

審査の結果の要旨

氏名 邊 益周

本論文では、「Novel pattern transfer technique on elastomeric polymer using surface modification by self-assembled monolayer and its applications (自己組織化単分子膜を用いた表面特性の制御による微細金属パターンのフレキシブルポリマーへの転写技術の開発と応用)」と題し、フレキシブルエレクトロニクスへの応用を目指して、ポリマー基板に挿入される微細金属パターンを作製するため新たに提案した転写技術とその応用例を示したものであり、研究分野の背景、本論文独自の提案手法の実験、プロセス設計と考察(1部2,3,4章)、応用デバイス例の製作と評価(2部5,6,7章)及び結論・考察に関して全8章の英文で構成されている。

第1章では、本研究の背景や目的を述べている。本研究では、シリコン基板上に形成した数ミクロン以下の微細金属パターンを柔軟性樹脂基板に剥離・転写させる新技術(自己組織化単分子膜、以下SAM,を用いて転写させる技術で、SAMナノトランスファー法、英語ではSAM dry peel-off processと名称する)を開発し、その再現性や信頼性を確立しようとしている。また、ポリマー基板に挿入された金属パターンは、フレキシブルマイクロヒーターやマイクロコンタクトプリンティング用フラットスタンプとして活用し、本開発技術の応用と活用性を示している。さらに、SAMの選択的接合・分離特性を用いることで、未確立な搬送プロセスを確立し、特に、薄膜小型ピエゾ素子(受動素子)の新たな製造・実装技術を確立することで、自立型のスマートセンサを安価、大量生産できるマイクロ・ナノデバイス製作技術基盤を目指す。

近年、各種電子機器の小型化、薄型化、高性能化が進展している。それに伴い、組立て、実装分野において、電子部品を平面的に実装する表面実装技術に代わり、三次元方向に積層する三次元実装技術が検討されている。この実装技術において、基板上で大きな表面積を占めるキャパシタを薄い膜状で作製し、基板に内蔵する技術が電子機器の高性能化に期待されている。そこで、PZT薄膜キャパシタをSi基板上にゾルゲル法を用いて作製し、SAMを用いたdry peel-offプロセスで樹脂基板に転写可能であることを示した。

微細金属パターンを柔軟性樹脂基板に転写させる技術は、ポリマー基板に金属を直接パターンニングする方法と比べて多くの利点を持っているが、まだ完全には確立されていない。他の先行研究として、金属とdonorのシリコン基板の間に犠牲膜を入れ、犠牲層エッチングによって金属パターンを上部のポリマー基板に転写させる方法がある。しかし、この方法は、化学エッチングによってポリマー基板が汚染される問題がある。既にSAMを利用しdonor基板と金属の表面、それぞれの表面エネルギーを制御して剥離・転写する研究があったが、数ミクロンの微細パターンを確実に転写させるにはまだ困難とされていた。SAMを利用することにあっても、今までは単純に2カ所の表面において、剥離層としてdonor基板上には疎水性の有機膜を、接着層としては金属とポリマー基板の間に親水性のSAMを形成することが行われていた。そこで、剥がれやすいDonor基板上にまず金属微細パターンを形成しようとする際、従来のphoto-lithographyではやむを得ないウェットプロセスが必要であり、ポリマー基板上に転写させる以前に、金属パターンが剥がれてしまう問題があった。本研究で提案したdry peel-off processには、これらの欠点を克服するために、主に六つの種類のSAM(アルキルチオール、アルキルシラン、メルカプト系シラン)の表面特性を調べ、その中で二つのSAMを使用し、それぞれのSAMの形成方法を換え、表面エネルギーと単分子膜の占有密度、接触角などの調節を可能にした。とりわけ、シリコン基板と金属表面及び金属表面とポリマー界面は勿論、金属がない下部のシリコン基板とポリマー界面との接着/非粘着特性を調節する。これは、SAMの吸着形成方法および吸着作業時間の条件等を変える事により、シリコン基板と金属の表面の粘着特性を精密に調節することを可能にしたものである。この新しい転写方法に使用される最も重要なSAMは、(3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS)である。MPTMSは、末端にthiolとmethoxy groupを有する単分子膜であり、金属と

シリコン、あるいは金属と高分子を結合させることができる linker 分子として使用する。MPTMS の蒸着時間、蒸着法、濃度による接着強度を観察し、そのメカニズムについて考察した。

転写方法を確立するためには、次の二つの条件が必要である。一つは、金属とポリマー基板の強力な接着、二つは、金属とシリコン基板間の適切な接着力を持つことである。金属と樹脂基板の接着は強いほど転写も確実にでき、転写後も金属が樹脂基板の表面から剥がれず安定に接着していく。一方、金属とシリコン基板との間の接着力は、精密な制御が必要である。先に述べたように、シリコン基板上に作られた金属パターンは、フォトリソグラフィ工程と wet-etching 工程において、donor 基板のシリコン基板から剥がれ落ちないようにしなければならない。かつポリマー基板に転写するためには、金属がシリコン基板から確実に剥離できなければならない。本研究では、MPTMS をシリコン基板の上に vapor deposition を利用して蒸着し、蒸着時間を調節することにより、シリコン基板と金属の接着性を制御した。

ポリマー基板とシリコン基板との間の界面は octadecyltrichlorosilane (OTS)、または perfluorodecyltrichlorosilane (FDTS) を利用して、表面エネルギーを減少させることにより、ポリマー基板がシリコン基板から完全に剥離するようにした。既存のフォトリソグラフィ工程、金属蒸着及び SAM を用いた表面処理だけで、様々な樹脂基板に金属パターンを作製することが可能となり、迅速かつ容易に大面積（3 インチフルウェーハサイズ）への適用が可能となった。結果的に 2 ミクロンサイズの金の微細パターン（ドット、穴、ライン等の形状）を完全にポリマー基板（特に PDMS と Polyimide）に転写した。（論文の 1 部第 2, 3, 4 章）

第 2 部の 5, 6, 7 章には、本研究の応用デバイスを作製、その機能評価を行った。

金属微細パターンを埋め立てたポリジメチルシロキサン (PDMS) は、マイクロコンタクトプリンティングのための平面スタンプとして使用できる。一般的には、マイクロコンタクトプリンティング方法としての PDMS スタンプには、パターンになる物理的凹凸面のチップを有する。それで、コンタクトプリンティングを行う際、スタンプのチップの物理・機械的な変形（例えば側面の崩壊と屋根の崩壊）やインクである SAM の拡散が非常に問題になっていた。しかし、本研究で示した平面スタンプは、物理的チップの形状がなく、ポリマースタンプ内に転写された金属パターンが、SAM インクの分子輸送障壁として作用するため、既存のスタンプの問題は発生しない。新たなマイクロコンタクトプリンティング方法の微細パターンニングを可能にした。

次の応用デバイスとして、PDMS に内蔵するマイクロヒーターを製作した。従来と同様、ガラス基板にもマイクロヒーターを製作し、本転写技術で作製した PDMS 基板内マイクロヒーターとその性能の比較を行った。繰り返し加熱実験による温度応答特性（25-89° C の範囲で 10 回熱サイクル）および安定性実験等（90° C で 20 分間）を行いマイクロヒーターの性能を評価し、良い再現性を確認している。マイクロヒーターの空間的・時間的溫度分布を赤外線温度顕微鏡で測定し、有限要素法 (FEM) でシミュレーションもを行い、実験結果とシミュレーション結果はほぼ一致することが確認できた。

最後に、シリコン上に作製した PZT の薄膜を PDMS 樹脂に、試料を汚染することなく転写させる手法を提案し、樹脂基板に内蔵された薄膜キャパシタの作製を目指した。まだ、未完成のデバイスで終わっているが、高温での製造プロセスを要する PZT 薄膜と金属（上部と下部電極としての）膜をポリマー基板内に転写できることを示唆した。

この新しい転写技術を利用すれば、複数のポリマーに様々な金属をパターンニングすることができ、今後は、圧力センサやストレインゲージ等、フレキシブルデバイスへの応用が期待できる。また、転写技術だけではなく、半導体プロセスや MEMS プロセスでよく起こる、必要ない吸着や剥離の問題を解決するのに役立つと考えられる。

以上これを要するに、本論文は自己組織化単分子膜を用いた表面エネルギーの制御によって、微細金属パターンや PZT 素子をフレキシブルポリマー基板上に転写する新しい方法を提案し、その応用デバイス等を製作、評価を行った。本研究で提示した自己組織化単分子膜の形成方法とそれを用いたシリコン基板と金属表面、ポリマー基板との剥離、接合表面性質を制御する技術は、転写技術だけではなく、今後フレキシブルエレクトロニクスと半導体デバイス実装への応用展開が期待される。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。