

Title	熱処理およびUV処理によるインジウム酸化物ハイブリッドクラスターゲルのゲル-固体化過程の観察と低温化に向けた応用
Author(s)	芳本, 祐樹
Citation	
Issue Date	2018-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/15335
Rights	
Description	Supervisor: 下田 達也, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	芳本 祐樹		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 452 号		
学位授与年月日	平成 30 年 3 月 23 日		
論文題目	熱処理および UV 処理によるインジウム酸化物ハイブリッドクラスターゲルのゲル-固体化過程の観察と低温化に向けた応用		
論文審査委員	主査	下田達也	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		小矢野幹夫	同 教授
		高村禅	同 教授
		水谷五郎	同 教授
		伊藤学	凸版印刷株式会社 課長

論文の内容の要旨

This study reports on the investigation of the thermal and UV-irradiation solidifications of In-O cluster gel which was made from an In-acac solution using PrA as a solvent.

It is found that the thermal solidification process was strictly defined by the temperature. Thus, the gel state is maintained from 100 °C to 270 °C with constant desorption of the residual solvent, and then the organic ligand starts to decompose at 270 °C generating strong exothermic reaction to convert the gel to an In-O solid. It was confirmed that the well-defined structure of the cluster gel enables us to have a predictable solidification in the thermal treatment. More precisely, it was possible to see what happens in each temperature stage from solution to solid can be strictly defined. It was noticed that even the amount of the residual solvent in gel was a function of temperature. In the case of thermal pyrolysis, however, the solidification did not fully complete even by annealing at 500 °C, but some amount of gel elements remained in In-O solid. That was proofed quantitatively by the chemical composition analysis, which showed that the remaining carbon was 11%. Consequently, although the obtained semiconductor film by the thermal annealing at 500 °C had a moderate mobility, it contained a lot of defects.

As for the UV-irradiated solidification, it was demonstrated that the decomposing ability of organics was high enough to solidify gel even at room temperature. However, since most UV energy has to be consumed to remove residual solvent in UV treatment at RT, In-O cores in a gel did not grow, but remained in small-sized ordered clusters whose volume was twice as that of the original In-O core. In the case of the 200 °C-UV treatment, the most UV energy can be effectively used to decompose ligand molecules, because heat promptly removes the residual solvent in an early stage. As a result, the UV energy causes necking reaction of In-O cores to ensure the growth of fine crystals. Organics were completely carbonized during UV irradiation as strongly suggested by FT-IR analysis, Vth value of TFT, and TDS analysis. The results provided by these analyses showed that carbon atoms terminated defects of the film. In conclusion, we showed that In-O cluster gel can be

converted into a good semiconductor film even at temperature as low as 200 °C by using a combined method of UV irradiation and thermal treatments.

In addition, I applied UV irradiation technique to eco-friendly patterning and low temperature processing for fabrication of oxide materials. UV irradiation and re-dissolving (UV-RD) patterning is one of the patterning method for oxide gel material which was developed in my master's study. UV-RD patterning is a patterning method using the change of re-dissolving ability by UV irradiation to the oxide gels without a vacuum system and photo-resist material. In this study, I applied the UV-RD patterning to some hybrid-cluster oxide gel materials; LaRuO, LaZrO, InGaO, and InSnO. After patterning of each materials, I applied the UV-RD patterning to all solution processed TFTs fabrication. Patterning of each materials was succeeded and all solution-processed TFTs were successfully fabricated by UV-RD patterning. Moreover, UV irradiation technique was applied to low temperature processing of oxide materials. By combination of 200 °C-UV treatment and hybrid cluster gels, the solution-processed oxide TFTs were successfully fabricated and operated at the process temperature below 200 °C on glass substrate. The characteristics of fabricated TFTs were a field-effect mobility of $0.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Using the TFTs, an electrophoretic display was successfully fabricated and operated. Finally, the solution-processed oxide TFTs were demonstrated on the flexible substrate.

In this study, the solidification process of hybrid-cluster InO gel by thermal treatment and UV treatment was investigate by various analytical methods in the first part. In the second part, the applications of UV treatment were introduced. As described above, combination of UV irradiation and hybrid cluster gels enables low temperature processing and eco-friendly of oxide material. By improving these to the stage where they can be put to practical use, it can greatly contribute to the realization of a sustainable society.

Key words; solution process, oxide semiconductor, hybrid cluster gel, ultraviolet irradiation, thin-film transistor

論文審査の結果の要旨

近年、液体プロセスによる機能性酸化物薄膜の研究が注目を集めている。下田研究室では溶液と中間体であるゲルの構造に注目し液体プロセスにより機能性酸化物の薄膜およびデバイスの研究を行っている。先行研究においてハイブリッドクラスター(HBクラスター)と名付けた特徴ある構造を持つ溶質からなる溶液とそれが凝集したクラスターゲルを見出している。HBクラスターは金属酸化物コアに有機官能基が配位したコア-シェル型の構造を有する。HBクラスターの凝集体をクラスターゲルと呼んでいる。このゲルは機能性をコアにプロセス性をシェルに付与できる。これまで、インプリント性の付与、紫外線(UV)による固体化促進、薄膜の改質、等へ適用した。なかでもUV処理によるゲルの固体化促進およびプロセス温度の低温化は実用性が高い。しかしながらその体系的な理解はなされてこなかった。

そこで本論文の研究においては、インジウム酸化物(InO)のHBクラスター溶液からクラスタ

ーゲルを対象にして、熱処理と UV 処理における固体化のメカニズムを解明し、熱 UV 処理が固体化促進および低温形成に対し有効な手段であること科学的に確認する、ことを目的にして行った。

本研究では熱処理、室温 UV 処理、熱 UV 処理を用いて InO 膜を作製して、有機物の分解挙動および In-O-In ネットワークの形成過程を様々な分析手法で観察・解析した。熱処理による InO ゲルの固体化過程では配位子の脱離、In-O-In ネットワークの形成、結晶化、などが起こる温度は明確に定まっていることを確認した。また、500 °C 以上の高温焼成でも有機物が 10at% 残留し酸素欠陥の多い膜となっていた。一方、UV 処理では処理直後から有機物が分解・脱離し、In-O-In ネットワークの形成と成長が起こることが分かった。また光反応によって炭素がより結合エネルギー高い状態に変化し、系を安定化させることを突き止めた。熱 UV 処理においては処理後膜中に残留する有機物はわずか 2% となり、不純物と酸素欠陥が非常に少ない高品質な膜が形成可能であることが証明された。結果として、200 °C のプロセス温度によって良好な特性を有する半導体 InO 膜の形成に成功した。

UV 処理の応用として固体化促進作用を用いたパターニング手法である「UV 照射浸漬法」を開発した。これを HB クラスター系酸化物ゲルに応用し固体化促進の汎用性を実証した。また UV 処理を 200°C 低温プロセスに応用し、フレキシブル基板上に良好に動作する酸化物薄膜トランジスタの作製に成功した。

以上、本論文は熱処理および UV 処理による InO ハイブリッドクラスターゲルの固体化過程を、多方面から解析し、その固体化過程と得られた薄膜の物性を定性的および定量的に解明した。これらの成果は学術的に大変優れたものであるばかりでなく工業的貢献も大きいと期待される。よって博士(マテリアルサイエンス)の学位論文として十分価値あるものと認める。