

Title	無機／有機積層構造形成に向けたプラズマ有機材料相互作用の解明に関する研究
Author(s)	趙, 研; 赵, 研
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/59231">https://hdl.handle.net/11094/59231</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【112】

氏名	趙 (趙) 研 (Yan Zhao)
博士の専攻分野の名称	博士 (工学)
学位記番号	第 25503 号
学位授与年月日	平成 24 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科マテリアル生産科学専攻
学位論文名	無機／有機積層構造形成に向けたプラズマ有機材料相互作用の解明に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 節原 裕一 (副査) 教授 田中 敏宏 教授 岡田 成文 教授 内藤 牧男

## 論文内容の要旨

有機材料上への高品質な機能性無機膜形成には、反応性が高く、低温プロセスが可能なプラズマプロセスを用いることが期待される。そのため、プラズマ照射に伴う有機材料の損傷が懸念されることから、プラズマ中のイオン、ラジカル、光が有機材料に及ぼす影響を解明し、各粒子に着目してプロセスを制御することが求められている。そこで、本研究では、プラズマを用いた無機／有機積層構造形成プロセスの実現に向け、プラズマと有機材料との相互作用について、各粒子による作用に着目し、表面形状、化学結合状態、電気的特性に及ぼす影響を分析した。本論文は、以下に示す全5章より構成されている。

第1章では、本研究の背景、及び目的について述べた。

第2章では、本研究に用いた有機材料の選定理由、試料準備及び材料分析評価手法について述べた。

第3章では、低電位かつ高密度なプラズマを生成可能な低インダクタンス内部アンテナを用いて生成した、アルゴンプラズマ、アルゴン酸素混合プラズマを有機材料に照射し、アルゴンイオンによる物理的な作用、反応性粒子である酸素イオン、酸素ラジカルによる化学的な作用、プラズマ発光による作用が有機材料へ与える影響を分析した。本実験の成果として、1. イオンの物理的な作用による分子構造損傷の抑制には、イオンエネルギーを6 eV以下に抑えることが重要であること、2. 反応性粒子の化学的な作用による表面積さの変化、表面エッチング、及び酸素官能基形成の制御には、これら粒子の照射量を制御することが重要であること、3. プラズマ発光のみによる作用では、最表面から深さ約50 nmまでの領域には分子構造損傷を生じないことを明らかにした。

第4章では、有機材料の表面形状、及び分子構造への影響の制御には、反応性粒子の照射量制御が重要であるとの結果から、アルゴン酸素混合プラズマが有機材料へ及ぼす影響について、イオンドーズ量に比例するイオン飽和電流密度 × 照射時間に着目して分析した。実験では、幅広いイオンドーズ量に対する分析を行うため、プラズ

マ密度分布に勾配を持つ傾斜プラズマを生成可能なコンビナトリアルプラズマプロセス解析装置により、有機半導体を含む有機材料、及び無機／有機積層試料にプラズマを照射した。本実験の成果として、1. イオン飽和電流密度[mA/cm<sup>2</sup>] x 照射時間[min]が0.3と極めて少ない段階で表面形状の変化、及び酸素官能基の形成が生じ、それに伴い有機半導体では電気的特性が顕著な影響を受けること、2.イオン飽和電流密度 x 照射時間の増加に伴い無機／有機界面に酸素官能基が形成されたことから、酸素イオン、酸素ラジカルが無機層を拡散することを明らかにした。

第5章では、本研究で得られた成果を総括した。本研究の成果から、プラズマ中の各粒子を精密に制御することにより、有機材料の損傷を抑制した、あるいは表面形状、分子構造を任意に制御するプロセスを実現可能であることが示された。

## 論文審査の結果の要旨

有機材料層の上に無機の機能性材料層を形成した積層構造は、機能性有機材料と機能性無機材料の複合化により、次世代の情報機器、光電変換機器、さらには先進医療機器にわたる幅広い分野での応用展開が期待されている。こうした高機能積層デバイスの形成においては、有機材料層の熱的な変質やプロセス損傷を回避することが必要不可欠である。このため、有機材料の熱的な性質を損なわない程度の低温において高品質の無機材料層を形成する技術とともに、無機材料層の形成時において有機材料層に与えられるプロセス損傷の生成過程に関する基礎的な理解に基づいて、新たな積層デバイスの創成に繋がるプロセス技術の開発を行うことが肝要である。一方、プラズマを用いた材料プロセスは、ラジカルやイオンといった活性種により反応性を高めることで、高品質の無機材料層を低温で形成することが可能であるが、従来のプラズマプロセスでは、有機材料層にプラズマが曝されることによるプロセス損傷が懸念されている。

本論文は、このような観点から、プラズマ中で生成するイオン、ラジカル、光と有機材料表面との相互作用について系統的に調べ、無機／有機積層構造形成に適する新たなプラズマプロセスの実現に向けた指針を与えるために行われた実験的研究をまとめたもので、得られた主な成果は次の通りである。

- 1) アルゴンプラズマを有機材料表面に照射した際の、イオン衝撃による有機分子構造への物理的な損傷は、イオンエネルギーを抑制することで顕著に低減可能であることを明らかにしている。
- 2) 酸素を含有する反応性プラズマを有機材料表面に照射した際の酸素官能基の形成プロセスは、エッチングによる最表面の除去プロセスとの競合過程であり、照射イオンのエネルギーを抑制したプロセスでは、酸素イオンならびに酸素ラジカルの照射量により制御可能であることを指針として見出している。
- 3) プラズマ中で生成する紫外域ならびに真空紫外域の光子が有機材料表面の化学結合状態に及ぼす影響について調べるため、波長選択フィルターを用いた照射系による実験を行い、放射光による硬X線光電子分光法ならびに特性X線によるX線光電子分光法を用いて分析した結果、有機材料層の最表面から深さ約 50 nm までの領域における有機分子構造には顕著な損傷を生じないことを明らかにしている。
- 4) 有機材料層の上に無機材料層を積層する際の無機材料層の形成初期過程を解明するため、厚さ 15 nm の Zn 薄膜層を有機材料上に形成した積層構造に酸素を含有する反応性プラズマを照射した際の無機／有機界面での化学結合状態について調べ、Zn 層の酸化挙動を明らかにしている。さらに、無機／有機積層構造をとることにより、反応性プラズマの直接照射に比べて、界面の有機分子への酸素官能基の形成を顕著に抑制可能であることを明らかにし、プロセス損傷を低減した積層プロセス技術への指針を与えている。

以上のように、本論文は、プラズマ中で生成するイオン、ラジカル、光と有機材料表面との相互作用に関して、イオン衝撃に伴う物理的な相互作用に加え、ラジカルならびに光子との化学的な相互作用について系統的に調べ、無機／有機積層構造形成に適する新たなプラズマプロセスの実現に向けた重要な知見とプロセス制御に関する指針を得ており、材料工学の発展に寄与するところ大である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。