

# 植物生産物を用いる超微細プレス加工の開発

富山県立大学 工学部 機械システム工学科  
准教授 竹井 敏  
(平成 25 年度 一般研究開発助成 AF-2013025)

キーワード：プレス加工、ナノインプリント、微細加工、被転写材、植物高度利用、離型性、金型

## 1. 研究の目的と背景

超微細プレス加工は、既に実用化されている HDD やディスプレイ用反射防止モスアイフィルム用途以外にも、半導体や MEMS・NEMS 等の試作チップ、特定ウイルス検査分析フィルムや分離シート等のバイオ分析シート、及び太陽電池用表面撥水性汚れ防止シート等への最先端電子デバイス製造での実用化が期待され、学術・産業界にとって重要な技術である。超微細プレス加工の用途拡大のためには、超微細精密金型の汚れ防止技術の開発、つまり離型性に優れた超微細プレス加工用成型プラスチック材料の創出が求められている。これは、成型加工中に超微細精密金型の表面に異物が付着すると金型の交換や洗浄が必要となり、生産性が著しく低下するためである。超微細精密金型の表面の異物防汚技術が、超微細プレス加工が広範囲な用途で商業化できるかの鍵となっている<sup>1)</sup>。

超微細プレス加工で使用される既存成型プラスチックの被転写材料はアクリル樹脂やエステル樹脂等の非天然の合成樹脂である。非天然の合成樹脂を用いる既存成型プラスチックの被転写材料は著者らが目的とする特定ウイルス検査分析フィルムや分離シート等のバイオ分析シート用途として細胞分離・分散性が悪く、凝集防止不足の課題があり、飛躍的な性能改善が要求されていた。

筆者は平成 22 年頃から国際科学技術財団 2013 年度日本国際賞受賞者 Carlton Grant Willson 教授 (The University of Texas at Austin, 米国) と国際交流を通じてステップ・アンド・フラッシュ インプリントリソグラフィやロール to ロールインプリントプロセスによる超微細プレス加工に使用される機能性材料の開発を進めている<sup>2,7)</sup>。本研究の目標と目的を以下に示す。

- (1) 細胞分離凝集防止バイオチップの表面ナノ加工用に、きれいに剥がれる植物生産物の糖鎖<sup>8-10)</sup> やラクツロース誘導体<sup>11)</sup> を被転写材料に利用した超微細プレス加工のプロセス条件に依存する異物発生頻度を研究する。
- (2) 競合ナノ加工技術であるフォトリソグラフィに比べ、細胞分離凝集防止バイオチップの生産性及びコスト面の優位性を確立する。
- (3) 工業用デンプンからの機能化技術が生み出す離型性に優れ、きれいに剥がれる植物生産物の糖鎖や

ラクツロース誘導体を用いる超微細プレス加工の開発により、次世代環境配慮型マイクロ・ナノ製造を実現させ、かつ化石資源の使用量削減に貢献する、技術の差別化と廃液処理の簡素化による省エネルギー化の素地を地方の富山県から発信する。

本論文では、金型 (テンプレート、モールド) から繰り返しきれいに剥がれる被転写材料に糖鎖やラクツロース誘導体を利用した超微細プレス加工について述べている。

## 2. 実験方法

### 2.1 被転写材料

図 1 に、細胞分離凝集防止バイオチップの表面ナノ加工用にきれいに剥がれるラクツロース誘導体の化学構造を示す。

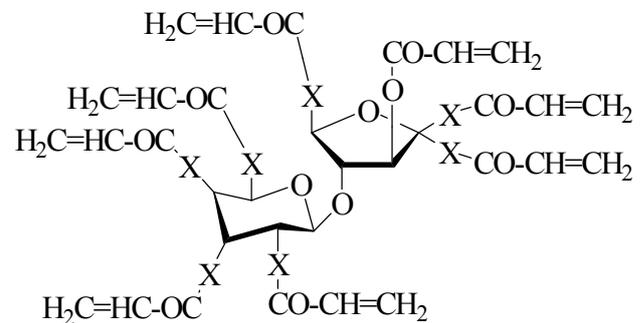


図 1 超微細プレス加工用ラクツロース誘導体

最初に、親疎水性の異なる数種の溶媒で精製し、必要な分子量分布を有する超微細プレス加工用ラクツロースを 500g 準備した。主原料として側鎖に 8 つ程度の光重合性架橋反応基を有するラクツロース誘導体をラクツロースの水酸基を置換反応することにより有機合成した。光重合性架橋反応基として、アクリレート基、又はエポキシ基を側鎖に付与し、超微細プレス加工による照射前に植物生産物の糖鎖やラクツロース誘導体系被転写材料が室温で液体状態となるような分子系 (側鎖の絡まりやすさや分子量の調整) を添加剤との混合フォーメーションにより最適化した。超微細プレス加工の照射時に光架橋反応を進行できる被転写材を準備した。

## 2.2 下層膜材料

図1のラクツロース誘導体系被転写材との高密着性を得るために下層膜材料をシリコンウェハー上にスピコートした。図2に著者らが Carlton Grant Willson 教授との国際交流により指導を受けたラクツロース誘導体系被転写材と化学的に結合する高密着性下層膜材料の設計指針を示す。

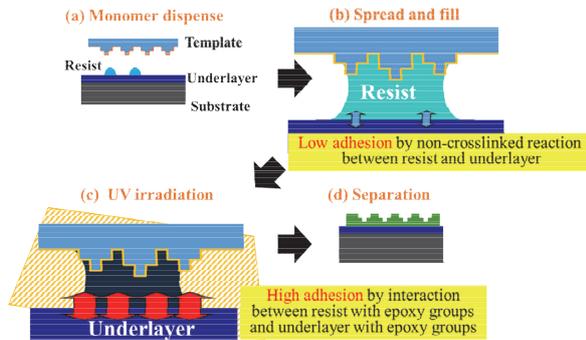


図2 高密着性下層膜材料の設計指針

高密着性下層膜材料は、超微細プレス加工による照射前にはラクツロース誘導体系被転写材の粘度は 40-50cp であり、液体状態でテンプレートへの流動性に問題が生じにくい。一方、光超微細プレス加工による照射後には、ラクツロース誘導体系被転写材のアクリレート基、又はエポキシ基等の光反応基が、下層膜材料の光反応基と化学反応することにより高密着性が発現する材料を用いた<sup>2)</sup>。

## 2.3 テンプレート表面処理離型剤

テンプレート表面処理離型剤として、tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyldimethylchlorosilane を用いた。光超微細プレス加工で使用するテンプレートをトルエン中に 0.2wt% の濃度で上記のテンプレート表面処理離型剤を溶解させ、数時間浸漬させる離型処理を行った。

## 2.4 被転写材料の光硬化性

ラクツロース誘導体系被転写材の光硬化性を評価するため、FTIR 装置に Perkinelmer 製 Spectrum two、ATR 装置に S.T.Japan 製 GladiATR を使い、TPU-Cel01 の化学構造を定性した。測定域 5000-800  $\text{cm}^{-1}$ 、分解能 4  $\text{cm}^{-1}$ 、及び積算回数 4 回の条件で測定した。ラクツロース誘導体系被転写材の光反応基がアクリレート場合、アクリレート中の  $\text{C}=\text{C}$  は 1635  $\text{cm}^{-1}$  付近でピークが観察されるため、超微細プレス加工のプロセス条件のひとつである最適な照射量（時間）を計算した。

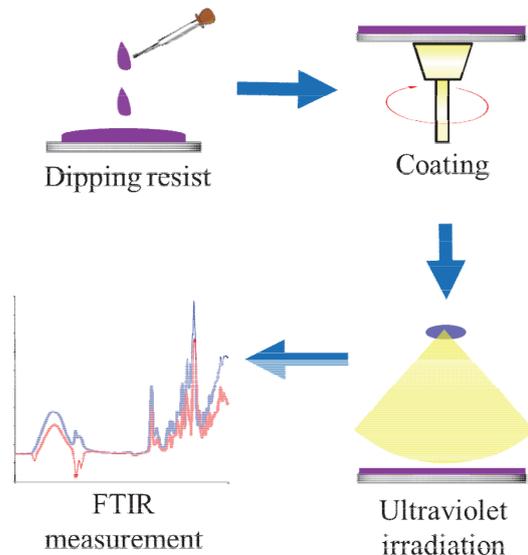


図3 ラクツロース誘導体系被転写材の光硬化性評価

## 2.5 被転写材料の機械的強度

ラクツロース誘導体系被転写材の機械的強度を評価するため、島津製作所製ダイナミック超微小硬度計 DUH-211 を使い、ナノデンテーション試験を行い押し込み弾性率の測定をした。バーコビッチ圧子を用い、試験力 30 mN による負荷-除荷試験を行った。押し込み弾性率の測定に、ばらつきが見られたため、最大値と最小値を除いた 5 点平均に算出した。

## 2.6 被転写材料の酸素ガス透過性

特定ウイルス検査分析フィルムや分離シート等のバイオ分析シートへの展開を目指すラクツロース誘導体系被転写材の酸素ガス透過性を評価するため、ガス透過試験では GTR テック製 GTR-10ATU を使い、差圧法によりガス透過係数を測定した。試験ガスを酸素、測定温度を 30  $^{\circ}\text{C}$  とし、比較用試料として、アクリル樹脂であるポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA)、及びポリエチレン (PE) を使用した。

## 2.7 超微細プレス加工

本研究では、金型（テンプレート、モールド）から繰り返しきれいに剥がれる被転写材料の超微細プレス加工のリピータビリティ特性を評価することが重要である。超微細プレス加工のリピータビリティ特性を評価するため、国内外の最先端研究機関で採用されている定温ステップアンドフラッシュ (SFIL) が可能なキャノン・モレキュラーインプリント社製（米国テキサス）の IMPRIO ® を使用した。ナノインプリントによる加工寸法 11nm 世代の微細化を実現する次世代半導体露光装置の開発を加速させ

るため、半導体露光装置メーカーであるキヤノンにより平成26年に買収された実績のある研究用装置を用いた。植物生産物の糖鎖やラクツロース誘導体を被転写材料に利用した超微細プレス加工のプロセス条件を最適化した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 被転写材料の光硬化性

図4にラクツロース誘導体系被転写材の赤外吸収スペクトルの光照射時間依存性を示す。ラクツロース誘導体系被転写材の光反応基であるアクリレート中のC=Cは1635cm<sup>-1</sup>付近でピークが観察された。光照射時間を増加させるとともに1635cm<sup>-1</sup>付近のC=Cが減少していることが分かった。ラクツロース誘導体系被転写材がキセノン露光光源(Ushio, 50mW/cm<sup>2</sup>)により20-30秒程度で光架橋反応したため、従来の熱架橋反応を利用する被転写材に比べ高生産性の優位性があることが明らかになった。

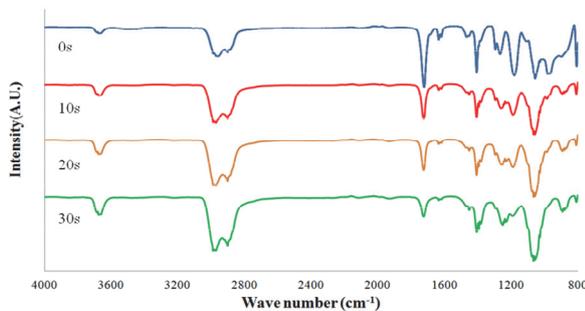


図4 ラクツロース誘導体系被転写材の赤外吸収スペクトル

#### 3.2 被転写材料の機械的強度

ラクツロース誘導体系被転写材の押し込み弾性率は、1000-2000 MPaであった。触媒の添加量を増加させるに従い、ラクツロース誘導体系被転写材の押し込み弾性率は上昇し、触媒の添加量を最適化した分子系では、光酸触媒を添加していない分子系よりも3倍以上高い押し込み弾性率を示した。

また、テンプレート材料として利用されている Poly(dimethylsiloxane)のヤング率は300-500 MPaと報告されているため、ラクツロース誘導体系被転写材の押し込み弾性率が2倍以上大きい結果となった。ラクツロース誘導体系被転写材は、金型(テンプレート、モールド)から繰り返しきれいに剥がれる超微細プレス加工用被転写材として適用できる機械的強度を有すると考えられた。

#### 3.3 被転写材料の酸素ガス透過性

特定ウイルス検査分析フィルムや分離シート等のバイオ分析シートへの展開を目指すため、ラクツロース誘導体

系被転写材の酸素ガス透過性を評価した。ラクツロース誘導体系被転写材の酸素ガス透過係数はPEの半分以下のガス透過係数であり、PMMAのそれとほぼ同等であった。また、触媒の添加量がガス透過係数に影響を与えることが分かった。

今後、水蒸気の透過性についても検討を進め、特定ウイルス検査分析フィルムや分離シート等の要求特性の一つであるガス透過性を変化させたラクツロース誘導体系被転写材のラインナップを開発することが必要である。

#### 3.4 超微細プレス加工

本研究では、金型(テンプレート、モールド)から繰り返しきれいに剥がれる被転写材料の超微細プレス加工のリピータビリティ特性を評価した。表1に定温ステップアンドフラッシュによる超微細プレス加工のプロセス条件を示す。

表1 超微細プレス加工のプロセス条件

Template pattern	80 nm (L&S=1:1)
Template size	10×10 mm <sup>2</sup> quartz
Total resist volume with 39 shot points	240 nl
Pre exposure delay time	90 s
UV exposure time	30 s
Ztheadvelocity	0.45 mm/s
Imprint force	13.5 N
Template cavity pressure	0.05 bar

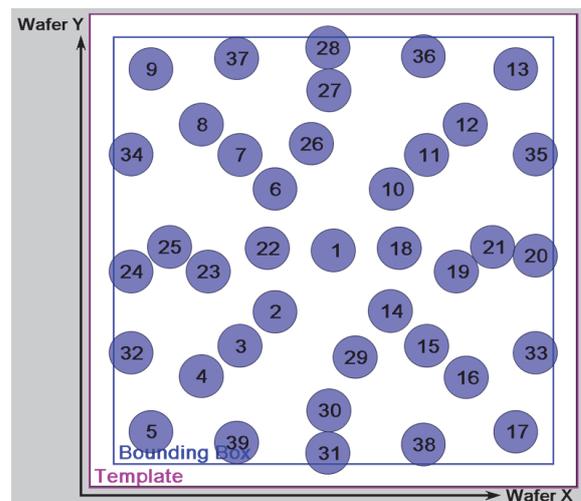


図5 インクジェットディスペンサにより滴下したラクツロース誘導体系被転写材の滴下マップ

高密着性下層膜材料をスピンドット塗布した後、ラクツロース誘導体系被転写材をインクジェットディスペンサにより

液滴状に塗布した。図5にラクツロース誘導体系被転写材の滴下マップを示す。テンプレートの凹部に最小量のラクツロース誘導体系被転写材の滴下により、超微細プレス加工後のラクツロース誘導体系被転写材の残膜の薄膜化、及び異物発生を抑える低圧 (13.5 N) において超微細プレス加工を行った。

図6に高密着性下層膜材料上のラクツロース誘導体系被転写材の超微細プレス加工のリピータビリティの評価結果を示す。1回目のパターン線の幅は、平均値 78 nm であり、テンプレートの線幅 80 nm に比べ小さいことが分かった。これは、図1に示すラクツロース誘導体系被転写材が、照射時に収縮しているためと考えられる。

次に、同一条件で 10-50 回超微細プレス加工した後のラクツロース誘導体系被転写材の表面形状を比較した結果、1回目と 50 回目のパターン線の幅の平均値は  $74 \pm 4$  nm であり、ほぼ等しい線幅が得られたことを分かった。図2に示すテンプレートをラクツロース誘導体系被転写材に加圧した状態で照射により、高密着性下層膜材料と光架橋反応を起こすラクツロース誘導体系被転写材を用いる方法は、同一テンプレートを繰り返して超微細プレス加工する際に、繰り返しきれいに剥がれる効果があることが分かった。

物理的接触によりパターニングする超微細プレス加工の欠点であるパターン線の剥がれによる加工欠損を本提案の材料設計指針により解決できる可能性を示した。

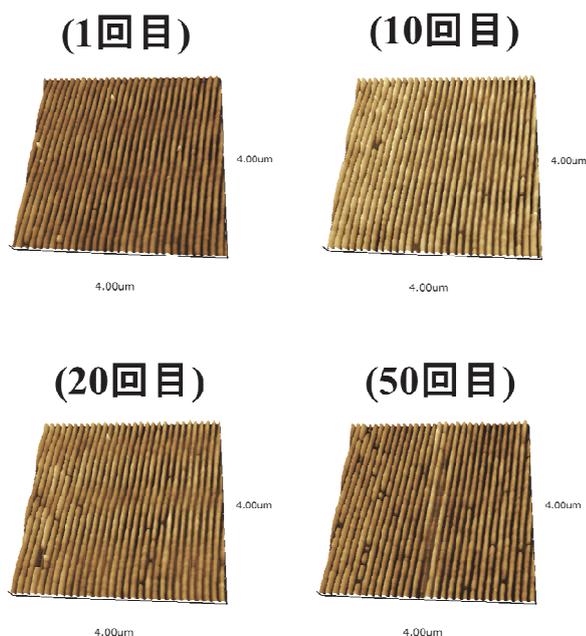


図6 超微細プレス加工の繰り返し回数依存性

しかしながら、超微細プレス加工の回数が増加するに従い、微小欠陥数が増加していた。ラクツロース誘導体系被転写材のパターンのアスペクト比、及びテンプレート表面処理離型剤も依存することが考えられるため、研究継続する。

#### 4. まとめ

細胞分離凝集防止バイオチップの表面ナノ加工用に、きれいに剥がれるラクツロース誘導体系被転写材に利用した超微細プレス加工のプロセス条件に依存する異物発生頻度を研究した。同一テンプレートを繰り返して超微細プレス加工を 50 回繰り返し、ラクツロース誘導体系として良好な初期結果を確認した。

また、フィルムに成型して特性評価をした結果、優れた機械的強度と酸素ガス透過係数を有することが分かった。今後、工業用デンブンからの機能化技術が生み出す離型性に優れ、きれいに剥がれる植物生産物の糖鎖やラクツロース誘導体系を用いる超微細プレス加工の開発により、競合ナノ加工技術であるフォトリソグラフィに比べ、細胞分離凝集防止バイオチップの生産性及びコスト面の優位性の確立を目指す。

#### 謝辞

本研究は公益財団法人 天田財団の一般研究開発助成 (AF-2013025) の補助を受け、遂行された。ここに深く感謝の意を表す。また、平成 26-28 年度、日本学術振興会 二国間交流事業オープンパートナーシップ共同研究 (課題番号:14039901-000025) の微細加工技術や感光性材料設計について指導いただいた The University of Texas at Austin の Carlton Grant Willson 教授と富山県立大学 花畑 誠 客員教授にお礼申し上げる。

#### 参考文献

- 1) T. Bailey, B. Choi, M. Colburn, M. Meissl, S. Shaya, J. Ekerdt, S. Sreenivasan and C. Willson, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 18 (6), 3572-3577 (2000).
- 2) S. Takei, T. Ogawa, R. Deschner and C. G. Willson, *Microelectronic Engineering* 116, 44-50 (2014).
- 3) T. Ogawa, S. Takei and C. G. Willson, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 31 (1), 011601 (2013).
- 4) S. Takei, T. Ogawa and C. G. Willson, *Micro & Nano Letters, IET* 6 (6), 422-424 (2011).
- 5) S. Takei, T. Ogawa, R. Deschner, K. Jen, T. Nihira, M. Hanabata and C. G. Willson, *Japanese Journal of Applied Physics* 49 (7R), 075201 (2010).

- 6) S. Takei, T. Ogawa, R. Deschner, M. Hanabata and C. G. Willson, *Micro & Nano Letters* 5 (2), 117 (2010).
- 7) S. Takei and M. Hanabata, *Applied Physics Letters* 107 (14), 141904 (2015).
- 8) S. Takei and M. Hanabata, *Materials Letters* 143, 197-200 (2015).
- 9) S. Takei, *Applied physics express* 3 (2), 025202 (2010).
- 10) S. Takei, *Micro & Nano Letters* 7 (8), 822 (2012).
- 11) S. Takei, *Japanese Journal of Applied Physics* 53 (2S), 02BD15 (2014).