

京都大学	博士（工学）	氏名	朴 今春
------	--------	----	------

論文題目	Study on Solution-Based Formation of Device-Element Thin Films at Low Temperatures (溶液プロセスによるデバイス用薄膜の低温成膜に関する研究)
------	---

(論文内容の要旨)

本論文は、安全で省エネルギーの溶液プロセス薄膜形成技術である超音波噴霧ミスト成膜法に対して、従来主たる対象とされてきた金属酸化物薄膜の成膜を拡大し、軽量のフレキシブルデバイスとして期待される有機薄膜デバイスへの応用を目指して、その要素となる薄膜の成膜を実証する研究成果をまとめたもので、全6章からなっている。

第1章は序論であり、最近のエレクトロニクスにおいて、軽量のフレキシブルデバイスである有機薄膜デバイスの重要性を述べ、その要素となる有機薄膜および絶縁膜の成膜技術の現状と問題点を概観し、今後のデバイスにおける安全、省エネルギーの薄膜形成技術として、超音波噴霧ミスト成膜法が有用なことを説明している。従来この成膜法は金属酸化物の成膜に主として用いられてきたのに対し、有機薄膜デバイスに用いられる多様な薄膜形成に適用することが必要と指摘している。そのために原料溶液の選択と調整が基本となることを踏まえ、本研究の目的を述べている。

第2章では、本研究で成膜技術として用いた超音波噴霧法の原理と装置について説明し、その特徴を述べている。とくにスプレー法と比較しながら、均一な成膜に適した技術であることを強調している。また研究に用いた装置の構成について概略を示している。

第3章では、超音波噴霧ミスト成膜法による薄膜形成では、原料溶液の選択と調整が重要な課題であることを指摘し、その基盤技術について述べている。従来の成膜例では金属元素の酢酸塩や酢酸アセチルアセトナト塩の水溶液やアルコール溶液が用いられていたが、これを有機薄膜デバイスの要素薄膜に応用しようとする、その多様性ゆえに原料調整の基本的な考え方がなかったことを指摘し、原料の溶解性、噴霧性を考慮した調整の基本的な考え方を議論している。有機発光デバイスの発光層に用いられるような低分子材料のように、さまざまな溶媒に溶解性が低い原料については、原料が溶液中で凝集することが溶解性を悪くする要因であることを指摘し、安定なメタノール溶媒を用いて超音波によりこれを解離させる技術を見出している。また、溶液中で原料が元の化学式を保ち、超音波噴霧ミスト成膜法の原料として利用可能なことを実証している。一方、危険性の高い溶媒にしか溶解しないような原料に対して、安全な溶媒に溶解し成膜に供することのできる原料溶液の調整を実証している。

第4章では、有機薄膜の例としてアルミニウムキノリノール(Alq3)、ジアミン誘導体(TPD)等を取り上げ、第3章で述べた原料調整法に従って均一で安定な原料溶液を得て、これを用いて超音波噴霧ミスト成膜法による成膜を実証している。成膜速度の基板温度依存性から、低温、最適温度、高温における成膜機構を議論し、ミストから原料が基板上で析出するデポジションモードの成膜であることを説明している。酸化インジウム錫(ITO)基板上においては、200°C以下の低温で表面平坦性に優れピンホールが少ない薄膜が得られることを示している。また、材料の違いや単層・二層構造による電気伝導を比較し、電気伝導はエネルギーダイヤグラムで予想される障壁の高さによって律速されていることを示し、成膜方法が原因で膜中に電氣的な欠陥等が形成される可能性が低いことを議論している。以上の成果を踏まえ、超音波噴霧ミスト成膜法が有機薄膜の成膜技術として高いポテンシャルを持つことを述べている。ただし、将来のデバイス応用に向けては、成膜雰囲気における酸素や水蒸気の影響を除く必要があることを提言し、今後進めるべき研究の方向を示唆している。

第5章では、有機薄膜トランジスタの絶縁膜としてSiO₂を用いることの意義を提唱し、ポリシラザンを原料に用いることを提案している。しかしポリシラザンはキシレン溶液であるため、これを超音波噴霧ミスト成膜法の安全な原料とするため、酢酸メチルに溶解させることを提唱し、安定な溶液を得ている。オゾンを経験原料としてシリコン基板上に成膜し、フレキシブル基板に適用可能な300°Cで抵抗率10¹⁶ Ωcm台のSiO₂薄膜の成膜を実証するとともに、成膜機構について考察を行っている。さらに、オゾンアニールと水ミストアニールという後処理技術を提唱し、屈折率が理想的な値に近いSiO₂薄膜が得られることを実証している。

第6章は結論であり、本論文で得られた成果について要約するとともに、研究成果の波及効果および今後の展開について提言を行っている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、安全で省エネルギーの溶液プロセス薄膜形成技術である超音波噴霧ミスト成膜法に対して、従来主たる対象とされてきた金属酸化物薄膜の成膜を拡大し、軽量のフレキシブルデバイスとして期待される有機薄膜デバイスへの応用を目指して、その要素となる薄膜の成膜を実証する研究成果をまとめたもので、主な成果は次のとおりである。

1. 最近のエレクトロニクスにおいて、軽量のフレキシブルデバイスである有機薄膜デバイスの重要性を述べ、その要素となる有機薄膜および絶縁膜の成膜技術の現状と問題点を概観し、今後のデバイスにおける安全、省エネルギーの薄膜形成技術として、超音波噴霧ミスト成膜法が有用なことを提案した。
2. 超音波噴霧ミスト成膜法による薄膜形成では、原料溶液の選択と調整が重要な課題であることを指摘し、その基盤技術を提言・確立した。従来の成膜例では金属元素の酢酸塩や酢酸アセチルアセトナト塩の水溶液やアルコール溶液が用いられていたが、これを有機薄膜デバイスの要素薄膜に応用しようとする、その多様性ゆえに原料調整の基本的な考え方がなかった。ここに原料の溶解性、噴霧性を考慮した調整の基本的な考え方を明確にして、さまざまな溶媒に溶解性が低い原料、危険性の高い溶媒にしか溶解しなかった原料に対して、安全な溶媒に溶解し成膜に供することのできる原料溶液の調整指針を得た。
3. 有機薄膜の例としてアルミニウムキノリノール(Alq_3)、ジアミン誘導体(TPD)等を取り上げ、上で述べた原料調整法に従ったところ均一で安定な原料溶液が得られることを示した。また溶液中で Alq_3 が分解せず溶解していることを明確にした。この原料溶液を用いて成膜し、 $200^{\circ}C$ 以下の低温で表面平坦性に優れピンホールが少ない薄膜を得た。またエネルギーダイヤグラムで予想される障壁の形成を実証した。
4. 有機薄膜トランジスタの絶縁膜として SiO_2 を用いることの意義を提唱し、原料のポリシラザンを上で述べた調整法で溶液とし、フレキシブル基板に適用可能な $300^{\circ}C$ で抵抗率 $10^{16} \Omega cm$ 台の SiO_2 薄膜の成膜を実証し成膜機構について考察を加えた。

以上、本論文は、超音波噴霧ミスト成膜法を広く各種デバイスに応用するための基盤技術を築き、有機薄膜デバイスの要素薄膜への適用を実証したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成24年8月24日論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。