



TITLE:

Drawing Functional Micropatterns on Flexible Polymer Substrates via VUV-lithography(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Wu, Cheng-Tse

CITATION:

Wu, Cheng-Tse. Drawing Functional Micropatterns on Flexible Polymer Substrates via VUV-lithography. 京都大学, 2020, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2020-09-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k22776>

RIGHT:

許諾条件により本文は2021-09-22に公開

京都大学	博士 (工学)	氏名	呉 承澤
------	---------	----	------

論文題目	Drawing Functional Micropatterns on Flexible Polymer Substrates via VUV lithography (VUV リソグラフィによる可撓性高分子基板上への機能性微細パターンの構築)
------	--

(論文内容の要旨)

本論文は、真空紫外 (Vacuum Ultra-Violet; VUV) 光励起の光化学反応を基盤として、無機酸化膜を可撓性高分子基板上に室温で被覆するプロセス、さらには、酸化膜マイクロパターンニング法の開発と応用に関する一連の研究成果をまとめたものである。全7章からなる。

第1章は序論であり、まず始めに、酸化物薄膜形成とそのマイクロ加工ならびにフレキシブルデバイスの歴史的背景と現状についてまとめ、可撓性基板上へ酸化物を被覆することの重要性について述べている。次に、デスクトップ型の深紫外光源として広く実用化されている、電子励起状態の希ガス元素およびハロゲン元素の励起二量体分子からの発光を利用するエキシマ光源について概説している。加えて、本研究での無機酸化物形成反応の核心である酸素分子の光化学過程を詳細に検討している。後半では、本研究に用いた波長 172nm 光による VUV 光化学反応を中心に、酸化膜形成・マイクロ微細加工の先行研究例についてまとめ、本研究の意義について述べている。

第2章では、酸化チタン薄膜の 172nm-VUV 光励起反応による室温形成について、その研究成果をまとめている。

Titanium(IV) Acetylacetonate (TAA)塗布膜を、大気中で VUV 照射し、VUV 励起 TAA 分子と環境酸素分子の VUV 解離反応によって生ずる活性酸素種との反応により、酸化チタン膜を形成する室温プロセスを開拓した。酸化チタン薄膜形成のための有機チタン前駆体としては、チタンアルコキシドが良く知られている。このチタンアルコキシドと比べると、TAA は大気中水分により加水分解しにくいため、前駆体薄膜としての安定性が高い。酸化膜形成の前に前駆体薄膜が変質することが無いため、酸化膜形成プロセス全体の安定度・操作性が高くなる。逆に言えば、酸化しにくく室温では反応進行が遅いが、VUV 励起による活性原子状酸素を酸化反応に積極的に用いることで、酸化膜形成反応を加速し、室温で酸化チタン薄膜を形成することに成功している。

X線光電子分光、赤外分光、透過電子顕微鏡等によって酸化膜形成過程を詳細に検討し、プロセス条件を最適化するとともに、形成した酸化物には有機成分がほとんど残っていないこと、形成した酸化チタンがアモルファスであることなどを明らかにしている。さらに、この酸化チタン膜が酸化物半導体-光触媒薄膜として機能し、光照射によって表面の濡れ性が可逆的に変化することを示している。

第3章では、室温酸化チタン被覆プロセスを可撓性高分子基板上に適用した研究成果をまとめている。第2章で述べた、酸化チタンの室温被覆プロセスは、耐熱性が低い高分子基板上への酸化膜形成に好適と考えられるため、実際に高分子表面への酸化チタン薄膜の被覆を試みた。シクロオレフィンポリマー(Cyclo-Olefin-Polymer, COP)を基板上に用い、酸化膜チタン被覆実験を実施した。その結果、無機固体基板への被覆と同等の酸化チタン薄膜を COP 表面に形成することに成功した。

加えて第3章には、基板全面への均一被覆にとどまらず、酸化チタン薄膜をマイクロパ

京都大学	博士（工学）	氏名	呉 承澤
<p>ターン化する研究成果についても、述べられている。光を用いる材料プロセスの利点の1つは、反応を進行させるエリアを、光照射をパターン化することで空間的に制御できることにある。光が照射されたエリアだけで反応が進行することを利用し、フォトマスクによりパターン化 VUV 照射し、酸化チタンのマイクロパターンを作製した。現状では 1μm の微細パターンを形成することに成功している。加えて、酸化チタンマイクロパターンの応用例の1つとして、酸化チタンの光触媒機能を活用した銅マイクロパターンの形成にも挑戦している。酸化チタン・マイクロパターン表面を無電解めっき処理により銅被覆し、銅のマイクロパターンをプラスチック基板上に形成することにも成功した。高価なパラジウム触媒を使用しない新規銅配線技術として展開する可能性を見出している。</p> <p>第4章および第5章では、第3章とは異なるアプローチで酸化物マイクロパターンを形成する手法について述べている。無処理の COP 表面は TAA 薄膜の密着性が著しく低いため、第2章・第3章の実験では、TAA 薄膜を COP 表面に被覆する前に、あらかじめ COP 表面を VUV 励起活性酸素種により酸化し有機金属錯体分子の吸着性を高めていた。この未処理 COP と酸化 COP 表面間の吸着性の差に注目し、COP 表面をあらかじめ局所的に VUV 酸化（フォトマスクによる露光）しておけば、有機シラン分子を選択吸着させることができると考えた。実際、このアプローチにより、COP 基板表面に有機シラン分子空着膜のマイクロパターンを形成するプロセスの開発に成功した。第4章では、アミノシラン分子の選択吸着パターンを形成した。第5章では、環状有機シラン分子（Tetramethyl-cyclotetrasiloxane, TMCTS）を選択吸着させた後、吸着 TMCTS を VUV 酸化することで酸化シリコン膜を形成するプロセスを開発した。COP 基板上に酸化シリコンマイクロパターンを形成することに成功している。</p> <p>第6章では、第5章で作製した酸化シリコン/COP マイクロ構造を微細パターン印刷スタンプに応用した研究成果をまとめている。酸化シリコン/COP マイクロ構造試料を大気中 VUV 照射すると、炭化水素高分子である COP が活性酸素種によって選択的にエッチングされる。その結果、凸部表面が酸化シリコンに被覆された酸化シリコン/COP 凹凸構造が形成される。酸化シリコン被覆による 10μm オーダーの段差を、エッチングによって 100~200nm まで拡大した凹凸構造を作製した。実際に、TAA をインクとして酸化チタンパターンを印刷することに成功した。この手法は、Micro Contact Printing (μCP) と呼ばれる微細加工技術であるが、通常、μCP にはシリコーン樹脂の凹凸スタンプを用い、高精度微細加工時にはスタンプの変形による転写精度の低下が問題となっている。酸化シリコン/COP μスタンプは、基板にはプリントに必要な適度な可撓性があり、凹凸部の機械的強度が高く印刷時の変形が小さい。高精度プリントを可能にする新技術として期待される。</p> <p>第7章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、真空紫外 (Vacuum Ultra-Violet; VUV) 光励起反応を基盤とする、無機酸化膜の室温形成とそのマイクロパターンニングに関する一連の研究成果をまとめたものである。得られた主な研究成果は以下の通りである。

1. Titanium(IV) Acetylacetonate (TAA) 塗布膜に大気中で VUV 照射し、環境酸素分子の VUV 解離反応によって生ずる活性酸素種 (主として原子状酸素) による TAA 分子の酸化反応により、TAA 膜から有機成分をほぼ完全に除去、最終的に酸化チタン膜とする酸化膜形成プロセスを開拓した。特に、この反応が室温でも進行することに注目し、非耐熱性の高分子材料基板の酸化チタン被覆へと展開した。酸化膜形成過程を、X線光電子分光、赤外分光、透過電子顕微鏡等によって詳細に検討し、プロセス条件を最適化している。形成した酸化チタン膜は酸化物質半導体-光触媒薄膜として機能し、光照射によって表面の濡れ性が可逆的に変化した。

さらに、この VUV 酸化反応フォトマスクを介して TAA 塗布膜へ VUV 照射することで、VUV 酸化反応を局所的に進行させ酸化チタンの μm パターンを作成することに成功している。この酸化チタンの光触媒機能を利用し、めっき液中の銅イオンを還元することで、最終的に高分子基板上に光還元銅マイクロパターンを形成できることを実証した。高分子基板へ μm スケールの銅配線形成プロセスとしての応用が期待できる。

2. 均一に被覆した前駆体薄膜から酸化膜マイクロパターンを作製するプロセスについて前段で述べたが、これとは別のアプローチで酸化膜パターンを作製するプロセスを開発した。あらかじめ、高分子基板表面をパターン化 VUV 酸化によって局所的に親水化し、その親水化領域へ選択的に前駆体分子を吸着配置する。これを VUV 照射によって酸化膜へと変換した。具体的には、環状有機シラン分子 (Tetramethyl-cyclotetrasiloxane, TMCTS) を前駆体に用い、酸化シリコン膜マイクロパターンを作製することに成功した。

3. 前記の酸化シリコン/高分子マイクロ構造体を、マイクロコンタクトプリンティング用のスタンプに適用し、TAA をスタンプインクとして酸化チタンマイクロパターンを印刷することに成功した。一般的に用いられているシリコン樹脂製スタンプでは、転写構造が小さくなるとスタンプの変形による転写精度の低下が問題となるが、本研究で作製したマイクロスタンプは、機械的強度が高く、スタンプのマイクロ凹凸構造の変形を抑え、より微細で高精度のプリントを可能にする新技術として期待される。

以上、本論文では、無機酸化物質薄膜の高分子基板表面への室温形成とマイクロパターンニング加工に有用な、多くの材料科学的知見を明らかにしており、学術上および実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 2 年 8 月 25 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。