップから決定される溶体濃度－吸光強度の関係に与える影響は小さいことが示された。

Rice ら¹⁰³⁾は、ピークトップの波長から決定したヘキサン中のアントラセンのモル吸光係数は $9.373 \times 10^5 \text{ l/mol m}$ であると報告している。本研究で得られたヘキサン中のモル吸光係数は $9 \times 10^5 \text{ l/mol}$ であり、彼らの測定値と良好に一致している。

以上のことから、液体有機溶媒を用いて決定した検量線により、超臨界溶体中のアントラセン濃度を正確に決定可能であることが示された。検量線の勾配の相対平均標準偏差は吸光スペクトルのピークトップから計算された吸光度の方が小さいが、流体密度による吸光度の変化を低減するために、RESS 法による薄膜作製における超臨界溶体中の溶質濃度の決定には、吸光度の積分値から決定した検量線を用いる。

3.5.2. 溶体中のテトラセン濃度－吸光度関係の測定

超臨界二酸化炭素に溶解したテトラセンの濃度と吸光度の関係性を明らかにするため、テトラセンを可溶性液体溶媒であるアセトン、ベンゼンおよびトルエンを用いて、検量線の決定を試みた。アントラセンと同じく、長波長側から 2 つ目のピークの平均強度から式(3-1)を用いて吸光度を算出した。このとき、ピーク幅 w は 28 nm とした。また、超臨界二酸化炭素に対するテトラセンの溶解性がアントラセンに比べて低い^{105, 106)}ことから、本測定では光路長 20 cm の長光路長用の吸光セルを用いた。

得られた結果を Figure 3-7 に示す。Figure 3-7 より、溶媒種ごとに検量線の勾配、すなわちモル吸光係数がわずかに異なり、プロット点の偏倚も大きいことがわかる。それぞれの検量線の勾配の相対平均標準偏差は 6.3% である。種々の検討の結果、この偏倚は溶液中におけるテトラセンの安定性が低いことに起因している可能性が高いことがわかった。Figure 3-8 にメスフラスコ中に保存したテトラセン溶媒の時間経過にともなう色調の変化を示す。時間の経過にともないテトラセン由来の黄色がかった色調が無色に変化していることがわかる。つまり、Figure 3-7 に示した検量線の不一致は、室温・大気圧・室内光照射の条件におけるテトラセンの変性によるものだと考える。そのため、吸光度は本来の値よりも小さく測定されてしまった可能性が高いと推察される。

そこで、より正確な溶体濃度－吸光度関係を測定するため、超臨界二酸化炭素を用い

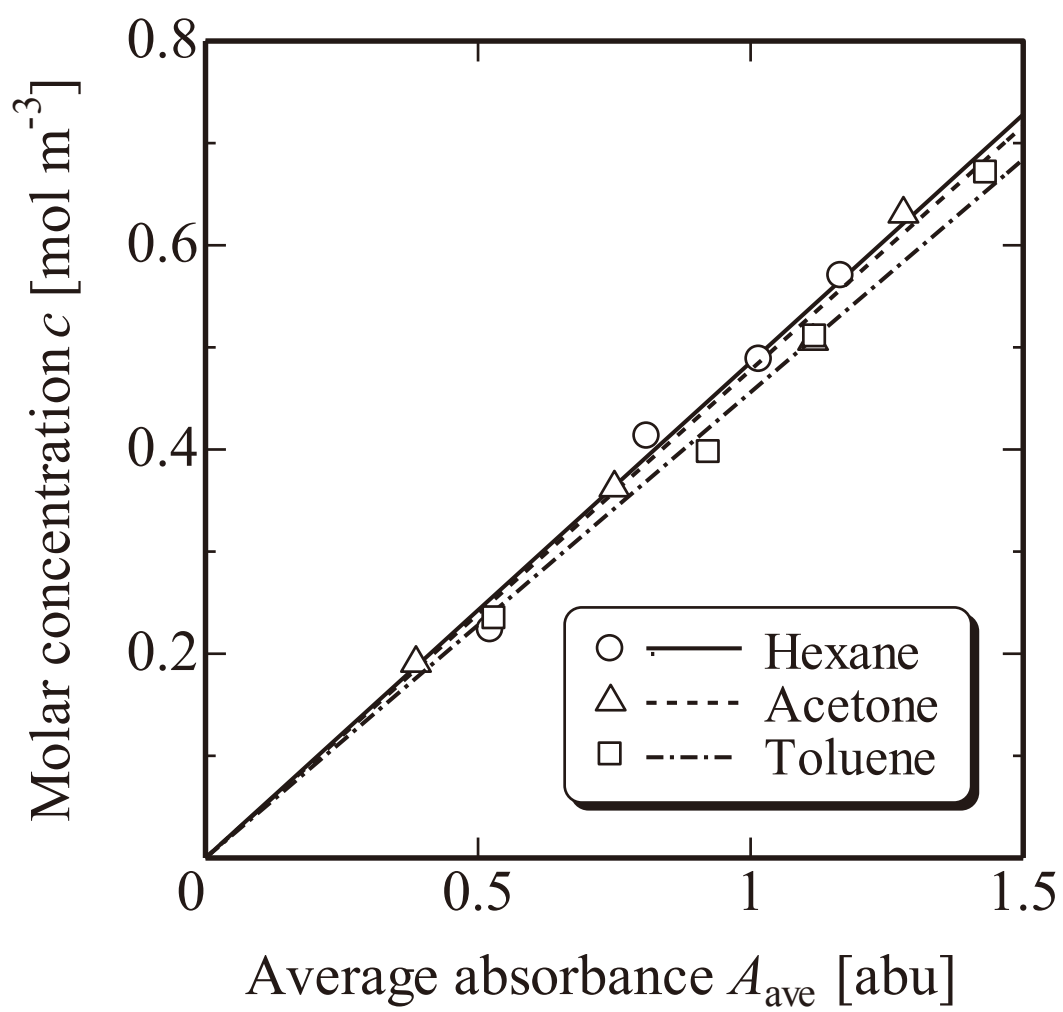


Figure 3-6 有機溶媒（ヘキサン，アセトンおよびトルエン）中のアントラセンの濃度と吸光度の関係

Table 3-1 ピークの平均強度から算出したアントラセンのモル吸光係数

溶媒	アセトン	ヘキサン	トルエン
ピークトップ波長 [nm]	357	356	359
最小二乗値の決定係数 [-]	0.99	0.98	0.99
検量線の勾配 [l/mol]	2090	2058	2190
モル吸光係数 $\alpha \times 10^{-5}$ [l/mol m]	5	5	5

Table 3-2 ピークトップ強度から算出したアントラセンのモル吸光係数

溶媒	アセトン	ヘキサン	トルエン
ピークトップ波長 [nm]	357	356	359
最小二乗値の決定係数 [-]	0.99	0.96	0.98
検量線の勾配 [l/mol]	3568	3661	3687
モル吸光係数 $\alpha \times 10^{-5}$ [l/mol m]	8	9	9

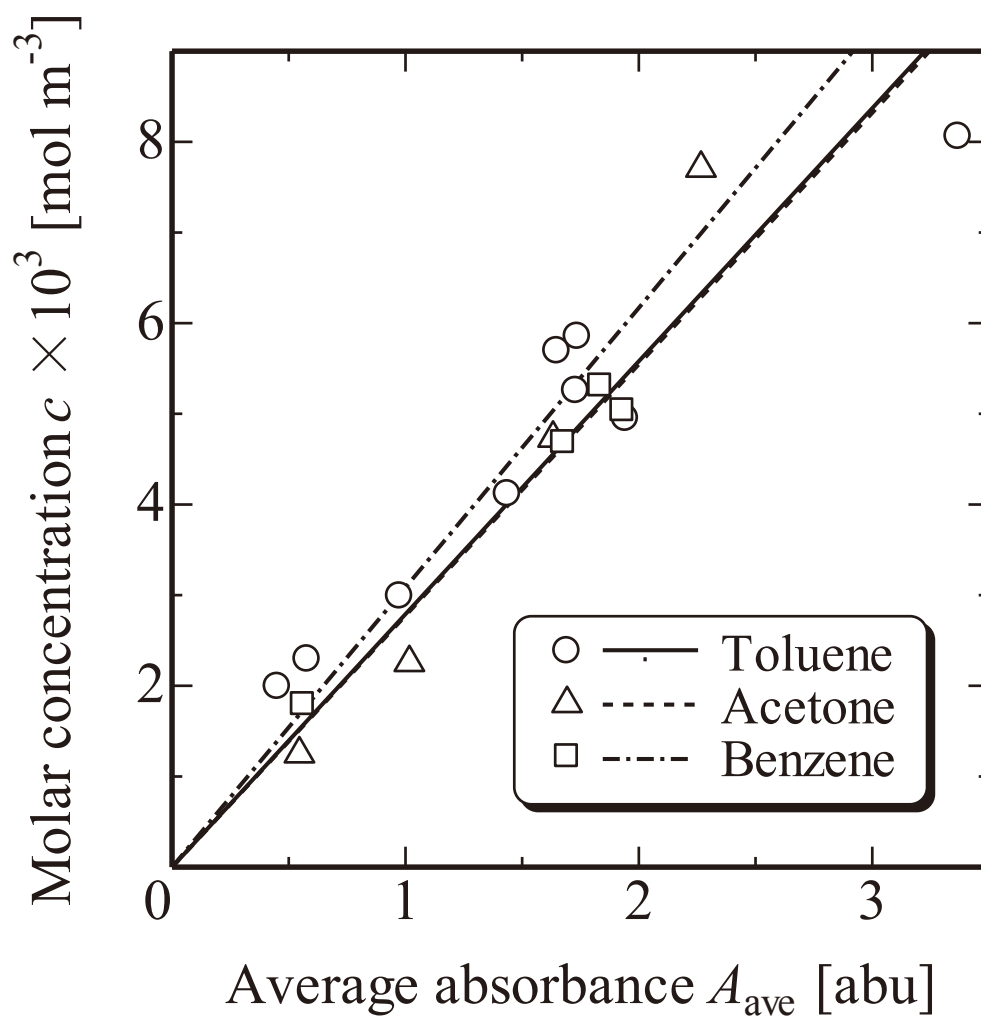


Figure 3-7 有機溶媒（トルエン，アセトンおよびベンゼン）中のテトラセンの濃度と吸光度の関係

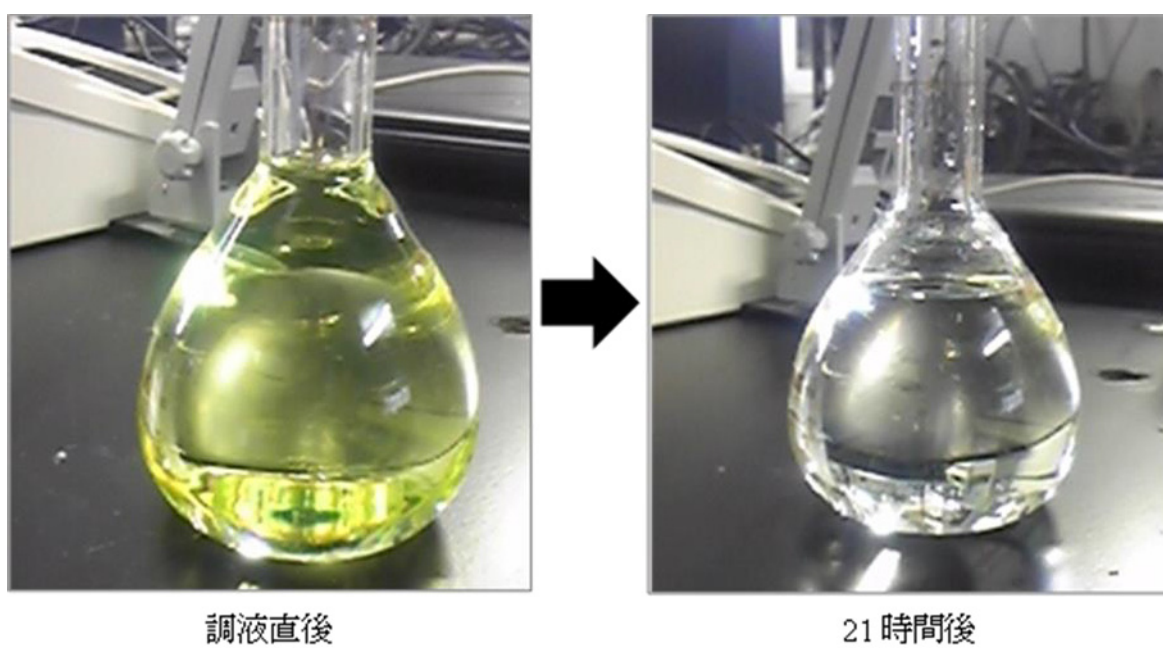


Figure 3-8 テトラセン溶液の時間経過に伴う色調変化

テトラセン濃度を測定した。このときの測定条件を Table 3-3 に示す。吸光セルの温度および圧力は、RESS 法による薄膜作製の膨張直前部の条件と同じ 318.2 K, 15.0 MPa とした。得られた溶体濃度－吸光度の関係性を Figure 3-9 に示し、それぞれの溶媒中でのモル吸光係数を Table 3-4 に示す。超臨界二酸化炭素を用いて測定されたモル吸光係数は 20×10^5 l/mol m であり、アセトン、ベンゼンおよびトルエンを用いたものは、それぞれ 18×10^5 , 16×10^5 および 18×10^5 l/mol m であった。超臨界二酸化炭素を用いて測定された吸光度は、液体有機溶媒を用いて得られたものよりも高い値を示すことがわかる。超臨界二酸化炭素を溶媒として用いた吸光度測定はステンレス製の配管内で行われるため、溶体に室内光が照射される可能性は低く、酸素が混入する可能性も低い。したがって、超臨界二酸化炭素を溶媒として用いた場合は溶体中のテトラセンが変性しなかったため、吸光度の測定値が液体有機溶媒を用いて測定された吸光度よりも大きな値を示し、本測定値の方が信頼性が高いと考える。

以上の結果より、テトラセンのモル吸光係数を、液体溶媒を用いて作成した検量線から算出することが妥当であるとはいえないため、第 5 章で行うテトラセン薄膜作製に対しては、超臨界二酸化炭素を溶媒として用いて決定した検量線を利用する。

3.6. 第 3 章の総括

本章では、RESS 法による薄膜作製において、過飽和度に基づいた議論を可能とするために、超臨界溶体（超臨界二酸化炭素＋溶質系）中の溶質濃度の *in situ* 測定手法の開発を行った。その結果、アントラセンおよびテトラセンの溶体濃度－吸光強度の関係性を明らかにし、これらの物質のモル吸光係数を決定した。

アントラセンを用いた測定では、3 種類の液体溶媒を用いて作成された溶体濃度－吸光度の関係性がほぼ同一であったことから、超臨界二酸化炭素中に溶解した溶質の濃度の測定に利用可能と判断した。

また、テトラセンを用いた測定では、液体有機溶媒を使って決定されたモル吸光係数の偏倚が大きく、かつ超臨界二酸化炭素を用いて決定されたモル吸光係数とも一致しなかった。その後の検討により、テトラセン溶液を常温・常圧・室内光照射の条件で長時間静置すると、テトラセン由来の可視光領域の吸収が減衰することが確認されたことから、溶液中でテトラセンが変性した可能性が示された。超臨界二酸化炭素を用いて測定されたモル吸光係数が、有機溶媒を用いて決定された値より大きい値を示すこと、ならびに超臨界二酸化炭素を用いた実験では室内光の照射や酸素との接触がほとんどないことから、超臨界二酸化炭素を溶媒として用いて決定したモル吸光係数を用いることが妥当であると判断した。

以上の結果より、RESSS 法による薄膜作製実験における超臨界溶体中の溶質濃度の信頼性の高い *in situ* 測定が可能となる溶体濃度－吸光度の関係を明らかにした。これにより、噴射溶体濃度および過飽和度に基づいた RESS 法による薄膜設計技術の議論が可能となった。

Table 3-3 超臨界二酸化炭素を用いたテトラセン吸光度
測定における測定条件

吸光セル圧力	15.0 MPa
吸光セル温度	333 K
平衡時間	10 h 以上

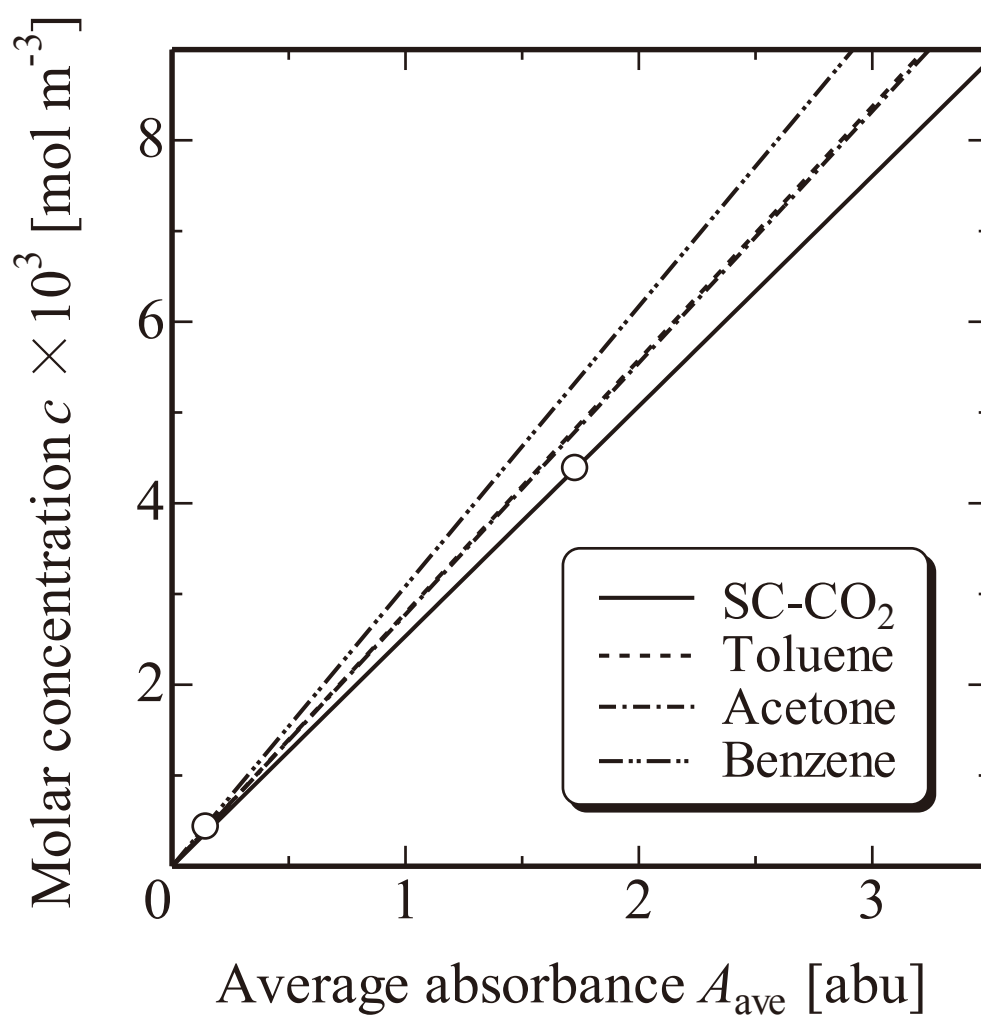


Figure 3-9 318.2 K, 15.0 MPa の超臨界二酸化炭素中のテトラセンの吸光度と溶体濃度の関係

Table 3-4 テトラセン溶液のモル吸光係数

溶媒	SC-CO ₂	アセトン	ベンゼン	トルエン
ピークトップ波長 [nm]	431	443	447	447
最小二乗値の決定係数 [-]	1.00	0.90	0.98	0.89
検量線の勾配 $dA/dc \times 10^{-5}$ [l/mol]	3.94	3.60	3.18	3.50
モル吸光係数 $\alpha \times 10^{-5}$ [l/mol m]	20	18	16	18

第4章 操作条件の影響と製膜現象の解明

4.1. 本章の目的と概要

RESS 法による薄膜の創製は、内田ら⁹²⁻⁹⁴⁾により提案されている。しかしながら、RESS 法における種々の操作因子が製膜現象に与える影響は十分に検討されておらず、さらに本法における製膜メカニズムも未解明である。

本章では、RESS 法による薄膜設計技術の開発を目的として、本法による有機半導体材料薄膜作製に対する諸操作因子の詳細な影響検討、ならびに得られた結果から考察される本法における薄膜の形成メカニズムについて報告する。

有機半導体材料としては、アントラセンを使用する。アントラセンは、有機半導体材料として注目度の高いペンタセンと同じアセン系化合物であり、有機エレクトロニクスの黎明期には有機半導体としても注目されていた材料である。

4.2. 試料・基板

4.2.1. 基板洗浄剤

本研究で基板の事前洗浄・処理のために使用した試薬の詳細を以下に示す。

(1) アセトン

和光純薬工業(株)製の特級グレードのアセトンを用いた。純度は 99.5%である。

(2) 硫酸

和光純薬工業(株)製の高純度特級品を用いた。純度は 95%である。

(3) 過酸化水素酸

和光純薬工業(株)製の精密分析用の過酸化水素を用いた。純度は 30.0～35.5%である。

(4) セミコクリーン

フルウチ化学(株)製の半導体基板用アルカリ洗浄液セミコクリーン 56 を用いた。主要成分は、テトラメチルアンモニウム＝ヒドロキシドである。

(5) フッ化水素酸

和光純薬工業(株)製の化学用フッ化水素酸を用いた。純度は 50～60%である。

(6) 1,1,1,3,3,3,-hexamethyldisilazane (HMDS)

和光純薬工業(株)製の特級グレード品を使用した。純度は 96.0%である。なお、本品は禁水性のため、使用後に窒素置換して厳封した。

4.2.2. 薄膜材料

(1) アントラセン (Anthracene)

Acros Organics 製の純度 99%のアントラセンを用いた。アントラセンの物性値および構造式を Table 4-1 に示す。なお、薄膜作製実験に使用する前に、圧力 15.0 MPa の超臨界二酸化炭素抽出により超臨界二酸化炭素に可溶な不純物を取り除いた。この不純物抽出は、紫外可視分光光度計（後述）によってアントラセン以外の物質（主としてフェナントレンとカルバゾール）の吸光が検出されなくなるまで行った。

4.2.3. その他

(1) 二酸化炭素

溶媒として、昭和電工ガスプロダクツ(株)製の純度 99.99%の超高純度二酸化炭素を用いた。なお、二酸化炭素の臨界値は、臨界温度 304.1282 K、臨界圧力 7.3773 MPa である。

(2) 超純水

sartorius 社製の arium® 611DI によってフィルタリング処理された抵抗値 18.1 MΩ cm 以上の濾過水を用いた。

(3) Si 基板

(株)フィルテックの P タイプ Si ウェハを使用した。ウェハの詳細を Table 4-2 に示す。

4.3. 実験装置

4.3.1. 装置概要

本研究では、半回分式流通法に基づく薄膜作製装置を用いた。実験装置の概略図を Figure 4-1 に示す。ガスボンベ(1)から供給された二酸化炭素は、加圧ポンプ(5)および熱交換器(6)により加圧・昇温され、所望の圧力・温度に調節されて超臨界状態（超臨界二酸化炭素）になる。その後、超臨界二酸化炭素は溶質を充填した溶質溶解セル(8)に導入され、溶質を溶解する。超臨界二酸化炭素に溶解した溶質の濃度は、膨張直前部(9)に設置された紫外可視分光光度計(10)によって *in situ* 測定される。その後、微細ノズル(12)を介して予め設定温度に設定したホットプレート上の Si 基板に対して溶体を噴射する。このとき、噴射された溶体は急激に大気圧まで減圧されることで過飽和状態となり、基板上に薄膜が形成される。

4.3.2. 装置の詳細

本研究で用いた薄膜作製装置の詳細を以下に示す。なお、各番号および記号は、Figure 4-1 に対応している。また、そのほかの流路は住友金属工業(株)製ステンレスパイプ（材

Table 4-1 アントラセンの物性値

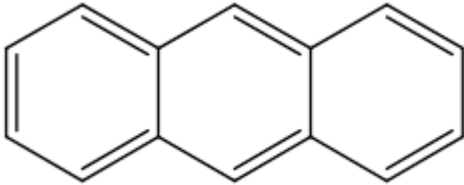
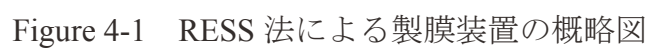
構造式	
分子式	$C_{14}H_{10}$
分子量	178.23
融点	489.25 K
沸点	613.05 K

Table 4-2 Si 基板の詳細

タイプ	P
抵抗率	1-100
結晶面	(100)
製法	CZ
表面仕上げ	MP
板厚	725±25 μm
直径	200 mm
表面処理	-
酸化膜厚	0 nm



質 SUS316, 外径 3.18 mm, 内径 1.76 mm) であり, 各デバイスは SWAGELOK 社製の高压対応の各種継手によって接続されている。

[1] CO₂ ボンベ (CO₂ cylinder)

昭和電工ガスプロダクツ(株)製の高純度二酸化炭素ボンベを使用した。純度は 99.99%, 開封時のボンベ圧は約 6 MPa である。サイホン式になっており, ボンベ下部から液体二酸化炭素を供給することが可能である。

[2] 乾燥管 (dryer)

SWAGELOK 社製試料採取用ボンベ 316-HDF4-150 を使用した。仕様は, 材質 SUS316L, 最高使用圧力 12.4MPa, 内容積 150 cm³, 外径 50.8 mm, 長さ 133 mm, 最小肉厚 2.4 mm, 質量 0.43 kg である。

乾燥剤には, 和光純薬工業(株)製モレキュラーシーブ 5A 1/16 を使用した。

[3] フィルター (filter)

HOKE 社製フィルター632xG2Y を使用した。仕様は, 材質 SUS316, 最高使用圧力 34.5 MPa, 使用温度範囲-51~232 °C である。

[4] 冷却器 (cooler)

東京理化器械(株)製小型冷却水循環装置 CCA-1110 を使用した。仕様は, 温度調節範囲 -20~20 °C である。循環水には甘糟化学産業(株)のアマノール SD (エタノール含有率 84 wt%) と純水の混合液を用いた。

[5] 加圧ポンプ (feed pump)

日本精密科学(株)製のダブルプランジャー無脈動・高流量ポンプ NP-KX-500 を使用した。仕様は, 流量 0.1~100 ml min⁻¹, 吐出圧力 35 MPa である。別記がない限り, 本研究における流量設定値は 100 ml min⁻¹ である。

[6] 熱交換器 (heat exchanger)

住友金属工業(株)製ステンレスパイプを使用した。仕様は, 材質 SUS316, 外径 1/8 インチ (3.18 mm), 内径 1.76 mm, 長さ 2 m である。

[7] 逆止弁 (stopper)

HOKE 社製ボールチェックバルブ 6133G2Y を使用した。仕様は, 材質 SUS316, 最大使用圧力 41.4 MPa, 使用温度範囲-29~177 °C である。

[8] 溶質溶解セル (solute dissolution cell)

溶質溶解セルには, 耐圧硝子工業(株)製の耐圧容器コンパクトリアクターを使用した。材質は SUS316, 内容積 80 ml である。あらかじめ十分量の溶質と直径 5 mm のガラスビーズ 40 個を充填しておいた。

[9] 膨張直前部ヒーター (pre-expansion heater)

アズワン(株)製クリーンルーム用リボンヒーター1-5717 (最高到達温度 400 °C, 使用電

圧 AC100), Pt100 測温抵抗体およびマイコン式 PID 制御タイプのデジタル温度調節器(制御範囲: -20.0~+500.0) を組み合わせて使用した。なお, 噴射溶体温度および基板温度安定性を確保する目的で, 前半・後半の 2 つの制御系に分割した。

[10] 紫外可視分光光度計 (UV-Vis spectrophotometer)

Ocean optics 社製広帯域ファイバマルチチャンネル分光システム HR4000CG を使用した。光路にはコア径 400 μm ・片側 1/16 フェルールの同社光ファイバー, 光源には同社重水素タングステンハロゲン光源 DH-2000 をそれぞれ用いた。

[11] 吸光セル (spectrophotometer cell)

Figure 3-2 に示した GL サイエンス(株)製オシネ型 4 方ジョイント 1/16 OFW を使用した。実測光路長は 4 mm である。

[12] キャピラリーノズル (capillary nozzle)

GL サイエンス(株)製のフューズドシリカキャピラリーチューブを使用した。仕様は, 内径 0.050 mm, 外径 0.375 mm である。流量測定の予備実験を除き, 実験では長さ 1 cm のものを用いた。ジーエルサイエンス社製のグラファイトフェルールを用いて SWAGELOK 社製の 1/16 インチのストレートタイプ・レデューサー内に固定した。

[13] ホットプレート (hot-plate)

アズワン(株)製のホットプレート ND-1 を使用した。仕様は, 仕様温度: 室温+10 $^{\circ}\text{C}$ ~350 $^{\circ}\text{C}$ (温度変動幅 ± 2 $^{\circ}\text{C}$), マイコン式 PID 制御方式である。薄膜型熱電対を用いて基板表面およびヒーター基板間の温度を測定した。

[14] 空気恒温槽 (thermostatic air bath)

(株)いすゞ製作所製強制循環式恒温器(そよかぜ) DSSF-113 を使用した。仕様は使用温度 40~260 $^{\circ}\text{C}$ (温度変動幅 ± 0.1 $^{\circ}\text{C}$ at 100 $^{\circ}\text{C}$, ± 0.2 $^{\circ}\text{C}$ at 200 $^{\circ}\text{C}$, 260 $^{\circ}\text{C}$), 79 L である。内寸法は 450(W) \times 410(D) \times 430(H) mm である。

[15] 簡易型クリーンブース (simple clean booth)

アズワン(株)製の簡易型クリーンブース I 型を使用した。仕様は, 不織布製プレフィルターおよび低圧損 HEPA フィルターを使用, 集塵効率 0.3 μm 粒子を 99.97 % 以上, 吹出風量約 1 $\text{m}^3 \text{min}^{-1}$ 以上, 吹出風速約 0.5 m s^{-1} 以上である。

PI. 圧力計 (pressure indicator)

圧力トランスデューサーは, Setra System 社製 280E を用いた。圧力表示器は, ASAHI KEIKI 社製 AS-144-2V-01-12 を用いた。

TI. 温度計 (temperature indicator)

Pt100 測温抵抗体を用いた。

V1. 背圧弁 (back pressure valve)

TESCOM 社製高圧用背圧弁 26-1700 Series 26-1762-24 を使用した。仕様は, 本体材質

SUS316, 圧力範囲 0.3～41.4 MPa, 使用温度範囲-40～74 °Cである。

V2-V5. ストップバルブ (stop valve)

High Pressure Equipment 社製ニードルバルブ 15-11AF2 を使用した。仕様は, 材質 SUS316, 最大使用圧力 103.4 MPa である。

V6. ストップバルブ (stop valve)

Butech 社製ニードルバルブ SLPV21R を使用した。仕様は, 最大使用圧力 103.4 MPa である。

4.4. 実験方法

4.4.1. 基板洗浄

基板の前処理は, 湿式法のフッ化水素酸処理と乾式の HMDS 処理のいずれかを用いた。一度の処理で使用する基板は 40 枚以下とし, 基板は 15×15 mm より小さいものとした。

Figure 4-2 に基板洗浄処理工程のフローを示す。また, 以下にそれぞれの基板処理過程の詳細を示す。なお, 洗浄液の詳細は「4.2.1. 基板洗浄液」に記載した。

(1) 超純水洗浄

水溶性の不純物や洗浄液を洗い流すことを目的として, 超純水約 50 ml を用いて 2 回の繰り返し洗浄を行った。

(2) 流水洗浄

基板の表裏を超純水で洗浄し, エアシャワーで残存する水滴を乾燥した。

(3) アセトン洗浄

油脂などの親油性の物質を除去するために, 基板をアセトン約 50 ml を用いて 2 回の繰り返し洗浄を行った。

(4) アルカリ洗浄

汎用ガラス容器に基板を重ねないように並べ, セミコクリーン 10%希釈液を静かに注ぎ, 10 分間浸した。この洗浄により基板表面の終端基を表面に露出させることで, その後の処理効率の向上を図った。

(5) SPM 処理

汎用ガラス容器に基板を重ねないように並べ, 静かに硫酸 40 ml を注ぎ, 次いで過酸化水素水 10 ml を加え, 10 分間浸した。

(6) フッ化水素酸処理

ポリエチレンの容器に基板を重ねないように並べ, 静かに超純水 50 ml を注いだ。その後, フッ化水素酸 2 ml を添加し, 10 分間静置した。

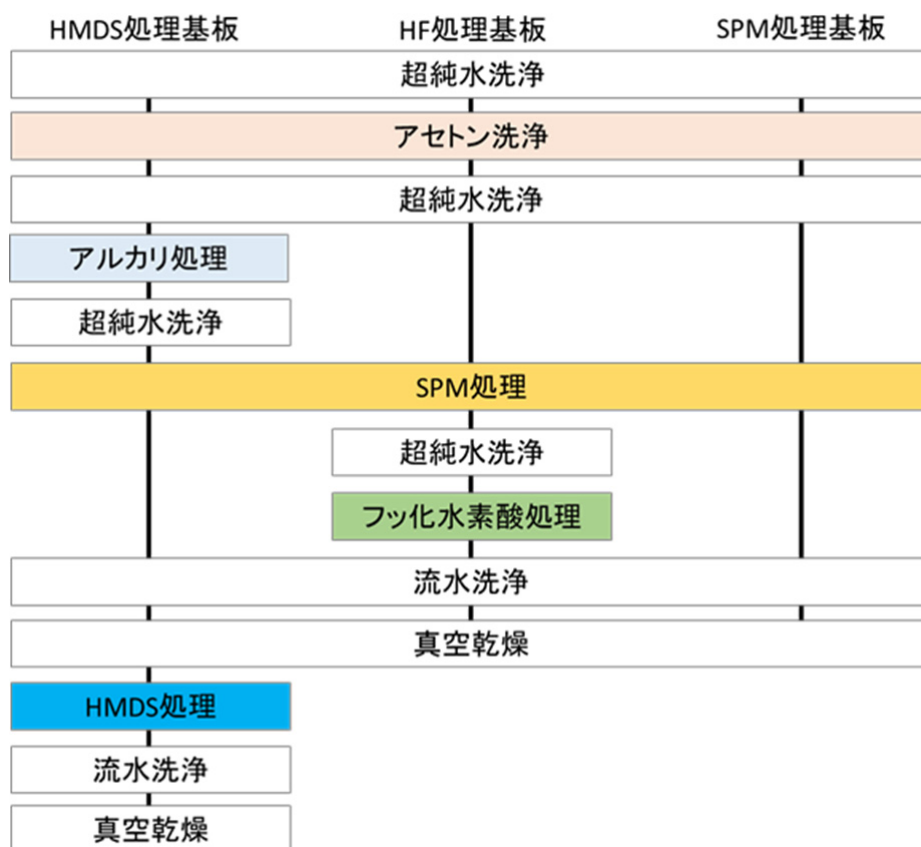


Figure 4-2 基板洗浄処理工程のフローチャート

(7) 真空乾燥器

アズワン(株)製の真空乾燥器 Vacuum Oven AVO-250 内に基板を並べて、常温・圧力 0.02 MPa 以下の条件で 10 時間以上放置した。

(8) HMDS 処理

ガラスシャーレに重ならないように基板を並べ、その中央に 5 ml 程度の HMDS の入った開口タイプのガラス容器を置き、シャーレのふたを被せた。このとき、気化した HMDS による内圧上昇を防ぐため、完全に密閉せず、わずかな空気の通り道を確認しておいた。その後、シャーレの下からヒーター（アズワン(株)製ホットプレート ND-1）で HMDS 液が完全に気化してなくなるまで 110 °C で加熱した。

4.4.2. 薄膜作製

薄膜作製実験の操作手順を以下に示す。なお、あらかじめ十分量の溶質と超臨界二酸化炭素を所定の温度・圧力の条件下で 12 時間以上一定に保っておく。この粉末溶質は充填する前にすり鉢で細かく粉砕しておく。

- (1) 冷却器および簡易型クリーンベンチの電源を入れ、始動させる。同時に冷却水を循環させ、供給ポンプヘッドの冷却を開始した。
- (2) すべてのストップバルブ V2～V6 が閉じていることを確認した。
- (3) 膨張直前部温度調節ヒーターの電源を入れ、所定の温度に設定後、加熱を開始した。
- (4) 加圧ポンプの電源を始動させ、二酸化炭素ポンプおよびストップバルブ V2, V3 および V6 を開くことにより、バイパス流路に二酸化炭素を流通させた。
- (5) 圧力計の表示が所定の値になっていることを確認し、必要に応じて背圧弁を操作することにより圧力を調節した。
- (6) ホットプレートの電源を入れ、温度設定後に加熱を開始した。
- (7) 膨張直前部の温度が設定値になっていることを確認し、さらに 30 分間経路を洗浄した。
- (8) 光源の電源を入れて光を照射した。その後、分光器のソフトウェア上で、積分時間の調節、ダーク保存およびリファレンスの取得を行い、吸光度測定モードに切り替えた。
- (9) ストップバルブ V3 を閉じ、V4 および V5 を開くことにより、流路を溶質溶解部側に切り替えた。
- (10) 真空乾燥器から基板を取り出し、エアガンで表面のゴミを吹き飛ばした後にホットプレート上に設置した。
- (11) 吸光波形を確認し、必要に応じてストップバルブ V3 および V5 の開閉具合を微調節することで溶体の希釈を行った。
- (12) 吸光波形が安定し、基板温度が所定の温度に達していることを確認し、基板をノズル直下に移動させ溶体噴射を開始した。
- (13) 所定の噴射時間が経過したら、基板をノズル直下から移動させた。

- (14) ホットプレートから基板を取り外し，回収した。
- (15) 複数回の実験を実施する場合には，上記の操作(10)～(14)を繰り返した。
- (16) ストップバルブ V5 および V4 を閉め，V3 を開き，流路をバイパス側に切り替えることで，経路の洗浄を，吸光ピークがなくなるまで行った。
- (17) ストップバルブ V6，V3 および V2 を閉じ，続いて二酸化炭素ポンペを閉じた。
- (18) 空気恒温槽を除く各装置の電源を切り，実験を終了した。

4.5. 分析

本項では，本研究で行った分析手法について述べる。

4.5.1. イメージ分析

高倍率のデジタル顕微鏡もしくは走査型電子顕微鏡（SEM）による薄膜表面の視覚的観察を行った。用いた分析機器の詳細を以下に示す。

[1] 高倍率デジタル顕微鏡

キーエンス㈱製のデジタルマイクロスコープ VH-5500 に高解像度ズームレンズ ZH-Z500 および耐震・高倍率観察システム VH-S5 を組み合わせたものを用いた。対応倍率は 500，1000，2000，4000 および 5000 倍である。

[2] 走査型電子顕微鏡

キーエンス㈱製の走査型電子顕微鏡 VE-9800 を使用した。加速電圧範囲は 2～20 kV，倍率範囲は 30～50000 倍である。なお，観察前にマグネトロンスパッタ蒸着装置（真空デバイス㈱製 MPS-18）を用いて 2 分間の Pt/Pd コーティングを行った。

4.5.2. 結晶構造評価

薄膜の結晶構造を評価するために，Out-of-Plane および In-Plane 分析法による薄膜 XRD (X 線回折) 分析を行った。Out-of-Plane XRD および In-Plane XRD 分析の原理を Figure 4-3 に示す。Out-of-Plane XRD は薄膜面に対して水平方向の回折 X 線を測定する手法であり，粉末 XRD を含めた XRD では主にこの手法が採用されている。薄膜に適用した場合は，基板に対して水平な面の構造をパターンに反映する。これに対して，In-Plane XRD は X 線の照射角度をきわめて低い角度に固定し，膜面に対して垂直方向の回折 X 線を測定する手法である。この手法は主に薄膜や厚膜に対して適用され，基板に対して垂直方向の面構造を評価することができる。また，a および b 軸に対して異方性を持つ薄膜の場合には，X 線の照射角度によってピーク位置が異なる。さらに， θ 角によって X 線の進入深度を変化させることができるため，薄膜の最表面から基板近傍まで，分析位置を変えることができる。

本研究では，以下の XRD 分析装置を用いて薄膜の XRD 分析を行った。

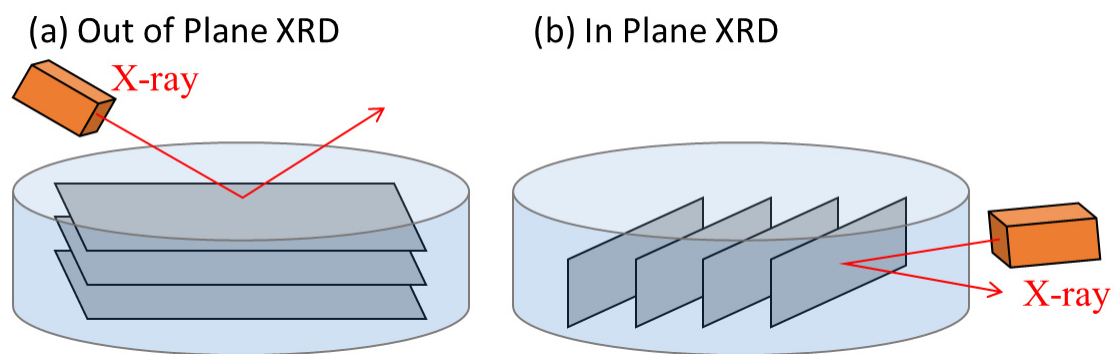


Figure 4-3 Out-of-Plane XRD および In-Plane XRD 分析の原理

[1] Smart Lab

薄膜の In-Plane XRD 分析を目的として、㈱リガク製の全自動水平型多目的 X 線回折装置 SmartLab の汎用 In-Plane 分析モードを用いた。X 線入射角度 θ は 0.2° である。

[2] Mini-flex

薄膜の Out-of-Plane XRD 分析を目的として、㈱リガク製のデスクトップ X 線回折装置 MiniFlex300 を用いた。

4.5.3. 平均径および成長速度の算出

デジタル顕微鏡もしくは SEM によって撮影された画像から、自作の結晶粒径測定ソフトを用いて薄膜の平均径を算出した。結晶の平均径は、二次元に投影された結晶の最大長径によって定義した。

さらに、得られた平均径と溶体噴射時間の関係性から結晶の線成長速度を以下の式 (4-1) より算出した。

$$G = \frac{1}{2} \frac{dL_{\text{ave}}}{d\theta} \approx \frac{1}{2} \frac{\Delta L_{\text{ave}}}{\Delta \theta} \quad (4-1)$$

ここで、 L_{ave} は結晶の平均径、 θ は噴射時間である。結晶の平均径の噴射時間に対する変化度 $dL_{\text{ave}}/d\theta$ は、平均径の平均増加速度とし、噴射時間の異なる複数の測定点から最小二乗法による一次関数近似値から決定した。

4.6. 結果および考察

4.6.1. 噴射時間の影響

アントラセン薄膜の創製に対して、噴射時間の影響検討を行った。

詳細な実験条件を Table 4-3 に示す。溶質溶解部圧力 $P = 15.0 \text{ MPa}$ 、ノズルー基板間距離 $d_{\text{spray}} = 3 \text{ cm}$ 、基板加熱温度 $T_{\text{sub}} = 323 \text{ K}$ の条件下で、噴射時間 θ を 10, 20, 30 および 300 s と変化させて実験を行い、アントラセン薄膜の形成過程を観察した。Table 4-3 に示した溶体濃度は、トルエンを用いて決定したアントラセンの検量線 (Figure 3-6 を参照) から算出したものである。

得られた薄膜のデジタル顕微鏡写真を Figure 4-4 に示す。これらの図から、基板上的結晶粒が大きくなり、基板が被覆されている様子が観察される。このことから、本手法における薄膜は、以下の現象を経て作成されることが考察される。

- (1) 基板に対して噴射された溶体中の結晶前駆体（溶質分子あるいはクラスター）が基板表面と接触することによって、不均一核が形成される。

Table 4-3 アントラセン製膜に対する溶体噴射時間の影響検討における実験条件

基板	Si
基板表面処理	HF
溶体噴射時間 θ	10, 20, 300 s
ノズルー基板間距離 d_{spray}	3 cm
噴射溶体濃度 c_{pre}	6.0×10^{-5}
基板加熱温度 T_{sub}	313 K
溶質溶解部圧力 P	15.0 MPa
溶質溶解部温度 T	318.2 K

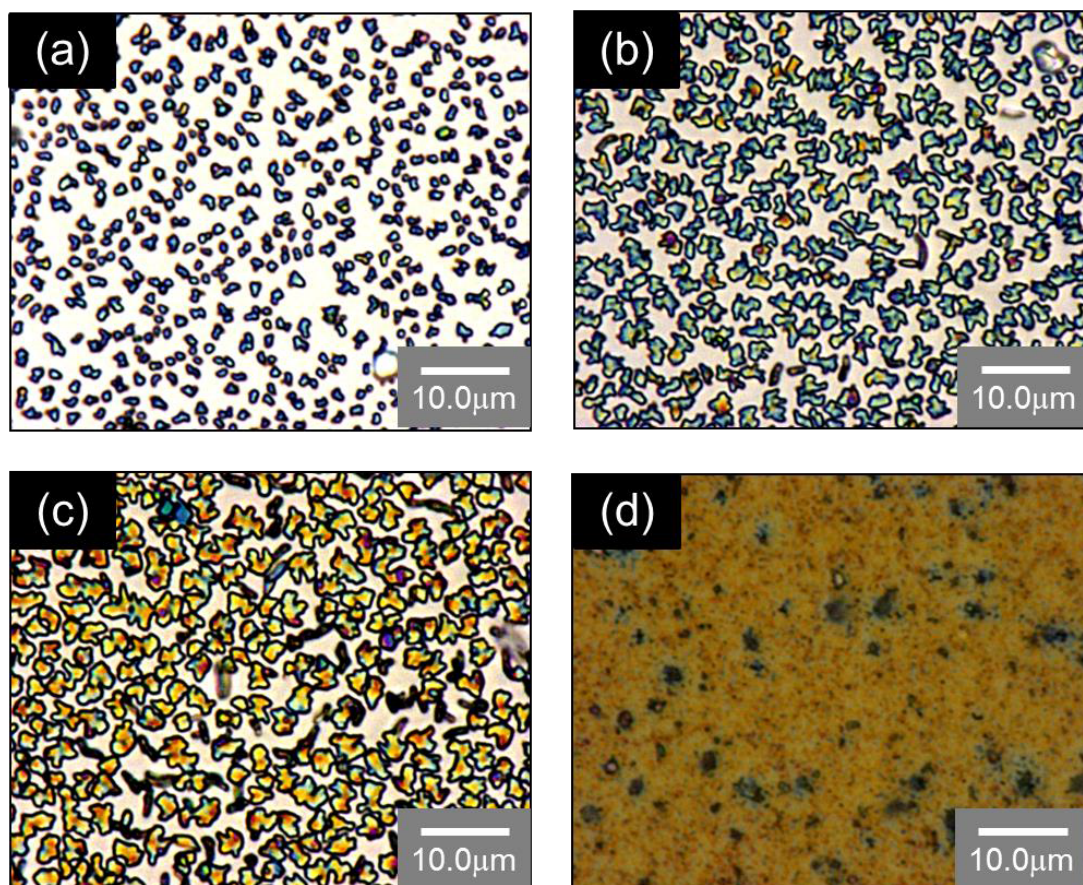


Figure 4-4 溶体噴射時間 θ =(a)10, (b)20, (c)30, (d) 300 s に対して得られたアントラセン薄膜のデジタル顕微鏡写真

- (2) 形成された結晶粒が過飽和溶体にさらされることで、それぞれの結晶粒が形成条件により決定される成長様式に基づいて成長する。
- (3) 結晶粒の成長にともない結晶粒同士が接近し、最終的に合一することにより一様な薄膜となる。

これは、本論文の 2.4.1 節に示した薄膜構成過程の分類では Volmer-Weber 型薄膜成長様式に該当する。Volmer-Weber 型の薄膜は、基板の表面エネルギーが大きく、結晶成長単位（分子あるいはクラスター）が基板表面もしくはその近傍に留まっている時間が比較的短いために起こる成長機構である。本実験で基板として使用している Si とアントラセンは結晶系や格子定数が大きく異なることから、Si 面による結晶の安定化効果がほとんどないために、アントラセン膜が層状にならなかったものと考ええる。

「2.4.2 グレインサイズと電界効果移動度の関係」に示したように、薄膜内のドメインサイズが、薄膜の導電特性に大きく影響することが知られている。Volmer-Weber 型の成長プロセスによって得られた薄膜は、その構成単位である結晶粒がドメインとなり、結晶粒の合一面が結晶粒界になることが予測されるため、基板表面エネルギーを低下させ、結晶粒サイズを大きく、結晶粒の数密度を小さくしていく必要があると考える。

4.6.2. 基板加熱温度の影響

基板温度が薄膜形成に与える影響を検討する上で、基板表面の温度を正確に知ることが重要である。そこで、事前の検討事項として基板表面温度と基板加熱温度の関係性を調査した。

基板表面温度の測定実験における基板近傍の概念図を Figure 4-5 に示す。この測定では、まずヒーター上に薄膜型熱電対（A）をカーボンテープによって固定し、その上に基板を設置した。さらに、薄膜型熱電対（B）を基板上に耐熱両面テープにより固定した。その後、上部のノズルから超臨界二酸化炭素を基板に対して噴射し、基板表面の温度を測定した。このとき、超臨界二酸化炭素の温度・圧力、ホットプレート設定温度およびノズルー基板間距離を薄膜作製実験と同じにすることで、製膜時と近い状態にした。熱電対 A および B の位置での温度をそれぞれ「基板加熱温度」「基板表面温度」と定義し、熱電対に接続された温度計が安定して同じ値を示すようになったところでそれぞれの温度を測定した。その結果を Table 4-4 に示す。ただし、基板表面温度は、気温や膨張前ヒーターからの熱放射などの影響を受けるため、この値は本実験にのみ適用できる値であり、基板表面温度ー基板加熱温度の関係性を決定づけるものではない。

次に、RESS 法によるアントラセン薄膜の作製に対して、基板温度が与える影響を調査した。基板加熱温度を 303~328 K（基板表面温度 308~316 K）に変化させ、その影響を検討した。詳細な実験条件を Table 4-5 に示す。

基板表面温度を変化させて得られた結晶粒のデジタル顕微鏡写真を Figure 4-6 に示す。基板表面温度がわずか数 K 異なるだけで、得られる結晶の形態や大きさが大きく変化していることがわかる。基板温度の増加に伴い、以下に示す 3 つの傾向が観察される。

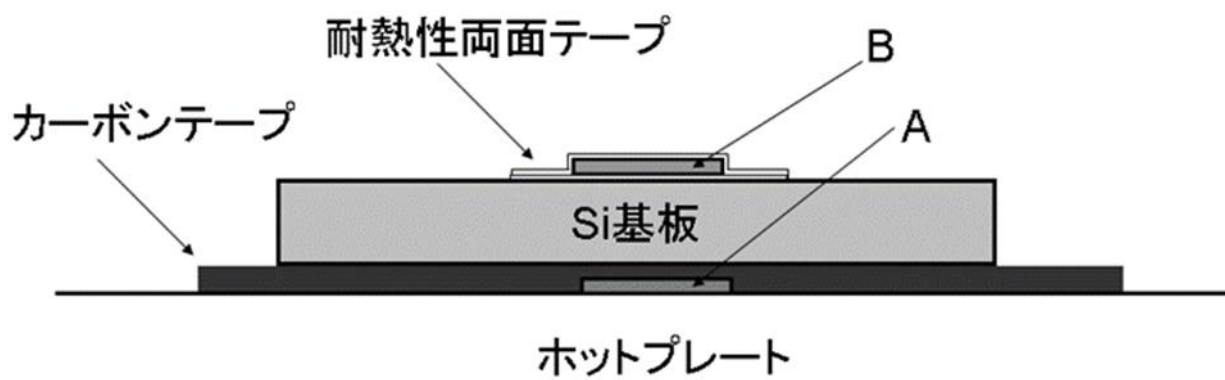


Figure 4-5 薄膜の表面温度測定実験のモデル図

Table 4-4 基板加熱温度と基板表面温度の関係

基板加熱温度 [K]	基板表面温度 [K]
303	308
308	309
313	311
318	313
323	315
328	316

Table 4-5 アントラセン製膜に対する基板温度の影響検討における実験条件

基板	Si
基板表面処理	HF
溶体噴射時間 θ	30 s
ノズルー基板間距離 d_{spray}	3 cm
噴射溶体濃度 c_{pre}	6.0×10^{-5}
基板加熱温度 T_{sub}	303, 308, 313, 318, 323, 328 K
基板表面温度 T_{surf}	308, 309, 311, 313, 315, 316 K
溶質溶解部圧力 P	15.0 MPa
溶質溶解部温度 T	318.2 K

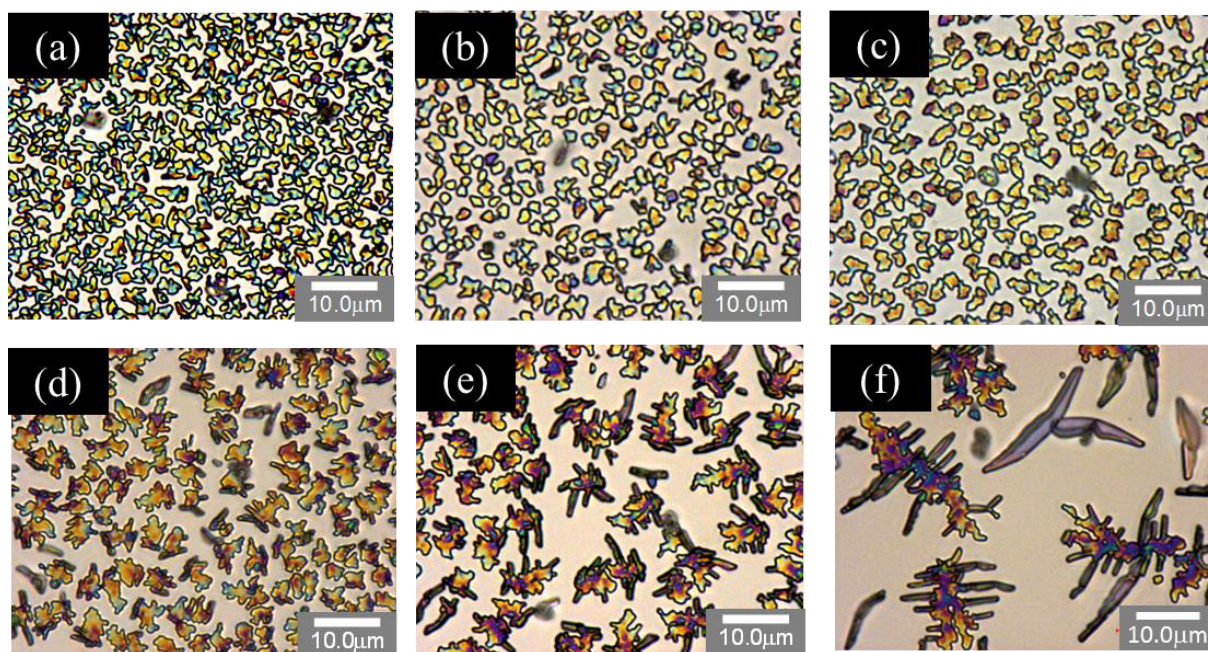


Figure 4-6 基板表面温度 T_{surf} = (a) 308 K, (b) 309 K, (c) 311 K, (d) 313 K, (e) 315 K, (f) 316 K の条件で得られたアントラセン薄膜のデジタル顕微鏡写真

- (1) 基板単位面積あたりの結晶数が減少した。
- (2) 結晶粒のサイズが大きくなった。
- (3) 結晶粒の形態が半球に近い形（島状）から異方性のある形（樹枝状）に変化した。

(1)および(2)については、基板温度の増加にともなう過飽和度の減少により、結晶核化が抑制され、結晶成長が優位になったと考えられる。過飽和度は、「2.2.4. 過飽和度の定義」で説明したように、以下のような溶解度の差で定義される結晶化の推進力である。

$$\sigma = \ln \left(\frac{y_2}{y_2^*} \right) \quad (4-2)$$

RESS 法において、 y_2 および y_2^* はそれぞれ噴射前後の溶体中の結晶化成分の溶解度とみなせる。ここで、基板温度が増加すると、基板近傍に存在する二酸化炭素中の溶質濃度は飽和蒸気圧の増加に伴い大きくなる。つまり、噴射後の溶解度 y_2^* が増加することとなり、過飽和度 σ はより小さくなる。一般に、付与する過飽和度が大きいほど、結晶成長が抑制され、結晶核化が促進される。したがって、本研究で得られた基板温度の影響は、噴射後の溶解度 y_2^* の増加による過飽和度の低下が起因していると考えられる。

一方、(2)の結果は、結晶成長場の温度上昇にともない結晶成長機構が変化したためと考える。基板温度の変化がアントラセンの結晶成長挙動に与える影響の詳細は、「4.6.5. 結晶粒の成長メカニズム」で議論する。

4.6.3. ノズルー基板間距離の影響

ノズルー基板間距離を変化させて実験を行い、作製されるアントラセン結晶に与える影響を観察した。Table 4-6 に詳細な実験条件を示す。Figure 4-7 にノズルー基板間距離 $d_{\text{spray}} = 3 \sim 8 \text{ cm}$ の条件で製膜された Si 基板表面のデジタル顕微鏡写真を示す。ノズルー基板間距離の増加にともない、(1) 結晶数の減少、(2) 結晶粒のサイズの増大および(3) 島状から樹枝状への結晶粒の形態変化が観察された。これは、基板表面温度の増加による影響と同じである。したがって、ノズルー基板間距離の影響は過飽和度の変化によるものと考えられる。本法では、膨張ノズルを介して放出された溶体は、圧力の低下により膨張する。これにより、基板に近傍に存在する過飽和溶体中での単位体積あたりのアントラセン濃度は、ノズルー基板間距離が大きくなるにつれて小さくなると考えられる。したがって、実質的な過飽和度は、ノズルー基板間距離が大きくなるほど小さくなり、これにより結晶の数密度やサイズが変化したものとする。

それぞれの操作条件の変化により観察されたこれらの結果は、共通の因子によって引き起こされた可能性がある。これらの操作条件が結晶化現象に与える共通の効果として、過飽和度の変化が挙げられる。過飽和度と結晶形態の関係性は、基板表面温度の影響検討における結果と同様に、「4.6.5. 結晶粒の成長メカニズム」に記述する。

Table 4-6 アントラセン製膜に対するノズル－基板間距離の影響検討における
実験条件

基板	Si
基板表面処理	HF
溶体噴射時間 θ	30 s
ノズル－基板間距離 d_{spray}	3, 4, 5, 6, 7, 8 cm
噴射溶体濃度 c_{pre}	6.0×10^{-5}
基板加熱温度 T_{sub}	313 K
基板表面温度 T_{surf}	310 K
溶質溶解部圧力 P	15.0 MPa
溶質溶解部温度 T	318.2 K

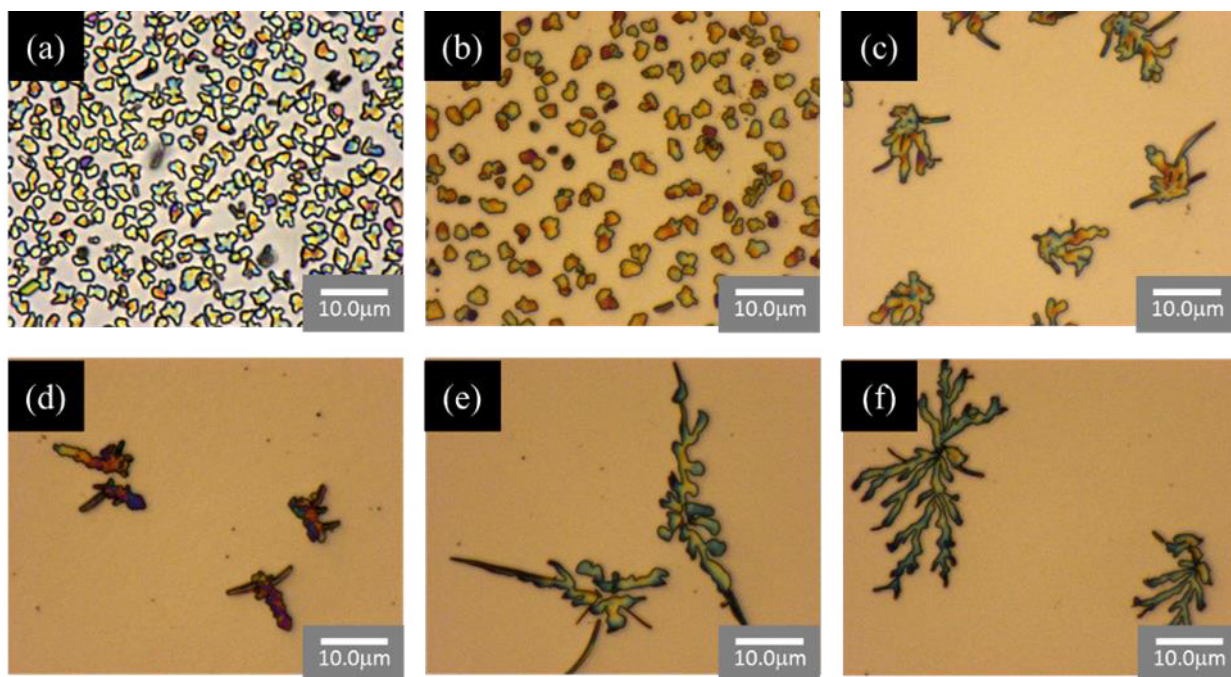


Figure 4-7 ノズル-基板間距離 d_{spray} = (a) 3 cm, (b) 4 cm, (c) 5 cm, (d) 6 cm, (e) 7 cm, (f) 8 cm の条件で得られたアントラセン薄膜のデジタル顕微鏡写真

4.6.4. 噴射溶体濃度の影響

次に、噴射溶体濃度の影響検討を実施した。本検討では、純 CO₂ による溶体希釈と第 3 章に記述した溶体濃度の *in situ* 測定を組み合わせ、溶体濃度を調節した。Figure 4-8 に溶体希釈法の概念図を示す。まず、所定の手順で溶質溶解セルの経路に二酸化炭素を流通させ、その後、V3 をわずかに開くことによって、バイパスラインから純粋な二酸化炭素を溶体に混合する。希釈された溶体の濃度は、その後に設置された紫外可視分光光度計によってモニタリングされる。その後、溶体の吸光ピークの高さを確認しながら、V3 および V5 の開閉具合を調節することにより、溶体濃度を制御する。

本検討における詳細な実験条件を Table 4-7 に示す。本実験では、溶質溶解部圧力 $P = 15.0$ MPa、溶質溶解部温度 $T = 318.2$ K の条件下で溶体濃度を種々に変化させ、その影響を検討した。

得られた結果を Figure 4-9 に示す。この結果より、基板加熱温度およびノズル基板間距離の影響と同様の傾向が見られる。噴射溶体濃度が低い場合、結晶粒の数が減少するとともに、サイズが大きくなることがわかる。また、結晶形態はより異方性のある樹枝状結晶に変化していく様子が観察される。この結果は、基板温度およびノズル基板間距離の影響と同じく、過飽和度の変化によるものと考えられる。

RESS 法において、式(4-2)中の y_2 および y_2^* はそれぞれ噴射前後の溶体中の結晶化成分の溶解度とみなせる。ただし、RESS 法では非常に大きな流速の超臨界二酸化炭素が溶質充填容器内を流通するため超臨界二酸化炭素と溶質の十分な接触・溶解が行われなことから、噴射溶体濃度は溶質溶解部では飽和溶解度に達しておらず、溶質溶解部温度・圧力条件下における飽和溶解度を y_2 に適用することは不的確である。Figure 4-10 に RESS 法における噴射後の溶解度変化の模式図を示す。ノズルから噴射された溶体の溶解度 $y_{2, \text{pre}}$ は、溶体の膨張とそれにともなう温度低下によって急激に低下する。そして、溶解度が噴射溶体濃度 c_{pre} をと等しくなった点 $y_{2, \text{sat}}$ で溶体は飽和となり、溶解度がそれを下回ると過飽和となる。式(4-2)中の y_2 は、結晶化が起こる直前の飽和溶体濃度を示しているため、噴射直前の溶体の濃度 c_{pre} がこれに該当する。よって、過飽和度の定義式(4-2)を次のように書き換える。

$$\sigma = \ln \left(\frac{c_{\text{pre}}}{y_2^*} \right) \quad (4-3)$$

Figure 4-9 に示した結果は、噴射溶体濃度が低い、すなわち過飽和度が低いほど結晶成長が促進されて結晶形態が樹枝状に近づいており、過飽和度との関係性は前の検討結果（基板温度、ノズル基板間距離の影響）と一致している。

次に、各溶体濃度に対して結晶成長速度を算出することで、溶体濃度が結晶成長速度に与える影響を明らかにした。得られた溶体濃度－結晶成長速度の相関を Figure 4-11 に示す。Figure 4-11 より、以下のことが判明した。

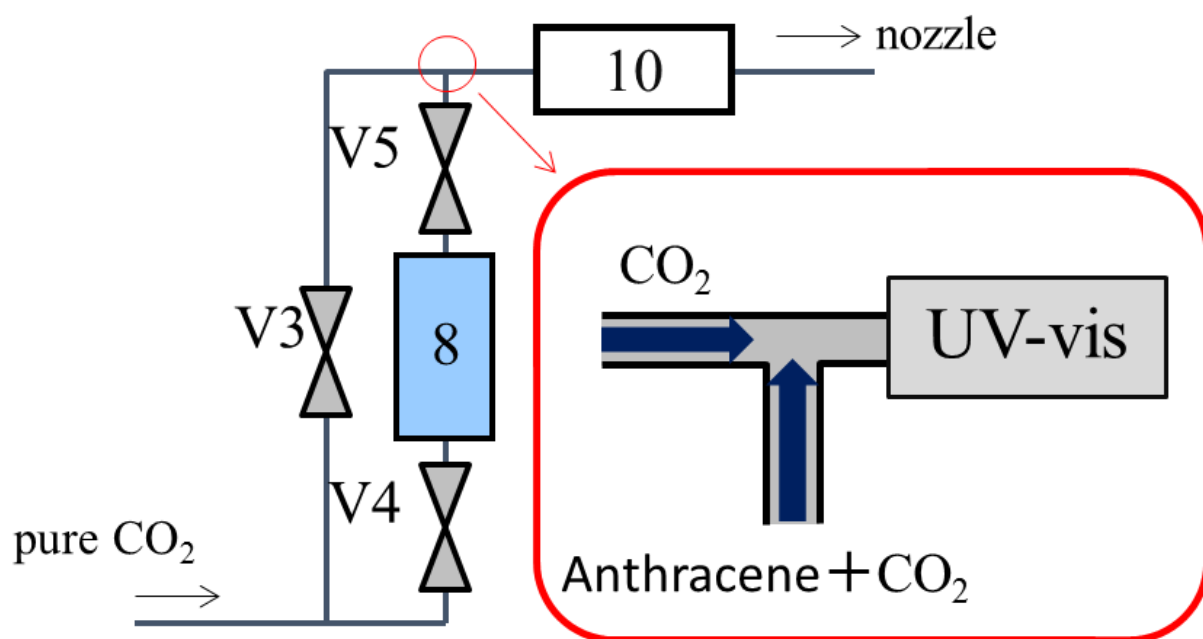


Figure 4-8 所定の濃度の超臨界溶体調製法と溶体濃度測定法

Table 4-7 アントラセン製膜に対する噴射溶体濃度の影響検討における実験条件

基板	Si
基板表面処理	HF
溶体噴射時間 θ	30 s
ノズルー基板間距離 d_{spray}	3 cm
噴射溶体濃度 c_2	$2.1 \times 10^{-5} \sim 5.6 \times 10^{-5}$
基板加熱温度 T_{sub}	313 K
基板表面温度 T_{surf}	310 K
溶質溶解部圧力 P	15.0 MPa
溶質溶解部温度 T	318.2 K

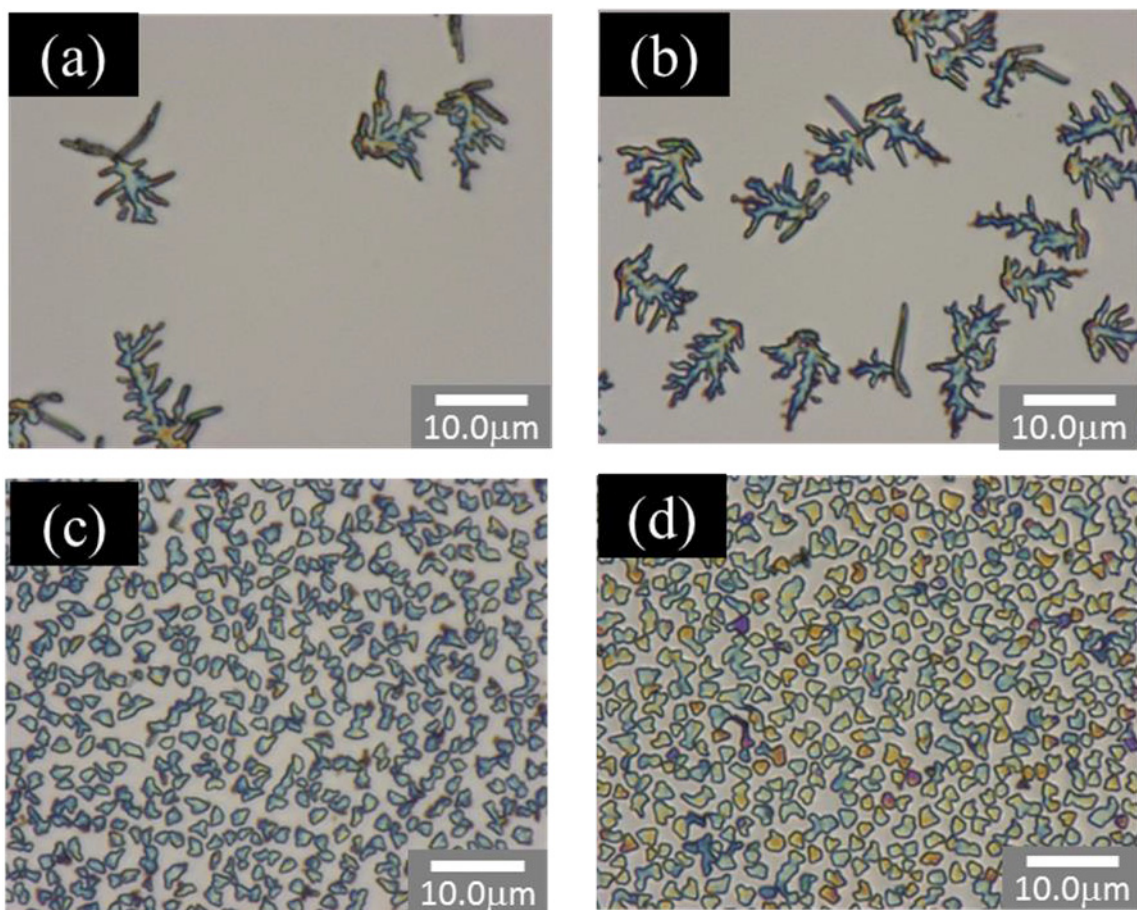


Figure 4-9 種々の噴射溶体濃度条件で得られたアントラセン薄膜のデジタル顕微鏡写真 (噴射溶体濃度 $c_{\text{pre}} =$ (a) 2.1×10^{-5} , (b) 3.3×10^{-5} , (c) 4.9×10^{-5} , (d) 5.6×10^{-5})

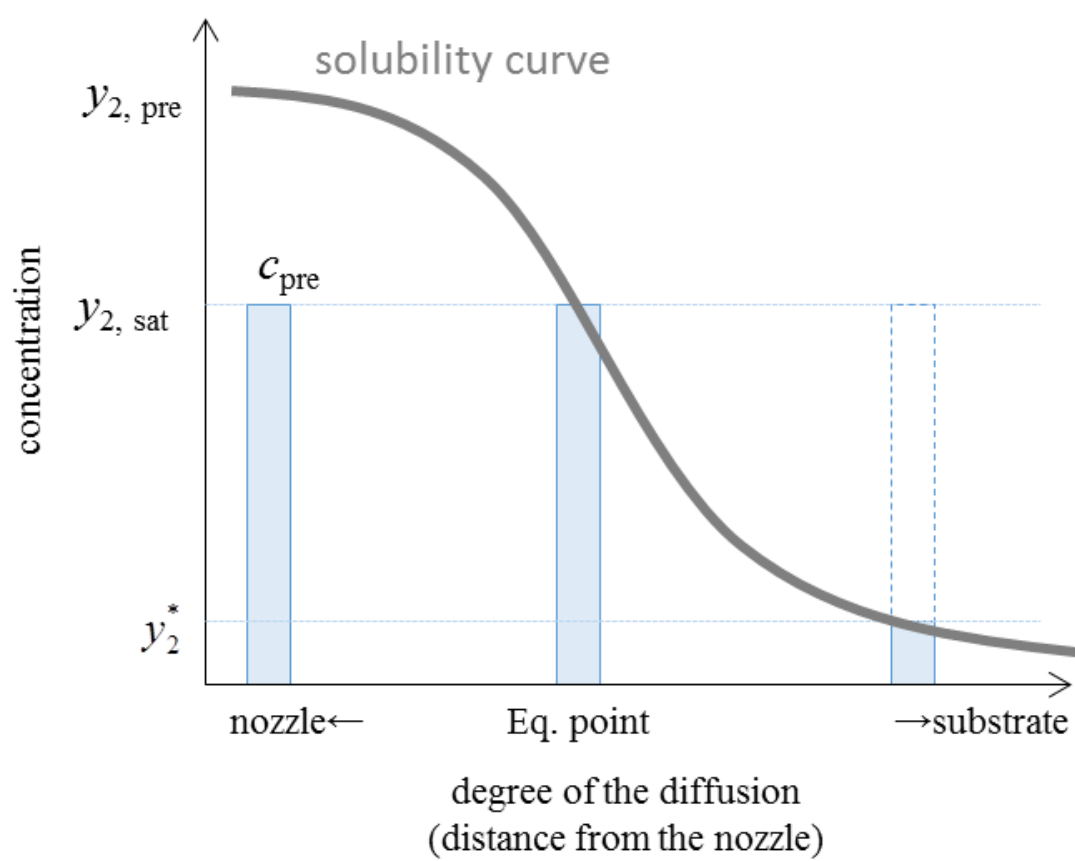


Figure 4-10 RESS 法における噴射溶体の溶解度変化のモデル

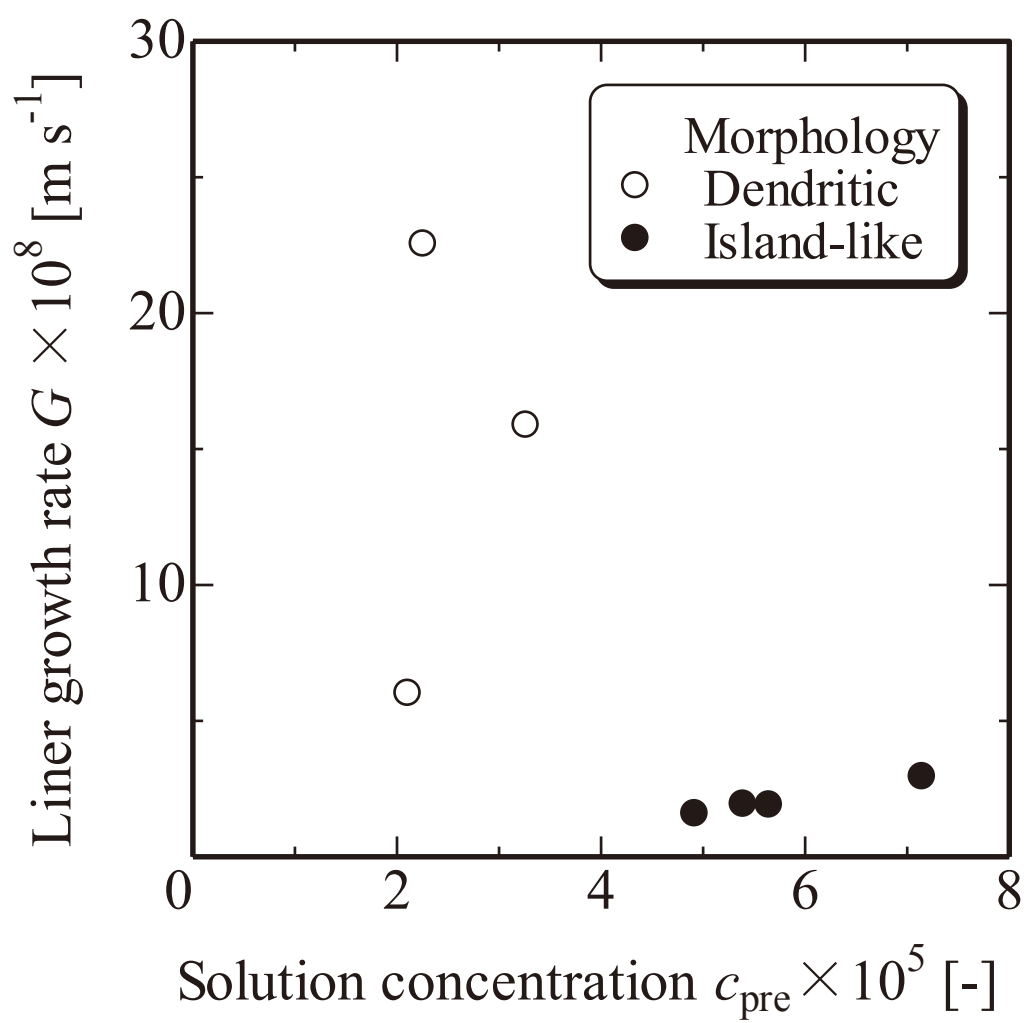


Figure 4-11 噴射溶体濃度と薄膜を構成する結晶粒の成長速度の関係

- (1) 全体として溶体濃度の増加に対して結晶成長速度が大きくなる傾向である。
- (2) 樹枝状結晶の成長速度の方が溶体濃度に強く依存している。
- (3) 結晶粒の形状が樹枝状から島状に変化するのと同時に、結晶成長速度が大きく低下する。

ここで、(1)の結晶成長速度が溶体濃度に対して正の相関性があることは、溶体濃度の増加にともない付与される過飽和度が増加し、結晶成長が促進されたためと説明することができる。また、(2)の結晶形態の変化と結晶成長速度の変化の関係性は、結晶粒成長機構の変化によるものと考えることができる。(3)は結晶核化と結晶成長のバランスによって説明することができる。(2)については、次項の「4.6.5. 結晶粒の成長メカニズム」で詳細に述べ、(3)は「4.6.7. 結晶核化と成長のバランス」で説明する。

4.6.5. 結晶粒の成長メカニズム

基板加熱温度およびノズル基板間距離を変化させた際に得られた結晶形態の形態変化の発生メカニズムを解明するため、結晶成長における律速過程に着目し、考察を進めた。

結晶成長には競合する3つの成長過程（物質移動過程・表面集積過程・伝熱過程）が存在しており、いずれかの過程が成長の律速段階となる。一般に、伝熱過程は高温場などの限られた条件下で考慮すべき過程であるため、ここでは物質移動過程と表面集積過程の2つの過程に限って議論を進めていく。

表面集積過程は、結晶近傍の拡散分子の持つ運動エネルギーを結晶化熱として放出する熱エネルギーへと変換される過程であるため、単なる拡散現象である物質移動過程と異なり、その進行には活性化エネルギーの付与を必要とする。したがって、結晶成長過程における活性化エネルギーの大きさを決定することで、その大きさから結晶成長における律速段階を判別することができる。一般に、活性化エネルギー $\Delta E < 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ の場合に物質移動律速となり、 $\Delta E > 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ の場合に表面集積律速であることが報告されている¹⁰⁷⁾。

本研究では、島状と樹枝状の結晶が形成される2つの製膜条件に対する活性化エネルギーを算出することにより両条件における活性化エネルギーの算出を行い、律速過程を決定した。

活性化エネルギーは、結晶成長速度と過飽和度の関係性から得られる総括成長速度係数 k と結晶本体の温度 T との関係から、以下の式にしたがってアレニウスプロットを作成することにより算出できる。

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (4-4)$$

ここで、 k は総括成長速度係数、 k_0 は頻度因子、 E は活性化エネルギーである。式(4-4)の両辺の自然対数をとると、次式のようになる。

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{\Delta E}{RT} \quad (4-5)$$

アレニウスプロットでは、 $\ln k$ に対して $-1/T$ をプロットし、その近似直線の勾配が $-\Delta E/R$ となることを利用して、活性化エネルギーを算出する。本研究では、結晶本体の温度 T を基板表面温度 T_{surf} として計算した。また、総括成長速度係数 k は次式より算出した。

$$G = k\sigma^r \quad (4-6)$$

ここで、 σ は結晶化に際して付与された過飽和度であり、 G は結晶面の前進速度である。過飽和度は式(4-2)より算出した。また、結晶面の前進速度 G は線成長速度と同一として、実験値を基に式(4-1)から算出した。

式(4-6)は、結晶成長速度を表す一般的な半経験式である。広く知られる結晶成長モデルでは、過飽和度の乗数 r は 1~2 の値となる¹⁰⁸⁾。本研究では、一般的な気相成長で報告されている値である 1 と仮定して計算を行った。

ノズル-基板間距離 $d_{\text{spray}}=3$ および 5 cm の条件を島状および樹枝状の結晶粒が得られる代表的な実験条件とし、それぞれの条件で活性化エネルギーを求めた。作成したアレニウスプロットとそれぞれの条件における活性化エネルギーの値を Figure 4-12 に示す。この値と、上で示した活性化エネルギーと結晶成長の律速過程を関連付ける経験的な目安より、 $d_{\text{spray}}=3$ cm の場合の結晶成長の律速段階は表面集積過程であり、 $d_{\text{spray}}=5$ cm のときは表面集積過程と物質移動過程の遷移状態であることが示された。この結晶成長の律速段階の移行と結晶粒の形態を関連付けると、結晶粒の形態が島状の場合には表面集積過程が律速過程となり、樹枝状の場合には物質移動過程が律速段階であるといえることができる。この関係性により、これまでの操作因子の変化が結晶成長機構に与えた結果を矛盾なく説明することができる。

ノズル-基板間距離と噴射溶体濃度の影響は、溶体濃度の低下による物質移動過程の減少によって説明される。本法では、膨張ノズルを介して放出された溶体は、圧力の低下により膨張することになる。これにより、基板近傍の過飽和溶体中での単位体積あたりのアントラセン濃度は、ノズル-基板間距離が大きくなるにつれて小さくなると考えられる。物質移動速度は、式(2-11)で表現されるように溶体中の濃度と基板近傍に存在する溶体の濃度の差によって決定される。したがって、ノズル-基板間距離が大きい場合や噴射溶体濃度自体が小さな場合は、濃度差が小さくなり物質移動速度が減少することになる。その結果、物質移動速度が表面集積速度を下回り、律速過程が変化したと考えることができる。

また、基板加熱温度の影響は、基板温度の増加による表面集積過程の促進によるものと説明できる。表面集積過程は、溶質分子が結晶表面を移動し、その分子が最も安定化できる成長点を探索する過程である。したがって、基板が温められることで分子の運動

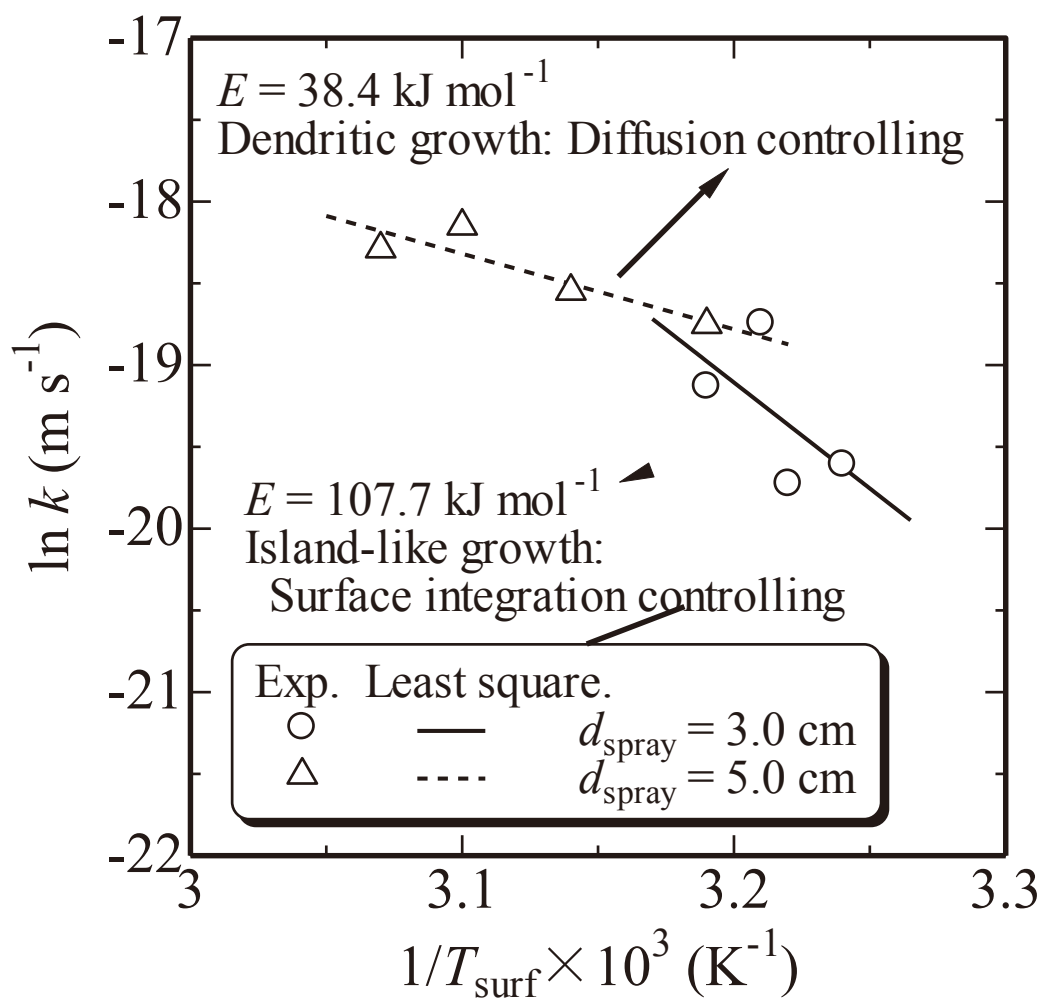


Figure 4-12 総括成長速度係数と基板温度の関係（アレニウスプロット）

エネルギーがより大きくなると、それが結晶表面を激しく動き回るようになり、低温の場合よりも早く結晶成長部位に到達し、結晶に組み込まれることができる。その結果、表面集積速度がより大きくなり、律速過程が変化したと説明することができる。

また、これを前提にすることで、Figure 4-12 が示す樹枝状結晶の成長速度の強い温度依存性を説明することができる。上の考察より、樹枝状成長は物質移動過程が律速条件のときに形成される。物質移動過程は、溶体中から基板表面近傍まで拡散によって結晶の成長単位が輸送される過程である。物質の拡散は、Fick の法則より濃度差に比例するため、噴射溶体濃度に対して強く依存すると考えられる。したがって、噴射溶体濃度に対して強く依存するという結果は、結晶形態と律速過程の関係を認めることで、矛盾なく説明することができる。

律速過程と結晶形態の関係性を裏付けるため、基板温度と噴射溶体濃度が結晶形態に与える影響の調査を実施した。詳細な実験条件を Table 4-8 に示す。それぞれの基板温度に対して噴射溶体濃度を種々に変化させ、結晶形態が変化する溶体濃度のしきい値を探索した。得られた結果を Figure 4-13 に示す。基板表面温度の増加にともない、溶体濃度に対する結晶粒の形態変化のしきい値が増加する傾向にあることがわかる。「4.6.2. 基板加熱温度の影響」で示したように、基板温度は過飽和度に影響を与える。そこで、この結果を基板表面温度－過飽和度の関係に変換した。Figure 4-14 にその結果を示す。この図から、形態変化に対する過飽和度のしきい値は基板表面温度の増加にしたがって増加することがわかる。Figure 4-13 に示した関係性は、過飽和度の増加によって説明することはできない。

このとき、律速過程と結晶形態の関係性を仮定すると、基板温度の変化に対する形態変化しきい値の変化を説明することができる。Figure 4-15(a)および(b)に各成長過程速度の過飽和度依存性と基板温度変化による噴射溶体濃度のしきい値の変化のモデルをそれぞれ示す。Figure 4-15(a)に示すように、物質移動速度は噴射溶体濃度に対して正の依存性があり、表面集積速度の噴射溶体濃度に対する依存性は小さい。これにより、低過飽和領域では物質移動速度よりも表面集積速度が大きいため、物質移動律速となり、高過飽和領域では表面集積律速となる。そして、2 つの成長過程の速度が拮抗する点が律速過程の変化点となる。ここで、表面集積過程は系の温度の影響を受ける速度過程であるため、Figure 4-15(b)に示すように基板温度が増加すると表面集積速度が大きくなる。これによって律速過程の変化点が高過飽和度領域にシフトする。つまり、基板温度と律速過程の変化点には関係性がある。もし、樹枝状結晶と島状成長が物質移動律速条件・表面集積律速条件でそれぞれ形成されるならば、基板温度の増加によって形態変化のしきい値が大きくなることとなり、実験結果と一致する。

以上の考察から、結晶成長の律速段階と結晶形態は関係していることが示された。

4.6.6. 溶質溶解部条件の影響

溶質溶解部の温度および圧力は、超臨界二酸化炭素に対する溶質の溶解度に影響を与える。本研究の実験装置では、溶質溶解部で溶質を溶解した超臨界溶体の濃度を下流側

Table 4-8 結晶形態に対する基板温度－噴射溶体濃度の影響検討における実験条件

基板	Si
基板表面処理	HF
溶体噴射時間 θ	30 s
ノズル－基板間距離 d_{spray}	3 cm
噴射溶体濃度 c_{pre}	$0.9 \sim 6.2 \times 10^{-5}$
基板加熱温度 T_{sub}	303～343 K
基板表面温度 T_{surf}	310～316 K
溶質溶解部圧力 P	15.0 MPa
溶質溶解部温度 T	318.2 K

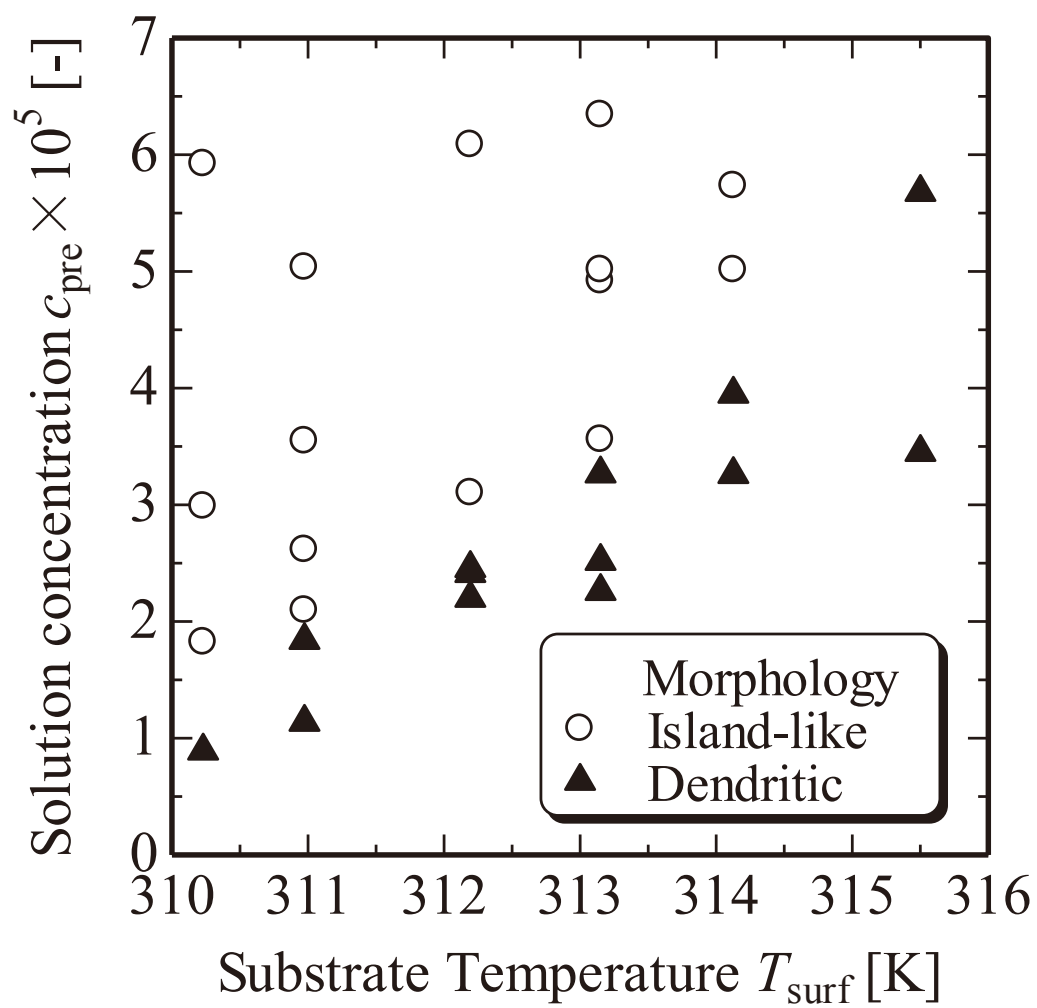


Figure 4-13 結晶粒の形態に及ぼす溶体濃度と基板温度の影響

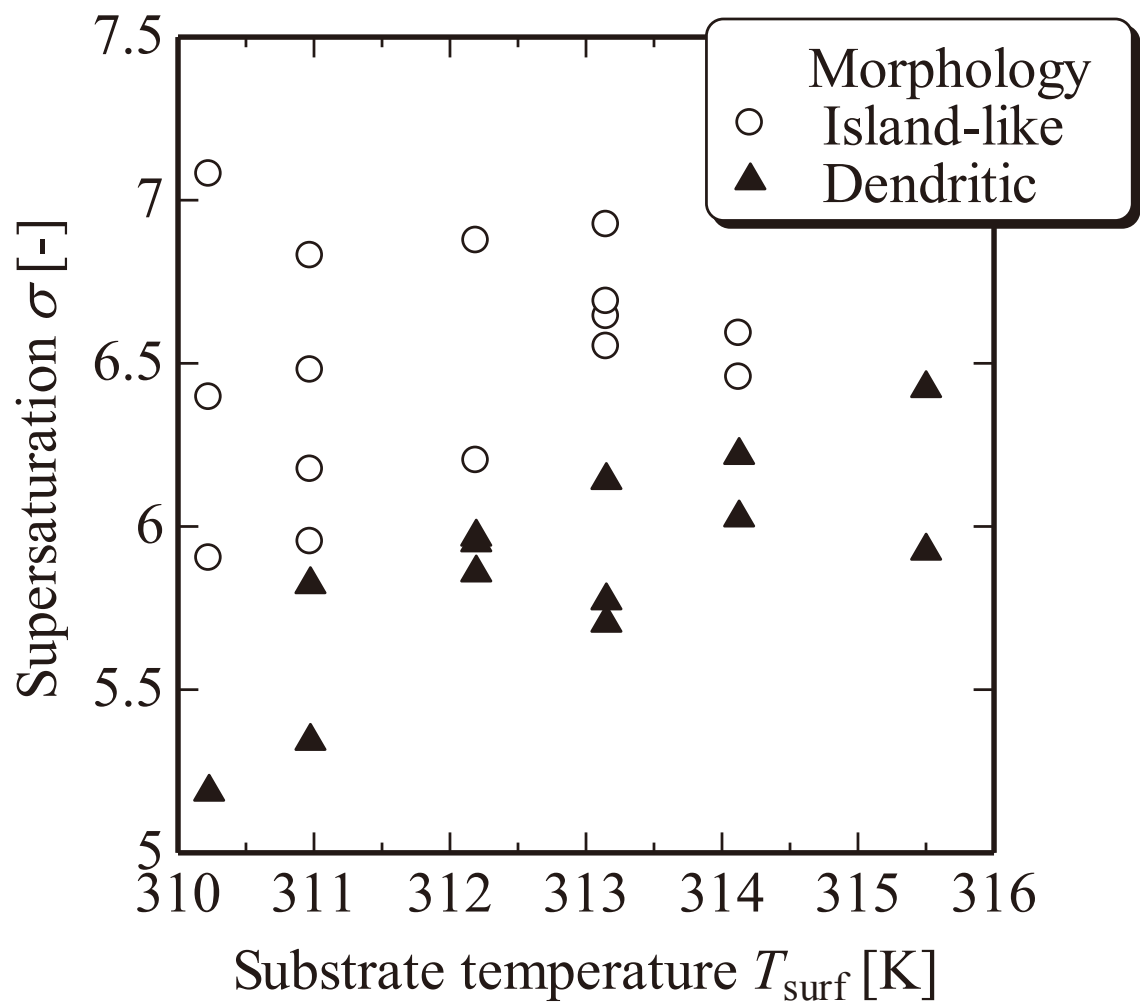


Figure 4-14 結晶粒の形態に及ぼす基板温度と過飽和度の関係

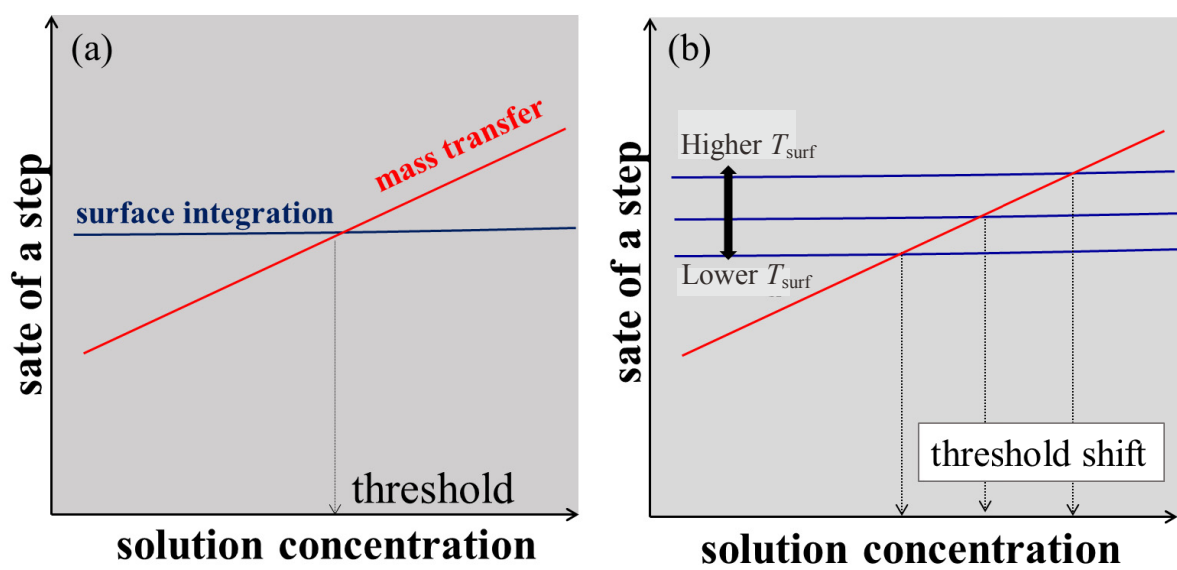


Figure 4-15 過飽和度と結晶粒の成長過程速度の関係およびしきい値濃度シフトのモデル図

に設置した紫外可視分光光度計で測定するため、溶質溶解部の温度および圧力の影響は噴射溶体濃度の変化に帰着し、製膜に直接的に影響を与えないと仮定できる。そこで、この仮説を実証するため、Figure 4-11 に示した結晶成長速度と溶体濃度の関係が、溶質溶解部条件が変化した場合に成立するか確認した。この際、噴射溶体濃度以外の影響を排除するため、膨張ノズル長さや基板表面温度などを適宜調節した。使用した膨張ノズルの長さ、溶質溶解部圧力および噴射溶体流量の関係を Figure 4-16 に示す。これより溶質溶解部圧力により流速が異なることが判明したため、圧力に応じて膨張ノズルの長さを調節し、溶体流量が等しくなる条件で実験を実施した。

Table 4-9 に本実験の詳細な条件を示し、Figure 4-17 に得られた結果を示す。これより、溶質溶解部温度が変化しても、結晶成長速度や形態変化のしきい値に大きな変化は見られないが、溶質溶解部圧力の変化により形態変化のしきい値が変化することがわかった。基板表面温度および噴射溶体流速はほぼ一定となるように調節したため、これらのパラメータの影響ではないと判断できる。したがって、実験装置の制約上、制御しきれなかった以下の条件のいずれかが製膜結果に影響を与えたと考える。

- (1) ジュール・トムソン効果による溶体冷却の程度
- (2) ヒーター設定温度の調節にともなう実験開始直後の基板表面温度
- (3) 噴射後の溶体の物質移動速度（拡散）
- (4) ノズル通過時に付与される剪断応力

これらの条件はいずれも、単一の操作条件によってその条件だけを変化させることが困難なパラメータであるため、いずれが原因であるかを判断することは難しい。この結果より、溶質溶解部圧力を変化させると溶体濃度以外の複数のパラメータが変化してしまうため、詳細な解析が困難であるといえる。ただし、結晶粒の形態が考えられるこれらの影響のいずれかに強く依存することは明白であるため、今後の研究によって明らかにすべきであると考ええる。

4.6.7. 結晶核化と成長のバランス

Figure 4-18 に、噴射溶体濃度に対する結晶粒の数密度と結晶形態の関係性を示した。この図より、結晶形態が変化する溶体濃度のしきい値 (3.40×10^{-5}) において、結晶粒の数密度が大きく変化していることがわかる。この結晶粒の数密度は、製膜過程における結晶核化の頻度であるといえることができる。

「2.2. 晶析工学」に記述したように、結晶形成のプロセスは結晶核化と成長からなり、どちらが優先的に起こるかによって、得られる製品の粒度分布が大きく異なる。一般に、高過飽和の系では溶質分子が結晶表面まで到達する前に近隣の分子と結合して新たな核を形成するため、結晶核化が優先的に生じて多数の小さな結晶が形成される。これに対して、低過飽和の系では過飽和が結晶成長に使われるために必要な時間が確保できるため、結晶核化よりも成長が優先され、より少量で大きな結晶が得られる。

本研究でも、過飽和度の高い条件下でより多くの結晶が得られているので、この理論

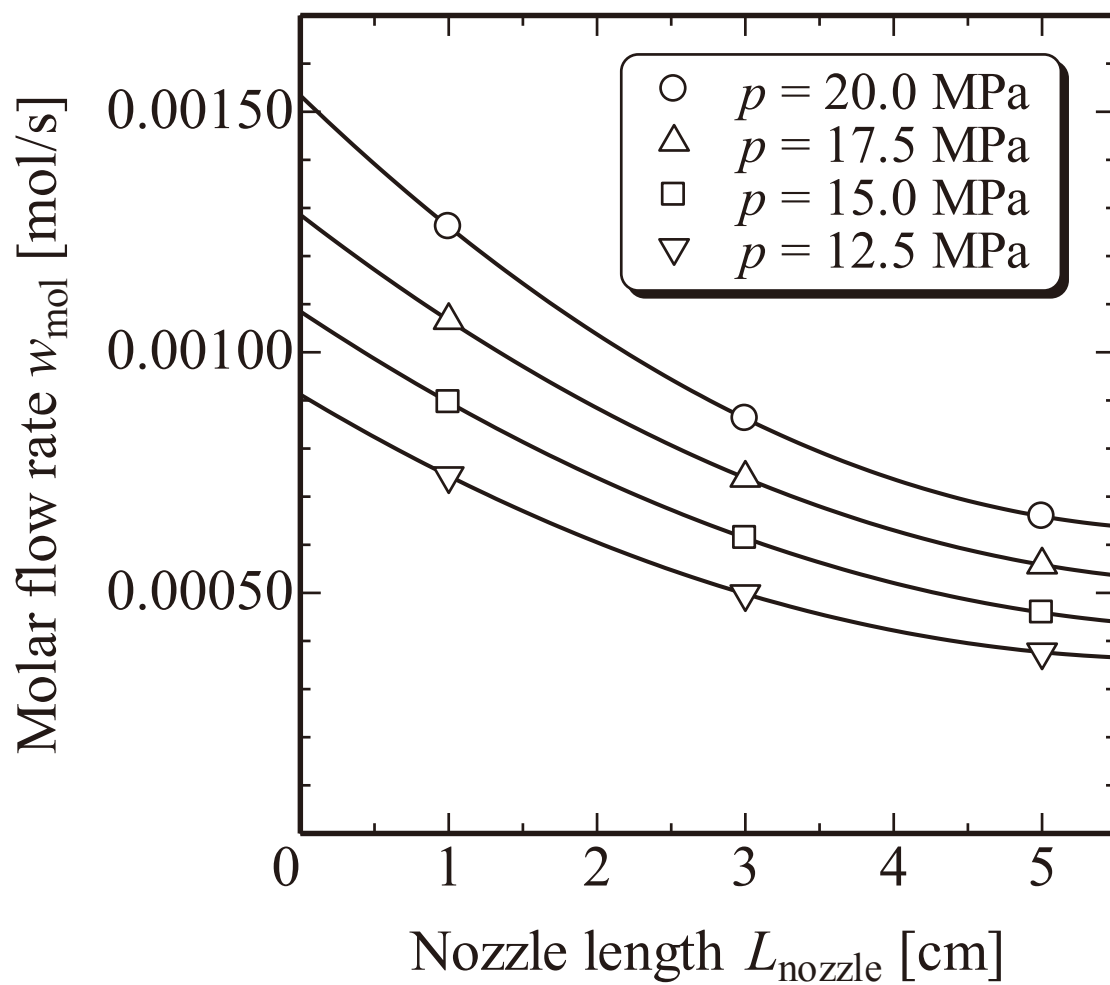


Figure 4-16 膨張ノズル長さと噴射溶体のモル流量の関係

Table 4-9 アントラセン製膜に対する溶質溶解部の影響検討における実験条件

基板	Si
基板表面処理	HF
溶体噴射時間 θ	30 s
ノズルー基板間距離 d_{spray}	3 cm
噴射溶体濃度 c_{pre}	$1.5 \times 10^{-5} \sim 7.1 \times 10^{-5}$
基板加熱温度 T_{sub}	313 K
基板表面温度 T_{surf}	310 K
溶質溶解部圧力 P	15.0, 20.0 MPa
溶質溶解部温度 T	318.2, 328.2 K

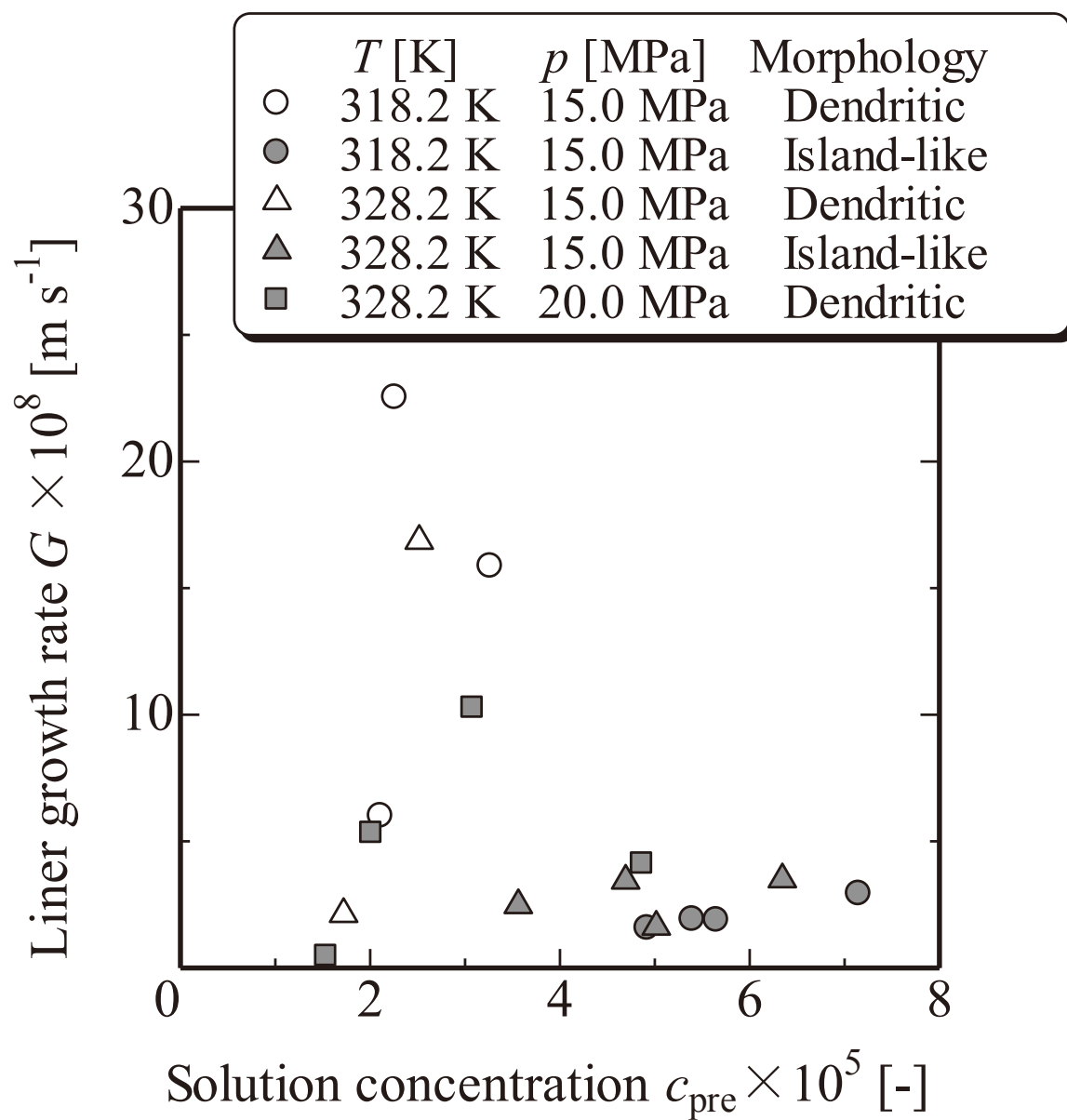


Figure 4-17 噴射溶体濃度と薄膜を構成する結晶粒の成長速度の関係

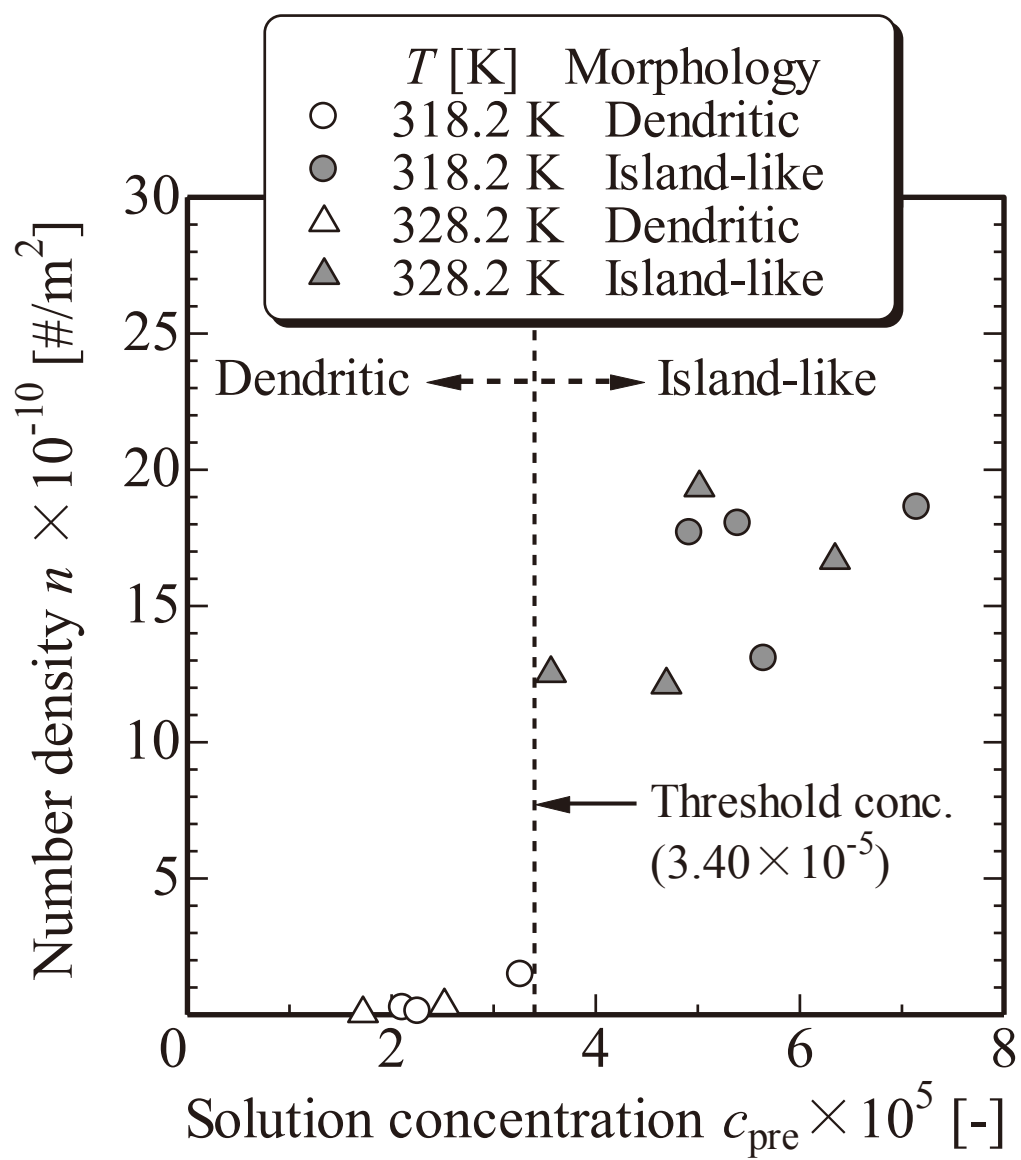


Figure 4-18 噴射溶体濃度と薄膜を構成する結晶粒の数密度の関係

と一致している。しかしながら、この理論だけでは、数密度に対する溶体濃度のしきい値が存在する理由としては不十分である。

この現象を説明できる結晶化に関する現象として準安定領域における結晶核化の抑制効果がある。準安定領域とは、「2.2.3. 準安定領域」で説明したように、系のもつエネルギーが臨界核形成エネルギーを超えない過飽和の低い領域である。準安定領域内では、均一次核化が起こらず、付与された過飽和が結晶成長のみに使われる。

本法は、非常に高い過飽和を付与する手法であるが、溶体の拡散や基板到達前に起こる溶体中での均一次核化や二次核化により、薄膜形成のために実際に付与される過飽和は計算される値よりもかなり小さくなっていると考えられる。もし、結晶表面に到達した時点で、過飽和度が臨界核形成エネルギーを下回り、準安定領域に達していれば、結晶核化が起こる場所は基板に付着したパーティクルや傷などのより結晶が安定化できる部分に限られる。そして、準安定領域の中であるならば、付与される過飽和が増加したとしても、形成される結晶核の量はほとんど変化しない。しかし、過飽和が増大し、不安定領域に達したならば、一転して大量の結晶核が形成されるようになる。このように、Figure 4-18 で示された溶体濃度のしきい値は過溶解度曲線上の点であると考ええると、実験結果を矛盾なく説明可能であるが、本考察の妥当性は今後の検討が必要である

4.6.8. 結晶粒の形態が薄膜の構造に与える影響

結晶粒の形態が最終的に得られる薄膜の幾何学構造に与える影響を解明するため、樹枝状・島状が得られるそれぞれの条件下で、長時間の溶体噴射を行うことによる薄膜の作製を試みた。それぞれの製膜実験における条件を Table 4-10 に示す。また、得られた薄膜の顕微鏡写真を Figure 4-19 に示す。この図より、得られる薄膜の表面形態が、形成される結晶粒の形態ごとに大きく異なっていることがわかる。島状成長の条件下では、小さな結晶粒が合一して、基板のほとんどすべてを被覆しているのに対して、樹枝状の条件では、大きな結晶粒同士が完全に合一せず、その境界面で基板が露出している。また、樹枝状成長条件で得られた薄膜には、デジタル顕微鏡写真から容易に確認できるほど大きなステップが結晶面上に存在していることがわかる。これらの薄膜表面の特性は、構成される結晶粒の大きさ・形状と、薄膜表面の結晶成長機構によって決定づけられると考えられるが、詳しい機構は明らかになっていない。

次に、それぞれの結晶粒によって構成された薄膜に対して Out-of-Plane および In-Plane XRD 分析を実施することで、薄膜の結晶構造を評価した。用いた薄膜の作製条件を Table 4-11 に示す。用いた薄膜の結晶形態は、基板温度の変化により調整した。

得られた Out-of-Plane および In-Plane XRD パターンを Figures 4-20 および 4-21 にそれぞれ示す。両方の XRD パターンにおいて、島状結晶粒の XRD パターンにおけるピークの位置が樹枝状結晶粒におけるピーク位置とほとんど同じであることから、本法によって形成された2つの結晶粒形態の結晶構造は同じであるといえる。つまり、この構造変化は多形変化にともなうものではないことがわかる。また、Out-of-Plane XRD では、アントラセン結晶の(001)面由来の強いピークが 9.67° に見られ、(002)、(003)および(004)面

Table 4-10 長時間噴射による薄膜作製実験における実験条件

結晶形態	島状	樹枝状
基板	Si	Si
基板表面処理	HF	HF
溶体噴射時間 θ	60 s	300 s
ノズル-基板間距離 d_{spray}	2 cm	4 cm
噴射溶体濃度 c_{pre}	6.0×10^{-5}	6.0×10^{-5}
基板加熱温度 T_{sub}	308 K	313 K
溶質溶解部圧力 P	15.0 MPa	15.0 MPa
溶質溶解部温度 T	318.2 K	318.2 K

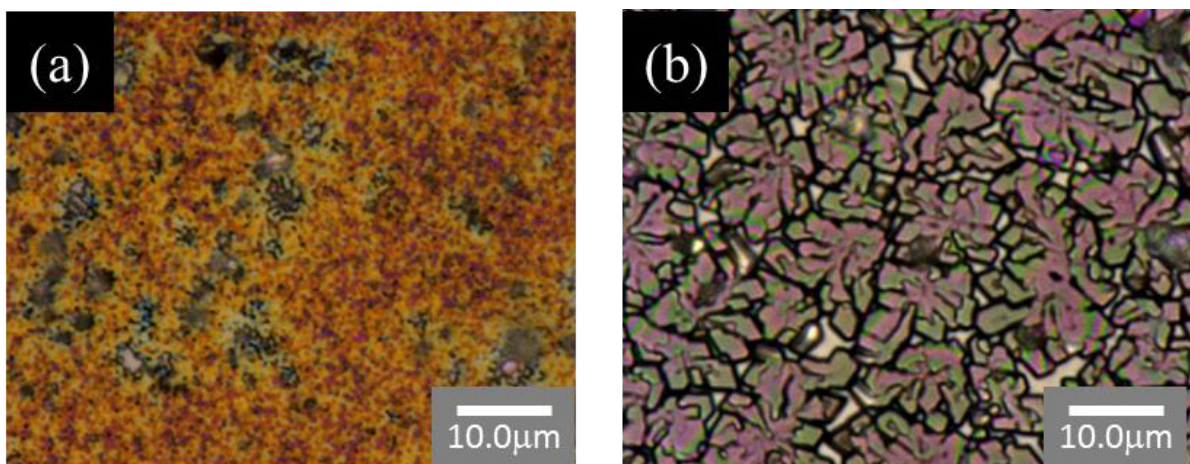


Figure 4-19 (a) 島状成長条件および(b) 樹枝状成長条件下において長時間の噴射によって得られたアントラセン薄膜

Table 4-11 長時間噴射による薄膜作製実験における実験条件

結晶形態	島状	樹枝状
基板	Si	Si
基板表面処理	HF	HF
溶体噴射時間 θ	120 s	120 s
ノズルー基板間距離 d_{spray}	3 cm	3 cm
噴射溶体濃度 c_{pre}	6.0×10^{-5}	6.0×10^{-5}
基板加熱温度 T_{sub}	313 K	318 K
基板表面温度 T_{surf}	310 K	312 K
溶質溶解部圧力 P	15.0 MPa	15.0 MPa
溶質溶解部温度 T	318.2 K	318.2 K

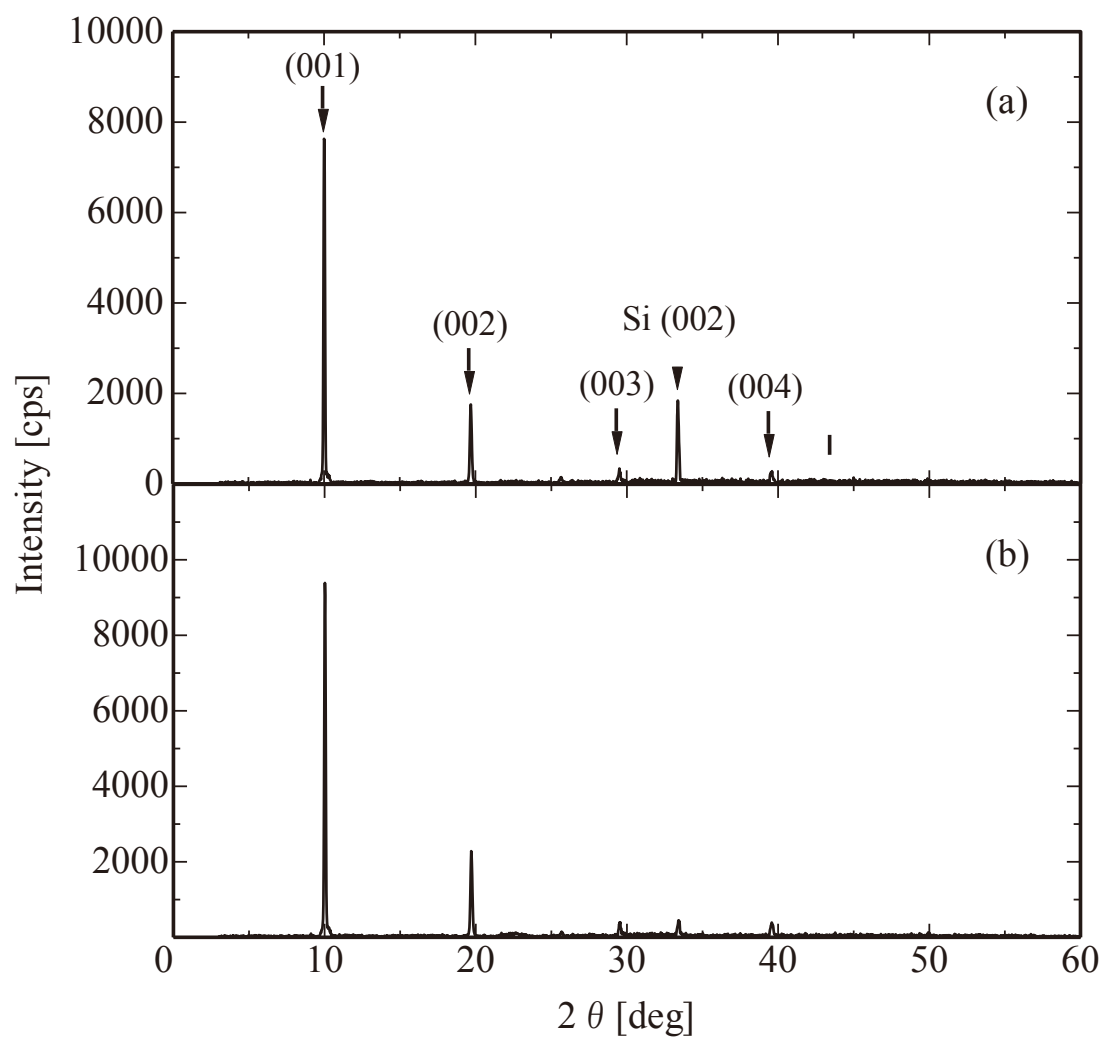


Figure 4-20 アントラセン薄膜の Out-of-Plane XRD パターン ((a) 島状結晶粒から構成された薄膜, (b) 樹枝結晶粒から構成された薄膜)

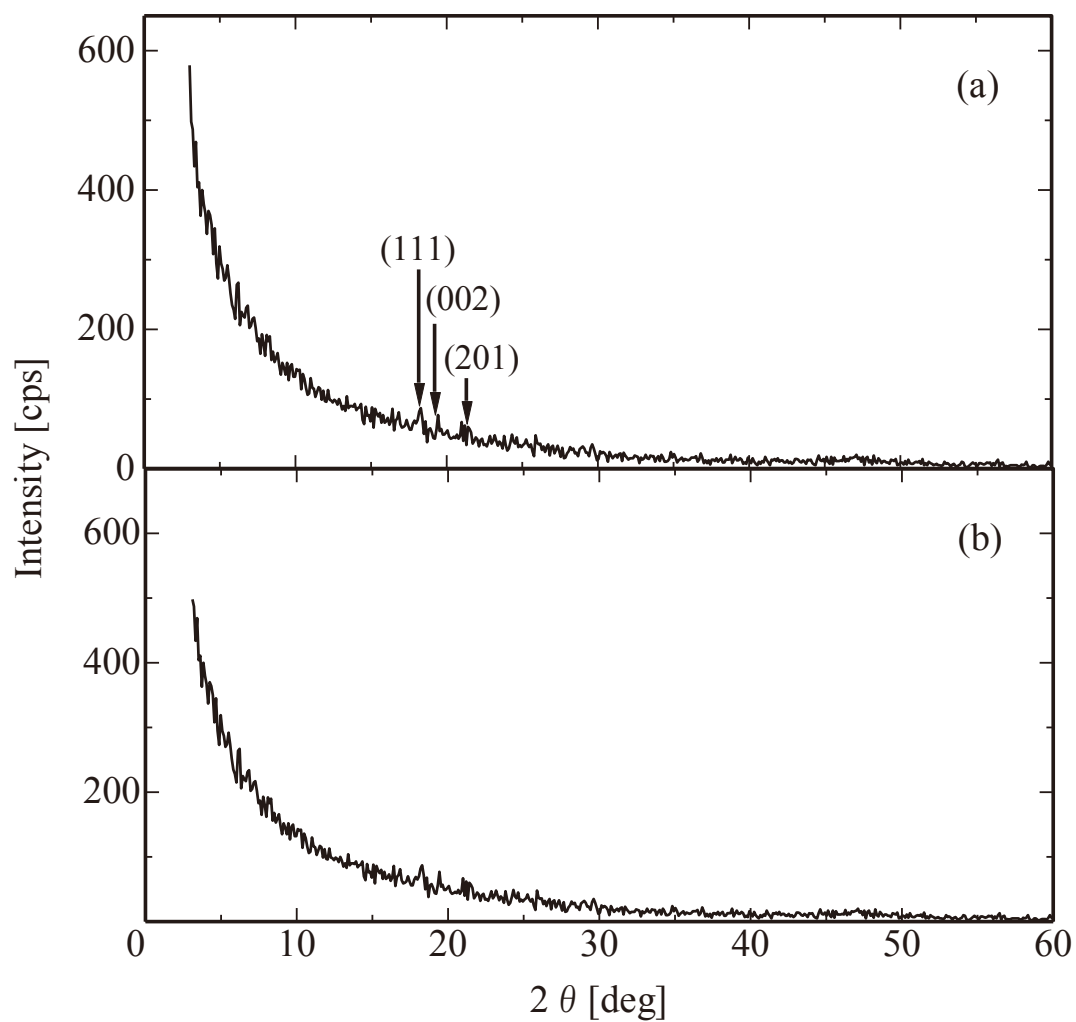


Figure 4-21 アントラセン薄膜の In-Plane XRD パターン ((a) 島状結晶粒から構成された薄膜, (b) 樹枝結晶粒から構成された薄膜)

由来のピークも同様に存在することがわかる。このことから、得られた薄膜は法線方向に強い配向性があることが示された。これに対して In-Plane XRD では、島状結晶粒および樹枝状結晶粒の両方で明確な XRD ピークは現れず、(111), (002)および(201)面に起因する小さくブロードなピークのみが確認される。この結果より、得られた結晶は水平方向には限られた配向性しか持たないことがわかる。

4.7. 薄膜設計における本研究の工学的意義

本節では、本研究で得られた知見の電子工学的・プロセス工学的な意義について述べ、それに基づいた RESS 法による有機半導体薄膜の設計指針を提示する。

本研究では、各条件の影響の解明に加え、結晶成長の律速段階や核化・成長の優先度によって、結晶サイズ、結晶形態、結晶粒の数密度および結晶成長速度が大きく変化することを見出してきた。

「4.6.8. 結晶粒の形態が薄膜の構造に与える影響」で示したように、結晶粒の形態やその大きさは、薄膜表面の表面平滑性や結晶粒の合一の可否に直接的に影響を与える。積層構造を基本とする有機半導体デバイスにおいて、薄膜の表面平滑性を高めることは非常に重要である。また、結晶粒同士が完全に合一することも、デバイスの電気的特性を確保する点で重要となる。さらに、結晶粒の合一面が多結晶膜中のドメインになるとするならば、結晶粒同士の間隔がキャリア移動度に直接的に影響を及ぼすことになるため、薄膜を構成する結晶粒の大きさも非常に重要な特性指標になりうる。

本研究では、結晶粒の形態、大きさおよび数密度を変化させることのできる操作因子を明らかにし、さらにそれが結晶成長の律速過程によって変化する可能性を明らかにした。これにより、操作条件と得られる結晶の特性および結晶化機構との関係性が明確化されたといえる。本研究で得られた薄膜設計指針を Figure 4-22 にまとめる。溶体噴射時間は薄膜を構成する結晶粒の成長時間を直接的に制御できる因子であり、これにより、最終的に得られる薄膜の表面被覆率や膜厚の制御が可能となる。基板加熱温度、ノズル-基板間距離および噴射溶体濃度は、結晶化の推進力である過飽和度に関係し、薄膜を構成する結晶粒のサイズや成長速度に影響を与える。また、これらの操作因子は結晶成長における律速過程にも影響し、その増減によって結晶粒の数密度と形態を変化させることができる。溶質溶解部温度・圧力は、薄膜材料の超臨界二酸化炭素に対する溶解度を変化させることができる操作条件で、噴射溶体濃度を制御することができる因子である。ただし、溶質溶解部圧力は、噴射溶体濃度以外の因子にも影響を及ぼし、結晶粒の形態を変化させる。以上の関係性に加えて、デバイスとして望ましい結晶形態、結晶サイズ、結晶密度が明らかになれば、必要最小限の情報から所望の特性（移動度・平滑性・結晶性）を有する薄膜を創製可能な条件を探索することが可能となる。

また結晶粒の成長過程の律速段階に関する情報は、結晶化現象（結晶成長速度・結晶密度・結晶形態）の制御に有効な操作因子を判断する材料となりうる。物質移動律速の場合、結晶成長は境界膜中の溶体の拡散に支配されているため、その拡散速度に影響を与

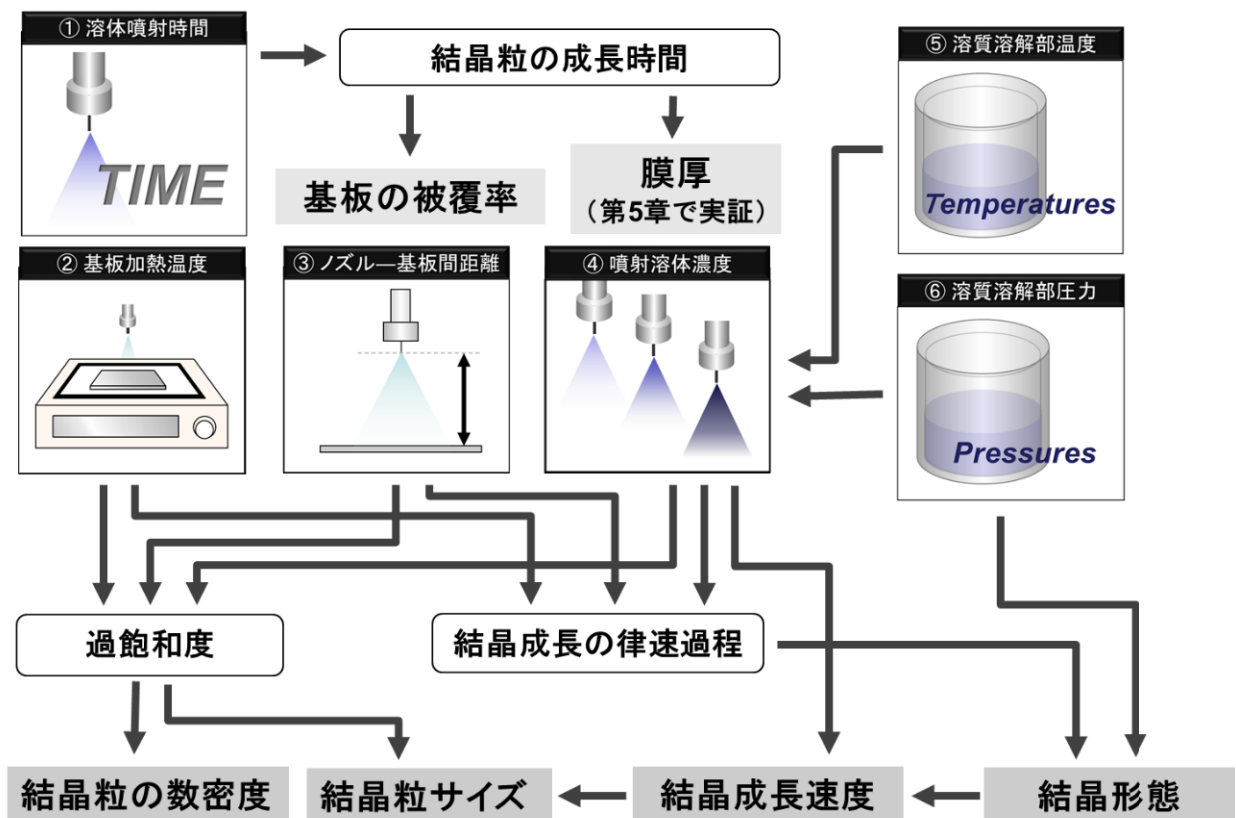


Figure 4-22 本研究で得られた薄膜設計指針

えるパラメータが重要である。有効な操作因子としては、噴射溶体濃度や溶体の流速が挙げられる。一方、表面集積律速の場合、結晶成長は基板上での成長単位の移動や結晶への取り込みに依存している。そのため、結晶成長現象を制御するためには、基板面の平滑性や、基板温度が重要になる。このように、本研究で得られた知見を利用することで、薄膜の結晶化現象を制御する上で重要なパラメータを決定することができる。したがって、律速過程と結晶粒の特性を関係づけた本研究結果は、プロセス設計の観点からも有用である。

4.8. 第4章の総括

本章では、アントラセンを用いて、RESS 法による薄膜作製に対する種々の操作条件の影響検討を行った。その結果、得られる薄膜は Volmer-Weber 型成長機構によって形成されることが明らかとなった。また、アントラセンの薄膜形成機構が、薄膜を構成する結晶粒の大きさ、形態および数密度は、噴射溶体濃度、基板加熱温度、ノズル-基板間距離および溶質溶解部温度・圧力に強く依存することが示された。この中で、結晶粒の大きさおよび数密度の増減は、過飽和度に基づく一般的な晶析工学的理論で説明することが可能であった。結晶形態の変化は、アレニウス式による結晶成長の活性化エネルギーの決定によって、律速段階によって決定づけられる可能性を示した。また、この理論を適用することで、基板温度と結晶形態変化のしきい値の関係性に関する実験結果を矛盾なく説明することができた。噴射溶体濃度に対する結晶成長速度および結晶粒の数密度の測定では、これらのパラメータが大きく変化するしきい値の存在が確認された。本論文では、準安定領域における結晶核化の抑制によってこれを説明できることを示し、結晶成長と結晶核化のバランスの変化によって、先に議論した結晶成長の律速過程のシフトが生じた一つの推論を示した。

また、XRD による分析によって、結晶形態が変化しても結晶構造が変化しないことが示された。

さらに、長時間の溶体噴射によって得られた薄膜の表面形態の観察から、薄膜を構成する結晶粒の形態によって、最終的に得られる薄膜の表面形態が大きくことなることが判明した。

最後に、本研究結果の電子工学的・プロセス工学的な意義を示し、薄膜を構成する結晶粒の成長における律速過程を利用した薄膜設計手法を提案した。

第 5 章 有機半導体薄膜の創製と特性評価

5.1. 本章の目的と概要

第 4 章では、アントラセンを用いて、RESS 法における操作条件の影響検討と薄膜化現象の究明について報告した。本章では、本法によって得られた薄膜が有機エレクトロニクスデバイスに適用可能であることを実証することを目的とする。しかし、第 4 章の研究で用いたアントラセンは、移動度が非常に低いため、有機エレクトロニクスには不適合であるといわれている¹⁰⁹⁾。そこで、有機半導体として十分な特性を示すテトラセンおよび TIPS ペンタセンの 2 つの材料の薄膜を本法により作製した。本章では、得られたそれぞれの薄膜に対して視覚的観察、XRD 分析および導電特性測定を行った結果について報告し、本法によって作製された薄膜のデバイスへの適用性について議論した。

5.2. 試料・基板

5.2.1. 基板洗浄剤

基板洗浄剤として用いた試薬は、「4.2.1. 基板洗浄剤」に示したものと同様である。

5.2.2. 薄膜材料

本研究では、薄膜材料としてテトラセンおよび TIPS ペンタセンを使用した。それぞれの材料の分子構造と物理的性質を Tables 5-1 および 5-2 に示す。また、以下にそれぞれの試薬の詳細を記す。全ての材料に対して、使用前に「4.2.2. 薄膜材料」に記載した超臨界二酸化炭素抽出を行い、不純物の除去を行った。

(1) テトラセン (Tetracene)

Sigma-Aldrich 製の純度 99.99% の昇華精製品を用いた。

(2) TIPS ペンタセン (6,13-Bis(triisopropylsilyl)ethynyl)pentacene)

Sigma-Aldrich 製の純度 99 % の TIPS ペンタセンを用いた。

5.2.3. その他

(1) 二酸化炭素

「4.2.3. その他」に示したものと同様である。

Table 5-1 テトラセンの構造と物性値

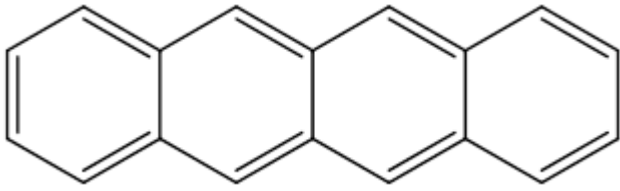
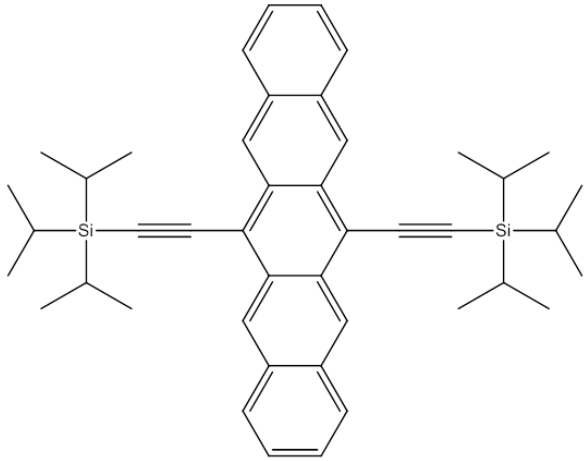
構造式	
分子式	$C_{18}H_{12}$
分子量	228.29
融点	431.15-432.15 K
沸点	710.75 K

Table 5-2 TIPS ペンタセンの構造と物性値

構造式	
分子式	$C_{44}H_{54}Si_2$
分子量	639.09
融点	549 K
沸点	-

(2) 超純水

「4.2.3. その他」に示したものと同様である。

(3) Si/SiO₂ 基板

Optostar 社製の表面酸化膜付きシリコンウェハを用いた。ウェハの詳細を Table 5-3 に示す。

5.3. 実験装置

「4.3. 実験装置」に示したものと同様である。ただし、吸光セルには、Figure 3-3 に示した光路長可変型の吸光セルを用いた。なお、光路長は 20 cm とした。

5.4. 実験方法

「4.4. 実験方法」に示したものと同様である。

5.5. 分析

5.5.1. イメージ分析

「4.5.1. イメージ分析」に示したものと同様である。

5.5.2. 結晶構造評価

「4.5.2. 結晶構造評価」に示したものと同様である。

5.5.3. 薄膜試料厚さの測定

薄膜試料の厚さを評価するため、セイコーインスツルメンツ(株)製の卓上小型走査プローブ顕微鏡 (SPM) Nanopics 2100 を用いた。垂直分解能 0.3 nm, 操作速度 12~1800 s/フレームである。本研究では、すべてダンピングモードにより測定を行った。

薄膜試料厚さは、測定点の近傍の薄膜部分を鋭利なピンセットで削って基板を露出させたのち、SPM を用いて基板部位と膜厚部位の高さの差を取ることによって、測定した。なお、薄膜部と基板露出部の高さは複数の点もしくは特定の領域における高さの平均値とした。

5.5.4. 電流—電圧特性の評価

半導体デバイス・アナライザ B1500A (アジレント・テクノロジー(株)) および 4 端子

Table 5-3 SiO₂/Si 基板の詳細

タイプ	N
抵抗率	1-20 Ω cm
結晶面	(100)
製法	CZ
表面仕上げ	MP
表面処理	SiO ₂ アニール層
酸化膜厚	200 nm

操作プローブを用いて，トランジスタ特性の測定を行った。

まず，RESS 法による製膜装置を用いて，Si/SiO₂ 基板上に有機半導体薄膜を堆積させる。次に，薄膜の上に蒸着マスク（トピック㈱製のオーダーメイド品，Zn 製，厚さ 20 μm，常磁性体）を置き，マグネトロンスパッタ蒸着装置（真空デバイス㈱製 MPS-18）を用いて 3 分間の Au コーティングを行った。このとき，基板の下に汎用磁石を敷くことでマスクを基板に密着させた。その後，蒸着した Au 電極およびヘビードープ Si 層に端子を接続し，トランジスタ特性を測定した。なお，ゲートの接続には，基板表面の絶縁層をダイヤモンドで削って露出させた後に端子を接触させる方法を採用した。電界効果移動度の算出には次式（第 2 章で示した式(2-23)）を用いた。

$$(I_{D,sat})^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{W\mu C_i}{2L} \right)^{\frac{1}{2}} (V_G - V_{th}) \quad (5-1)$$

まず，ソース・ドレイン間に電圧 $V_D = -20$ V を印加しながら，ゲート電圧 V_G を 0 V から -20 V まで変化させ，そのときのソース・ドレイン間の電流 I_d を測定した。その後，

$I_D^{1/2}$ - V_G 図より，飽和領域における勾配が $\left(\frac{W\mu C_i}{2L} \right)^{\frac{1}{2}}$ であることを利用して電界効果移動度

を算出した。ここでチャネルの長さ L と幅 W は，それぞれ 50 μm および 2000 μm である。また，SiO₂ の比誘電率 ϵ_1 は 3.9，真空の誘電率 ϵ_0 は $8.854187817 \times 10^{-12}$ F/m より，200 nm の厚さ d の SiO₂ 膜の静電容量 C_i は，

$$C_i = \epsilon_1 \times \epsilon_0 / d = (3.9) \times (8.854187817 \times 10^{-12}) / 200 \times 10^{-9} = 1.72657 \times 10^{-4} \text{ F/m}^2$$

である。

5.6. 結果および考察

5.6.1. テトラセン薄膜

ノズルー基板間距離 1 mm の条件下で，噴射時間を 10～60 s に変化させてテトラセン薄膜作製を行った。Table 5-4 に詳細な実験条件を示す。ノズルー基板間距離が第 4 章に記載したアントラセン薄膜作製実験と大きく異なるが，これは予備実験により本実験条件において良好なキャリア伝導が可能な薄膜が作製できたことが判明したためである。

本実験において得られたテトラセン薄膜のデジタル顕微鏡写真および SEM 写真を Figure 5-1 に示す。基板表面が 2 次元的に成長した薄膜によって被覆されていく様子が観察できる。これらの図より，本法によって得られる薄膜の形成機構が，アントラセンと同様の Volmer-Weber 型であることが判明した。この成長機構は，真空蒸着法¹¹⁰⁻¹¹⁵⁾および Neutral Cluster Beam Deposition (NCBD) 法¹¹⁶⁻¹¹⁸⁾で作製されたテトラセン薄膜と同様である。

Table 5-4 テトラセン製膜の実験条件

基板	SiO ₂ /Si
基板表面処理	HMDS
溶体噴射時間 θ	10, 20, 30, 40, 60 s
ノズルー基板間距離 d_{spray}	1 mm
噴射溶体濃度 c_{pre}	4.5×10^{-7}
基板加熱温度 T_{sub}	313 K
溶質溶解部圧力 P	15.0 MPa
溶質溶解部温度 T	318.2 K

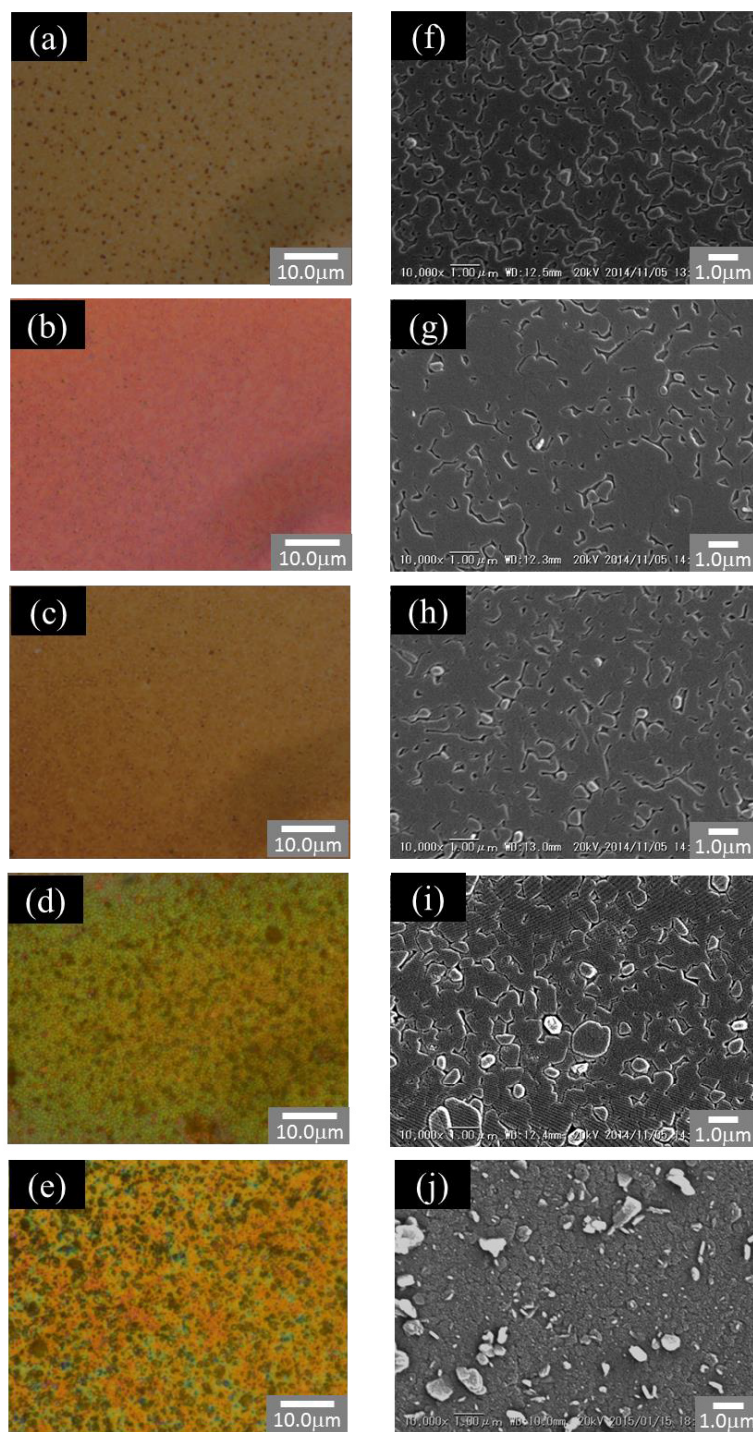


Figure 5-1 種々の噴射時間に対して得られたテトラセン薄膜のデジタル顕微鏡写真 (a-e)と SEM 写真(f-j) (溶体噴射時間 (a), (f) 10 s, (b), (g) 20 s, (c), (h) 30 s, (d), (i) 40 s, (e), (j) 60 s)

また、Figures 5-1(a)-(e)に示されたデジタル顕微鏡写真を見ると、形成された薄膜が色づいていることがわかる。これは物質自体の光の吸収によるものではなく、薄膜による干渉光である。一般に薄膜表面が非常に粗い場合、反射光が乱屈折するため、構造光の色は白色に近づくが、Figures 5-1(a)-(e)に示した薄膜の干渉光は特定の色を持っている。したがって、得られた薄膜表面はなめらかで、内部に空洞がほとんど存在しないことがわかる。また、これらのデジタル顕微鏡写真より、得られたテトラセン薄膜の表面形態は、Figure 4-19 に示した島状成長条件で作製したアントラセン薄膜に近いことがわかる。

Figures 5-1(f)-(j)の SEM 写真からは、噴射時間に対する薄膜表面の微細構造の変化をより明確に観察することができる。噴射時間が 30 s に満たない場合は、非常に高い表面平滑性を有するが、噴射時間が 40~60 s になると、表面の凹凸が目立つようになった。Volmer-Weber 型の薄膜成長では、溶体の供給を継続することで表面の平滑性が向上する傾向にあるため、これが薄膜の法線方向の結晶成長によるものとは考えにくい。また、Figures 5-1(f)-(j)の SEM 写真を注意深く観察すると、薄膜表面上に微粒子が存在することが確認される。本法では、ノズルから噴射された溶体は急速に減圧され、迅速に高過飽和溶体となる。このとき、一次臨界角形成に必要なエネルギーが付与されると、基板上に到達する前に均一一次核化が起こる。そして、過飽和溶体中に存在するこれらの結晶核が成長し、結晶粒子が形成される。観察された粒子は、このようにして生成された結晶が基板上に堆積していると考えられ、噴射時間 40~60 s でみられる表面の凹凸はこれらの微粒子が薄膜上で成長することによって引き起こされたと考察される。

また Figures 5-1(f)-(j)には、表面の一部にステップもしくは谷のような欠陥が存在することがわかる。これは、結晶粒同士の合一が不完全である領域が存在することを示している。特に、薄膜表面の粗面化がみられる Figure 5-1(i)および(j)でも同様の表面欠陥が存在することから、付与された過飽和度が堆積した微粒子の成長に使われてしまい、薄膜の水平方向への成長が抑制された可能性が考えられる。これが事実であるならば、薄膜の表面特性の改善には、粒子の堆積を抑制することが重要であると考えられる。

次に、SPM を用いて種々の噴射時間で得られたテトラセン薄膜の膜厚を測定した。得られた結果を Figure 5-2 に示す。この結果より、噴射時間の増加にともない膜厚が単調に増加していることがわかる。この結果より、RESS 法は、蒸着法と同様に単一のパラメータのみで膜厚を制御可能な手法であるといえる。これは、膜厚制御が困難なスピンコートやディップコート法では実現することが困難なことであり、これらの溶液製膜に対する明確な利点である。また、Figure 5-2 から、噴射時間が 40 s になるまでは比較的直線的に膜厚が増加しているのに対して、50 s になると、薄膜の膜厚が大きく増加することがわかる。これは、本節で示した堆積粒子の成長によって薄膜の水平方向への成長が抑制され、法線方向への成長速度が増加したためと考える。

次に、噴射時間 60 s の条件下で得られた薄膜に対して XRD 分析を行った。その他の製膜条件は Table 5-4 に示されたものと同様である。得られたテトラセン薄膜の Out-of-Plane XRD および In-Plane XRD によって得られたパターンを Figures 5-3 および 5-4 にそれぞれ示す。Figure 5-3 の XRD パターンでは、テトラセンの(001)面および(002)

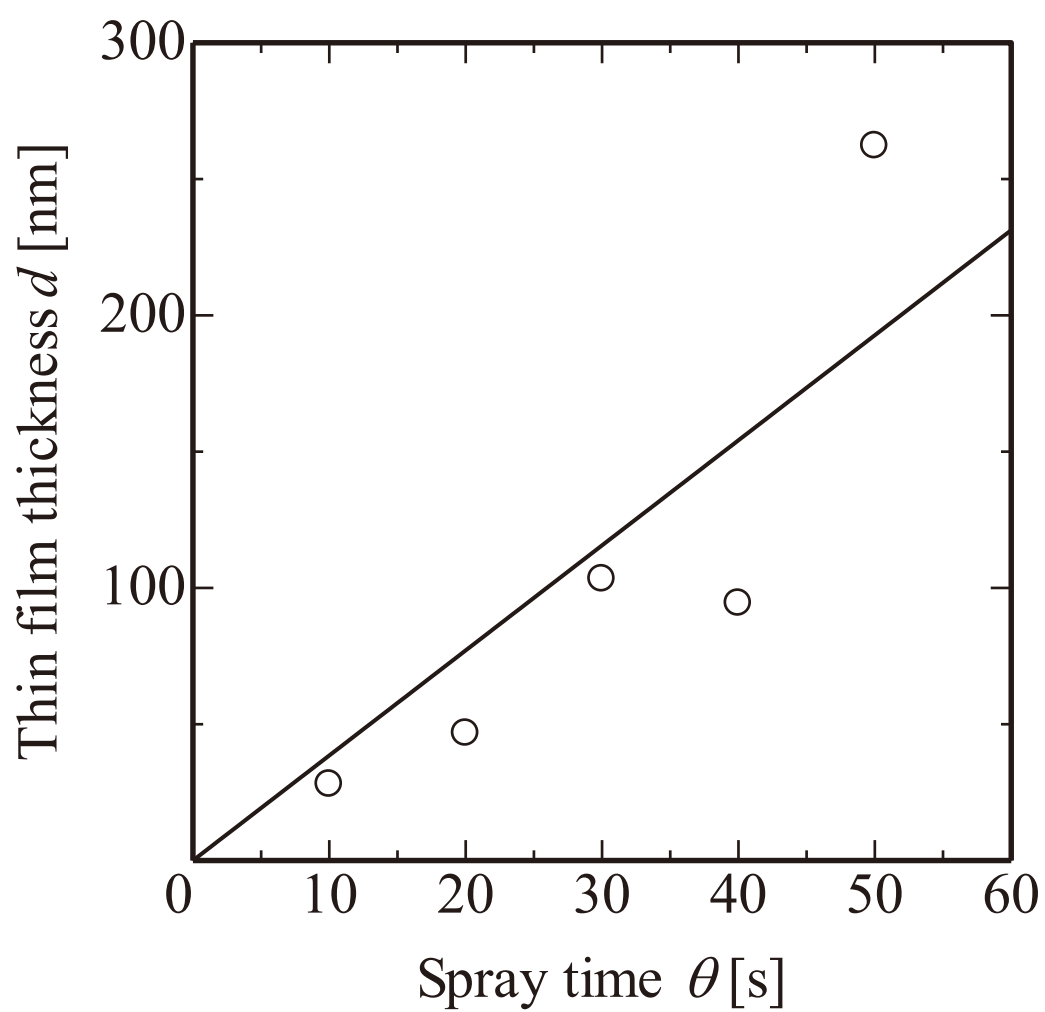


Figure 5-2 RESS 法により創製されたテトラセン薄膜の膜厚の時間変化

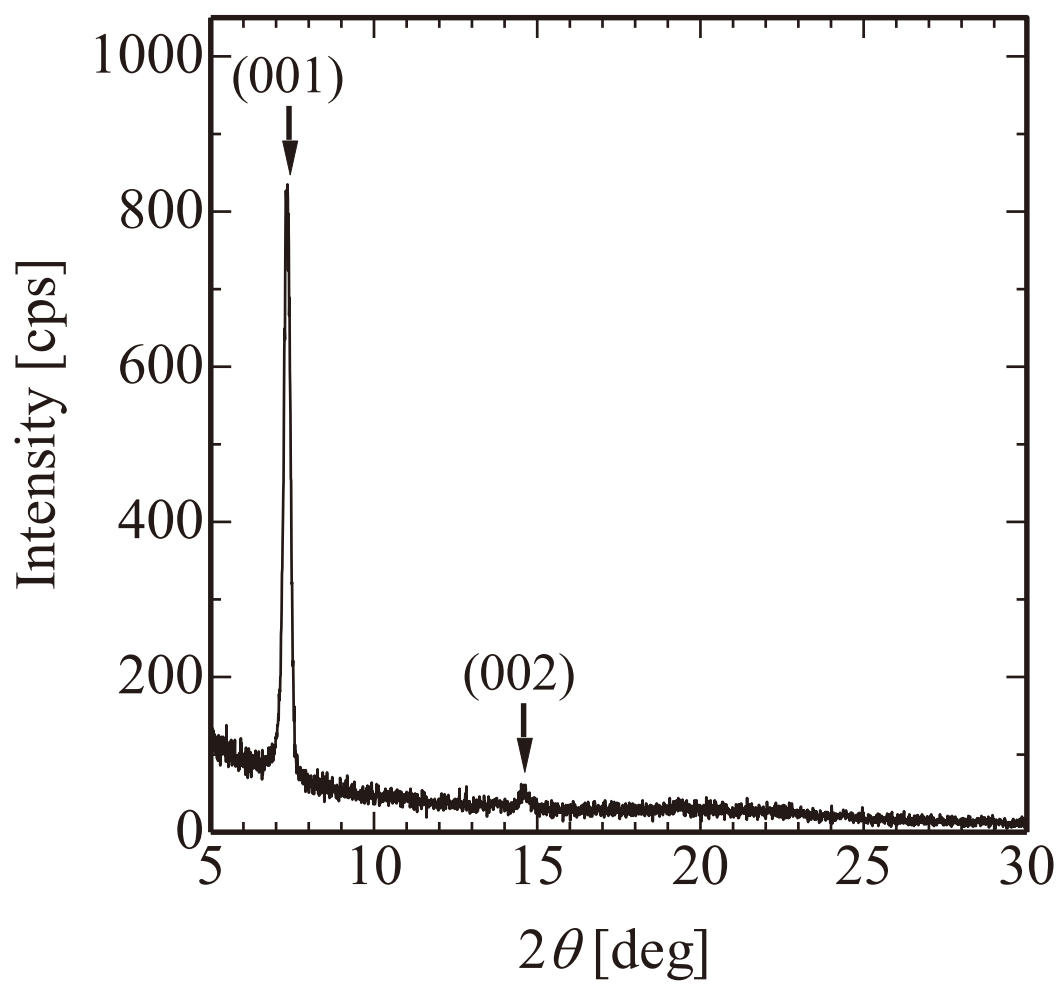


Figure 5-3 テトラセン薄膜の Out-of-Plane XRD パターン

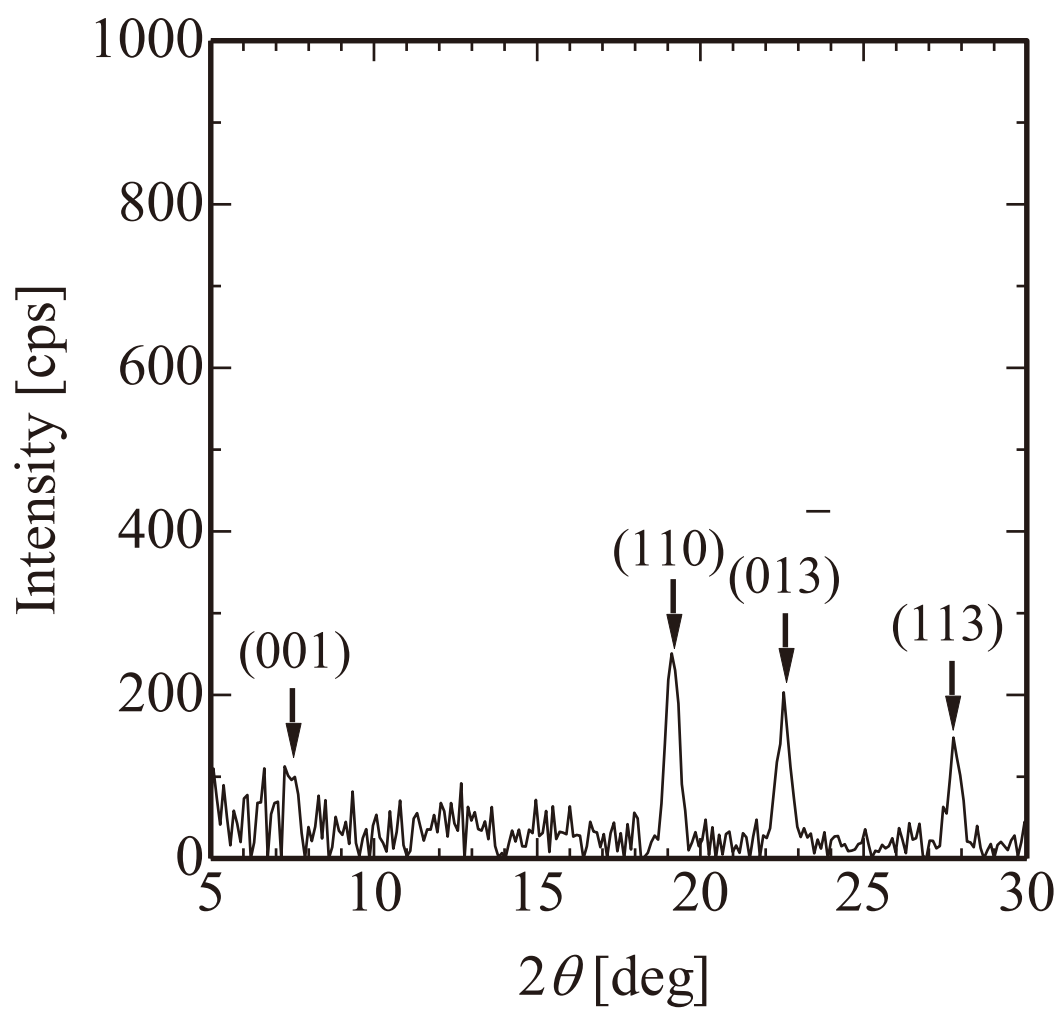


Figure 5-4 テトラセン薄膜の In-Plane XRD パターン

面に起因する鋭いピークが観察され、得られる薄膜が基板法線方向に対して高い結晶性を有することがわかる。また、この XRD パターンより、面間隔 $d = 1.22 \text{ nm}$ であることが計算された。これは真空蒸着法や NCBD 法を用いて SiO_2 上に形成されたテトラセン薄膜の面間隔と良好に一致している^{110, 113, 116-121)}。

また、Figure 5-4 に示した In-Plane XRD では、(110)、(013)および $(1\bar{1}3)$ 面に対応するピークが観察された。したがって、得られるテトラセン膜は、水平方向にも規則的な配列構造を有していることがわかる。また、方位の異なる複数の面に由来するピークが得られたことから、このテトラセン膜は多数の結晶ドメインから構成される多結晶膜であることが推察される。

次に、テトラセン薄膜の導電特性を測定するために、この薄膜をベースとしたトランジスタを作製した。トランジスタ作製に使用した電極蒸着マスクのパターンを Figure 5-5 に示す。また、作製したトランジスタの構造・寸法を Figure 5-6 に示す。トランジスタに使用する薄膜は XRD に使用したものと同一条件で作製したものである。

得られたテトラセン薄膜のドレイン電流－ゲート電圧特性およびドレイン電流－ドレイン電圧特性を Figures 5-7 および 5-8 にそれぞれ示す。これらの図から、得られた薄膜が良好なトランジスタ特性を持つことがわかる。また、得られた薄膜は P タイプの導電特性を有することがわかる。また、正のゲート電圧を印加した場合は、トランジスタの導電特性を示さなかったことから、本実験で得られたテトラセン薄膜は p 型有機半導体であることが明らかとなった。

得られた電流－電圧特性から算出された作製したトランジスタのキャリア移動度およびしきい値電圧は、それぞれ $\mu = 3.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V s}$, $V_T = -1.4 \text{ V}$ となった。この結果は、Moriguchi ら¹¹³⁾が表面処理の施していない基板に対して製膜したテトラセン薄膜の移動度に近いが、Gundlach ら¹¹⁰⁾や Cicoira ら¹¹²⁾によって作製されたテトラセンの真空蒸着膜や Abthagir ら¹¹⁶⁾や Jang ら¹¹⁸⁾らによって作製された NCBD 膜の移動度よりも 2 桁程度低い値である。この低い移動度は、薄膜を構成する結晶粒のサイズの小ささや、Figure 5-1 に示した基板被覆の不完全性によるものと考ええる。

5.6.2. TIPS ペンタセン薄膜

次に、TIPS ペンタセン薄膜の作製を行った。薄膜作製条件を Table 5-5 に示す。

TIPS ペンタセン薄膜のデジタル顕微鏡写真および SEM 写真を Figures 5-9 および 5-10 にそれぞれ示す。テトラセンと同様、TIPS ペンタセンの緻密な薄膜が基板を覆っていることがわかる。また、干渉光も観察されることから、空隙の少ない平滑膜が形成されたことがわかる。ただし、Figures 5-9 および 5-10 の画像には、直径 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度の球状に近い結晶が多数形成されていることがわかる。これも、「5.6.1. テトラセン薄膜」で議論したのと同じ堆積粒子であると考ええる。また、これらの粒子は Figure 5-1 に示すテトラセン薄膜上に形成されたものよりも大きく、かつ多量に存在していることが観察される。このことから、テトラセンに比べて TIPS ペンタセンの方が分子間相互作用が強く、より結晶化しやすい物質であることが推察される。TIPS ペンタセンが溶液製膜によ

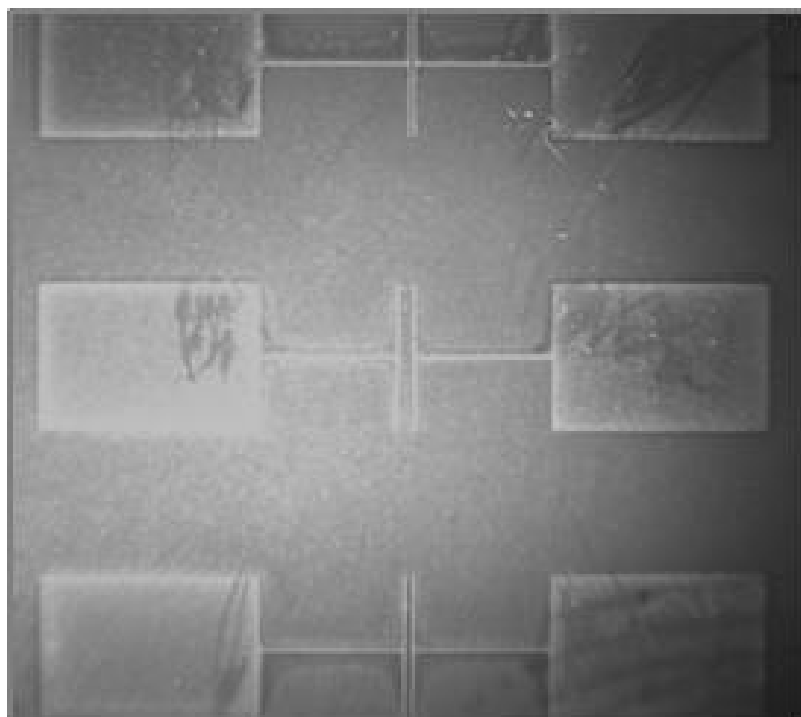


Figure 5-5 薄膜上に形成した Au 電極パターンの顕微鏡写真

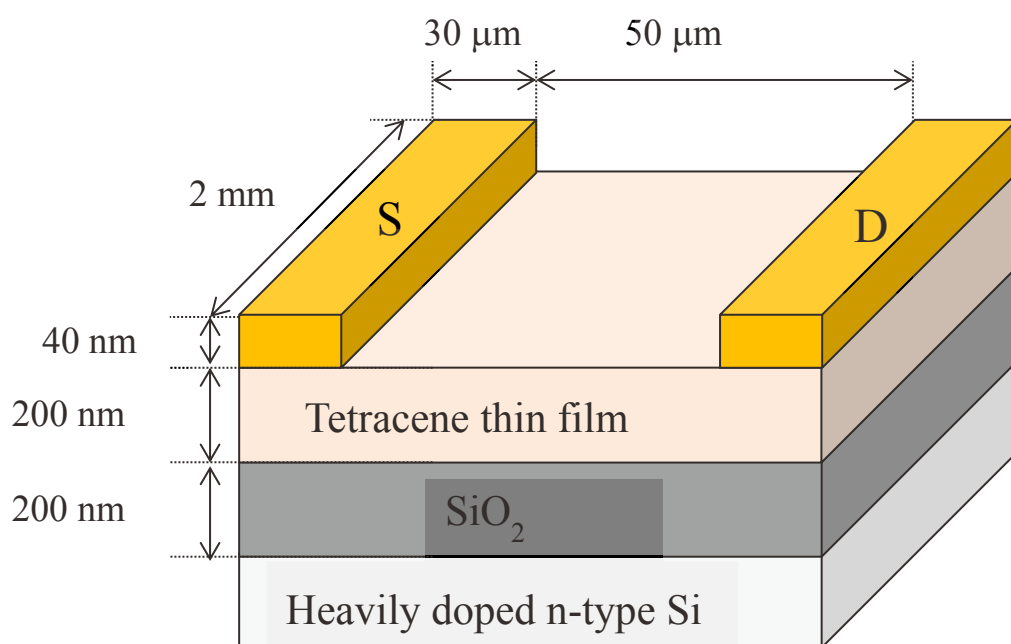


Figure 5-6 作製した有機薄膜トランジスタの構造モデル

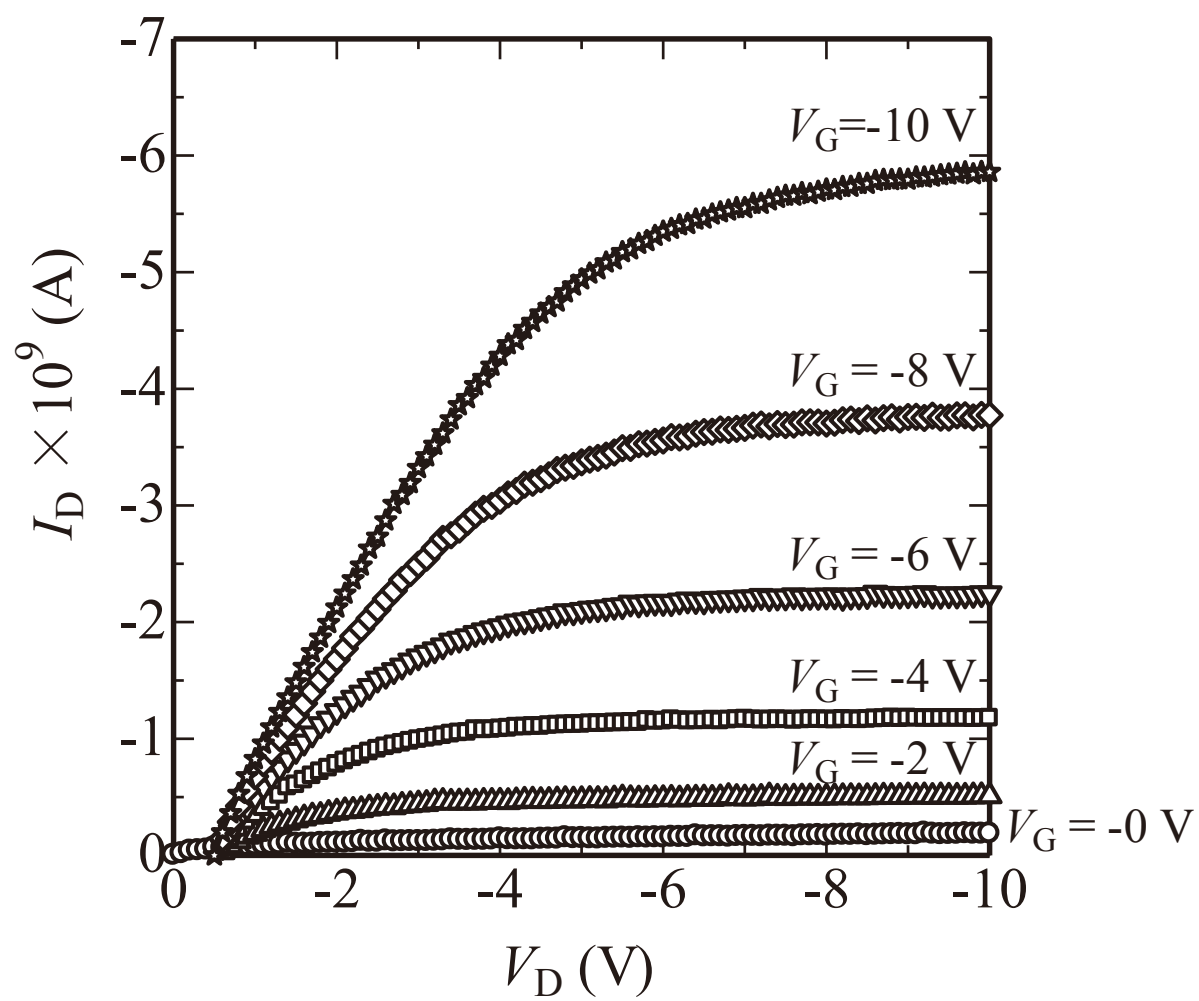


Figure 5-7 テトラセン薄膜トランジスタの I_D – V_D 特性

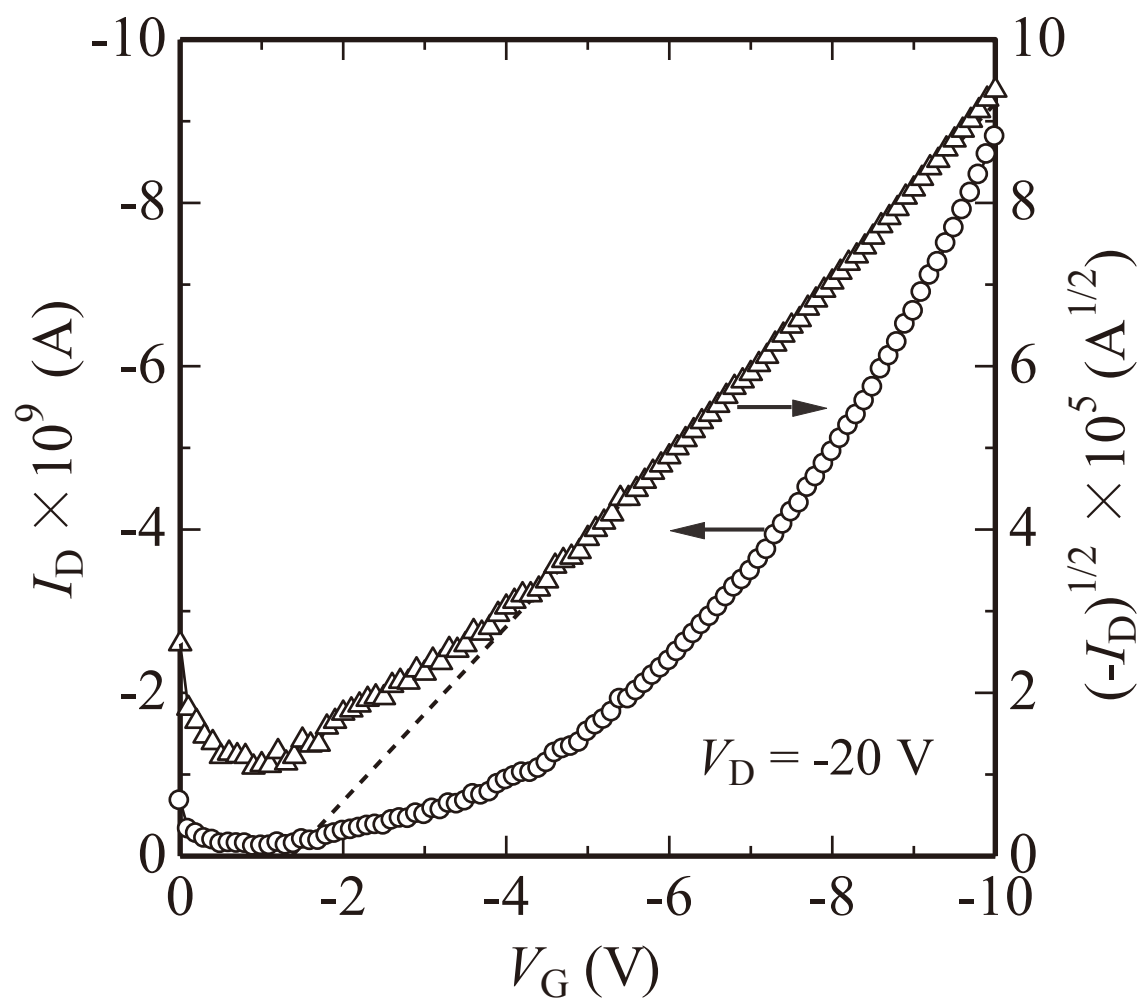


Figure 5-8 テトラセン薄膜トランジスタの I_D – V_G 特性

Table 5-5 TIPS ペンタセン創製の実験条件

基板	SiO ₂ /Si
基板表面処理	HMDS
溶体噴射時間 θ	300 s
ノズルー基板間距離 d_{spray}	0.5 mm
噴射溶体濃度 c_{pre}	-
基板加熱温度 T_{sub}	-
溶質溶解部圧力 P	15.0 MPa
溶質溶解部温度 T	318.2 K

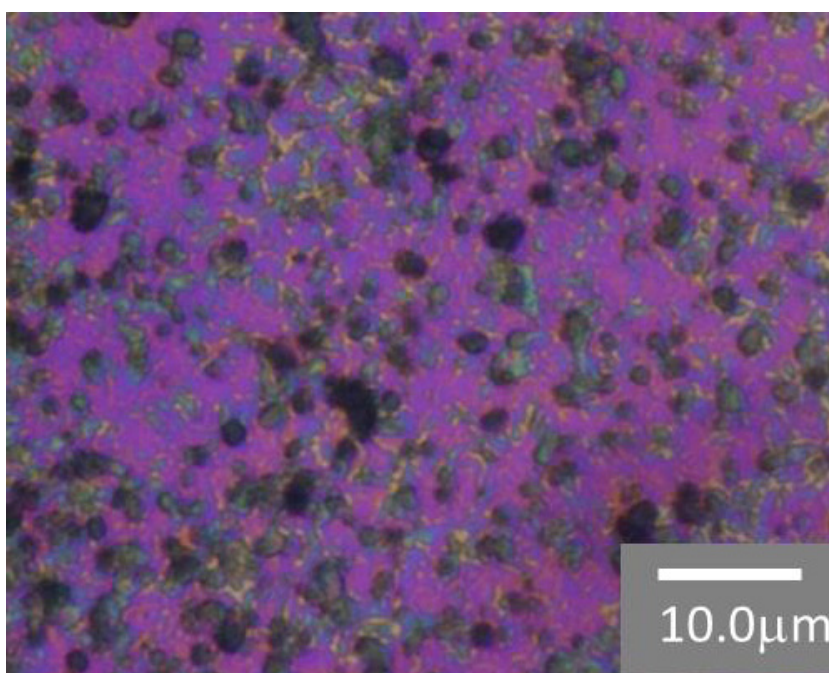


Figure 5-9 得られた TIPS ペンタセン薄膜のデジタル顕微鏡写真

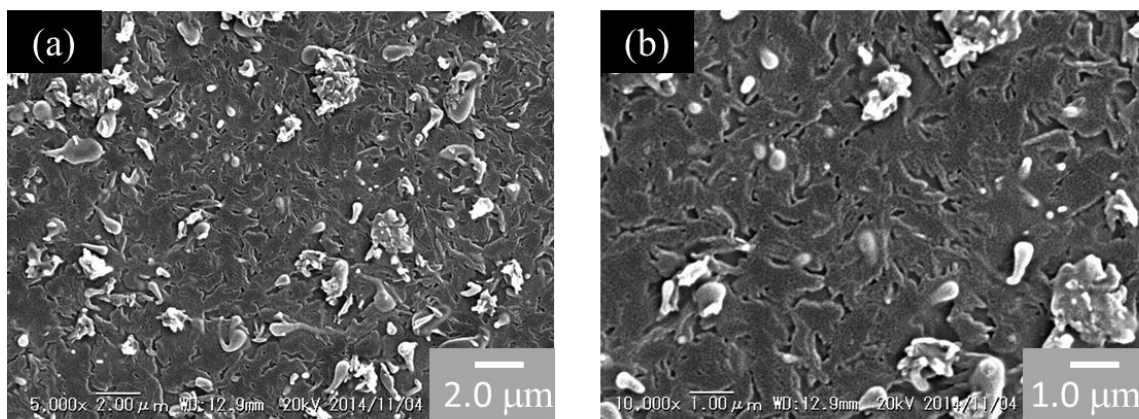


Figure 5-10 得られた TIPS ペンタセン薄膜の SEM 写真

って単結晶薄膜を容易に作製できる半導体材料であることから、その分子が持つ凝集力が強いことが予測される。

「5.6.1. テトラセン薄膜」で議論したように、このような粒子の堆積は表面平滑性を低下させるだけでなく、薄膜結晶中に空隙を生じさせる要因となる可能性があり、移動度などの薄膜特性を低下させるため堆積結晶がないほうが好ましい。したがって、RESS 法による半導体薄膜作製は、溶体濃度を小さくすることで付与する飽和度を低い状態に保つ必要がある。また、粒子が結晶化する前に基板に到達できるように、ノズル－基板間距離を小さくすることも有効であると推察できる。

5.7. 第 5 章の総括

本章では、RESS 法によってテトラセンおよび TIPS ペンタセンの薄膜創製を試みた。その結果、これらの薄膜が本法によって作製が可能であることが実証された。また、テトラセン薄膜に対する視覚観察および XRD による評価によって、得られた薄膜の平滑性は高く、キャリアの伝導に必要となる結晶性も有することが確認された。さらに、得られたテトラセン薄膜を用いたトランジスタの電流－電圧特性を評価することで、これらの薄膜が半導体薄膜としてデバイスに適用可能であることを実証した。ただし、その移動度は、気相成長によって得られた薄膜のものと同等もしくは小さいことが示され、さらなる薄膜化現象の解明と操作条件の最適化が重要であることが明らかになった。

第6章 結論

本研究は、二酸化炭素を用いた RESS 法による有機半導体薄膜の作製手法に関する研究をまとめたものである。本研究で得られた成果は以下のとおりである。

- (1) RESS 法による薄膜作製において必要不可欠な知見である超臨界溶体（超臨界二酸化炭素＋溶質系）中の溶質濃度の *in situ* 測定手法の開発を行った。アントラセンでは一般的な有機溶媒を用いることにより、溶体濃度－吸光強度の関係性を決定した。一方、テトラセンは有機溶媒中では不安定（変性の可能性）であることが判明したため、超臨界二酸化炭素を用いて溶体濃度－吸光強度の関係性を決定した。これらの成果により、超臨界溶体中のアントラセンとテトラセンの濃度を正確に決定することが可能となった。
- (2) RESS 法による薄膜作製技術の開発と製膜メカニズムの解明を目的として、本法の操作因子が、薄膜を構成する結晶粒の形態、大きさ、数密度および成長速度へ与える影響を詳細に検討した。その結果、得られる薄膜は Volmer-Weber 型成長機構によって形成されることが明らかとなった。また、基板加熱温度、ノズルー基板間距離、噴射溶体濃度および溶質溶解部の温度・圧力が薄膜創製に与える影響を検討した。その結果、薄膜を構成する結晶粒の形態は、操作条件により島状または樹枝状の形態となることが示された。この際、結晶粒が樹枝状形態または島状形態になるかを決定するしきい値濃度が存在することを見出した。さらに、樹枝状および島状形態を有する結晶粒に対して、成長速度、過飽和度および基板温度の関係を評価することにより、それぞれの結晶形態が形成される成長メカニズムの解明を晶析工学的見地から試みた。その結果、結晶成長過程が物質移動律速の場合に島状形態の結晶粒が創製され、表面集積律速の場合に樹枝状形態の結晶粒が創製されることが示された。これらの成果により、所望の特性を有する薄膜創製に必要な RESS 法の操作条件の決定、つまり RESS 法による薄膜設計の指針を示すことが可能となった。
- (3) RESS 法により、代表的な有機半導体材料であるテトラセンの薄膜が作製できることを明らかにした。また、デジタル顕微鏡や SEM による観察および XRD による結晶構造解析などの結果から、これらの薄膜が優れた結晶性と高い表面平滑性を有していることが示された。さらに、RESS 法で得られた薄膜を用いた有機薄膜トランジスタの電流－電圧特性を評価することにより得られた電界効果移動度は蒸着法で得られた移動度と同等の値を示したことから、RESS 法により得られる薄膜が有機半導体薄膜として有機デバイスに十分に適用可能であることを実証した。

これらの研究結果によって、RESS 法による薄膜創製技術の有機半導体材料への適用性を示すことができ、RESS 法を用いた膜特性の制御を可能とする薄膜設計手法の提案が可能となった。これらの成果より、本研究は工学的な意義が高いと考える。

引用文献

- (1) Chiang, C.K., C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau and A.G. MacDiarmid; “Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene,” *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098-1101 (1977).
- (2) Wang, C., H. Dong, W. Hu, Y. Liu and D. Zhu; “Semiconducting π -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics,” *Chem. Rev.*, **112**, 2208-2267 (2012).
- (3) 金藤敬一; 「次世代 IC タグ開発最前線」, pp.181-194, エヌ・ディー・エス, 東京 (2006).
- (4) Gelinck, G.H., H.E.A. Huitema, E. van Veenendaal, E. Cantatore, L. Schrijnemakers, J.B.P.H. van der Putten, T.C.T. Genus, M. Beenhakkers, J.B. Giesbers, B.H. Huisman, E.J. Meijer, E.M. Benito, F.J. Touwslager, A.W. Marsman, B.J.E. van Rens and D.M. de Leeuw; “Flexible Active-Matrix Displays and Shift Registers Based on Solution-Processed Organic Transistors,” *Nat. Mater.*, **3**, 106-110 (2004).
- (5) Huitema, H.E.A., G.H. Gelinck, J.B.P.H. van der Putten, K.E. Kuijk, C.M. Hart, E. Cantatore, P.T. Herwig, A.J.J.M. van Breeman and D.M. de Leeuw; “Plastic Transistors in Active-Matrix Displays,” *Nature*, **414**, 599 (2001).
- (6) Rogers, J.A., Z. Bao, K. Baldwin, A. Dodabalapur, B. Crone, V.R. Raju, V. Kuck, H. Katz, K. Amundson, J. Ewing and P. Drzaic; “Paper-Like Electronic Displays: Large-Area Rubber-Stamped Plastic Sheets of Electronics and Microencapsulated Electrophoretic Inks,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **98**, 4835-4840 (2001).
- (7) Comiskey, B., J.D. Albert, H. Yoshizawa and J. Jacobson; “An Electrophoretic Ink for All-Printed Reflective Electronic Displays,” *Nature*, **394**, 253-255 (1998).
- (8) Sokolov, A.N., M.E. Roberts and Z. Bao; “Fabrication of Low-Cost Electronic Biosensors,” *Mater. Today*, **12** 12-20 (2009).
- (9) 長谷川悦雄; 「有機エレクトロニクス」, pp.136-140, 工業調査会, 東京 (2005).
- (10) 筒井哲夫, 安達千波矢, 八尋正幸, 松波成行; 「有機エレクトロニクス入門」, pp.28-29, 日刊工業新聞社, 東京 (2012).
- (11) 松尾豊; 「有機薄膜太陽電池の科学」, p.8, 化学同人, 京都 (2011).
- (12) 松尾豊; 「有機薄膜太陽電池の科学」, pp.104-105, 化学同人, 京都 (2011).
- (13) 安達千波矢; 「有機半導体のデバイス物性」, pp.169-173, 講談社, 東京 (2012).
- (14) 筒井哲夫, 安達千波矢, 八尋正幸, 松波成行; 「有機エレクトロニクス入門」, pp.68-72, 日刊工業新聞社, 東京 (2012).
- (15) Yasuda, T., T. Goto, K. Fujita and T. Tsutsui; “Ambipolar Pentacene Field-Effect Transistors with Calcium Source-Drain Electrodes,” *App. Phys. Lett.*, **85**, 2098 (2004).
- (16) Chua, L.L., J. Zaumseil, J.F. Chang, E.C.W. Ou, P.K.-H. Ho, H. Sirringhaus and R.H. Friend; “General Observation of N-Type Field-Effect Behaviour in Organic Semiconductors,” *Nature*, **434**, 194 (2005).
- (17) Takahashi, T., T. Takenobu, J. Takeya and Y. Iwasa; “Ambipolar Light-Emitting Transistors of a Tetracene Single Crystal,” *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 1623-1628 (2007).

- (18) 筒井哲夫, 安達千波矢, 八尋正幸, 松波成行; 「有機エレクトロニクス入門」, p.84, 日刊工業新聞社, 東京 (2012).
- (19) Sakanoue, T., M. Yahiro, C. Adachi, H. Uchiuzou, T. Takahashi and A. Toshimitsu; “Ambipolar Light-Emitting Organic Field-Effect Transistors Using a Wide-Band-Gap Blue-Emitting Small Molecule,” *App. Phys. Lett.*, **90**, 171118 (2007).
- (20) 長谷川悦雄; 「有機エレクトロニクス」, p.92, 工業調査会, 東京 (2005).
- (21) Assadi, A., C. Svensson, M. Wiilander and O. Inganäs; “Field-Effect Mobility of Poly(3-hexylthiophene),” *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 195-197 (1988).
- (22) Holland, E.R., D. Bloor, A.P. Monkman A. Brown, D. De Leeuw, M.M. Bouman and E.W. Meijer; “Effects of Order and Disorder on Field-Effect Mobilities Measured in Conjugated Polymer Thin-Film Transistors,” *J. Appl. Phys.*, **75**, 7954-7957 (1994).
- (23) Brown, A. R., D. M. de Leeuw, E. E. Havinga and A. Pomp; “A Universal Relation between Conductivity and Field-Effect Mobility in Doped Amorphous Organic Semiconductors,” *Synth. Met.*, **68**, 65-70 (1994).
- (24) Park, S.K., T.N. Jackson, J.E. Anthony and D.A. Mourey; “High Mobility Solution Processed 6,13-bis(triisopropyl-silylethynyl)pentacene Organic Thin Film Transistors”, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 063514 (2007).
- (25) Kim, Y.H., Y.U. Lee, J.I. Han, S.M. Han and M.K. Han; “Influence of Solvent on the Film Morphology, Crystallinity and Electrical Characteristics of Triisopropylsilyl Pentacene OTFTs,” *J. Electrochem. Soc.*, **154**, H995-H998 (2007).
- (26) Dickey, K.C., J.E. Anthony and Y.L. Loo; “Improving Organic Thin-Film Transistor Performance through Solvent-Vapor Annealing of Solution-Processable Triethylsilylethynyl Anthradithiophene,” *Adv. Mater.*, **18**, 1721-1726 (2006).
- (27) Shtein, M., P. Peumans, J.B. Benziger and S.R. Forrest; “Direct, Mask- and Solvent-Free Printing of Molecular Organic Semiconductors”, *Adv. Mater.*, **16**, 1615-1620 (2004).
- (28) Tracz, A., T. Pakula and J.K. Jeszka; “Zone Casting—A Universal Method of Preparing Oriented Anisotropic Layers of Organic Materials”, *Mater. Sci.-Poland*, **22**, 415-421 (2004).
- (29) Tracz, A., J.K. Jeszka, M.D. Watson, W. Pisula, K. Müllen and T. Pakula; “Uniaxial Alignment of the Columnar Super-Structure of a Hexa (Alkyl)Hexa-peri-hexabenzocoronene on Untreated Glass by Simple Solution Processing,” *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1682-1683 (2003).
- (30) Pisula, W., A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula and K. Müllen; “A Zone-Casting Technique for Device Fabrication of Field-Effect Transistors Based on Discotic Hexa-peri- hexabenzocoronene,” *Adv. Mater.*, **17**, 684-689 (2005).
- (31) Pisula, W., Z. Tomović, M. Stepputat, U. Kolb, T. Pakula and K. Müllen; “Uniaxial Alignment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Solution Processing,” *Chem. Mater.*, **17**, 2641-2647 (2005).
- (32) Miskiewicz, P., M.M. Torrent, J. Jung, S. Kotarba, I. Glowacki, E.G. Nadal, D.B. Amabilino, J. Veciana, B. Krause, D. Carbone, C. Rovira and J. Ulanski; “Efficient High Area OFETs by Solution Based Processing of a π -Electron Rich Donor,” *Chem. Mater.*, **18**, 4724-4729 (2006).
- (33) Duffy, C.M., J.W. Andreasen, D.W. Breiby, M.M. Nielsen, M. Ando, T. Minakata and H.

- Sirringhaus; "High-Mobility Aligned Pentacene Films Grown by Zone-Casting", *Chem. Mater.*, **20**, 7252-7259 (2008).
- (34) Meredith, J.C., A.P. Smith, A. Karim and E.J. Amis; "Combinatorial Materials Science for Polymer thin-Film Dewetting," *Macromolecules*, **33**, 9747-9756 (2000).
 - (35) Stafford, C.M., K.E. Roskov, T.H. Epps III and M.J. Fasolka; "Generating thickness Gradients of thin polymer films via flow coating," *Rev. Sci. Instrum.*, **77**, 023908 (2006).
 - (36) DeLongchamp, D.M., R.J. Kline, Y. Jung, D.S. Germack, E.K. Lin, A.J. Moad, L.J. Richter, M.F. Toney, M. Heeney and I. McCulloch; "Controlling the Orientation of Terraced Nanoscale "Ribbons" of a Poly(thiophene) Semiconductor", *ACS Nano*, **3**, 780-787 (2009).
 - (37) Sakamoto, K., J. Ueno, K. Bulgarevich, K. Miki; "Anisotropic Charge Transport and Contact Resistance of 6,13-bis(triisopropylsilyl)ethynylpentacene Field-Effect Transistors Fabricated by a Modified Flow-Coating Method," *App. Phys. Lett.*, **100**, 123301 (2012).
 - (38) Becerril, H.A., M.E. Roberts, Z. Liu, J. Locklin and Z. Bao; "High-Performance Organic Thin-Film Transistors through Solution-Sheared Deposition of Small-Molecule Organic Semiconductors," *Adv. Mater.*, **20**, 2588-2594 (2008).
 - (39) Giri, G., E. Verploegen, S.C.B. Mannsfeld, S. Atahan-Evrenk, D.H. Kim, S.Y. Lee, H.A. Becerril, A. Aspuru-Guzik, M.F. Toney and Z. Bao; "Tuning charge transport in solution-sheared organic semiconductors using lattice strain," *Nature*, **480**, 504-508 (2011).
 - (40) Diao, Y., B.C-K. Tee, G. Giri, J. Xu, D.H. Kim, H.A. Becerril, R.M. Stoltenberg, T.H. Lee, G. Xue, S.C.B. Mannsfeld and Z. Bao; "Solution Coating of Large-Area Organic Semiconductor Thin Films with Aligned Single-Crystalline Domains," *Nat. Mater.*, **12**, 665-671 (2013).
 - (41) Ouyang, J., T.-F. Guo, Y. Yang, H. Higuchi, M. Yoshioka and T. Nagatsuka; "High-Performance, Flexible Polymer Light-Emitting Diodes Fabricated by a Continuous Polymer Coating Process," *Adv. Mater.*, **14**, 915-918 (2002).
 - (42) Khim, D., H. Han, K.J. Baeg, J. Kim, S.W. Kwak, D.Y. Kim and Y.Y. Noh; "Simple Bar-Coating Process for Large-Area, High-Performance Organic Field-Effect Transistors and Ambipolar Complementary Integrated Circuits", *Adv. Mater.*, **25**, 4302-4308 (2013).
 - (43) 矢部明, 谷口彬雄, 増原宏, 松田宏雄; 「有機超薄膜入門」, pp.124-134, 培風館, 東京 (1989).
 - (44) Paloheimo, J., P. Kuivalainen, H. Stubb, E. Vuorimaa and P. Yli-Lahti; "Molecular Field-Effect Transistors using Conducting Polymer Langmuir–Blodgett Films," *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1157-1159 (1990).
 - (45) Wang, G., T. Hirasawa, D. Moses and A.J. Heeger; "Fabrication of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Field-Effect Transistors by Dip-Coating," *Synth. Met.*, **146**, 127-132 (2004).
 - (46) Huang, J., R. Fan, S. Connor and P. Yang; "One-Step Patterning of Aligned Nanowire Arrays by Programmed Dip Coating," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2414-2417 (2007).
 - (47) Li, L., P. Gao, K.C. Schuermann, S. Ostendorp, W. Wang, C. Du, Y. Lei, H. Fuchs, L.D. Cola, K. Mullen and L. Chi; "Controllable Growth and Field-Effect Property of Monolayer to Multilayer Microstripes of an Organic Semiconductor," *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 8807-8809 (2010).
 - (48) Jang, J., S. Nam, K. Im, J. Hur, S.N. Cha, J. Kim, H.B. Son, H. Suh, M.A. Loth, J.E. Anthony, J.-J. Park,

- C.E. Park, J.M. Kim and K. Kim; “Highly Crystalline Soluble Acene Crystal Arrays for Organic Transistors: Mechanism of Crystal Growth during Dip-Coating,” *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 1005-1014 (2012).
- (49) Fukuda, K., Y. Takeda, M. Mizukami, D. Kumaki and S. Tokito; “Fully Solution-Processed Flexible Organic Thin Film Transistor Arrays with High Mobility and Exceptional Uniformity,” *Sci. Rep.*, **4**, Article number: 3947 (2014).
- (50) 中間法人 有機エレクトロニクス材料研究会 編;「有機トランジスタ」, pp.63-71, ぶんしん出版, 東京 (2007).
- (51) Calvert, P.; “Inkjet Printing for Materials and Devices,” *Chem. Mater.*, **13**, 3299-3305 (2001).
- (52) Hebner, T.R., C.C. Wu, D. Marcy, M.H. Lu and J.C. Sturm; “Ink-jet Printing of Doped Polymers for Organic Light Emitting Devices,” *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 519-521 (1998).
- (53) Sirringhaus, H., T. Kawase, R.H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu and E.P. Woo; “High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits,” *Science*, **290**, 2123-2126 (2000).
- (54) Speakman, S.P., G.G. Rozenberg, K.J. Clay, W.I. Milne, A. Ille, I.A. Gardner, E. Breslar and J.H.G. Steinke; “High Performance Organic Demiconducting Thin Films: Ink Jet Printed Polythiophene [*rr*-P3HT],” *Org. Electron.*, **2**, 65-73 (2001).
- (55) Murata K., J. Matsumoto, A. Tezuka, Y. Matsuba and H. Yokoyama; “Super-Fine Ink-Jet Printing: Toward the Minimal Manufacturing System,” *Microsyst. Technol.*, **12**, 2-7 (2005).
- (56) Minemawari, H., T. Yamada, H. Matsui, J. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai and T. Hasegawa; “Inkjet Printing of Single-Crystal Films,” *Nature*, **475**, 364-367 (2011).
- (57) Lim, J.A., J.-H. Kim, L. Qiu, W.H. Lee, H.S. Lee, D. Kwak and K. Cho; “Inkjet-Printed Single-Droplet Organic Transistors Based on Semiconductor Nanowires Embedded in Insulating Polymers,” *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 3292-3297 (2010).
- (58) Abbel, R., P. Teunissen, E. Rubingh, T. van Lammeren, R. Cauchois, M. Everaars, J. Valetton, S. van de Geijn and P. Groen; “Industrial-Scale Inkjet Printed Electronics Manufacturing—Production Up-Scaling from Concept Tools to a Roll-to-Roll Pilot Line,” *Transl. Mater. Res.*, **1**, 015002 (2014).
- (59) Jang, Y., Y.D. Park, J.A. Lim, H.S. Lee, W.H. Lee and K. Cho; “Patterning the Organic Electrodes of All-Organic Thin Film Transistors with a Simple Spray Printing Technique,” *App. Phys. Lett.*, **89**, 183501 (2006).
- (60) Chan C.K., L.J. Richter, B. Dinardo, C. Jaye, B.R. Conrad, H.W. Ro, D.S. Germack, D.A. Fischer, D.M. DeLongchamp and D.J. Gundlach; “High Performance Airbrushed Organic Thin Film Transistors,” *App. Phys. Lett.*, **96**, 133304 (2010).
- (61) King, B.H., M.J. Renn and J.A. Paulsen; “Miniature Aerosol Jet and Aerosol Jet Array,” U.S. Patent 7938341 B2 (2005).
- (62) Heilmeyer, G.H. and L.A. Zanoni; “Surface Studies of α -Copper Phthalocyanine Films,” *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 603-611 (1964).
- (63) Horowitz, G., X.-Z. Peng, D. Fichou and F. Garnier; “Role of the Semiconductor/Insulator Interface in the Characteristics of π -Conjugated-Oligomer-Based Thin-Film Transistors,” *Synt. Met.*, **51**, 419-424 (1992).

- (64) Akimichi, H., K. Waragai, S. Hotta, H. Kano and H. Sakakia; "Field-Effect Transistors Using Alkyl Substituted Oligothiophenes," *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1500-1502 (1991).
- (65) Lin, Y.Y., D.J. Gundlach, S. Nelson and T.N. Jackson; "Stacked Pentacene Layer Organic Thin-Film Transistors with Improved Characteristics," *IEEE Electron Device Lett.* **18**, 606-608 (1997).
- (66) Schön, J.H., C. Kloc and B. Batlogg; "On the Intrinsic Limits of Pentacene Field Effect Transistors," *Org. Electron.*, **1**, 57-64 (2000).
- (67) Shtein, M., J. Mapel, J.B. Benziger and S.R. Forrest; "Effects of Film Morphology and Gate Dielectric Surface Preparation on the Electrical Characteristics of Organic-Vapor-Phase-Deposited Pentacene Thin-Film Transistors," *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 268-270 (2002).
- (68) Klauk, H., M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik and W. Weber; "High-Mobility Polymer Gate Dielectric Pentacene Thin Film Transistors," *J. Appl. Phys.*, **92**, 5259-5263 (2002).
- (69) Dimitrakopoulos, C.D., A.R. Brown and A. Pomp; "Molecular Beam Deposited Thin Films of Pentacene for Organic Field Effect Transistor Applications," *J. Appl. Phys.*, **80**, 2501-2508 (1996).
- (70) Wu, Y., T. Toccoli, N. Koch, E. Iacob, A. Pallaoro, P. Rudolf and S. Iannotta; "Controlling the Early Stages of Pentacene Growth by Supersonic Molecular Beam Deposition," *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 076601 (2007).
- (71) Gottardi S., T. Toccoli, Y. Wu, S. Iannotta and P. Rudolf; "Growth Dynamics in Supersonic Molecular Beam Deposition of Pentacene Sub-Monolayers on SiO₂," *Chem. Comm.*, **50**, 7694-7697 (2014).
- (72) Seo, H.-S., J.-D. Oh, D.-K. Kim, E.-S. Shin and J.-H. Choi; "π-Conjugated Organic-Based Devices with Different Layered Structures Produced by the Neutral Cluster Beam Deposition Method and Operating Conduction Mechanism," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45**, 505108 (2012).
- (73) Shtein, M., P. Peumans, J.B. Benziger and S.R. Forrest, "Direct Mask- and Solvent-Free Printing of Molecular Organic Semiconductors," *Adv. Mater.*, **16**, 1615-1620 (2004).
- (74) Shtein, M., P. Peumans, J.B. Benziger and S.R. Forrest, "Direct Mask-Free Patterning of Molecular Organic Semiconductors Using Organic Vapor Jet Printing," *J. Appl. Phys.*, **96**, 4500-4507 (2004).
- (75) Sun, Y., M. Shtein and S.R. Forrest; "Direct Patterning of Organic Light-Emitting Devices by Organic-Vapor Jet Printing," *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 113504 (2005).
- (76) Arnold, M.S., G.J. McGraw, S.R. Forrest and R.R. Lunt; "Direct Vapor Jet Printing of Three Color Segment Organic Light Emitting Devices for White Light Illumination," *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 053301 (2008).
- (77) S. Biswas, K.P. Pipe, M. Shtein; "Solvent-Free, Direct Printing of Organic Semiconductors in Atmosphere," *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 263301 (2010).
- (78) 化学工学会超臨界流体部会 編;「超臨界流体入門」, pp. 2-13, 丸善, 東京 (2008).
- (79) 佐古猛 編;「超臨界流体ー環境浄化とリサイクル・高効率合成の展開」, pp. 1-6, アグネ承風社, 東京 (2001).
- (80) 内田博久;「超臨界二酸化炭素とは」 分離技術, **60**, 260-266 (2009).
- (81) 内田博久;「ナノテクノロジー大事典」, 川合知二 監修, pp. 664-673, 工業調査会, 東京 (2003).
- (82) Hannay, J.B. and J. Hogarth; "On the Solubility of Solids in Gases," *Proc. Roy. Soc. London*, **29**, 324-326 (1879).

- (83) Krukonis, V.; “Supercritical Fluid Nucleation of Difficult-to-Comminute solids,” *Proc. AIChE Annual Meeting*, San Francisco, USA, paper 104F (1984).
- (84) Matson, D.W., R.C. Petersen and R.D. Smith; “The Preparation of Polycarbosilane Powders and Fibers during Rapid Expansion of Supercritical Fluid Solutions,” *Mater. Lett.*, **4**, 429-432 (1986).
- (85) Lein, M.M., G.F. Pelletier, J.D. Goad, C.S. Lee; “Spray Deposition a Primer Layer, Basecoats Layer, Film Polymer Using Liquid CO₂ as a Carrier and a Solvent”, U.S. patent, No. 5464661 A (1995).
- (86) Shim, J.J., M.Z. Yates, K.P. Johnston; “Polymer Coatings by Rapid Expansion of Suspensions in Supercritical Carbon Dioxide,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3655-3662 (1999).
- (87) Levit, N., D. Pestov, and G. Tepper; “High Surface Area Polymer Coatings for SAW-Based Chemical Sensor Applications,” *Sens. Actuators, B: Chem.*, **82**, 241-249, (2002).
- (88) Pestov, D., O. Guney-Altay, N. Levit and G. Tepper; “Improving the Stability of Surface Acoustic Wave (SAW) Chemical Sensor Coatings Using Photopolymerization,” *Sens. Actuators, B: Chem.*, **126**, 557-561 (2007).
- (89) Sarkar, S., N. Levit and G. Tepper; “Deposition of Polymer Coatings onto SAW Resonators Using AC Electrospray,” *Sens. Actuators, B: Chem.*, **114**, 756-761 (2006).
- (90) Shim, J. -J., M. Z. Yates and K. P. Johnston; “Polymer Coatings by Rapid Expansion of Suspensions in Supercritical Carbon Dioxide,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3655-3662 (1999).
- (91) Dea, S. D., D. Graziani, D. R. Miller and R. E. Continetti; “Growth of Magnetic Thin Films Using CO₂ RESS Expansion,” *J. Supercrit. Fluids*, **42**, 410-418 (2007).
- (92) 内田博久, 杉山正和, 山本大, 出浦桃子; “有機薄膜の製造方法,” 特許公開 2008-300781 (2008).
- (93) 内田博久, 山口浩一; “有機薄膜の製造方法,” 特許公開 2008-303416 (2008).
- (94) Uchida, H., T. Fujii, D. Yamamoto and M. Sugiyama; “Production of Organic Thin Films Using Rapid Expansion of Supercritical Solutions (RESS) Technique,” *Abstracts of the 13th European Meeting on Supercritical Fluids—SCFs as Product and Process Solvents in Emerging Applications*, CO74, Hague, Netherlands (2011).
- (95) 久保田徳昭, 松岡正邦; 「改訂 わかり易い晶析操作」, pp.10-29, 分離技術会, 東京 (2009).
- (96) 松岡正邦; 「結晶化学」, pp. 27-36, 培風館, 東京 (2002).
- (97) 斉藤幸夫; 「結晶成長」, pp. 16-41, 裳華房, 東京 (2002).
- (98) 安達千波矢; 「有機半導体のデバイス物性」, pp. 185-190, 講談社, 東京(2012).
- (99) Pope, M. and C.E. Swenberg; “Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers, 2nd Ed.”, pp. 337-340, Oxford University Press, Oxford (1999).
- (100) Wang, C., H. Dong, W. Hu, Y. Liu and D. Zhu; “Semiconducting π -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: a Material Odyssey of Organic Electronics,” *Chem. Rev.*, **112**, 2208-2267 (2012).
- (101) 吉田政次, 真下正夫 編; 「薄膜工学ハンドブック」, pp. 188-194, 講談社, 東京 (1998).
- (102) Inomata, H., Y. Yagi, M. Saito and S. Saito; “Density Dependence of the Molar Absorption Coefficient—Application of the Beer-Lambert Law to Supercritical CO₂–Naphthalene Mixture,” *J. Supercrit. Fluids*, **6**, 237-240 (1993).
- (103) Rice, J.K., E.D. Niemeyer and F.V. Bright; “Evidence for Density-Dependent Changes in Solute Molar Absorptivities in Supercritical CO₂: Impact on Solubility Determination Practices”, *Anal. Chem.*, **67**,

- 4354-4357 (1995).
- (104) 佐古猛, 堀川愛晃, 鈴木章悟, 井汲俊介; “紫外・可視吸光法による超臨界二酸化炭素中の溶解度測定法の開発,” *JASCO Report*, **6**, 31-36 (2002).
 - (105) 高原梢江; “飽和溶解圧力探索法を利用した超臨界二酸化炭素に対するアセン系化合物の溶解度測定とモデル化,” 信州大学大学院修士論文 (2014).
 - (106) 田村和弘, 渡辺仁弘, “超臨界二酸化炭素中での芳香族炭化水素の溶解度,” 分離技術会年会 2009 技術・研究発表講演要旨集, S1-7 (2009).
 - (107) Davey, R. and J. Garside; “From Molecules to Crystallizers—An Introduction to Crystallization”, pp. 32-35, Oxford University Press, Oxford (2006).
 - (108) Mullin J.W.; “Crystallization, 4th Ed.”, p.233, Butterworth-Heinemann, Oxford (2001).
 - (109) 安達千波矢; 「有機半導体のデバイス物性」, pp.11-12, 講談社, 東京 (2012).
 - (110) Gundlach, D.J., J.A. Nichols, L. Zhou and T.N. Jackson; “Thin-Film Transistors Based on Well-Ordered Thermally Evaporated Naphthacene Films,” *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2925-2927 (2002).
 - (111) Hepp, A., H. Heil, W. Weise, M. Ahles, R. Schmechel and H. von Seggern; “Light-Emitting Field-Effect Transistor Based on a Tetracene Thin Film,” *Phys. Rev. Lett.* **91**, 157406 (2003).
 - (112) Cicoira, F., C. Santato, F. Dinelli, M. Murgia, M.A. Loi, F. Biscarini, R. Zamboni, P. Heremans and M. Muccini; “Correlation between Morphology and Field-Effect Transistor Mobility in Tetracene Thin Films,” *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 375-380 (2005).
 - (113) Moriguchi, N., T. Nishikawa, T. Anezaki, A. Unmo, M. Tachibana and K. Kojima; “Carrier Mobility and Crystal Perfection of Tetracene Thin Film FET,” *Physica B*, **376-377**, 276-279 (2006).
 - (114) Shi, J. and X.R. Qin; “Flux Dependence of the Morphology of a Tetracene Film on Hydrogen-Passivated Si(100),” *Phys. Rev. B*, **73**, 121303(R) (2006).
 - (115) Shi, J. and X.R. Qin; “Nucleation and Growth of Tetracene Films on Silicon Oxide,” *Phys. Rev. B*, **78**, 115412 (2008).
 - (116) Abthagir, P.S., Y.-G. Ha, E.-A. You, S.-H. Jeong, H.-S. Seo and J.-H. Choi; “Studies of Tetracene- and Pentacene-Based Organic Thin-Film Transistors Fabricated by the Neutral Cluster Beam Deposition Method,” *J. Phys. Chem. B*, **109**, 23918-23924 (2005).
 - (117) You, E.-A., Y.-G. Ha, Y.-S. Choi and J.-H. Choi; “Characterization of Tetracene-based Electroluminescent Devices Produced by Cluster Beam Deposition Methods,” *Synth. Met.*, **153**, 209-212 (2005).
 - (118) Jang, Y.-S., H.-S. Seo, Y. Zhang and J.-H. Choi; “Characteristics of Tetracene-based Field-Effect Transistors on Pretreated Surfaces,” *Org. Electron.*, **10**, 222-227 (2009).
 - (119) Akimichi, H., T. Inoshita, S. Hotta, H. Noge, and H. Sakaki; “Structure of Pentacene/Tetracene Superlattices Deposited on Glass Substrate,” *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3158-3160 (1993).
 - (120) Milita, S., C. Santato and F. Cicoira; “Structural Investigation of Thin Tetracene Films on a Flexible Substrate,” *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 8022-8027 (2006).
 - (121) Milita, S., M. Servidori, F. Cicoira, C. Santato and A. Pifferi; “Synchrotron X-ray Investigation of Tetracene Thin Films Grown at Different Deposition Fluxes,” *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **246**, 101-105 (2006).

記号表

Nomenclature

A	: 吸光度	[-]
c	: 溶体濃度	[-]
c_i	: 結晶表面近傍の結晶化成分濃度	[-]
C_i	: 静電容量(キャパシタンス)	[F/m ²]
c_s	: 結晶表面での結晶化成分濃度	[-]
d	: 膜厚, 結晶の面間隔	[m]
d_{spray}	: ノズル基板間距離	[m]
E	: 電界	[V/m]
ΔE	: 活性化エネルギー	[J/mol]
G	: ギブス自由エネルギー	[J/mol]
G	: 結晶粒の成長速度	[m/s]
I	: 電流	[A]
I	: 電流	[A]
k	: 総括成長速度係数	[m/s]
k_d	: 物質移動過程での成長速度係数	[m/s]
k_r	: 表面集積過程での成長速度係数	[m/s]
k_0	: 頻度因子	[m/s]
L	: チャネル長	[m]
L_{ave}	: 結晶粒の平均径	[m]
L_{nozzle}	: 膨張ノズル長さ	[m]
m_c	: キャリアの有効質量	[kg]
N	: 成長過程の移動速度	[m/s]
n	: 数密度	[#/m ²]
p	: 圧力	[Pa]
R	: 気体定数	[J/K mol]
r_c	: 結晶の半径	[m]
S	: 表面積	[m ²]
S_f	: 過飽和比	[-]
T	: 温度	[K]
T_{surf}	: 基板表面温度	[K]
T_{sub}	: 基板加熱温度	[K]
v	: 体積	[m ³]
V	: 電圧	[V]

v_c	: キャリアの移動速度	[m/s]
W	: チャネル幅	[m]
w	: ピーク幅	[m]
w_{mol}	: モル流量	[mol/s]
y	: 溶解度	[-]

Greek letter

λ_{top}	: ピークトップ波長	[m]
ϵ_0	: 真空の誘電率	[F/m]
ϵ_1	: 比誘電率	[F/m]
γ	: 活量係数	[-]
γ_A	: 液滴の表面エネルギー	[J/mol]
γ_{AB}	: 基板と液滴の表面エネルギー	[J/mol]
γ_B	: 基板の表面エネルギー	[J/mol]
γ_{sf}	: 単位面積あたりの表面エネルギー	[J/mol m ²]
μ	: 化学ポテンシャル	[J/mol]
μ	: キャリア移動度	[cm ² /V s]
μ_b	: グレイン境界の移動度	[cm ² /V s]
μ_c	: 結晶相の化学ポテンシャル	[J/mol]
μ_g	: グレイン内の移動度	[cm ² /V s]
μ_s	: 溶体相の化学ポテンシャル	[J/mol]
θ	: 溶体噴射時間	[s]
θ	: 角度	[rad]
σ	: 過飽和度	[-]
σ_c	: 導電率	[S/m]
σ_r	: 過飽和比	[-]
τ_c	: キャリアの平均緩和時間	[s]

Superscript

r	: 表面集積過程における結晶成長速度式の乗数
$*$: 基準状態

Subscript

c	: 臨界
D	: ドレイン
G	: ゲート
het	: 不均一
hom	: 均一

mt	: 物質移動
sat	: 飽和
si	: 表面集積
th	: しきい値
unit	: 構成単位
2	: 溶質

付 録

式 2-22 の導出

コンデンサーにおいて、蓄積される電荷量 Q と電位差 V には比例の関係が成り立ち、その関係式は

$$Q = CV \quad (\text{A-1})$$

となる。ここで比例定数 C は静電容量である。静電容量は電位差を 1 V 上昇させるのに必要な電荷量を示し、単位 F（ファラド）で表される。式(A-1)はコンデンサー単位面積あたりの電荷量 Q_i とその静電容量 C_i を用いると

$$Q_i = C_i V \quad (\text{A-2})$$

と書き換えられる。

電位差 V はある単位電荷をクーロン力に逆らって距離 x 移動させるのに要した仕事量であり、ある位置 x での電場 $E(x)$ との関係は次式で与えられる。

$$E(x) = \frac{dV}{dx} \quad \text{または} \quad dV = E(x)dx \quad (\text{A-3})$$

平板間の距離 d である平行平板コンデンサーにおける内部電場 E は一様なので、このコンデンサーの電位差は

$$V = Ed \quad (\text{A-4})$$

とおける。これを式(A-1)に代入することで

$$E = \frac{Q_i}{C_i d} \quad (\text{A-5})$$

を得る。

薄膜トランジスタにおける、ゲート電圧印加時もコンデンサーとして半導体内部に電荷を蓄積する。ドレイン電圧印加時はソースドレイン間に電位差が生じて電界が一定

でなくなるので, ソースドレイン間の変位に対して位置 x をとり, 横切る電界を $E_y(x)$, 半導体—絶縁膜界面における電位を $V(x)$, コンデンサー単位表面積あたりの電荷量を $Q_i(x)$ とすると式(A-3)および(A-5)から順に

$$E_y(x) = \frac{V_G - V(x)}{d} = \frac{Q_i(x)}{C_i d} \quad (\text{A-6})$$

となる。ここで V_G はゲート電圧を示す。コンデンサー極板間距離 d はトランジスタの絶縁膜の膜厚とみなせる。式(A-6)を $Q_i(x)$ について整理すると

$$Q_i(x) = (V_G - V(x))C_i \quad (\text{A-7})$$

となる。

次に, ドレイン電圧を印加した場合のソースドレイン間のドリフト電流について考える。電流 I と導体内部を流れる電荷密度 q の一般的な関係は

$$I = qv_c A \quad (\text{A-8})$$

で表せる。ここで, A は導体の断面積, v_c は電荷の平均速度である。これをトランジスタに適用するために書き換えると, 位置 x における電流 $I(x)$ は

$$I(x) = Q_i(x)v_c W \quad (\text{A-9})$$

となる。ここで W はチャネル幅である。半導体中の電荷（キャリア）の伝搬速度 v_c は電場に比例し

$$v_c = \mu E \quad (\text{A-10})$$

と書ける。ここでの比例定数 μ が移動度であり, 代表的な半導体の電気特性である。 E はゲート電圧によって生じた電場であり, 式(A-3)を代入すると

$$v_c = \mu \frac{dV(x)}{dx} \quad (\text{A-11})$$

となる。これと式(A-9)から

$$I(x) = Q_i(x) \mu \frac{dV(x)}{dx} W \quad (\text{A-12})$$

となる。チャネル長さ L で(A-12)式を積分すると

$$\int_0^L I(x) dx = \int_0^L Q_i(x) \mu \frac{dV(x)}{dx} W dx \quad (\text{A-13})$$

$x=0 \sim L$ で電流 I_D (ドレイン電流) は一定なので

$$I_D L = \int_0^L Q_i(x) \mu \frac{dV(x)}{dx} W dx \quad (\text{A-14})$$

境界条件より $V(0)=0$, $V(L)=V_D$ であるから

$$I_D = \frac{W\mu}{L} \int_0^L Q_i(x) dV(x) \quad (\text{A-15})$$

式(A-7)より

$$I_D = \frac{W\mu C_i}{L} V_D \left(V_G - \frac{V_D}{2} \right) \quad (\text{A-16})$$

となる。

実際の測定では、絶縁膜と半導体界面に存在する界面準位や、絶縁層内に存在する電荷の影響から V_G が特定のしきい値電圧 V_{th} (理想 MIS 構造では $V_{th}=0$) を越えたときにチャネルが形成されるため、 V_G の実効値は $V_G - V_{th}$ となる。したがって式(A-16)は

$$I_G = \frac{W\mu C_i}{2L} V_D \left(V_G - V_{th} - \frac{V_D}{2} \right) \quad (\text{A-17})$$

となる。 $V_D = V_G - V_{th}$ のときにピンチオフとなり，飽和領域でのドレイン電流 $I_{d,sat}$ は

$$I_{D,sat} = \frac{W\mu C_i}{2L} (V_G - V_{th})^2 \quad (A-18)$$

となる。この式の平方根をとると

$$(I_{D,sat})^{1/2} = \left(\frac{W\mu C_i}{2L} \right)^{1/2} (V_G - V_{th}) \quad (A-19)$$

となり， V_G に対して $(I_{D,sat})^{1/2}$ をとることで，直線が得られる。この直線の切片から V_{th} ，傾きから移動度を算出することが可能である。

謝 辞

本研究を行うにあたり，終始適切なご指導ご鞭撻を賜りました信州大学工学部物質工学科 内田博久准教授に深く感謝の意を表します。

本論文の審査にあたり，数々の有益な助言を賜りました信州大学工学部環境機能工学科 大石修治 教授，信州大学工学部物質工学科 新井進 教授，信州大学工学部物質工学科 清野竜太郎 准教授ならびに東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻 下山裕介 准教授に厚く御礼申し上げます。

本研究を行うにあたり，的確な助言とご指導を賜りました阿澄玲子 氏（産業技術総合研究所 電子光技術研究部門 センター長），近松真之 氏（産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター 有機系薄膜チーム 研究チーム長）に深く感謝申し上げます。

多岐にわたる貴重なご助言をくださいました，信州大学工学部電気電子工学科 伊東栄次 准教授ならびに東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 百瀬健 助教に深謝いたします。

本研究を遂行するにあたり多大なご協力をいただきました東京理科大学工学部第一部工業化学科 嶋田友一郎 助教ならびに，細川茜 氏（東京理科大学大学院総合化学研究科総合化学専攻 修士課程 2 年）に深謝いたします。

研究における様々な面で惜しみないご協力をいただきました坂部淳一 氏（現 東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻 博士後期課程 3 年），篠木剛 氏（現 月島環境エンジニアリング(株)勤務），仲川洋平 氏（現 凸版印刷(株)勤務）ならびに高橋佑汰 氏（信州大学大学院理工学系研究科物質工学専攻 修士課程 2 年）に感謝の意を表します。

公私にわたりお世話になりました信州大学工学部物質工学科 分子化学工学（内田博久）研究室の皆様およびその卒業生の皆様に感謝いたします。

多くの面でお世話になりました，信州大学工学部物質工学科の諸先生方に感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり，日本学術振興会特別研究員奨励費（10242，2013–2014）のご援助をいただきましたことをここに記し，謝意を表します。

2015 年 1 月 8 日