

第 7 章

結論

第7章 結論

7.1 まとめ

第1章では、本研究の背景と目的について述べた。本研究は、電子ディスプレイ、特にフレキシブル有機 EL (Organic Light Emission Display : OLED) のフィルム積層および封止構造に必要な薄膜層接合を、分子接合剤を利用して実現することを背景にしており、その技術的課題を克服するためにディスプレイ用各種基材表面への分子接合剤の吸着機構を解明すること、吸着した分子接合剤による基材間の薄膜層接合が可能であることを検証することを目的としている。

分子接合剤として、1,3,5-Triazine-2,4,6- trithiol (別名 : Trithiocyanuric acid : TTCA) と 6-Triethoxysilylpropylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol monosodium (TES) を使用した。検討材料として、二酸化ケイ素 (SiO_2) 薄膜、窒化ケイ素 (SiN) 薄膜、および金 (Au) ,モリブデン (Mo), 銅 (Cu), アルミニウム (Al) などの金属薄膜、さらに各種透明ポリマー材料を接合基材とした。また、基材表面の凹凸を塑性変形によって吸収することを目的として、低融点合金であるスズ (Sn) 系合金 (Sn およびビスマス・スズ合金 (BiSn42)) も検討材料とした。

第2章では、TTCA の有機溶媒溶液に浸漬せきによる、スズ系金属試料表面への吸着について検討した。従来は、TTCA の金属表面への吸着には、蒸着による鉄表面への成膜や、銀膜表面にメタノール溶液中で自己組織化単分子膜 (SAM) を形成したり、Au 膜表面に過塩素酸水中で SAM 膜を形成したりする方法が報告されている。本章では、TTCA が分子内チオール基のプロトン移動を伴う互変異性構造をもつことから、溶媒効果について検討した。TTCA が可溶の極性プロトン溶媒であるメタノール (Methyl alcohol : MeA), エチレングリコールモノブチルエーテル (Ethylene glycol monobutyl ether : EGMBE) 溶液への浸せきによって、Sn 系合金表面に容易に吸着するが、極性非プロトン溶媒であるジメチルフォルムアミド (N,N-dimethyl formamide : DMF) や N-メチルピロリドン (N-methyl pyrrolidone : NMP) 溶液浸せきでは吸着しがたいことを明らかにした。さらに、MeA 溶液や EGMBE 溶液に長時間の浸せきした場合は、チオール基同士がジス

ルフィド結合 (-S-S-) を形成して高分子化することを XPS 分析によって明らかにした。

試料表面の改質処理として使用されるプラズマ処理は、低真空プラズマ処理装置を使用し、プラズマガスとしてアルゴン水素 (ArH_2) および窒素水素 (N_2H_2) を使用して行った。各プラズマ発光のエネルギー強度 ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$) を測定した結果、本装置 (Diener Pico®) においては、試料処理チャンバーの真空度によって大きく変化し、その変化量は発光波長によっても変化することを明らかにした。TTCA の吸着については、50 Pa, 10 min 程度の処理 (N_2H_2 プラズマ) によりプラズマ処理効果があった。

第3章では、Au 箔を使用した実験を行い、極性非プロトン溶媒である DMF や NMP 溶液浸せきでも吸着量は MeA や EGMBE 溶液浸せきに比較して少ないが、TTCA が表面に吸着することを明らかにした。また、前処理として低真空プラズマ装置により ArH_2 および N_2H_2 を使用したプラズマ処理を行うことによって、ヒドロキシル基や吸着水が減少した場合、TTCA 吸着効果はなくなる。その結果、試料表面の酸化物 (Au-O-), ヒドロキシル基 (-OH), 吸着水 ($n\text{H}_2\text{O}$) の中で TES 吸着と関連性が高いのは吸着水であることを見いだした。試料表面と最も緩やかに結合している吸着水による吸着機構のモデルを提案した。

その他の金属表面への TTCA 吸着についても検討を行った結果、Cu, Sn, Ag, Zn など自然界で硫化物として存在する金属とは吸着濃度が高く、Al, Ti などは吸着濃度が低く、溶媒のプロトン性だけでなく金属の種類にも依存することを見いだした。

吸着状態を XPS 分析の S2p スペクトルで観測すると、168.2 eV 近傍にチオール基が酸化されて生成されたスルホン酸 (-S-O₂-OH, -S-O₂-ONa) 起因のスペクトルがあるものと無いものがある。吸着量の多い金属の場合は、スルホン酸のスペクトルは微小もしくは認められない。吸着量が少ない金属は、スルホン酸起因のスペクトルの割合が多いことを明らかにした。

スパッタリング成膜 (SPD) による SPD-Mo 薄膜試料表面に TTCA 溶液を浸せきた後に Air knife によって除去する新規の吸着方法で、0.25~1.0 min の短時間

浸せきでも十分な吸着量を示すことを明らかにした。

SPD-Cu 試料も同様に高い吸着量を示したが、SPD-AlNd 試料では強い吸着性は示さなかった。

この原因は、試料表面の金属酸化膜にダングリングボンドによるものと考えられることができる。SPD-Mo には Mo^{5+} 、SPD-Cu には Cu^{2+} というダングリングボンドであるスペクトルが存在を確認できるが、SPD-AlNd にはダングリングボンドが存在しないと思われる。

第4章では、Au およびモリブデン (Mo) 金属表面への TES 吸着について検討した。ヒドロキシル基生成を目的として、低真空プラズマ装置を使用して、酸化性ガスとして Ar、および O_2 ガスによるプラズマ処理を行い、TES 水溶液の pH3 および pH7 とともにそれらの影響を検討した。吸着処理方法として、浸せき後に 110°C で加熱処理をしてリンス洗浄をする Dip 方式と、浸せき後にリンス洗浄をする Rinse 方式の比較をした。その結果、多少の差はあるが、ほぼ 4 at% (S 原子濃度) 以上の吸着量を示した。Au 原子濃度に対する S 原子濃度は、プラズマ未処理試料が高い吸着指数を示し、特に pH7 水溶液に浸せきした後、 110°C で加熱処理、MilliQ 水リンス洗浄した (Dip) 場合が、他の処理方法の 2-3 倍の吸着指数であった。また、この処理だけが、Na のスペクトルを示した。この原因については、検討中である。

SPD-Mo 薄膜試料表面への TES 吸着について、TES 水溶液の pH3 と pH7 の影響、吸着処理方法を比較した。その結果、pH3 水溶液が pH7 水溶液よりも高い吸着量を示した。Dip 方式では吸着するが、Rinse 方式ではわずかな吸着しか示さなかった。

前章と同様に、浸せき後に TES 水溶液を Air knife で除去する方法では、SPD-Mo、SPD-Cu とともに、短時間の浸せき時間で十分な吸着量を示すことを明らかにした。しかしながら、SPD-AlNd 試料は、短時間浸せきにより pH3 水溶液で高い吸着量を示したが、pH7 水溶液ではわずかな吸着量であった。これらの現象もダングリングボンドによるものと考えられることができる。

また、XPS 分析の S2P スペクトルの波形分離から、ダングリングボンドのある

SPD-Mo, SPD-Cu は S-Metal のチオレート結合が主体的であるが, SPD-AlNd は Al-O-Si-O-Si-R-Triazine の結合であることを解明した。Au 試料においては, どちらの結合構造も存在することを示しており, 今後の検討が必要である。

第5章では, ケイ素系無機膜表面への TES 吸着について検討した。CVD-SiN 試料においては, pH3 水溶液の方が pH7 水溶液よりも高い TES 吸着量を示すが, CVD-SiO₂ 表面においては, pH7 水溶液は pH3 水溶液と同等以上の TES 吸着量を示した。また, 吸着量も CVD-SiN よりも 2~3 倍多いが, AFM による粗さを示す各種指数から, CVD-SiO₂ の試料表面積が CVD-SiN よりも広いためであると思われる。また, CVD-SiO₂ 膜の Si2p スペクトルの波形分離で, Si³⁺, Si²⁺ というダングリングボンドの存在を示しており, これが pH7 水溶液での高い吸着性の原因であることを解明した。

SPD-SiO₂ 膜は, 低真空 Ar プラズマ処理による効果は無く, 無処理試料が最も TES 吸着量を示したが, CVD-SiO₂ よりも吸着性は低かった。しかし, CVD-SiO₂ と同様に pH7 の TES 水溶液の方が pH3 水溶液よりも高い吸着性を示した。

第6章では, TTCA および TES を溶液浸せき法によって表面に吸着処理した各材料を使用して, 加熱圧着による接合について検討した。

ビスマス・スズ合金 (BiSn42) 試料表面に TTCA-EGMBE 溶液浸せきによって, TTCA を吸着させ, 対向側に PET, COP, 透明 PI の各フィルム表面に TES を吸着させた。これらの試料を 15 kg/cm², 120°C で 5 min 圧着させて, 冷却後に剥離し, 表面分析を行った。

PET フィルムとの接合では, BiSn42 表面から PET 組成の C1s が検出され, PET 表面からは Sn3d 起因のスペクトルが検出されることから, BiSn42 と PET がそれぞれ脆性破壊によって剥離している。COP フィルムとの接合では, COP の表面から, Sn および Bi のスペクトルが検出された。同様に, 透明 PI との接合でも PI 表面から Sn および Bi のスペクトルが検出された。BiSn42 は表面の酸化層からの剥離が主体であり, 接合強度を確保するためには酸化層の膜厚制御が重要になると考えられる。結論としては, 低融点合金である BiSn42 と PET, COP,

PI の各フィルムが分子接合剤によって接合できることを明らかにした。

SPD-Mo 薄膜試料表面に，0.1 wt% TTCA-EGMBE 溶液，および 0.4 wt%-pH3 水溶液で TES 吸着処理を 5 min 行い，SPD-Mo 薄膜試料膜面と TES 吸着処理した PET と，120 °C および 130 °C で所定時間圧着接合を行った。その後，90 度剥離によって接合強度を測定した結果，接合強度は 130 °C，3 min が最大の剥離強度を示した。剥離は，PET 面での脆性破壊であり，十分な接合強度があることを確認できた。

TES 吸着 BiSn42 同士の接合実験を行った。圧着温度 130 °C，圧着時間 3 min，圧力 3 kN/1.67cm² (1.8 kN/cm²) では接合せず，6 KN/1.67 cm²(3.6 kN/cm²)では接合を確認した。剥離強度は Max.7 kN/cm を示し，BiSn42 の破断に至った。同様に TTCA 吸着 BiSn42 同士の接合実験でも同様の剥離強度の結果を示した。

以上より，分子接合剤である TTCA，TES を溶液浸せき法によってディスプレイパネルの構成材料である SiN や SiO₂，Mo，Cu，Al などの試料表面に吸着させ，薄膜層接合に利用できることを明らかにした。一方，BiSn42 のようにガスや水分透過性の無い材料同士も接合することを明らかにしたが，低圧力で接合させるためには，接合面の吸着ガスや接合環境に存在する気体分子の影響を受けないように，真空度や試料表面の最適化が必要であると考えられる。

研究業績

題目 「Adsorption of triazine trithiol on the metal surface by solution method」

平成 28 年度化学系学協会連合会東北大会（いわき市，いわき明星大学）

ポスター発表講演登録番号：P0129-CSJ-TOHOKU16

発表者名 平井 彰，桑 静，會澤純雄，平原英俊

発表年月日 2016 年 9 月 10 日

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の吸着」

著者名 平井 彰，桑 静，會澤純雄，平原英俊

学術雑誌名 Journal of the Japan Society of Colour Material, Vol. 90. No.5, pp. 161-167

発行年月 2017 年 5 月 20 日

謝辞

本研究の遂行および本論文の作成にあたり、丁寧で熱心なご指導ご配慮をいただきました主任指導教員（主査）の岩手大学大学院工学研究科教授 平原英俊博士に、謹んで心からの感謝を申し上げます。また、博士後期課程論文審査において、副査としてご指導と貴重なご意見を賜りました岩手大学大学院工学研究科教授 横田政晶博士、同准教授 芝崎祐二博士、ならびに同准教授 會澤純雄博士に厚く御礼を申し上げます。

研究遂行の中で、いつでも快く技術的な議論をしていただいた岩手大学大学院工学研究科特任研究員 桑 静博士、スタッフ、学生の皆様に御礼を申し上げます。

また、本大学院への社会人入学のきっかけを作ってください、さらに八戸工業高等専門学校先輩として常に激励していただいた岩手大学名誉教授 成田榮一博士に心から感謝申し上げます。

さらに、1965年に八戸工業高等専門学校 工業化学科に入学以来、化学の面白さ、人生の生き方について折に触れてご指導をいただき、また大学院入学に際しても叱咤激励していただいた八戸工業高等専門学校名誉教授 佐々木庄一博士に心から厚く感謝を申し上げます。

また、大学院入学以前から多岐にわたってご支援をいただいている相和物産株式会社社長 岡山勝廣氏、同社顧問 花田俊郎氏に深く感謝を申し上げます。

そして、実験材料や設備などをご提供頂いた多くの企業、関係者に感謝を申し上げます。特にラマン分光分析のご指導を頂いた（地独）岩手県工業技術センター、また膜厚の精密測定をご指導頂いた秋田県産業技術センターに感謝を申し上げます。

最後に、60歳半ばからの挑戦にもかかわらず、健康に気遣いをしながらも背中を押してくれた妻幸子、そして母トモ、3人の息子とその家族に感謝を致します。