

平成 17 年度戦略的基盤技術力強化事業
研究開発成果報告概要

管理法人名 (代表者氏名)	財団法人日立地区産業支援センター (理事 櫻村千秋)	所在地	〒316-0032 茨城県日立市西成沢町二丁目 20 番 1 号 (Tel:0294-25-6121)		
技術分野	金型分野	技術区分	超微細・精密・複雑構造部品成形加工金型技術/金型加工技術	研究開発課題	ナノプリントに用いる光透過性ナノ金型に関する研究開発
テーマ名	光硬化型ナノ金型に関する研究開発			研究開発期間	平成 17 年 4 月 1 日～ 平成 18 年 2 月 15 日

1. 委託業務の概要

IT 分野におけるストレージメディアや LSI の製造には、サブ μm スケールのパターン形成技術が適用されており、今後とも、微細化は進行すると予測されている。微細加工に要する製造コストは莫大な金額に達している。また、イオンビームや電子線直接描画による微細化技術ではパターンを基本的には一筆書きで形成しており、高スループット化が困難な状況となっている。

最近、ナノスケールのパターンを簡便に一括転写するナノプリントと呼ばれる新規のリソグラフィ技術が注目されており、欧米は国家プロジェクトとして推進を開始した。特に、光硬化型樹脂に透明な金型をプレスしながら紫外線で樹脂を硬化させる「光硬化型ナノプリント」は、室温で微細なパターンを転写できるため熱膨張を抑制でき、高精度な転写が可能なパターン形成技術である。しかし、石英に代表される光透過性材料からなるナノ金型は市販されておらず、今後の市場ニーズに対応できなくなることは明白である。そのために、ストレージメディアや LSI 等の製造に適用可能な光硬化型ナノプリント用の光透過ナノ金型を市場に投入することを目的として研究開発する。

2. 技術目標値

石英ナノ金型の微細加工技術開発：ガラス加工面内バラツキ：金型中心部および中心より 30mm 外周での孔径誤差が $1\mu\text{m}$ 角領域全面で $\pm 5\text{nm}$ 以内

金型表面での光硬化型樹脂の流動制御：光照射硬化時間 10sec 以内および金型への樹脂残留率 10%以下
再生後パターン転写時の金型への樹脂残留率 15%以下

石英ナノ金型の高耐久化技術の開発：パターン耐久回数 300 回（パターンドメディア用金型を模したパターン形成された石英ナノ金型を表面処理し、300 回の使用において、金型が欠損することなく、樹脂の完全な剥離を実現する。

ナノ金型ハンドリング・実装技術の開発：金型有効 2.5 インチ（62.5mm）において平坦性 $10\mu\text{m}$ 以下で転写時の基板との密着性を確保する。

ナノプリントプロセス・評価の開発：樹脂膜への転写解像度：最小寸法 50nm（62.5mm のディスク基板領域内）

3. 目標値を達成するための解決策と具体的方法

石英ナノ金型の微細加工技術開発：

平成 16 年度までの成果により、50nm ホールパターンを形成する石英加工条件を抽出できた。更に、IT デバイス用石英金型を実現するためには、62.5mm の領域内において、安定した加工形状を得る必要がある。本課題を克服するために、安定した EB 描画条件の抽出と、エッチング時の面内均一性向上のためのプロセス開発を行う。平成 18 年度以降の事業化を見据え、石英原盤の検査方法確立のための基礎実験を行う。

金型表面での光硬化型樹脂の流動制御：

- 1) 光照射硬化時間 10sec 以内および金型への樹脂残留率 10%以下については、高エッチング耐性と樹脂流動性（特に硬化前組成物の粘度）のバランスが重要になる。高エッチング耐性に期待が持てる光分解ラジカル発生型 - メチルスチレンオリゴマーとエッチング耐性が高く重合速度が速い含芳香族ジアクリレートとの組み合わせは粘度が高いことが予想されるため、重合性希釈剤等の添加物の選定、仕込量の関係を把握する。
- 2) 金型洗浄ステップについては、酸素プラズマ処理法では付着高分子汚れの除去に時間とエネルギーを要するが、実際的な方法として短時間処理に必要なプラズマ強度を検討する。さらに、酸素付加空気中加熱法は洗浄ステップ時間の大幅な短縮に効果的であり、30 分以内にステップを完了できれば、量産システムに対応可能な洗浄再生サイクルを構築できると考えられるため、洗浄ユニットを試作し、インライン方式の可能性も含めて検討を行う。
- 3) 再生後パターン転写時の金型への樹脂残留率目標値 15%以下については、平成 16 年度の検討結果からの延長線上にあると認識しており、2.5 インチ 再生金型を用いて評価を行う。

石英ナノ金型の高耐久性技術の開発：

現在表面処理剤として利用しているアクアフォープCFによりパターン付き石英により多数回インプリントを行い、得られるインプリントパターンを評価することで石英金型の欠損の状態を評価し、再処理間隔を明らかにする。

ナノ金型ハンドリング・実装技術の開発：

- 1) 金属バネ式緩衝材を用いた最終構造の分解不可型ハンドリング治具の試作
- 2) 最終構造の撓み調整機能付きハンドリング治具の試作
- 3) ディスク基板へのインプリント可能な最終構造の実装治具の試作
- 4) 大口径オプチカルフラットの採用による、2.5 インチ（62.5mm）内における平坦性の測定法の確立
- 5) ハンドリング・実装治具評価装置の改良

ナノプリントプロセス・評価の開発：

最小寸法 50nm のパターン形状を高精度で、かつ 2.5 インチの領域全面に転写するためには、平成 16 年度の検討で明らかにした転写パラメータ（光照射量、基板温度、加重、レジスト膜厚、金型平坦度）を、2.5 インチ の領域全てで成立させることが不可欠である。そのため、以下のナノプリントプロセスによる IT デバイス用基板の試作とパターンの評価を実施する。

- 1) IT デバイス用ナノパターン形成基板の試作
光金型評価設備による微細パターンの 2.5 インチ 転写実験
微量計測用粗さ計を用いた光硬化樹脂の均一塗布条件および光硬化時の面内樹脂厚分布の検討
荷重及び空気圧を調整した転写条件における樹脂硬化度の検討
- 2) ナノパターンの特性評価
転写パターン精度の SEM、AFM による評価
硬化樹脂ベース層（凸パターン以外の基板上樹脂層）厚さの評価
樹脂層と基板の特定エッチングガスによるエッチングレートの比較

4 . 当該年度における技術目標値の達成状況と意義

石英ナノ金型の微細加工技術開発：

メタルマスクエッチング時の CD ロス(横方向エッチング量)バラツキを ±3%以内に向上すると共に、ガラスのエッチングレートバラツキを ±3%以内に抑制した。本検討内容を応用して、IT デバイス用石英金型を試作し、本年度の数値目標(ガラス加工面内バラツキ：金型中心部および中心より 30mm 外周での孔径バラツキが 1 μm 角領域全面で ±5nm 以内)を達成した。これにより IT デバイス用金型量産化の技術的目処が立った。

金型表面での光硬化型樹脂の流動制御：

- 1) 光分解ラジカル発生型 - メチルスチレンオリゴマーのほか、2-methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiophenon、久保田研究室で開発した新規光重合開始剤を用いて、各種光重合組成物を調製した。ジアクリレート系架橋剤を主モノマーとの重量比 1.0 以下の混合物で十分な低粘度と光重合（硬化）時間 10 秒以内を達成できた。また、使用した樹脂組成物硬化体のエッチング耐性を検討したところ、使用したエッチング条件下で含フッ素モノマー系を主剤とする組成物の耐性が良好であることを見いだした。さらに、いずれの組成物でも樹脂残留率は 10%以下を達成できることを明らかにした。
- 2) 高速硬化型樹脂組成物の重合挙動（配合比による硬化時間変化、体積変化）を検討した結果、用いた主剤モノマーの性質よりも添加する架橋剤の混合比がもっとも大きなファクターであり、特に、架橋剤の添加量が多くなると、硬化時間短縮に効果的であり、硬化後の樹脂の形状安定性も高くなるが、硬化時に架橋に伴う収縮が観察された。この結果から、精密なインプリントを達成するためには、架橋収縮を最小限に抑制するため型の形状に最適な組成を決定する必要があると判断できる。重合物の物性（熱物性、接着性）および硬化後樹脂の温度・湿度による形状安定性については、架橋剤を添加していれば、用いたすべての樹脂組成で良好な結果が得られた。
- 3) 金型再生処理方法として酸素プラズマ処理法、酸素付加熱分解法、近赤外線照射熱分解を用いた検討を行った。総合的に判断して酸素付加熱法が最も確実な石英金型洗浄再生法といえる。

石英ナノ金型の高耐久化技術の開発：

パターンドメディア用金型を模したパターン形成された石英ナノ金型をアクアフォープ CF 処理し、100 回ごと 300 回までの使用時における石英ナノ金型の表面を原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて評価した。石英ナノ金型自身の耐久性を評価する意味で金型の作製不良部分（構造的に脆弱箇所）に着目したが、300 回までの使用で破壊が進行する様子は観察されておらず、良好に金型が形成されている部分では耐久性に全く問題がないと言える。樹脂の剥離に関しては、一部金型に付着する箇所が観察された。しかし、試料では表面処理剤が凝縮したと考えられるナノサイズの突起は 300 回の使用においても全く変化が見られなかったことから、表面処理剤に関しては 300 回以上の耐久性があることが分かった。また、樹脂の剥離の不完全部分はパターンなしの石英金型では観察されておらず、パターンありの石英金型でも正常に剥離が行えている箇所もあることから、樹脂付着部分は石英金型パターンが表面処理剤によりもともと処理できていなかったと考えるのが妥当である。処理方法を改善し石英金型の表面処理剤による被覆率を 100%にすることでパターンドメディアにおいても完全な剥離が期待でき、必要な再処理間隔は 300 回よりは十分長いと推定される。

ナノ金型ハンドリング・実装技術の開発：

- 1) ㈱大貫工業所：撓み調整機能付き平坦化ハンドリング治具において、石英基板 2.5 インチ（62.5 mm）範囲内の平坦性は $17.5\ \mu\text{m}$ となった。技術目標値の平坦性 $10\ \mu\text{m}$ 以下に対しては、 42.5mm 範囲内で平坦性を確保できた。このため、今回開発した撓み調整機能付き平坦化ハンドリング治具は、1.7 インチ以下の光インプリント用石英金型に対しては充分実用可能なことを明らかにした。
- 2) ㈱河村製作所：金型有効 2.5 インチ（62.5mm）範囲内の平面度を $0.1\ \mu\text{m}$ レベルの高精度で測定評価する方法を考案し、実測することができた。薄型の空気加圧・減圧式実装治具を製作し、金型有効 2.5 インチ（62.5mm）範囲内で平坦度 $16\ \mu\text{m}$ 以下を確認した。また、転写時の密着性を確認した。

ナノプリントプロセス・評価の開発：

光金型評価設備を用いた 2.5 インチ ガラス基板への転写実験を実施し、大面積での転写条件を確立した。この転写条件により、 62.5mm のディスク基板領域内でのパターン最小寸法 50nm の形成に成功した。このことにより、IT デバイスに適用できる形状を、本研究で開発したプロセスで作製できる見通しを得たことに大きな意義がある。

5．事業化の目標と当該年度に把握した事業化を取り巻く環境変化

IT分野におけるストレージメディア（磁気記録用ハードディスク等）の製造においては、サブ μm スケールの形成技術が適用されている。平成18年度以降の製品では、より微細化が進行する。しかし、微細パターン作製に適する電子線描画法等によるパターン形成では高スループット化が困難であり、新技術であるナノインプリントによる量産が不可欠となる。特に、熱膨張の影響を受けない光ナノインプリント法による転写プロセスが、ディスクの市場ニーズを満たす最良の方法である。

平成17年10月には、奈良でナノプリント技術に関する国際会議が開催され光硬化型ナノプリントに関する報告が多数あった。量産対応の光ナノ金型は米 Molecular Imprints 社が米 Dupont 社と共同開発を開始したが、商業レベルには至っていない。EUでも2004年から4年間のTheNaPaがスタートし、EVG社主導のNILComコンソーシアムが活動している。当研究は、金型の微細化、金型保持システム、転写プロセスの分野において優位性があり、先行事業化のポジションを保持している。このような情勢から判断し、光硬化型ナノプリントに関しても光ナノ金型に関する需要は、今後、急速に立ち上がる可能性があり、環境の変化に対応することが重要である。