

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

氏 名	永 原 幸 児
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 394 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 28 年 3 月 24 日
論 文 題 目	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
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
	海老谷 幸喜 同 教授
	山口 政之 同 教授
	小矢野 幹夫 同 准教授
	松井 真二 兵庫県立大学 教授

論文の内容の要旨

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

論文審査の結果の要旨

微細デバイスの直接形成技術として、製造コストや環境負荷の低減といった観点でプリンティング法は近年注目を集めており、その研究活動は活発化している。さらなる応用領域の拡大には、プリンティング法の微細加工の進展が不可欠である。微細化という目標に対して、インプリント法の試みはあるものの、現在、100 nm 以下のスケールで機能性材料の微細パターンニングを行い、その機能性を確認した例はない。

本論文の研究は、インプリント法を用いて機能性材料に対して数十 nm の微細パターンニングを行い、その機能性を確認することを目的とした。その際、ナノインプリントリソグラフィ(NIL)と呼ばれるレジストを用いる間接的インプリント法と、NIL を発展させた、機能性酸化物を直接パターンニングするナノレオロジープリンティング(nRP)法を用いた。nRP に関してはその形成メカニズムの理解が不十分であるため、本研究ではその解明も行った。最初に、NIL で微細薄膜トランジスタ(TFT)の作製を行った。導電性の機能をもつ Pt と ITO を、NIL によってパター

ニングし、新規開発した微細アライメント手法を用いてチャネル長 120 nm の微細 TFT を作製し、その動作に成功した。これは、NIL を用いて 100 nm スケールの TFT を作製した初めての例である。

次に、機能性材料に対して数十 nm の直接インプリント(nRP)を行い、その機能性を確認した。材料として導電性の酸化ルテニウム(RuO_2)を使用し、幅 30 nm の微細細線パターンを作製を試みた。しかしながら、パターニング性は不十分で、焼成による結晶粒の出現によってパターンが崩壊した。その解決のため、Ru と La を混合した酸化ランタンルテニウム(LRO)を導入した。結果、パターニング性は向上し、焼成時にもそのアモルファス構造によりパターン形状を保持した。また、酸化ランタン(La_2O_3)のみではパターニング特性は悪いことを確認した。これは、酸化ランタンのゲルが分子性結晶を示すためであることを新たに見出し、加工性の低さの原因を解明できた。結果として、機能性材料に対して直接インプリント法(nRP)を用いてプリンティング法では初めて、30 nm 程度の微細パターンで機能性を確認できた。最後に、LRO 溶液、ゲル、焼結体に対して様々な解析を行い、nRP の変形メカニズムには、溶液状態における会合状態、ゲル状態における有機物の保持能力が密接に関係していることを解明した。

以上、本論文はインプリント法を用いた独創的な機能性材料プリンティング法によって世界に先駆けて数十 nm の微細デバイスと微細パターンのプリンティングを実証したものであり、学術的にも工業的にも大変優れた内容である。また得られた成果は微細加工法の有用手法として今後応用面での貢献が期待される。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た。