

成型不良を減らす超微細プレス加工用 ガス透過性モールド（金型）材料の開発

富山県立大学 工学部 機械システム工学科
教授 竹井 敏
(平成 28 年度 一般研究開発助成 AF-2016008)

キーワード：プレス加工，ナノインプリント，微細加工，ガス透過，成形不良，モールド，金型

1. 研究の目的と背景

超微細プレス加工（ナノインプリントリソグラフィ）は、既に実用化されているコンパクトディスク用途以外にも、①半導体やMEMSの製造等の試作デバイス、②太陽電池パネル用表面撥水性汚れ防止シートやディスプレイ用光散乱フィルム、③特定ウイルス検査分析フィルムや早期診断用3次元用分離・培養シート等のバイオ分析キット等への実用化が期待されている。ナノインプリントリソグラフィは、従来の光を用いたフォトリソグラフィに比べ、①高精度微細モールドによる加工時の製造バラつきが低減でき、②低コスト化が達成でき、③三次元や球体・曲面加工、及び④メートルオーダーでの大面積加工等の利点がある。

しかしながら、モールドを用いるナノインプリント加工を実用化するためには、被転写成形材料の成形不良・異物の低減や化学反応時に揮発する低分子成分の除去が課題となっている（図1）。

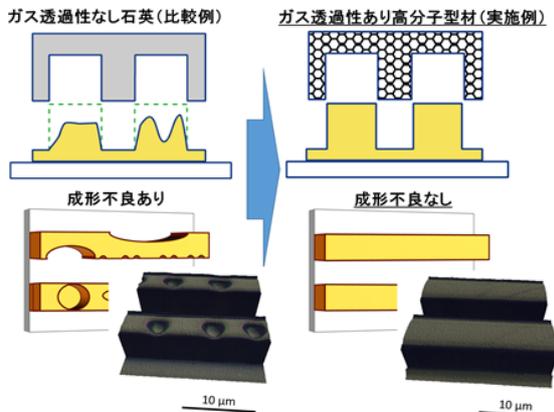


図1 ガス透過性モールドによる被転写材成形不良の削減効果

ナノインプリントリソグラフィはフォトリソグラフィと違い接触プロセスであるため、モールドとレジスト材料の間に、気泡、希釈溶媒、及び分解ガスが生じると、転写形状の欠陥やモールドの破損を引き起こすためである。そこで、モールドにガス透過性を付与することで、欠陥を改善し、レジスト材料に希釈溶媒や分解ガスが生じる分子系の使用が可能となる。

ナノインプリントリソグラフィ用ガス透過性モールド材料の研究進捗を報告する。

2. ガス透過性モールド材料の実験方法・結果

2.1 ガス透過性モールド材料

ガス透過性モールドの材料は、主材料として和光純薬工業株式会社製 Hydroxypropyl cellulose (HPC)、化学修飾処理させるモノマーとして昭和電工株式会社製 2-Methacryloyloxyethyl isocyanate (MOI)、溶媒として関東化学株式会社製 Methyl ethyl ketone (MEK)、触媒として関東化学株式会社製 Triethylamine (TEA) を用いた。HPC に MEK を混合させ、約 40 分間、60 °C で攪拌、MOI と TEA を加えて 60 ± 5 °C で 60 分間攪拌した。固形分濃度は 20%、HPC の水酸基の一部をメタクリル基に置換した熱または光硬化性セルロースを合成し、TPU-Ce1 (図2) を得た。

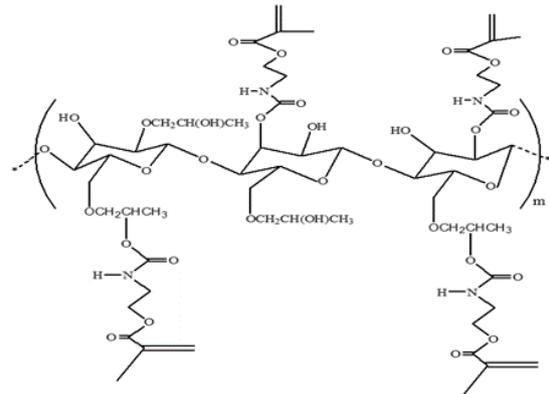


図2 セルロース系ガス透過性モールド材料の主成分

2.2 ガス透過性モールド材料の成形条件

図3にガス透過性モールド材料の成形法を示す。

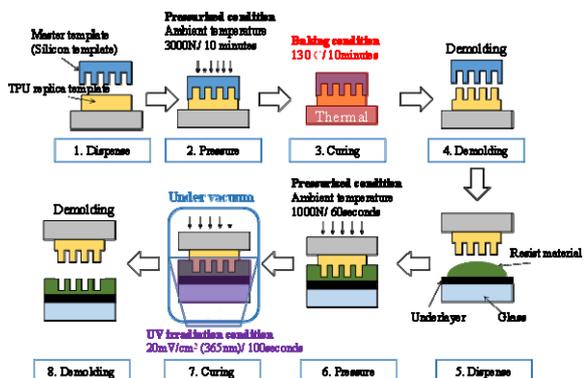


図3 ガス透過性モールド材料の成形法

TPU-Ce1 の固形分濃度を減圧乾燥下で約 60%まで高め、TPU-Ce1 の固形分濃度に対して 3wt%の東京化成工業株式会社製 2,2-Azobisisobutyronitrile(AIBN)を混合した。これを TPU レプリカモールドの材料とした。この材料を基板に塗布し、シリコン製のマスターモールドを用いて上から 10 分間 3000 N で加圧し、10 分間 130°C で加熱し、マスターモールドを取り除いた。次に、ガラス基板に下層膜を塗布しレジスト材料(1)を滴下し、TPU レプリカモールドを用いて上から 60 秒間 1000N で加圧し、加圧したまま減圧乾燥下でガラス基板側から 100 秒間 20mV/cm² の UV (365nm)照射した。最後にレジスト材料からレプリカモールドを取り除いた。

2・3 ガス透過性モールド材料の硬化分析

図 4 にガス透過性モールド材料の FTIR スペクトルを示す。ガス透過性モールド材料の硬化分析には、FTIR 分析法を用いた。FTIR 装置に Perkinelmer 製 Spectrum two、ATR 装置に S. T. Japan 製 GladiATR を使い、TPU-Ce101 の化学構造を定性した。測定域 5000-800 cm⁻¹、分解能 4 cm⁻¹、及び積算回数 4 回の条件で測定した。

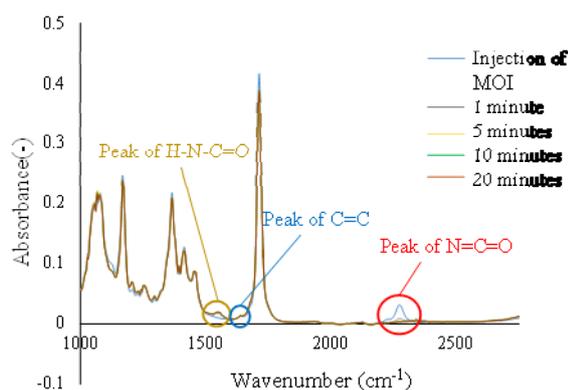


図 4 ガス透過性モールドの FTIR スペクトルと化学修飾反応時間との関係

2350~2150 cm⁻¹に MOI のイソシアネート基、1680~1620 cm⁻¹に MOI の二重結合、1550 cm⁻¹にウレタン結合の吸収を示した。MOI のイソシアネート基のピークは、時間経過と共に減少した。イソシアネート基が水酸基と反応し、別の結合になったためと考えられる。ウレタン結合のピークが時間と共に増加した。これより、HPC の水酸基と MOI のイソシアネート基が反応し、ウレタン結合を形成したことで、HPC にメタクリル基が導入されたと推測する。

また MOI の二重結合のピークが変化していないため、試料の膜厚による FTIR スペクトルの差異はほとんどないと考えられる。よって、メタクリル基を有する熱または光硬化性セルロース TPU-Ce1 の合成が予定通りできたことを確認した。

2・4 ガス透過性モールド材料の加工結果

図 3 の成形法によりセルロース系ガス透過性モールド

材料の表面加工を行った結果を図 5 に示す。良好な矩形形状が得られていることが分かった。マスターモールドを用いて TPU レプリカモールドに 5 μm と 1 μm のラインアンドスペースパターンを転写することに成功した。

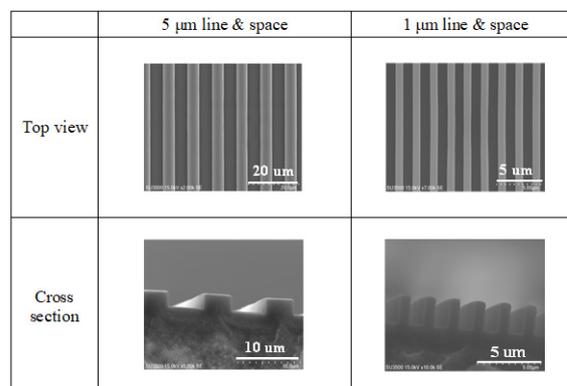


図 5 セルロース系ガス透過性モールド材料の加工形状

3. ガス透過性モールド材料を用いた被転写材料の実験方法・結果

3・1 被転写材料

被転写材料として光硬化性樹脂の化学構造式を図 6 に示す。主剤として 2 種類の糖鎖化合物を用いた。(a) Trehalose derivatives 16.0 wt%、グルコース環を持つ(b) Glucose derivatives 8.01 wt%、良好な塗布性を得るために(c) Isobornyl methacrylate 70 wt%、及び光酸発生剤として(d) 2-Hydroxyl-2-methyl-1-phenyl-propane-1-ol 5.45 wt%を混合・ろ過精製して準備した。開発された成形材料の植物由来率は 24.1 wt%であった。

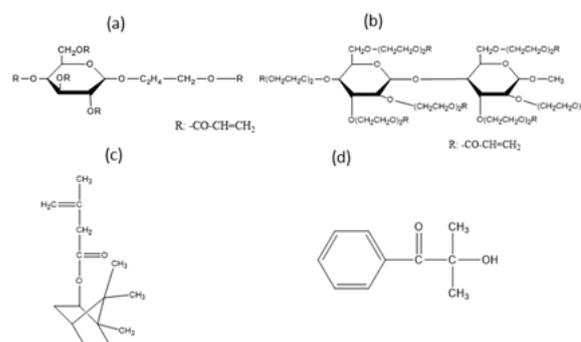


図 6 ガス透過性モールド材料の耐久性評価に用いた光硬化性被転写材の化学構造

3・2 被転写材料の成形条件

アウトガスの原因となる揮発性溶剤アセトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、およびシクロペンタンをそれぞれ 10 wt%含有させた光硬化性樹脂を被転写材料として石英マスターモールドおよびガス透過性モールドでインプリントを行った。

手順を次に示す。(1) 120 秒 UV 照射したシリコンウエハー基板上にガス透過性モールド材を塗布する。(2)インプ

リソ装置 LTNIP-500T (リソテックジャパン)にて上から石英マスターモールドを真空状態で 35 kgf 圧着、130 °C で焼成を 300 秒行った。(3) 離型を行い、ガス透過性モールドを得た。(4) ガス透過性モールドの上に液体離型剤 ChemLease 70 (Chem Trend)を浸し 24 時間放置した。(5) ガス透過性モールドにアセトン、PGMEA、およびシクロペンタンをそれぞれ 10 wt%含有させた光硬化性樹脂を被転写材料として塗布する。(6) 120 秒 UV 照射したガラス基板を押し当て、60 秒間荷重 1 kgf で加圧した。(7) ガラス基板上からメタルハライドランプ光照射装置(SUN ENERGY・DGM2501A-01)を用いて 60 秒 200 mW/cm² の光(200-650 nm)を照射した。(8)最後にガス透過性モールドを取り除き、ガラス基板表面のライン&スペース(幅 2 μm)を共焦点レーザー顕微鏡で観察した。その後(5)-(8)の手順を繰り返し、被転写材料へ繰り返し転写できるリピータビリティ特性を評価した。

3・3 被転写材料の加工結果

図 7 にガス透過性モールド材から揮発性溶剤を含有する被転写材の転写成功回数による耐久性評価結果を示す。揮発性溶剤アセトン、PGMEA、およびシクロペンタンをそれぞれ 10 wt%含有させた光硬化性樹脂を石英マスターモールドおよびガス透過性モールドで転写したライン&スペース(幅 2 μm)を観察した。石英マスターモールドでは気泡が発生したが、揮発性溶剤アセトンを使用した場合、ガス透過性モールドでは気泡が抑制され、連続 100 回以上の転写が可能であった。ガス透過性モールド材から被転写材の転写成功回数の向上のための材料設計の最適化と鍵となる要素を見出した。

Volatile solvent	Observation		Gas permeable mold number of nanoimprint process cycles			
	Quartz	1	1	3	5	100
Acetone 10%						Over 100
PGMEA 10%					Limit 5	
Cyclopentane 10%				Limit 3		

図 7 ガス透過性モールド材から揮発性溶剤を含有する被転写材の転写成功回数による耐久性評価

図 8 に、被転写材から揮発性溶媒の沸点が原因と考えられるガス透過性モールド材中の揮発性溶媒分子のイメージを示す。

- アセトンを被転写材の揮発性溶媒に使用した場合は、ガス透過性モールド材の分子との相互作用は小さく、

比較的スムーズに透過していたと推測されたため、アセトンを 10 wt%含有する被転写材の転写成功回数が大幅に改善できたと思われる。

- プロピレングリコールモノメチルエーテルアセートを被転写材の揮発性溶媒に用いた場合は、沸点が他の揮発性溶媒よりも高いため、本実験で用いたプロセス条件ではガス透過性モールド材を通過して十分に透過せず、ガス透過性モールド材中に残存しやすいためと考えている。今後の対策としては、ガス透過性モールド材を支持している基板を通して真空ポンプ等で吸引して圧力差をつけることで被転写材の転写成功回数が改善することが期待される。
- シクロペンタンを被転写材の揮発性溶媒に用いた場合は、沸点が最も低いにもかかわらず、最も転写成功回数が低い結果となったため、ガス透過性モールド材の分子との相互作用は大きく、ガス透過性モールド材の表面パターン上に残っていると推測された。

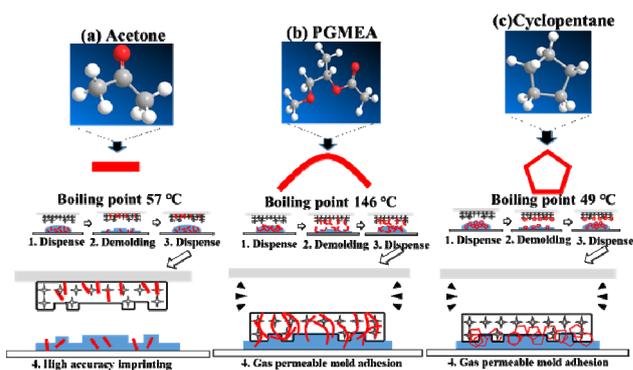


図 8 被転写材から揮発性溶媒の沸点とガス透過性モールド材中の揮発性溶媒分子のイメージ

4. まとめ

ナノインプリントリソグラフィ用ガス透過性モールド材料を含め微細加工材料を開発した。査読付き学術論文・国際プロシーディングス 15 報を含め、本研究助成を足掛かりに、13 件の外部民間機関から研究支援を受け、比較的大規模な産学連携体制を構築できた。

耐熱性・流動性に乏しく、複雑なプラスチック成形が容易ではない高機能性材料を成形する多種多様な企業ニーズが飛躍的に拡大しており、高機能性材料の成形不良の改善のため、植物を活用するナノインプリントリソグラフィ用ガス透過性モールド材料は有効であることが分かった。今後、揮発性溶媒が使えなかった炭素繊維複合材料などに使用されるコンパウンドに流動性を付与できるようになり、環境に優しい新成形技術により被転写材の用途拡大が期待できる。研究成果物の事業化を進め、地域の科学技術や社会産業の大きな進展に繋げる。

謝 辞

本研究は公益財団法人 天田財団の平成 28 年度一般研究開発助成 AF-2016008 の補助を受け、遂行された。ここに深く感謝の意を表す。JSPS 科研費 JP16K04920、JSPS 二国間交流事業オープンパートナーシップ共同研究 (米国・ベルギー)、JST 研究成果最適展開支援プログラム A-STEP 地域産学バリュープログラム、及び文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」地域イノベーション戦略支援プログラム「とやまナノテクコネクト・次世代ものづくり創出プログラム」の支援により実施された。

また、ご指導いただいたテキサス大学 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ます。

研究成果

1. Satoshi Takei: "Fabrication of moth-eye gold nanostructures by nanoimprint lithography using solvent-permeable porous cross-link molds derived from hydroxypropyl-cyclodextrin" *Appl. Phys. Express*, 12 (2019) 1-5, <https://doi.org/10.7567/1882-0786/ab050e>
2. Murayama, Ikuo Motono, Kento Mizui, Kenji Kondoh, Makoto Hanabata, Satoshi Takei: "Gas permeable microimprint template derived from cellulose nanofiber derivatives for mechanical properties" *Journal of Nanomaterials*, (2019) 5180460, 7 pages, <https://doi.org/10.1155/2019/5180460>.
3. Satoshi Takei, Shinya Nakajima, Makoto Hanabata: "High-resolution patterning of silver nanopaste containing volatile solvents achieved with gas-permeable mold" *Microelectronic Engineering*, 190 (2018) 68-72.
4. Shinya Nakajima, Satoshi Takei, Soichiro Takamatsu, Kento Mizui, Toshitaka Oka, Yoko Matsumoto, Atsushi Sekiguchi, Makoto Hanabata: "Ultraviolet nanoimprint gas-permeable templates derived from cellulose with acrylate and methacrylate groups to reduce void defects" *Jpn. J. Appl. Phys.*, 57 (2018) 086503:1-086503:6.
5. Naoto Sugino, Shinya Nakajima, Kento Mizui, Makoto Hanabata, Satoshi Takei: "Characterization of gas permeability of gas permeable metal plate in photo-imprint lithography" *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 31 (2018) 575-580.
6. Kento Mizui, Kazuho Kurematsu, Shinya Nakajima, Makoto Hanabata, Satoshi Takei: "Reduction of defect for imprinted UV curable resin including volatile solvents using gas permeable mold derived from cellulose" *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 31 (2018) 289-294.
7. Satoshi Takei: "Safety-oriented photolithography of water soluble resist using water-coating and water-developable processes for edible pharmaceutical polymer films" *Appl. Phys. Express*, 11 (2018) 086501:1-4.
8. Satoshi Takei and Makoto Hanabata: "High-resolution nanopatterning of biodegradable polylactide by thermal nanoimprint lithography using gas permeable mold" *AIP adv.*, 7 (2017) 035110.1-7.
9. Yuhei Arai, Syoji Ito, Hajime Fujita, Yusuke Yoneda, Takahiro Kaji, Satoshi Takei, Ryota Kashihara, Masakazu Morimoto, Masahiro Irie and Hiroshi Miyasaka: "One-colour control of activation, excitation and deactivation of a fluorescent diarylethene derivative in super-resolution microscopy" *Chem. Commun.* 53 (2017) 4066-4069 DOI: 10.1039/C6CC10073B.
10. Satoshi Takei, Naoto Sugino, Makoto Hanabata, Akihiro Oshima, Miki Kashiwakura, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa: "Ecofriendly ethanol-developable processes of electron beam lithography using positive-tone dextrin resist material" *Appl. Phys. Express*, 10 (2017) 076502:1-076502:4.
11. Naoto Sugino, Satoshi Takei, Shinya Nakajima, Makoto Hanabata, Takao Kameda, and Atsushi Sekiguchi: "Characterization of gas permeable template material for nanoimprinting" *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 3 (2017) 275-280.
12. Satoshi Takei: "High volume manufacturing of optical MEMS devices using biomass nanopatterning materials and ecofriendly water-developable lithography processes" *Proc. SPIE* (2018) 10787-27.
13. Naoto Sugino, Takao Kameda, Satoshi Takei: "Internal structure of metal material with gas permeability function related to MEMS devices" *Proc. SPIE* (2018) 10787-28.
14. Takao Kameda, Naoto Sugino, Satoshi Takei: "Utilization of gas permeable metal plate for the purpose of reduction of transfer defect in MEMS electronic device" *Proc. SPIE* (2018) 10787-29.
15. Kento Mizui, Haruo Sato, Makoto Hanabata, Satoshi Takei: "Gas permeable mold for defect reduction in nanoimprint lithography" *Proc. SPIE* (2019) 10958-43.