技術レター

ナノ材料と成形プロセスに関する調査研究

山田　昭博[*]　佐藤　健[*]　永井　直人[**]　笠原　勝次[**]　林　成実[**]　佐藤　亨[***]　岡田　英樹[****]

Study on the nano-materials and nano-processing

YAMADA Akihiro[*], SATOU Takeshi[*], NAGAI Naoto[**], KASAHARA Katsuji[**], HAYASHI Narumi[**], SATO Toru[***] and OKADA Hideki[****]

1．緒　　言

ナノテクノロジーは，材料，情報通信，環境，エネルギー，機械，生命科学など，広い範囲に渡る融合的で総合的な科学技術分野である。10億分の1メートルの単位で原子・分子を操作・制御することにより今まで実現できなかった全く新しい機能を発現させ，科学技術の新しい領域を切り開くものとして期待されている。

このような新しい機能の発現は，原子・分子の操作・制御のみならず，これらを観察できる分析・評価装置があってはじめて応用できるものである。ナノサイズの物質を観察できるものとしては透過電子顕微鏡（TEM），走査電子顕微鏡（SEM）および走査プローブ顕微鏡などがある。これらを用いたナノ計測は，創製した材料の評価技術として定着しており，産業界にも広く普及している。このようなナノレベルの対象物をきちんと評価できるための分析機器の発明や改良という下地があってこそナノテクノロジーが発展したとも言える。

工技総研ではこれまでの研究において，MEMSプロセスに関する研究，超精密加工に関する研究，ナノ粒子に関する研究，ナノ表面・界面に関する研究など，ナノ領域の技術を利用した分野に関する研究を進めてきた。しかしながら，ナノ領域での材料設計や加工性は，加工精度，サイズはもとより，ナノであるが故の凝集性の発現，分析自体の困難さのため，従来技術での対応ができないために企業での技術導入や技術開発が本格的に進んでいないのが現状である。特に県内産業においては，大きな流れであるナノテクノロジーの導入による高付加価値製品への対応が遅れており，将来的な競争力低下が懸念される。

そこで，産業の活性化と新規産業の創出および，高付加価値製品開発による県内企業の競争力向上を目的に，県内産業とリンクすべきナノ材料製造・加工技術およびニーズ調査を行い，上記技術開発に要求される分析技術についても調査研究を行った。

2．調査研究内容

本調査研究では，次の3分野を中心として検討を行った。

① 県内産業として高い技術力を有する金型技術を応用することが可能と考えられるナノインプリントなどの微細加工関連プロセス
② ナノ粒子の分散や凝集の制御によるナノコンポジットの創製技術
③ 県内企業のこれら技術分野へのステップアップや新規進出をサポートするために重要となるこれら領域の観察・計測・分析技術

このような技術は今後のナノテクノロジーを生かした高付加価値製品開発に無くてはならない技術であり，県の産業を発展させるうえで欠

*　研究開発センター
**　下越技術支援センター
***　素材応用技術支援センター
****　県央技術支援センター

くことのできない技術である。なお本報では①のナノインプリント関連技術を中心に述べる。

2.1　ナノインプリント技術の俯瞰

ナノインプリント（nano-imprint）が始めて登場したのは 1995 年のミネソタ大（当時，現プリンストン大）の Chou 教授らが提唱したもので，ナノインプリントリソグラフィという技術であった [1,2]。ナノインプリントリソグラフィの工程図を図 1 に示す。シリコンに形成されたパターン（モールド）をシリコン基板上のレジスト薄膜に押し付け（プレス）により転写することで新たな基板上に所定のパターン形成を行うものである。この技術が注目されたのは，当時の半導体加工技術で得られていた最小線幅が 90 nm であったのに対して，この技術により 10 nm 程度のパターン転写が確認されたためである [2]。これにより本技術の有用性が認識され，多くの研究が進められた。

ナノインプリント技術には大きく分けて熱を利用するプロセスと紫外線（UV）を利用するプロセスの 2 つの種類がある。熱ナノインプリントプロセスは，成型材料とモールドをある一定の温度（ガラス転移点や硬化温度）に保持した状態でモールドに押し付け，冷却することでパターンを成形する。UV ナノインプリントプロセスは，UV 硬化樹脂を基板上に塗布した後にモールドに押し付け，UV 光を照射することでパターンを成形する。各々のプロセスでは様々なメリット，デメリットがある。

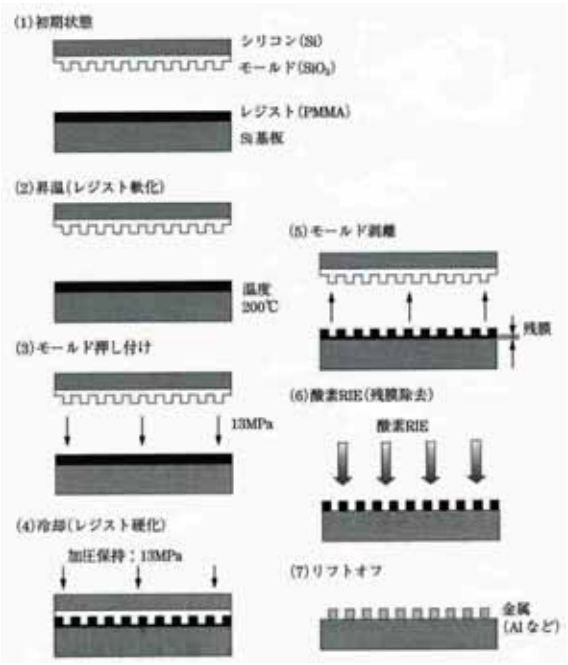

図 1　ナノインプリント
リソグラフィの工程図 [1]

モールドに関しては，熱用は成型温度に耐えられ，硬い材料であれば金属材料やセラミックスなど様々なものが利用可能であるのに対して，UV 用では UV を透過する材料を選ぶ必要がある。石英ガラスが多く用いられており，最近ではフッ素樹脂を用いることもある。

材料について，熱用は熱硬化および熱可塑性樹脂であれば多くの材料が利用可能であり，さらに用途によってはガラスへの転写も可能である。これに対して UV 用では半導体関連に用いられる UV 硬化樹脂が主に用いられており，樹脂を選べるという状況ではない。

タクトタイムとしては，熱プロセスではその温度への昇温，加圧，冷却，剥離というプロセスである程度時間を要するが，UV プロセスでは押し付け，UV 照射，剥離というプロセスのみであり，最短 10 秒程度と短時間で成形可能である。

どちらの方法にも言えることだが，プロセス途中においてナノレベルでの成形となることから型への樹脂の付着や成型品の剥離が難しいといった課題がある。

2.2　ナノインプリントの試作検討

工技総研保有のフォトリソグラフィの技術を応用してシリコンモールドを作製し，ナノインプリント装置メーカーで一般的な樹脂への形状転写実験を行なった。

□20 mm にカットしたシリコン基板に日本ゼオン製電子線描画レジスト ZEP7000-22 を厚さ 330 nm で成膜し，基板中央 10 mm 角の範囲にライン＆スペース（以下 L/S と記す）状のパターンを描画してレジストマスクを形成した。レ

表 1　レジストマスク形成条件

工程 / 試料	L/S 250 nm	L/S 500 nm	備考
スピンコート	1 st / 300 rpm-3 sec → 2 nd / 1000 rpm		ZEP7000-22
ベーク	180℃-3 min		ホットプレート
HV	20 kV-205 pA		
ドーズ量	7.38	6.26	μC / cm^2
現像 / リンス	4 min / 20 sec		ZED500 / ZMD-D
エッチング	SF_6 / C_4H_8 切替		
剥離 / リンス	24 hour / 5 min		ZDMAC / IPA

ジストマスクは 500 nm と 250 nm の L/S の 2 種類とした。形成条件の詳細を表 1 に示す。

住友精密工業（株）社製ドライエッチング装置 MUC21 を使用し，基板露出部をエッチングして溝を形成した。溝の側壁を垂直に近づけるためにボッシュプロセスを適用し，アスペクト比がほぼ 1 の溝深さになるようにエッチング条件を調整した。最後に基板上のレジストマスクを溶剤で剥離し，IPA で洗浄した。図 2 に SEM で観察した型の断面を示す。

東芝機械（株）社製インプリント装置 ST50

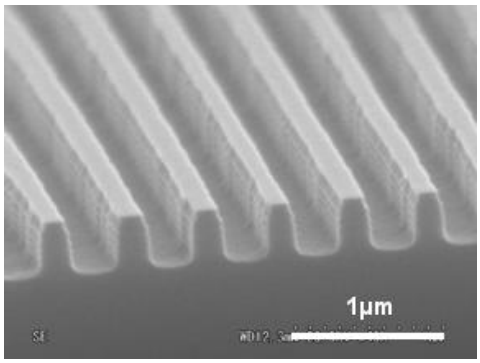

図 2　作製した型の断面形状
（L/S 250nm）

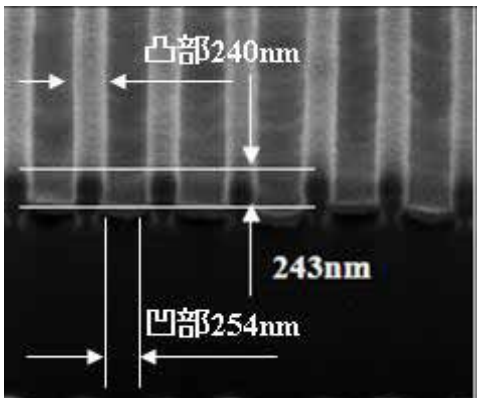

図 3　転写した PMMA の断面形状
（L/S 250nm）

により樹脂へのインプリント実験を行った。樹脂はアクリル（PMMA）とポリカーボネート（PC）の 2 種類とした。また，転写前に型へフッ素系シランカップリング剤の単分子膜を形成することにより離型処理を施した。

図 3 に PMMA フィルムに転写された形状を SEM で観察した結果を示す。全体的に形状の乱れもなく良好に転写されていることがわかった。

また，共焦点顕微鏡で PMMA 樹脂に転写された溝深さより充填率を計算すると，PMMA と PC でそれぞれ 93%と 83%であった。温度，時間，加圧力という充填率に大きく影響すると思われるパラメータを全体的に高めに設定していたため，高い充填率が得られたと考えられる。

3．結　　言

(1) 県内産業へのナノテク技術の適用の可能性を探る目的でナノインプリントを中心に調査を行った。ナノインプリントに関してはアプリケーションはまだ見出されていないため，今後引き続いての検討が必要である。現行のナノインプリントの実力は 100 nm～数十 nm 程度の表面加工精度があると思われる。一方，県内産業においてはマイクロ・サブミクロンオーダの成形技術をいかにレベルアップしていくかが重要であると考えられる。

(2) ナノコンポジットなどの材料開発においては個々の企業独自の技術開発となることが多いが，この領域の評価・分析機器の多くは高価であり，その結果の解析などにも熟練を要する。したがって，分析・評価技術に関して公設試験場の持つ役割が拡大していくと考えられる。

参考文献

1) 谷口　淳，“はじめてのナノインプリント技術”，工業調査会，2005

2) プリンストン大学　Chou 教授 HP http://www.ee.princeton.edu