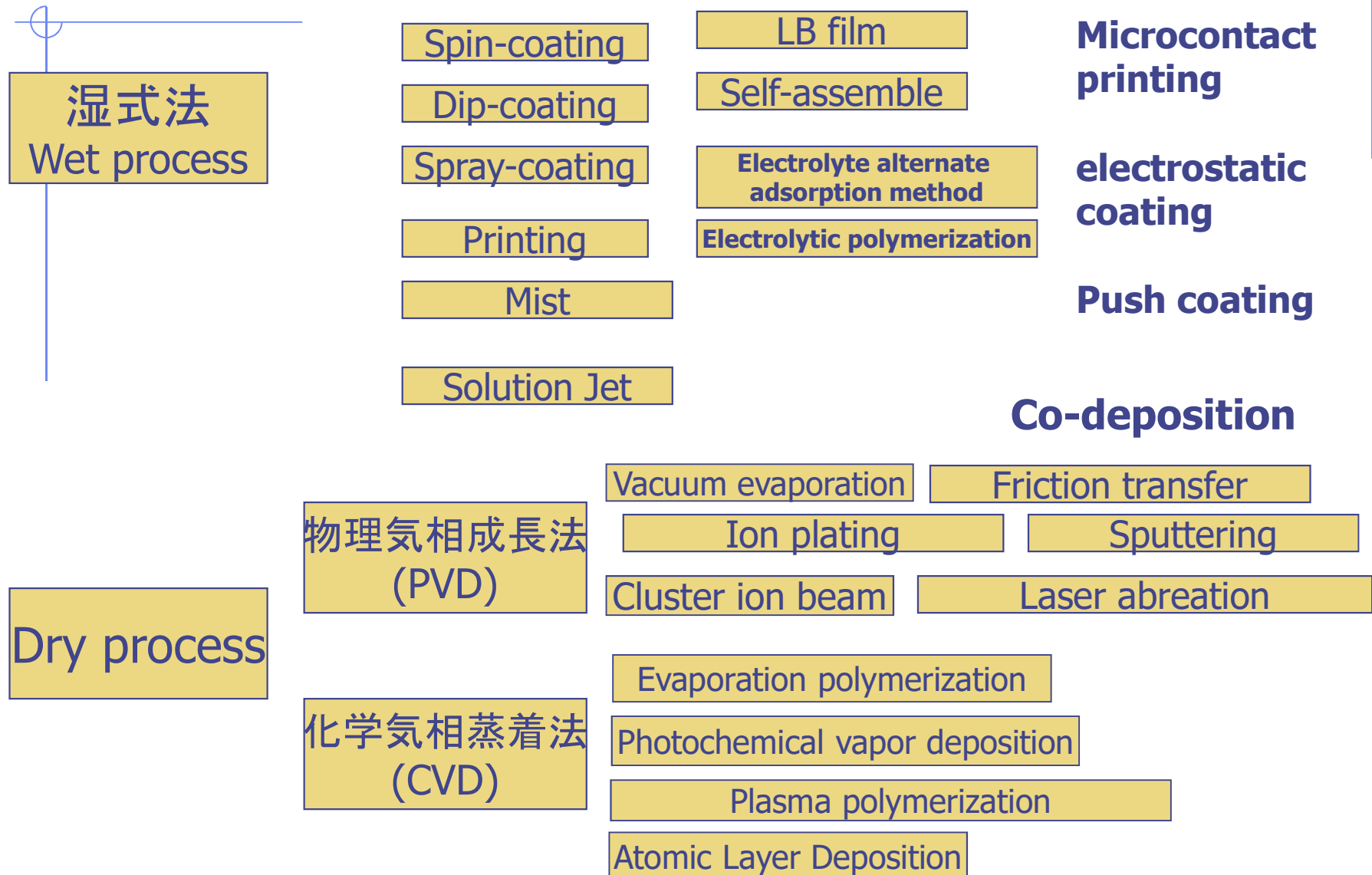


# Methods to fabricate thin films of functional organic materials

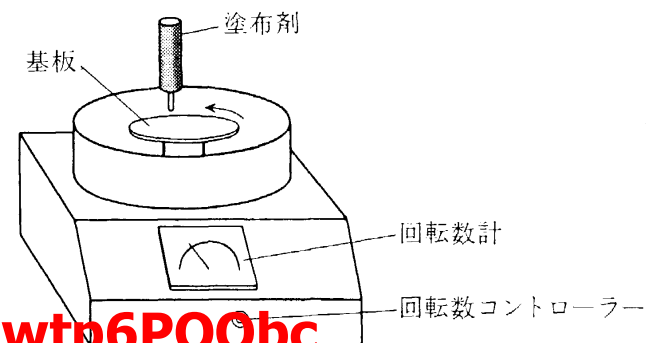


# Spin-coating



有機材料を適当な溶媒に溶かして、回転する基板上に滴下して成膜する手法

- 溶液濃度、滴下量、溶媒の蒸発速度と回転速度で膜厚を制御。
- 数100～数千nm程度の範囲の膜形成
- 一般に溶媒の揮発性が高いほど均一な膜が得られる。
- 水溶液などではまだらな膜になる。
- 非接触で回転力以外のエネルギーが加わらないため、薄膜形成時に膜の性質が変化しない。
- リソグラフィー用のレジスト、絶縁膜、保護膜などに利用
- 装置が無ければ、ハンドドリルでも可。
- 溶媒の残留に注意
- 有機半導体を揮発性溶媒に溶かした場合、**0.5wt%**で一滴たらずと数十nm
- 流動配向するばあいもある



[https://www.youtube.com/watch?v=m\\_wtp6PO0bc](https://www.youtube.com/watch?v=m_wtp6PO0bc)



[https://www.youtube.com/watch?v=m\\_wtp6P00bc](https://www.youtube.com/watch?v=m_wtp6P00bc)



## Deposition of polymer films by spin casting: A quantitative analysis

José Danglad-Flores<sup>a,b</sup>, Stephan Eickelmann<sup>b</sup>, Hans Riegler<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Institut für Chemie, Technische Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Germany

<sup>b</sup> Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, D-14476 Potsdam-Golm, Germany



### HIGHLIGHTS

- A consistent and uncomplicated theoretical description for spin coating is reported.
- We show quantitative results.
- We present practical guidelines.
- Solution properties are investigated.

### ARTICLE INFO

**Article history:**  
Received 19 September 2017  
Received in revised form 10 October 2017  
Accepted 7 January 2018  
Available online 8 January 2018

**Keywords:**  
Spin-coating  
Spin-casting  
Polymer films

### 1. Introduction

Spin casting (spin coating) is a widely used technique to deposit films of uniform thickness on planar solid substrates (Frank et al., 1996; Larson and Rehg, 1997; Norrman et al., 2005). In this process a liquid melt or solution is deposited on a rotating substrate. During a transient period the combination of radial and hydrodynamic (viscous) forces will flatten the deposited liquid bulk into a planar film. With on-going rotation this planar film will continuously become thinner (Emslie et al., 1958; Acrivos et al., 1960). If the liquid film consists of a nonvolatile solute and a volatile solvent, film thinning also occurs due to solvent evaporation in addition to the hydrodynamic thinning. In the beginning, with thicker films, film thinning will be dominated by hydrodynamics. With thin films evaporation will dominate the film thinning process. Hence, to a first approximation spin casting of volatile liquids can be considered as a sequence of hydrodynamic planar film formation and thinning followed by evaporative thinning/drying of this film

(Meyerhofer, 1978). If the liquid consists of a mixture of a non-volatile solute and a volatile solvent, the solvent evaporation causes a continuous enrichment of the nonvolatile solution components. In the end, the solute will be deposited as a dry film.

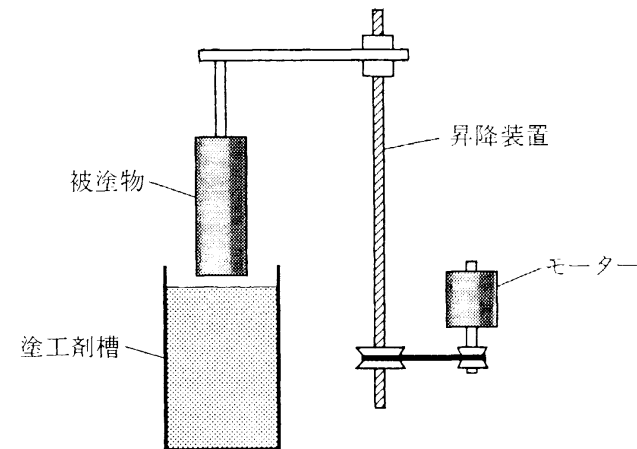
Even assuming idealized hydrodynamic and evaporative behavior, film thinning and the accompanying solute enrichment is a rather complicated process, because the increasing solute concentration has an influence on the hydrodynamic and on the evaporative properties of the film. Viscosity and evaporation behavior change continuously during film thinning. In addition, because the evaporation occurs from the film surface, the vertical solute concentration profile within the thinning film changes with time, possibly leading to a high solute enrichment close to the surface (“skin formation” (Haas et al., 2000), “crust” effect (De Gennes, 2002)). The combined process of hydrodynamic and evaporative film thinning has been investigated in quite a number of theoretical and experimental studies (Meyerhofer, 1978; Shimoji, 1987; Bornside et al., 1989; Jenekhe, 1984; Lawrence, 1988; Flackr and Soong, 1984; Ohara et al., 1989; Lawrence, 1990; Reisfeld et al., 1991a,b; Shimoji, 1989; Sukanek, 1991).

\* Corresponding author.

E-mail address: [hans.riegler@mpikg.mpg.de](mailto:hans.riegler@mpikg.mpg.de) (H. Riegler).

# Dip coating

静止した塗布材槽から基板を一定速度で垂直に引き上げる方法。



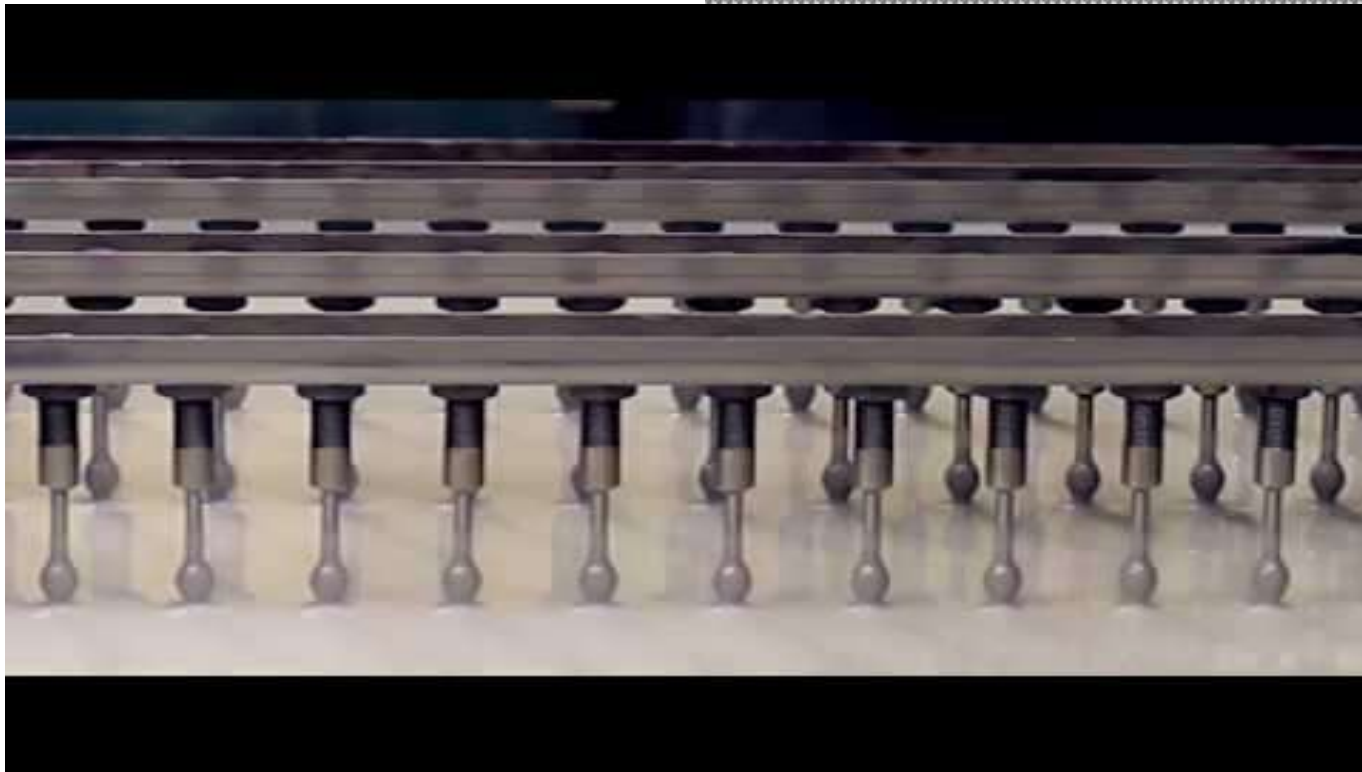
複写機の感光体ドラムの製造方法として古くから用いられてきた。

ドラム状有機感光体の場合は膜の表面平滑性に優れ、大量生産にも向いているが、通常の有機薄膜作製にはそれほどでもない。

引き上げ速度や方向が膜の配向に影響。

<https://www.youtube.com/watch?v=ibERL49-m-w>

<https://www.youtube.com/watch?v=KirDBLMWhkM>



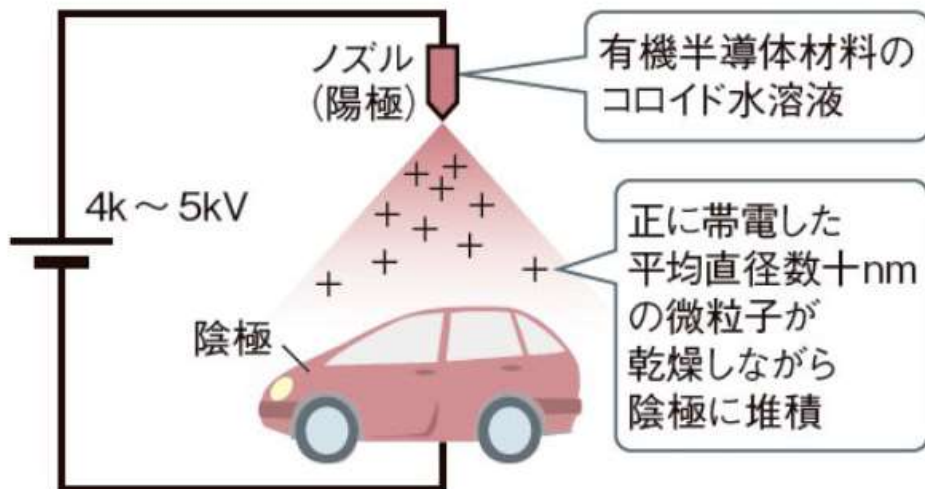
<https://www.youtube.com/watch?v=ibERL49-m-w>

<https://www.youtube.com/watch?v=KirDBLMWhkM>



# Electrostatic coating

(a) 静電噴霧堆積法の概要



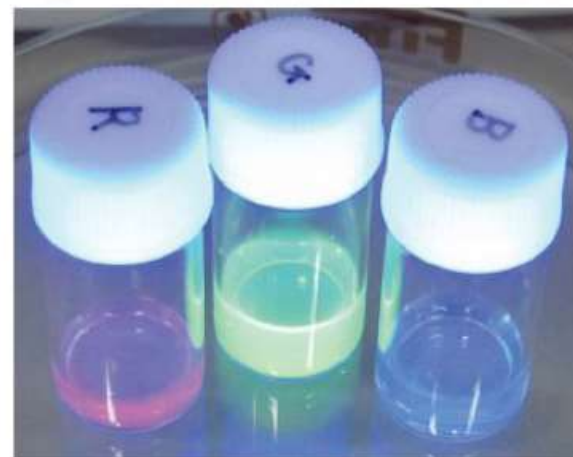
(b) 実演の様子

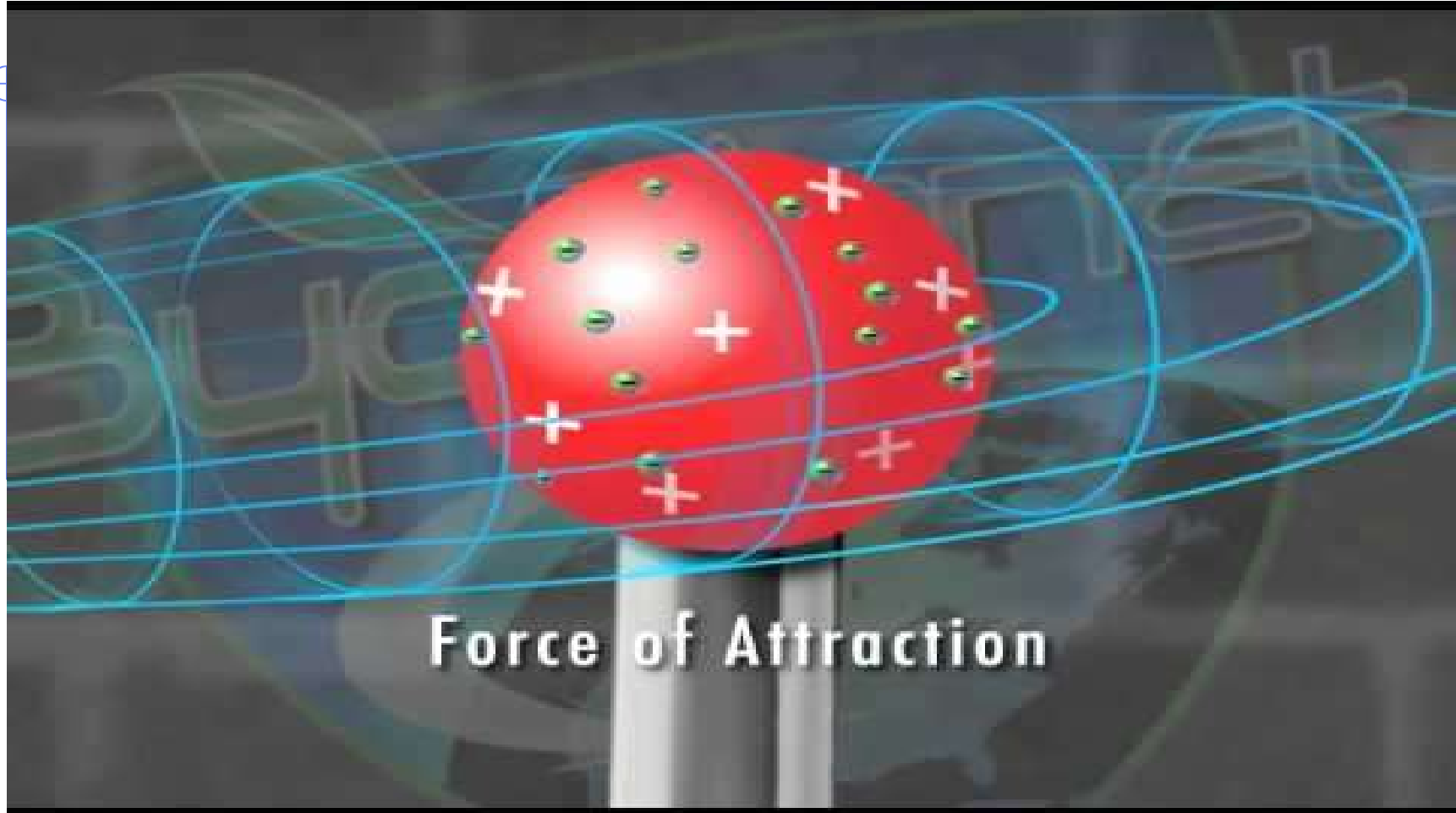


(c) p型とn型材料のコロイド水溶液



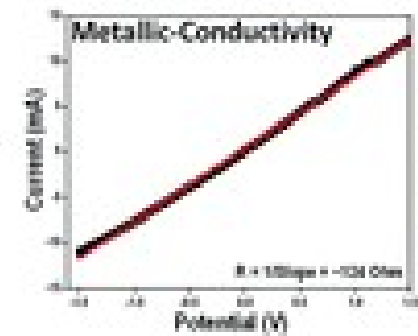
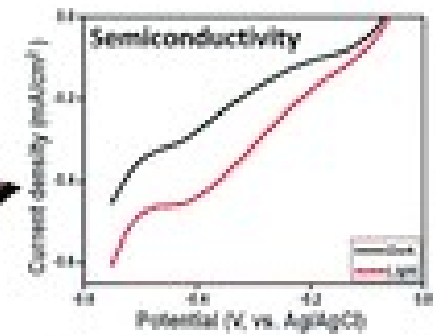
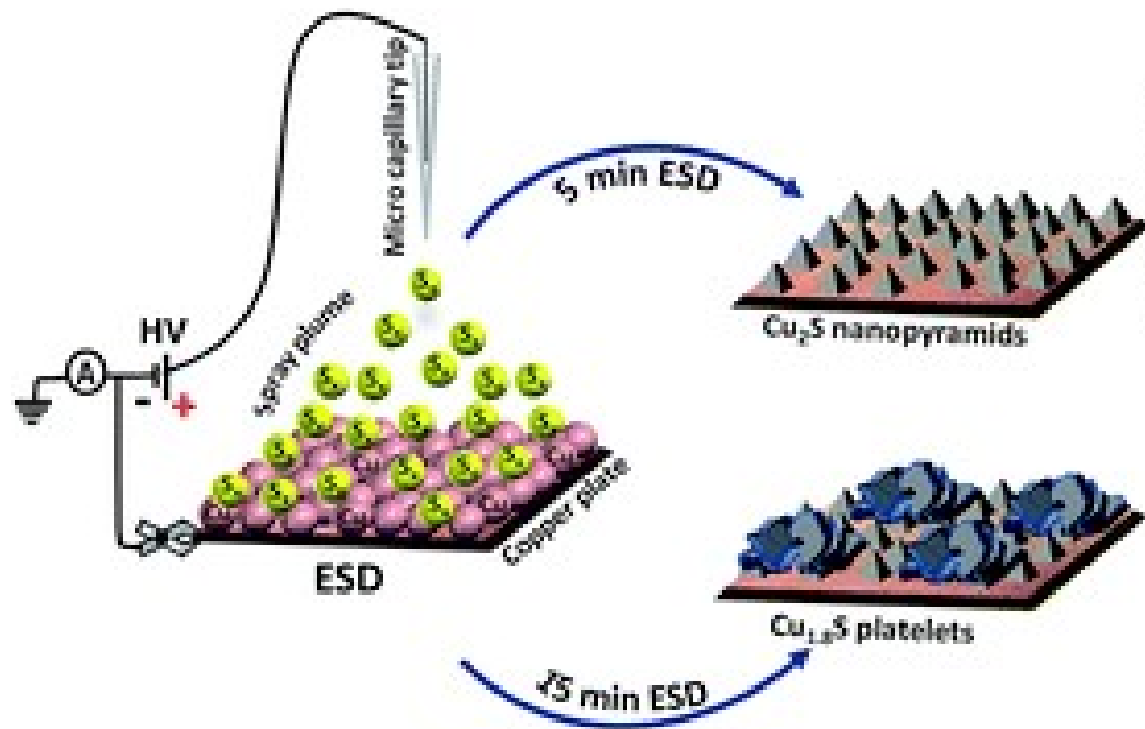
(d) RGB各リン光発光材料のPL発光の様子





<https://www.youtube.com/watch?v=LAEGkaqKZhQ>





## エレクトロスピンニングについて

エレクトロスピンニング法は、多様な材料（主にポリマー）をナノファイバー形状へ紡糸できること、またファイバー形状のコントロールが比較的簡便であることが特長です。これまでの研究から、工業用熱可塑性ポリマー、生分解性ポリマー、ポリマーブレンド、そして、無機化合物を混入した複合材のファイバーがエレクトロスピンニング法によって紡糸されています（図1）。ここ数年では、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、チタン酸ジルコン酸鉛等のセラミックスナノファイバーの作製例が、盛んに報告されています。通常、エレクトロスピンニング法では、溶媒に材料を溶解した溶液を紡糸材料として用います。

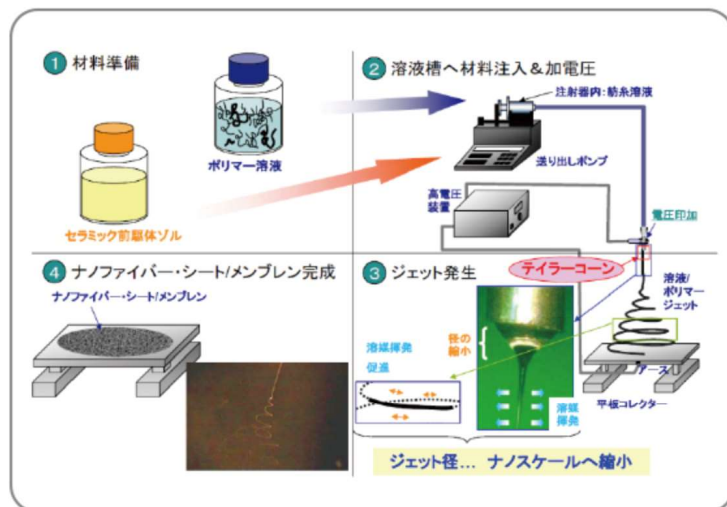
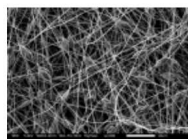


図1 エレクトロスピンニング法の原理

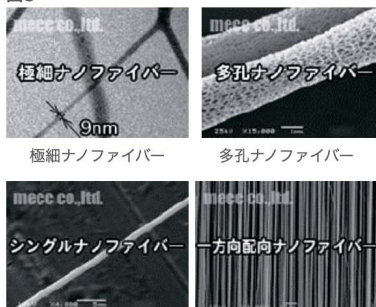
エレクトロスピンニングの原理は、図1に示すように、高圧電源、ポリマー溶液・貯蔵タンク、紡糸口、および、アースされたコレクターからなります。ポリマー溶液はタンクから紡糸口まで一定の速度で押し出されます。紡糸口では、10～30 kVの電圧が印加されており、電気引力がポリマー溶液の表面張力を越える時、ポリマー溶液のジェットがコレクターに向けて噴射されます。この時、ジェット中の溶媒は徐々に揮発し、コレクターに到達する際には、ジェットサイズがナノレベルまで減少します。

図2



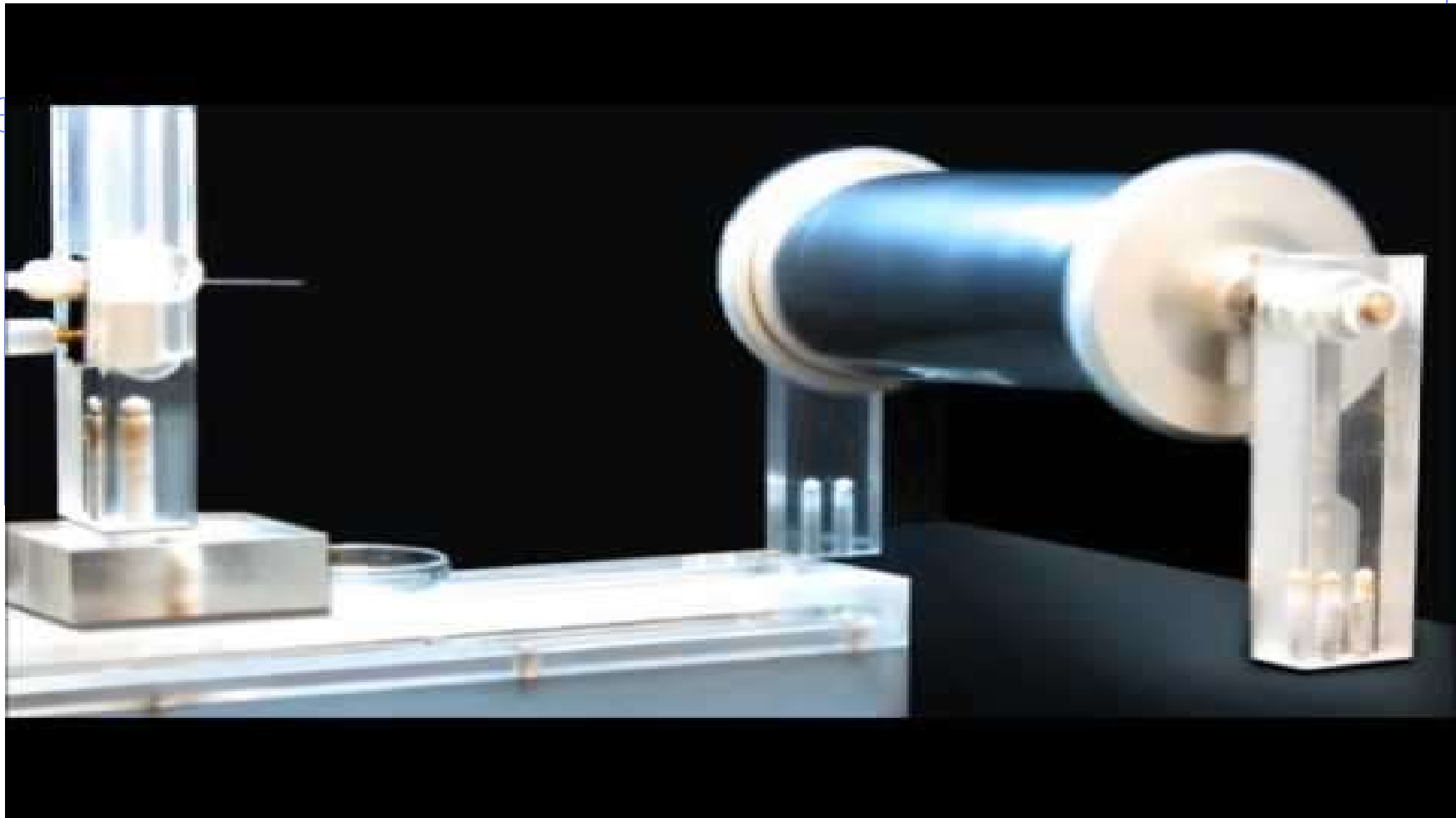
紡糸したファイバーは、図2に示すような膜を形成します。このときのファイバーの配向は、コレクターに依存します。ナノファイバー膜は、単位体積あたりの総表面積が従来のマイクロサイズのファイバー膜を、はるかに凌駕することが知られており、この結果、ナノファイバーに化学的または物理的修飾を行うことで新奇的な特性を得られ、様々な分野に 응용が期待されています。

図3



<https://www.mecc-jp.com/nano/technology01.html> 一方向配向ナノファイバー

<https://www.youtube.com/watch?v=sQ8RPX-jrwo>

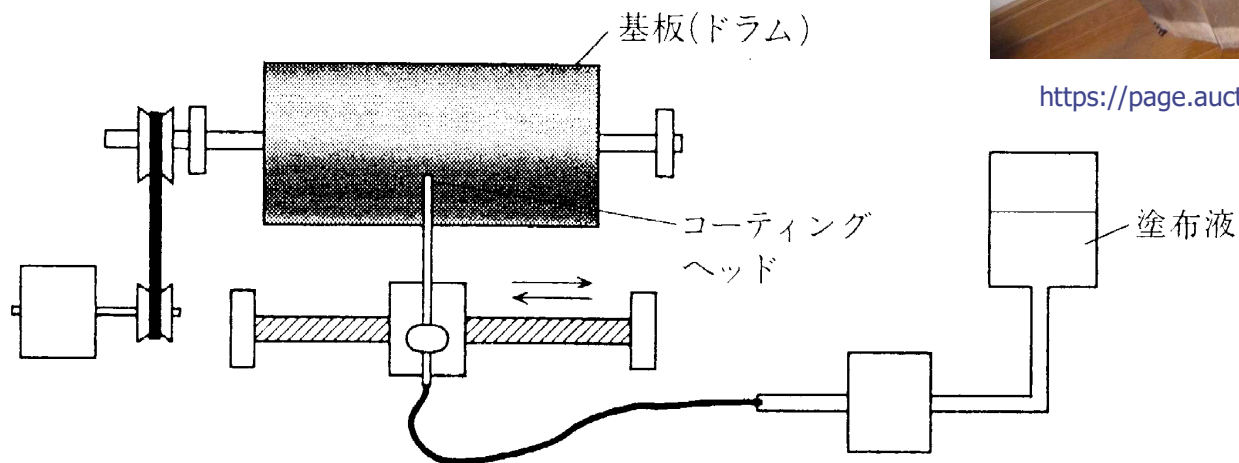


[https://www.youtube.com/watch?v=w\\_QWZoZcW44](https://www.youtube.com/watch?v=w_QWZoZcW44)

# Spray coating



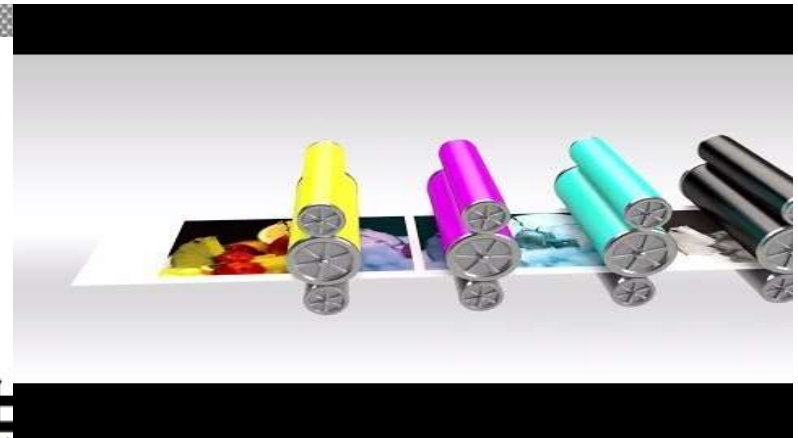
<https://page.auctions.yahoo.co.jp/jp/auction/h554680862>



基板に噴霧ノズルから塗液を噴霧する。

量産性に優れ、1回あたりの塗布量が少なくすむ。  
(スピコートでは溶液の大半をすてている)

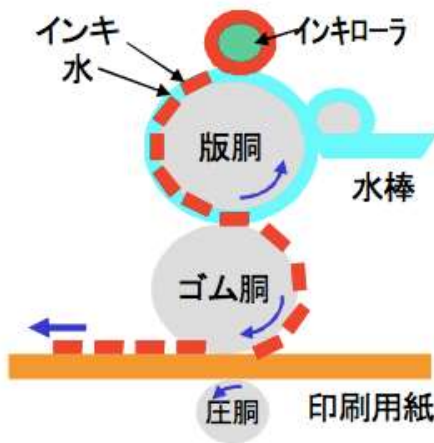
# Printing technique



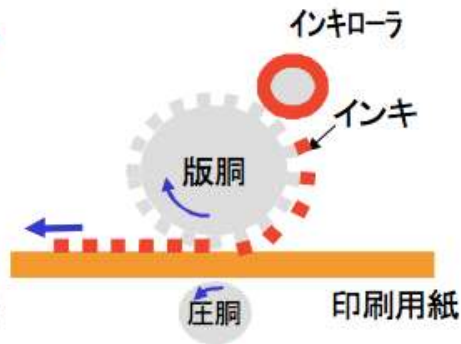
## 各種印刷法

富士フィルム

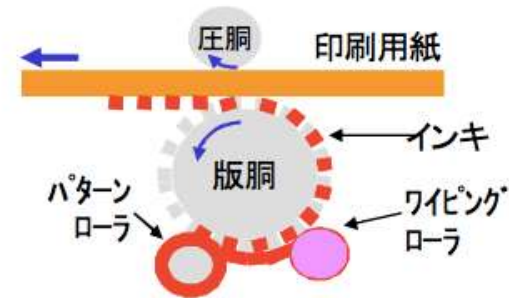
a) オフセット印刷



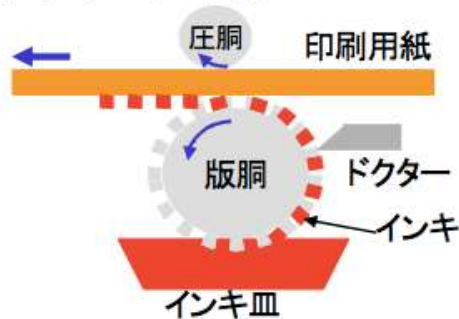
b) 凸版印刷



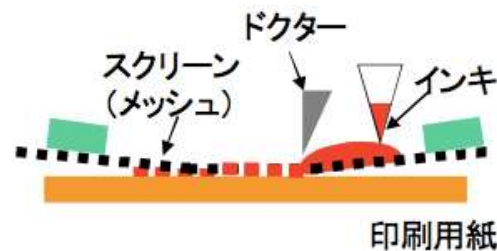
c) 凹版印刷



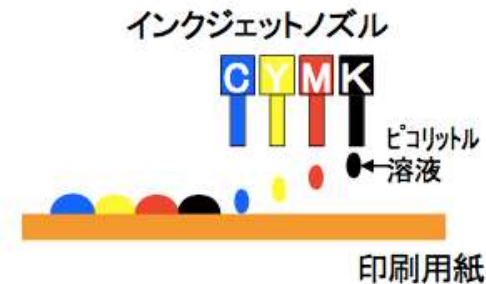
d) グラビア印刷



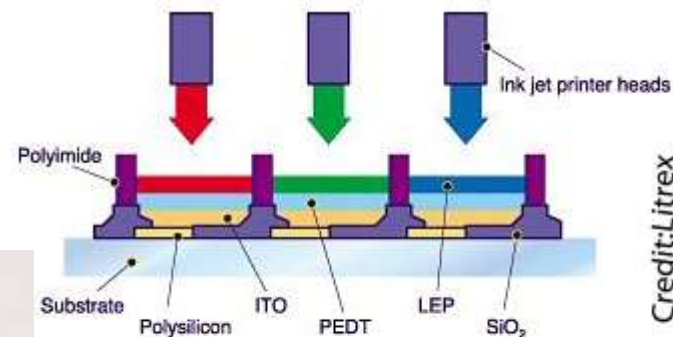
e) スクリーン印刷



f) インクジェット印刷



# Inkjet printing



Credit:Litrex

Inkjet printing for OLED

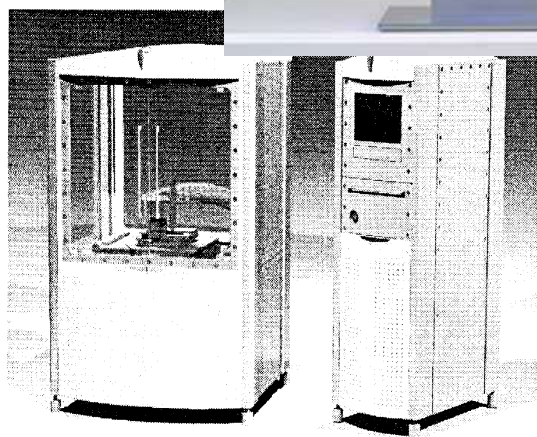


写真3 200 mm □ 基板対応高分子有機ELインクジェット装置「Litrex 80 L」

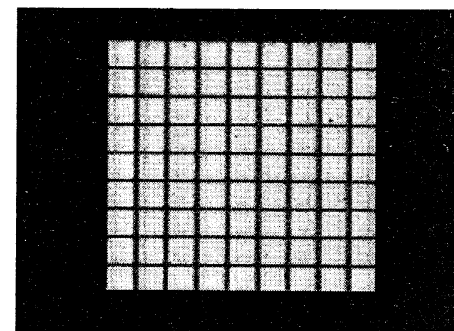


写真2 インクジェット法によって塗布形成した画素アレイのフォトルミネッセンス像（適切なインクフォーミュレーションにより膜厚ムラがほとんど見えない）

有機半導体を溶媒に溶かしてインクとしインクジェット印刷を行う。有機EL素子のRGBの塗り分けなど



HOME

企業情報

HOME + JOLEDが世界初、印刷方式有機ELパネルを製品化 12月5日より出



JOLEDが世界初、印刷方式有機ELパネルを製品化 12月5日より出荷開始

21.6型4K高精細の印刷方式有機ELパネル、順次製品展開予定



株式会社JOLED（ジェイオーレッド、本社：東京都千代田区、代表取締役社長：東入來信博）は、RGB印刷方式による有機ELパネルを世界で初めて製品化し、2017年12月5日より出荷を開始しました。

<https://www.youtube.com/watch?v=du6bkrLOkhU>



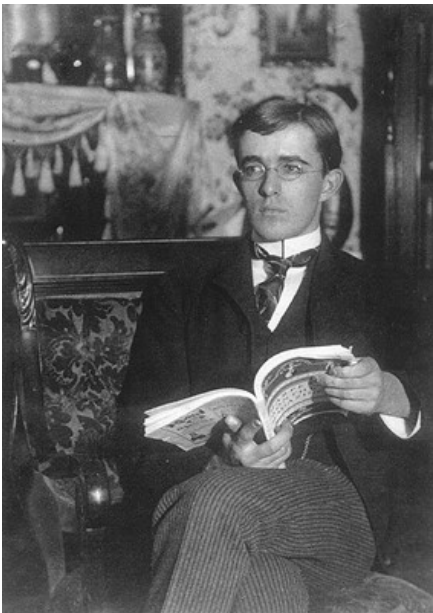
<https://www.youtube.com/watch?v=ya5o5AEYX3g>



# Langmuir-Blodgett Film

**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る方法**

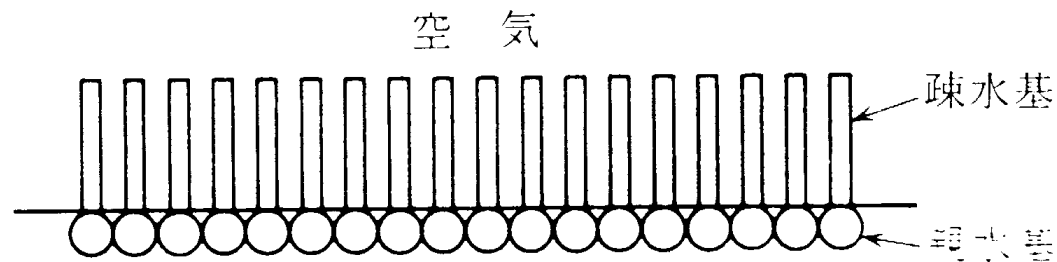
**1935年にI.LangmuirとK.B.Blodgettにより開発された。**



- ◆表面吸着、金属の仕事関数、熱放出等
- ◆Langmuir Blodgett (LB) 膜
- ◆表面科学における数々の業績
- ◆1932 Nobel賞 Surface Chemistry

General Electric Company (GE)

# Hydrophilic and Hydrophobic groups



## Hydrophobic

疎水性

飽和炭化水素 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ )

不飽和炭化水素 ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ )

ハロゲン化物 (F, Cl, Br, I), ニトロ化物 ( $\text{NO}_2$ )

エステル ( $-\text{COOCH}_3$ ), エーテル ( $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ )

ケトン ( $-\text{CO}-$ )

アルデヒド ( $\text{CHO}$ ), アミン ( $\text{NH}_2$ ), アルコール ( $\text{OH}$ )

脂肪酸 ( $\text{COOH}$ )

硫酸エステル ( $\text{OSO}_3\text{H}$ )

スルホン酸 ( $\text{SO}_3\text{H}$ )

親水性

## Hydrophilic

# Apparatus for LB film fabrication

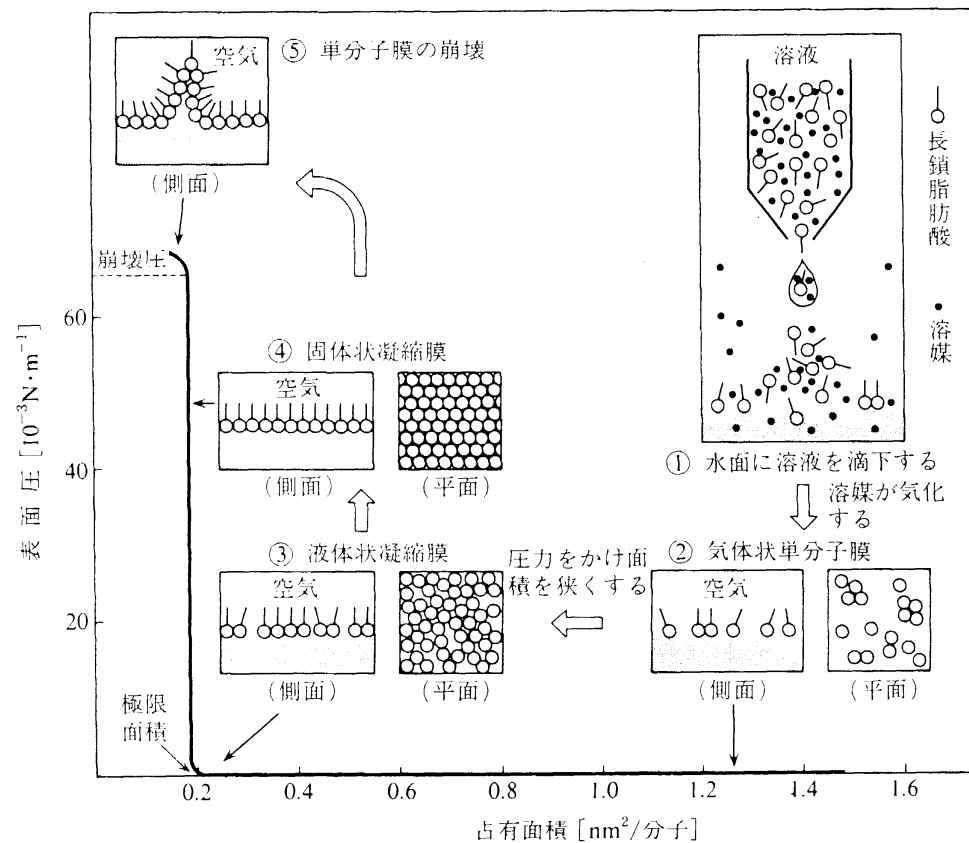
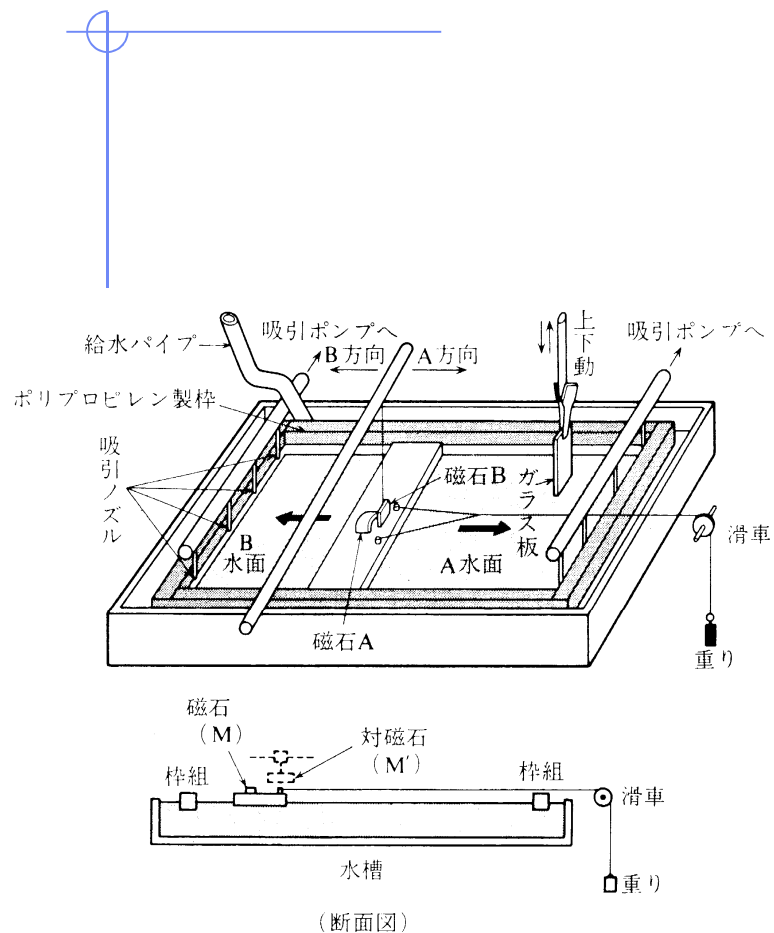


図 5.5 長鎖脂肪酸の単分子層の形成過程 (入山啓治, 現代化学, 東京化学同人, 7月号(1984), p. 60より)

# Vertical dipping method

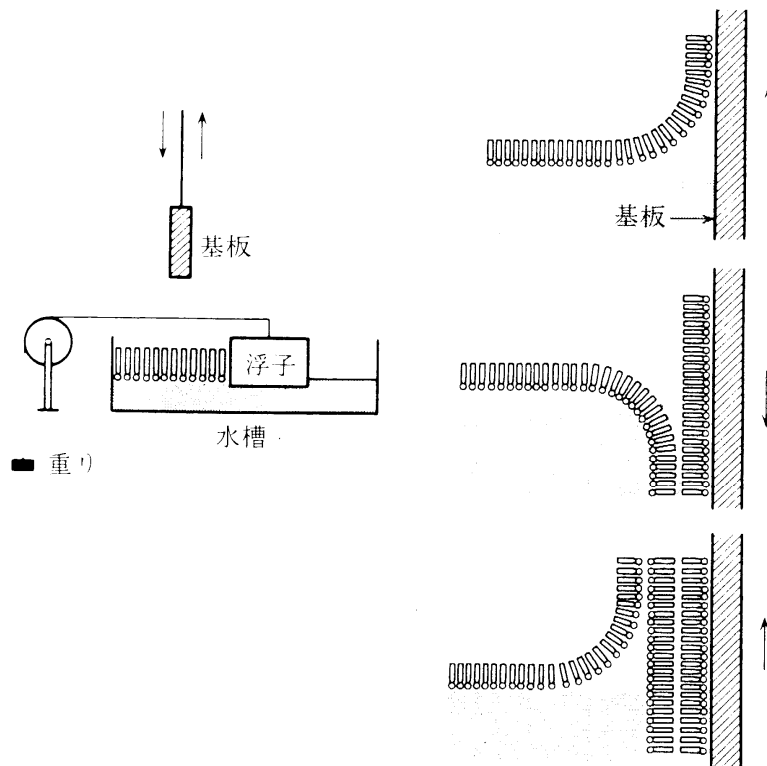


図 5.7 垂直浸漬法による単分子層の累積

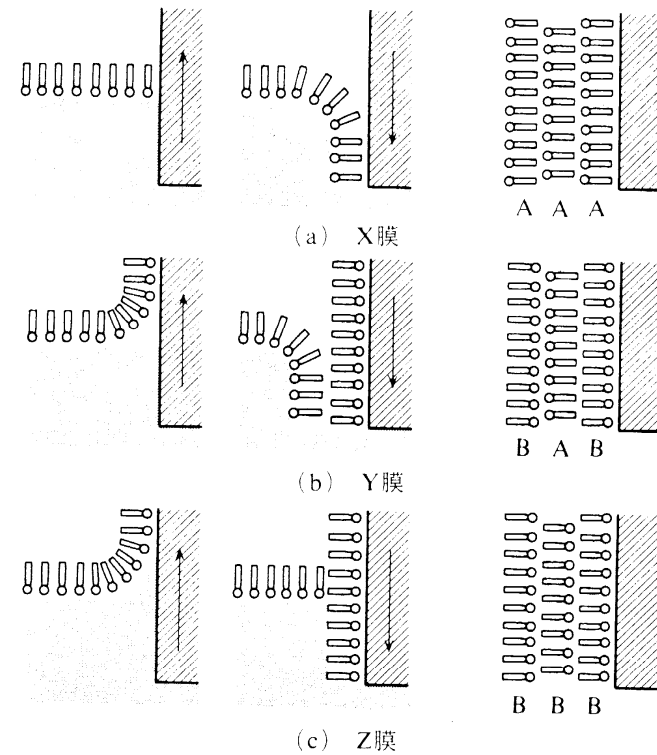


図 5.8 LB膜の累積の型

# Horizontal lifting deposition

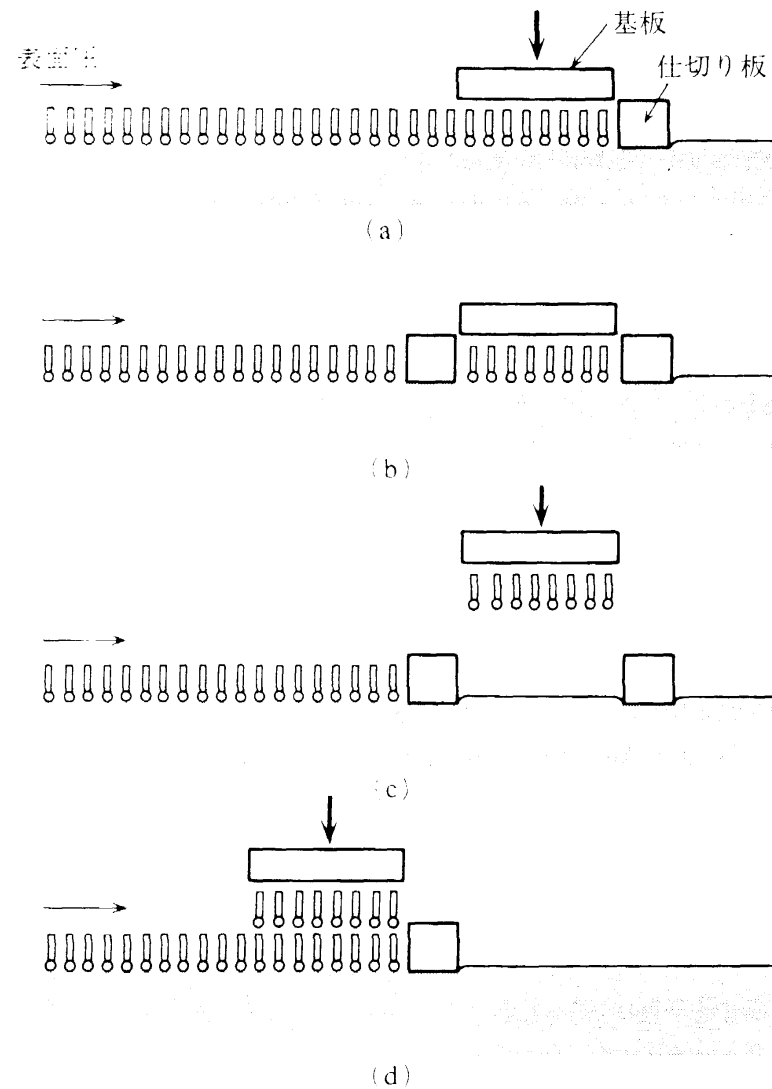
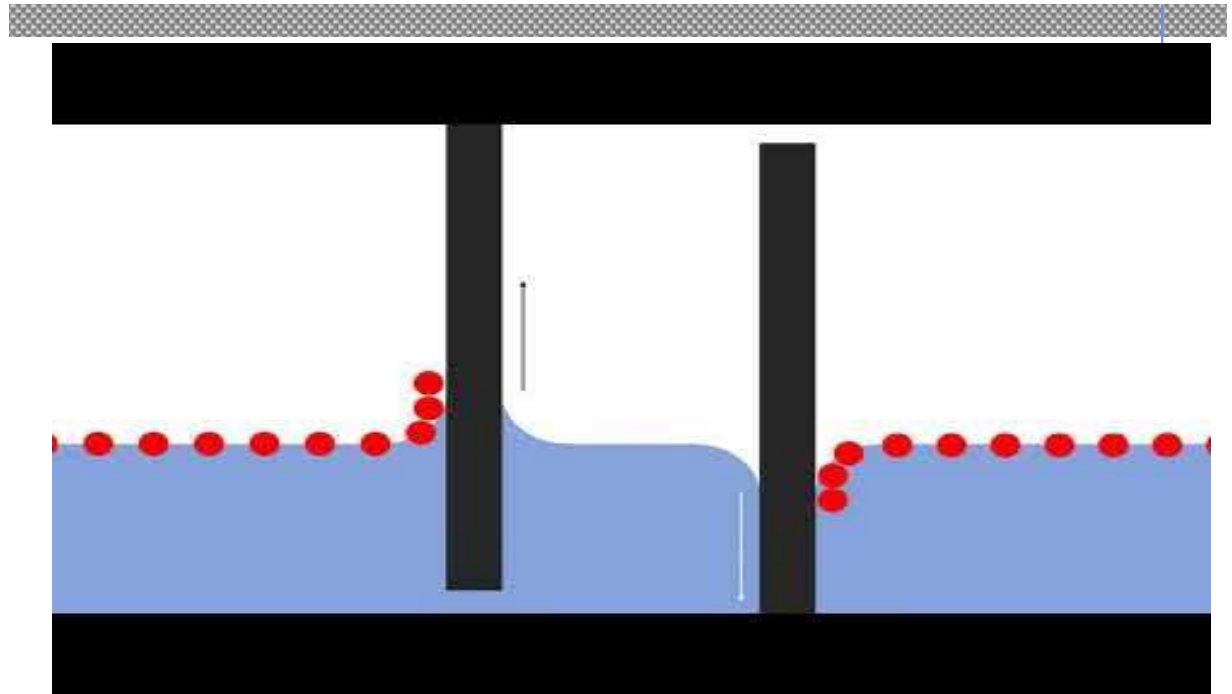


図 5.9 水平付着法による単分子層の累積 (福田清成, 科学, 岩波書店, 52, [10], (1982), p. 672 より)

# LB in Youtube

[https://www.youtube.com/watch?v=NQ6H3ys6-\\_o](https://www.youtube.com/watch?v=NQ6H3ys6-_o)



**Tamsin Bell**  
PhD student  
Department of Chemical Engineering and Biotechnology

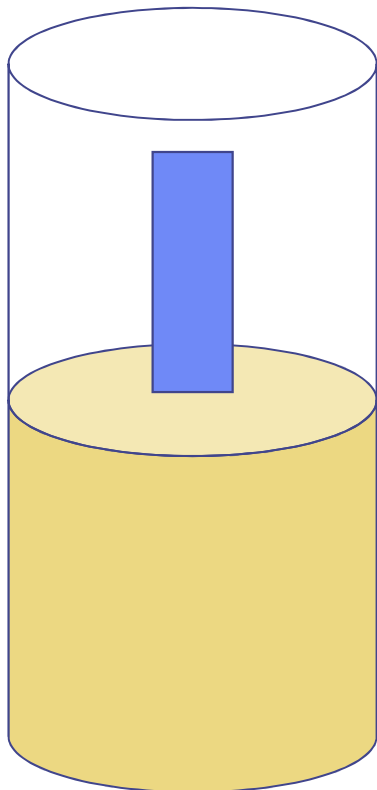
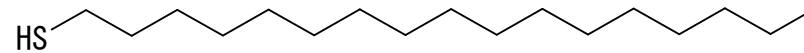


<https://www.youtube.com/watch?v=ma6UPT9aW9I>

# 自己組織化単分子膜 (Self-assembled Monolayer: SAM)

- ◆ 基板を目的分子の溶液に浸すだけで自発的に形成する組織化された膜を自己組織化単分子膜 (Self-assembled Monolayer: SAM) と言う。最も広く研究されているSAMには、アルカンチオール SAMなどの有機硫黄SAM (Organosulfur SAM) やシランカップリング剤を用いた有機シラン SAM (Organosilane SAM) がある。また、静電的な吸着を利用したSAMあるいは自己組織化膜膜が最近盛んに研究されている。

# Alkanethiol



- ◆ アルカンチオール溶液中に金基板を浸すだけで単分子層が形成



**Molecular Beaker Epitaxy**



# Silane coupling

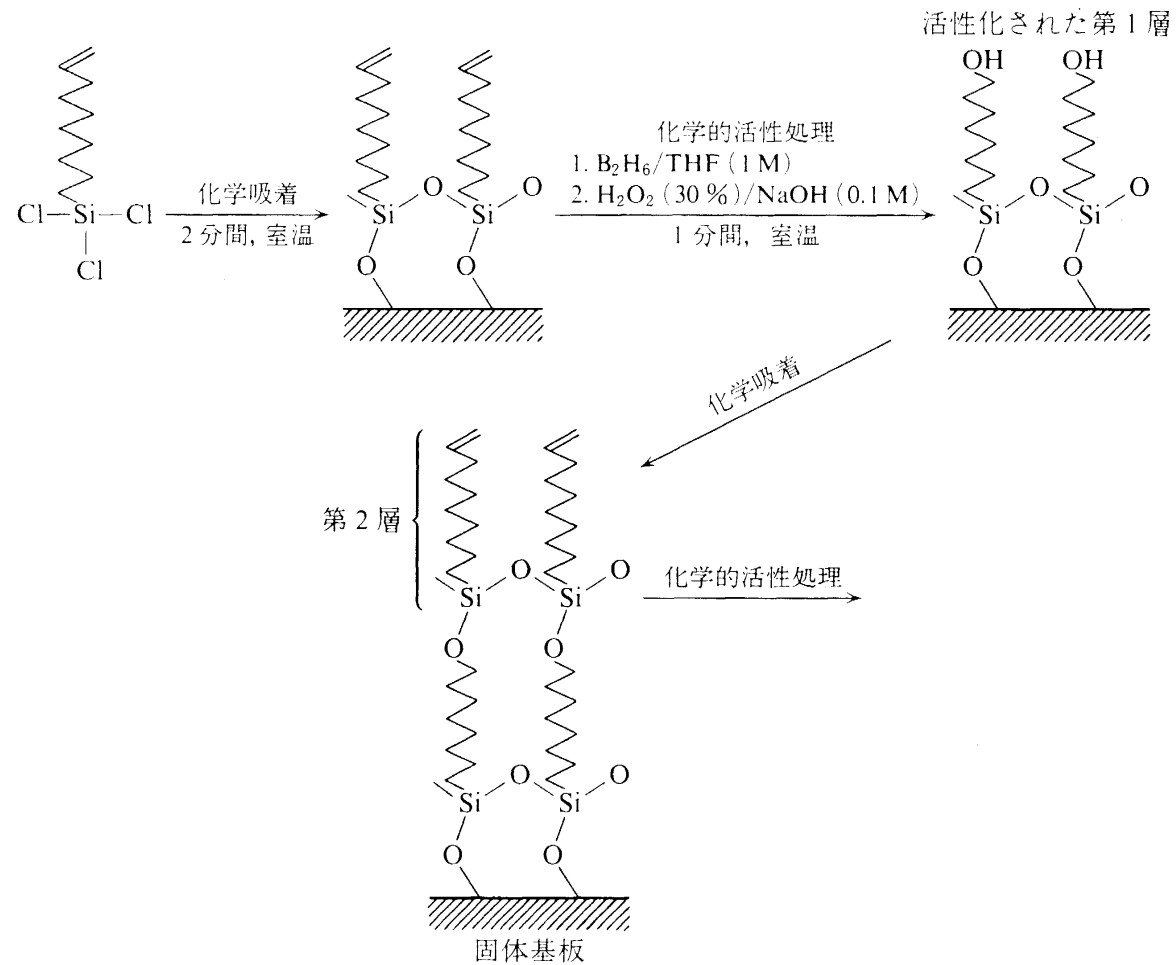
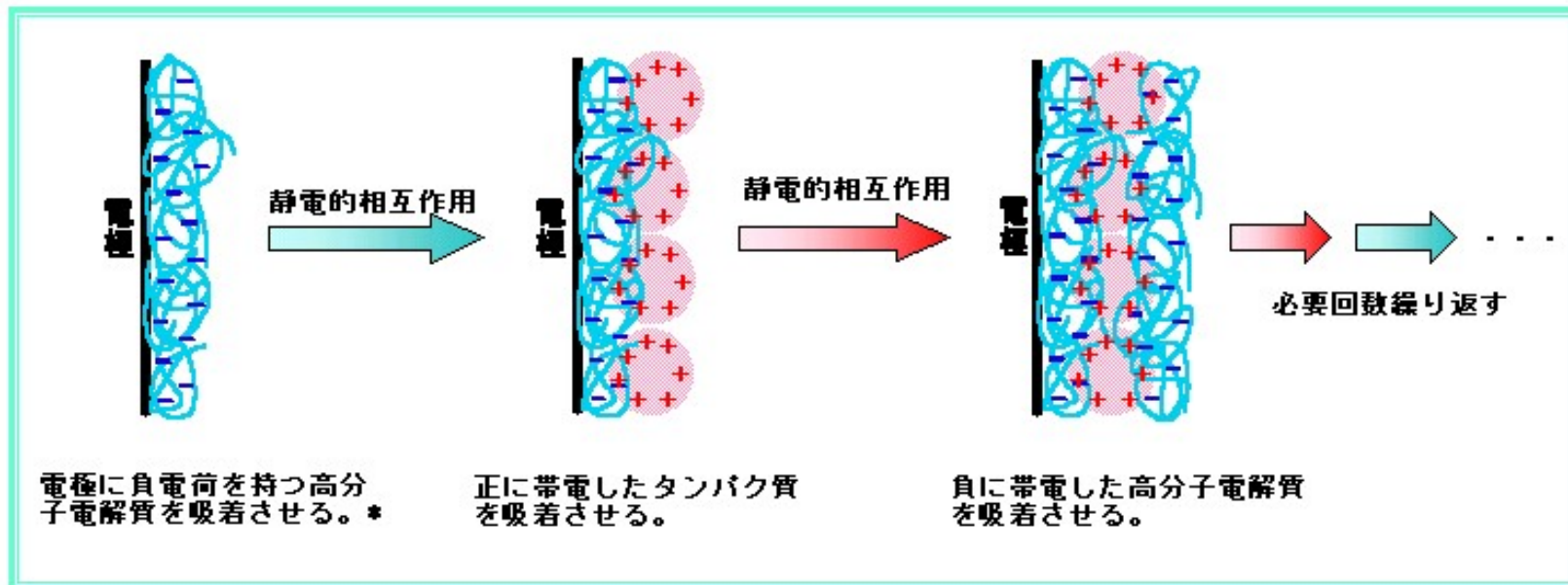


図 5.12 化学吸着法によるモジュール的単分子累積膜の作製



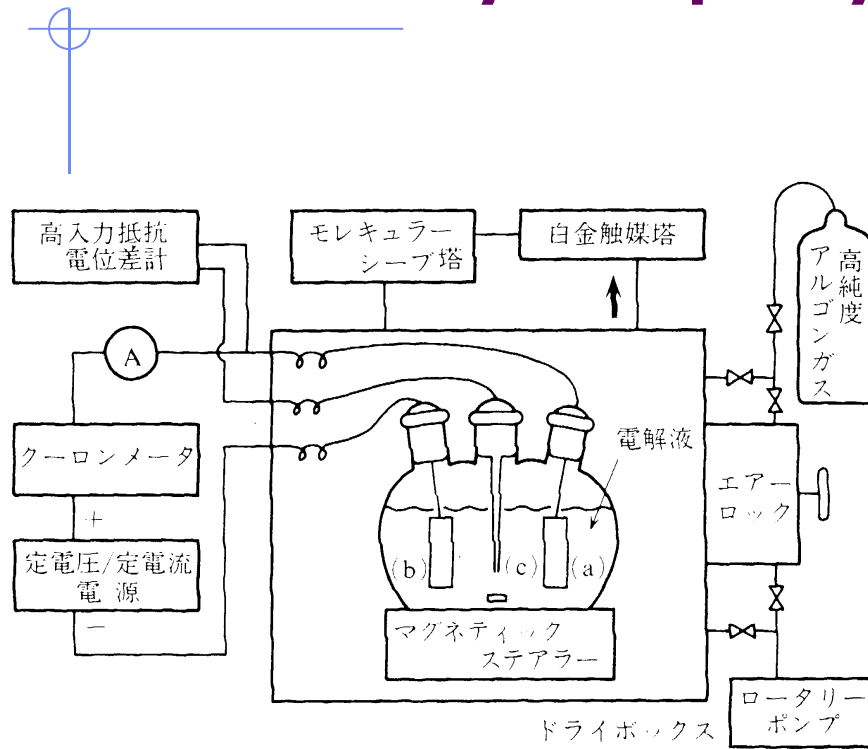
<https://www.youtube.com/watch?v=DBzFGlBT6yc>

# 電解質交互吸着法 Electrolyte alternate adsorption method



# 電解重合法

## Electrolytic polymerization



(a) 陽極板：ネサガラス，(b) 参照電極，(c) 陰極板：白金板

図 5.13 電解重合装置 (金藤敬一，吉野勝美，機能材料，シーエムシー，[4]，(1984)，p.10 より)

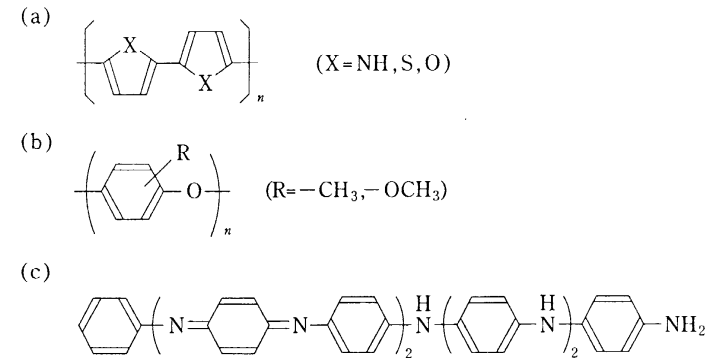


図 2・39 典型的な電解重合膜の構造

### 特徴：

- (1) 形成させる膜の大きさ、厚さは電極の面積や通電時間により容易に調整できる
- (2) 電極材料、溶媒、電解条件により1次構造の制御は可能。
- (3) 陽極酸化で得られる高分子膜は一定量のアニオンを含み、高い導電性を示す。
- (4) 電気化学的にドーピング、脱ドーピングが容易

# 溶液ジェット法 Solution jet

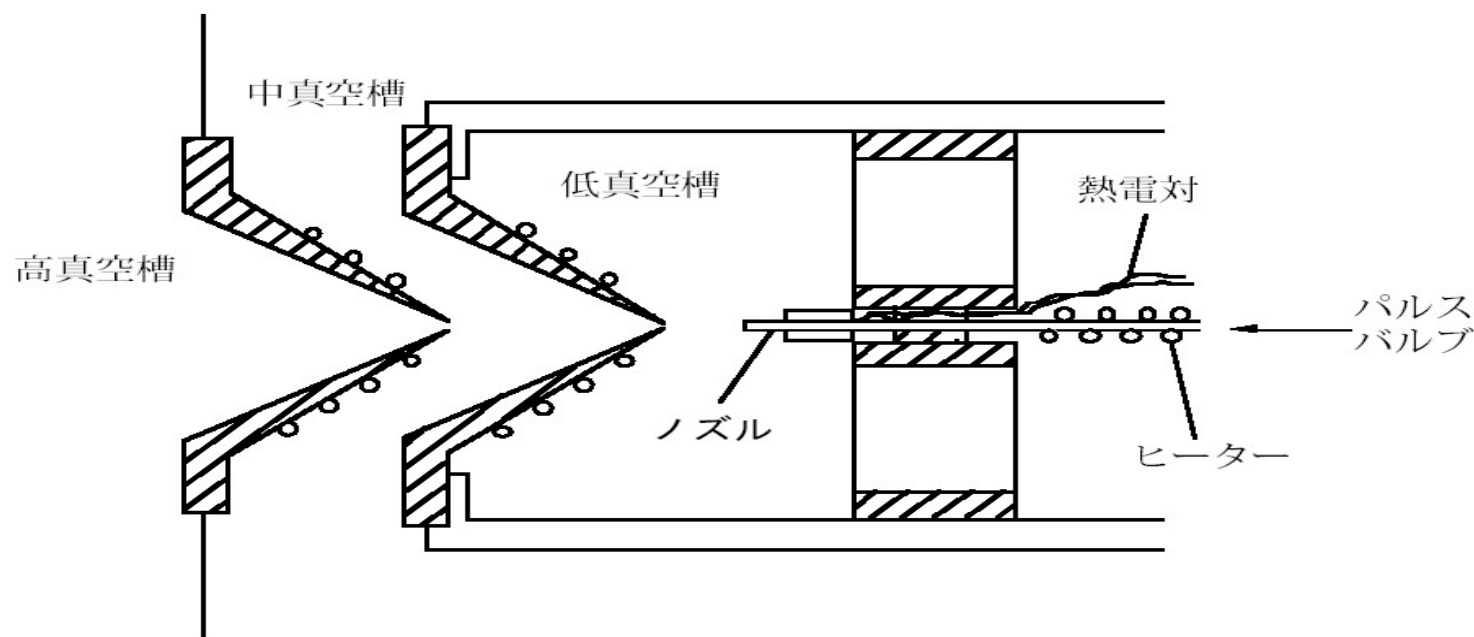
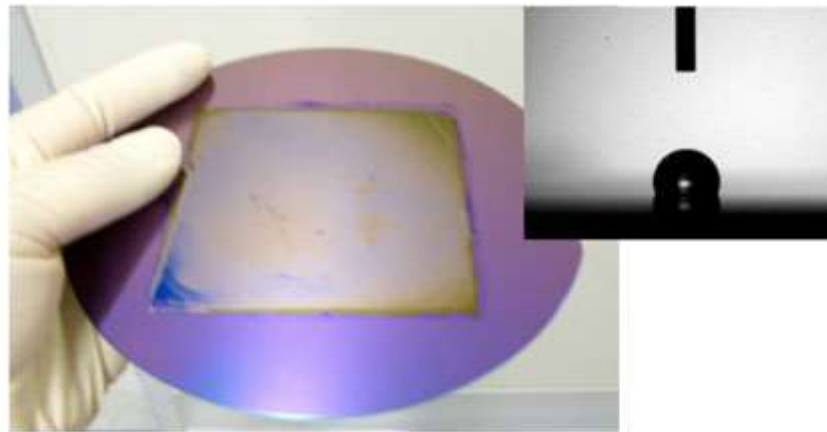
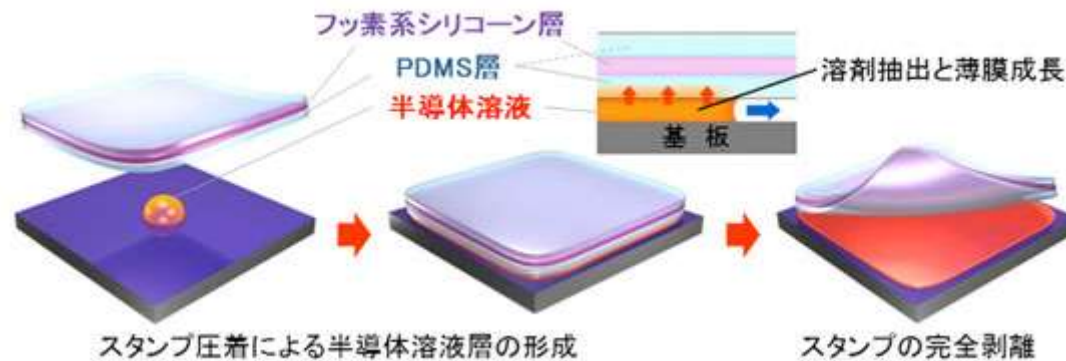


Fig.3 ジェット発生部

有機材料の溶液をノズルから真空中へ噴霧し、溶媒和したクラスタービームを作製し、基板に照射する。水溶液など揮発性に乏しい溶媒を用いた場合にも有効。

# Push coating

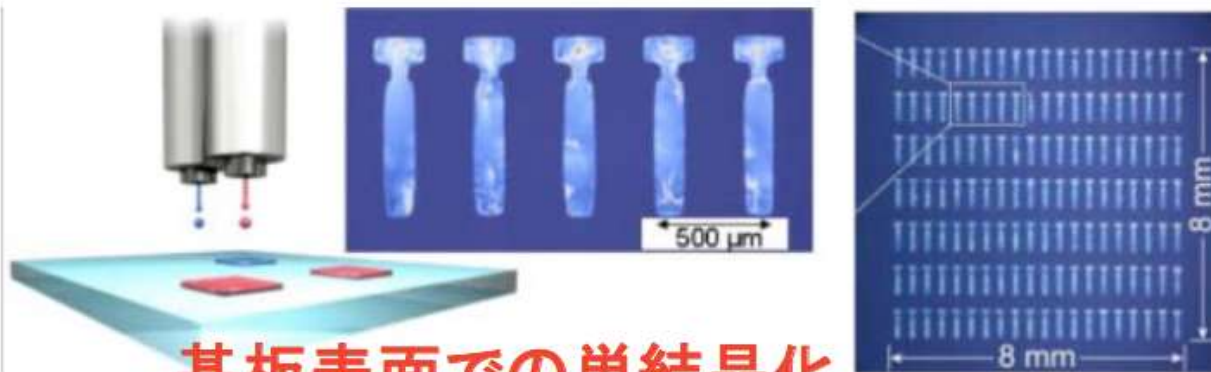
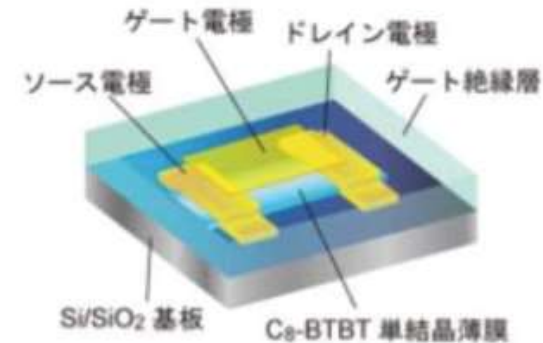
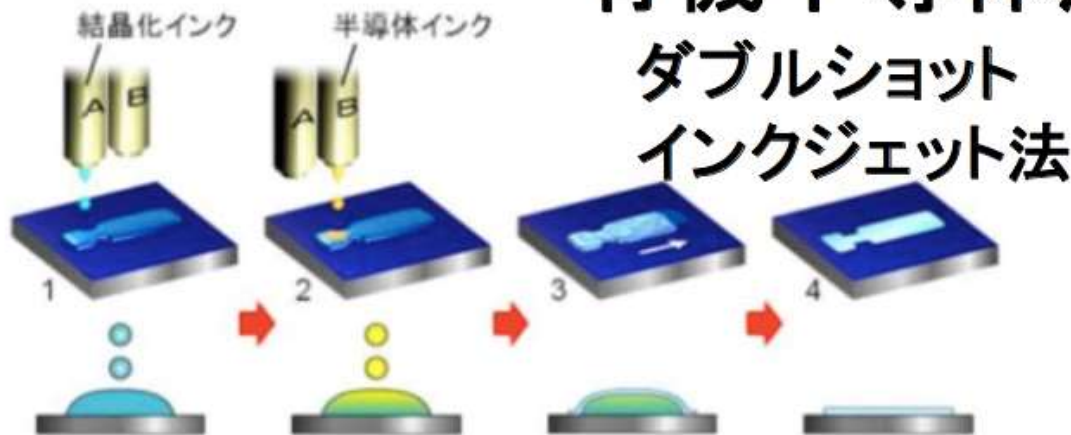


[http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2012/pr20121031/pr20121031.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20121031/pr20121031.html)

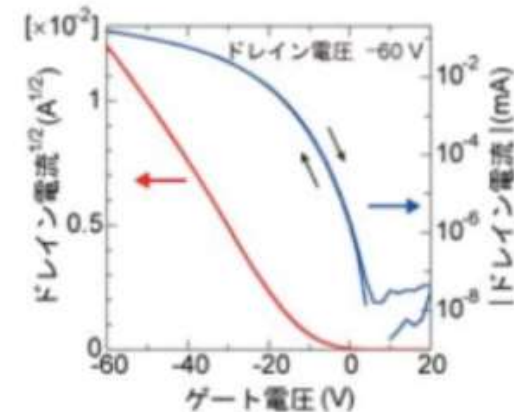
# Double shot ink-jet printing

## 世界最高の移動度 ( $31.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) の有機半導体薄膜

### ダブルショットインクジェット法



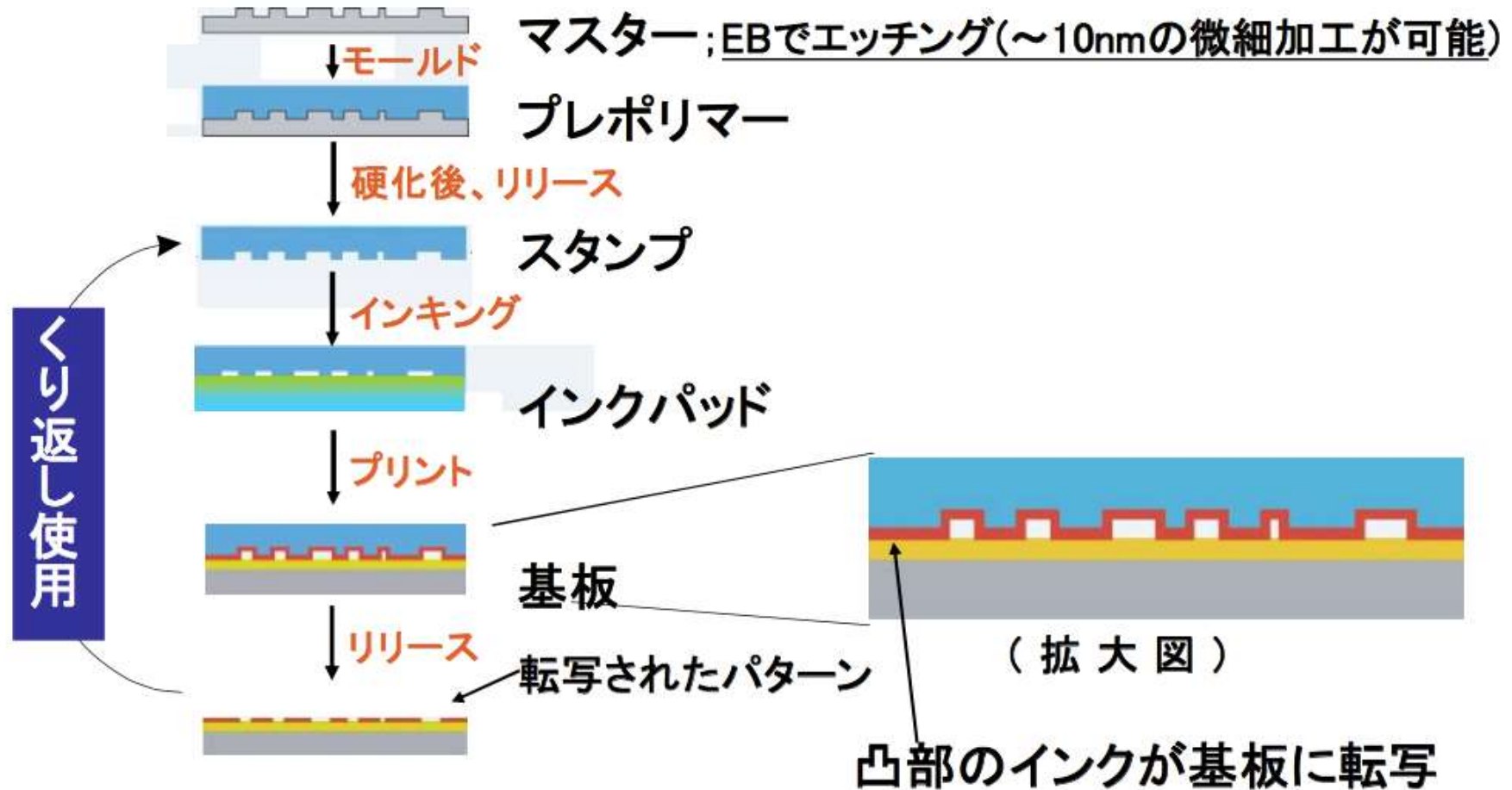
基板表面での単結晶化



[http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2011/pr20110714/pr20110714.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2011/pr20110714/pr20110714.html)

## Microcontact printing

# マイクロコンタクトプリント法







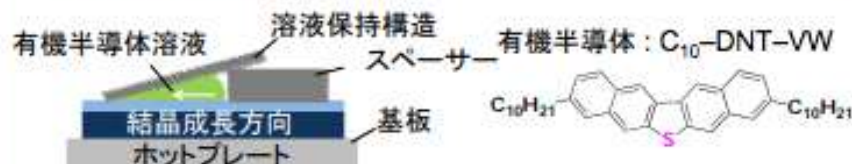
# 次世代エレクトロニクス産業を支える 塗布型有機デバイスの開発

## 研究背景

有機薄膜トランジスタは、その製造に高温のプロセスを必要とせず、柔軟性のあるプラスチック基板上への印刷、塗布による大面積集積回路の作製が可能であることから、フレキシブルディスプレイやRFIDタグなどへの応用が期待される次世代のエレクトロニクス技術として注目されている。現在、低分子有機材料やポリマーを用いた塗布型有機薄膜トランジスタの性能は移動度  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超え、例えば液晶ディスプレイの画素スイッチを行うアクティブマトリクスへの適用が可能なレベルに達している。しかしディスプレイ駆動のためのドライバ回路などの周辺機器を有機半導体で実現するためには、更なる移動度の向上が求められる。気相成長法で作製した有機単結晶を用いた有機単結晶トランジスタでは、移動度  $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超える性能が示されていることから、塗布型有機トランジスタの性能を向上させるためには、塗布で作製した薄膜中の結晶粒界の密度を減らし、有機半導体膜の結晶性を向上させることが重要であると考えられる。そこで我々は塗布法によって基板上に単結晶の薄膜を作製する独自技術を開発することにより、世界最高水準の性能をもつ塗布型有機トランジスタの作製に成功した。さらに、独自の結晶パターンニング技術の開発にも成功し、塗布型有機トランジスタを用いたアクティブマトリクス型液晶ディスプレイの動作に成功した。

## 塗布法による有機単結晶薄膜の作製

### ▶ ギャップキャスト法

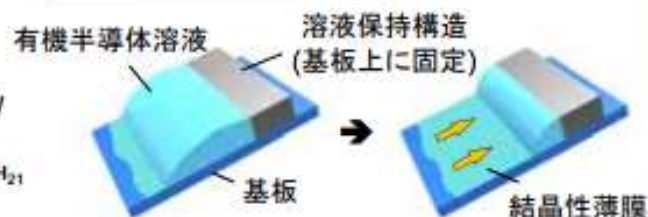


液体保持構造を用いることにより、溶媒の乾燥方向を制御

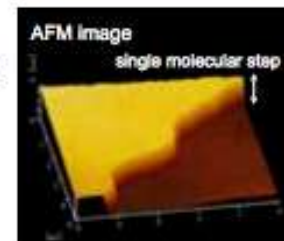
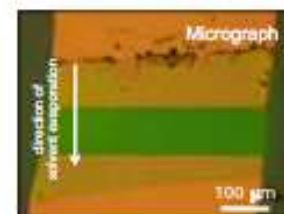
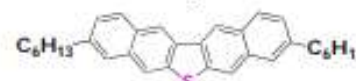
- ➔ 結晶の成長方向制御により、配向の揃った結晶性薄膜の作製が可能
- ➔ 液体保持構造は任意の位置に配置可能であり、薄膜のパターン形成が可能

T. Uemura, J. Takeya et al., *APEX* 2, 111501 (2009). *Adv. Mater.* 23, 1626 (2011).

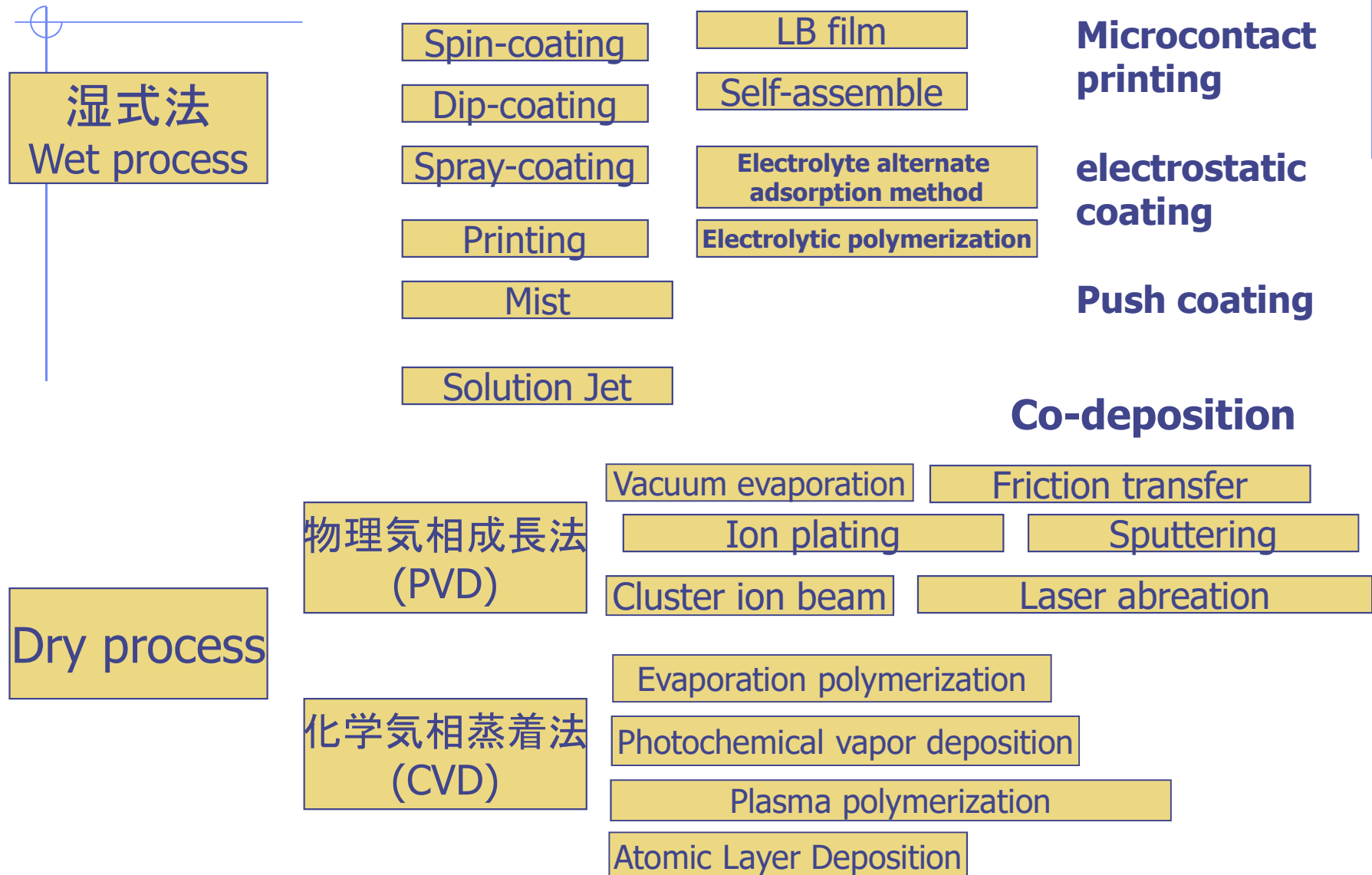
### ▶ エッジキャスト法



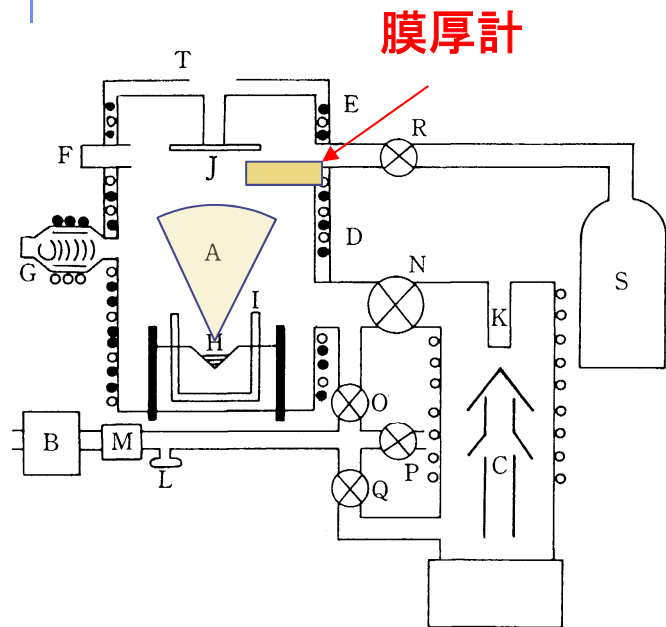
有機半導体: C6-DNT-VW



# Methods to fabricate thin films of functional organic materials



# 真空蒸着法 Vacuum evaporation



A: 真空槽 B: 油回転ポンプ C: 油拡散ポンプ  
D: 焼き出し用ヒータ E: 水冷パイプ F: 四重極質量分析計  
G: B-A 真空計 H: W バスケット  
I: 蒸発源近傍の液体窒素トラップ J: 試料近傍の液体窒素トラップ  
K: 油拡散ポンプ用液体窒素トラップ L: ガイスラー真空計

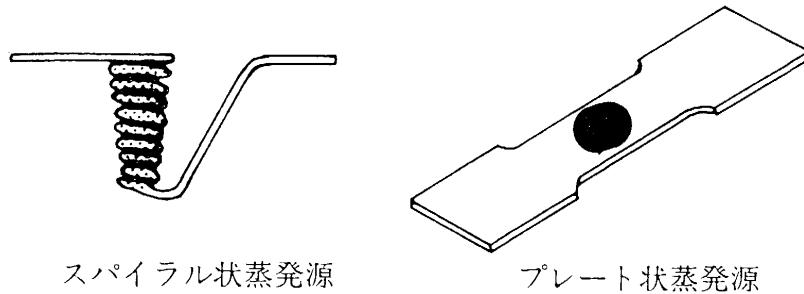
薄膜をつくる最も一般的な方法。  
真空中で蒸着物質を加熱、蒸発  
させ、それを基板に堆積させる。

## 真空の必要性

- (1) 空気中の気体分子と蒸着物質とが高温で反応することを防ぐ。
- (2) 蒸発分子が空気中の気体分子、あるいは蒸発分子自身と衝突し、基板への到達の妨げになったり、凝集したりするのを防ぐ。
- (3) 薄膜中へ空気中の分子が不純物として混入するのを防ぐ。

$\lambda \sim 10^{-2}/p$  (cm) 圧力の単位はTorr

# 加熱法 Heating



スパイラル状蒸発源

プレート状蒸発源

図4 抵抗加熱法に用いられる代表的な蒸発源

## W,Ta,Mo等の高融点材料 Refractory material

## e-bombardment

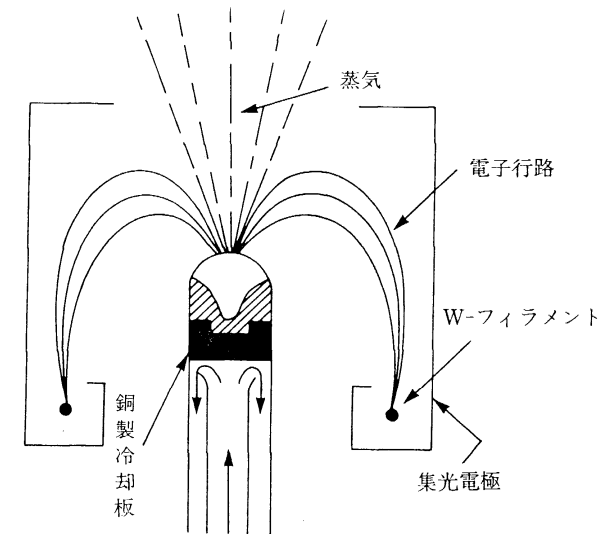


図5 電子ビーム蒸発機構の模式図

電子線照射による有機分子へのダメージ  
(C60などの限られた応用例)

# When you evaporate organics....

$$\frac{dp_{\text{vap}}}{dT} \approx \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{TV_g}$$

- ◆ Increase the power (temperature) slowly.
- ◆ Take care of decomposition.....
- ◆ Deposition rate is a key factor to control film quality.
- ◆ Do not use the initial deposit. It may include more impurity. (Deposition process is purification process)
- ◆ Be careful for a sudden deposition..

◆ Let's watch Youtube.

<https://www.youtube.com/watch?v=Z0j8LgP4etY>



# For mass-production

## All About Takt Time

Takt Time - Definition, Benefits, Uses and Limitations

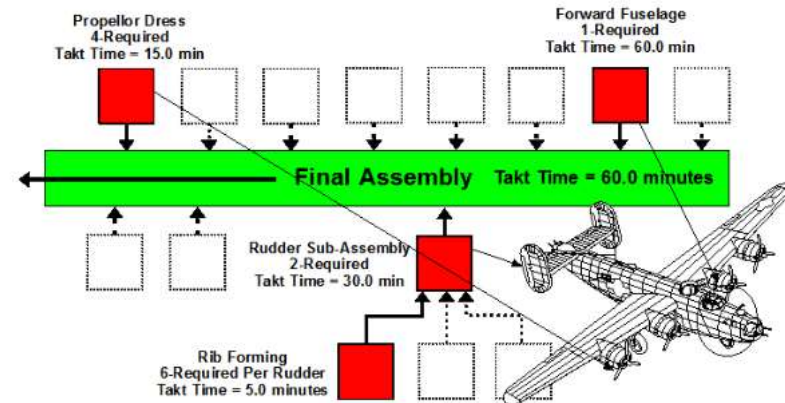
### What Is Takt Time?

Definition: Takt Time-- the desired time between units of production output, synchronized to customer demand.

The concept carries backward through a process stream. Ideally, every step synchronizes with the final output. Takt Time is fundamental to Lean Manufacturing.

The figure illustrates the concept for the B-24 aircraft built at Willow Run during World War II. The final assembly rate was established at "a bomber an hour" so the Takt time for Final Assembly is 60.0 minutes.

- The aircraft requires one Forward Fuselage sub-assembly and the Takt time for this production area is also 60.0 minutes.
- Four propellers per aircraft generate a Takt time at Propeller Dress of 15.0 minutes.
- Each ship needs two rudders, so Takt time for Rudder Sub-Assembly is 30.0 minutes.
- Each rudder requires six ribs. Takt time for Rib Forming is, therefore, 5.0 minutes.



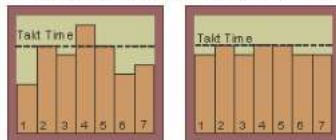
### Benefits of Takt Time

The simplicity of the concept belies its extraordinary effects. Among these are:

**Production Stability-** by limiting overproduction, it stabilizes the system and prevents buildups of inventory and the subsequent stops and starts.

**Workcell Design-** Takt time helps cell designers. In an ideal workcell, all tasks are balanced, they all require the same time to execute and that time equals the Takt time. If any operation requires more than the Takt time, the cell cannot produce at the necessary rate.

In the first illustration, below the cell cannot make the necessary quantity because operation #4 exceeds the Takt time. In the second chart, the work has been balanced at Takt time or slightly below. This, however, is not the only way to [balance workcells](#).



**Psychological-** immediate feedback of performance is a powerful motivator. When a workcell team tracks takt time, they have a heightened awareness of output rates and potential problems. They attempt to achieve the Takt time on each cycle and immediately make necessary corrections.

When Charles Sorensen conceived and built the Willow Run Bomber plant, he designed it for "A bomber an hour". He did not say "nineteen ships per day" or "120 per week." Sorensen understood the value of steady, repetitive output.

At one point in planning a subordinate asked Sorensen how they should schedule such a complex operation. "Cast Iron Charlie" shot back- "Your schedule is to build a bomber an hour!". The result was a very simple and effective scheduling system using [broadcast and kanban](#). There were no computers in 1940.

### History of Takt Time

Takt is a German word which refers to the beat of music. It can also mean cycle, rhythm or repetition time. Sometimes it refers to the baton of an orchestra leader.

During the 1930's, Germany and Japan were part of the Axis and German engineers helped organize the Japanese aircraft industry. They used the analogy of a conductor's baton setting rhythm for the entire orchestra. After the war, [Toyota](#) picked up the word and concept for its Just In Time or [Toyota Production System](#).

### Limitations of Takt Time

Takt time is useful for simple cells. These are typical of the workcells at Toyota and what most people think of when they picture a cell. Such cells have:

- Minimal Setups
- A Single Routing
- Identical Work Times for All Products

Job-shops and other low-volume, high-variety operations can also use cellular manufacturing, it's just a bit more complicated. Takt time has little relevance for these [Group Technology](#) workcells.

Here we must account for setup times, multiple routings and varied work times. Mr. Lee's book, "Facilities and Workplace Design" shows how to do this. You may download the [chapter on workcells](#) from the upcoming Second Edition.

Problems can result from an unjustified preoccupation with Takt time. Designers who think only of Takt time may conclude that certain products cannot use Cellular Manufacturing and their companies lose the many benefits.

In other situations, an obsession with Takt time, One Piece flow and linear cells leads to unsuitable designs. This can have disastrous results as shown in our page ["When Kaizen Blitzing Replaces Strategy"](#).

Takt time is a powerful and valuable concept. Like all intellectual constructs, it has limits.

1500 x 1800  
(Kameyama)

37" Wide

680 x 880  
(Conventional)

30" Wide



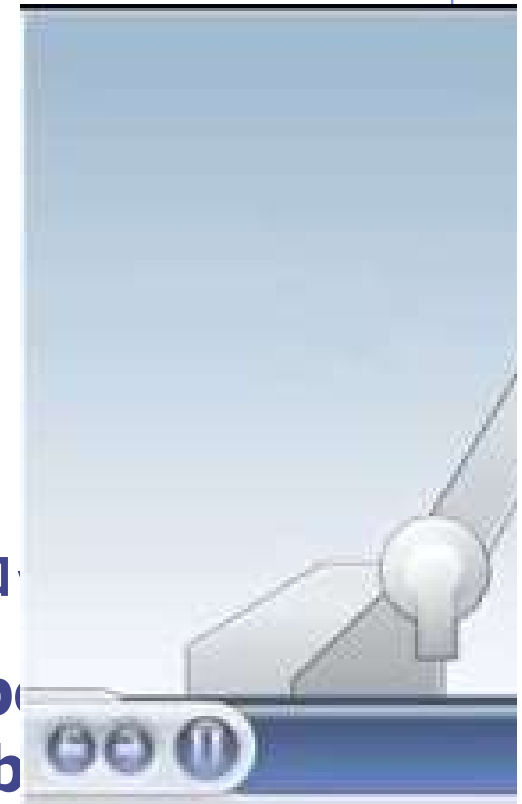
World's First\* Large LCD Panel  
Production of a 1,500 x 1,800 mm  
Substrate. \*As of June 2004

## Make a bunch of devices at once

ちょっと、LCDの例を見てみましょう。詳しいプロ  
今後の講義で

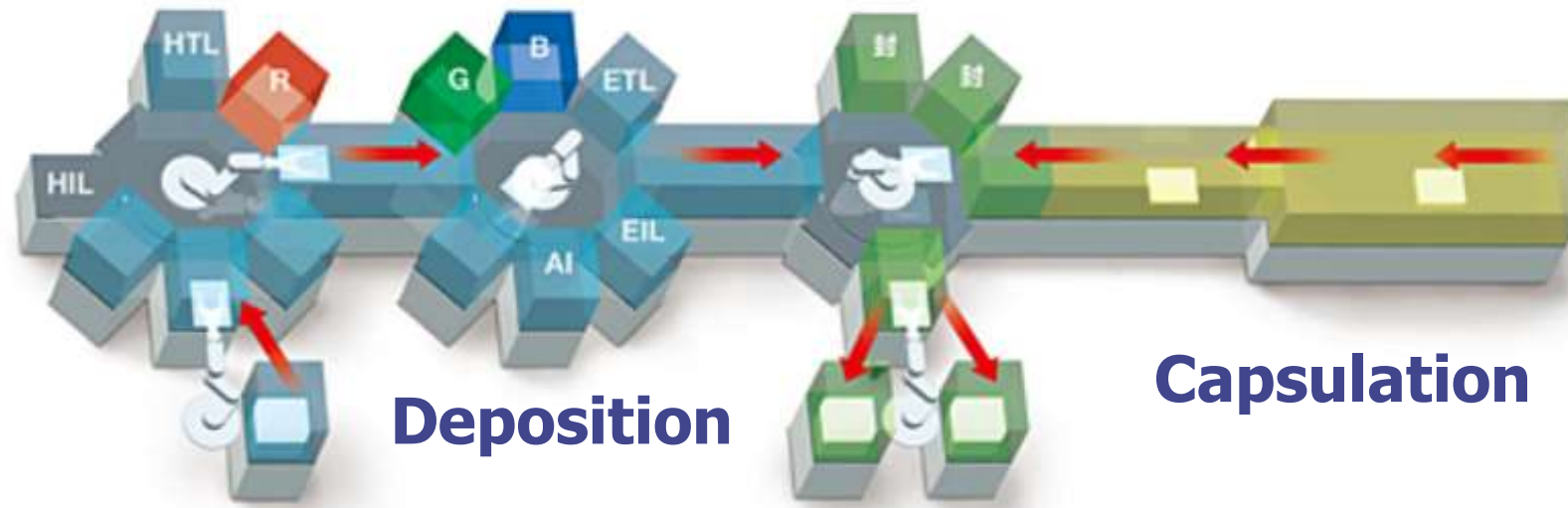
<https://www.youtube.com/watch?v=oHrHMbt8b>

歩留まり Yield





# Canon Tokki OLED production system

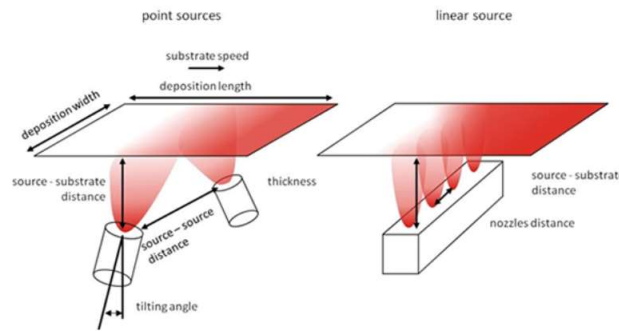



 search

- MBE Systems
- MBE Components
- Thin Film / CIGS / CZTS / CdTe
- ▶ **Simulation**
  - General Information
  - R&D / MBE Systems
  - ▶ **Flat Panel Systems**
  - Roll-to-Roll Systems

### Flat Panel Systems

Monte Carlo simulation of thin film deposition for industrial continuously running-through flat panel coating systems



Schematic illustration of the deposition process with pairs of point sources, or with a linear evaporation source, which deposit material onto linear moving flat panels.

- **Why MC-Simulation?**  
It provides important information while saving time and money
- **MC-Simulation allows the optimization of**
  - source design
  - source arrangement
  - deposition chamber layout
- **It provides information about**
  - layer uniformity
  - material efficiency
  - layer composition
- **For single material deposition and co-evaporation**

<https://www.mbe-komponenten.de/products/simulation/flat-panels.php>

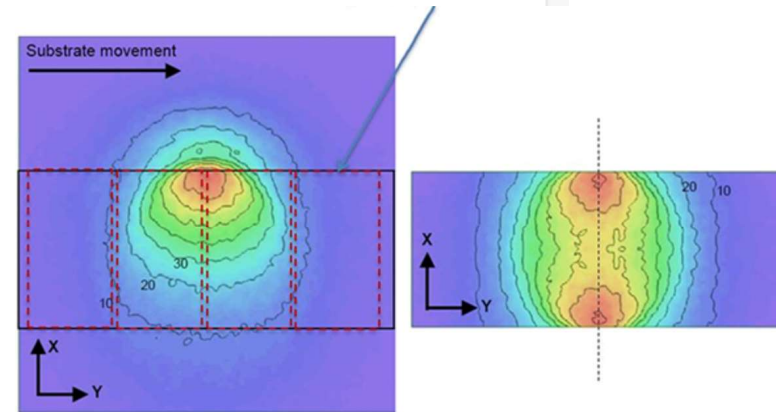


Figure 1: Simulation of the flux distribution on a stationary substrate, assuming a single effusion cell using an insert for beam shaping. The black rectangle represents the deposition window of 125cmx300cm.  
Figure 2: Combined flux distribution on the substrate by two symmetrically aligned effusion cells.

OLED Display

OLED Lighting

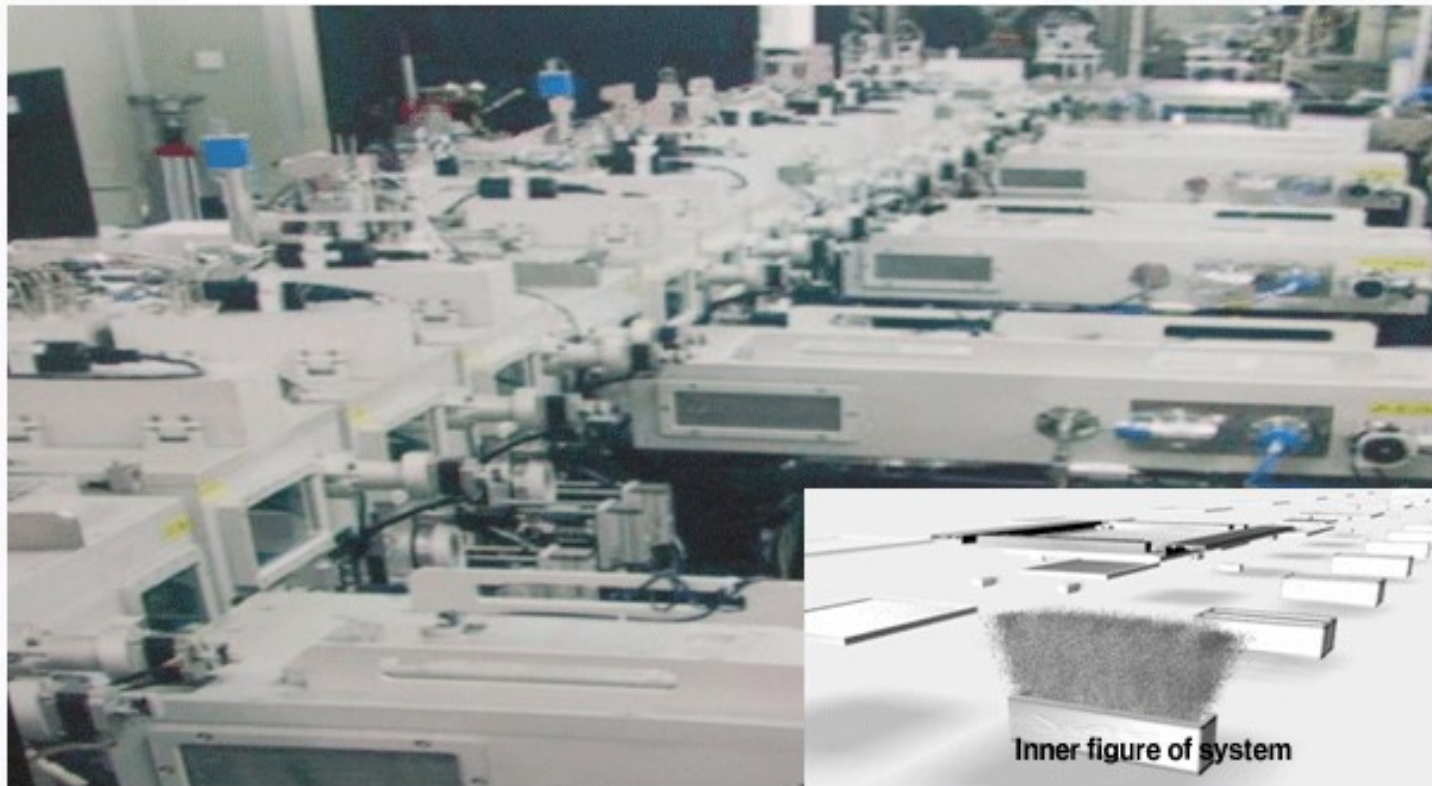
Development

YAS In-Line

Production System

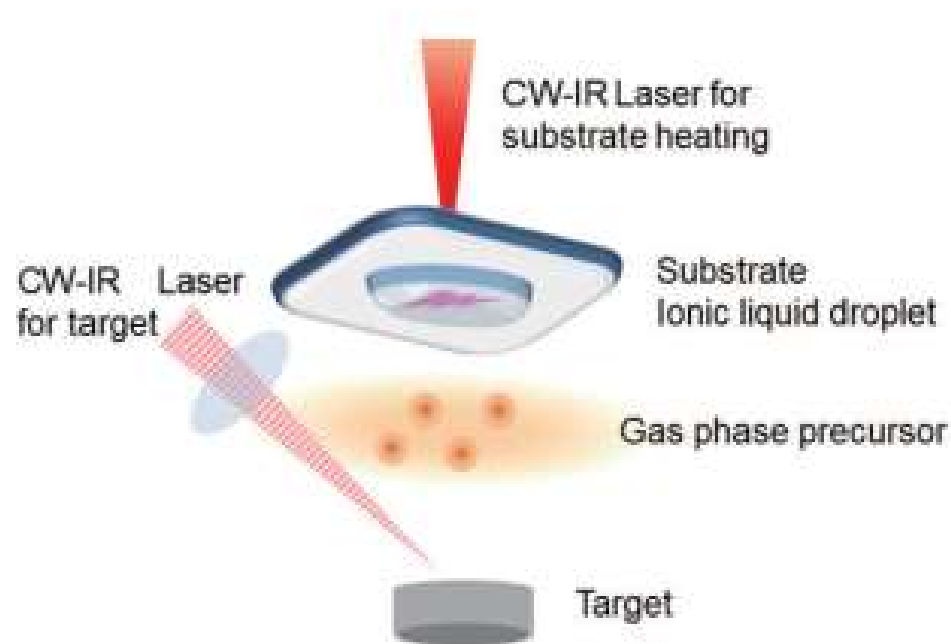
Developed OLED mass production system of the 5th generation and higher

YAS consortium was selected as IT core technology development project, "the 5th generation level AM OLED organic deposition equipment" development project by Ministry of Knowledge and Economy (in 2009) and also, it is developing next-generation horizontal method linear deposition equipment for manufacturing large-sized OLED TV panel or panel for notebook. YAS is the hosting company of YAS consortium and leads equipment development having the highest mass production in the world by connecting YAS's own core technology and partner companies' unique technology, which aims to selling mass production equipment of the 5th generation level in 2012. YAS's linear system is the best equipment for mass production of OLED display and panel for OLED lighting.



Linear In-Line System

# Deposition into ionic liquid



**Fig. 1.** (color online). Image of ionic liquid-assisted vacuum deposition technique.

# 真空蒸着と膜成長

**Table 2.2.** Evaporation source table. For a number of materials the melting points (M.P.) are given as well as different possible means (including material) for evaporation [2.2] (W: Tungsten, Ta: Tantalum, Mo: Molybdenum, Ao: Alumina, Bo: Beryllium oxide, Q: Quartz, P: Porcelain, C: Carbon, Fe: Iron, Bn: Boron nitride)

Evaporation material	MP [°C]	Bas-ket	Fila-ment	Boat	Crucible	Remarks and techniques
Aluminum (Al)	660	W	W	W	Bn, C	Wets and alloys readily with tungsten, stranded wire superior to single strand. Aluminum 99.9%-pure is necessary for good optical films. Sputters very slowly.
Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2050	W		W		Recommend RF sputtering or reactive sputtering
Antimony (Sb)	630		Mo, Ta	Mo, Ta	Ao, C	Evaporates readily from all sources. Use external heater with crucibles. Toxic.
Arsenic (As)	613		(Sublimes)		Ao, C	Sublimes, use external heaters with crucible. Toxic.
Barium (Ba)	717	W	W	W, Ta, Mo		Readily evaporates from refractory metals without alloying. Chips must be scraped clean of oxides. Sputters moderately.
Beryllium (Be)	1284	W	W	Ta, W, Mo	Bo, C	Wets refractory metals. Heat Bo crucible with electron bombardment. Sputters moderately. Very toxic.
Bismuth (Bi)	271	W	W	Ta, W, Mo	Ao, C	Heat crucibles with external heater. Vapors are toxic.
Boron (B)	2000				C	Carbon resistance heated boat or strips.
Cadmium (Cd)	321	W	W (Sublimes)	W, Ta, Mo	Ao, P, Q	Heat crucible with external basket heaters. Evaporate Cd rapidly to insure condensation on substrate. Sputters moderately. May contaminate vacuum system.
Calcium (Ca)	810	W			Ao	Use external heaters with crucible.
Carbon (C)	3650					Carbon rods pointed and pressed together to make high resistance contact. Use RF Sputtering technique.
Chromium (Cr)	1900	W	W (Sublimes)	W		Electrodeposit Cr on filaments. Use chips in tapered baskets and dimpled boats. Sputters well.

**Table 2.2 (continued)**

Evaporation material	MP [°C]	Bas-ket	Fila-ment	Boat	Crucible	Remarks and techniques
Cobalt (Co)	1478			W	Ao, Bo	Cobalt alloys readily with refractory metals, therefore evaporant should not exceed 30% of weight of source. Use embedded heater with crucible (H type). Sputters well.
Copper (Cu)	1083	W	W	W, Ta, Mo	Ao	Cu evaporates well from all refractory sources. Sputters well, Ao Coated Boat.
Gallium (Ga)	30				Ao, Q, Bo	Reacts with metals and will attack crucibles above 1000°C. Heat crucible with external heater. Ao coated boat
Germanium (Ge)	959	W	W	W, Ta, Mo	Ao, C	Ge wets W, Ta and Mo. Densified graphite resistance source recommended. Sputters fair.
Germanium Oxide (GeO <sub>2</sub> )	1115	W	W	W, Ta, Mo		Evaporates similar to SiO. Use covered boat or box sources.
Gold (Au)	1063	W	W	W, Mo	Ao	Gold wets W and Mo. Filament should be wrapped tightly with fine wire. Sputters well. Ao coated boat.
Indium (In)	157	W		W, Mo		Use Mo for boats.
Ind. oxide (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )					Pt	Use platinum sources, Reactively sputter.
Iron (Fe)	1535	W	W	W	Ao, Bo, C	Fe must not exceed 30% of the refractory metal source. Use embedded W heater with crucibles. Sputters well.
Lead (Pb)	328	W	W	W, Mo	Ao, Fe	Lead does not wet refractory metals well. Use external heaters with crucibles. Sputters well. Toxic.
Lithium (Li)	179				Fe, Q	Use external heater for crucible Attacks Q.
Magnesium (Mg)	651	W	W (Sublimes)	W, Mo, Ta	C	Mg sublimes from refractory sources. Produces high reflective coating. Sputters very slow.
Manganese (Mn)	1244	W	W	W, Mo, Ta	Ao	Wets refractory metals well. Use either internal or external crucible heaters.

**Table 2.2** (continued)

Evaporation material	MP [°C]	Bas-ket	Fila-ment	Boat	Crucible	Remarks and techniques
Molybdenum (Mb)	2622					Sputters well. Evaporation source material.
Nickel (Ni)	1455		W	W	Ao, Bo	Electroplated coating on heavy tungsten filament not to exceed 9% of the filament mass. Use dimple type boat. Sputters very well.
Nichrome (Ni/Cr)	1360			W	Ao	Reacts with refractory source. Use 20% or less. Fractionates. Sputters well, deposits as the alloy.
Palladium (Pd)	1555		W	W	Ao, Bo	Evaporates rapidly. Alloys with refractory metals. Sputters well.
Platinum (Pt)	1774	W	W			Alloys with refractory sources and must be evaporated rapidly. Sputters well.
Selenium (Se)	217			Mo, Ta 304 stain-less steel	Ao, Mo, Ta, Q	Wets all sources and may contaminate vacuum system. Toxic.
Silicon (Si)	1420				Bo, C	Use only small amounts with crucible source. Use external heater. Difficult to evaporate free of SiO. Use RF sputtering technique
Silicon Dioxide (SiO <sub>2</sub> )	1800					Use RF or reactive Sputtering technique.
Silver (Ag)	961		Ta, Mo	Ta, Mo		Wing Ag wire tightly on filament. Sputters well. Ao Coated Boats.
Tantalum (Ta)	2996					Sputters well. Evaporation source material. Getters O <sub>2</sub> .
Tellurium (Te)	452	W		W	Ao, Q	Wets without alloying refractory metals. Heat crucible externally. May contaminate vacuum system. Toxic.
Thallium (Tl)	304	Ta		Ta	Ao, Q	Wets without alloying Ta. Use external heater with crucible. Toxic.
Thorium	1827	W		W		Wets tungsten readily.

**Table 2.2** (continued)

Evaporation material	MP [°C]	Bas-ket	Fila-ment	Boat	Crucible	Remarks and techniques
Tin (Sn)	232	Mo, Ta	Mo	Mo, Ta	Ao, C	Wets Mo readily. Sputters well.
Titanium (Ti)	1727	W, Ta	W, Ta	W	C	Sputters well. Reacts with W and deposits contain traces.
Tungsten (W)	3382					Evaporation source material. Sputters well.
Uranium (U)	1132	W				Forms oxidized deposits Sputters well.
Vanadium (V)	1697	W			W, Mo	Alloys slightly with W, wets and does not alloy with Mo. Sputters.
Zinc (Zn)	419	W	(Sub-limes)	W, Ta	Ao, P	Wets all refractory metals. Use external heater with crucibles. May contaminate vacuum system. Sputters well.
Zirconium (Zr)	2127	W	W	W		Zr wets and alloys slightly with W, film contains traces of W. Requires good vacuum to avoid oxidation. Sputters well

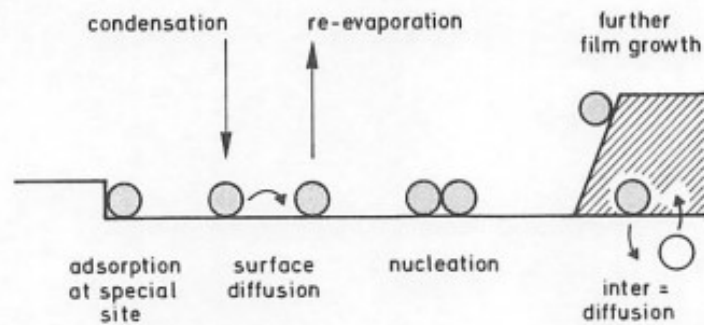


Fig. 3.18. Schematic representation of atomic processes involved in film growth on a solid substrate. Film atoms shown as dark circles, substrate atom as open circle

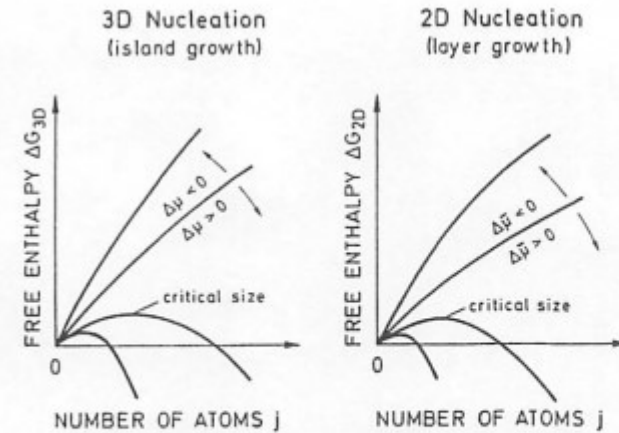


Fig. 3.21. Qualitative plots of free enthalpy changes  $\Delta G_{3D}$  and  $\Delta G_2$  (island growth) and 2D (layer growth) film growth versus number of forming the 3D or 2D clusters, respectively. The terms  $\Delta\mu$  and  $\Delta\bar{\mu}$  denote dependence on the state of supersaturation

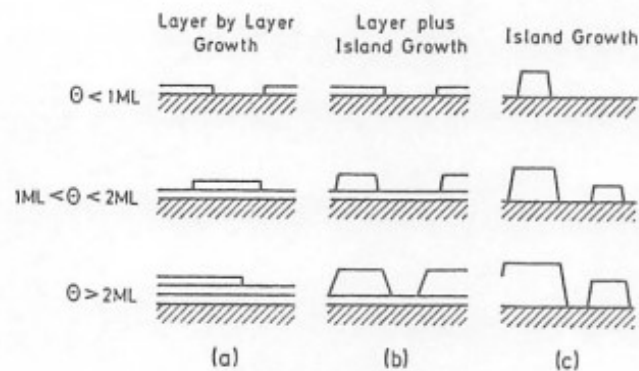


Fig. 3.19a-c. Schematic representation of the three important growth modes of a film for different coverage ( $\theta$ ) regimes (ML means monolayer). (a) Layer-by-layer growth (Frank-van der Merwe, FM). (b) Layer-plus island growth (Stranski-Krastanov, SK). (c) Island growth (Vollmer-Weber, VW)

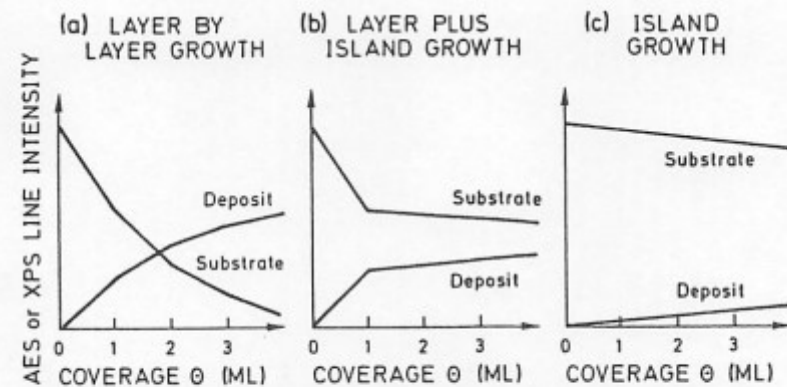


Fig. 3.23. Schematic Auger (AES) line intensities from deposit and substrate versus amount of deposited material (coverage  $\theta$ ) for (a) layer growth (FM), (b) layer-plus-island growth (SK), and (c) island growth (VW)

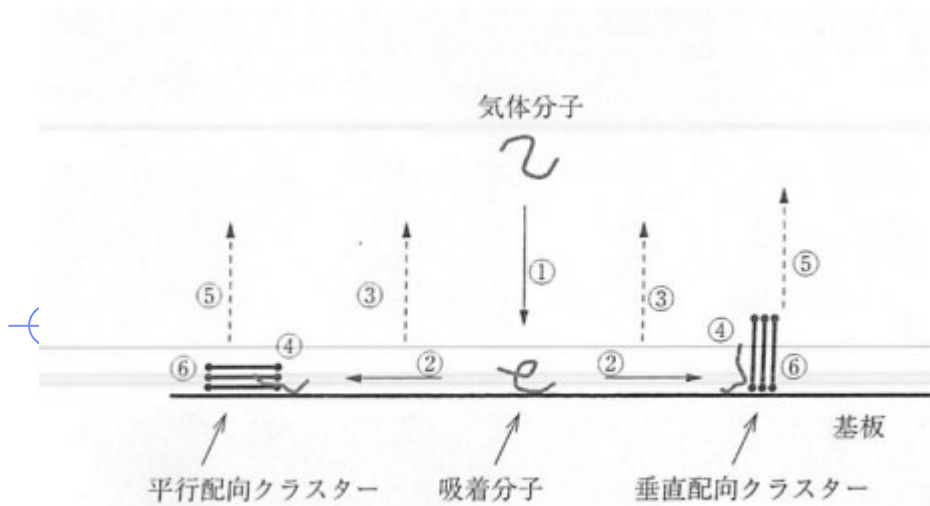


図 3.11 長鎖分子薄膜形成過程のモデル

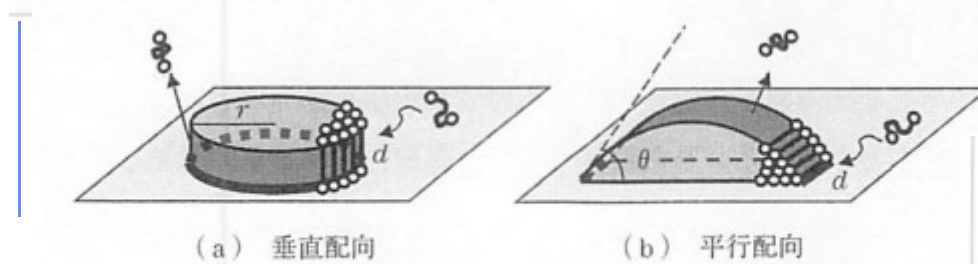


図 3.5 配向と初期核 (クラスター) 形状

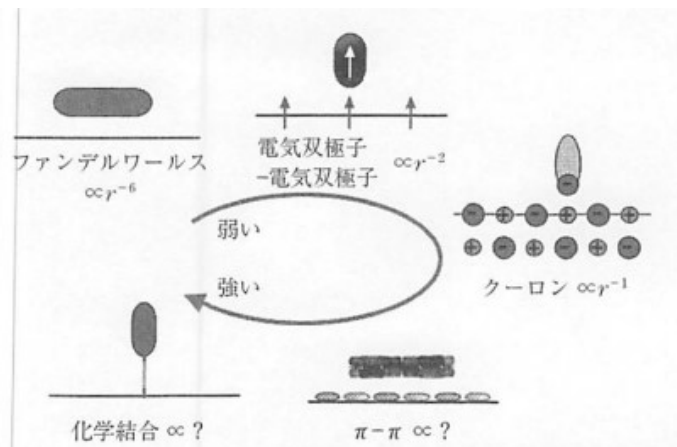


図 4.3 分子と基板の間に働く典型的な相互作用の種類と強さ

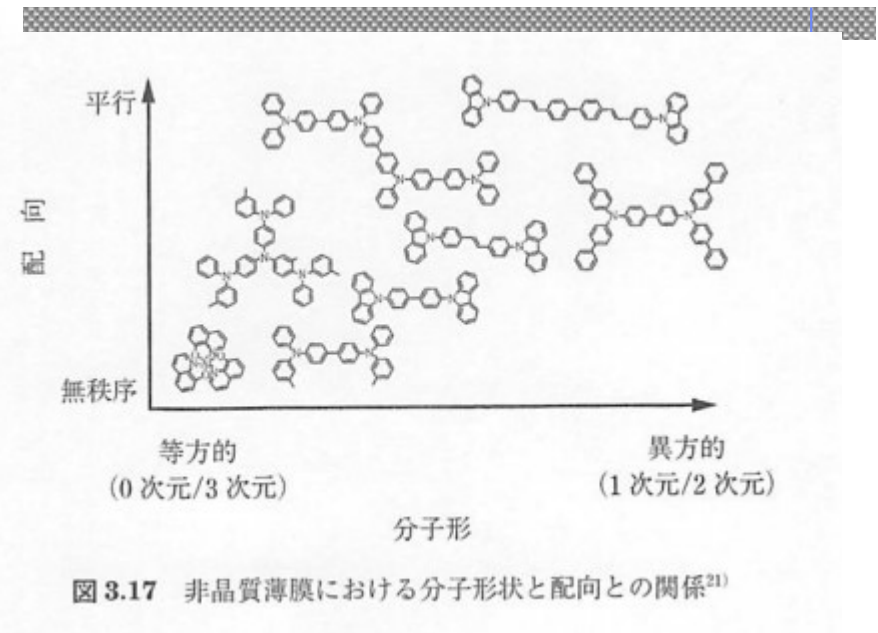


図 3.17 非晶質薄膜における分子形状と配向との関係<sup>21)</sup>

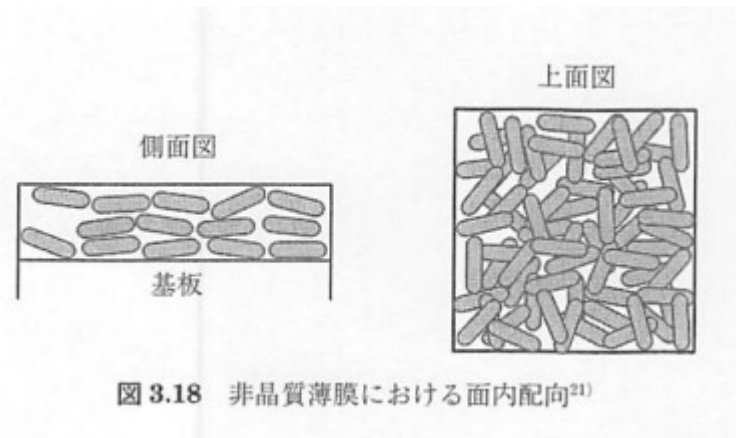
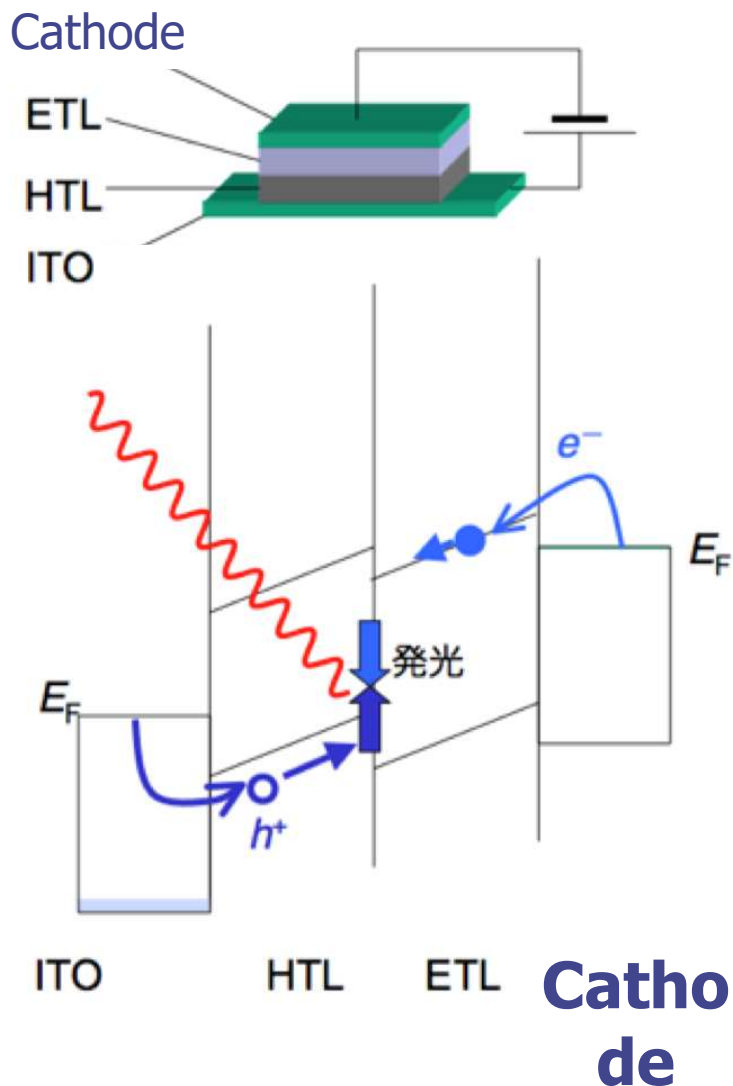


図 3.18 非晶質薄膜における面内配向<sup>21)</sup>



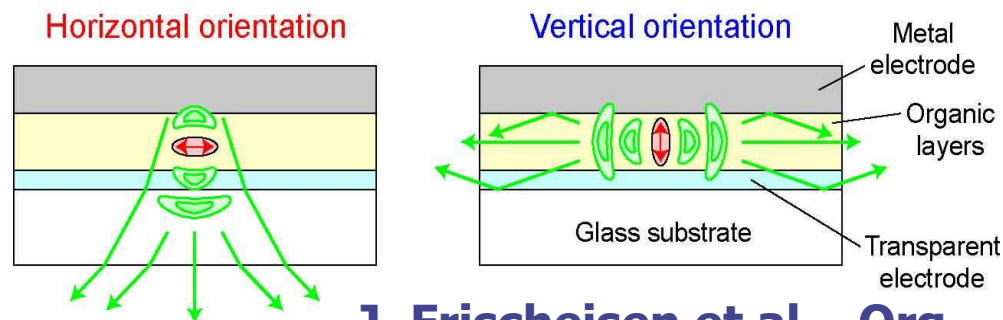
**Amorphous  $\neq$  Random orientation (Just lack of long-range periodicity)**

## OLED

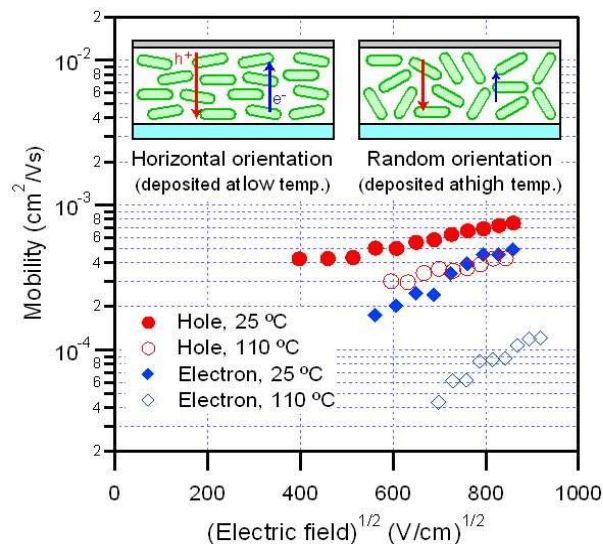


## Molecular orientation in OLED

- Improve light outcoupling efficiency



**J. Frischeisen et al., *Org. Electronics*, 12, 809 (2011).**



**D. Yokoyama et al., *Adv. Func. Mater.*, 20, 386(2010).**





# How to monitor the film thickness

# 膜厚測定法：干渉法

## Interference

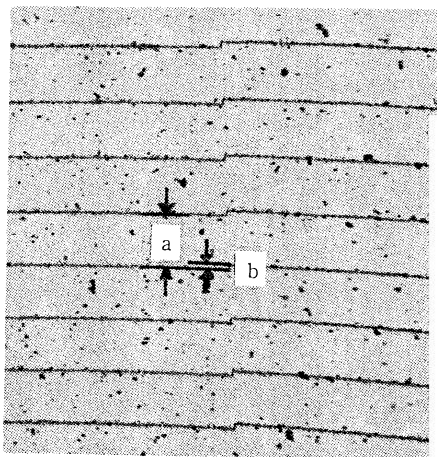
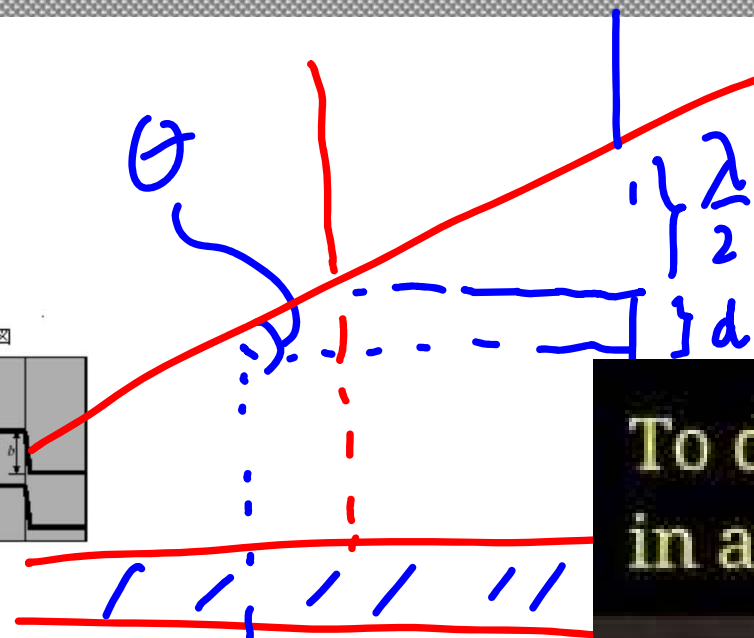
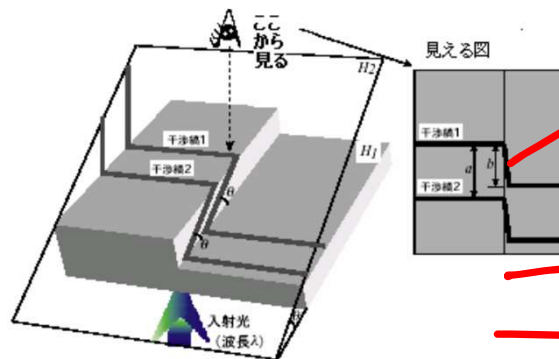


写真1 Sn蒸着膜のMBIによる膜厚測定



To detect  
in an a

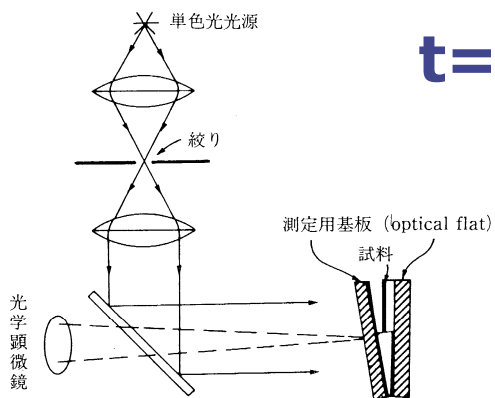


図6 MBI顕微鏡の模式図

$$t = (b/a)(\lambda/2)$$

$$b \tan \theta = d$$

$$a \tan \theta = \frac{\lambda}{2}$$

$b$   $k$

$a$

# Quartz microbalance 水晶振動子法



$$f = \frac{v}{2T} = \frac{N}{T}$$

$N$ : 周波数定数 (1670kHzmm)(ATカットの場合)

$T$ : SiO<sub>2</sub>ウェファの厚さ

今、薄膜が堆積して厚さが $dT$ だけ増加したとすると、

$$dT = \frac{dm}{A\rho}$$

$dm$ : ウェファの質量の増加分

$\rho$ : 密度

$A$ : 薄膜の面積

薄膜の膜厚増加による質量増加をウェファの質量増加と近似して、

$$df = -\frac{f^2 dm}{N\rho A}$$

$$dm = \rho AdT \text{ より}$$

$$df = -\frac{f^2}{N} dT$$

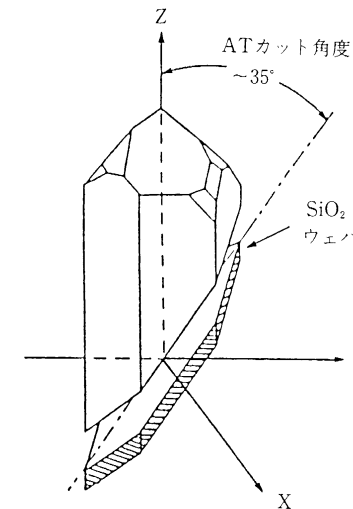
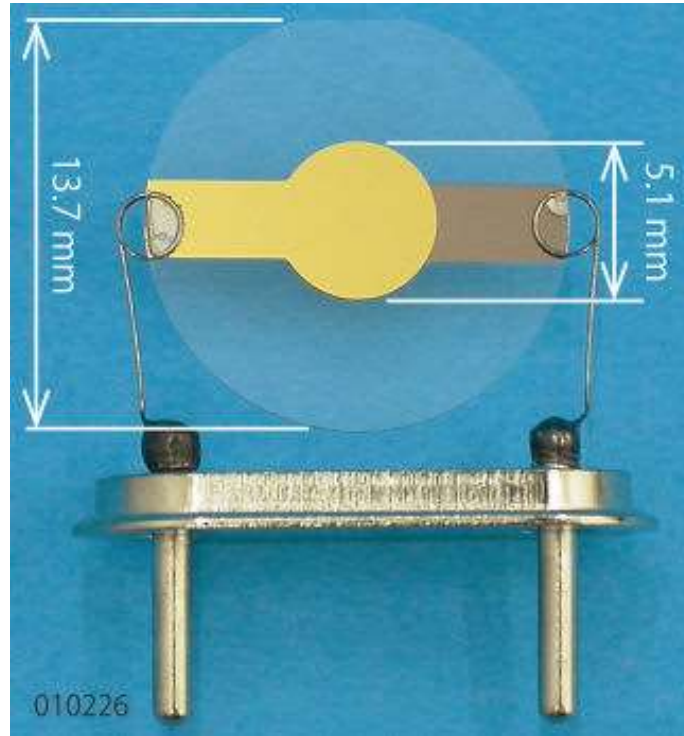
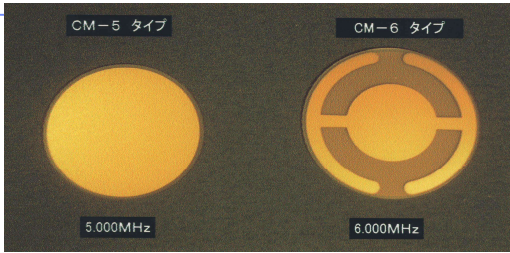
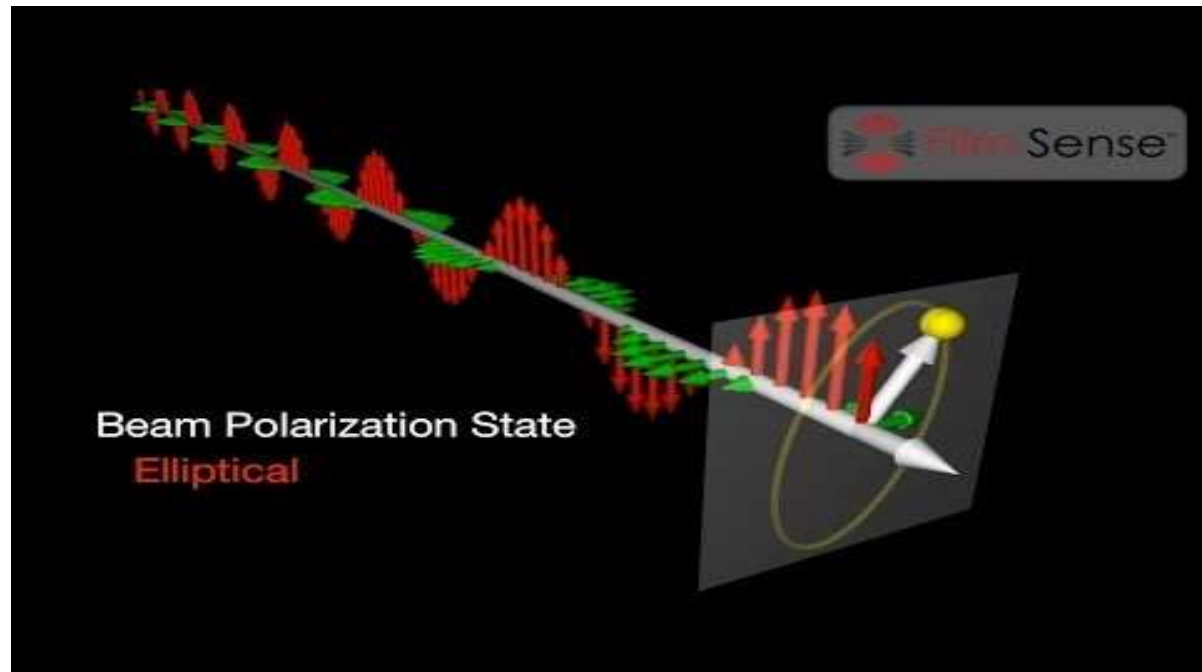
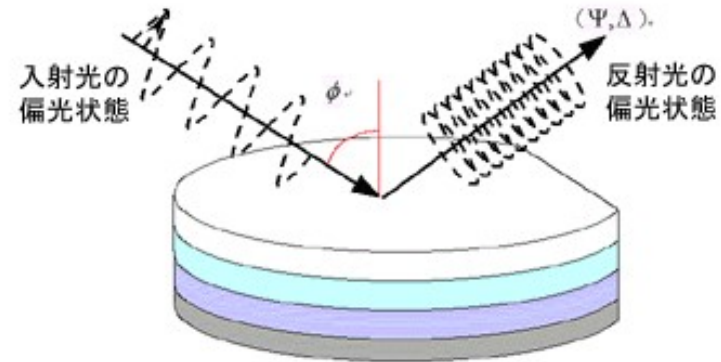


図7 水晶のATカット面

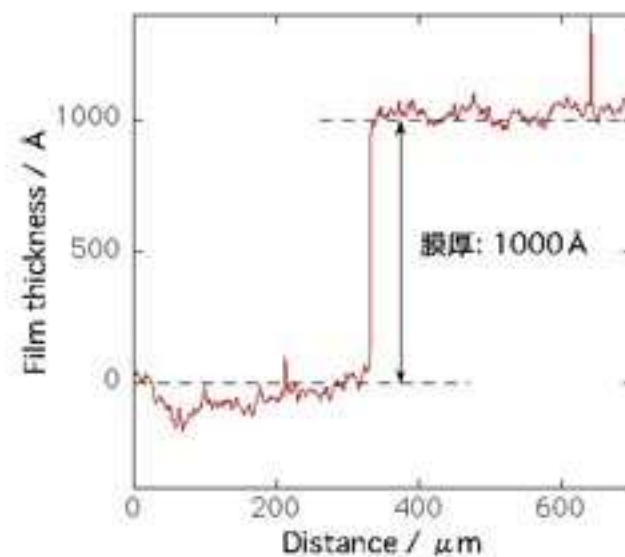
この手法は、湿式法の成膜において  
しばしば液中でも用いられている。



# エリプソメトリー Elipsometry



# 触針段差計 Stylus step meter



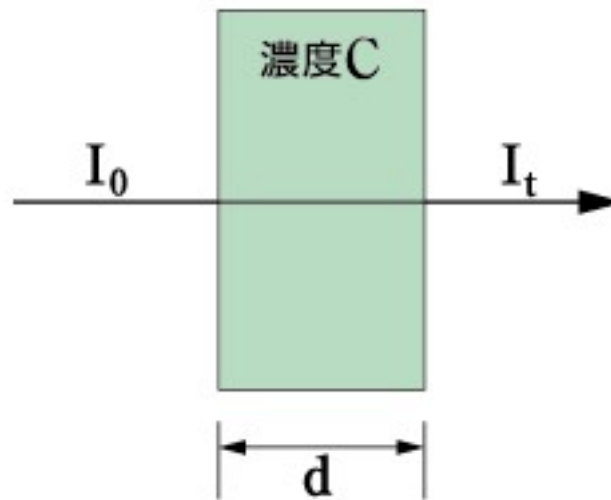


# Absorbance

## 吸光度測定による膜厚決定

- ◆ 作成した膜を溶液に溶かして、吸光度より分子数を評価する。

$$\log(I_0/I_t) = \log(1/T) = \epsilon Cd = A \quad (1)$$



# A variation of vapor deposition

## MBE(molecular beam epitaxy) 超高真空下での真空蒸着

大気中での蒸着法：  
液晶分子など

1・2 薄膜, 多層膜の作成 43

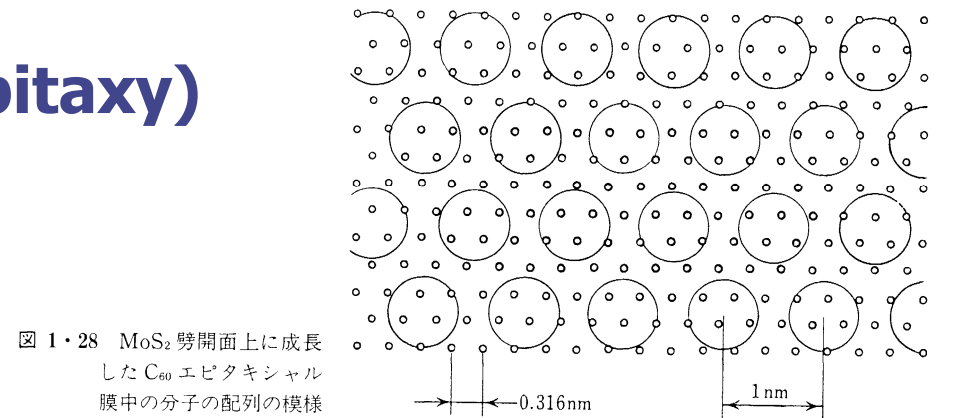


図 1・28 MoS<sub>2</sub> 劈開面上に成長した C<sub>60</sub> エピタキシャル膜中の分子の配列の様

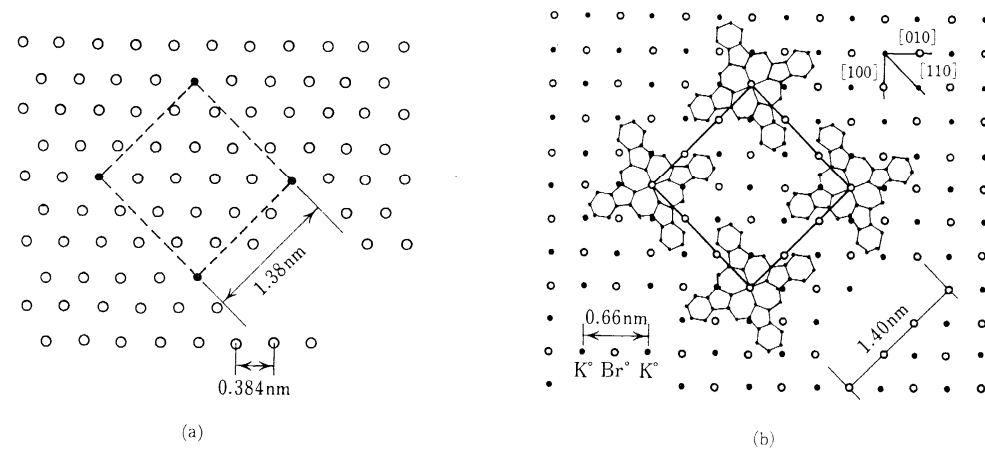


図 1・29 水素終端 Si (111) 基板上 (a) および KBr (001) 基板上 (b) での VOPc 分子の配列

# スパッター法 Sputtering

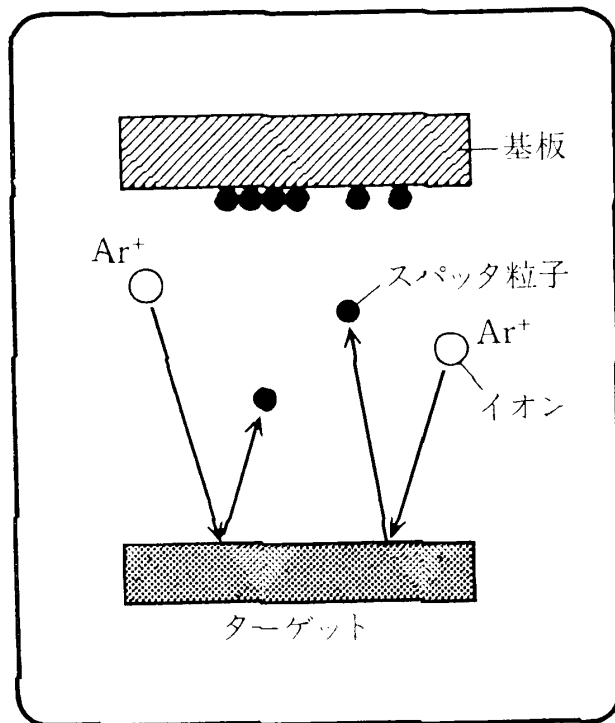


図 7・7 スパッタリング装置

ターゲット材料に加速したイオンをうちこみ、その衝突により分子・原子をたたき出し、基板の上に堆積。

スパッタリングは運動量交換によって生じる  
(蒸着はエネルギー移動)

高分子では、主鎖切断、ラジカル種の生成による架橋が生じ、分子構造の制御が困難。

# Ion plating イオンプレーティング法

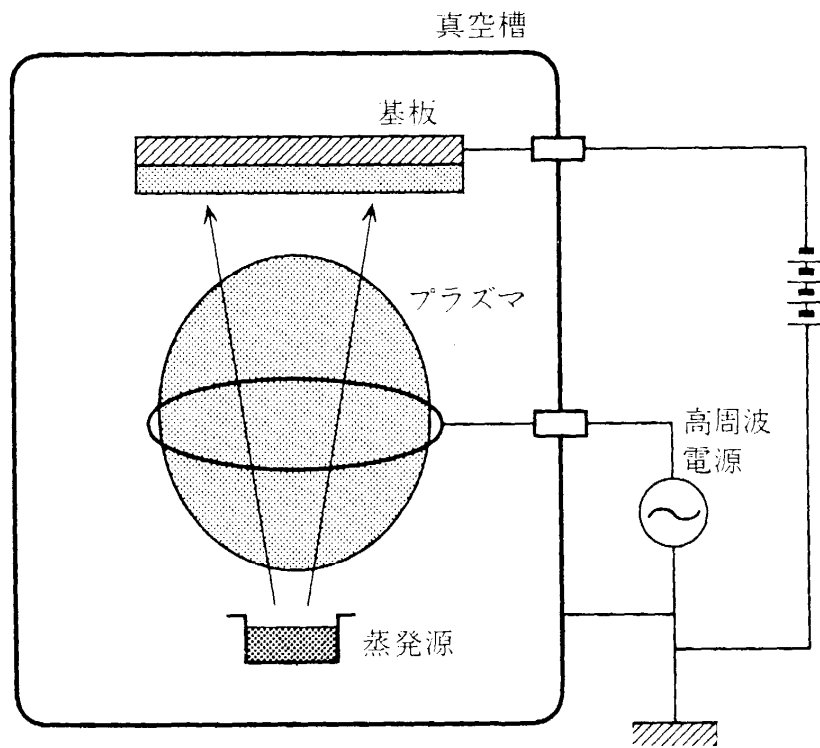


図 7・8 イオンプレーティング装置

高周波放電によりプラズマ中でイオン化し、電界で加速して基板への付着強度を高める。

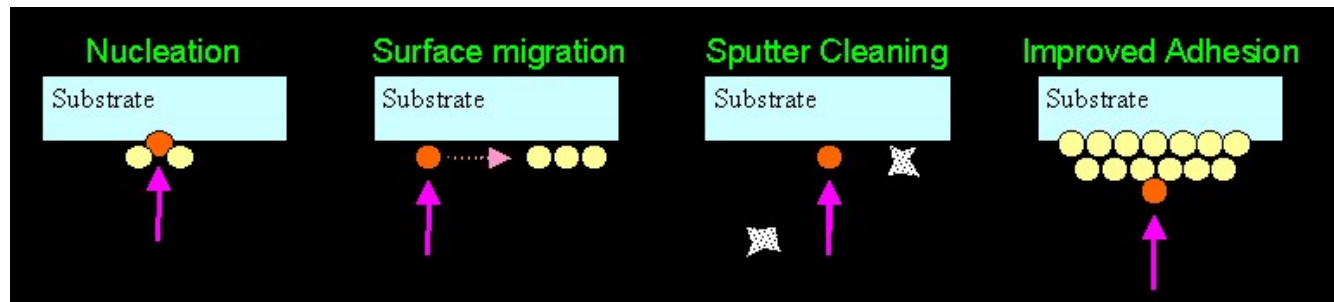
真空蒸着法と低温プラズマの組み合わせ

ポリエチレンでは分子量が低下，単結晶粒を多く含む非晶性の架橋構造をとる。

# イオン化蒸着法 Cluster ion beam (クラスターイオンビーム法)

真空蒸着法	イオン化蒸着法
蒸着分子のエネルギー $E = kT / 2$ 1000°Cで 約 0.055eV/分子	蒸着イオンのエネルギー 加速電圧で任意に制御 1V の加速は12000°Cに相当

蒸発した分子の一部を電子ビームでイオン化し、基板に向けて加速することによって薄膜形成機能を活性化する方法で、イオンの量とエネルギーを自由にコントロールできるので、制御性良く薄膜を作ることができます。イオンは薄膜形成において、膜の付着強度、パッキング、結晶性、配向性などの向上に効果があります。また、化学反応性の向上も期待できます。



# イオン化蒸着法の装置

## Apparatus for CIB

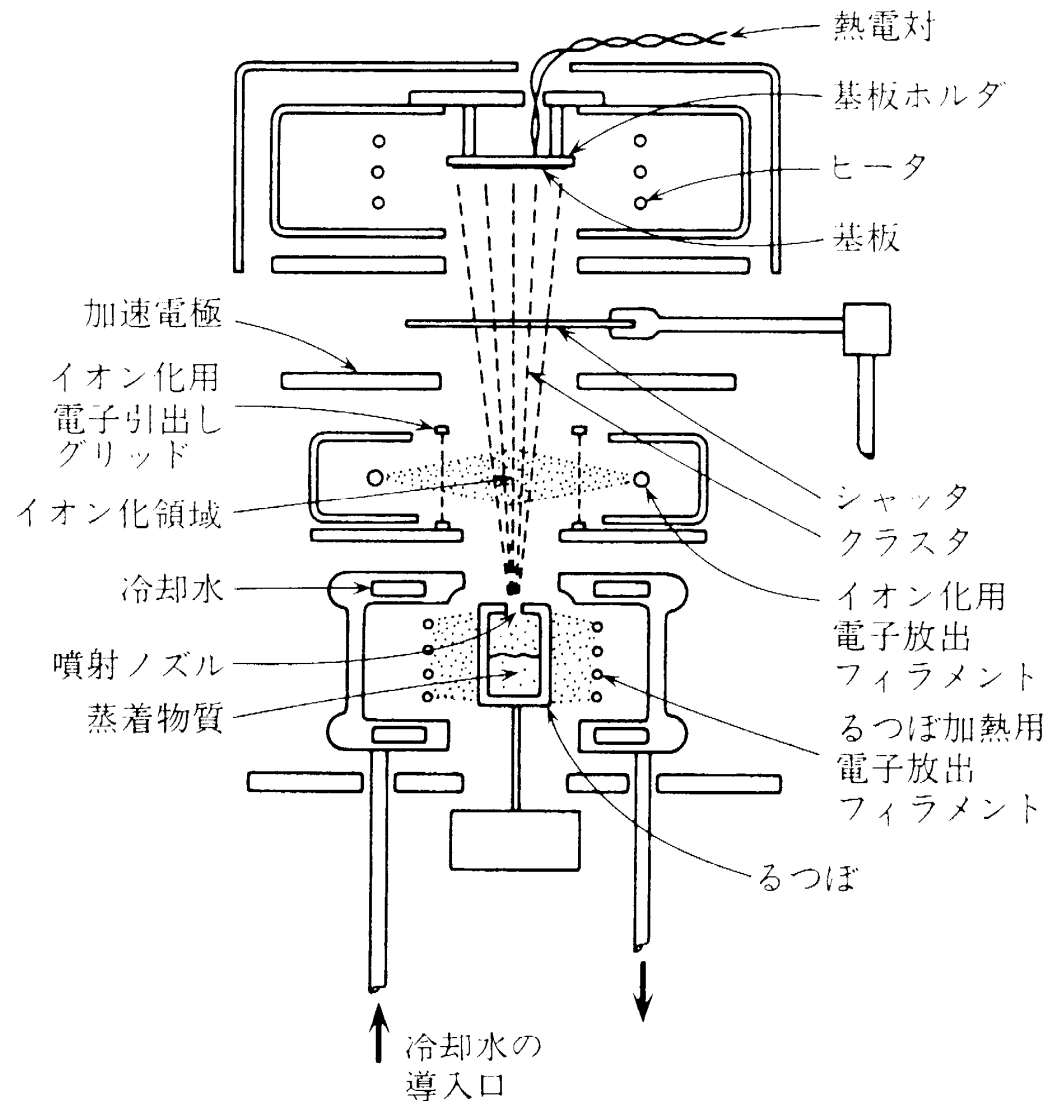


図 5.20 クラスターイオンビーム蒸着装置の概念図  
(高木, 山田, 応用物理, 47(1978), p. 73 より)

# レーザアブレーション法

*Pulsed laser deposition method*

レーザアブレーション法の特徴

- ターゲットと成長膜の組成ずれが小さい
- 基板到達エネルギーが小さいため比較的低温で晶を成長することが

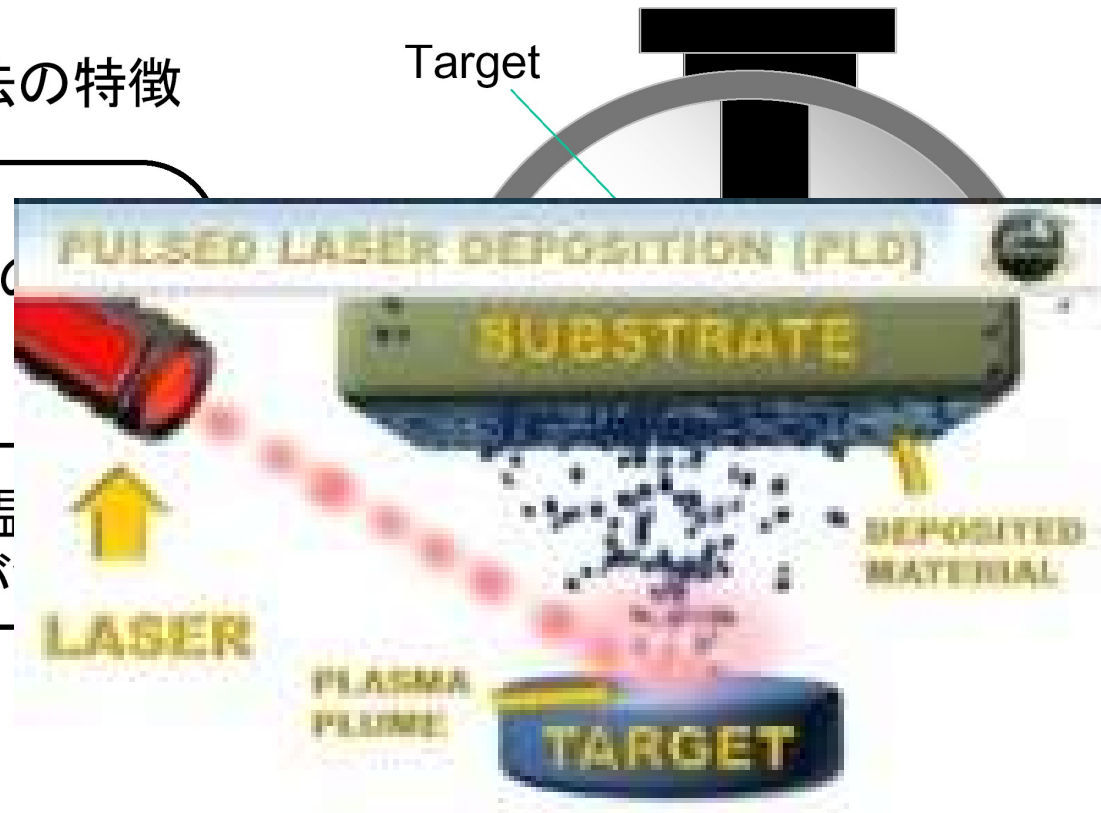
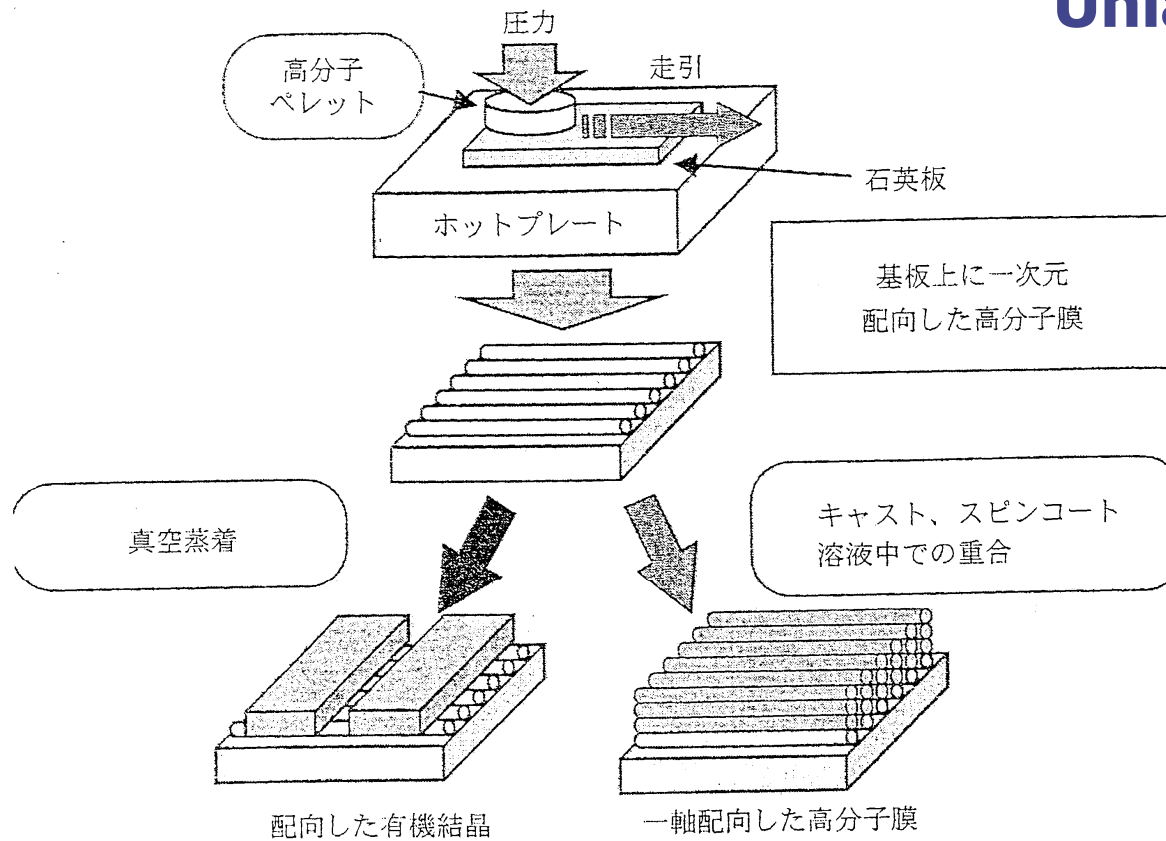


図 レーザアブレーション法の原理

<https://www.youtube.com/watch?v=JL8qvTW-WCg>

# 摩擦転写法 Friction transfer

高い一軸配向性  
**Uniaxial**





# 蒸着重合法 Evaporation polymerization

真空蒸着によりモノマーを蒸発・活性化させ、基板上でモノマーを重合させる。

無触媒・無溶媒で重合でき、不純物の混入が避けられる。分子配列の制御が可能。

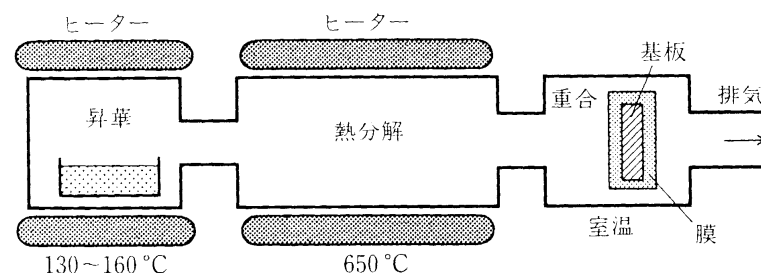
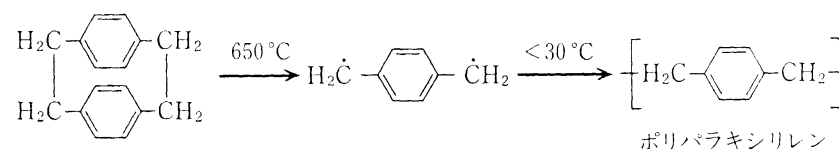


図 7・12 ポリパラキシリレン用蒸着重合装置

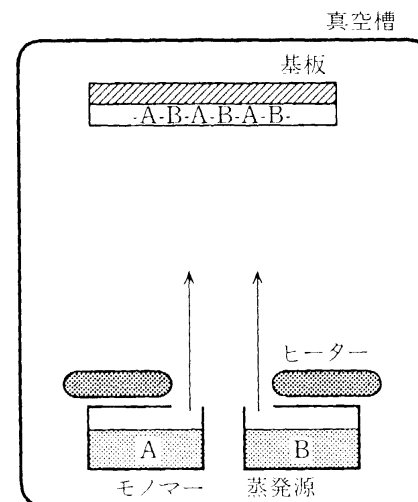


図 7・13 重縮合反応，重付加反応用蒸着重合装置

# プラズマ重合法

## Plasma polymerization

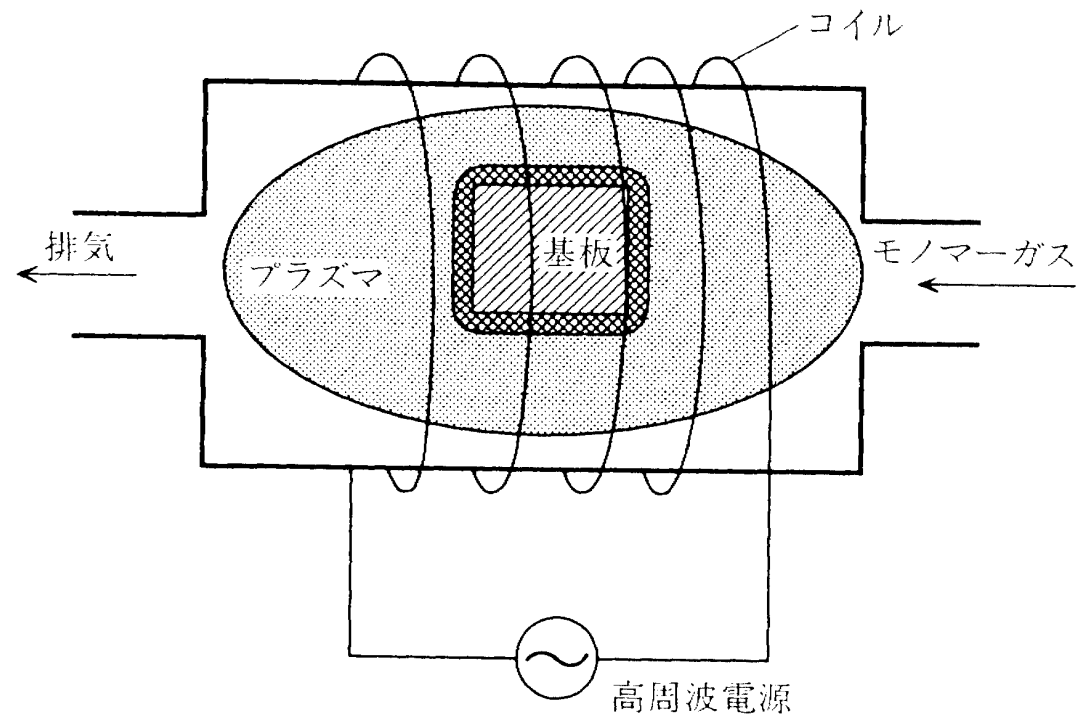


図 7・11 プラズマ重合装置

# Photochemical vapor deposition 光化学気相成長法

光エネルギーを利用して、ラジカル種を作り重合させる。

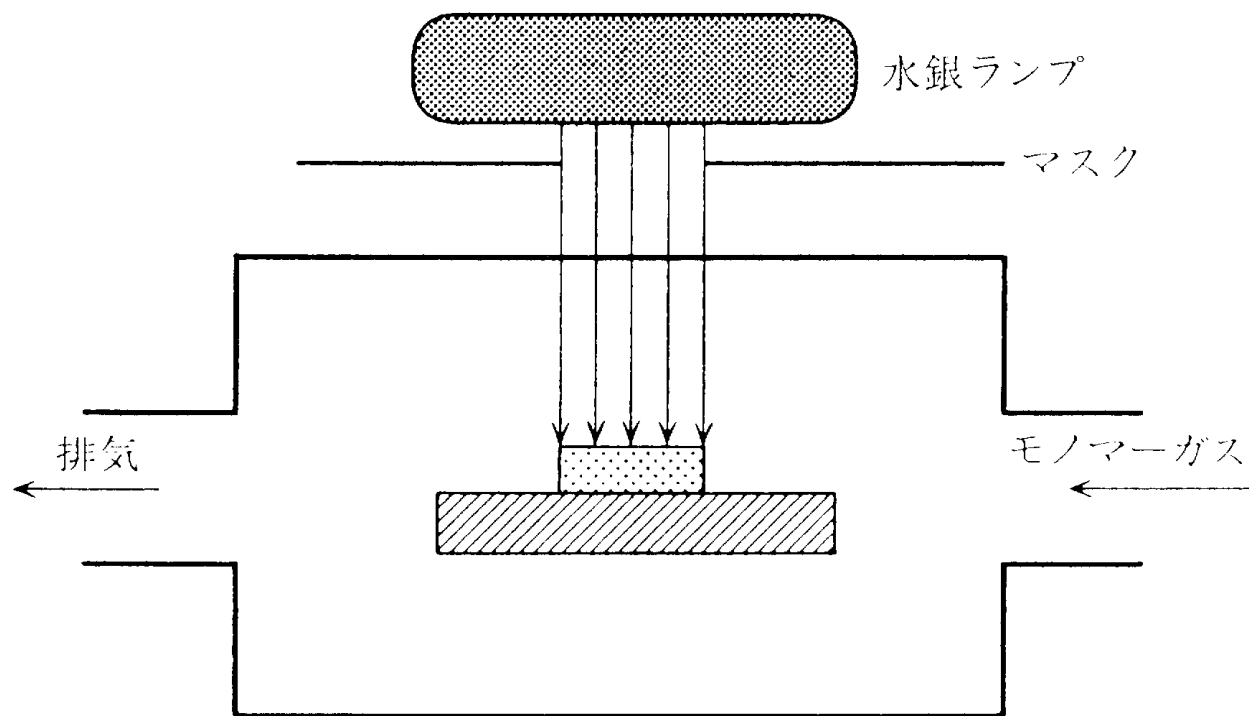


図 7・10 光 CVD 装置

# Atomic Layer Deposition

プレカーサーの例



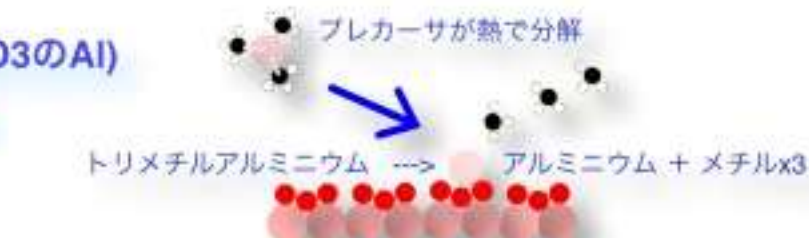
材料Aを導入, パージ  
材料Bを導入, パージ

1つのレイヤーの形成 (例 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のAl)  
吸着、核形成、そして膜成長

ガスの投入



キャリアガスと一緒にガスの投入、基板へ付着(物理吸着)



原子1つが先ず結合 = 「核」が形成される

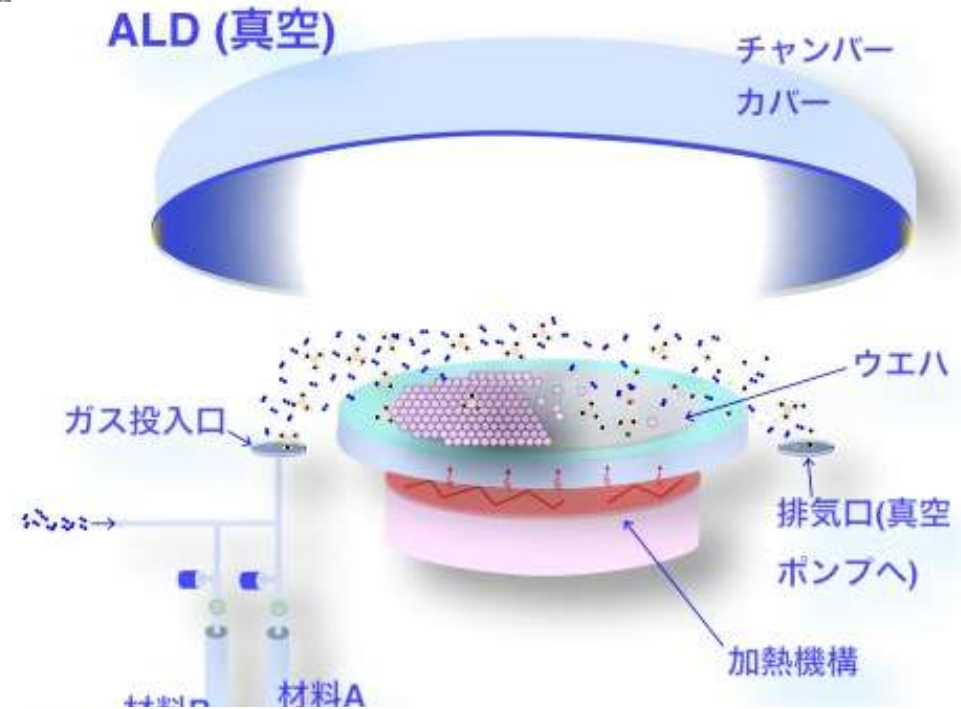


「核」を起点に膜が横方向に成長、つまり製膜となる

ガスの排気

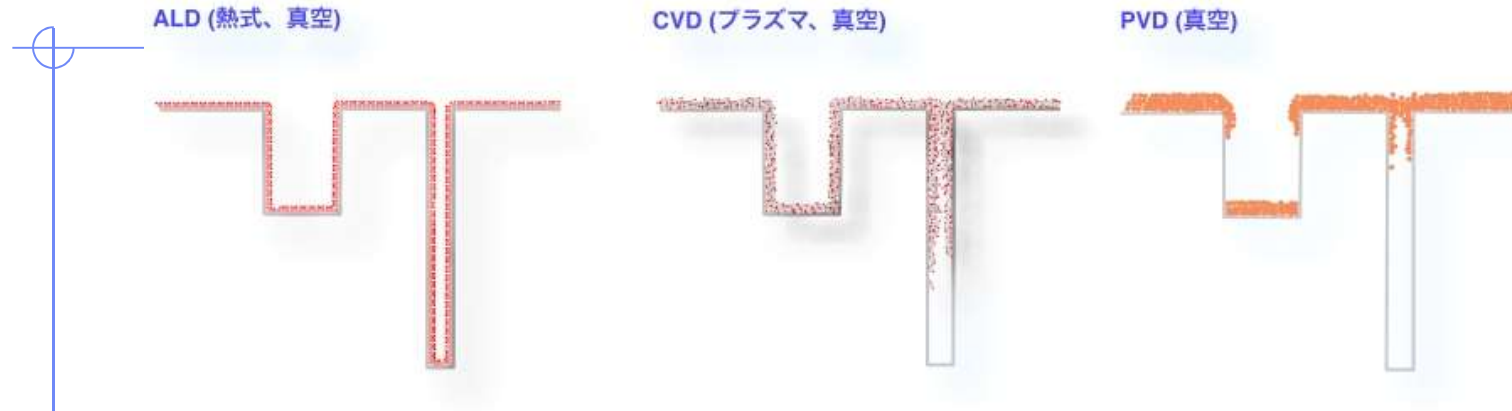


下地の酸素の「手」がAlで埋まると、後から来たプレカーサーは全て排気される



<https://aldjapan.com/%E5%8E%9F%E7%90%86/>

# ALDの特徴



- ① 原子レベルの制御ができる極薄の成膜が可能である。
- ② ピンホールフリー
- ③ アスペクト比が高い構造体や、ナノワイヤーなどへの成膜に優れる。
- ④ 成膜速度が遅い。