

## 論文の内容の要旨

論文題目 塗布乾燥によるDNTPD有機半導体薄膜の  
形成ダイナミクス

氏 名 奥 圭 介

### 第1章 序論

プリンタブルエレクトロニクスへの期待と需要は近年高まるばかりである。有機半導体分子を用いたデバイスは、分子集合体の構造を制御する必要があり、ウェットプロセスによって有機デバイスを作製するためには、乾燥プロセス中での構造形成ダイナミクスの理解が重要である。本論文は、有機ELに注目し、現状では高分子系と比較して性能の高い低分子有機半導体をプロセス的に有利なウェットプロセスによって製膜するために必要な、乾燥過程における低分子有機半導体の相変化ダイナミクスの理解に加え、乾燥プロセスと薄膜構造の関係を明らかにすることを研究目的に設定した。

### 第2章 電流電圧特性の塗布プロセス依存性

第2章では、DNTPD (N,N'-Bis[4-[bis(3-methylphenyl) amino]phenyl]-N,N'-diphenylbenzidine) をITO (tin-doped indium oxide)とアルミニウムで挟んだ単層デバイスを作成し、そのデバイス特性についての検討を行った。膜中のDNTPD分子集合体の構造に起因するキャリア移動度に注目し、分光エリプソメトリーを用いた誘電率測定と組み合わせることで、乾燥速度が高いほどキャリア移動度が低下した。乾燥プロセスがデバイス特性に影響を与えることを示し、乾燥過程における構造形成ダイナミクスを理解することの重要性を示した。

### 第3章 塗布乾燥による相変化ダイナミクスの動的観察

第3章では、*in-situ* PL (photo luminescence)測定を中心とした、DNTPD/トルエン溶液の乾燥過程における構造形成ダイナミクスの可視化手法の確立と、ダイナミクスの乾燥速度依存性について論じた。滴下乾燥において、重量変化と共に測定した*in-situ* PL測定の結果から、相変化に伴うPLスペクトル形状の変化を用いて相変化の開始点と終了点を決定した。滴下乾燥膜から得られた知見をもとに、スピコート法において回転速度を変えることで乾燥速度を制御し、乾燥が速いほど臨界飽和比が上昇するという実験結果

を得た。冷却操作において、冷却速度が臨界飽和比に依存することは報告されているが、乾燥操作においても同様の考え方が出来ることを明らかにした。

#### 第4章 乾燥プロセスに依存した構造

第4章では、基板上の薄膜に加え、小型シャーレやガラス容器内での低速乾燥条件下でDNTPD/トルエン溶液を乾燥させたサンプルの構造評価を行った。第3章でのダイナミクスとの関連付けを行うために、乾燥過程のマスバランス式によって濃縮速度を定義し、濃縮速度を用いることで乾燥速度の依存性を評価した。XRDによる $d$ -spaceの測定と熱分析を組み合わせることで、乾燥速度が高いほどアモルファス内に存在する短距離秩序構造(微細結晶)の中に存在する残存トルエンの量が減少し $d$ -spaceが減少することを明らかにした。さらに $d$ -spaceが減少することで $\pi$ 共役が発達しエネルギーギャップが減少することも明らかになった。また、乾燥が速いほど短距離秩序構造内の平均分子間距離は短く、密な短距離秩序構造が形成されるが、膜全体としては非平衡状態の緩和が十分に起こらず、短距離秩序構造体の大きさは減少した。この挙動について第3章の相変化ダイナミクスの検討と核発生理論から説明した。

#### 第5章 塗布乾燥による構造制御

第5章では、DNTPD/トルエン溶液に加え、溶解度の異なるBDXA-PTA (4,4'-bis[di(3,5-xylyl)amino]-4"-phenyltriphenylamine)/トルエン溶液と、沸点が異なり乾燥速度の速いDNTPD/テトラヒドロフラン溶液での検討を行うことで、本論文における構造形成ダイナミクスに関する知見が、DNTPD/トルエン溶液に限らず一般的な溶液の乾燥過程に通じる事が示唆された。ウェットプロセスによる構造形成では、乾燥が速いほうが短距離秩序内の $\pi$ 共役の発達が見込まれるが、非平衡状態の緩和が十分に進まないために膜全体として短距離秩序構造が少なくなる。このトレードオフを最適化することが、ウェットプロセスでの構造制御では必要であると考えられる。

#### 第6章 総括

本論文では、乾燥過程においてDNTPD/トルエン溶液からのDNTPD固体形成に関するダイナミクスと形成される構造の関係について論じた。スピコート法において回転速度を変化させることで乾燥速度を制御し、乾燥速度が高いほど臨界飽和比が高くなることを実験的に示した。シャーレ内での低速乾燥による考察と比較することにより、基板上の薄膜形成ダイナミクスを考察し、古典核発生理論をもとに非平衡状態からの緩和速度(相変化速度)と乾燥速度の競合によって薄膜の構造が決定され、膜の持つエネルギーギャップが変化することを明らかにした。乾燥過程における構造形成ダイナミクスと形成される構造(アモルファス中の短距離秩序構造形成)との相関を明らかにしたことが本論文の特徴である。