

# 発光デバイス応用を目指したディッピング法によるアントラセン結晶の作製と評価

## Fabrication and Evaluation of Anthracene Crystals by Dipping Method

### for Application of Light Emitting Device.

日本大学大学院 理工学研究科 電子工学専攻

Department of Electronics & Computer Science, College of Science & Technology, Nihon University,

M9022, Atushi Noda

Abstract : 一般的な構造よりも高密度な画素になると考えて、新たな素子構造を考案した。異なる電極が同一面上にあり、その間を発光膜で架橋させる構造で架橋した膜の一本一本が発光する。これを実現するために、本研究では、ディッピングコート法による結晶形成の最適条件の検討と結晶構造の解析を行った。次に、結晶成長の制御を行うために、基板表面処理の最適化を行った。発光材料には応用がしやすいと考えて、アントラセンを使用した。引き上げ速度が遅くなるほど結晶の幅が広く、基板占有率も大きくなった。結晶の幅が大きい方がより多くの電流が流れるが、広すぎると1画素当たりも大きくなってしまふこと、電極間を架橋する確率が上がることを考慮した結果、引き上げ速度は $2\mu\text{m/s}$ が最適値であると考えられる。基板上を親水・撥水・疎水・ベンゼンと処理した後に、ぬれ性と結晶の形成の仕方を観察した。また、表面処理方法の最適化を行った。表面処理の効果は基板上を撥水処理、電極間を疎水処理とし、電極上をベンゼン処理とすることで結晶成長の制御ができるようになる。と考える。

### 1. 背景

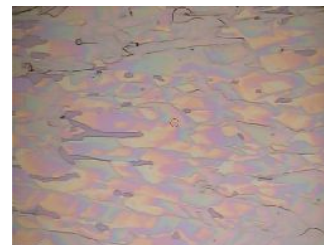
現在、ディスプレイとしてブラウン管ディスプレイ、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイがある。特に、液晶ディスプレイは、消費電力が小さく表示デバイスの市場の大半を占めている。しかし、低応答速度や画質の面で改善すべき点が多く存在する。これらのディスプレイに代わる、次世代ディスプレイとして有機ELディスプレイ : Organic Electro Luminescence Display (OELD)が注目されている。自発光素子であることから、従来のディスプレイと比べて軽量薄型、低消費電力化、高輝度な特徴がある。OELDの特徴を利用して、電子ペーパーや照明などディスプレイとしての利用以外にも開発が盛んに行われている。多くの利点があるOELDだが、量産のための製造プロセスの開発、発光効率の改善、より長寿命化が求められている。

素子の作製は材料として低分子系と高分子系を選択できる。低分子系では、真空蒸着法などのドライプロセスにより成膜される。多層にしやすい利点があるが、基板面積を大型化するには、装置が大型になることで高価になり、材料使用効率が悪い欠点がある。高分子系では、ウェットプロセスにより成膜される。大気圧下で膜を作製でき、装置コストが低く大型化しやすい利点がある。材料の観点から見ると、低分子材料は開発が進み、寿命・輝度の点で優れている。

そこで我々は、それぞれの利点を活かし、低分子材料を利用したウェットプロセスによる有機EL膜の作製を行ってきた。有機溶媒に可溶性発光材料を使用すると、有機溶媒の揮発性の高さを活かして、薄膜の作製ができると考えた。これにより、材料の使用効率が高く、良質かつ簡易的な素子作製プロセスになると考えた。低分子発光材料にはアントラセンに着目した。ベンゼン環が3つ連続した構造をしており、波長400nm前後の青色発光することが確認されている。アントラセンが有機溶媒に可溶であること、発光波長の異なるアントラセン誘導体が数多く研究されているため発光素子材料として有用である。

速度や濃度を変えることで、図1のように針状や膜状の結晶が得られた。そして、この針状結晶を利用する構造を考案した。一般的な構造は発光層を電極で挟み、電極と発光層の間にキャリアの注入層や輸送層を挿入した積層構造をしている。それに対して考案した構造は、異なる電極が同一面上にあり、その間を発光膜で架橋させる構造である。架橋構造では架橋した膜の一本一本が発光する。発光色の異なる膜を配列させることで画素ができ、一般的な有機EL素子構造よりも高密度な画素ができると考える。電極間

に結晶の成長を行うには、基板上や電極上の表面処理を施すことで結晶の制御が行え、任意の箇所に成膜することができると考えた。



1 $\mu\text{m/s}$  0.4g



600 $\mu\text{m/s}$  0.7g

図1 引き上げ速度や濃度の変化により得られた結晶

### 2. 目的

図2のように本研究では、電極が同一面上にあり、その間を発光膜が架橋する構造を考案した。目的は架橋構造によりEL発光を行うことにある。これを実現するために、本研究では、ディッピングコート法による結晶形成の最適条件の検討と結晶構造の解析を行った。次に、結晶成長の制御を行うために、基板表面処理の最適化を行った。

新たな簡易素子作製プロセスの確立も目指した。OELDの特徴を活かすためにフレキシブル性のある基板を用いた。材料開発が進み、寿命、輝度などの点で優れている低分子材料を用い、ディッピングコート法により成膜を行った。ディッピングコート法は大気圧下で成膜を行うことができ、引き上げ作業のみで成膜することができる。低分子材料を用い、ディッピングコートすることで良質かつ簡易的な素子作製プロセスになると考えた。

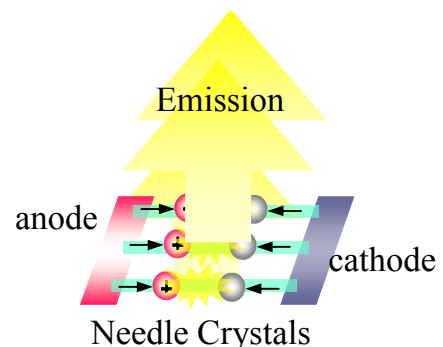


図2 架橋構造型有機EL素子の概念図

### 3. 実験方法・条件

#### 3.1 基板作製

10×10mm<sup>2</sup>にPET基板（東洋紡株式会社製、コスモシヤイン）をカットした。カットした基板をアセトン5分、15分、エタノールで5分間の超音波洗浄を行い、N<sub>2</sub>ガスを吹きつけて液体を飛ばした。

#### 3.2 溶液作製

溶液としてアントラセン飽和を使用した。作製方法はトルエン(40ml)にアントラセン0.7g加え、約15分間超音波洗浄した。溶けきらなかったアントラセンが完全に沈殿しきった後、上澄み30mlを使用した。

#### 3.3 基板表面処理

図4のようにセットした。ガラスシャーレの中央にカバーガラスを置き、周りに基板を置いた。表面処理用の材料をマイクロピペットで15ulまたは1μl取り、ガラスシャーレの上に垂らした。使用した材料と構造を表1と図5に示す。セットしたガラスシャーレは恒温槽を用いて120°Cまで加熱しその状態を2h保つ。一度常温まで冷却したら100°Cまで加熱しその状態を1h時間保つ。取り出せる温度まで下がったら、トルエンですすぎ洗浄した。

表1 表面処理材料

| Name  | Chemical formula   | Surface |
|---|--|---------|
| Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane | C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>13</sub> Si | 撥水      |
| 2-(Trimethylsilyl)ethanol                   | C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> Si                 | 親水      |
| Buthyltrichlorosilane                       | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> Si                 | 疎水      |
| Phenethyltrichlorosilane                    | C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> Si                 | ベンゼン    |

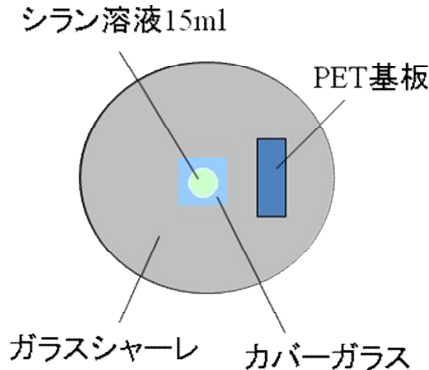
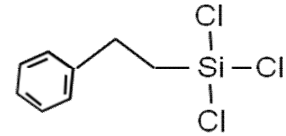
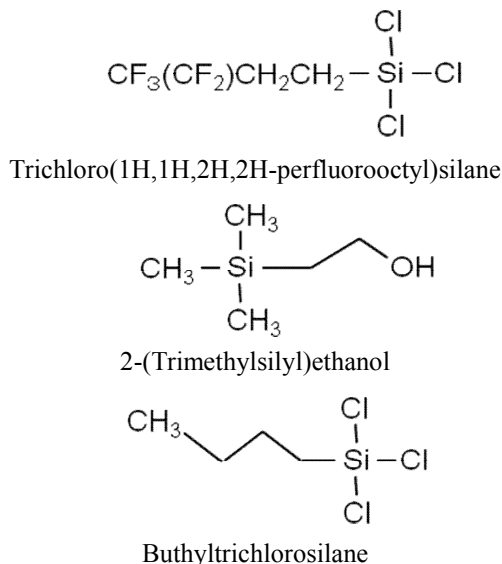


図3 表面処理方法概要図



Phenethyltrichlorosilane  
図4 構造式

#### 3.4 結晶の形成

針状結晶はディップコート法により成長させ、ディッピング装置はナノディップコート(株式会社SDI ND-0407-SI)を用いた。基板をクリップで挟み、溶液に基板を浸漬させた。浸漬時間は30sで、表1の条件で引き上げると同時に大気中で自然乾燥させた。

表1 引き上げ速度条件

| Sample Name | Draw speed (μm/S) |
|-------------|-------------------|
| (a)         | 1                 |
| (b)         | 2                 |
| (c)         | 4                 |
| (d)         | 8                 |
| (e)         | 10                |
| (f)         | 20                |
| (g)         | 40                |
| (h)         | 60                |
| (i)         | 100               |
| (j)         | 600               |
| (z)         | 2                 |

### 4. 評価方法・条件

#### ・光学顕微鏡(Optical Microscope:OM)像

光学顕微鏡は(オリンパス製 BX51)を使用した。ディップコートした後の様子を観察する。倍率を10倍にし、基板の中心部を比較することで評価を行う。

#### ・Raman 分光測定

上記顕微鏡と同じ装置にて測定を行った。Raman 分光測定によりアントラセンの確認を行った。Raman のピークを測定するときは倍率を100倍まで上げてから測定を行った。

#### ・(Photoluminescence:PL)測定

波長325nmのHe-Cdレーザーを照射することで、発光の観察を行った。光学顕微鏡像から割り出した結晶の基板面積比と合わせることで最適な結晶の形状が判断できる。

#### ・X線回折

ターゲットにはCuを用いた。2θが5-80の間で測定した。X線回折により結晶構造を測定した。

#### ・(Atomic force microscopy:AFM)

AFMの(Dynamic force mode:DFM)により測定し、装置はSII(セイコーインスツルメンツ)を使用した。DFM像では最適速度の結晶の表面形状と高さを測定した。

### 5. 結果

#### 5.1 帯状結晶の作製と評価

##### ・光学顕微鏡像

図5にディップコートすることで得られたアントラセン結晶の光学顕微鏡像を示す。引き上げ方向は、写真の上側の方向になる。明るく、見えているものがアントラセン結晶となる。アントラセン結晶の形状は総じて細長い帯状を示した。(a)~(h)のサンプルの帯状結晶は長さが1mm以上に成長した。(i),(j)の帯状の結晶は短く、長いも

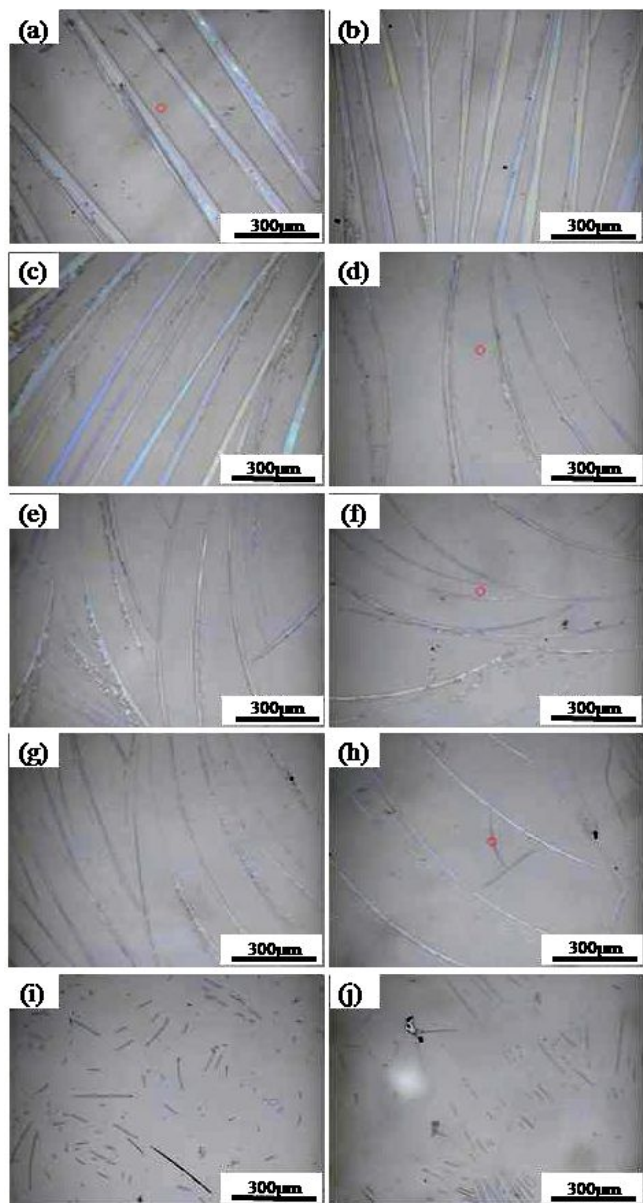


図 5. 带状結晶の光学顕微鏡像 (a) 1, (b) 2, (c) 4, (d) 8, (e) 10, (f) 20, (g) 40, (h) 60, (i) 100, (j) 600 $\mu\text{m/s}$ .

ので(i)が 300 $\mu\text{m}$ 、(j)で 200 $\mu\text{m}$ であった。引き上げ速度遅いほど带状の結晶が太くなる結果となった。引き上げ速度が 1 $\mu\text{m/s}$  で結晶の幅は約 60 $\mu\text{m}$ 、引き上げ速度が 600 $\mu\text{m/s}$  で結晶の幅は約 2 $\mu\text{m}$  と変化した。

図 6 に引き上げ速度に対する結晶の幅と結晶が基板に対して占める割合をまとめた図を示す。また、結晶の幅が 25 $\mu\text{m}$  以上を Categ. I、10 $\mu\text{m}$  前後を Categ. II、5 $\mu\text{m}$  以下を Categ. III とした。Categ. I は、Categ. II, III に比べて速度による依存が大きく、基板占有率が高い。Categ. II は、速度依存があるが Categ. I よりも少ない。Categ. III は Categ. I, II と比べて速度による依存がない。引き上げ速度が速くなるほど、結晶の幅が狭くなった。結晶の幅は 10 $\mu\text{m/s}$  で 60 $\mu\text{m}$  となり、600 $\mu\text{m/s}$  では 2 $\mu\text{m}$  になる反比例的な結果となった。基板占有率も反比例的な結果となった。

#### ・ Raman 分光測定

図 7 に Raman 分光測定を行ったラマンスペクトルを示す。図 5(b)の結晶について Raman 分光測定を行った。アントラセン特有のピークを得ることができ、带状の結晶がアントラセンであることが確認できた。また、基板のピークも観測することができ、基板からのピークを○で示した。

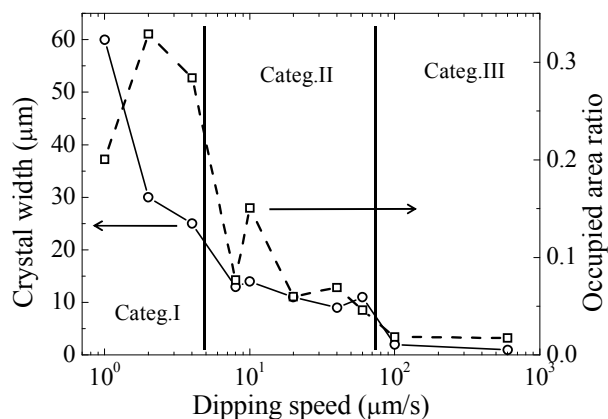


図 6 引き上げ速度に対する結晶の幅と基板占有率

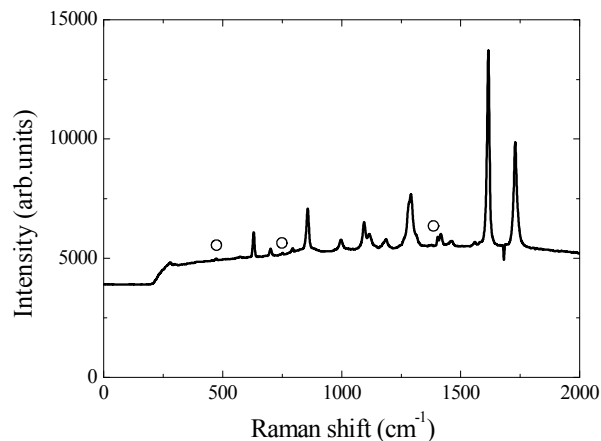


図 7 アントラセン带状結晶の Raman ピーク

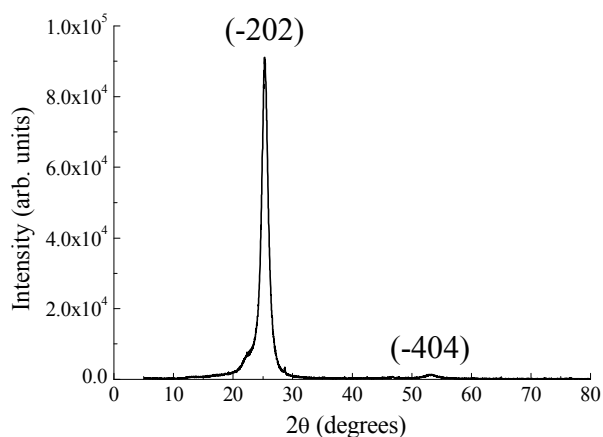


図 8 アントラセン带状結晶の X 線回折

#### ・ X 線回折結果

図 8 に X 線回折の結果を示す。Raman 測定同様に測定には図 5(b)の結晶について測定を行った。2 $\theta$ のピークが 25.3°と 53.2°の位置に測定でき、25.3°のピークは非常に強いピークを得られた。2 $\theta$ が 25.3°に現れるピークは□□(-202)面の回折ピークであることも現れており、格子間隔  $d=0.35\text{nm}$  だった。

#### ・ AFM 像

図 9 に AFM による DFM 像を示す。これまで同様測定は図 5(b)の結晶を用い、結晶表面の観察を行った。図 9(a)は走査範囲を 20 $\times$ 20  $\mu\text{m}^2$  で行った。スケールバーは表面の高さを示す。ステップ・テラス状の表面形状を得ることができた。ステップの平均高さは 50nm で、ステップ幅は 3~8 $\mu\text{m}$  であった。図 9(a)中の一つのテラス上を測定した結果が図 9(b)である。図 9(b)は走査範囲を 2 $\times$ 2 $\mu\text{m}^2$  で行った。図 9(a)同様、スケールバーは表面高さを示す。

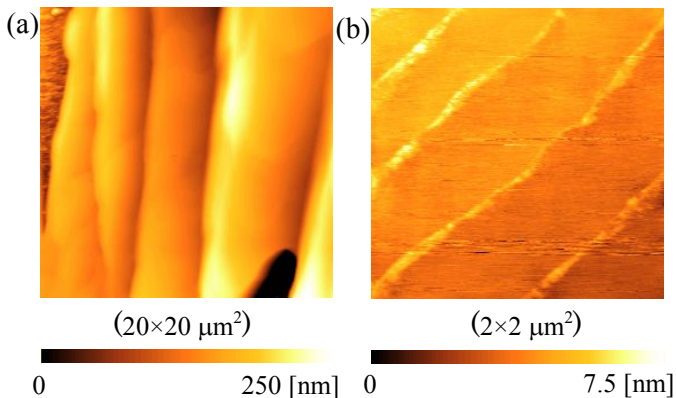


図9 アントラセンのAFM像 (a)2×2μm<sup>2</sup>、(a)20×20μm<sup>2</sup>

ステップ・テラス状の表面形状を得ることができた。ステップ高さがXRDの格子間隔 $d$ の2倍の値となっていた。

・PL測定

図10に図5(b)の結晶をPL測定した様子を示す。図11にPLスペクトルを示す。Anthracene特有のピークが得られた。青色に光ることが知られており、PLの測定の結果も青色に発光した。PLによる発光を観察することができ、ELによる針状結晶の発光を示唆できる結果が得られた。

5.2 基板表面処理

・ぬれ性

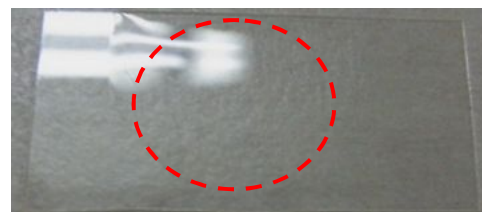
表面処理を行った後の基板に、スポイトを用いてぬれ性を確かめた。アントラセンの溶媒としてトルエンを使用しているため、トルエンを1滴垂らして比較した。図11ぬれ性を確かめた図を示す。無処理では、トルエンを垂らした点を中心に円状に広がり、基板の半分くらいまで広がった。撥水性の

Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silaneでは、垂らした液体の大きさそのまま、広がることはなく、弾くようになっていた。親水性である2-(Trimethylsilyl)ethanolでは、基板の半分以上まで液体が広がり、無処理に比べてぬれ性が向上した。疎水性のButhyltrichlorosilaneで処理した時は、基板の半分までも液体は広がらず、無処理に比べてぬれ性はわるくなった。Phenethyltrichlorosilaneによってベンゼン処理した結果、基板全体に液体が広がり、無処理時に比べ、ぬれ性は向上した。

・表面処理後のディッピング

表面処理を行った後、アントラセン飽和溶液を用い、第5章にて述べたディッピングの最適条件にてディッピングを行った。図12表面処理後にディッピングを行った結果を示す。無処理の基板にてディッピングを行った結果、結晶の幅は20~30μmであり、結晶の本数が6,7本だった。撥水性のTrichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silaneのディッピング結果は、基板上のどの個所でも結晶を確認することはできなかった。親水性である

2-(Trimethylsilyl)ethanolのディッピング結果は、結晶の幅が20~30μmであり、結晶の本数は5,6本だった。疎水性のButhyltrichlorosilaneの結果は、結晶の幅が約20μmの結晶が9,10本あり、全体的に無処理時に比べて結晶の本数が多く、基板占有率が増加していた。ベンゼン処理であるPhenethyltrichlorosilaneの結果を示す。約20μmの結晶が4本であり、無処理時に比べて全体的に結晶の本数が少なかった。



PET Substrate



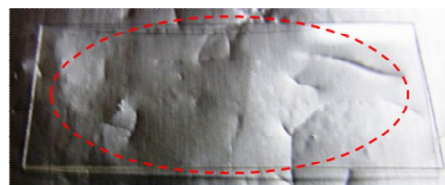
Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane



2-(Trimethylsilyl)ethanol



Buthyltrichlorosilane

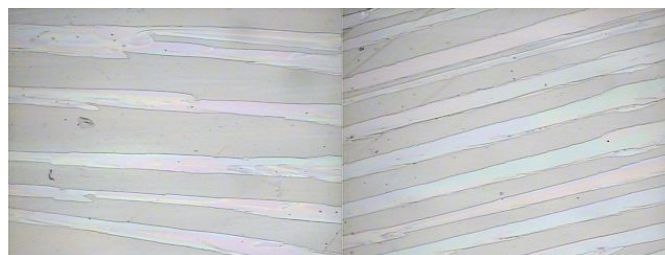


Phenethyltrichlorosilane

図11 ぬれ性の観察



PET Substrate, Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane



2-(Trimethylsilyl)ethanol

Buthyltrichlorosilane



Phenethyltrichlorosilane

図12 表面処理後のディッピング

・表面処理の最適化

図 13 に無処理の基板の表面形状を示す。平均面粗さが 0.7nm であり、最大高低差が 6.8nm であった。図 13(a)~(d) はそれぞれ、処理材料の滴下量が 15 $\mu$ l、乾燥時間 2 時間にて表面処理した結果を示す。また、測定範囲は 2 $\times$ 2 $\mu$ m<sup>2</sup> の走査範囲で表面形状像を測定した。図 14(a)は Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane であり、平均面粗さは 1.2nm で最大高低差が 11nm だった。図 14(b)は 2-(Trimethylsilyl)ethanol であり、平均面粗さが 7.5nm で最大高低差が 83nm であった。図 14(c)は Buthyltrichlorosilane であり、平均面粗さは 7.8nm で最大高低差は 95nm だった。図 14(d)は Phenethyltrichlorosilane であり、平均面粗さは 8.1nm で最大高低差は 101nm だった。

図 15(a)~(d)はそれぞれ、処理材料の滴下量が 1 $\mu$ l、乾燥時間 2 時間にて表面処理した結果を示す。測定範囲は 2 $\times$ 2 $\mu$ m<sup>2</sup> の走査範囲で表面形状像を測定した。図 15(a)の Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane の平均面粗さは 0.38nm で最大高低差は 14nm だった。滴下量を減らしたことで平均面粗さが約 1nm 小さくなった。図 15(b)の 2-(Trimethylsilyl)ethanol の平均面粗さは 4.5nm で最大高低差は 61nm だった。滴下量を減らすことで、平均面粗さは 3nm、最大高低差は 20nm 値が小さくなった。図 15(c)の Buthyltrichlorosilane の平均面粗さは 2nm で最大高低差は 21nm だった。滴下量を減らすことで、平均面粗さ、最大高低差が約 4 分の 1 値まで減少した。図 15(d)の Phenethyltrichlorosilane の平均面粗さは 2.8nm で最大高低差は 47nm だった。滴下量を減らすことで、平均面粗さは 5nm、最大高低差が半分まで減少した。

図 16 (a)~(d)はそれぞれ、処理材料の滴下量が 1 $\mu$ l、乾燥時間 30 分間にて表面処理した結果を示す。図 16(a)の Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane の平均面粗さは 1.1nm で最大高低差は 20nm だった。滴下量を減らしたことに加えて乾燥時間を短くしたことで、通常の処理時に比べ、平均面粗さは 0.1nm 減少したが、最大高低差は 0.9nm 厚くなっていた。図 16(b)の 2-(Trimethylsilyl)ethanol の平均面粗さは 7.2nm で最大高低差は 87nm だった。通常の処理時に比べて、平均面粗さは 0.3nm 減少し、最大高低差は 4nm 増加していた。図 16(c)の Buthyltrichlorosilane の平均面粗さは 0.6nm で最大高低差は 8nm だった。滴下量を減らし乾燥時間を短くしたことで、平均面粗さは 7nm、最大高低差は 90nm 減少した。図 16(d)の Phenethyltrichlorosilane の平均面粗さは 0.7nm で最大高低差は 9.6nm だった。滴下量を少なく、乾燥時間を短くすることで平均面粗さは 7.4nm、最大高低差は 90nm 減少した。

6. 考察

・結晶成長について

図 5 から引き上げる速度が遅い程、結晶の幅が広くなり、結晶が基板を占める割合が大きくなることが分かった。一般的にディップコート法は基板の粘性抵抗は引き上げ速度に比例し、粘性抵抗が高いほどより多くの溶液が基板に残るため、大きな結晶に成長する。しかし、本研究では反対の結果となった。通常と反対の結果となった原因として、溶媒としてトルエンを使用していることが挙げられる。トルエンは揮発性が高く、常温の状態でも蒸発する。その結果、引き上げている途中で溶けきれなくなったアントラセン結晶が、基板に析出したためと考える。そのため、引き上げる速度が遅いほど析出されるアントラセン分子が多くなると考える。

また、トルエンは PET 基板に対して濡れ性がよい。そのため、基板との粘性抵抗が小さくなり、大きな結晶にならない。ディップコート法は引き上げながら乾燥させることで膜をつくる。より、大きな結晶をつくる方法の一つとして、基板の濡れ性を悪くすることが挙げられる。

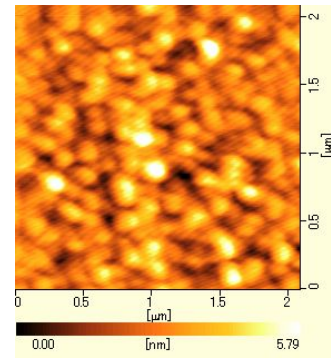
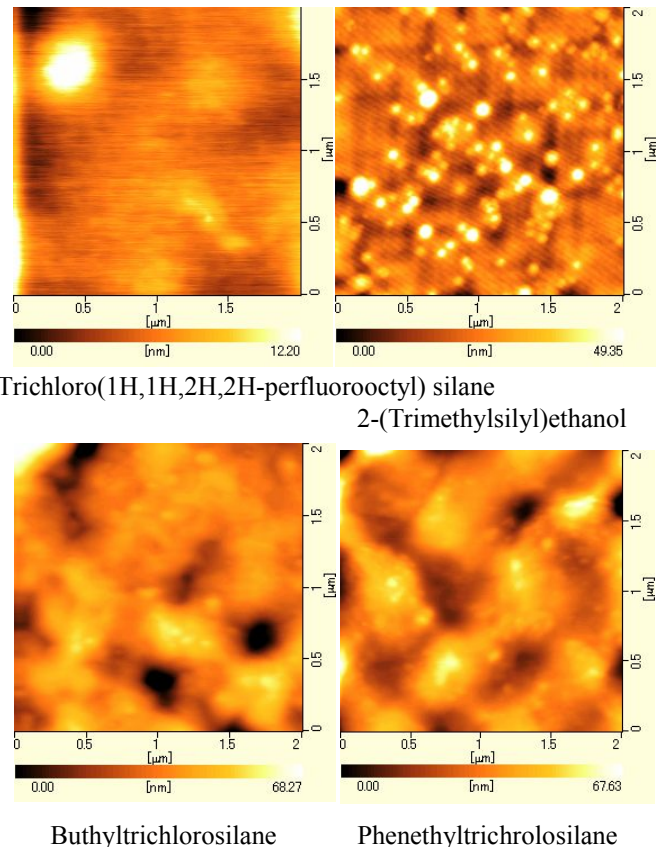


図 12 PET Substrate



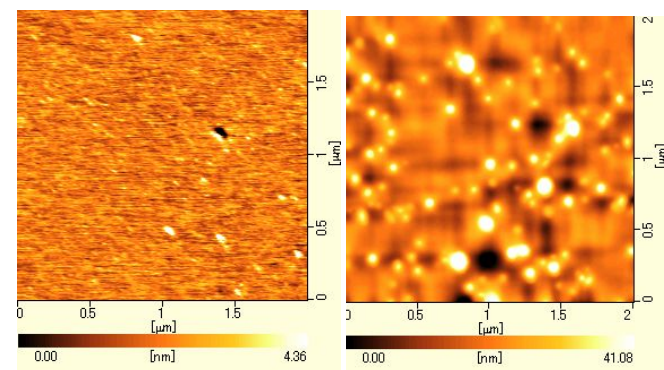
Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane

2-(Trimethylsilyl)ethanol

Buthyltrichlorosilane

Phenethyltrichlorosilane

図 13 表面処理後の基板表面



Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane

2-(Trimethylsilyl)ethanol

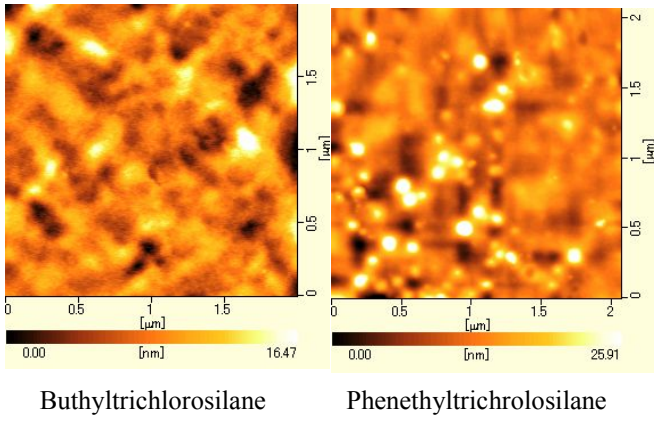
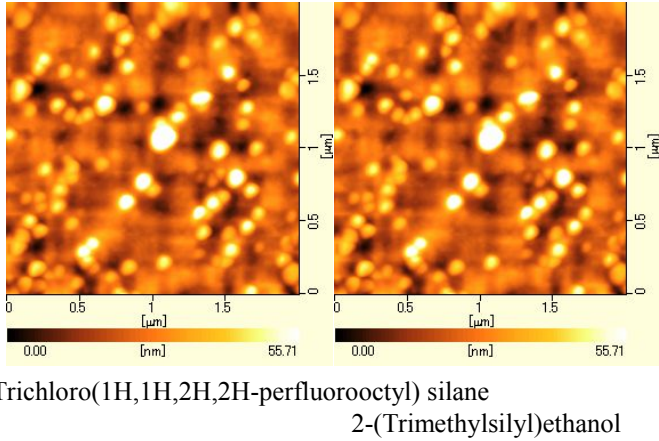
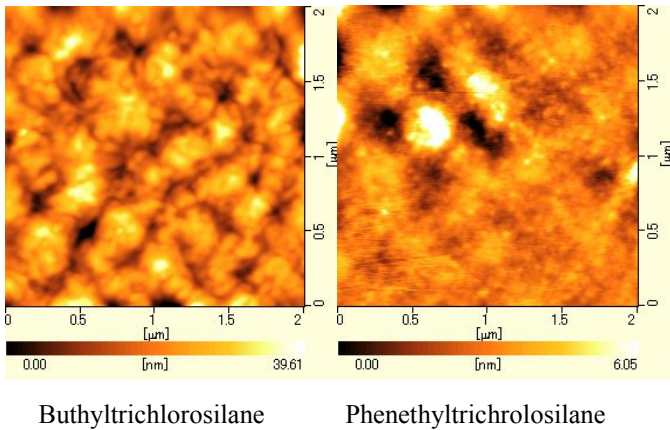


図 14 表面処理後の基板表面 滴下量 1 $\mu$ l



Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane  
2-(Trimethylsilyl)ethanol



Butyltrichlorosilane Phenethyltrichlorosilane

図 14 表面処理後の基板表面,滴下量 1 $\mu$ l,乾燥時間 30min

濡れ性が悪くなると基板粘性抵抗が大きくなり、その結果大きな結晶に成長すると考える。

基板占有率で引き上げ速度が 2 $\mu$ m/s のときに一番大きな値となったのは、基板表面上の細かいキズが結晶核の原因となり、結晶の本数が増えたことで一番大きな値になったと考える。

以上のことより、架橋構造として利用する結晶はより多くの電流が流れるため、結晶の幅が広い方が良く考える。しかし、結晶の幅が大きくなりすぎると 1 画素が大きくなってしまふ。さらに、現段階では、帯状の結晶を任意の場所に成長させることはできていないので、電極間を架橋する確率を上げるべく、基板占有率が高い方が望ましい。以上のことを考慮すると、引き上げ速度 2 $\mu$ m/s が最適値であると考えられる。

#### ・結晶構造

XRD 結果より、25.3°のピーク 53.2°のピークに比べて強いピークになっており、(-202)面を優先的に配向した配向膜であることが分かった。アントラセンは図 15 のように

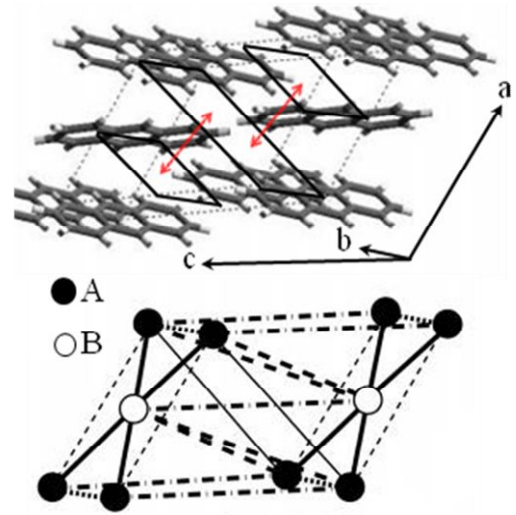


図 15 アントラセンの結晶構造

単斜晶構造をとり、Fig.5.5(a)の赤線線の矢印で示した間隔が格子間隔  $d=0.35\text{nm}$  であると考えられる。

Fig.5.6(b)で観察したステップ高さは、XRD の格子間隔の 2 倍の値となっている。Fig.5.6(b)のステップは Fig.5.5(b)の A-A 間か B-B 間の間隔で観察されていると考える。

#### ・ぬれ性

トルエンはベンゼン環をもつ極性のない構造をしているので、疎水性に近い性質をしている。そのため、基板上をトルエンと同じベンゼン処理したことでぬれ性がよくなっている。また、撥水は極性やベンゼン等、材料にかかわらずはじいてしまう。結晶を形成したくない処に撥水处理を施せば任意の箇所に結晶を形成できると考える。

基板上を親水处理しても無処理のときと変化がない。これは、親水处理が極性をもった液体にはぬれ性が良くなるが、トルエンが極性をもたない構造をしているので、基板処理の効果が影響されないためと考える。基板を撥水处理すると、結晶は何も成長しなかった。撥水处理とし、材料をはじいてしまったため、基板に結晶が付着する核ができなかったためと考える。基板を疎水処置すると帯状結晶の本数が増えて、基板を占める割合が上がっていた。これは、ぬれ性がわるくなることによって、基板の粘性抵抗が大きくなり、その結果、より多くの溶液が基板に残ったため大きな結晶になった。基板上をベンゼン処理すると帯状結晶の本数が減っている。疎水处理されたときは反対に、基板との粘性抵抗が少なくなったため、基板に残る溶液が少なくなり、結晶の本数が無処理に比べて少なくなったと考える。

今回基板の表面処理を行った理由はリソグラフィやメタルマスクによる電極のパターニングを行う際に帯状結晶の位置制御を目指すためである。今回の結果から、位置制御を行うのに最適な表面処理は電極間を疎水、電極上をベンゼン、基板上を撥水とするのが良いと考える。電極間のみには結晶が成長することが理想なので、基板上には成長する必要がなく、電極間に結晶が成長しやすいように電極間を疎水性にし、電極上には結晶が成長しにくいようにベンゼン処理とすることで解決する。

基板上の表面処理を行う材料を 15 $\mu$ l 滴下した場合、平均面粗さは粗く、高低差の大きな表面形状をしている。一般的な有機 EL 素子は全体でも数百 nm であり、面の粗さや高低差が数十 nm というのは素子に影響がでることが考えられる。そのため、表面処理の最適化を行い、平坦な面を作る必要がある。表面処理を行う材料の滴下量

を減らすことで、全ての処理で平均面粗さ、最大高低差が改善された。滴下していた量が多かったため、厚膜となったと考える。滴下量に加えて、乾燥時間を短くしたことで、ButhyltrichlorosilaneとPhenethyltrichlorosilaneは平均面粗さと最大高低差が改善された。乾燥時間が短いことで、材料が堆積される量も少なくなり、平均面粗さや最大高低差が改善されたと考える。

## 7. まとめ

### ・針状結晶の評価

トルエンに溶解したアントラセン飽和溶液が、ディップコート法の引き上げ速度に対して、どのような形状の結晶に成長するかを探索した。また、デバイス応用を目指した上で最適な結晶成長条件を検討した。

引き上げ速度が遅いほど大きな結晶となった。これは、トルエンが揮発性が高く、常温でも蒸発することから引き上げている途中で溶けきれなくなったアントラセン分子が析出したためであると考えた。今回は $1\mu\text{m/s}\sim 600\mu\text{m/s}$ の範囲で速度のパラメータを振った。その結果、結晶の幅、基板占有率を考慮して引き上げ速度 $2\mu\text{m/s}$ が最適値であると結論づけた。理由は結晶の幅が広い方がより多くの電流が流れるが、広すぎると1画素当たりも大きくなってしまふこと、電極間を架橋する確率が上がることを考慮した結果である。

アントラセン結晶の表面形状はステップ・テラス構造を観察できた。ステップ高さがXRD結果の格子間隔が $0.35\text{nm}$ の2倍の値であった。単斜晶構造をとるアントラセン結晶の間隔と一致していた。結晶表面は(-202)面を優先的に配向した配向膜だった。

PL測定の結果より、アントラセン特有の波長を観測でき、青色発光を確認した。これにより、架橋構造による発光の可能性を示唆できた。

### ・表面処理効果

電極のパターニングを行い、結晶の成長を制御するために最適な表面処理の方法の検討を行った。基板上を親水・撥水・疎水・ベンゼンと処理し、無処理の基板と比較した。トルエンを用いてぬれ性の確認をした後、アントラセン溶液でディッピングを行った。ディッピングした結果、親水処理では効果が小さく、撥水処理では結晶は得られなかった。疎水処理では無処理よりも基板占有率が向上しており、ベンゼン処理では針状結晶の本数が減少しており、基板占有率が減少していた。表面処理方法の最適化を行った結果、処理材料の滴下量と乾燥時間を短くすることで平均面粗さと最大高低差が改善された。今回の結果より、基板の表面処理の最適な方法は基板上と撥水処理し、電極間を疎水処理とし、電極上をベンゼン処理とするのが最適であると考えた。これは電極間のみ結晶が成長することを狙っており、基板上が撥水処理となることで、結晶が成長せず、電極間を疎水処理にすることで、成長確率が増加すると考える。これにより、結晶成長の位置制御ができると考える。

## 8. 参考文献

- [1] 映像情報メディア学会編、電子情報ディスプレイハンドブック、培風館 (2001)
- [2] 西久保靖彦著、図解入門よくわかる最新ディスプレイ技術の基本と仕組み、株式会社 秀和システム (2004)
- [3] 映像情報メディア学会 編：電子情報ディスプレイハンドブック、培風館 (2001)
- [4] 佐々木 昭夫 苗村 省平：液晶ディスプレイのすべて、工業調査会 (1993)
- [5] 西久保 靖彦：大画面・薄型ディスプレイの疑問 100、ソフトバンククリエイティブ (2009)
- [6] 鈴木 八十二：トコトンやさしい液晶の本、日刊工業

新聞社 (2002)

- [7] 内池 平樹 御子柴 茂生：プラズマディスプレイのすべて、工業調査会 (1997)
- [8] 西久保 靖彦：図解入門よくわかる最新ディスプレイ技術の基本と仕組み、秀和システム (2004)
- [9] S. Itoh, M. Tanaka, and Y. Obara : *J. Vac. Soc. Jpn.* **49** (2006)
- [10] JEITA 編：FPD ガイドブック、文祥堂印刷株式会社 (2003)
- [11] 横井 利彰：電子ペーパーがわかる本、工業調査会 (2002)
- [12] P. Yimsir, and M. R. Mackley: *Chem. Eng. Sci.* **61** (2006) 3496
- [13] 上羽 牧夫、結晶成長のしくみを探る、共立出版株式会社 (2002)
- [14] 佐々木 義典、結晶化学入門、朝倉書店 (1999)
- [15] P. Zhang, J. Deng, X. Zeng, Z. Liu, Y. Qiu, H. Zhong, Y. Fan, J. Huang, J. Zhang, and K. Xu: *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 4708.