

Title	ナノインプリント法による機能性材料の微細パターンニングに関する研究
Author(s)	永原, 幸児
Citation	
Issue Date	2016-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/13530
Rights	
Description	Supervisor: 下田 達也, マテリアルサイエンス研究科, 博士

博士論文

ナノインプリント法による機能性材料の
微細パターンニングに関する研究

永原 幸児

主指導教員 下田 達也

北陸先端科学技術大学院大学
マテリアルサイエンス研究科

平成 28 年 3 月

Study on fine patterning of functional materials by nanoimprint method

Abstract

A great attention has been paid to printing technologies to fabricate various precise devices. Since the printing method patterns devices directly from functional inks, the process becomes very simple with maximum efficiency in using of raw materials. Therefore, it has advantages over conventional processes including vacuum deposition and photolithography in terms of production cost and environmental burden. However, the printing technologies developed until now have serious issues in resolution. Namely the smallest pattern size by printing is limited more than 10 μm .

Nanoimprint method, including nanoimprint lithography (NIL) and nano-rheology printing (nRP), is kind of printing methods and is an approach for solving the problem. NIL method can form the resist pattern for the patterns of functional materials, while nRP can form the patterns of them directly. Recently in Shimoda Lab., it was succeeded to pattern the RuO electrodes by nRP. RuO exhibited high conductivity. It is tried to make a fine pattern of RuO by the same method but only confirmed that breaking of the patterns happened during sintering because of its crystallization and grain growth. To avoid the breaking due to crystallization, an amorphous material is desirable to be use. A candidate of the amorphous material which has also a high conductivity would be Lanthanum Ruthenium Oxide (LRO).

In this study we reported that plastic deformation ability was greatly improved by adding La to Ru so as to allow forming a nano-sized gel pattern by n-RP. The gel pattern was successfully converted to an amorphous LaRuO without breaking during sintering. Moreover, we investigated the structures of solutions, gels and solids and conversion process from solution to solid via gel to understand why LRO has a high plastic deformation ability in nRP.

It became apparent the developed La-Ru solution was a solution in which La solvents and Ru ones independently dispersed by the mass spectrum analysis. Therefore a gel ought to have a same kind of structure: a mechanical mixture of La clusters and Ru clusters. One of the most impressing feature among these gels was that the La-gel showed a strong molecular crystallinity in the temperature range ca. from 100 to 200°C, which was made clear by the XRD analysis. That means La cluster in a solution can be stabilized by a cohesion energy derived from the molecular crystallinity. That in turn rises the desorption temperature of residual organic elements from a gel.

The gel thus analyzed was thermally imprinted in the nRP process. In imprinting at 175°C, the imprinting ability of Ru-gel was greatly decreased while the other LRO and La gels showed clear imprinted patterns. This result indicated that addition of La element to Ru one was able to improve the imprinting property. That was also confirmed by the viscoelastic measurement: the $\tan \delta$ of LRO-gel was greatly enhanced compared with that of the Ru-gel.

After sintering the gel, the structure and conductivity of a solid film were investigated. It was confirmed that both the films of La-O and Ru-O were crystals and those of LaRuOs were amorphous. It was found that the more La element was added, the higher the resistivity. But the decrease of conductivity is relatively small up to 33% of the La addition.

Based on the result above, we succeeded to make a fine line pattern of the LRO-gel at the ratio of La/Ru = 25/75 by the nRP, which was able to be sintered without any breakings. The resultant line had a width of 30 nm with a good conductivity. This fine patterning was caused by the following two reasons: retaining organic elements to higher temperature in a La containing gel because of its nature of molecular crystallinity and amorphous structure of LaRu solid which prevents it from spontaneous breaking during sintering.

Keywords: nanoimprint, direct nanoimprint, printed electronics, solution process, lanthanum ruthenium oxide

目次

第1章 序論.....	1
1.1 プリンテッドエレクトロニクス.....	1
1.2 ナノインプリントとナノレオロジープリンティング (nRP: nano Rheology Printing)	3
1.3 酸化物電極および酸化ランタンルテニウム(LRO: Lanthanum Ruthenium Oxide)	8
1.4 論文の構成と研究目的.....	10
参考文献	11
第2章 NILによる機能性材料の微細パターン・デバイス作製	13
2.1 はじめに.....	13
2.2 デバイス構造.....	13
2.3 実験.....	14
2.3.1 作製プロセス	14
2.3.2 形状評価	16
2.3.3 電気特性評価	16
2.4 結果と考察.....	17
2.4.1 形状評価	17
2.4.2 電気特性評価	19
2.5 まとめ.....	20
参考文献	20
第3章 nRP 予備実験; LRO 溶液から固体化へのプロセス.....	22
3.1 はじめに.....	22
3.2 実験.....	22
3.2.1 熱重量-示差熱同時分析 (TG-DTA: Thermogravimetric-Differential Thermal Analysis)	22
3.2.2 X線回折 (XRD: X-ray Diffraction).....	22
3.2.3 高エネルギーX線回折(HEXRD: High Energy XRD)	23
3.2.4 電気特性評価	24
3.3 結果と考察.....	24
3.3.1 LROの熱挙動.....	24
3.3.2 LROのXRDパターン	28
3.3.3 固体LROの構造解析	32
3.3.4 電気特性	33

3.4	まとめ	34
	参考文献	35
第4章	LROのnRP特性および粘弾性特性	36
4.1	はじめに	36
4.2	実験	36
4.2.1	nRPによるパターンニング	36
4.2.2	粘弾性評価 ^[2, 3]	37
4.2.3	微細パターンの評価	37
4.2.4	細線パターンの作製	37
4.3	結果と考察	40
4.3.1	作製したパターンの外観	40
4.3.2	LROの粘弾性	42
4.3.3	微細パターンにおけるnRP特性	46
4.3.4	細線パターンの評価	50
4.4	まとめ	53
	参考文献	53
第5章	LROゲルおよび溶液の解析	54
5.1	はじめに	54
5.2	実験	54
5.2.1	フーリエ変換赤外線分光(FTIR: Fourier Transform Infrared spectroscopy)	54
5.2.2	HEXRD	54
5.2.3	フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析(FT-ICR MS: Fourier Transform-Ion Cyclotron Mass Spectroscopy)	54
5.3	結果と考察	55
5.3.1	FTIRスペクトルの評価	55
5.3.2	ゲルおよび溶液の構造評価	58
5.3.3	溶液における構造	61
5.4	LROゲルがnRP特性に与える影響	67
5.5	まとめ	69
	参考文献	69
第6章	結論	70
	謝辞	73
	研究業績	74

第1章 序論

1.1 プリンテッドエレクトロニクス

プリンテッドエレクトロニクス(PE: Printed Electronics)は、大きな注目を集めている。PEは、機能性のインクを印刷することによって電子デバイスを得る技術である。1959年に電気通信研究所において、オフセット印刷を用いて配線作成が試みられて以来^[1]、1976年にはE. L. Ralphによってスクリーン印刷を用いた太陽電池の裏面電極^[2]、2000年にはH. Siringhausらによってインクジェット印刷を用いた全有機トランジスタ回路^[3]と、PE技術は発展をとげてきた。その応用先は、配線の印刷だけでなく、半導体や絶縁体の印刷による薄膜トランジスタ(TFT: Thin Film Transistor)^[4-8]やそれを用いた表示体デバイスなどの能動素子、レジスタ^[9, 10]、キャパシタ^[11, 12]、インダクタ^[13, 14]などの受動素子、さらには太陽電池^[15, 16]、RFIDタグ(アンテナ)^[17, 18]、センサー^[19-23]の作製など、様々な用途が期待されている。PEにおける電子デバイス作製法は、従来の電子デバイス作製法である真空堆積法^[24, 25]およびフォトリソグラフィ^[26, 27]を用いた作製法に比べて、様々な利点がある。材料効率という観点から考えると、従来法では真空堆積時において90%以上の材料は失われ、堆積した膜をエッチングするため、結果として99%以上の材料は失われてしまい、その材料効率は0.1%以下である。それに対して、PEでは、膜を付加的にパターニングできるため、材料効率は理想的には100%にすることができる。さらに、真空を使う従来法では大型装置を使用し、その装置コスト、ランニングコストが大きいのに対して、PEでは印刷装置を用いるだけでよいので、スペース効率、コスト効率、エネルギー効率といった点においても優位である。フォトリソグラフィ(とエッチング)は工程数が多く複雑であり、時間がかかるのに対して、プリンティング法は新聞や本の印刷と同様の印刷法であることを考えると、比較にならないほど短時間でプロセスを行うことができるため、スループットも高い。表1-1に、現在使用されている主なPE技術とその一般的な特徴をまとめたものを示す^[28-31]。

しかしながら、電子デバイスの解像度および微細化という点において、フォトリソグラフィとプリンティングには大きな隔りがある。フォトリソグラフィによる微細化はムーアの法則^[32]に従って進んでおり、現在ではArFエキシマレーザーおよび液浸法を用いたマルチパターニングによって15 nmノードのプロセスが行われており、さらには極紫外光(EUV: Extreme Ultraviolet)を用いた数nmノードのプロセスも計画されている^[33]。一方、プリンティングによる微細化は、一般的には数 μm が限界である。図1-1に、各PE技術の解像度と要求される電子デバイスの寸法をまとめたものを示す。現状のPEは、DRAMをはじめとする半導体回路へと適用することはできない。

表 1-1: 主な PE 技術とその特徴^[28-31]

印刷方式	凸版印刷	凸版反転印刷	凹版印刷 (グラビア印刷)	平版印刷 (オフセット印刷)	グラビア オフセット 印刷	孔版印刷 (スクリーン 印刷)	インク ジェット 印刷
内容	インクローラーによって版胴の凸部にインクを付着させ、基板に転写する方式	ブランケットに全面塗布したインクを、版胴の凸部に付着させ、残った部分を基板に転写する方式	版胴に全面塗布したインクをドクターブレードによって除去し、凹部のみを印刷する方式	版胴の非印刷部には水を、印刷部にはインクを付着させ、インクのみをブランケット胴を介して基板に転写する方式	グラビア印刷において、凹部のインクをブランケット胴へと付着させ、それを基板に転写する方式	孔版上にインクを乗せ、スキージと呼ばれるヘラでインクを孔から押し出し、基板に転写する方式	圧電素子や熱を利用して、動かすことのできるヘッドからインクを吐出し、オンデマンドに印刷する方式
インクの粘度 (mPa·s)	50-800	1-10	1000-12000	1000-30000	1000-10000	500-100000	5-15
膜厚 (mm)	0.5-1	0.1-2	1-10	0.5-2	1.5-5	1-500	0.01-0.05
解像度 (mm)	20	2.5	5	50	5	20	30

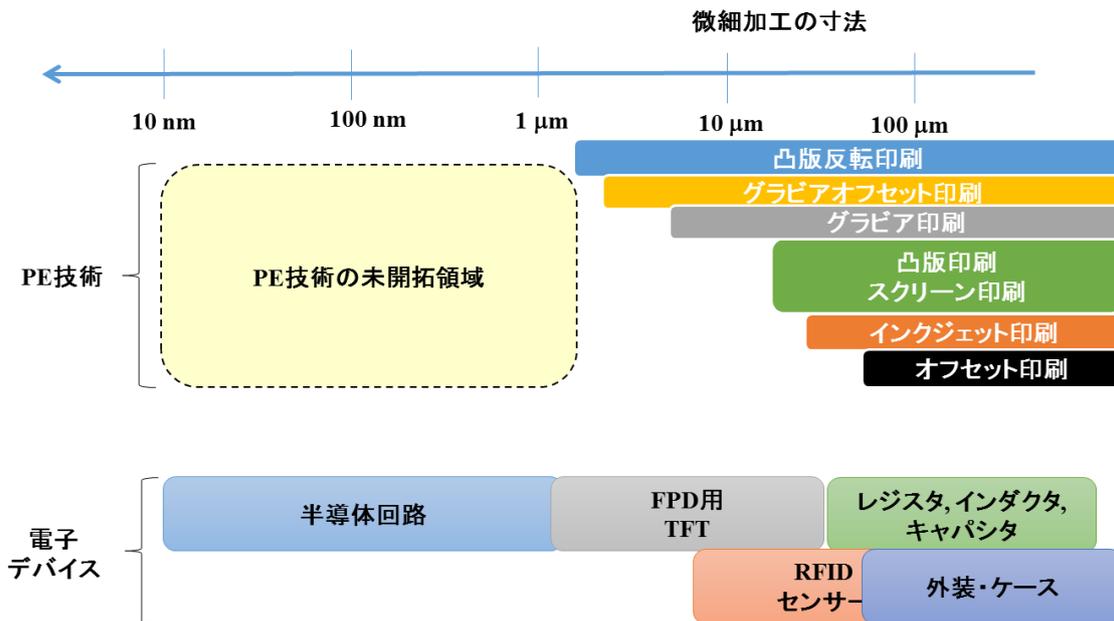


図 1-1: 種々の印刷法の解像度と要求される電子デバイスの寸法

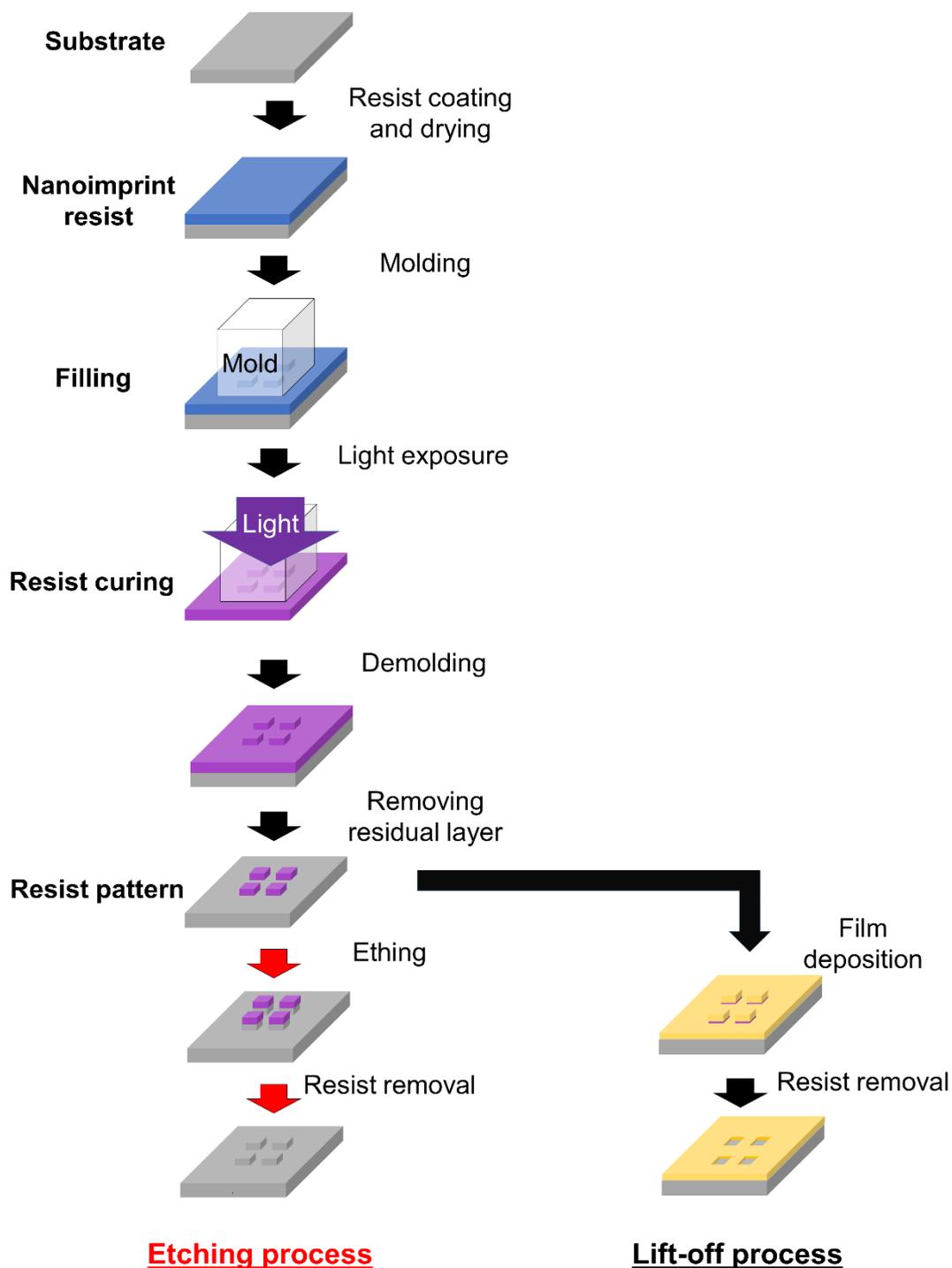
1.2 ナノインプリントとナノレオロジープリンティング (nRP: nano Rheology Printing)

1.1 で述べた通り、従来の印刷法では微細化に限界があった。それに対して、1995年にミネソタ大学のChouらによって、ナノインプリントリソグラフィ(NIL: Nanoimprint Lithography)^[34,35]という手法が開発された。NILは、光ディスク製作などで用いられてきたホットエンボス技術を発展させて、解像度をナノスケールまで高めた技術である^[36]。NILでは機械的なプレス機と、レジストを硬化させる要素(溶媒の気化、加熱、光)のみを必要とするため、工程数が少なく、装置コストを下げる事が可能であると期待されている。この点において、NILと従来の印刷法は同様の利点を持つと考えることができる。NILは、図 1-2(a)のようなプロセスフローである(光 NIL の場合)。1) 基板の上に光硬化性レジストを塗布・乾燥する。2) 所望の形状をもつモールドでレジストに対して加圧し、レジストをモールドのパターン内に充填させる。3) 加圧を保持した状態で、光を照射することで、レジストを硬化させる。4) モールドを引き離し、圧力から開放する。5) 残膜を除去し、レジストパターンを得る。6) レジストパターンをマスクとして、薄膜堆積(リフトオフ用)またはエッチングを行う。7) レジストを除去する。加圧 NIL の利点は、その解像度の高さにある。NILにおいて、モールドとしてカーボンナノチューブを使用した例が報告されており、解像度限界は 3 nm 以下であることが実証された^[37]。NILは、従来の印刷法では不可能であったナノスケールの印刷が可能手法であると言える。それを利用して、太陽電池のテクスチ

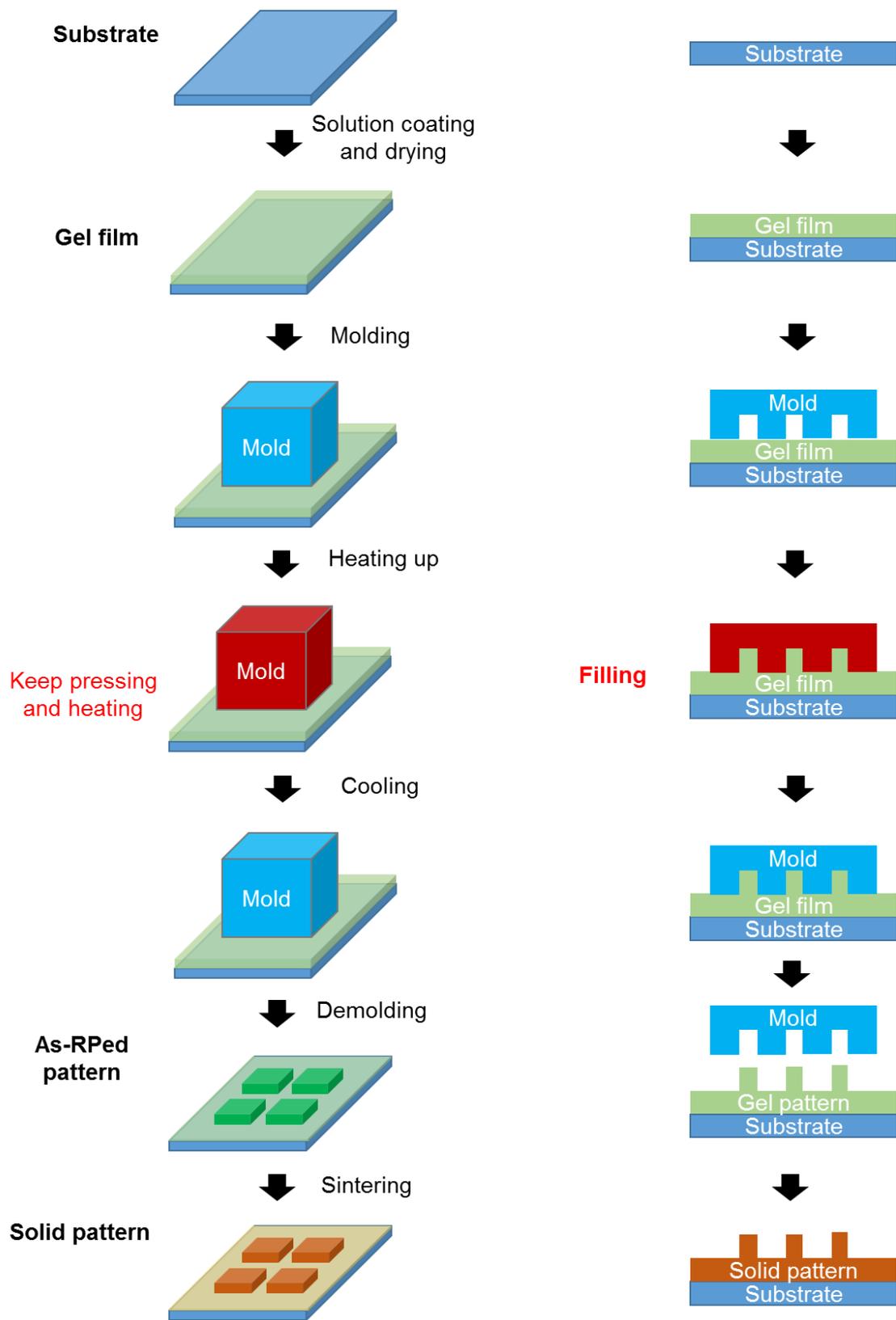
ヤ構造や、液晶ディスプレイの反射防止フィルムなどの印刷に用いられ始めている。^[38, 39]しかしながら、NIL で用いることができる材料はレジストであるため、機能性の膜をパターンニングするためには、エッチングによって膜を削る必要がある。そのため、従来の印刷法に対しては、材料効率やエネルギー効率といった点でおよばない。また、NIL を用いた機能性材料の微細パターンニングに関しては、シリコン系材料のエッチング用レジストパターンや、電極材料のリフトオフプロセスに多く用いられる一方、金属や酸化物などの機能性薄膜に対してエッチングを行い、微細パターンを作製するという汎用性の高いプロセスの研究例は極めて少ない。さらに、位置合わせ(アライメント)を伴った NIL を用いて、機能性材料の微細パターンを多層化、デバイス化した実証例はない。

下田研究室では、機能性酸化物の前駆体溶液と、溶液から作製した固体の中間体であるゲルの状態に対して熱ナノインプリントを行い、パターンを得るというプロセスを開発した。このプロセスを、ナノレオロジープリンティング(nRP)と呼ぶ^[40]。nRP プロセスは、図 1-2 に示すようなプロセスとなる。1) 基板上に金属酸化物の前駆体溶液を塗布・成膜し、乾燥することでゲル薄膜を作製する。2) 所望の形状を有するモールドでゲル薄膜に対して加圧し、昇温する。3) 加圧、昇温状態でモールドおよび基板を保持し、ゲルを充填させる。4) 冷却を行い、モールドを離型する。5) 作製したゲルパターンを高温で焼成することで目的の酸化物のパターンを得る。当研究室における報告だけでなく、酸化物ゲルに対してインプリントを適用する例は増加してきている。nRP の特徴は、a) ゲル薄膜の乾燥温度が高いこと、b) 圧力印加と共に温度上昇を行い、その際のゲルの流動化現象を利用してモールドにゲルを充填すること、の 2 点である。nRP の利点としては、a) の特徴を由来とした、焼成時における体積収縮が比較的小さいこと。b) の特徴を由来とした、モールドのパターンを精度よく転写することが可能であることが挙げられる。nRP は、NIL をベースにしているため、NIL における利点をそのまま使用することができる。つまり、その解像度はナノスケールで、工程数は少なく、装置コストは安い。それに加えて、材料を直接インプリントするので、材料効率は高く、エネルギー消費が少ない。したがって、nRP 法は、微細パターンの作製が可能な PE 技術の 1 つであるといえる。当研究室ではこれまで、透明導電性材料の酸化インジウムスズ InSnO(ITO: Indium tin oxide)や半導体材料の酸化インジウムガリウム亜鉛 InGaZnO の、ミクロンからサブミクロンスケールのパターンを作製することが可能となっている(図 1-3)。今後 nRP 法をさらに発展させるためには、材料種の拡大、プロセス性の向上、微細化の追求、等の項目が挙げられる。特に微細化はこの技術の秀でた特長であるので、微細化を発展させることでこの技術の特長がさらに明確になる。とくに 100 nm 以下の微細化は、半導体技術にとって必須である。しかし、実際にこの領域の微細化を試みる

と、ゲルパターンがうまく形成できない、あるいは焼成中にパターンが崩壊するという問題に遭遇する。したがって、ナノスケール成形に向けての組成探求、溶液設計、ゲルの構造やその変形特性、焼成後の構造などの解析が必要になる。

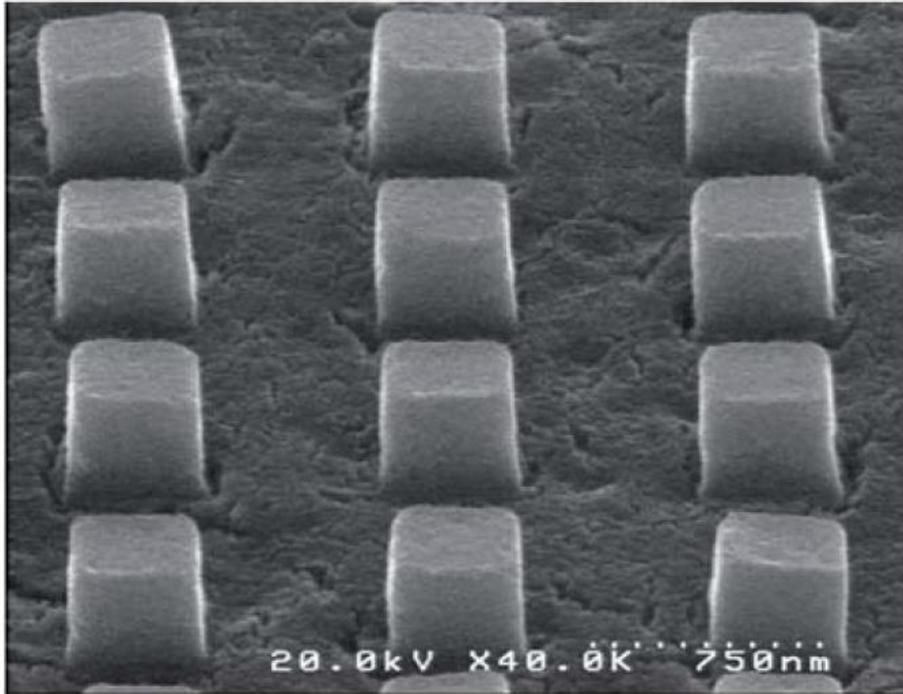


(a) NIL(光 NIL)

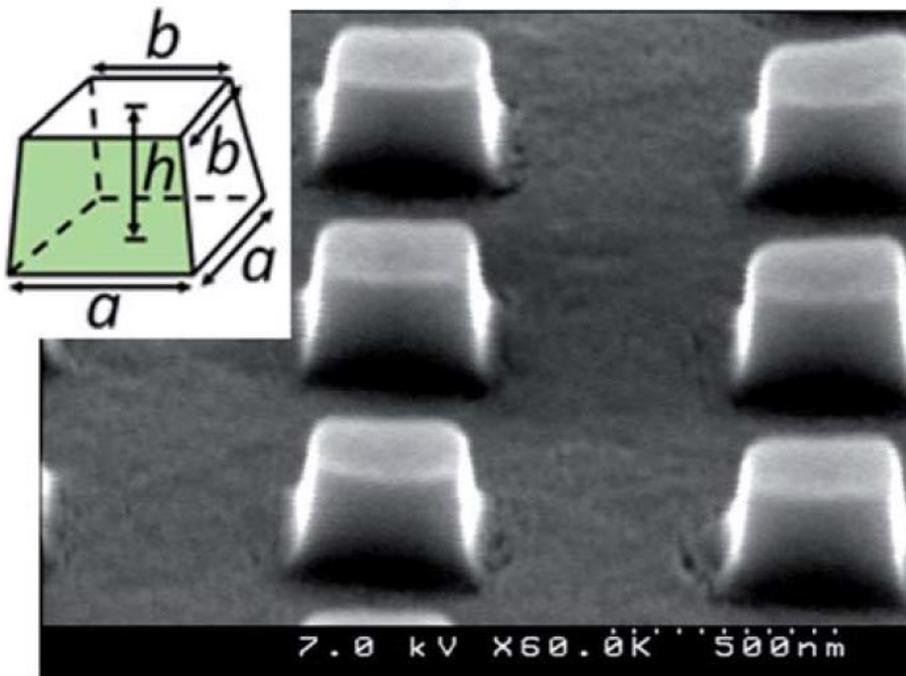


(b) nRP

図 1-2: ナノインプリント法の概説



(a) ITO ドット



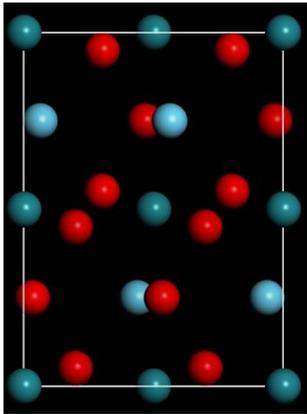
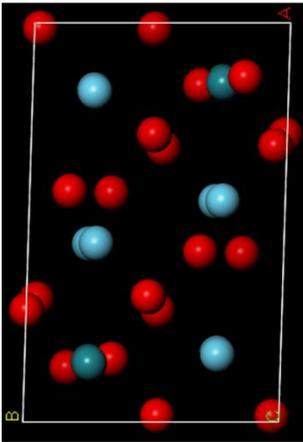
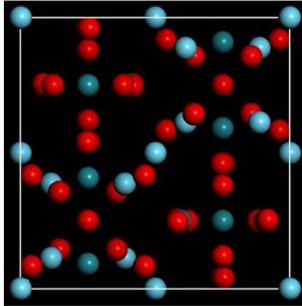
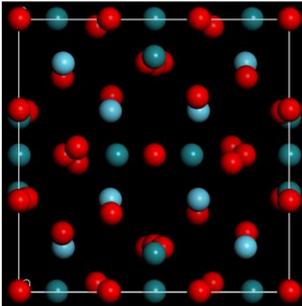
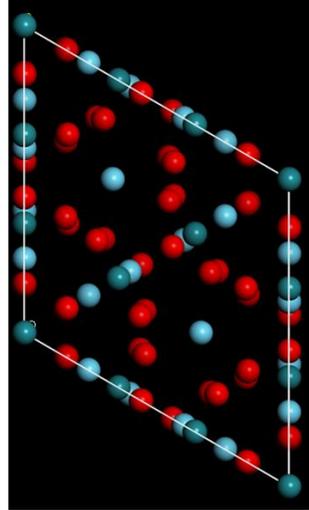
(b) IGZO ドット

図 1-3: nRP によるパターンの作製例^[40]

1.3 酸化物電極および酸化ランタンルテニウム(LRO: Lanthanum Ruthenium Oxide)

nRP では、金属酸化物材料を使用する。酸化物は材料種によって導電性、半導体性、誘電性にとどまらず、様々な物性を示す。その中でも、導電性の酸化物は、金属電極に変わる酸化物電極としての使用を期待されている。その理由として、1) 高温大気中で安定、2) 耐熱性が高い、3) 耐食性が高い、4) 抵抗率が低いことなどが挙げられる。酸化ルテニウム RuO_2 や酸化イリジウム IrO_2 は、その高い耐食性から、めっきや電気化学の分野において不溶性電極として使用されている^[41, 42]。また、透明導電性を示す ITO や酸化亜鉛 ZnO などは、酸化物電極として、現在すでに表示体デバイスや太陽電池へと応用されている^[43-47]。しかしながら、酸化物材料は元来硬質で、加工性に問題があるため、微細な電子デバイスの電極としての利用は限られてきた。そこに加工精度の高く、微細化に対応できる nRP を使用することで、微細な電子デバイスへの応用が期待できる。最近、当研究室では RuO_2 を溶液法で作製し、TFT の電極の nRP に成功した。 RuO_2 はルチル型の結晶構造を示し、抵抗率の温度依存性は金属的な性質を示す^[48, 49]。しかし、この材料でナノメートルスケールの成形を行うと、ゲルパターンを固体化する際に、焼成時にパターン崩壊が起きてしまう。これは、 RuO_2 がもつ高い結晶性のためであると考えている。そこで、本研究では酸化ランタンルテニウム(LRO)に注目した。LRO は、1972年に La_2O_3 、 RuO_2 および Ru を原料として LaRuO_3 が作製されたのが最初となって、抵抗率の温度依存性が半導体的な振る舞いを示す $\text{La}_4\text{Ru}_2\text{O}_{10}$ 、金属的な振る舞いを示す $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ 、極低温で非フェルミ液体的な性質を示す $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$ など、様々な組成が研究されてきた^[50-54]。その結晶構造は多くはペロブスカイト型と立方晶である。表 1-2 に、LRO 系材料の結晶構造と抵抗率を示す。それに対して、当研究室では、液体プロセスを用いることによって、アモルファス構造の LRO の作製に成功した^[55]。その LRO は、 800°C 以下においてアモルファス構造を持ち、抵抗率の温度依存性は半導体的で、ゼーベック係数は p 型であった。したがって、溶液由来の LRO を nRP に適用することで、焼成中の結晶化によるパターン崩れを防ぐことができると考えられる。また、LRO の Ru 比を多くすることで、抵抗率を下げ、電極への利用が期待できる。

表 1-2: LRO の結晶構造と抵抗率^[50-54]

	LaRuO₃	La₄Ru₂O₁₀	La₃Ru₃O₁₁	La₄Ru₆O₁₉	La₈Ru₄O₂₁
抵抗率 (T = 300 K)	4.3 x 10 ⁻³ ohm·cm	5.0 x 10 ² ohm·cm	2.5 x 10 ⁻³ ohm·cm	2.5 x 10 ⁻³ ohm·cm	絶縁体
抵抗率の 温度依存性	金属的	半導体的	金属的	金属的	-
結晶構造	斜方晶系 ペロブスカイト	単斜晶(> 160 K) または三斜晶(< 160 K) (ルドルスデン-ポツパー 型層状ペロブスカイト)	立方晶系	立方晶系	六方晶系
					

1.4 論文の構成と研究目的

本研究では、ナノインプリント法を用いて機能性材料、特に電極材料を微細パターンニングすることを目的とした。そこで、まずはエッチングを用いた NIL プロセスによる電極材料のパターンニング、さらにはデバイス化を実証することを目的とした。次に、nRP によって機能性材料の直接微細パターンニングを行うことを目的とした。加えて、それを実現するために重要な材料の特性は何かということ明らかにすることを目的とした。そのために、組成の異なる 5 種類の LRO を材料として選定し、LRO それぞれの微細パターン作製を行った。そして、溶液構造、ゲル構造、固体構造、さらにはゲルから固体への変化過程、というそれぞれの観点から解析し、なぜ LRO は高い nRP 性能を持つのかそのメカニズムの解明を行った。

上述のような目的のもと、第 2 章では NIL を用いて Pt および ITO をパターンニングし、デバイス化とその評価を行った。第 3 章では LRO 溶液のゲルを通じた固体への変化過程と、その固体特性の解析を行った。第 4 章では実際にその nRP 特性を確認した。第 5 章において、ゲルおよび溶液の解析を行い、LRO のインプリントメカニズムを調査した。各章で扱う内容は以下の通りである。

第 2 章では、エッチングを用いた NIL プロセスによる電極材料のパターンニングを実証するために、Pt 薄膜と ITO 薄膜のパターンニングを行い、微細デバイスを作製した。作製したデバイスは、SEM による詳細な観察や、デバイスとしての電気特性の測定を行った。

第 3 章では、nRP を行うために必要な、LRO の溶液からゲル、ゲルから固体へと変化する過程を調べるために、熱重量-示差熱分析を行った。その結果をもとに、LRO がゲルとして存在する温度域を決定し、続く nRP への指針とした。さらに、固体構造およびその電気特性も nRP における焼成中および焼成後の微細パターンにおいて重要であると考え、X 線回折によって、LRO の固体構造を解析し、電気特性の測定を行った。

第 4 章では、まず実際に LRO を用いて nRP を行い、LRO の組成ごとに外観を観察し、比べることで nRP 特性の違いを調査した。次に、RP プロセスにおける LRO の変形性を調査するために、レオメータを用いて粘弾性を測定した。さらに、nRP を行った LRO のパターンを SEM、AFM を用いて詳細に観察することで、微細パターン作製に適した材料であるか調査した。そして、その結果と電気特性の結果を組み合わせ、幅 30 nm の微細な導電性ラインパターンの作製に成功した。

第 5 章では、まず、ゲル中の有機物がどのように nRP 特性に影響を与えるか検討するため、フーリエ変換赤外線分光を行った。次に、ゲルおよび溶液の構造を、高エネルギー X 線回折を行って評価し、nRP 特性との関係を調査した。そし

て、ゲルへと引き継がれるであろう溶液中の分子構造が nRP 特性に与える影響を調査するため、溶液の質量分析を行った。それらの結果から、RP プロセスにおける LRO の変形メカニズムを決定した。

第 6 章では、本研究のまとめ、結論および将来の展望を示した。

本研究は、nRP を用いて機能性材料の微細パターンを作製するための材料選定に関する重要な知見となると同時に、これまでマイクロオーダーの微細化にとどまっていた PE 技術の、さらなる発展に貢献することができる。

参考文献

- [1] 長津 寛, 電気通信研究所経過資料第 745 号 (1959).
- [2] E. L. Ralph, Conference Proceedings, Eleventh IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Scottsdale, 1975, 315–316.
- [3] H. Sirringhaus et al., *Science*, 290 (2000) 2123.
- [4] T. Sekitani et al., *Nat. Mater.*, 8 (2009) 494.
- [5] S. Gamerith et al., *Adv. Funct. Mater.*, 17 (2007) 3111.
- [6] D. Kim et al., *Thin Solid Films*, 515 (2007) 7692.
- [7] S. H. Ko et al., *Sens. Actuators, A*, 134 (2007) 161.
- [8] K. Song et al., *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 8881.
- [9] P. L. Cheng et al., *IEEE Trans. on Component Packaging Technol.*, 30 (2007) 269.
- [10] S. Jung et al., *Organ. Electron.*, 14 (2003) 699.
- [11] Y. Liu et al., *Solid-State Electron.* 47 (2003) 1543.
- [12] J. Lim et al., *Curr. Appl. Phys.* 12 (2012) E14.
- [13] M. Lahti et al., *IEEE Trans. on Component Packaging Technol.*, 23 (2000) 606.
- [14] A. B. Menicanin et al., *IEEE Trans. on Electron Devives*, 60 (2013) 827.
- [15] R. A. J. Jansen et al., *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 5261.
- [16] V. Shrotriya, *Nat. Photonics*, 3 (2009) 447.
- [17] S. B. Fuller, *J. Microelectromech. Syst.*, 11 (2002) 54.
- [18] V. Subramanian et al., *Proc. IEEE*, 93 (2005) 1330.
- [19] V. R. Marinov et al., *IEEE Sens. J.*, 7 (2007) 937.
- [20] F. Loffredo et al., *Macromol.Symp.*, 247 (2007) 357.
- [21] K. Chang et al., *Electron. Lett.*, 43 (2007) 259.
- [22] R. Moller et al., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 77 (2008) 1181.
- [23] J. B. Chang et al., *J. Appl. Phys.*, 100 (2006) 014506.
- [24] L. Holland, “*Vacuum Deposition of Thin Films*”, Chapman&Hall, London, (1970).
- [25] D. B. Chrisey, “*Pulsed Laser Deposition of Thin Films*”, Wiley, New York, (1994).
- [26] S. M. Sze, “*Physics of Semiconductor Devices 2nd ed.*”, Wiley, New York, (1998).

- [27] H. J. Levinson, "Principle of Lithography 2nd ed.", SPIE Press, Washington, (2005).
- [28] 菅沼 克昭, 棚網 宏, "プリントド・エレクトロニクス技術", 工業調査会, (2009).
- [29] 菅沼 克昭, "プリントドエレクトロニクス技術最前線", シーエムシー出版, (2010).
- [30] 日本印刷学会技術委員会 P&I 研究会, "次世代プリントドエレクトロニクスへー印刷による付加型生産技術への転換", 印刷学会出版部, (2013).
- [31] 時任 静士, "次世代プリントドエレクトロニクス技術", シーエムシー出版, (2015).
- [32] G. E. Moore, *Electron. Magazine*, 38 (1965) 114.
- [33] ITRS., "International technology roadmap for semiconductors 2013 edition", (online), available from (<http://www.itrs.net>).
- [34] S. Y. Chou et al., *Appl. Phys. Lett.*, 67 (1995) 3114.
- [35] S. Y. Chou et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14 (1996) 4129.
- [36] 松井真二, 平井 義彦, "ナノインプリント技術", 電子情報通信学会, (2014).
- [37] F. Hua et al., *Nano Lett.*, 4 (2004) 2467.
- [38] J. Y. Chen et al., *Sol. Energy Mat. Sol. Cells.*, 94 (2010) 629.
- [39] J. Tommila et al., *Sol. Energy Mat. Sol. Cells.*, 94 (2010) 1845.
- [40] T. Kaneda et al., *J. Mat. Chem. C.*, 2 (2014) 40.
- [41] R. Kotz et al., *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2483.
- [42] C. C. Hu et al., *Nano. Lett.* 6 (2006) 2690.
- [43] K. Ellmer, *J. Phys. D Appl. Phys.*, 34 (2001) 3097.
- [44] T. Minami, *Semiconductor Sci. Technol.*, 20 (2005) S35.
- [45] M. S. White et al., *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 143517.
- [46] F. C. Krebs et al., *J. Mat. Chem.*, 19 (2009) 5442.
- [47] H. Y. Liu et al., *Superlattices and Microstructures*, 48 (2010) 458.
- [48] 津田 惟雄, 藤森 淳, 那須 奎一郎, 白鳥 紀一, "電気伝導性酸化物", (1993).
- [49] K. Reuter et al., *Physical Review B*, 65 (2002) 035406.
- [50] R. J. Bouchard et al., *J. Solid State Chem.*, 4 (1972) 80.
- [51] N. K. Labhsetwar et al., *Appl. Catal. B Environ.*, 40 (2003) 21.
- [52] P. Khallifah et al., *Nature*, 411 (2001) 669.
- [53] P. Khallifah et al., *Physical Review B*, 64 (2001) 085111.
- [54] F. A. Cotton et al., *J. Solid State Chem.*, 24 (1978) 359.
- [55] J. Li et al., *Appl. Phys. Lett.*, 101 (2012) 052102.

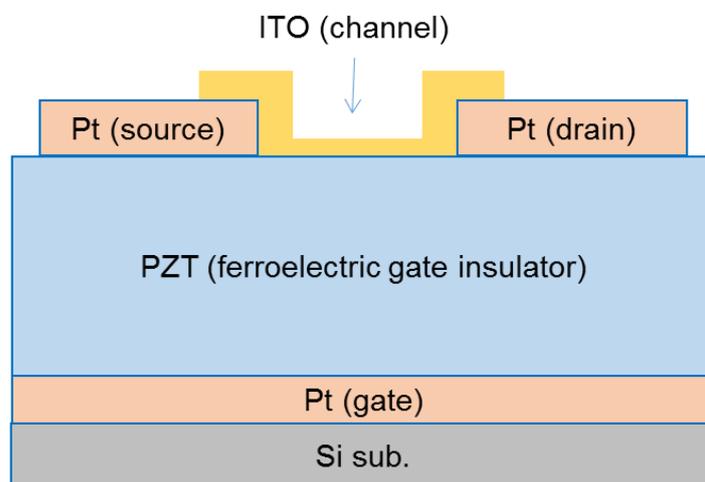
第2章 NILによる機能性材料の微細パターン・デバイス作製

2.1 はじめに

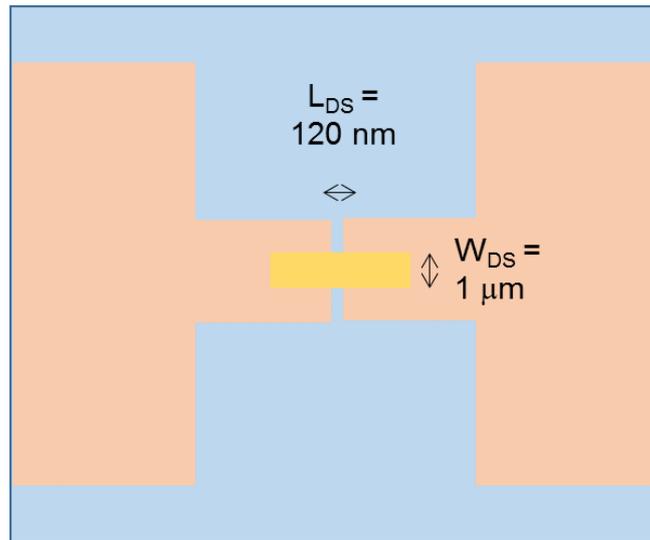
本章では、nRPによる機能性材料の直接微細パターニングの前段階として、NILによる機能性材料の微細パターニングと、デバイス応用の実証を行った。NILプロセスの際にはエッチングを使用し、PtとITOのパターニングを行うことで、デバイスを作製した。作製したデバイスは、形状については光学顕微鏡およびSEMで、デバイスとしての性能を電気特性で評価した。

2.2 デバイス構造

図2-1に、作製したデバイスの構造を示す。このデバイスは、電極に金属のPtを、チャンネル層に透明導電膜ITOを、ゲート絶縁層にチタン酸ジルコン酸鉛(PZT: lead zirconate titanate)を使用し、強誘電体ゲート薄膜トランジスタ(FGT: ferroelectric-gate thin film transistor)と呼ばれるデバイスの1つである。FGTは、ゲート絶縁膜に強誘電体を使うことで、導電性材料をチャンネルとして用いるトランジスタで、通常の電界効果トランジスタと同様に評価することができる^[1-5]。本研究においては構造の簡単化のため、下部のPt電極はパターニングを行わず、上部のPt電極(ソース-ドレイン電極)と、ITOチャンネルをNILおよびエッチングでパターニングした。各層の厚みは最適化することで決定した。



(a) 断面図



(b) トップビュー

図 2-1: 作製したデバイスの構造 (FGT)

2.3 実験

2.3.1 作製プロセス

表 2-1 に使用した材料をまとめて記す。さらに、図 2-2 にデバイス作製プロセスを示す。詳細なプロセスは次のとおりである。1) Pt 基板上に PZT 溶液をスピコート(2500 rpm, 30 sec)して、Air 雰囲気中($N_2 : O_2 = 8 : 2$)において 400°C で 10 分間焼成した後、 600°C で 40 分間焼成した。PZT 薄膜の厚みは 160 nm である。2) スパッタリングによって厚み 50 nm の Pt 薄膜を形成した。3) NIL エッチングプロセスによって、Pt をパターニングした。4) ITO 溶液をスピコート(2000 rpm, 30 sec)して、Air 雰囲気中において 450°C で 45 分間焼成した後、wet / O_2 雰囲気中において 400°C で 30 分間焼成した。本研究における NIL エッチングプロセスの詳細は次のとおりである。1) シランカップリング剤(HD-1100TH, Daikin Industries)中にモールドを 1 時間浸漬する。2) リンス剤(HD-TH, Daikin Industries)にモールドを浸漬し、5 分間超音波洗浄を行う。3) モールドを大気中、 100°C で 5 分間乾燥させる。4) UV 硬化レジストを試料にスピコート(6000 rpm, 10 sec)して、大気中において 100°C で 1 分間乾燥させる。5) モールドを試料に対して 3 MPa の圧力で加圧し、5 分間保持した後、波長 365 nm の UV 光を 1 分間照射する。6) 残膜除去とエッチングを行った後、レジストを除去する。残膜除去とエッチングの詳細な条件は表 2-2 に示す。ナノインプリント装置として、東芝機械製 ST-300N を使用した。モールドとして、パッド間の距離が 100 nm の石英モールド(Pt パターニング用)と、幅 $1\ \mu\text{m}$ 、長さ 5

μm の長方形の凹部を持つ石英モールド(ITO パターニング用)の 2 つを使用した。

表 2-1: 使用した材料の詳細

	詳細	メーカー
基板	Pt 付き SiO_2/Si 基板	田中貴金属
PZT 溶液	Pb : Zr : Ti = 120 : 40 : 60, 8 wt%	三菱マテリアル
ITO 溶液	In : Sn = 95 : 5, 2.5 wt%	高純度化学

表 2-2: 残膜除去とエッチングの条件

	残膜除去	エッチング
ガス種 / 流量	O_2 / 30 sccm	Ar / 50 sccm
プラズマ電力	20 W	80 W
プロセス時間	10 sec	5 min (Pt), 1 min (ITO)

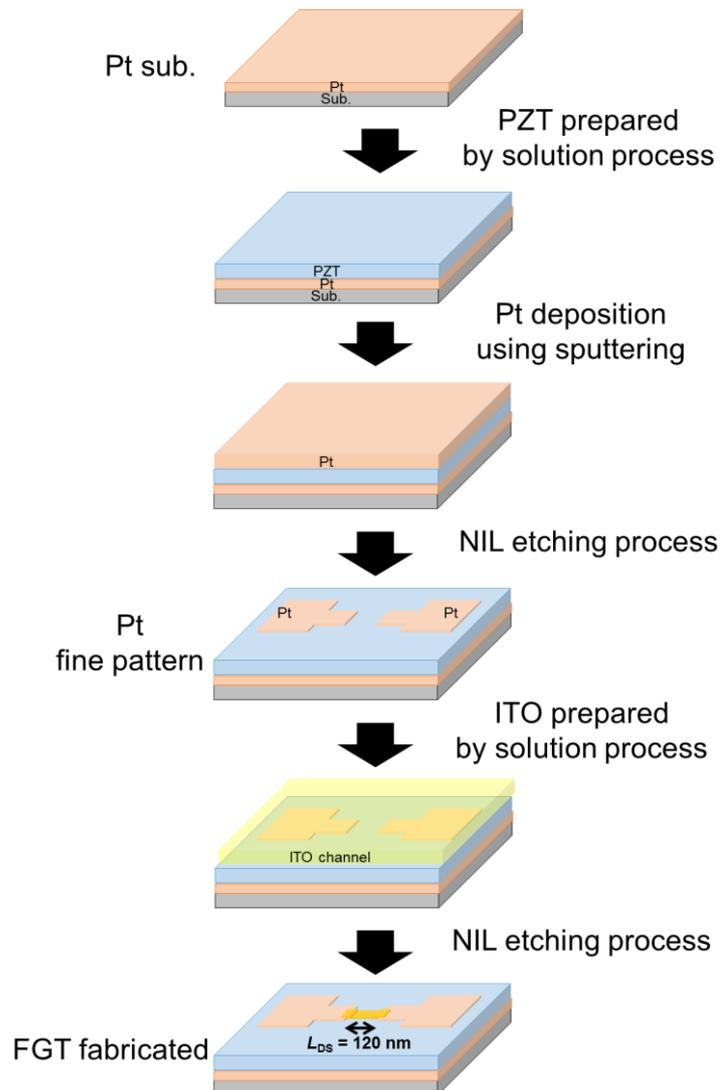


図 2-2: FGT 作製プロセス

2.3.2 形状評価

作製した FGT を光学顕微鏡観察および SEM 測定を行い、その形状を評価した。SEM には S-4100(Hitachi)を使用した。

2.3.3 電気特性評価

作製した FGT の伝達特性測定($I_{DS}-V_{GS}$, $V_{DS} = 2.0 \text{ V}$)および出力特性測定($I_{DS}-V_{DS}$, $V_{GS} = 0 - 8 \text{ V}$)を行い、トランジスタ特性を評価した。測定には、半導体パラメータアナライザ(4155C, Agilent)を用いた。電界効果移動度 μ_{FE} は、下記に示す 2 つの式を使用して計算した^[6-8]。

$$\mu_{\text{FE}} (\text{線形領域}) = \frac{I_{\text{DS}}}{C_{\text{ox}}} \cdot \frac{L_{\text{DS}}}{W_{\text{DS}}} \left[(V_{\text{GS}} - V_{\text{th}})V_{\text{DS}} - \frac{V_{\text{DS}}^2}{2} \right]^{-1} \quad (2.1)$$

$$\mu_{\text{FE}} (\text{飽和領域}) = \frac{2I_{\text{DS}}}{C_{\text{ox}}} \cdot \frac{L_{\text{DS}}}{W_{\text{DS}}} (V_{\text{GS}} - V_{\text{th}})^{-2} \quad (2.2)$$

ここで、 I_{DS} はドレイン電流、 V_{DS} 、 V_{GS} はそれぞれソース・ドレイン間電圧とソース・ゲート間電圧、 V_{th} はしきい値電圧である。 L_{DS} 、 W_{DS} はそれぞれチャネル長とチャネル幅を表し、 C_{ox} はゲート絶縁膜容量を表す。

2.4 結果と考察

2.4.1 形状評価

図 2-3 に、作製した FGT の光学顕微鏡像を示す。Pt のソース・ドレイン電極パターン、ITO のチャネルパターンが形成されていることがわかる。図 2-4 に、作製した FGT のチャネル部の SEM 像を示す。図中の黒い部分は PZT を示す箇所、Pt のソース・ドレイン電極が明確に区切られていることがわかる。さらに、その間は 120 nm となっていることがわかる。モールドの設計が 100 nm に対して、パターンが 20 nm 広がった形状となった原因は、残膜除去の際に、レジストパターンが縦方向だけでなく、横方向にも削れてしまったためである。また、ITO チャネルはソース・ドレイン間にまたがって形成されていることがわかる。以上のことから、NIL エッチングプロセスによる Pt および ITO の微細パターンニングに成功した。

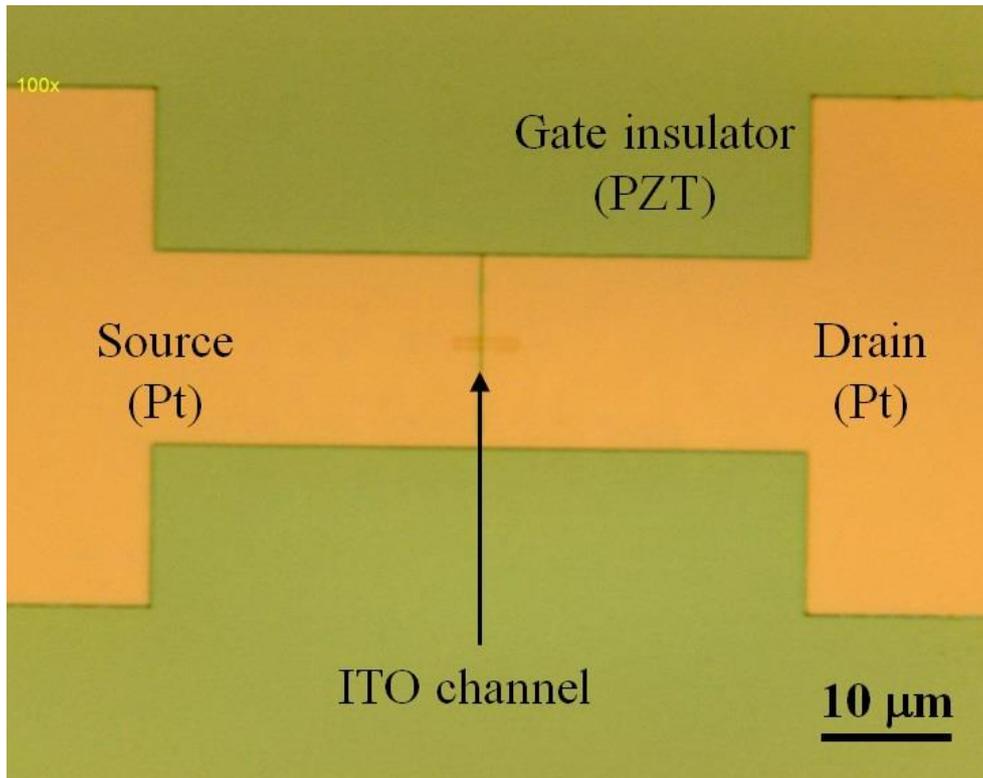


図 2-3: 作製した FGT の光学顕微鏡像

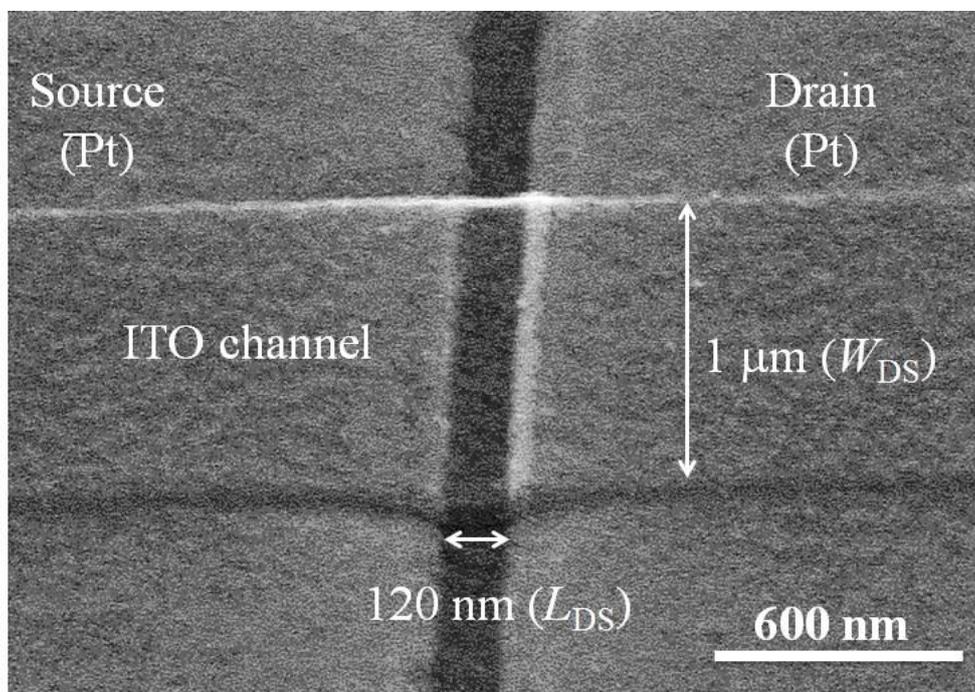


図 2-4: 作製した FGT のチャンネル部の SEM 像

2.4.2 電気特性評価

図 2-5 に伝達特性およびゲートリーク特性を示す。伝達特性は、一般的な n-チャンネルトランジスタの特性を示した^[6-8]。また、このことから、チャンネル部に Pt が残留していないことがわかる。ゲートリーク電流は数十 nA オーダーと低い値を示しており、エッチングによる下部層へのダメージは少ないものと考えられる。図 2-6 に出力特性を示す。 $V_{DS} = 2.0 \text{ V}$ において、ドレイン電流は典型的な飽和特性を示した^[6-8]。飽和電流の値は、一般的なシリコントランジスタにおいては V_{GS} の値の 2 乗に対して比例するが、作製した FGT においてはその限りではない。ゲート絶縁膜に強誘電体を使用しており、印加電圧と分極率が非線形のためである。線形領域における電界効果移動度 $\mu_{FE} = 0.13 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、飽和領域では $\mu_{FE} = 0.23 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ となり、アモルファスシリコン薄膜トランジスタと同程度の移動度を得ることができた^[9, 10]。このとき、式(2.1), (2.2)において $V_{th} = 0.5 \text{ V}$, $W_{DS} = 1.0 \text{ }\mu\text{m}$, $L_{DS} = 120 \text{ nm}$, $C_{ox} = 6.55 \text{ }\mu\text{C} / \text{Vcm}^2$ として計算した。

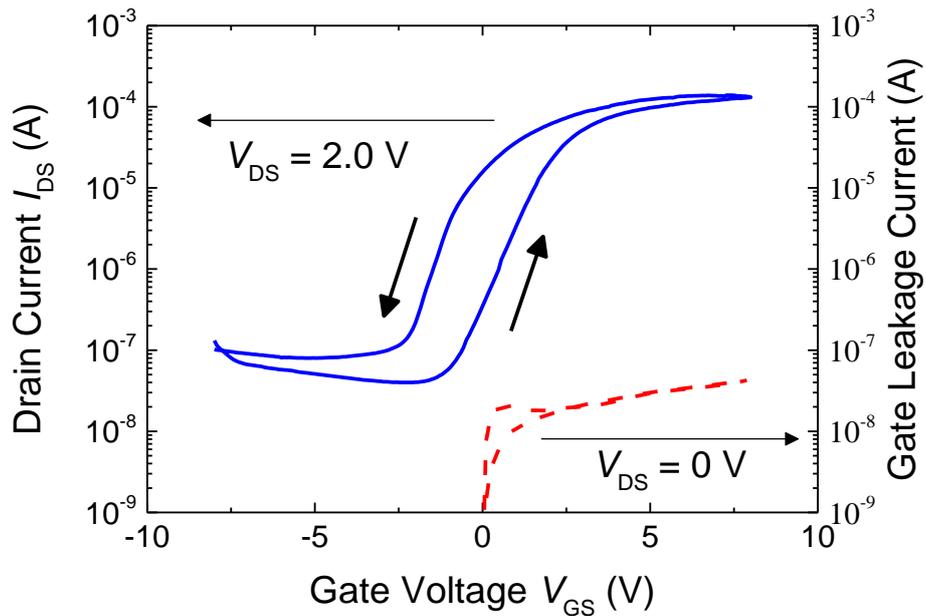


図 2-5: 伝達特性およびゲートリーク特性

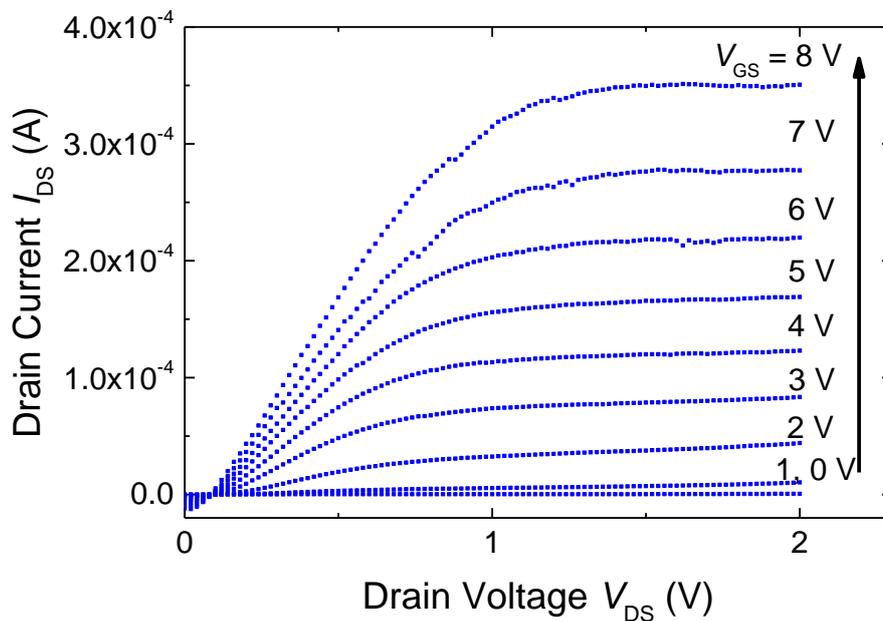


図 2-6: 出力特性

2.5 まとめ

本章では、エッチングを用いた NIL プロセスによる機能性材料の微細パターンニングの実証を目的として、Pt と ITO に対して同プロセスを適用し、パターンニングおよび FGT の作製・評価を行った。形状評価における SEM 測定の結果から、120 nm の溝を持つ Pt のパターンニングと、1 μm 幅の ITO のパターンニングを確認した。電気特性測定から、作製した FGT は一般的な n-チャネルトランジスタ特性を示し、その性能についても顕著な劣化はなく、アモルファスシリコン薄膜トランジスタと同等の性能を示した。結果として、エッチングを用いた NIL プロセスによる、Pt や ITO といった機能性材料に対する 100 nm スケールの微細パターンニングを実証することができた。この結果から、nRP による機能性材料の直接微細パターンニングの可能性を示した。

参考文献

- [1] E. Tokumitsu et al., Microelectron. Eng., 80 (2005) 205.
- [2] T. Miyasako et al., Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 162902.
- [3] T. Miyasako et al., Appl. Phys. Lett., 97 (2010) 173509.
- [4] T. Miyasako et al., Jpn. J. Appl. Phys., 50 (2011) 04DD09.
- [5] Y. Kaneko et al., Appl. Phys. Lett., 99 (2011) 182902.
- [6] 薄膜材料デバイス研究会, "薄膜トランジスタ", コロナ社, (2008).
- [7] S. M. ジー, "半導体デバイス 第2版", 産業図書, (2004).

- [8] 松波 弘之, "半導体工学 第2版", 昭晃堂、(1999)
- [9] H. Uchida et al., Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991) 3691.
- [10] T. Nakahigashi et al., Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) 328.

第3章 nRP 予備実験; LRO 溶液から固体化へのプロセス

3.1 はじめに

nRP プロセスを実現するには、溶液からどのようにして固体が形成されるのか詳しく知る必要がある^[1-5]。また固体の結晶構造も nRP 法で固体パターン、とくに微細パターンを作製するのには大変重要な指標になる。本章では、nRP プロセスを行うための予備実験として、La と Ru の金属元素比を変えた 5 種類の溶液を作製し、液体からゲルを経て固体にいたる形成過程ならびに固体の構造や電気特性を調べた。また同時にインプリントの適正温度を知るために、熱分析を行うことで、各組成におけるゲルの温度範囲を特定した。

3.2 実験

LaRuO 溶液^[6]は、La と Ru の金属元素比 La: Ru = 100: 0, 75: 25, 50: 50, 25: 75, 0: 100 のもの 5 種類作製した。以下、溶液、ゲル、固体の呼称はこの金属比を用いてそれぞれ表現する。例えば Ru=75: 25 の溶液は La75Ru25 溶液、それから作製したゲルは La75Ru25 ゲル、固体は La75Ru25 固体と表現する。また、単に組成を区別するときには、La75Ru25 と表現する。

LaRuO 溶液の作製は、La と Ru の前駆体物質の合計量が 0.4 mol/kg となるように混合した。溶媒にはプロピオン酸を使用した。前駆体物質として、酢酸ランタン(III)1.5 水和物 (La[CH₃COO]₃·1.5H₂O; 純度 99.99%, 関東化学)、ニトロシル酢酸ルテニウム(III) (Ru[NO][CH₃COO]₃; 純度 99.99%, Alfa Aesar)をそれぞれ用いた。キレート剤として 2-アミノエタノール(MEA: Mono Ethanol Amine)を使用し、0.8 mol/kg となるように混合した。混合の際には、110°C で加熱しながら、1000 rpm で 1 時間の攪拌を行った。調整後、0.2 μm 孔のポリテトラフルオロエチレンフィルターによってフィルタリングを行った。

3.2.1 熱重量-示差熱同時分析 (TG-DTA: Thermogravimetric-Differential Thermal Analysis)

溶液の熱分析を行うため、TG-DTA を行った。測定装置には、EXSTAR TG-DTA6200 (SII nanotechnology)を用いた。Al 製のパンにそれぞれの溶液をおよそ 10 μl 滴下し、室温から 600°C までの温度領域を測定した。昇温レートは 10°C/min、雰囲気は乾燥空とし、流量は 200 ml/min とした。

3.2.2 X 線回折 (XRD: X-ray Diffraction)

La-Ru 系の 5 種類の溶液から作製された固体薄膜の構造の組成による違いを観るために各薄膜に対して XRD を行った。各試料はそれぞれの溶液を SiO₂/Si

基板上にスピコート (1500 rpm, 30 sec)して、大気中で 100 - 400°C の各温度で 10 分間熱処理して作製した。そのようにして作製した試料を薄膜用 X 線回折装置(X'Pert PRO MRD Epi, PANalytical)で測定した。測定は薄膜法(2 θ スキャン)を用いて 2 θ = 20 - 60 deg.で行った。

3.2.3 高エネルギーX線回折(HEXRD: High Energy XRD)

XRD の結果への裏付けとして、La100, Ru100, La50R50 の固体に対して、アモルファスの秩序性を調べることのできる HEXRD 測定および二体相関関数 (PDF: Pair Distribution Function)解析を行った^[7, 8]。各試料は、溶液をガラス基板上に滴下し、大気中で 150°C において 1 時間乾燥させた後、空気雰囲気(N₂: O₂ = 80: 20)中において 450°C で 1 時間焼成を行なうことで作製した。PDF 解析の流れは以下の様に行った。

1. 材料の X 線散乱の測定スペクトルに吸収、偏光因子、バックグラウンドの補正を施し、散乱強度 $I(Q)$ (原子 1 個あたりの散乱断面積)を得る。
2. コンプトン散乱成分 $c(Q)$ を差し引いた後に Faber-Ziman 型構造因子 $S(Q)$ を求める。
3. $S(Q)$ をフーリエ変換することで二体相関関数 $G(r)$ 及び全相関関数 $T(r)$ を得る。 $I(Q)$ 、 $S(Q)$ 、 $G(r)$ 及び $T(r)$ に以下のような関係がある。

$$S(Q) = \frac{I(Q) - c(Q) - |f(Q)|^2}{|f(Q)|^2} + 1 \quad (3.1)$$

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q(S(Q) - 1) \sin(Qr) M(Q) dQ \quad (3.2)$$

$$T(r) = G(r) + 4\pi\rho r \quad (3.3)$$

ここで、 $Q (= 4\pi\sin\theta/\lambda, 2\theta$: 回折角, λ : 入射 X 線の波長)、 $f(Q)$ は原子散乱因子である。 $M(Q)$ はフーリエ変換の打ち切り誤差を緩和する関数、 ρ は単位体積あたりの原子数を表す原子密度である。 $S(Q)$ から $G(r)$ を得るとき、理論的には Q の値を 0 から ∞ にとる必要がある。しかし、現実の実験では不可能であるため、実際には Q の測定範囲をできる限り広くする。そのためには入射 X 線の波長を小さくする必要があり、それは X 線のエネルギーを上げることになる。本研究では、高エネルギーX線源として、SPring-8 BL04B2 におけるシンクロトロン放射を利用した^[9, 10]。X 線のエネルギーは 61.4keV で、2 θ スキャン法を用いて 2 θ = 0.31 - 48.1 deg.で行った。

3.2.4 電気特性評価

電気抵抗測定用の試料は、SiO₂/Si 基板上に各溶液をスピコート(1500 rpm, 30 sec)して大気中 400°C で 10 分間焼成して作製した。電気抵抗の測定として、低抵抗測定時には 4 探針法を、高抵抗測定時には 2 重リング法を用いた。4 探針法には Loresta-AX、2 重リング法には Hiresta-UX(共に三菱化学)を用いた。膜厚測定には、触針式段差計(Alpha-Step 500 Surface Profiler, KLA-Tencor)を使用した。

3.3 結果と考察

3.3.1 LRO の熱挙動

図 3-1 及び 3-2 に熱重量分析(TG)と示唆熱分析(DTA)を示す。室温から約 100°C まで溶媒の蒸発に伴う重量減少と吸熱反応が見られた。DTA を見ると約 150°C 付近で吸熱反応が終了しているのが溶媒の蒸発が終了点とみなせる。この後、およそ 260°C 当たりから 400°C にかけてすべての溶液で、発熱ピークを伴う重量減少がみられた。これは、材料の酸化燃焼反応、さらに固体化、結晶化を示している。これらの結果をふまえると、溶媒の蒸発後から固体化の間である約 150°C から約 250°C の温度範囲で溶液と固体の中間体の状態であることがわかり、この温度領域の材料の状態をゲルと見なした。

RP 法はゲル状態の薄膜に対して熱インプリントを行うため、プロセスを成立させるためにはゲルの乾燥挙動を知ることが重要である。表 3-1 に溶液状態における重量を 100 として、各温度における重量比を示す。ここから、溶液中での La 比率の増加に伴い 150°C での重量が増加することがわかった。これは、溶液に La 化合物の含有が多いほどゲル中に有機物が多く残存するということを意味している。また、表 3-2 には 150°C の状態での重量を 100 とした場合の重量比を示す。それに対応した、120°C から 250°C までの TG の拡大図を図 3-3 に示す。表 3-2 をもとに、それぞれの 150°C 及び他の温度の重量を比べてみると、La が多くなるにつれて、重量減少が大きくなることがわかる。これは、多くの La 化合物が多く含まれるゲルは 150°C 段階で有機物を多く保持しているため、それが乾燥、固体化するとき多くの有機物を放出することを示している。

表 3-1: 溶液の室温での重量を 100 としたときの、各温度での重量

	RT.	150°C	200°C	250°C	500°C
Ru100	100	15.8	13.7	12.2	5.7
La25Ru75	100	18.3	15.2	13.9	6.5
La50Ru50	100	20.5	16.6	15.1	7.2
La75Ru25	100	25.1	18.7	15.8	6.6
La100	100	26.4	19.5	14.5	6.9

表 3-2: 150°C での重量を 100 としたときの、各温度での質量

	RT.	150°C	200°C	250°C	500°C
Ru100	-	100	86.7	77.2	36.1
La25Ru75	-	100	83.1	76.0	35.5
La50Ru50	-	100	81.0	73.7	35.1
La75Ru25	-	100	74.5	62.9	26.3
La100	-	100	73.9	54.9	26.1

次に有機物の重量減少の組成による差を顕著に観測するために、TG から DTG カーブを導いて各組成のゲルを比較した。図 3-4 に各ゲルの示差重量分析 (DTG: Differential Thermal Analysis)を示す。最初に La100 ゲルと Ru100 ゲルを比較する。La100 ゲルは、150°C まで蒸発に伴う重量変化があり、その後、250°C まで比較的大きな重量変化が続く。その後、300°C 程度から 400°C の間で複数の重量減少があり固体化する。RuO は、150°C まで蒸発に伴う重量変化があり、その後は La100 に較べて少ない重量変化が観測され 200°C で特徴的なピークが見られる。このピークは図 3-2 の DTA から判断すると、発熱に伴うピークであり、何らかの酸化反応が起こっている。その後、250°C から 300°C で固体化に伴う大きな重量変化が見られる。ここからわかるように、150°C から 250°C にかけてのゲルの状態での熱挙動は、La100 ゲル及び Ru100 ゲルとは異なることがわかる。

La と Ru が混在している溶液の DTG に注目すると、La75Ru25 ゲルは、La100 ゲルと似たスペクトルを示し、La50Ru50 及び La25Ru75 ゲルは Ru100 と

似たようなスペクトルを示した。これは各ゲルが La100 もしくは Ru100 のゲルと似た状態になっていることを示しており、熱挙動としては平均組成的な中間の状態にならないことがわかった。従って、La 化合物と Ru 化合物が混在した La100 あるいは Ru100 ゲルのどちらかの構造をベースとした構造となっていることが推測される。これは RP 特性及びその後の電気特性に大きな影響を与えると考えられる。

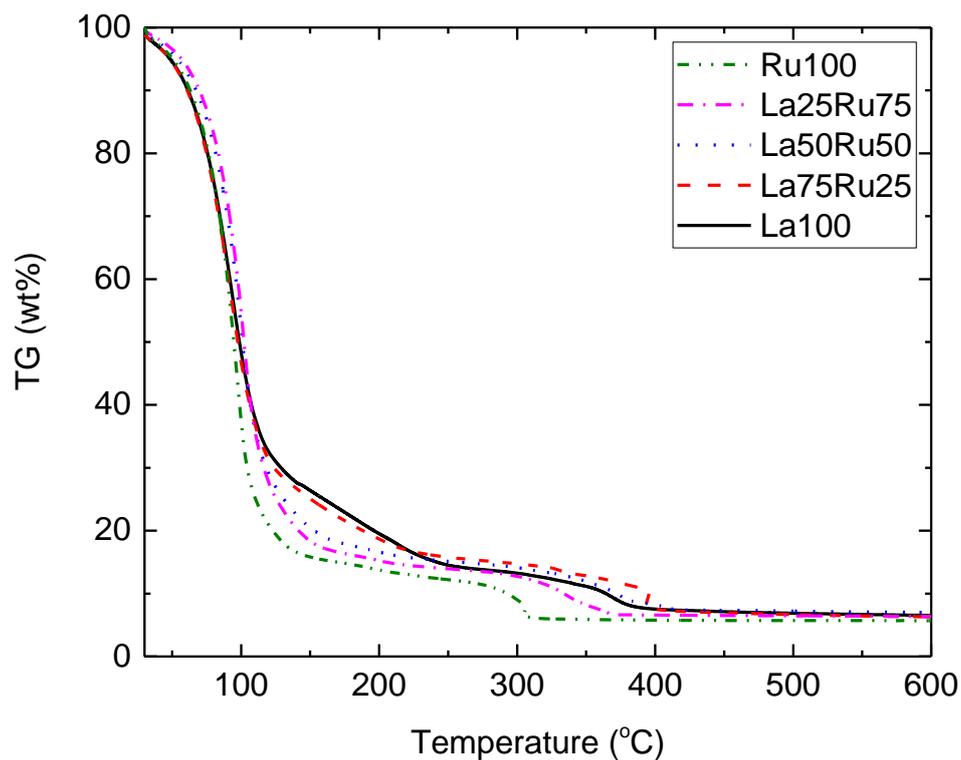


図 3-1: LRO 溶液の TG スペクトル

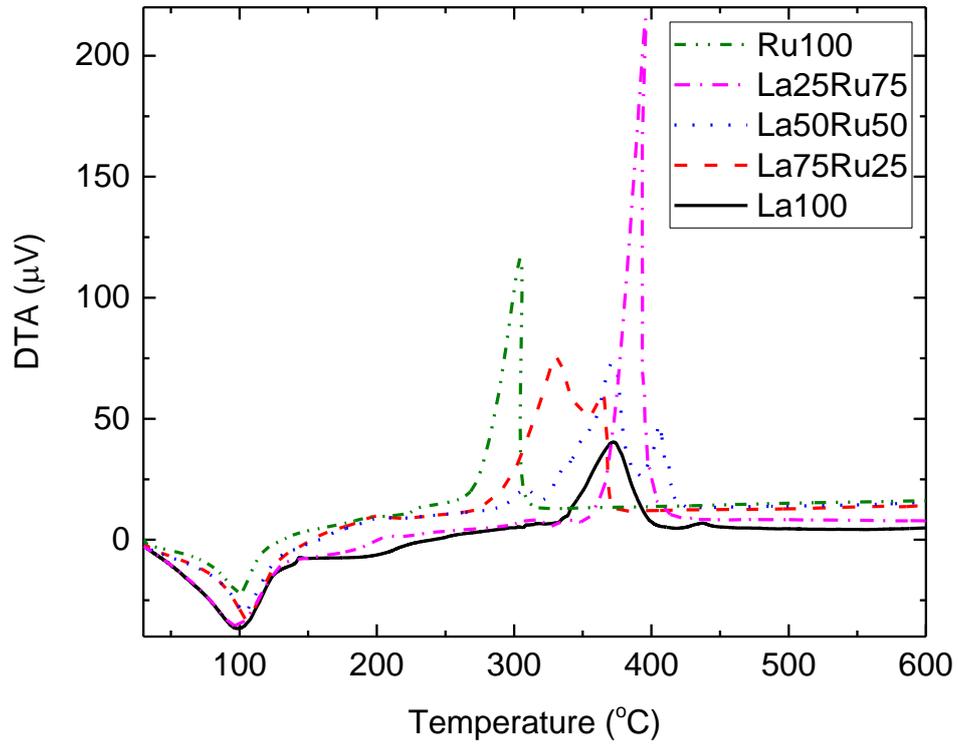


図 3-2: LRO 溶液の DTG スペクトル

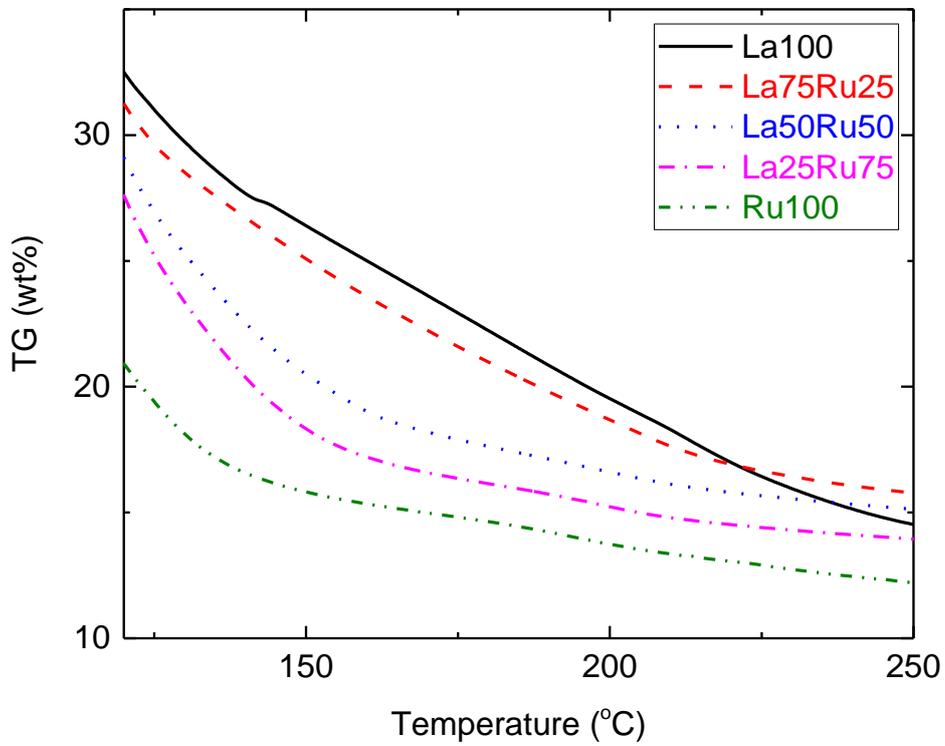


図 3-3: TG スペクトルの拡大図(120-250 $^{\circ}\text{C}$)

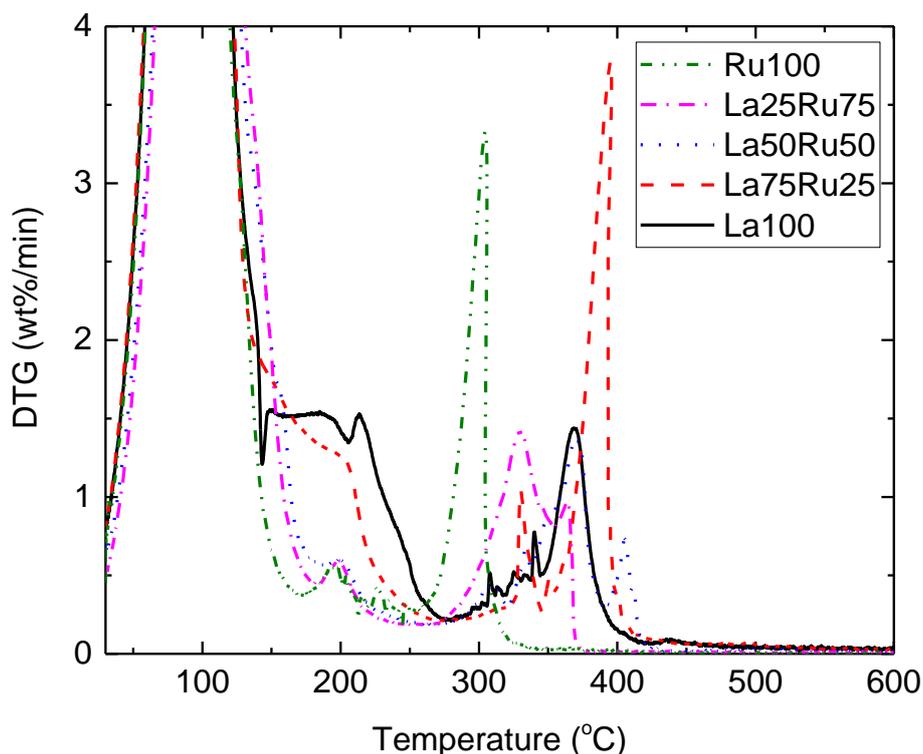


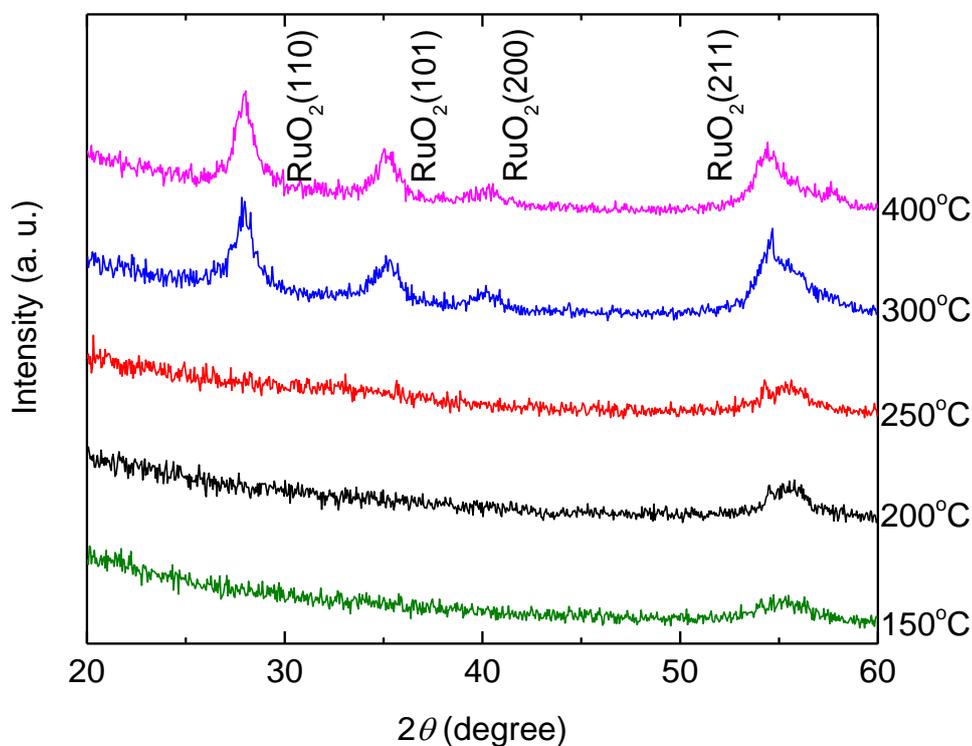
図 3-4: LRO の DTG スペクトル

3.3.2 LRO の XRD パターン

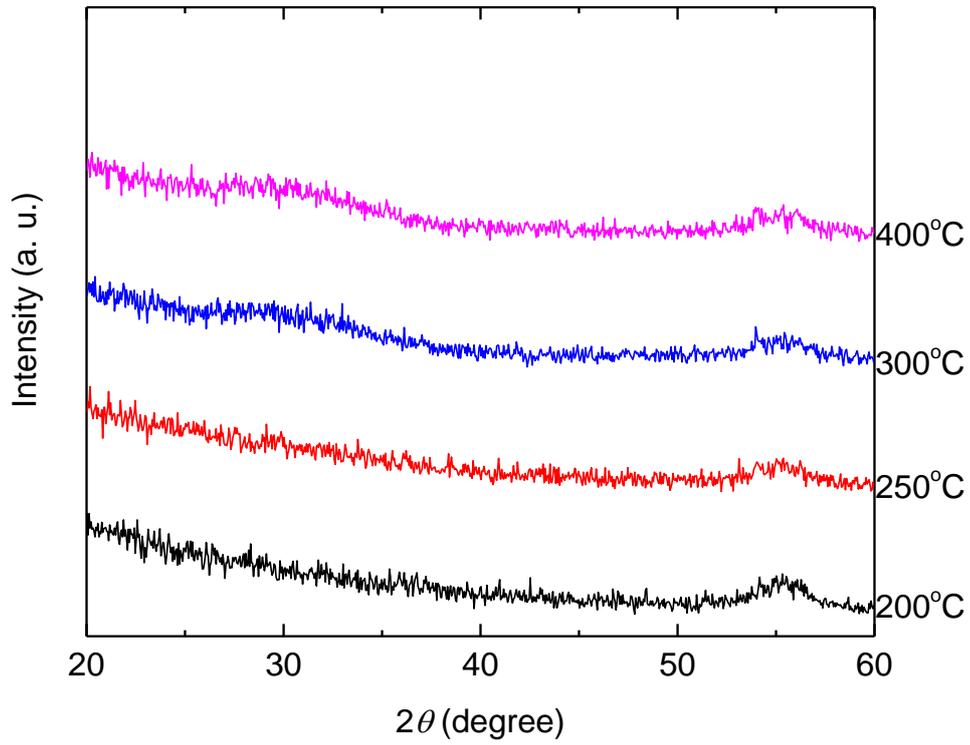
図 3-5(a)～(e)に XRD の結果を示す。焼成後の XRD パターンにおいて、図 3-5(a)に示す Ru100 固体と、図 3-5(e)に示す La100 固体ではそれぞれ、 RuO_2 及び La_2O_3 結晶を示すピークが見られた。一方、La と Ru の混合物では、結晶性を示すピークは見られなかった。このことより、La 及び Ru の混合物の固体薄膜は、アモルファスであることが予測される。それとは別に、図 3-5(e)において、La100 の系では、 150°C 及び 200°C 乾燥時に結晶性を示すピークが見られた。このとき、La100 ゲルは結晶構造となっていることを示しており、この温度域で結晶化していることがわかる。しかしながら、このピークは 250°C 以上の温度で消滅している。TG-DTA の結果から、La100 ゲルは、他の組成のゲルと比べて、 150°C 及び 200°C の温度域では多くの有機物を含んでいたことが示されている。これは、La を含む溶液がゲルになる時に有機化合物が安定化し、多くの有機物が残留しやすい特性を持つことを示している。したがって、LaO ゲルに含まれる結晶は有機物を含む物質の結晶、すなわち分子性結晶物質であることが推測できる。この分子性結晶は 250°C 乾燥ゲルの XRD ではピークが消失していることが分かる。この結果は、DTG において 250°C に至ると重量変化が少なくなったことと関連すると考えられる。La75Ru25 ゲルでは、この結晶性を示すピークは見られなくなった。従って、Ru を添加することによ

り、ゲルは分子性結晶からアモルファス状態となることがわかった。一方、La75Ru25 の TG-DTA スペクトルでは、La100 のような熱挙動を示していたことから、XRD ではアモルファス状態であっても、La100 ゲルに含まれる結晶体を構成する要素が存在していることが想定される。すなわち、Ru の添加によってゲル中の大きな結晶構造は崩れるが、La100 ゲルの微視的な特性は保存されていると考えられる。

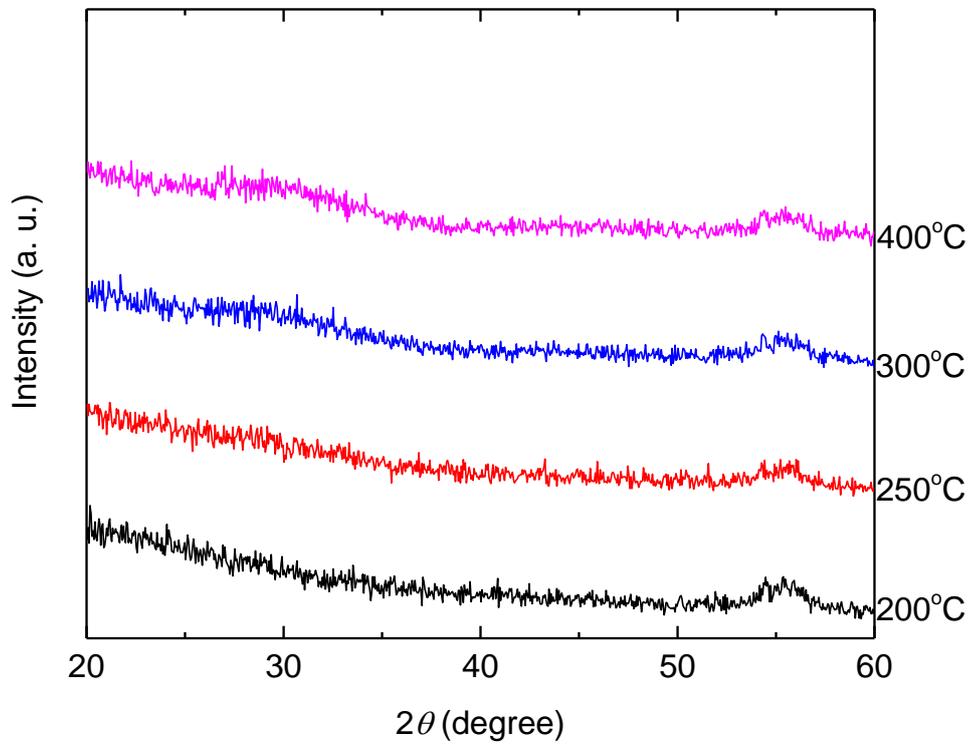
XRD の結果をまとめると、La100 においては、Ru を添加することでゲルが低温でアモルファス状態なり、Ru100 においては La を添加することで焼結体がアモルファス化することが分かった。すなわち、La-Ru 系で La と Ru を混合することで、ゲルにおいても固体においてもアモルファス状態が作りだされていることが示された。この事実は、RP 法で微細配線を作製する際にとっても重要になる。RP 法で微細配線を作製するには、まず熱インプリントでゲルの線状パターンを形成し、その後の熱処理で線状パターンを保ちながら固体化する必要がある。インプリント時には、ゲルがアモルファス状態にあるのが望ましく、固体化するにはアモルファスになる固体が望ましい。というのは、結晶性の材料では粒状化により線状パターンが破壊されることが予想される。したがって、La と Ru を混合することで RP 法にとって都合の良いゲルならびに固体の構造が実現されていることが予測される。



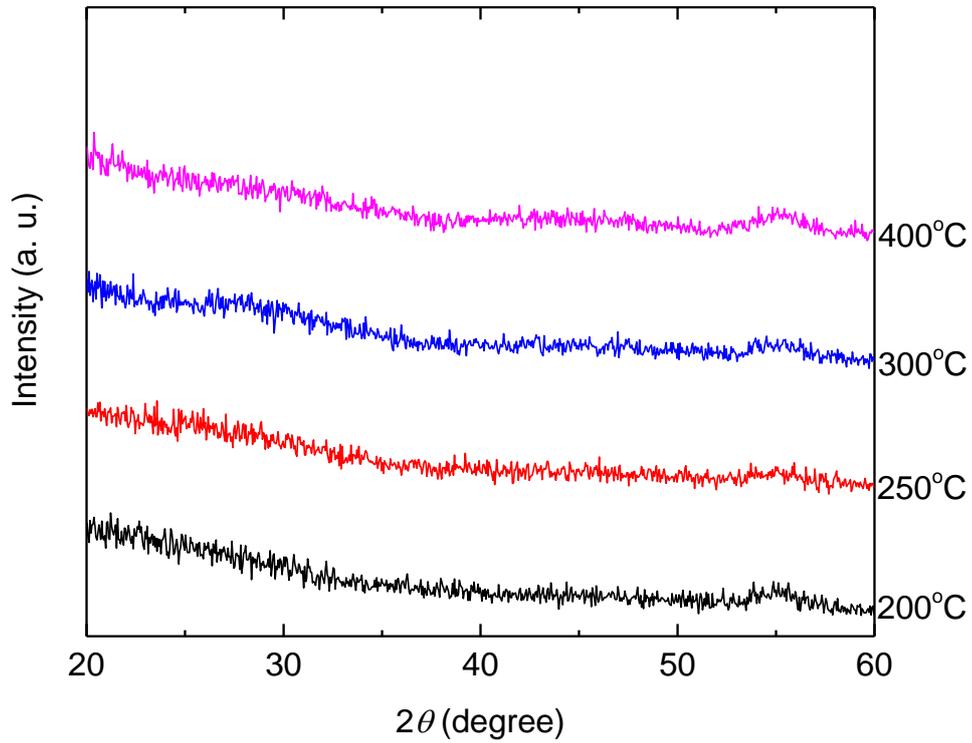
(a) Ru100 の XRD パターン



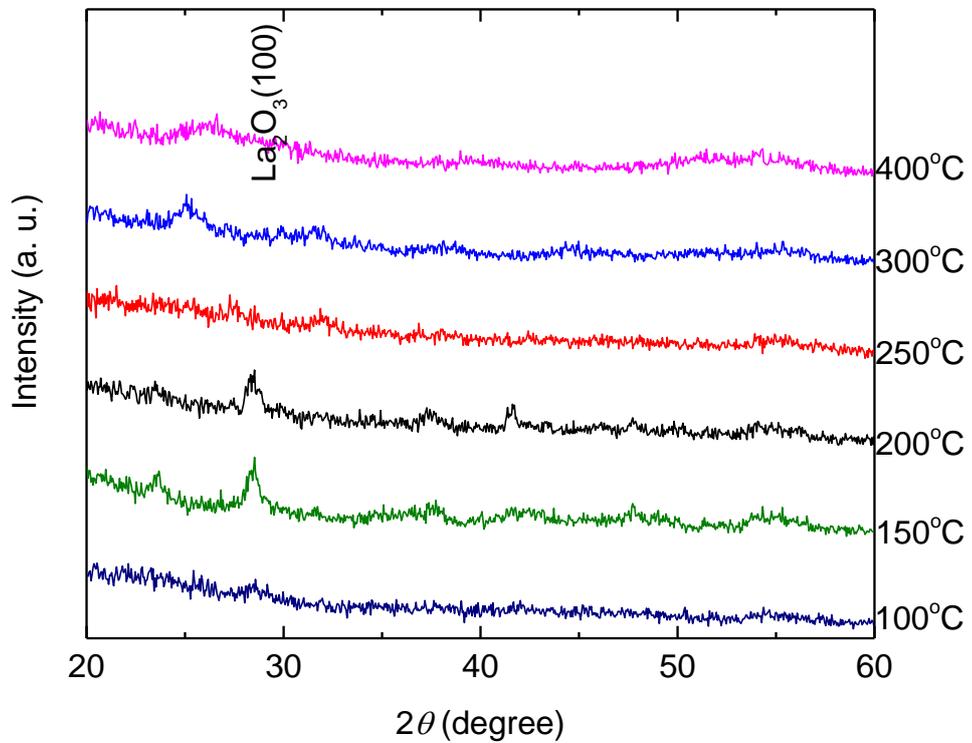
(b) La₂₅Ru₇₅ の XRD パターン



(c) La₅₀Ru₅₀ の XRD パターン



(d) La₇₅Ru₂₅ の XRD パターン



(e) La₁₀₀ の XRD パターン

図 3-5: それぞれの La-Ru 組成における XRD パターンの温度変化

3.3.3 固体 LRO の構造解析

図 3-6 に、HEXRD の結果を PDF 解析することによって得た La100, Ru100, La50Ru50 固体の全相関関数 $T(r)$ を示す。Ru100 と La100 固体に関しては、長距離における相関が確認できる。つまり、結晶化していることがわかる。一方、La50Ru50 固体に関しては、 $r > 5 \text{ \AA}$ における長距離の相関が見られず、それ以下の短距離の相関しか見られない。従って、アモルファス状態であるといえる。この結果は、XRD の結果と一致している。

La50Ru50 固体のピークの帰属を確認すると、第 1, 第 3 ピークは Ru 由来(O-O, Ru-O, Ru-Ru など)、第 2 ピークは La 由来(O-O, La-O, La-La)であることがわかる。また、微小な第 4 ピークは Ru 由来と La 由来の相関が加算されたものであると考えられる。ここでは、Ru、La それぞれの組成の場合とは異なる明確なピークを確認することができなかった。つまり、La50Ru50 固体は、Ru と La の相関がほとんどなく、Ru 酸化物と La 酸化物がそれぞれ短距離秩序を保ちながら、アモルファス状態となっているような構造であることがわかる。

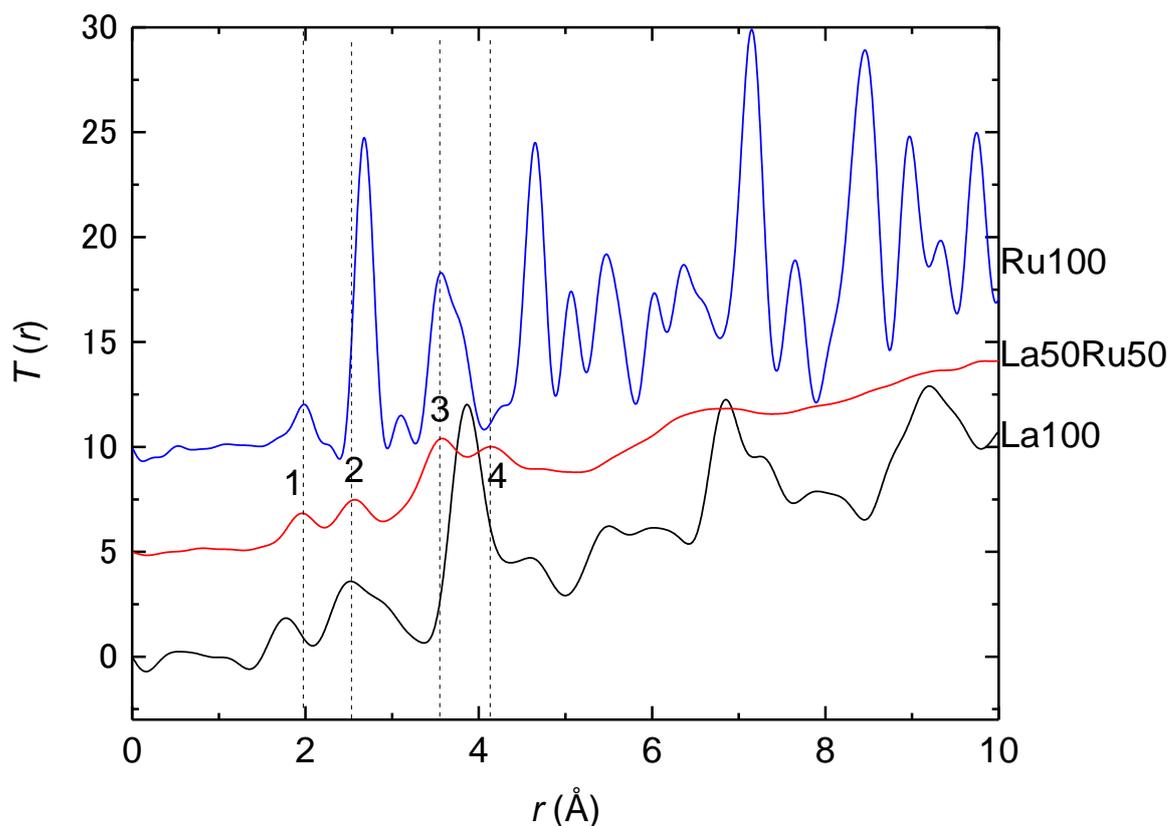


図 3-6: LRO の全相関関数 $T(r)$

3.3.4 電気特性

図 3-7 に、La-Ru の組成比による電気抵抗率の変化を示す。Ru100 固体の場合は、低抵抗値 $1.1 \times 10^{-3} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ を示した。文献値としては、 RuO_2 の抵抗値は $8.0 \times 10^{-4} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ という結果を示している^[11]。文献では酸素雰囲気中で焼成しているのに対して、今回の研究では大気中で焼成していることを考慮すると、妥当な結果といえる。La を加えてゆくと電気抵抗値は上昇するが 25% では $2.6 \times 10^{-3} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ と、わずかの上昇にとどまっている。50% 以上では抵抗値は指数関数的に上昇し、75% 以上では絶縁体に近づいていくことが分かる。HEXRD の結果より、本研究における LaRuO は Ru 酸化物と La 酸化物がそれぞれ存在して成立していると考えられる。したがって、25% の添加においては、金属的な導電性を示す RuO_2 に、不純物として絶縁体的性質の La_2O_3 が入っているような構造と考えることができる。 La_2O_3 は RuO_2 に比べて少量であるため、伝導をほとんど阻害しなかったと推測できる。また、La50Ru50 の電気伝導については、3次元のバリアブルレンジホッピングモデルであることが説明されている。La リッチの場合には、絶縁体の中に導体が少量混入しているモデルが推測できる。これらの伝導機構の詳細な説明のためには、抵抗率やゼーベック係数の温度特性などを調べる必要がある。いずれにせよ、電極や配線といった用途のためには、最大での La の比率は 33% 程度までで留めておく必要がある。

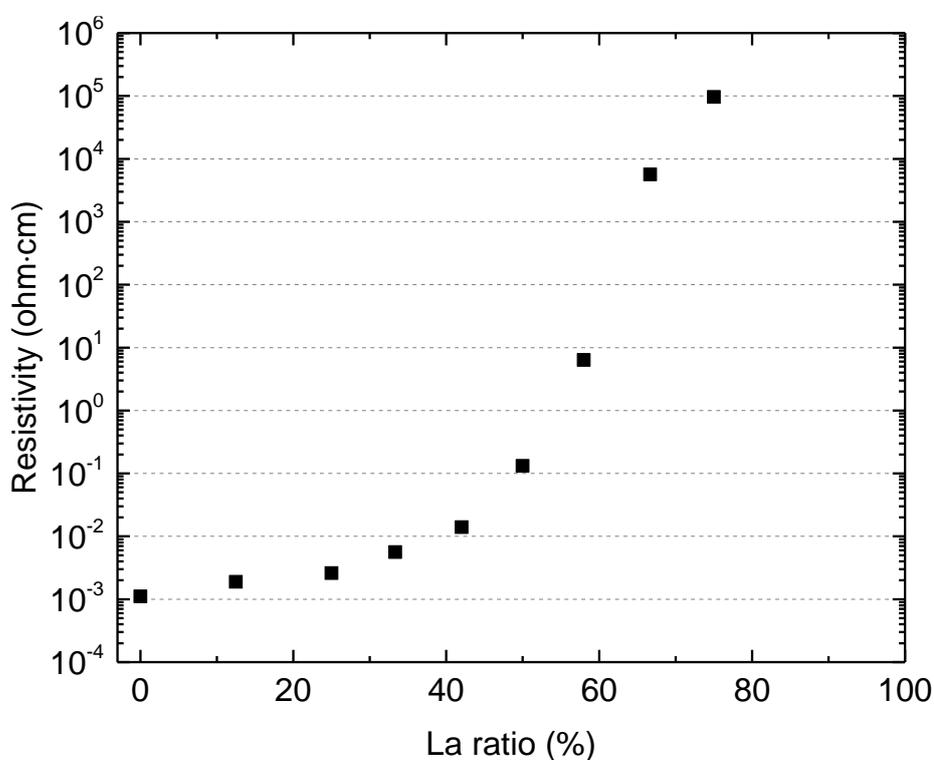


図 3-7: LaRuO の組成による電気抵抗率の変化

3.4 まとめ

本章では、nRP のための予備実験として、LRO の溶液状態から固体化にかけての熱分析および結晶性評価、LRO 固体の HEXRD および電気特性評価を行った。TG-DTA の結果から、150-250°C 程度までが、LRO ゲルと見なすことができる範囲であることがわかった。TG の詳細な検討から、150°C 乾燥ゲルにおいては、La 成分の比率が高い程重量が大きい、つまり La 成分はゲル状態においては有機物を保持する性質が高いことがわかった。また、ゲル状態から固体化にかける重量変化を見ると、La の比率が高い程重量減少が大きいことがわかった。これは、La の効果によってゲル状態に留まっていた有機物が、固体化することによって脱離するためである。また、DTG の検討より、La および Ru が混在したゲルは、La 単体または Ru 単体のいずれかの構造に依存することがわかった。XRD の結果から、La100 はゲルの状態において分子性結晶を示し、固体の状態においては La_2O_3 の結晶性を示した。Ru100 は固体の状態において RuO_2 の結晶性を示した。一方、La-Ru の系においては、ゲル状態から固体にかけて、組成に関わらずアモルファス性を示した。

一般的に、ゲル中の有機物が多いほど nRP 性は高い。また、本研究においては結晶性が微細 nRP 性に関係していると予測した。したがって、La-Ru の系においては、La 単体、Ru 単体よりも良好な nRP 特性を示すことが推察される。

HEXRD の結果より、La50Ru50 固体はアモルファス状態であるが、La-Ru の相関はほとんどないことがわかった。電気抵抗率については、Ru リッチの場合は RuO_2 の、La リッチの場合は La_2O_3 の電気特性に近くなることがわかった。この結果は、La-Ru の系は La と Ru が結びついているわけではなく、それぞれの単体の構造をベースにするという DTG の結果を支持するものとなった。

参考文献

- [1] 作花 済夫, “ゾル-ゲル法の科学”, アグネ承風社, (1988).
- [2] S. Sakka, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 3 (1994) 69.
- [3] 作花 済夫, “ゾル-ゲル法の応用”, アグネ承風社, (1997).
- [4] L. L. Hench et al., *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.
- [5] 下田 達也, *まてりあ*, 44 (2005).
- [6] J. Li., *Appl. Phys. Lett.*, 101 (2012) 052102.
- [7] 遠藤裕久, 八尾誠, “構造不規則系の物理”, 吉岡書店, (1994)
- [8] 早稲田嘉夫, 松原英一郎, “X線構造解析”, 内田老鶴圃, (1998)
- [9] M. Isshiki et al., *Nucl. Instr. Meth. A*, 663 (2001) 467.
- [10] S. Kohara et al., *J. Phys. Condens. Matter*, 19 (2007) 506101.
- [11] Y. Murakami et al., *J. Mater. Chem. C*, 3 (2015) 4490.

第4章 LRO の nRP 特性および粘弾性特性

4.1 はじめに

LRO の nRP 特性を知るためには、実際に nRP を行って確認するのが最短の方法である。また、粘弾性評価を行うことで、nRP 特性の一部分である変形性について予測することができる^[1]。本章においては、第3章で特定した LRO ゲルに対して、nRP を試み、その特性を確認した。次に粘弾性の温度依存性を評価することで、nRP 特性との対応を確認した。また同時に、LRO の微細パターンニング性を評価することで、nRP を用いて微細パターンを作製するために必要な条件を見出した。最後に、見出した条件を用いて、導電性をもつ LRO の 30 nm 細線パターンの作製を行った。

4.2 実験

4.2.1 nRP によるパターンニング

LaRuO の nRP 特性を知るために、各組成のゲルに対して、nRP によるパターンニングを試みた。まず、SiO₂/Si 基板上に各溶液をスピコート(1500 rpm, 30 sec)し、5 分間乾燥させてゲル薄膜を作製した。乾燥温度は TG-DTA の結果より、150, 175, 200°C と設定した。次に、モールドと試料表面に離型処理を行った。離型処理の方法は次のとおりである。1) シランカップリング剤(HD-1100TH, Daikin Industries)中にモールドを1時間浸漬する。2) リンス剤(HD-TH, Daikin Industries)にモールドを浸漬し、5 分間超音波洗浄を行う。3) モールドを大気中、100°C で5 分間乾燥させる。4) 試料表面にシランカップリング剤とリンス剤を連続でスピコート(1500 rpm, 30 sec)する。5) 試料を大気中、100°C で1 分間乾燥させる。モールドとして、最小線幅 70 nm をもつ Si モールド(NIM-80L Reso, NTT-AT 製)を用いた。その後、ナノインプリント装置として、東芝機械製 ST-50 を使用し、モールドを試料に対して 20 MPa の圧力で加圧しながら 200°C まで昇温し、5 分間保持した。最後に冷却を行い、150°C で離型を行った。nRP プロセスの条件を図 4-1 に示す。作製した as-imprinted の試料を 2 片に分割し、片側を大気中 400°C で 10 分間、焼成した。

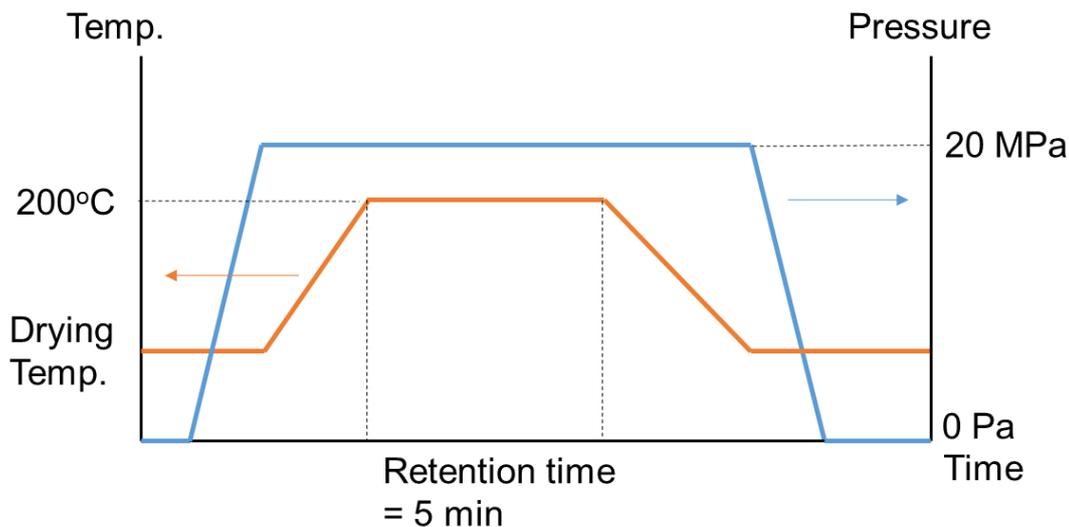


図 4-1: nRP プロセスの条件

4.2.2 粘弾性評価^[2, 3]

LRO の粘弾性特性について測定した。試料は、ガラス基板上に各溶液をドロップキャストし、大気中 175°C で 1 時間乾燥させたものを基板から剥がして粉砕し、プレス機を用いてペレット状にしたもの(面積約 100 mm², 厚み 0.7 mm)を用いた。試料の組成は、Ru100, La25Ru75, La50Ru50, La75Ru25, La100 の 5 種類とした。測定装置にはレオメータ(E-400, UBM Corporation)を使用し、貯蔵せん断弾性率(G')、損失せん断弾性率(G'')および、それらの比($\tan \delta = G'' / G'$)の温度依存性を測定した。測定法として、せん断法を使用した。温度変化は 50°C から 250°C までとし、昇温レートは 1°C / min とした。歪み周期 5 Hz、1 MPa の圧力下の条件で測定を行った。

4.2.3 微細パターンの評価

次に、4.2.1 で作製した微細パターンの SEM および AFM 測定を行い、インプリントゲルと焼成後の固体のパターン形状変化を観測した。測定を行った試料は、150°C 乾燥の Ru100, La50Ru50, および La100 のパターンである。SEM には S-4100(Hitachi)、AFM には SPA-400(SII nanotechnology)を使用し、DFM モードで測定を行った。ただし、SEM 測定を行うため、試料に Pt スパッタまたは Au 蒸着によって導電性の膜を 10 nm 程度成膜した。また、SEM 測定においては像を鮮明にするため、tilt = 45 deg.とした。

4.2.4 細線パターンの作製

導電性の微細パターンの作製を試みた。試料の組成として、Ru100 と遜色のな

い電気抵抗をもつ La₂₅Ru₇₅ を選んだ。La₂₅Ru₇₅ 溶液を SiO₂/Si 基板上にスピコート(4000rpm, 30sec)し、100°C で 5 分間乾燥させてゲル薄膜を作製した。次に、4.2.1 と同様の条件でモールドと試料表面に離型処理を行った。モールドを試料に対して 20 MPa の圧力で加圧しながら 200°C まで昇温し、5 分間保持した。そして冷却を行い、100°C で離型を行った。その後、大気中 400°C で 10 分間焼成した。モールドには石英を材料とし、プローブを置くためのパッド部と線幅 30 nm の細線パターンが一体となったもの(図 4-2, prepared by Elionix Inc.)を使用した。作製した試料の残膜を除去するため、ドライエッチングを行なった。ドライエッチングの条件は表 4-1 の通りである。作製した試料の両パッド部にプローブをあて、電圧を 0-10 V 印加し、導通の有無を確認した。

表 4-1: ドライエッチングの条件

使用装置 / メーカー	RIE-101iPH / SAMCO
エッチングガス / 流量	Ar / 50 sccm
ICP / Bias 電力	80 / 50 W
エッチング時間	2.5 min
基板温度	RT.

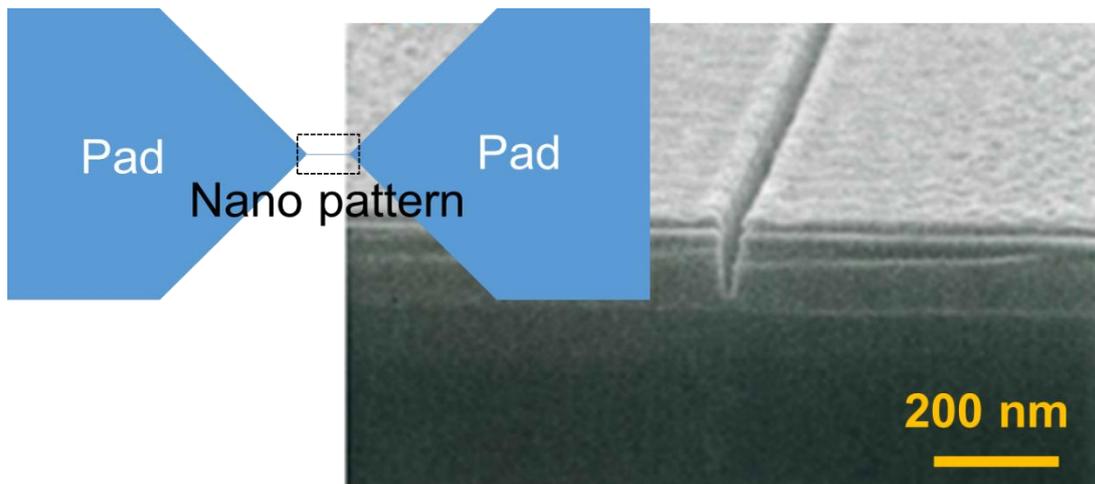


図 4-2: 使用したモールドの詳細

(材質: 石英, 最小線幅 30 nm, prepared by Elionix. Inc., 左はモールドのレイアウト、右の SEM 像は細線部のパターンを示す)

4.3 結果と考察

4.3.1 作製したパターンの外観

図 4-3 に各組成、各乾燥温度における RP によるパターンの光学顕微鏡(OM: Optical Microscope)像を示す。境界線(破線)の左側は離型直後のゲルパターン(as-RPed: as-Rheology Printed)、右側は焼成後の固体パターンである。

ここで、基板上にパターンが形成されている場合、光を照射すると、薄膜の凹凸における光学干渉の違いにより色がついたように見え、輝線として確認できる。また、その輝線の明るさは、形成したパターンの鮮明さとおおまかに一致する。そこから考えると、150°C 乾燥時では、すべての試料で明確なパターンが確認できた。175°C 乾燥時には、Ru100 ゲルの試料のみパターンが不明瞭となり、その他では明確なパターンが見られた。ここから、La を加えることで RP 性(インプリント性)が急激に改善されることがわかる。200°C 乾燥時には、La の割合が高くなるほどパターンが明確になっていく傾向が見られた。TG-DTA の結果から、La が多いほど有機物の含有量が増えることがわかっている。以上のことから、La 添加によって乾燥温度が上がっても有機物をゲル中にとどめることができるようになり、RP 特性が向上したと考えられる。つまり、RP においては、ゲル中における有機物の量が重要であると考えられる。焼成を行なうと、全体的にパターンが不明瞭になる。これはパターン内に残留していた有機物が熱分解され、体積収縮が起こるためである。Ru100 ゲルは 175°C 乾燥時ではゲルパターンは不明瞭であり、焼成するとパターンがほとんど消失してしまった。明確であった La100 ゲルパターンは、焼成を行なうと LaRu パターンに比べて不明瞭になる度合いが高い。これは、La100 ゲルにおいて、ゲルから焼結体へと変化する際の体積収縮が最も大きいためであると考えられる。これは、TG-DTA の結果から得たゲルの重量減少の結果(表 3-2)と一致している。

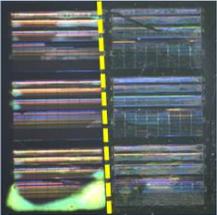
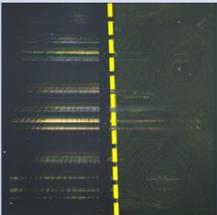
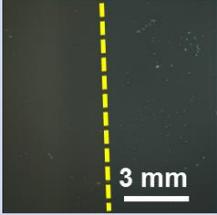
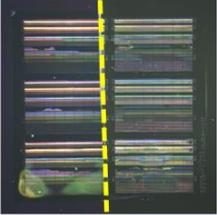
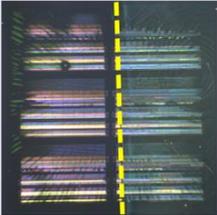
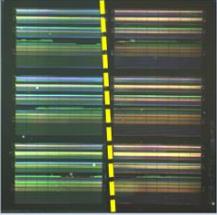
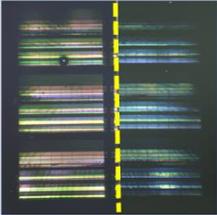
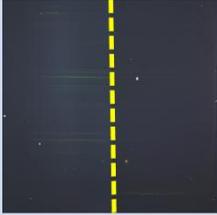
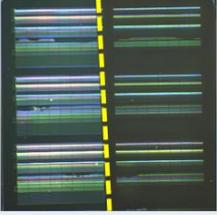
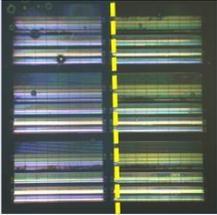
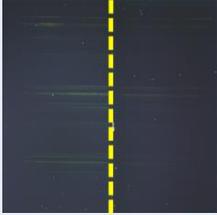
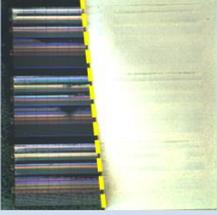
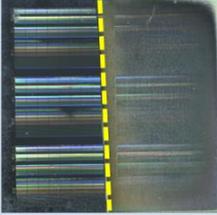
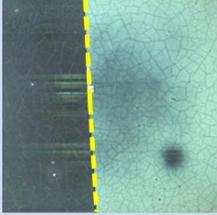
Drying Temp. La: Ru Ratio	150°C	175°C	200°C
0 : 100			
25 : 75			
50 : 50			
75 : 25			
100 : 0			

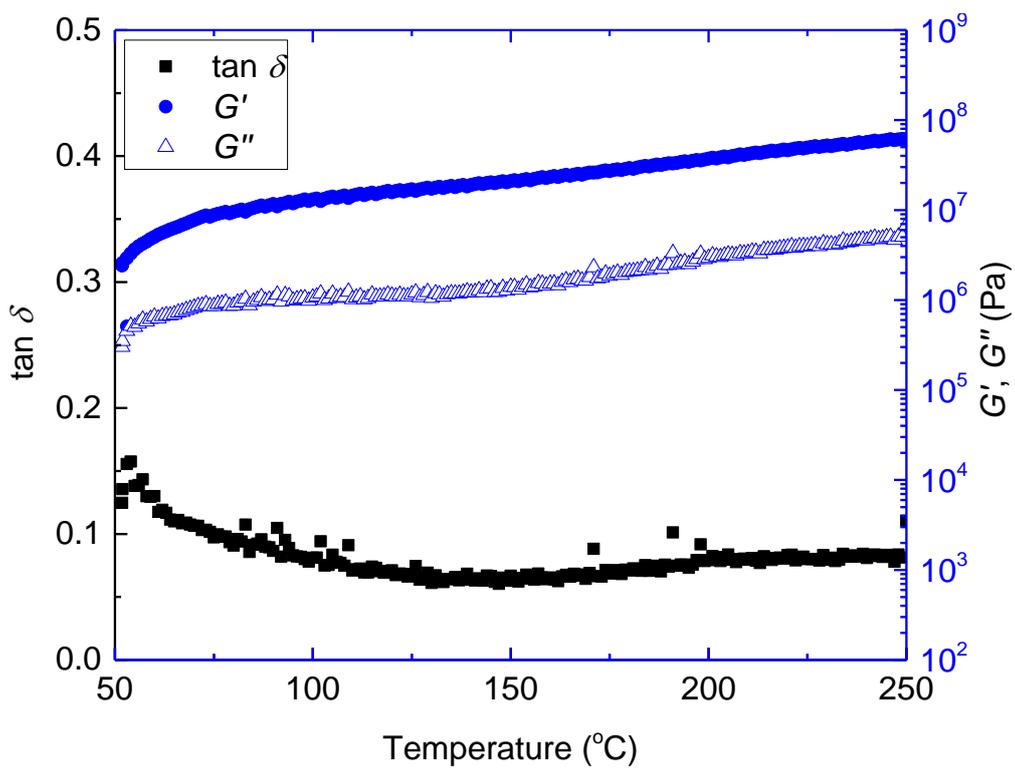
図 4-3: 作製したパターンの外観(OM 像)

黄破線部の左側: 離型直後(as-rheology printed)のゲルパターン, 黄破線部の右側: 焼成後の固体パターン

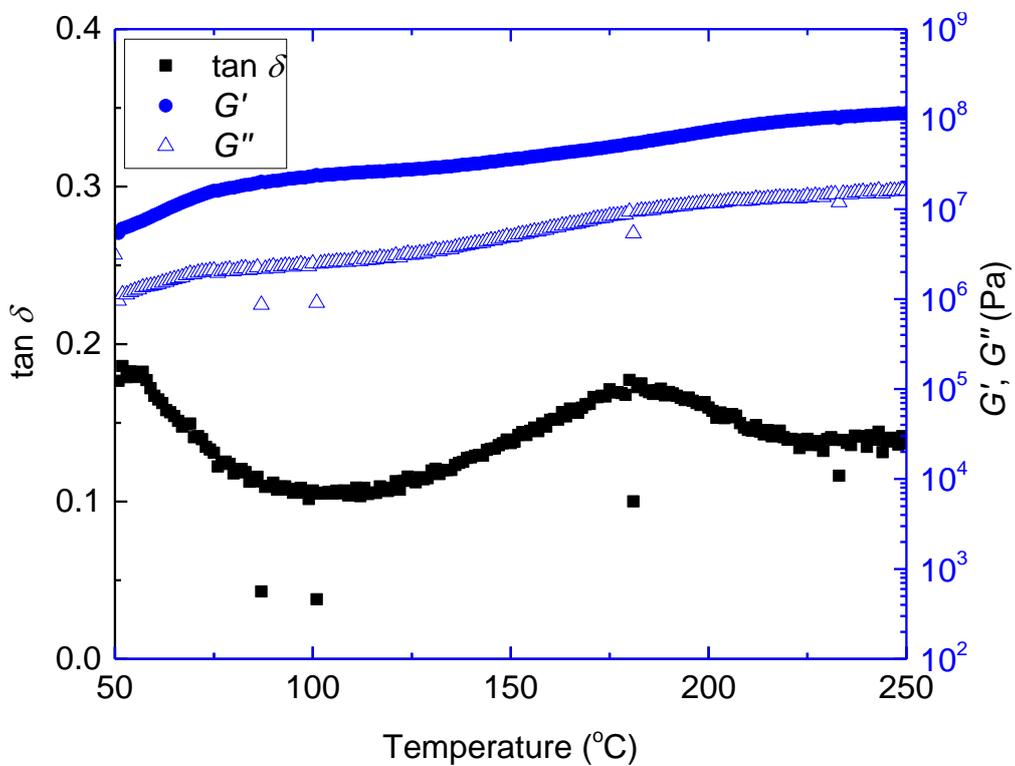
4.3.2 LRO の粘弾性

図 4-4(a-d)に粘弾性の測定結果を示す。ここで、図 4-4(a)より、Ru100 ゲルでは $\tan \delta$ の値は 0.1 以下と、低いままで温度に対して変化しないことがわかった。これは、図 4-3 において乾燥温度 175°C では Ru100 ゲルが変形しないことを支持している。図 4-4(b)より La25Ru75 ゲルでは $\tan \delta$ が 100°C から上昇し、170°C 付近でピークに達することがわかった。これは、温度上昇にともなって、固体であるゲルが粘性を示すようになったことを表す。つまり、La 前駆体成分を添加することで、LRO は粘性を示し、これが RP 特性に関係しているといえる。図 4-4(c)より、La50Ru50 における $\tan \delta$ は、図 4-4(b)と同様の傾向を示した。ただし、 $\tan \delta$ のピークの値は 0.4 程度となり、La25Ru75 における $\tan \delta$ のピークの値を大きく上回った。図 4-4(d)より、La75Ru25 における $\tan \delta$ も他の組成の LRO と同様の傾向を示した。La100 ゲルにおいては、室温における試料の粘性が非常に高く、正確な測定が不可能であった。

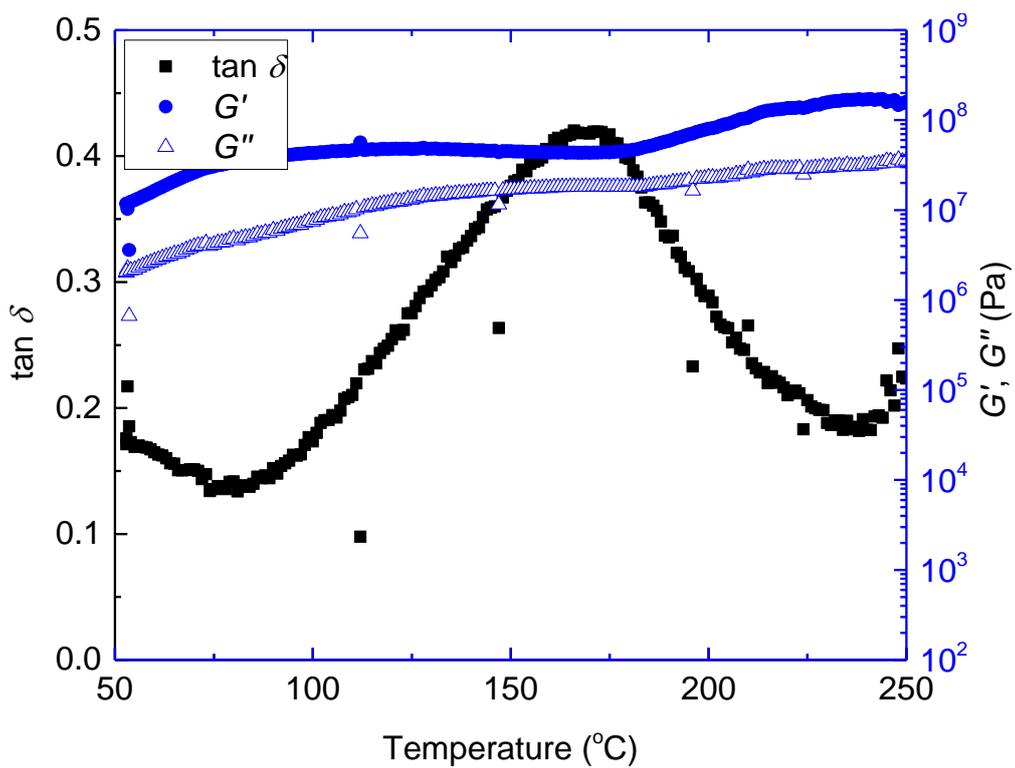
ここで、それぞれの組成における $\tan \delta$ についてまとめたものを図 4-4(e)に示す。全体として、Ru に La 前駆体成分を加えることで、170°C 付近に $\tan \delta$ のピークを持つようになる。 $\tan \delta$ が上昇するという事は、ゲルの粘性が増加することであることを示す。さらに、La の比率を上昇させるのに従って、 $\tan \delta$ の値が上昇していることがわかる。つまり、La 前駆体成分を加えるのに従って、温度上昇に伴って LRO の粘性が増加することがわかる。また、175°C で乾燥を行ったゲルであるにも関わらず、100°C 付近から変化があるということから、La 成分を含む系は有機物を非常に手放しにくいことがわかる。ここで、TG-DTA の結果から、Ru100 ゲルは 175°C 乾燥時には既に有機物を多く手放していること、La が多くなるとゲル時の重量が増加、つまり有機物が保持されることがわかっている。4.3.1 で説明した通り、ゲル中の有機物の量が大きいほど、変形性は向上すると考えられる。これは、図 4-4 の結果とよく一致している。この温度上昇に伴う粘弾性の変化と、図 4-3 で確認した明確なパターンが作製できたことは関連づけることができる。これらの結果をふまえると、La の添加によりゲル中の有機物が保持され、それによってゲルの粘性を高まり、ひいては RP 特性を向上させていると考えられる。



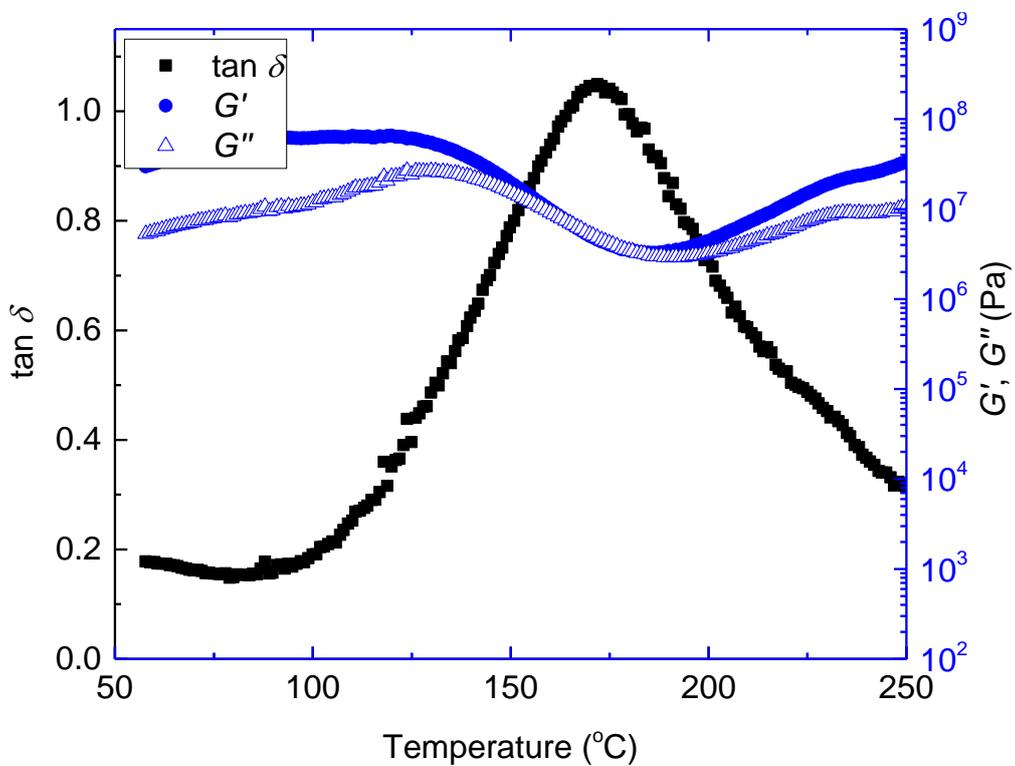
(a) 175°C 乾燥 Ru100 ゲル



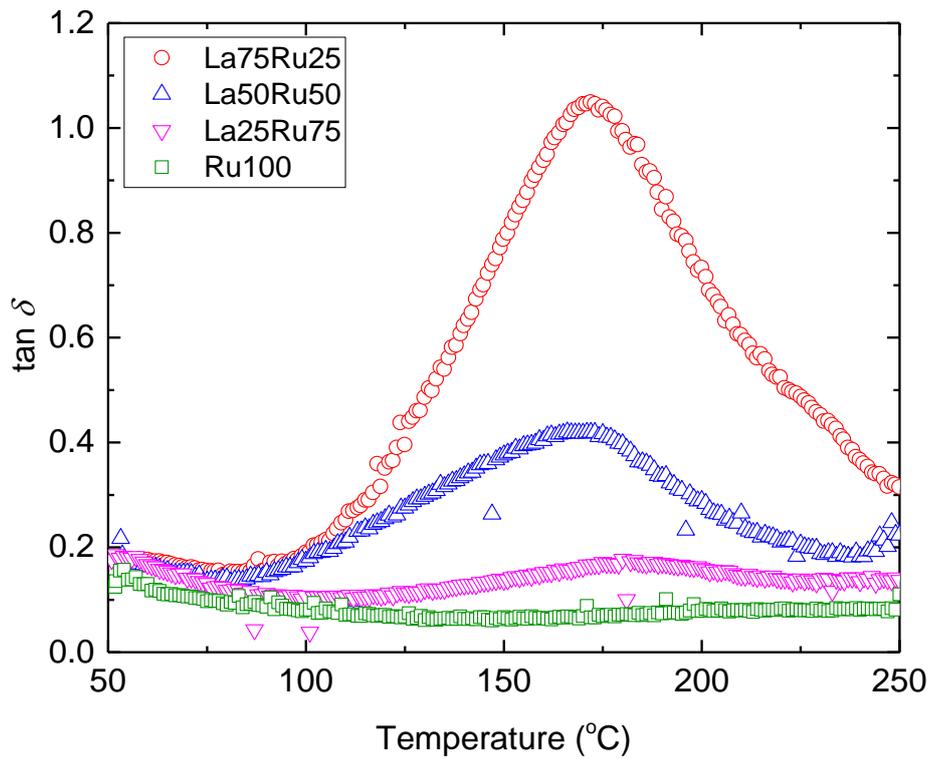
(b) 175°C 乾燥 La25Ru75 ゲル



(c) 175°C 乾燥 La50Ru50 ゲル



(d) 175°C 乾燥 La75Ru25 ゲル



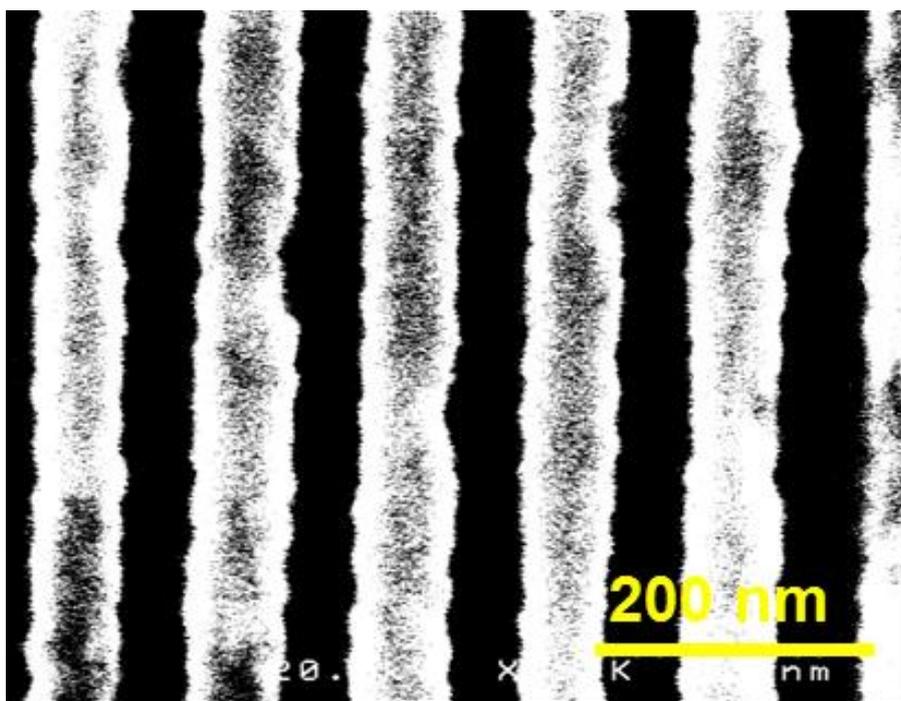
(e) 組成による $\tan \delta$ の変化の比較

図 4-4: 粘弾性測定結果

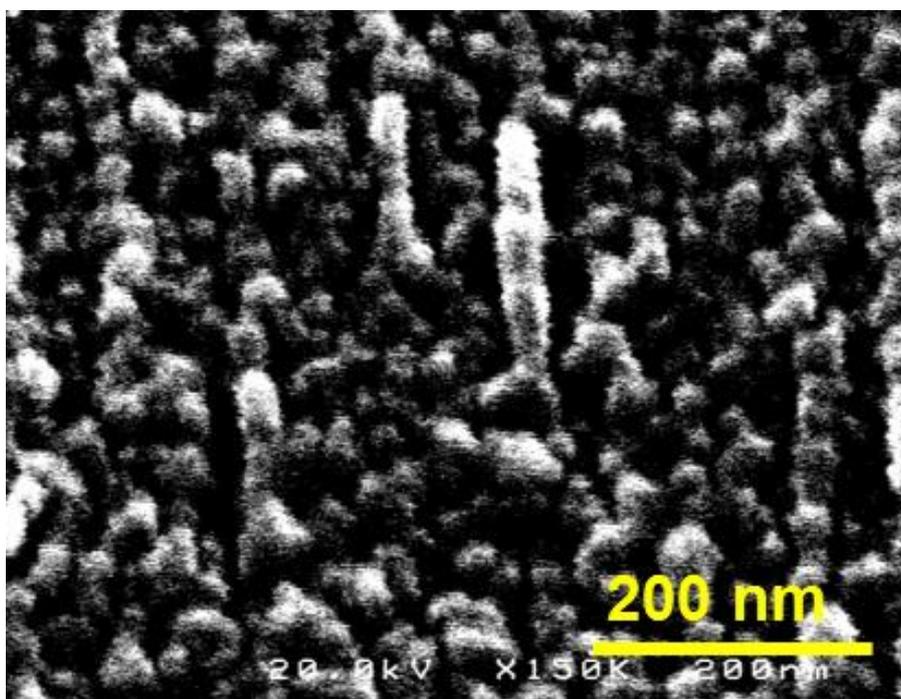
測定温度の範囲は 50-250°C で昇温レートは 1°C/min とした。貯蔵せん断弾性率 (G')、損失せん断弾性率 (G'') および、それらの比 ($\tan \delta = G'' / G'$) を示す。

4.3.3 微細パターンにおける nRP 特性

図 4-5 に Ru100、図 4-6 に La50Ru50、図 4-7 に La100 の nRP パターンの SEM 像を示す。いずれも(a)が焼成前、(b)が焼成後のパターンである。ただし、La100 ゲルのパターンは、SEM 観察中において電子線照射によるパターンの収縮および破壊があったため、AFM 観察をあわせて行った。as-RPed の、Ru100 ゲルと La50Ru50 ゲルのパターンは線幅 70 nm のラインアンドスペースパターンが明確に形成されていることがわかる。それに対して、La100 ゲルのパターンは破断や欠損が見られ凹凸の大きいパターンとなっている。この原因として、XRD の結果から推測した La100 ゲル中の分子性結晶の結晶粒が微細パターンの形成を阻害していると考えられる。AFM 像においては、分子性結晶と思われる直径数十 nm の粒子が確認できる。焼成後の固体において、Ru100-oxide ではラインパターンが区切れて、20 から 50 nm の大きさの粒子がライン状に並んでいることわかる。これは、Ru100-oxide が結晶化する際に熱収縮による応力でラインが破断して、結晶粒として析出したことが推測される。一方、La50Ru50 では、焼成中の体積収縮によってライン幅は 60 nm と減少したものの、ラインの形状は維持されている。La50Ru50 焼結体はアモルファスであるため、結晶粒の成長を起因とするラインの破断が起きないことが確認された。La100 では、インプリント時において不明確であったパターンは焼成によって完全に崩壊している。La100 ゲルの体積収縮が他と比べて大きいため崩壊をさらに助長している。以上のことから、乾燥時における分子性結晶がインプリント性を阻害する La100、および焼成後に直径数十 nm の結晶粒が析出することでパターンが焼成時に分裂する Ru100 ではなく、アモルファス性の LaRu 系が nRP による微細パターンの作製に向いていることがわかった。

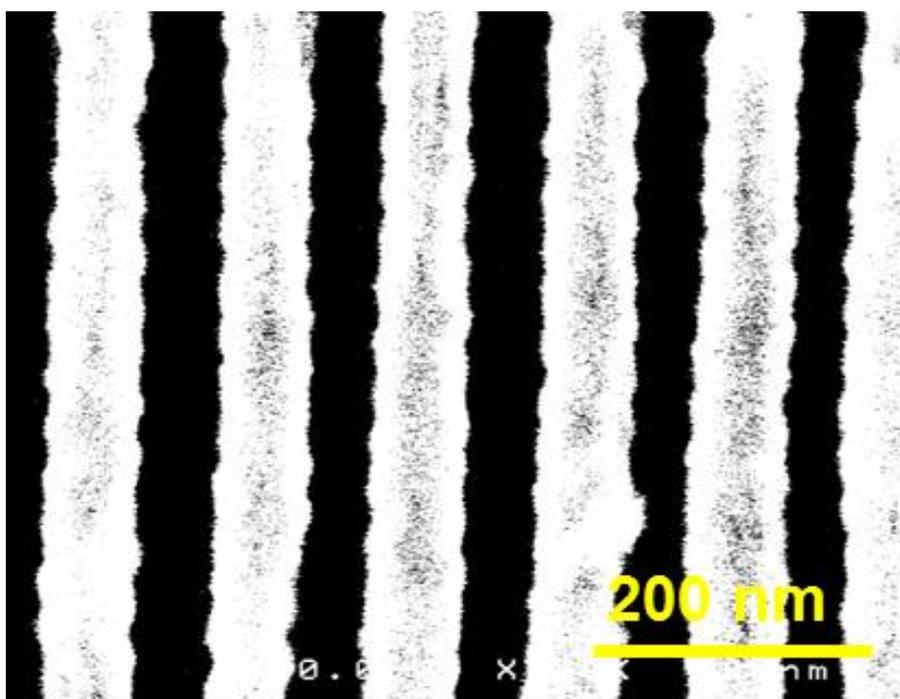


(a) as-RPed パターン

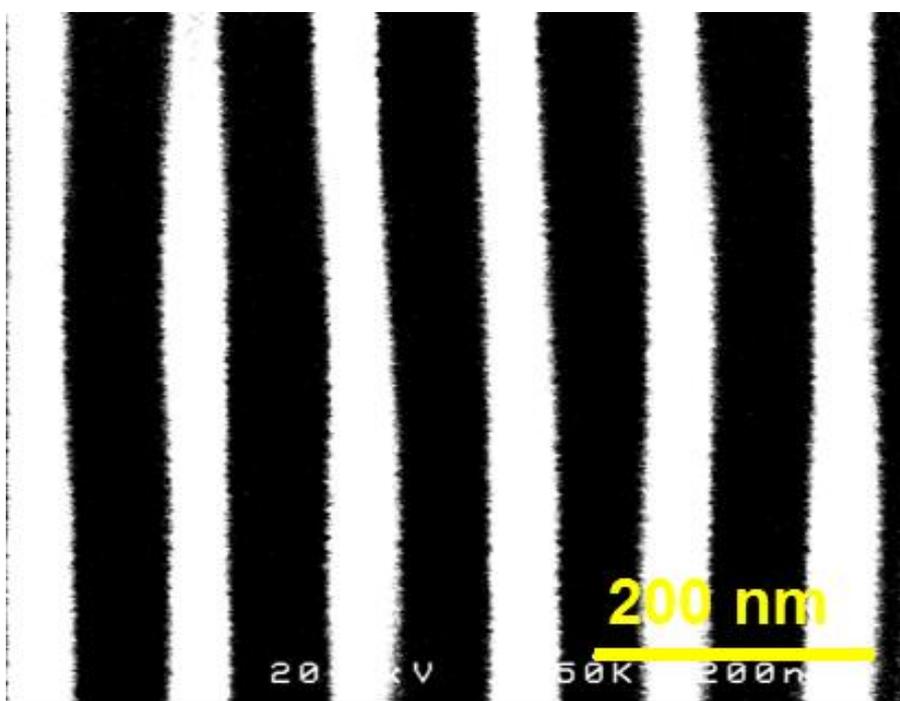


(b) 焼成後のパターン

図 4-5: Ru100 パターンの SEM 像

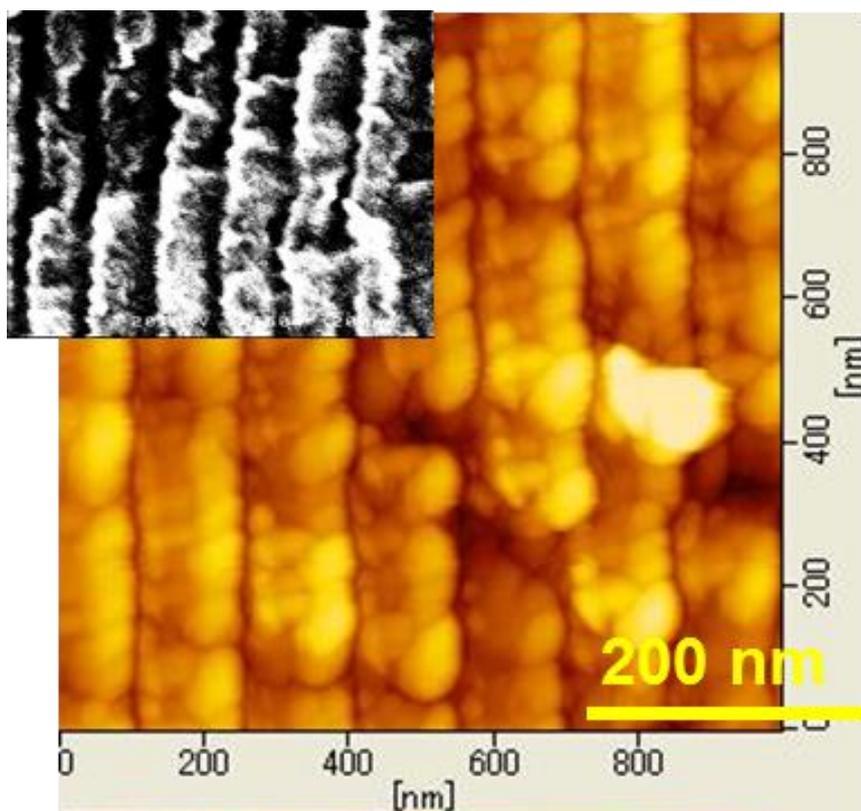


(a) as-RPed パターン

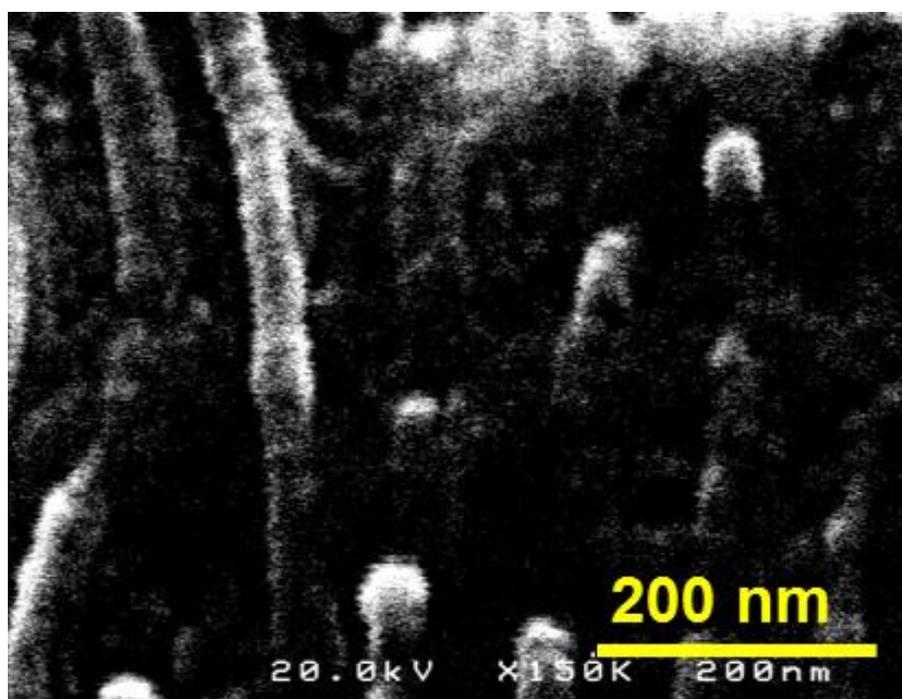


(b) 焼成後のパターン

図 4-6: La₅₀Ru₅₀ パターンの SEM 像



(a) 焼成前のパターン

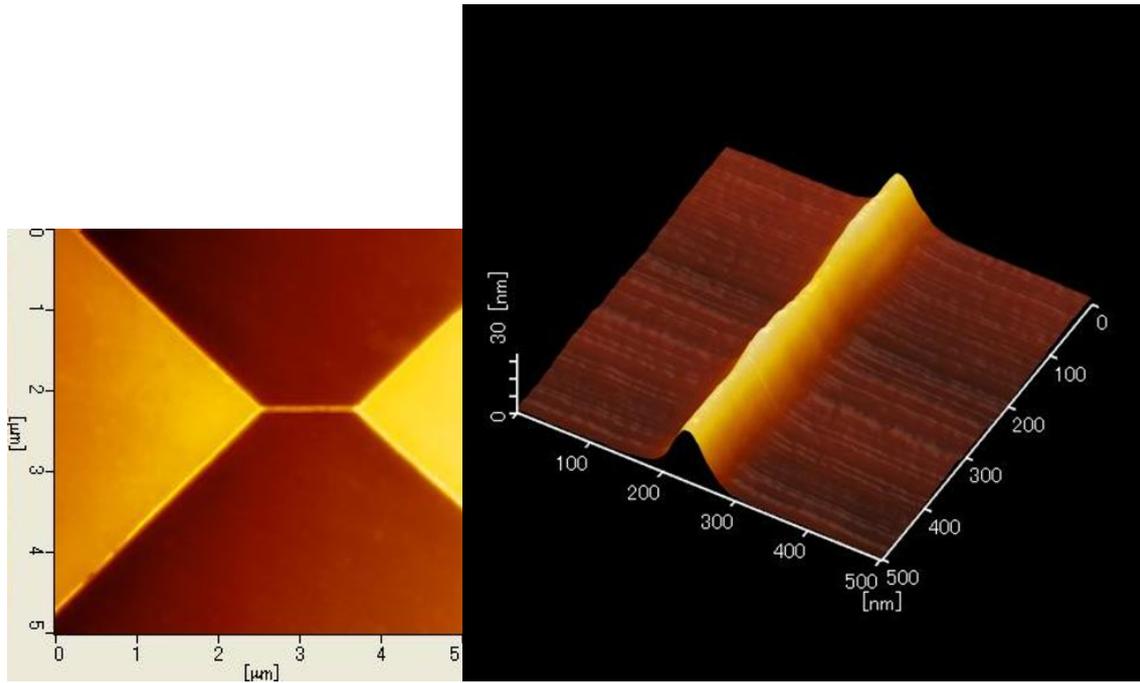


(b) 焼成後のパターン

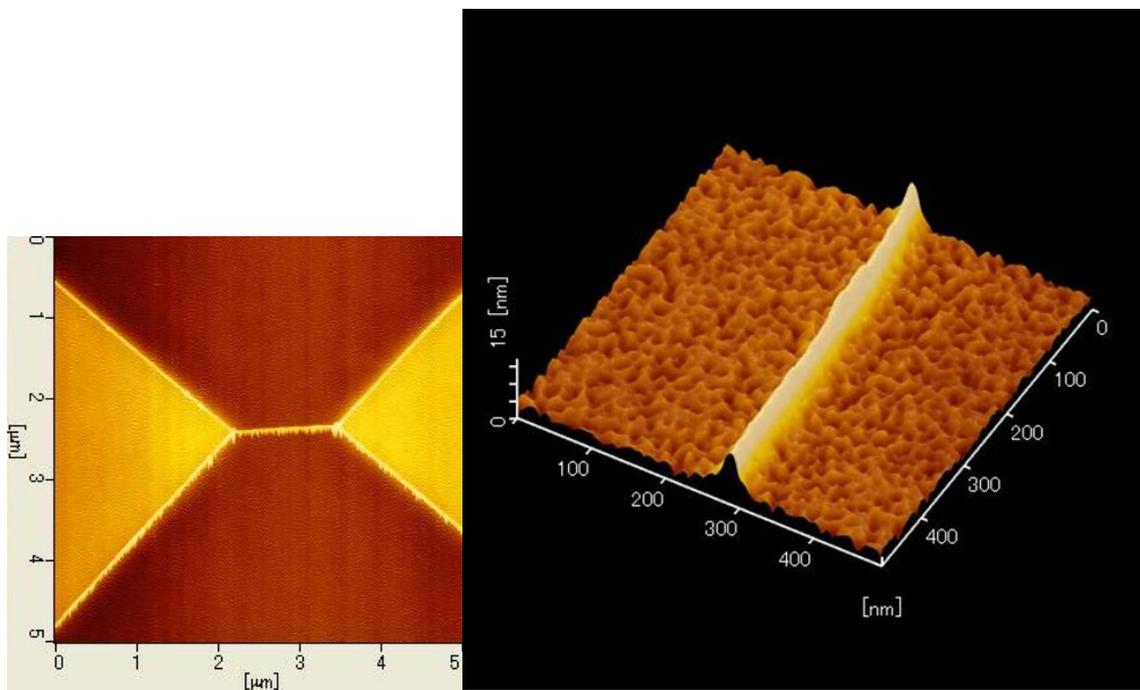
図 4-7: La100 パターンの SEM 像および AFM 像

4.3.4 細線パターンの評価

図 4-8 に焼成前後の La25Ru75 パターンの AFM 像を示す。焼成後においても、鮮明な線幅 30 nm ラインパターンが保持されていることがわかる。また、焼成前では滑らかであったパターン表面が、焼成によってややポーラスな膜となっていることがわかる。XRD および HEXRD の結果から、La25Ru75 では結晶相が出現しないことがわかっているため、このポーラスな膜は有機物の分解・脱離によるものであることが推測される。乾燥温度を 100°C としたため、150°C 乾燥、175°C 乾燥時よりも焼成による体積収縮が大きく、このような膜の状態になったと考えられる。図 4-9 に、ドライエッチング前後の OM 像を示す。ドライエッチングによって、OM 像が鮮明になったことがわかる。この理由として、残膜を全て除去したことによって、パターンとそれ以外の部分に大きな位相差が生まれたためであると考えられる。したがって、残膜の除去に成功したといえる。図 4-10 に、ドライエッチング後のパターンに対する電流-電圧測定の結果を示す。ここで、Out-Out はパターン外の 2 点にプローブを置いた場合、In-Out はパターン外とパッド部の 2 点にプローブを置いた場合、In-In は 2 つのパッド部にそれぞれプローブを置いた場合の結果を示す。この結果から、残膜は完全に除去されており、細線パターンも導通を示すことがわかった。結果として、導電性 LaRuO の 30 nm ラインパターンのプリンティングに成功した。



(a) 焼成前の La₂₅Ru₇₅ パターン(左)および細線部(右)



(b) 焼成後の La₂₅Ru₇₅ パターン(左)および細線部(右)

図 4-8: 焼成前後における La₂₅Ru₇₅ パターンおよびその細線部の AFM 像

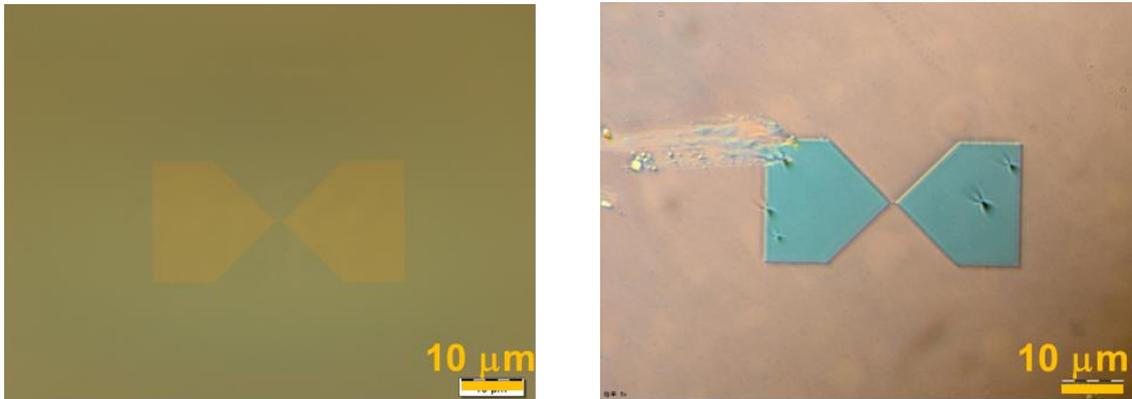


図 4-9: 焼成後の La25Ru75 パターン(左)およびそのドライエッチング後(右)

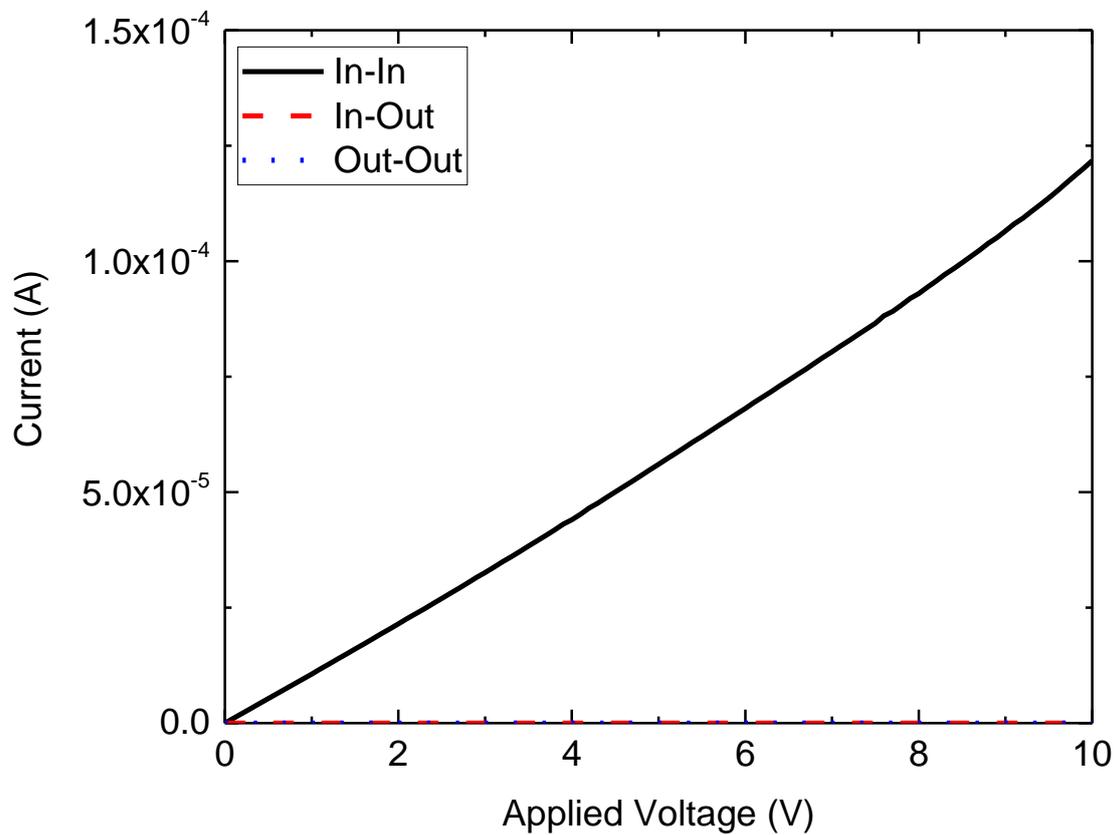


図 4-10: ドライエッチング後のパターンに対する電流-電圧測定結果。Out-Out はパターン外の 2 点にプローブを置いた場合、In-Out はパターン外とパッド部の 2 点にプローブを置いた場合、In-In は 2 つのパッド部にそれぞれプローブを置いた場合

4.4 まとめ

本章では、nRP 特性の確認として、実際に nRP を行い、その特性の 1 要素である粘弾性の評価、および微細パターンの評価を行った。さらに、その結果をふまえて導電性 LRO の 30 nm の細線パターンの作製を行った。nRP の結果から、150°C 乾燥では、すべてのゲルにおいて nRP によるパターンニングをすることができた。175°C 乾燥の試料において、La を含む系では全てパターンを形成することができた。一方、Ru のみの系ではパターンを形成できなかった。175°C で乾燥させた試料について粘弾性評価を行った結果、Ru100 においては温度変化に対する $\tan \delta$ の変化は乏しい。それに対して、La-Ru 系では 100°C 付近から $\tan \delta$ が上昇しはじめて、170°C でピークを示した。さらに、 $\tan \delta$ ピークは La 比率が高いほど大きい。したがって、温度上昇にともなって LRO ゲルの粘性が劇的に上昇し、La 比率が高いほどその粘性は大きいことがわかった。微細パターン評価の結果から、Ru100 および La50Ru50 はゲル状態では微細パターンが形成できるのに対して、La100 ではその分子性結晶のためパターンが形成できないことがわかった。さらに、焼成を行なうことで、Ru100 の場合には数十 nm 程度の結晶粒が出現することで、パターンの破断および崩壊が確認された。一方、La50Ru50 はアモルファスであるため、パターンは保持された。つまり、nRP による微細パターン作製においては、ゲルおよび焼結体の結晶性が重要で、どちらの状態においても高い結晶性を持つ物質は微細パターン作製には向かず、アモルファスである物質が向いていることがわかった。それらの結果を踏まえて La25Ru75 による 30 nm 細線パターンの作製を行い、残膜処理を行うことでその細線の導通を確認できた。結果として、導電性 LaRuO の 30 nm 細線パターンのプリンティングに成功した。

参考文献

- [1] T. Kaneda et al., *J. Mater. Chem. C*, 2 (2014) 40.
- [2] 村上謙吉, “レオロジー基礎論”, 産業図書, (1991).
- [3] 小川明著, “レオロジー概論”, 山海堂, (1991).

第5章 LRO ゲルおよび溶液の解析

5.1 はじめに

本章においては、第4章で実証した LRO の nRP 特性、特に変形性について、その起源を明らかにする。はじめに FTIR を行うことで、LRO ゲル中に存在する有機物および官能基の状態を調査した^[1]。次に、HEXRD を行うことで、LRO ゲルおよび溶液における秩序構造を調べた^[2,3]。さらに、LRO 溶液の質量分析を行うことで、溶液状態における前駆体の構造を決定した^[4]。最後に、得られた実験結果から、nRP における変形メカニズムを考察した。

5.2 実験

5.2.1 フーリエ変換赤外線分光(FTIR: Fourier Transform Infrared spectroscopy)

LRO ゲル中に存在する有機物および酸化物の官能基は、La と Ru の組成によって異なる状態にあると考えることができる。有機物および官能基は、nRP の変形性に関係している。そこで、FT-IR 測定を行ってそれらの状態を調査した。試料は、各溶液を SiO₂/Si 基板上にスピコートし、大気中において 150°C で 5 分間ずつ乾燥させたものを用いた。測定装置として Perkinelmer 製 SpectrumSpotlight200 を用いて、全反射(ATR: Attenuated Total Reflection)法で測定を行った。大気をバックグラウンドとして測定し、測定波数範囲は 4000 cm⁻¹ から 650 cm⁻¹ とした。

5.2.2 HEXRD

LRO ゲルおよび溶液中における構造は、有機物や官能基と同様、nRP の変形メカニズムに大きく関与すると考えることができる。その構造を解析するために、HEXRD を行った。ゲル試料は、各溶液をガラス基板上に滴下し、大気中において 150°C で 1 時間乾燥させたものを基板から剥がし、粉末状にしたものを用いた。溶液試料、ゲル試料はともに石英キャピラリー内に封入して、測定を行った。測定装置には、3.2.3 と同様に、Spring-8 のビームライン BL04B2 を用いた。

5.2.3 フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析(FT-ICR MS: Fourier Transform-Ion Cyclotron Mass Spectroscopy)

溶液状態における前駆体の構造は、そのゲルに引き継がれる。したがって、溶液状態における前駆体の構造を調べることは、ひいては nRP 性の起源を調査することにつながる。そのため、溶液の質量分析を行った。測定装置として Bruker

Daltonics 製 Solarix-JA を用いて、FT-ICR 法で測定を行った。イオン化に際して、溶液中の構造が壊れないようにするため、コールドスプレーイオン化(CSI: Cold Spray Ionization)法で行った。測定に際してはメタノールで 1/1000 の濃度に希釈し、測定モードはポジティブイオンモード、測定範囲は 0-2000 m/z までとした。

5.3 結果と考察

5.3.1 FTIR スペクトルの評価

図 5-1 に各ゲルの 150°C 乾燥後における FTIR スペクトルを示す。図 5-1 のピークを、文献を参考に同定すると、3500-3000 cm^{-1} 付近に O-H, C-H の伸縮振動と N-H の伸縮振動が確認できる。ここで、N-H の伸縮振動は、MEA(NH₂CH₂OH)由来であると考えることができる。ただし、La75Ru25 および La100 の La リッチな系においてはほとんど確認できない。1800 cm^{-1} 付近には Ru-NO 由来のピークが確認できる。このピークについては、La の比率が高い程強度比が小さくなることがわかる。1600 cm^{-1} 付近においても、NH₂ の対称面内変角(scissor)ピークが存在するが、La の比率が高い程強度比が小さくなる。いずれの溶液においても MEA は添加されているにも関わらず、La 比率が大きいほど、NH および NH₂ のピークは小さくなる。したがって、La 前駆体による MEA の変質が推測される。XRD の結果から、La100 の系においてはゲルの段階で分子性結晶を形成するなど、MEA がこの結晶に関わっていることが示唆される。

ここで、1250-750 cm^{-1} の指紋領域に注目する。図 5-2 は 1250 cm^{-1} から 750 cm^{-1} を拡大したものである。ここにおいては、第 1 ピークとして 1070 cm^{-1} 付近に、第 2 ピークとして 1060 cm^{-1} 付近に、第 3 ピークとして 890 cm^{-1} 付近に確認できる。第 1、第 3 ピークは Ru100 で見られず、La100 で見られることから La 前駆体由来のものであることがわかる。一方、第 2 ピークでは La100 で見られず、Ru100 では見られることから、Ru 前駆体由来であることがわかる。また、LaRu の系においては、それらのピークが全て確認できることから、LaRu 系は、La と Ru が結合して化合物として存在しているわけではなく、La と Ru 前駆体の構造がそれぞれ存在し、それらが混合しているという風に考えることができる。図 5-3 に、Ru100 と La100 のスペクトルの算術平均をとったもの LaRu-ave および、La50Ru50 のスペクトルを示す。その結果、指紋領域と見なすことのできる 1250-750 cm^{-1} において、強度比が多少違うものの、よい一致が得られた。この結果は、La と Ru 前駆体がそれぞれ機械的に混合しているという先述した考えを支持するものとなった。

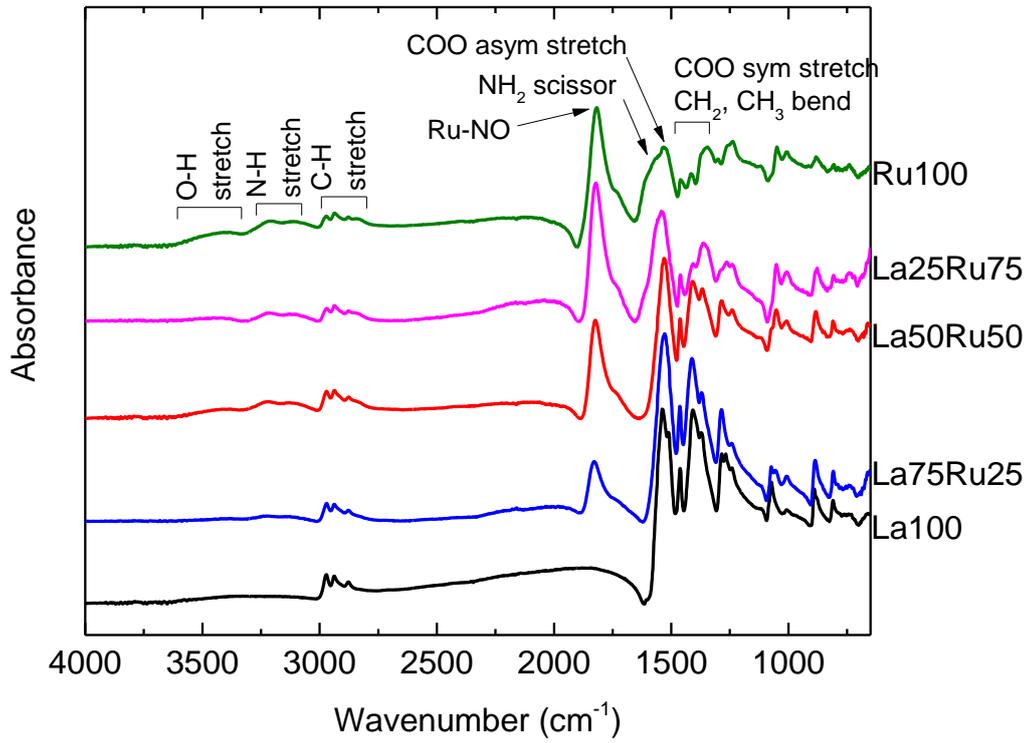


図 5-1: 150°C 乾燥後における FTIR スペクトル

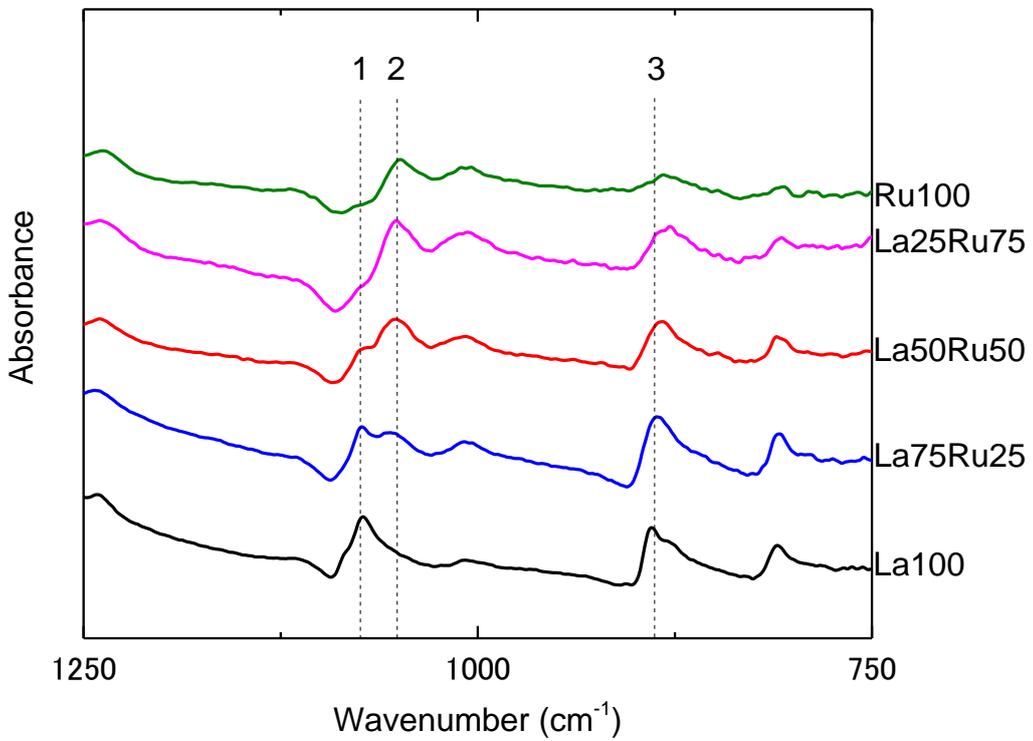


図 5-2: 1250-750 cm^{-1} 部分の拡大

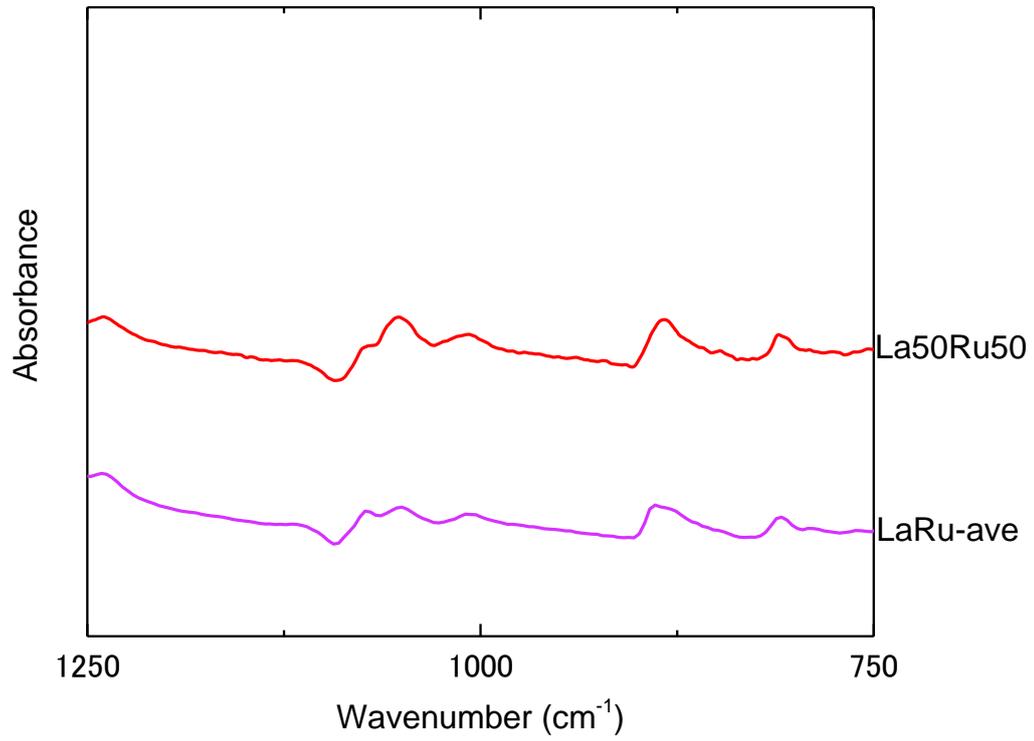
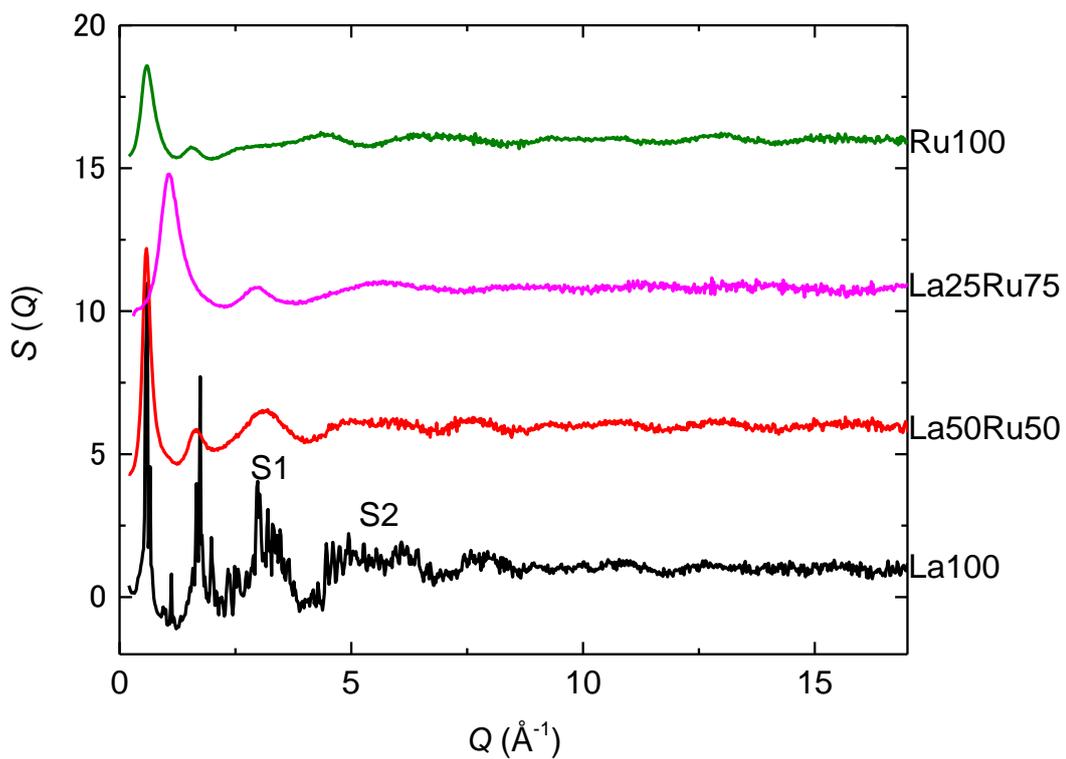


図 5-3: La100 と Ru100 の算術平均スペクトル LaRu-ave
および La50Ru50 スペクトルの比較

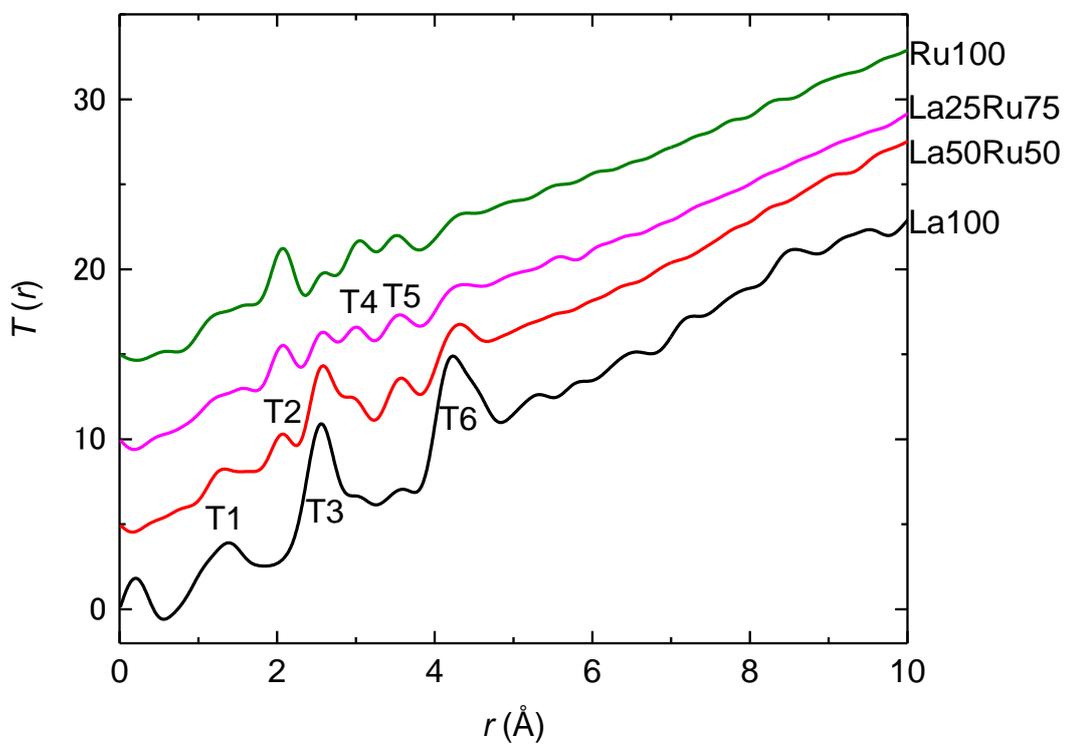
5.3.2 ゲルおよび溶液の構造評価

図 5-4 にゲルの HEXRD 測定の結果を示す。図 5-4(a)において、La100 ゲルでは、鋭い結晶性を示すピークが見られた。これは 3.3.2 における XRD でみられた結果と対応する。La50Ru50 及び La25Ru75 では、La100 でみられたピーク(ここでは S1 と S2 とする)に対応するブロードなピークが見られ、La100 と類似するスペクトルとなった。これは La50Ru50 及び La25Ru75 に La100 の結晶体に対応するような構造が存在することがわかる。図 5-4(b)においては、T1 から T6 までピークに番号を振り当てた。T2 は Ru100 で観られ、T1 及び T3 から T6 はすべての試料で観られた。T3 及び T6 のピークは La100 で特に大きく、La-O 及び La-La の相関であると考えられる。そして、La50Ru50 と La25Ru75 における T3 と T6 のピークの成長は、La の構造に由来すると予測される。S(Q)及び T(r)から、La 及び Ru の混合試料は 2 つの構造を持ち合わせた構造となることがわかった。これらの結果より、La を添加した La25Ru75 のゲルでも La100 でみられた分子性結晶構造が存在していることがわかり、これが RP 特性の向上に繋がったと考えられる。

図 5-5 に溶液の HEXRD 測定の結果を示す。図 5-5(a)において、全体的には溶液の組成差による S(Q)の変化はあまり見られず、ほとんど一定である。La100 において、2 つの小さなピーク(S1'および S2'とした)が見られるが、図 5-4(a)ほどの高い結晶性を示さない。ここから、La100 における分子性結晶構造は、乾燥過程において形成されることがわかる。図 5-5(b)において、T1'から T5'までピークに番号を振り当てた。ここで、T1'および T5'は全ての試料で出ていることから、有機物由来のピークであることが推定できる。さらに、T2'と T4'は La100 では出現せず、それ以外の Ru100 および LaRu において出現することから Ru の構造由来である。それとは逆に、強いピークを示す T3'は La 構造を由来としている。この強いピーク T3'の構造は、La100 ゲルにおいても引き継がれて、分子性結晶を形成する要因となっていることが考えられる。ゲルの場合と同様に、S(Q)及び T(r)から、La 及び Ru の混合試料は 2 つの構造を持ち合わせた構造となることがわかった。

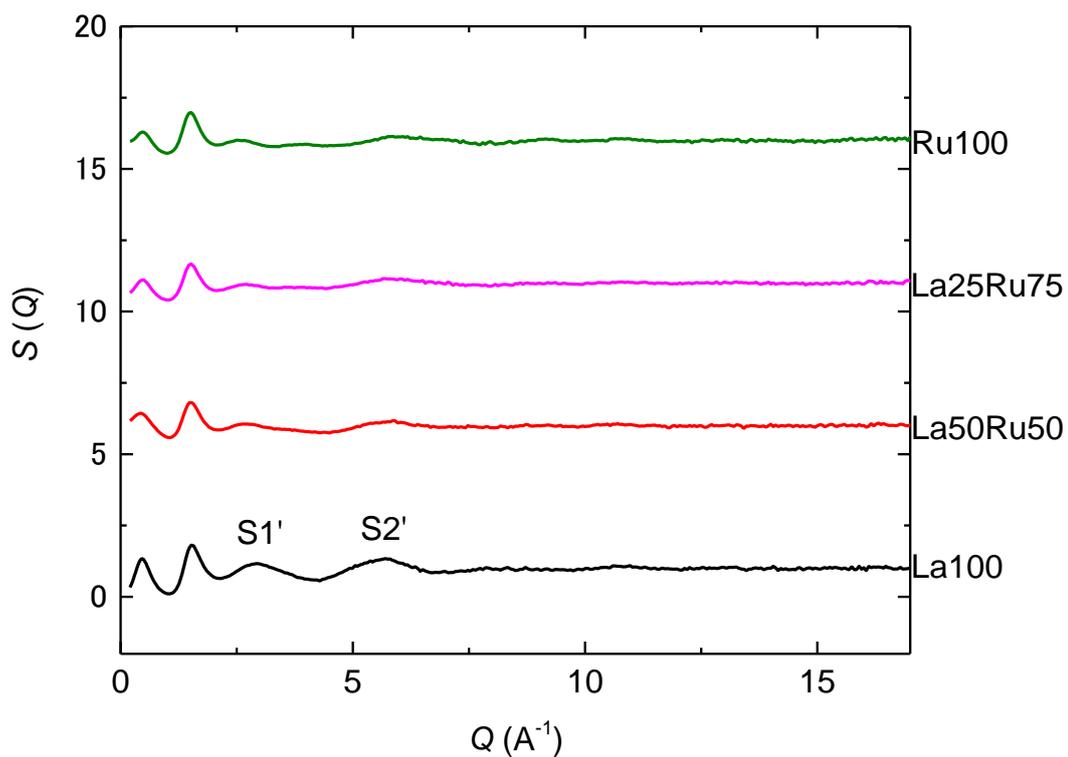


(a) 構造因子 $S(Q)$

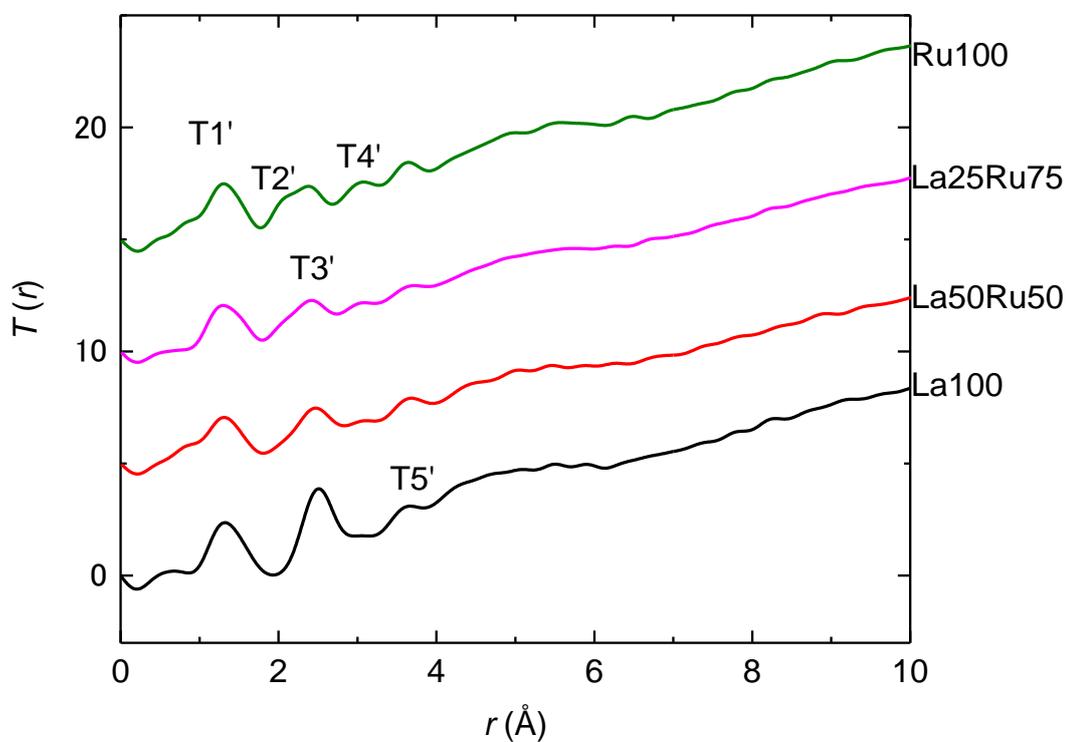


(b) 全相関関数 $T(r)$

図 5-4: LRO ゲルの HEXRD 測定およびその PDF 解析



(a) 構造因子 $S(Q)$



(b) 全相関関数 $T(r)$

図 5-5: LRO 溶液の HEXRD 測定および PDF 解析

5.3.3 溶液における構造

図 5-6 に各溶液の質量分析結果の外観をまとめて示す。全体として、Ru100のみ違うスペクトルを示し、LaRu系はすべてLa100と酷似したスペクトルを示した。まず、Ru100について注目する。図 5-7 に Ru100 溶液の質量分析結果を示す。1つ目のピークおよび2つ目のピークである 339.012 m/z および 689.004 m/z を拡大して内挿する。一般的に錯体においては、C, N, O, H と金属などが複雑に絡み合っているため、その同位体の多さからピークを示す分子の完全な同定は難しい。Ru などの金属において、その自然界に存在する同位体は軽元素と比べて特徴的な存在比(特徴的な同位体ピーク)を示す。そのため、今回はピークの形状からそこに含まれる金属コアの数を同定した。1つ目のピークにおいては、Ru は 1つ含まれていることが同定できる。2つ目のピークにおいては、Ru は 2つ含まれていることが特定できる。このことから、今回作製した Ru 溶液は ITO にみられるようなクラスター構造をとらないことがわかった。次に、La100 について注目する。図 5-8 に La100 溶液の質量分析結果を示す。La の同位体ピークは Ru と違って特徴的ではなく、軽元素と大差ない。そこで、 407.069 m/z の第 1 ピークは、La 溶質とプロピオン酸溶媒との配位子交換、MEA との反応を考慮し、シミュレーションを行うことで、 $407.069\text{ m/z} = \text{La}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)+\text{NH}_4^+$ と決定した。このとき、FT-ICR MS の分解能が 0.001 m/z 以下であることに注意して行った。ここから、弱塩基性をもつ MEA がプロピオン酸と酸塩基反応によって結合したことが推察される。これは、5.3.1 の FTIR の結果を裏付けるものとなる。さらに、第 1, 2, 3, 4 ピークはすべて 357.993 m/z 間隔となっていることがわかる。同様のシミュレーションを用いると、 $357.993\text{ m/z} = \text{La}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3$ と決定することができた。このときのフィッティング結果を図 5-9 に示す。したがって、第 2-4 ピークを示す材料は、第 1 ピークを示す材料に、プロピオン酸が 3 配位した La 錯体がいくつか結合しているものであると考えることができる。つまり、La 溶液においては、La 錯体同士が 4 つまで会合して、大きな分子構造を作っているといえる。酸素を介して金属同士が結合して巨大分子構造を作っている ITO のクラスター構造とは違って、分子が集まってできた構造であり、この構造が XRD で見られたようなゲルにおける分子性結晶構造を作る原因であることが示唆される。最後に、La50Ru50 溶液の質量分析結果を図 5-10 に示す。先述した通り、外観では La100 溶液と同様で、Ru100 溶液の成分は消えてしまったように見える。しかしながら、ピークの強度比が小さい 339.012 m/z 部を拡大すると、Ru の同位体ピークが見られる(図 5-10 に内挿)。また、Ru100, La100 で見られなかったピークが多少存在するものの、その同位体ピークは Ru 由来ではなく、Ru と La が結合したような分子を持つ同位体ピークは確認できない。したがっ

て、LaRu系の溶液において、LaとRuは結合しておらず、La由来の構造とRu由来の構造がそれぞれ機械的に混合している状態であることがわかった。

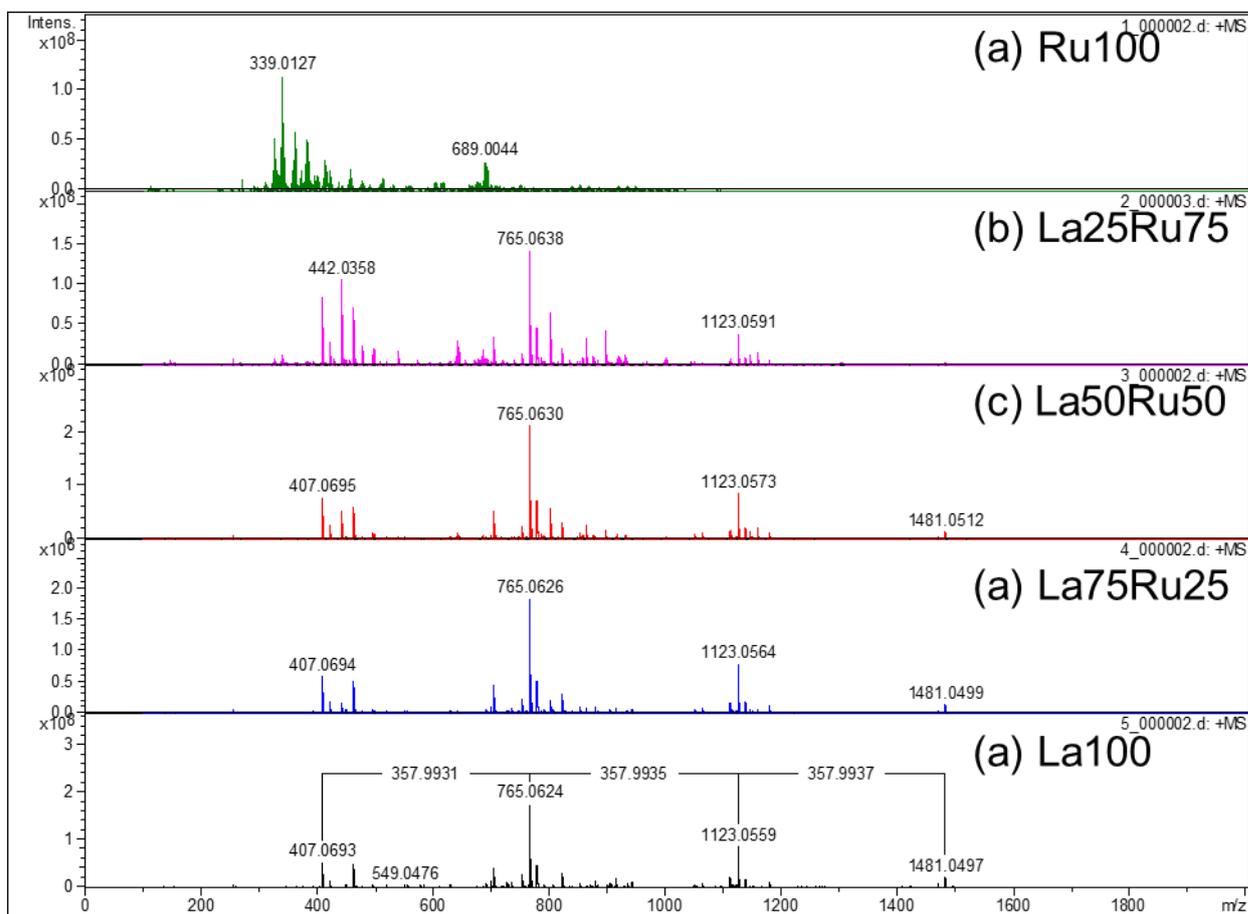


図 5-6: 組成の異なる溶液の FT-ICR MS(全体)

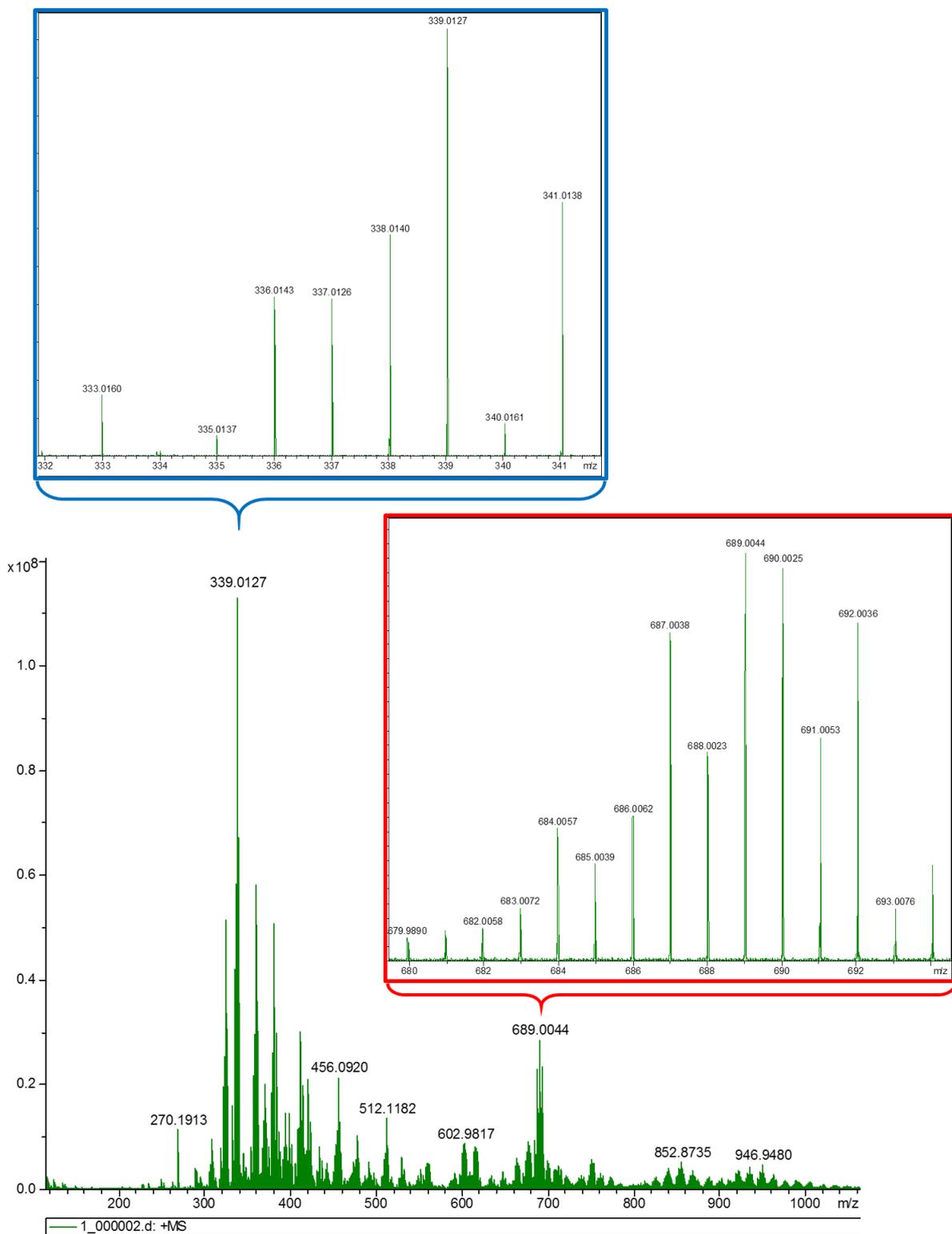


図 5-7: Ru100 溶液の FT-ICR MS 横軸は m/z 縦軸は Intensity である 青で囲んだ範囲は 339.012 ピークの近傍、赤で囲んだ範囲が 689.004 近傍

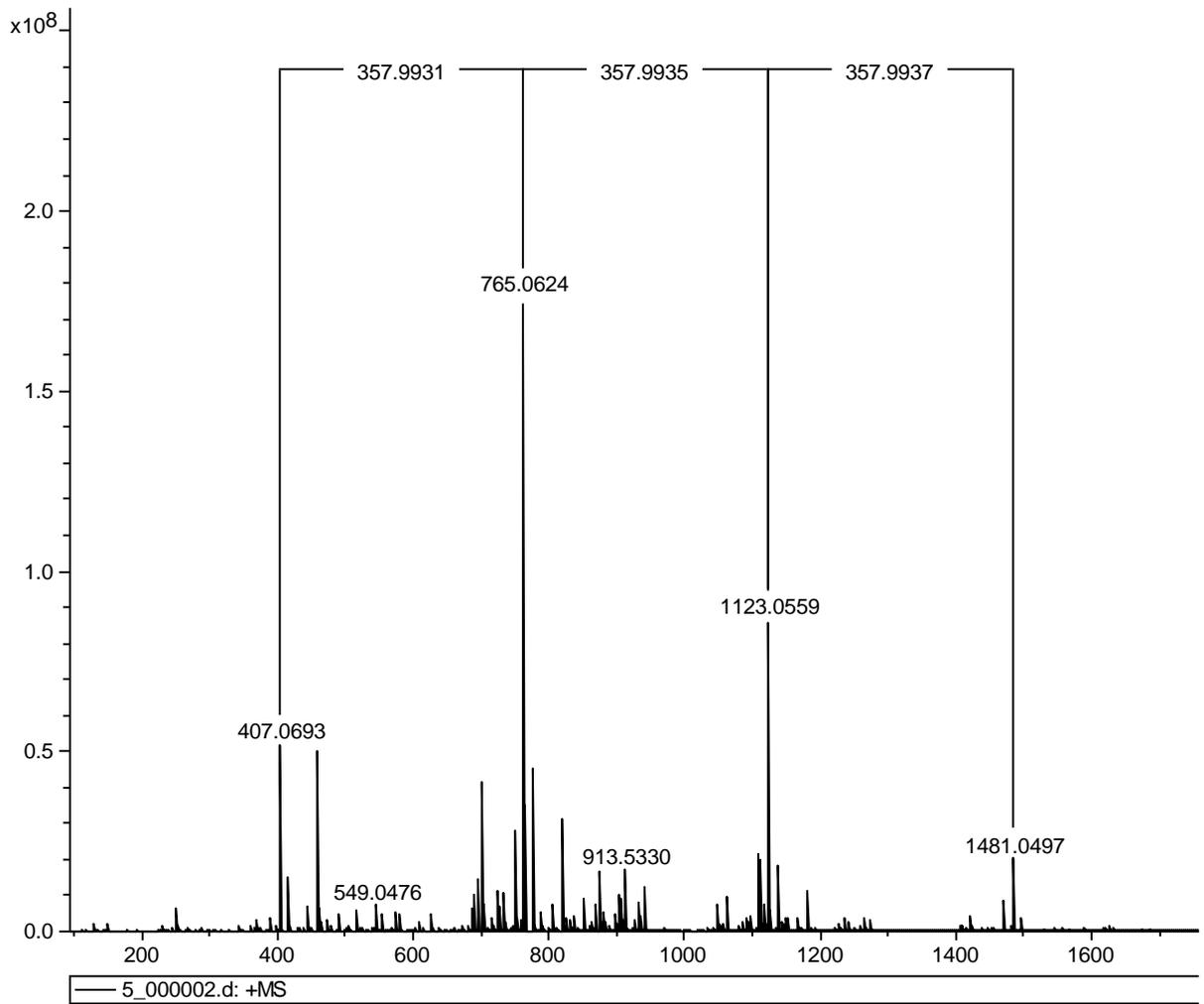


図 5-8: La100 溶液の FT-ICR MS 横軸は m/z 縦軸は Intensity である

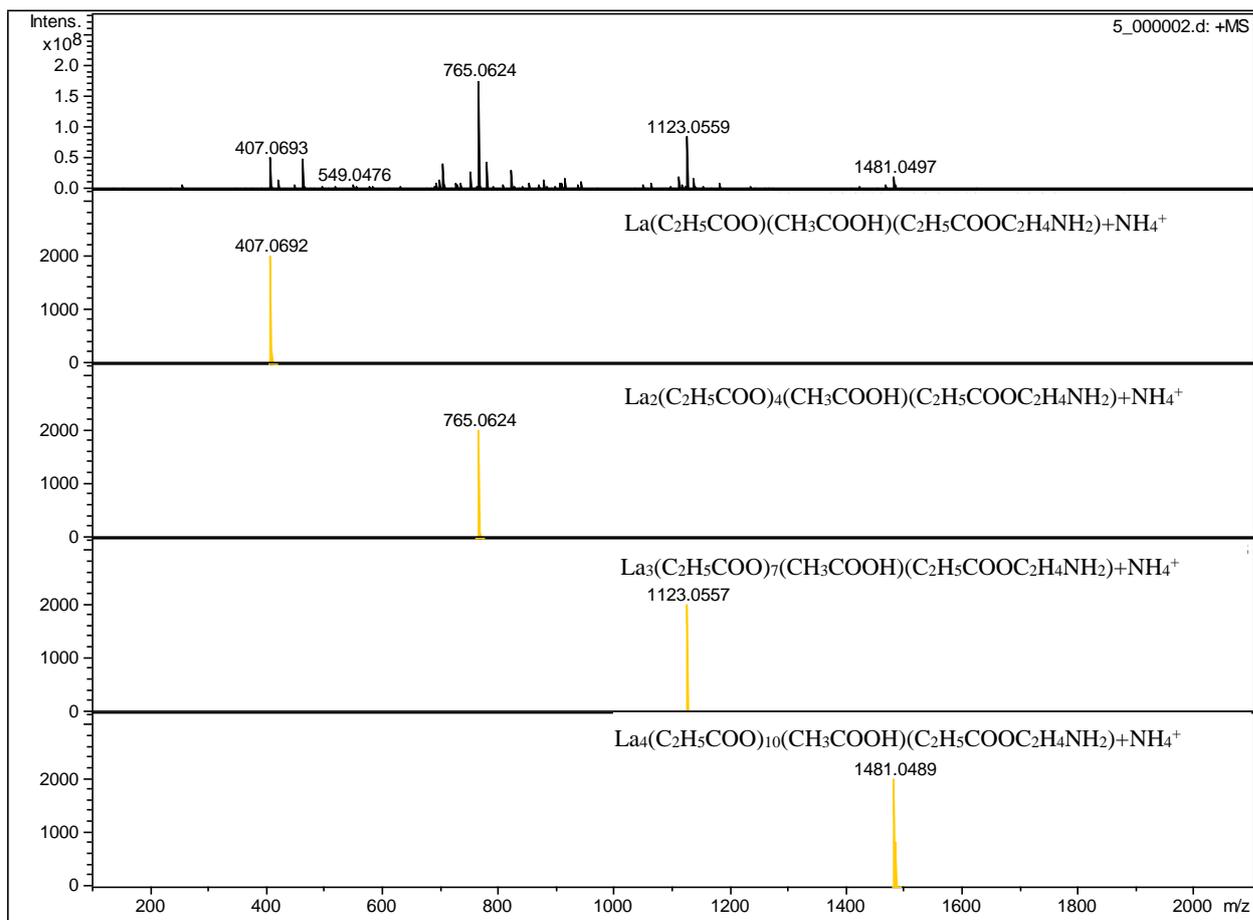


図 5-9: La100 溶液のシミュレーション結果との比較

一番上から

- La100 溶液の FT-ICR MS (実験結果)
- La(C₂H₅COO)(CH₃COOH)(C₂H₅COOC₂H₄NH₂) + NH₄⁺ (シミュレーション)
- La₂(C₂H₅COO)₄(CH₃COOH)(C₂H₅COOC₂H₄NH₂) + NH₄⁺ (シミュレーション)
- La₃(C₂H₅COO)₇(CH₃COOH)(C₂H₅COOC₂H₄NH₂) + NH₄⁺ (シミュレーション)
- La₄(C₂H₅COO)₁₀(CH₃COOH)(C₂H₅COOC₂H₄NH₂) + NH₄⁺ (シミュレーション)

である。どのピークとも、差は 0.001 m/z 以下で収まっている。

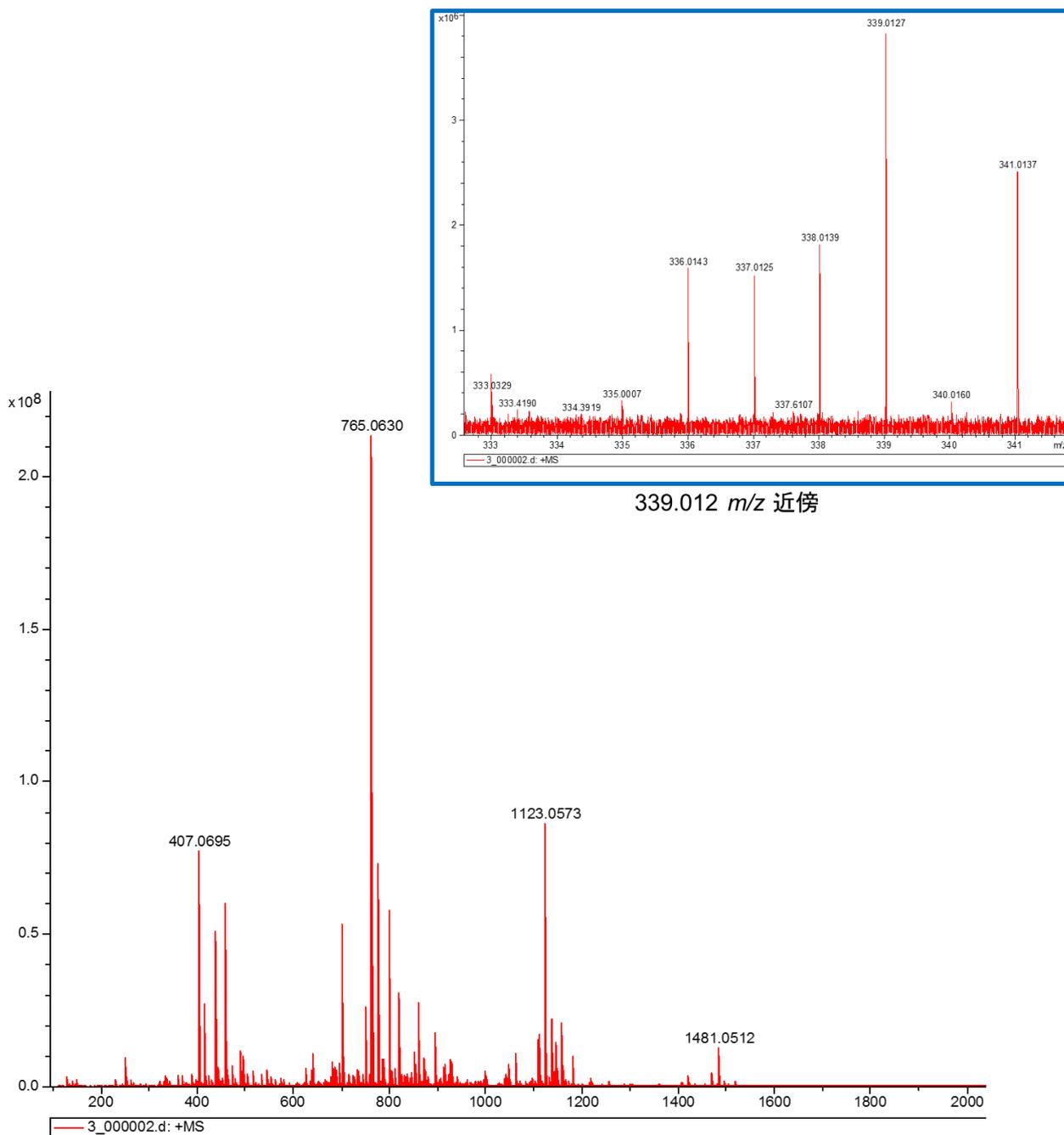


図 5-10: La₅₀Ru₅₀ 溶液の FT-ICR MS 横軸は m/z 縦軸は Intensity である

5.4 LRO ゲルが nRP 特性に与える影響

HEXRD による La100 溶液の解析結果から、分子性結晶の要因となるであろう強いピークが確認できる。質量分析の結果からは、La 溶液中の構造は $\text{La}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3$ という分子が数個集まってできていることがわかる。したがって、La 前駆体は分子同士が結びつきやすく、構造的に安定である。そのため、高温まで有機物を保持することができる。一方、Ru 溶液およびゲルには、分子同士、イオン同士が秩序をつくるような構造はない。そのため、Ru 前駆体の有機物は La 前駆体に比べて少ない。これらの結果は TG-DTA の結果からも裏付けられている。また、FT-IR、HEXRD、質量分析の全ての結果から、LRO ゲルおよび溶液において La 前駆体と Ru 前駆体は結合しておらず、機械的に混合しているだけであるという結果を得ている。したがって、図 5-11 のように LRO 溶液の構造を予想することができる。

LRO ゲルについて、TG-DTA、X 線解析の結果から、乾燥が進むにつれて La 前駆体が分子性結晶を形成しようとするため、会合していくことがわかる。会合した La 前駆体の集合体は、有機物を多く含むことができる。一方、Ru 前駆体は会合状態ではなく、分散して存在している。したがって、図 5-12 のように LRO ゲルの構造を予想することができる。

また、粘弾性測定の結果から、ゲル状態において La 前駆体の成分が多いほど、 $\tan \delta$ の値が大きくなった。TG-DTA の結果を考慮すると、加熱・圧力下において La 前駆体に含まれる有機物の変形に寄与することが考えられる。

したがって、加熱・圧力下において、会合状態にある La 前駆体中に多く含まれる有機物が鍵となって、分散している Ru 前駆体とともに変形することが示唆された。

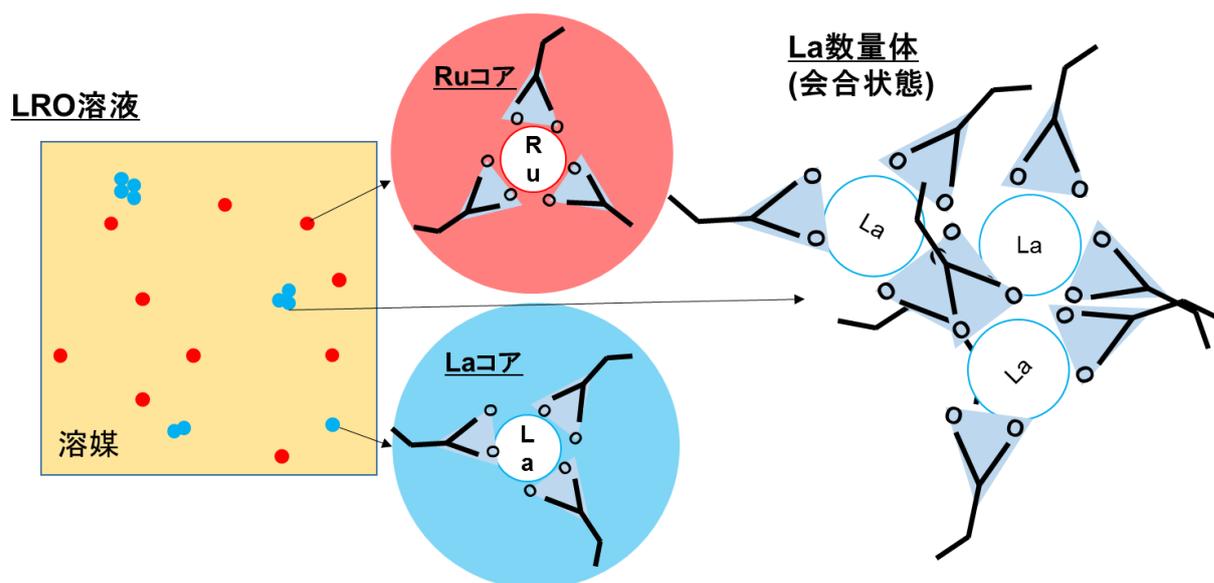


図 5-11: FT-IR、HEXRD、質量分析から予想される LRO 溶液中の構造

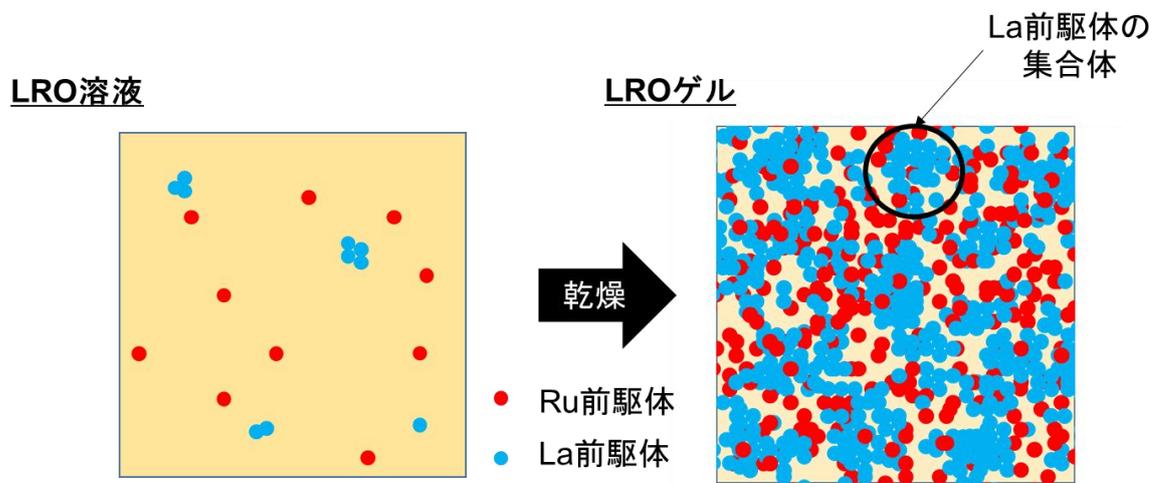


図 5-12: TG-DTA, X線解析から予想される LRO ゲルの構造

5.5 まとめ

本章では、nRPにおける変形メカニズムを明らかにするため、LROゲルのFTIR測定およびHEXRD測定、LRO溶液のHEXRD測定および質量分析を行った。FTIR測定の結果から、La-Ruの系において、その有機物および官能基は、La100ゲルとRu100ゲルの組成に対する割合を加算したもので表されることがわかった。HEXRDの結果からは、全相関関数 $T(r)$ において、Ru100ゲルは強いピークを示さない一方、La100では分子性結晶を裏付ける強いピークが確認できた。同様に、La100溶液においても、他の組成と比べて強いピークが見られた。La前駆体は結晶をつくるほどに安定であり、そのため高温(nRPの温度域)まで有機物が保持できることとなる。質量分析の結果から、Ru100溶液においては、Ruがいくつも会合して集まったような分子状態、イオンの状態は確認できなかった。一方、La100溶液においては、 $\text{La}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3$ がいくつも会合したような分子構造が確認された。これは、La100における分子性結晶を支援する結果となった。さらに、FTIR、HEXRD、質量分析の全ての結果から、La前駆体とRu前駆体が結合しているような状態は確認できず、それぞれが機械的に混合、ランダムに存在するという示唆を得た。以上の結果から、会合状態にあるLa前駆体中に多く含まれる有機物が鍵となって、分散しているRu前駆体とともに変形するというモデルを構築した。

参考文献

- [1] Y. Murakami et al., *J. Mater. Chem. C*, 3 (2015) 4490.
- [2] M. Isshiki et al., *Nucl. Instr. Meth. A*, 663 (2001) 467.
- [3] S. Kohara et al., *J. Phys. Condens. Matter*, 19 (2007) 506101.
- [4] T. Kaneda et al., *J. Mater. Chem. C*, 2 (2014) 40.

第 6 章 結論

本研究では、ナノインプリント法を用いて機能性材料、特に電極材料を微細パターンニングすることを目的とした。それに対して、NIL によって Pt および ITO の微細パターン・デバイスの作製に成功した。また、La と Ru の混合溶液を用いて nRP 法によって導電率の高い微細な LRO のパターンを作製することに成功した。さらに、微細パターンの作製に重要な材料の特性は何かということ明らかにすることを目的とし、乾燥ゲルの段階において有機物を保持すること、ゲルおよび固体の状態において高い結晶性を示さないことが重要であるということを知り、それを解明した。

本研究においては、まずレジストを用いる間接的な微細パターン作製法の NIL を用いて機能性材料のパターンニングをした後、直接的な微細パターン作成法である nRP を用いてのパターンニングという順番で行った。nRP においては、組成の異なる 5 種類の LRO を材料として選定し、LRO それぞれの微細パターンの作製を行った。そして、溶液構造、ゲル構造、固体構造、さらにはゲルから固体への変化過程、というそれぞれの観点から解析し、なぜ LRO は高い nRP 性能を持つのかそのメカニズムの解明を行った。

第 2 章では、エッチングを用いた NIL プロセスによる機能性材料の微細パターンニングの実証を目的として、Pt と ITO に対して同プロセスを適用し、パターンニングおよび FGT の作製・評価を行った。形状評価における SEM 測定の結果から、120 nm の溝を持つ Pt のパターンニングと、1 μm 幅の ITO のパターンニングを確認した。電気特性測定から、作製した FGT は一般的な n-チャネルトランジスタ特性を示し、その性能についても顕著な劣化はなく、アモルファスシリコン薄膜トランジスタと同等の性能を示した。結果として、エッチングを用いた NIL プロセスによる、Pt や ITO といった機能性材料に対する 100 nm スケールの微細パターンニングを実証することができた。

第 3 章では、nRP を行うために必要な、LRO の溶液からゲル、ゲルから固体へと変化する過程および固体の特性を評価した。TG-DTA の結果、溶液からゲルへと乾燥する温度域では、La 前駆体は有機成分の保持能力が高いことが確認できた。さらに、ゲルから固体へと焼成される際の重量変化では、ゲル状態で有機成分が多い La の体積収縮が大きいことが判明した。さらに、XRD と HEXRD の結果から、La はゲル状態においてその有機成分の多さを由来として分子性結晶を形成することがわかった。加えて、LRO 固体の電気抵抗は La 比率を大きくしていくと高くなるが、Ru に対して La を 25% 程度の添加では RuO_2 と大きく変わらず、低いままに抑えられた。

第4章では、実際に LRO を用いて RP プロセスを行うとともに、その変形性、焼成前後の微細パターンの変化を評価した。LRO の組成ごとに外観を観察し、比べることで nRP 特性の違いを調査した。150°C 乾燥では、すべてのゲルにおいて nRP によるパターンニングをすることができた。175°C 乾燥では、Ru100 のみパターンニングすることができず、その他ではパターンニングすることができた。粘弾性評価から、Ru100 では温度変化に対して粘弾性の変化は乏しく、 $\tan \delta$ が低いのに対して、La50Ru50 では温度上昇にともなって $\tan \delta$ が上昇しはじめて、ピークを持つことが分かった。したがって、Ru に La を入れることで変形性が劇的に向上することがわかった。さらに、Ru100 および La50Ru50 はゲル状態では微細パターンが形成できるのに対して、La100 ではその分子性結晶のためパターンが形成できないことがわかった。焼成を行なうことで、Ru100 の場合には数十 nm 程度の結晶粒が出現し、パターンの破断および崩壊が確認された。一方、La50Ru50 はアモルファスであるため、パターンは保持された。つまり、nRP による微細パターン作製においては、ゲルおよび固体の結晶性が重要で、どちらの状態においても高い結晶性を持つ物質は微細パターン作製には適しておらず、アモルファスである物質が適していることがわかった。以上の結果から、幅 30 nm の微細な導電性ラインパターンの作製に成功した。

第5章では、第4章で実証した LRO の nRP 特性、特に変形性について、その起源を明らかにした。HEXRD の結果からは、La 前駆体は結晶をつくるほどに安定であり、そのため nRP の温度域まで有機物が保持できることがわかった。質量分析の結果から、La100 溶液において La 前駆体分子の会合状態が見られ、これはゲル状態における分子性結晶を裏付ける結果となった。Ru においてはそのような会合状態は見られなかった。また、FTIR、HEXRD、質量分析の全ての結果から、La 前駆体と Ru 前駆体が結合しているような状態は確認できず、それぞれが機械的に混合、ランダムに存在するという示唆を得た。ここから、高温まで有機物を保持できる La 前駆体を、nRP プロセスにおける潤滑剤とするモデルを構築した。

本研究においては、次のような新たな知見を得た。

1. ゲル中に含まれる有機物の量が多いほど、RP プロセスの変形性が高い。
2. nRP 法において、材料がゲル状態、固体状態において強い結晶性を示す場合、ナノメートルスケールのパターンニングには向かない。
3. 変形性が低い材料に対して、変形性が高い材料を RP 助剤として添加することによって、変形性を向上させることができる。その場合、少量の添加でも劇的に変化する。

したがって、今回得られた La 前駆体のような変形性の高い材料を、絶縁体、半

導体など様々な特性を示す色々な材料と混合することで、**nRP** に対応する材料種の拡大、およびその微細パターンニングをできる可能性がある。ただし、溶液およびゲルの段階で **La** 前駆体とその材料が化合物を形成しないこと、固体となる際に強い結晶性を示さないことが重要である。それを知るためには、パターンニングを行う前の事前実験や、第一原理計算に基づくシミュレーションによる検討が必要となる。

本研究で得られた知見が、様々な材料のパターンニングの鍵となり、ナノインプリント技術の進歩、ひいては **PE** 技術の更なる発展に繋がることを期待する。

謝辞

主指導教員である北陸先端科学技術大学院大学（JAIST）マテリアルサイエンス研究科の下田達也教授には、本研究の機会および素晴らしい研究環境を与えて頂くだけでなく、的確なご指導と多大なるご助力を賜りましたこと、心より深く感謝致します。

下田研究室の増田貴史助教には、日々の研究活動において色々なことをご指導いただきました。また、論文投稿の際に丁寧に校正していただきました。深く感謝いたします。

JAIST グリーンデバイス研究センターの李金望先生には、本研究を行う上で多くのことを教えて頂いただけでなく、論文の執筆にあたっては多大なご助力をいただきました。深く感謝致します。

下田研究室、グリーンデバイス研究センターのメンバーには、公私に渡ってお世話になりました。特に、深田和宏様、廣瀬大亮様には研究生活における相談に乗って頂いたり、実験方法や解析方法のご指導やご助言をいただいたり、大変お世話になりました。

本論文の審査委員を引き受けてくださいました海老谷 幸喜教授、小矢野 幹夫准教授、山口 政之教授、松井 真二教授に心から感謝いたします。

また、ここには書ききれない関係者および友人に感謝致します。

最後に、最大の理解者であり、様々な支援をして頂いた家族に心より深く感謝致します。

この論文を作成するにあたり、お世話になった皆様方への感謝の意を表し、謝辞とさせていただきます。

研究業績

国内学会

- ・ 永原幸児, 廣瀬大亮, 李金望, 徳光永輔, 下田達也, “レオロジープリンティング法による LaRuO ナノパターンの作製”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 9 月 17-20 日, 北海道大学 (Oral).
- ・ 芳本祐樹, 永原幸児, 下田達也, ”液相プロセスにおける酸化物ゲルへの UV 照射によるパターン形成技術の開発”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 9 月 17 日-20 日, 北海道大学 (Oral).
- ・ 笠松健太, 永原幸児, 深田和弘, 井上聡, 下田達也, “表面プラズモン共鳴法による酸化物半導体薄膜トランジスタの 대기安定性評価”, 応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会, 2015 年 12 月 12 日, 信州大学 (Oral).

国際学会

- ・ Koji Nagahara, Bui Nguyen Quoc Trinh, Eisuke Tokumitsu, Satoshi Inoue, and Tatsuya Shimoda, “120 nm Channel Length Ferroelectric-Gate Thin Film Transistor by Nanoimprint Lithography”, The 4th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2013), 17-20, June, 2013, Ishikawa Ongakudo, Kanazawa, Japan, SS3-4 (Oral).
- ・ Koji Nagahara, Jinwang Li, Daisuke Hirose, Eisuke Tokumitsu, and Tatsuya Shimoda, “Amorphous LaRuO Nano-patterning using Rheology Printing Method”, 13th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT 2014), 22-24, October, 2014, ANA Crowne Plaza Kyoto, Kyoto, Japan, 23P-4-15 (Poster).
- ・ Koji Nagahara, Jinwang Li, and Tatsuya Shimoda, “Fine Pattern of Highly Conductive Amorphous LaRuO by nano-Rheology Printing Method” The 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2015), 16-19, June, 2015, TOKI MESSE Niigata Convention Center, Niigata, Japan, P2-34 (Poster).
- ・ Kenta Kasamatsu, Koji Nagahara, Kazuhiro Fukada, Satoshi Inoue, and Tatsuya Shimoda, “Evaluation of Air Stability of Solution-Processed Oxide Semiconductor Thin Films by Surface Plasmon Resonance Method”, 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2015), TOKI MESSE Niigata Convention Center, Niigata, Japan, P1-22 (Poster).

原著論文

- Koji Nagahara, Bui Nguyen Quoc Trinh, Eisuke Tokumitsu, Satoshi Inoue, and Tatsuya Shimoda, “Fabrication of 120-nm-channel-length ferroelectric-gate thin-film transistor by nanoimprint lithography”, Japanese Journal of Applied Physics, **53** (2014) 02BC14.
- Koji Nagahara, Daisuke Hirose, Jinwang Li, Junichi Mihara, and Tatsuya Shimoda, “Rheology Printing of an ultra-fine conductive Ru-La-O line”, Ceramics International, **42** (2016) 7730.

出願特許

- 導電性材料、固体電子装置、及びエッチングマスク材料、並びに導電性材料の製造方法及びエッチングマスク材料の製造方法, 特願 2015-047519
- 酸化物前駆体のパターン形成方法, 特願 2015-51501