

氏 名	ひらい あきら 平 井 彰
本籍（国籍）	千 葉 県
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	工博 第278号
学位授与年月日	平成29年 9月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当 課程博士
研究科及び専攻	工学研究科フロンティア物質機能工学専攻
学位論文 題目	トリアジン系分子接合剤の金属表面への吸着と 有機膜・無機膜の接合に関する研究
学位審査委員	主査 教授 平原 英俊 副査 教授 横田 政晶 副査 准教授 芝崎 祐二 副査 准教授 會澤 純雄

論 文 内 容 の 要 旨

第1章では、本研究テーマの背景について述べた。自動車や携帯電話などに限らず、ほとんどの工業製品は構成する部品や材料によって機能を分担しなければ、その製品が目標とする性能を最大化できない。すなわち各機能間を“つなぐ＝接合技術”によって、優れた製品が可能となる。有機 EL (Organic light emission display : OLED) をはじめとする電子ディスプレイにおいても、多くの機能材料で構成されており、それらを接合する技術が非常に重要である。そして、次世代ディスプレイの一つであるフレキシブルディスプレイを完成するためには、分子レベルの薄膜による接合技術が要望されている。本研究では、薄膜接合技術であるトリアジン系分子接合剤によるディスプレイ構成材料への分子接合剤の吸着性とその材料同士の接合について検討した。

第2章では、分子接合剤として、1,3,5-Triazine-2,4,6-Trithiol (以下 TTCA) の溶液浸せきによって、低融点金属であるスズ系金属 (Sn, BiSn) 表面への TTCA の吸着におよぼす溶媒種類の影響について検討した。TTCA が分子内チオール基のプロトンの脱離による互変異性構造をもつことから、溶媒としてプロトン供与性であるメタノール (MeA) , エチレングリコールモノブチルエーテル (EGMBE) , 非プロトン性である N-メチルピロリドン (NMP) , ジメチルフォルムアミド (DMF) を用いて、TTCA の金属試料表面への吸着性を調べた。X線光電子分光分析 (XPS) の結果から、プロトン性溶媒を用いた場合、高い TTCA 吸着性を示すことを明らかにした。浸せき法により Sn 系金属表面に TTCA が吸着することを見いだした。

第3章では、金 (Au) 箔試料またはスパッタ成膜 (SPD) によるモリブデン (SPD-Mo) 試料などへの TTCA の表面吸着について検討した。Au は、スパッタ

リングやめっきによっても成膜することができ、ディスプレイや半導体で使用されている。前章の Sn 系金属では、非プロトン性溶媒である NMP や DMF 溶液中での TTCA 吸着性は低いですが、Au 試料表面への TTCA 吸着では、非プロトン性溶媒でも吸着性を示した。また、還元性プラズマ処理によって、Au 試料表面のヒドロキシル基などの成分が減少すると吸着量も減少することを明らかにした。さらに、浸せき処理によってこれらの SPD-Mo, 銅, 亜鉛, ニッケル試料金属試料表面に吸着することを XPS 分析により見いだした。

第 4 章では、分子接合剤として 6-Triethoxysilylpropylamino-1,3,5-Triazine-2,4-Dithiol (以下 TES) の Au 試料および SPD-Mo 試料への TES 吸着について検討した。Au 試料表面への前処理として、O₂ プラズマを用いることによって TES 吸着量が増大した。XPS 深さ分析から、プラズマ未処理 Au 試料や、Ar プラズマ処理 Au 試料よりも O₂ プラズマ処理 Au 試料の表面酸素層が厚く、O1s の波形分離によってヒドロキシル基などが多いことを明らかにした。TES の pH3 水溶液処理の吸着量が大きく、アルコシ基が pH3 で加水分解して吸着するというシランカップリング剤の吸着メカニズムであることを示している。SPD-Mo 試料表面への TES 吸着は、プラズマ未処理でありながら TES が吸着することを見いだした。

第 5 章では、ディスプレイ構成材料であるケイ素系絶縁膜（窒化ケイ素 (SiN) , 二酸化ケイ素 (SiO₂) , 酸窒化ケイ素 (SiN_xO_y)) 試料表面への TES 吸着について検討した。化学気相成長 (CVD) SiN 試料では pH3 水溶液での TES 吸着量が約 4 at% で、pH7 水溶液 (1 at% 以下) よりも増大した。CVD-SiO₂ 試料では pH7 水溶液が pH3 水溶液と同等の吸着量 (約 10 at%) を示すことを新たに見いだした。これは、CVD-SiO₂ 試料表面の反応性が高く、TES のシラノール基との反応速度が TES 水溶液の pH に依存しないこと示しており、その原因の一つとして、CVD 成膜による SiO₂ において発生しやすいと言われている反応性の大きいダングリングボンド (Dangling bond) が考えられる。

第 6 章では、ポリマーと BiSn の接合について検討した。TES 吸着ポリエチレンテレフタレート (PET) , TES 吸着ポリイミド (PI) , および TES 吸着シクロオレフィンポリマー (COP) と TTCA 吸着 BiSn 合金の接合は、120 °C でホットプレスすることによってできることを明らかにした。TES 吸着 SPD-Mo 試料と TES 吸着 PET 試料をホットプレスによって接合した。剥離は PET の凝集破壊であった。さらに、BiSn 合金同士の接合は合金の融点 (138 °C) 以下の 130 °C で、BiSn が破断した。未処理の試料では全く接合は起こらず、接合は分子接合剤による効果であることを明らかにした。

第 7 章では、本研究の総括を行った。

以上より、ディスプレイ構成材料である金属試料やケイ素系試料を、分子接合剤によって薄膜接合が可能であることを明らかにし、次世代ディスプレイであるフレキ

シブルディスプレイへの応用展開が期待できることを示した。

論文審査結果の要旨

本論文は、分子接合剤を使用してフレキシブル有機エレクトロルミネッセンス (OLED) を構成する材料間の接合物創生に関わる研究である。OLED を構成する材料として、窒化ケイ素 (SiN) や二酸化ケイ素 (SiO₂)、SiO₂、SiN_xO_y 多層膜や、配線金属としてモリブデン (Mo) などへ分子接合剤 1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリチオール (TTCA)、および 6-トリエトキシシリルプロピルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールモノソディウム (TES) の吸着条件の研鑽と吸着メカニズム解析及び有機膜・無機膜間の接合方法の開発を目的としている。

第1章では本論文の背景について述べている。フレキシブルディスプレイ用各種基材表面への分子接合剤の吸着性と、それを利用した接合について述べている。

第2章では、TTCA を溶液浸せき法によって、低融点金属であるスズ系金属 (Sn, BiSn) 表面への TTCA の吸着におよぼす溶媒種類の影響について検討した結果、プロトン性溶媒を用いた場合、高い TTCA 吸着性を示すことを明らかにした。また、試料表面の前処理として、還元性窒素水素プラズマ処理により、TTCA 吸着量が増大することを解明した。浸せき法により Sn 系金属表面に TTCA が吸着することを述べている。

第3章では、金 (Au) 試料表面への TTCA 吸着では、非プロトン性溶媒でも吸着性を示した。また、還元性プラズマ処理によって、Au 試料表面のヒドロキシル基などの成分が減少すると吸着量も減少するが、特に吸着水の成分量と TTCA 吸着水量が近似した関係にあることを明らかにしている。SPD-モリブデン (Mo)、銅、亜鉛、ニッケル試料表面への TTCA 吸着性を、プロトン性溶媒である EGMBE 溶液により検討した結果、浸せき処理によってこれらの金属試料表面に吸着するが、金属の種類によって差があることを X線光電子分光 (XPS) 分析により見いだした。SPD-Mo は TTCA を短時間で吸着するが、Mo3d の XPS による波形分離によって Mo5+ という不対電子成分があることを見だし、このダングリングボンド成分が吸着性に強い影響力をもつことを明らかにしている。

第4章では、Au 試料および SPD-Mo 試料への TES 吸着について検討した。Au 試料表面への前処理として、アルゴン (Ar) プラズマ、および酸素 (O₂) プラズマ処理について検討した結果、O₂ プラズマを用いることによって TES 吸着量が増大した。XPS 深さ分析から、プラズマ未処理 Au 試料や、Ar プラズマ処理 Au 試料よりも O₂ プラズマ処理 Au 試料の表面酸素層が厚く、O1s の波形分離によってヒドロキシル基などが多いことを明らかにした。TES の pH3 水溶液または pH7 水溶液に Au 試料を浸せきして TES 吸着量を測定した結果、pH3 水溶液処理の吸着量がやや大きく、アルコシ基が pH3 で加水分解して吸着するというシランカップリング剤の吸着機構が存在していることを見いだした。

第5章では、ディスプレイ構成材料であるケイ素系絶縁膜（窒化ケイ素（SiN）、二酸化ケイ素（SiO₂）、酸窒化ケイ素（SiN_xO_y）試料表面へのTES吸着について検討した結果、CVD-SiO₂試料ではpH7水溶液がpH3水溶液と同等の吸着量（約10 at%）を示すことを新たに見いだした。これは、CVD成膜によるSiO₂において発生するダングリングボンドが影響されていること明らかにした。

第6章では、ポリマーとBiSnの接合について検討した結果、TES吸着ポリエチレンテレフタレート（PET）、TES吸着ポリイミド（PI）、およびTES吸着シクロオレフィンポリマー（COP）とTTCA吸着BiSn合金の接合は、120℃でホットプレスすることによって接合することができることを明らかにした。さらに、TES吸着SPD-Mo試料とTES吸着PET試料をホットプレスによって接合できることを見出した。そして剥離強度を測定した結果、剥離はPETの凝集破壊であった。さらに、BiSn合金同士の接合を検討した結果、BiSnが破断する表面処理条件を明らかにした。

以上より、ディスプレイ構成材料である金属試料やケイ素系試料への分子接合剤の吸着条件を解明し、異種薄膜材料間の接合が可能であることを明らかにした。本研究によって次世代ディスプレイであるフレキシブルディスプレイへの応用展開が期待できることを示した。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。

原著論文名（1編を記載）

題目：溶液浸せき法によるスズ系金属表面へのトリアジントリチオール吸着

著者名：平井 彰，桑 静，會澤純雄，平原英俊

学術雑誌等名：Journal of the Japan Society of Colour Material, vol. 90,

No. 5, 161- 167 ページ

発行年月：2017年5月20日