

## 学位論文の審査結果の要旨

本学位論文は、二酸化炭素を用いた超臨界溶体急速膨張法 (RESS) による有機半導体薄膜の創製プロセスの開発を目的としたものである。軽量・可撓かつ低コスト化が可能なデバイスとして注目を集めている有機エレクトロニクスデバイスの実現には、良質な有機半導体薄膜創製可能な技術が必要である。これまで、蒸着と溶液塗布を中心に種々の薄膜創製技術が検討されているが、生産性あるいは製品の性能・質的安定性の問題から有機半導体薄膜の創製技術は確立されていない。そこで本論文では、高い生産性と優れた製品性能を兼ね備えた薄膜創製手法として期待できる「二酸化炭素を用いた RESS 法による薄膜創製技術」の確立を目的として、薄膜創製に及ぼす操作因子の影響検討と薄膜創製機構の晶析工学的見地からの解明を試み、工学的に有用な薄膜設計技術の提案を行っている。さらに、本技術により得られた薄膜が有機エレクトロニクスデバイスに適用可能であることを検証している。

第 1 章では、有機半導体の薄膜創製技術に関する既往の研究を紹介するとともに、超臨界流体および RESS 法の特徴を述べることで、プロセス工学的観点から超臨界二酸化炭素を用いた薄膜創製技術の利点を示し、本研究の意義と目的を明らかにしている。

第 2 章では、第 3 章以降で述べる実験結果の理論的考察に必要な晶析工学、有機半導体工学および薄膜工学に関する基礎的知見を示している。

第 3 章では、RESS 法による薄膜作製において必要不可欠な知見である超臨界溶体 (超臨界二酸化炭素 + 溶質系) 中の溶質濃度の *in situ* 測定手法の開発について述べている。ここでは、有機溶媒ならびに超臨界二酸化炭素を用いることにより、アントラセンとテトラセンのモル吸光係数を決定した。これにより、RESS 法による薄膜創製実験における溶体濃度の *in situ* 測定が可能となり、噴射溶体濃度の影響解明および過飽和度に基づいた薄膜設計指針の検討が可能となった。

第 4 章では、製膜機構の解明と RESS 法による薄膜設計技術の開発を目的として、薄膜を構成する結晶粒の形態、大きさ、数密度、成長速度に与える操作因子の影響をアントラセン薄膜について詳細に検討し、その結果を報告している。溶体噴射時間の影響検討では、本技術による薄膜形成過程が Volmer-Weber 型の機構に従っていることを明らかにした。また、基板温度、ノズル-基板間距離、噴射溶体濃度および溶質溶解部の温度・圧力が薄膜創製に与える影響を検討した結果、薄膜を構成する結晶粒の形態が樹枝状から島状に変化する溶体濃度のしきい値が存在することを見出した。XRD 分析により、樹枝状および島状の結晶粒の結晶構造は同一であり、結晶粒の形態変化が結晶多形転移に起因したものではないことを示した。そこで、樹枝状および島状の結晶粒に対して、成長速度と過飽和度の関係性とその基板温度依存性を晶析工学的見地から検討し、結晶粒の成長機構の解明を試みた。その結果、成長過程が物質移動律速の場合に島状の結晶粒が創製され、

表面集積律速の場合に樹枝状の結晶粒が創製されることが明らかになった。以上の成果に基づき、工学的に有用な RESS 法による有機薄膜設計を提案した。

第 5 章では、本技術により創製される薄膜が有機エレクトロニクスデバイスとして機能することを実証している。ここでは、代表的な有機半導体材料であるテトラセンおよび TIPS ペンタセンを用いて薄膜を創製し、デジタル顕微鏡と SEM による表面形態の観察、XRD 分析による結晶性評価および半導体デバイスアナライザーによる電界効果移動度の測定を行った。その結果、創製された薄膜は高い平滑性と優れた結晶性を有することがわかった。また、本技術により堆積させた薄膜をベースにした有機薄膜トランジスタが有機デバイスとして良好に機能することを実証した。

第 6 章では、得られた主な結果をまとめるとともに、今後の有機エレクトロニクス分野への RESS 法による有機薄膜創製技術の貢献が期待できることを述べた。

申請学位論文は、申請者を筆頭著者とする審査付き原著論文 2 編に基づいてまとめられており、学術的に十分高い評価を得ている。また、我が国の将来を担う技術である有機エレクトロニクス分野への貢献も大いに期待できる。従って、本論文は博士(工学)の学位論文として十分価値あるものと審査委員全員一致で判断した。

#### 公表主要論文名

- Tatsuya Fujii, Hirohisa Uchida: Crystal Growth of Anthracene Thin Films on Silicon by Rapid Expansion of Supercritical Solutions (RESS) Using Carbon Dioxide, Journal of Chemical Engineering of Japan, in press
- Tatsuya Fujii, Yuta Takahashi, Hirohisa Uchida: Effects of Solution Concentrations on Crystal Growth of Anthracene Thin Films on Silicon by Rapid Expansion of Supercritical Solutions (RESS) Using Carbon Dioxide, Journal of Chemical Engineering of Japan, in press