

静電塗布法と低蒸気圧液体膜を用いる制御された面内ドーピング プロファイルを有する薄膜有機単結晶の成長

Growth of thin film organic single crystals with controlled in-plane doping profile by a novel method using electro spray and low vapor pressure solvent

上智大理工¹, 上智ナノテクセンター² ○竹内 啓太¹, 安部 僚吾¹, 菊池 昭彦^{1,2}

Sophia Univ.¹, Sophia Nanotech center.², Keita Takeuchi¹, Ryogo Abe¹, Akihiko Kikuchi^{1,2}

E-mail: kikuchi@sophia.ac.jp

背景: 有機半導体への分子ドーピング技術は、発光波長制御やキャリア輸送制御を可能とするデバイス応用上のキーテクノロジーとして期待されるが、薄膜単結晶へのドーピング技術はまだ初期的段階にある[1]。本報告では、溶液法での有機薄膜単結晶成長において、制御性の高い分子ドーピング法を提案し、薄膜単結晶の面内方向でドーピング領域とノンドーピング領域を作り分けるドーピングプロファイル制御について報告する。結晶成長法には、低蒸気圧液体薄膜を結晶成長場とし溶質を静電塗布法で供給する手法[2]を用い、ワイドギャップ蛍光性低分子である 2-(4-tert-Butylphenyl)-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) 薄膜単結晶に対して、赤色レーザー色素である 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4-H-pyran (DCM) のドーピング領域制御に成功した。

実験: 基板には、ITO コートガラス、低蒸気圧液体には油状液体である Bis(2-ethylhexyl)sebacate (セバシン酸ジオクチル) を、溶質にはホスト単結晶材料として PBD とゲスト材料として DCM を用いた。最初に、室温(25°C)において飽和量(2.5~3.0 mg/ml)の PBD を溶解させた PBD 飽和セバシン酸を調整した。次に、親水化処理を施した基板の上に厚さ約 5 μm の PBD 飽和セバシン酸薄膜を形成した。この液膜に DCM 無添加溶液と DCM 濃度 5.0 wt% 溶液の 2 種類の溶液を静電塗布法で交互に噴霧して、ドーピング領域とノンドーピング領域の作り分けを行った。ノズル印加電圧は 5.2kV、引き出し電極電圧 3.0kV、基板温度は 25 °C とした。図 1 に、静電塗布法を用いた薄膜単結晶成長システムと薄膜結晶成長場の概要図を示す。

結果と考察: DCM 無添加および DCM 濃度 5.0 wt% の溶液を交互に噴霧することにより、面内でドーピング濃度が異なるドーピングヘテロ構造の作製を試みた。噴霧時間はそれぞれ 360min とした。図 2 に、噴霧終了後の基板表面の蛍光顕微鏡図を示す。PBD 本来の発光色である青紫色発光の領域と DCM ドーピングに起因する黄色発光の領域が、単結晶内の面内方向に作り分けられた。図 2(a) は、対辺長約 200μm であり、外周部に幅約 50μm の DCM ドーピング領域を有するの六角形板状結晶、図 2(b) は幅約 50μm で中心部に幅 40μm の DCM ドーピング領域を有

するストライプ状結晶である。これらの PBD 単結晶に対して波長 325nm の He-Cd レーザ励起による室温 PL スペクトル測定を行った結果を図 3 に示す。結晶内の青色発光が観察された領域では、波長 400nm にピークを持つ単峰性のスペクトルが得られ、黄色発光が観察された領域では、波長 400nm と DCM ドーピングに起因する 570nm にピークを持つ二峰性のスペクトルが得られた。これらの結果から、静電塗布と低蒸気圧液体薄膜を組み合わせた手法により、面内のドーピングプロファイルを設計可能な板状有機単結晶の成長が可能であることが示された。

謝辞: 本研究の一部は、JSPS 科研費 JP16K14260 および JP17H02747 の援助を受けて行われた。

参考文献: [1] R. Ding et al., Adv. Funct. Mater. 27 (2017) 1604659. [2] H. Ueda et al., Phys. Status Solidi B. 255 (2018) 1700351.

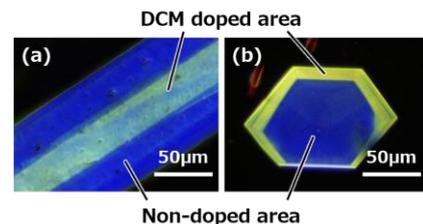


Fig.2. Fluorescence microscopy images of typical crystals precipitated at ITO substrate surface after spraying DCM concentration 5.0 wt% solution and DCM-free solution.

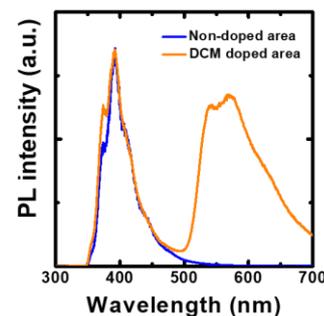


Fig.3. PL spectra of non-doped area and DCM doped area of a PBD thin film single crystal.

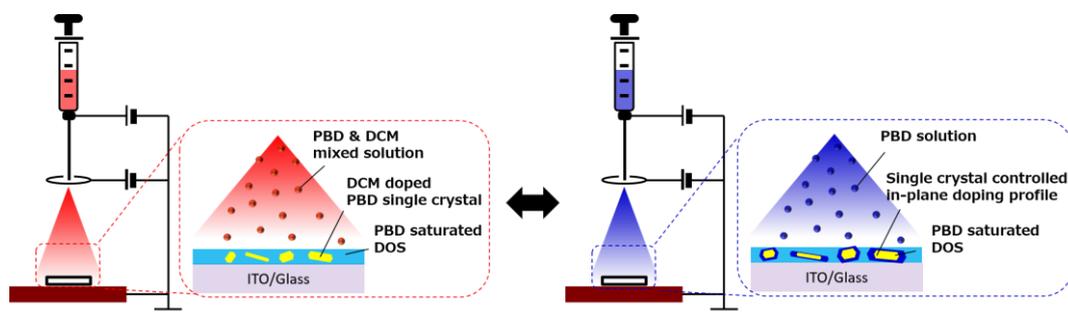


Fig.1. A schematic view of the thin film single crystal growth system using an ES method and a low vapor pressure liquid.