

令和元年5月27日現在

機関番号：23201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04920

研究課題名(和文) ナノインプリント用ガス透過性モールド材料

研究課題名(英文) Gas permeable mold in nanoimprint lithography

研究代表者

竹井 敏 (TAKEI, SATOSHI)

富山県立大学・工学部・教授

研究者番号：90580069

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：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を含めリソグラフィ関連材料や成形プロセスを開発した。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。揮発性溶媒が使えなかった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。大学研究成果物の実用化を進め、地域の科学技術や社会産業の大きな進展に繋げる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノメートルの空孔部分を有する分子の水酸基に光反応基を化学修飾させたナノインプリント用ガス透過性モールド材料の開発により、ナノインプリントモールドが巻き込む空気のかみ込みによる成形不良が改善できる目的がある。ナノインプリント被転写材に揮発性溶媒の使用が可能となり、被転写材の分子系選択性が広がる結果、機能性フィルム等の新製品の高付加価値化が可能となる利点もある。既存の石英や金属等の非ガス透過性モールド材料と異なり、ガス透過性を空孔部分の利用により新たに付与する光硬化性モールド材料は、学術・産業界にとって意義がある。

研究成果の概要(英文)：An approach to nanoimprint lithography using biomass-based porous mold was investigated for the reduction of air trapping and template damage caused by gases such as nitrogen and oxygen generated from imprinted materials. The accuracy of the printed pattern using nanoimprint lithography with the porous transparent mold was improved because of enhanced material adsorption and increased permeability to gaseous species. The use of volatile solvents in the imprinted materials for nanoimprint lithography has been limited because of high pattern failure rates. The printed materials with a 10 wt. % volatile solvent exhibited well-defined nanoscale patterns. Based on this study, acceptable chemistries for the imprinted materials have been expanded, which will be beneficial for future device applications using UV nanoimprint lithography.

研究分野：機能材料

キーワード：インプリント 成形加工 セルロース 植物 金型 モールド ガス透過 多孔質

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ナノインプリントリソグラフィによる微細加工は、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、半導体やMEMSの製造等の試作デバイス、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、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、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、低コスト化が達成でき、三次元や球体・曲面加工、及び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)。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課題があった。

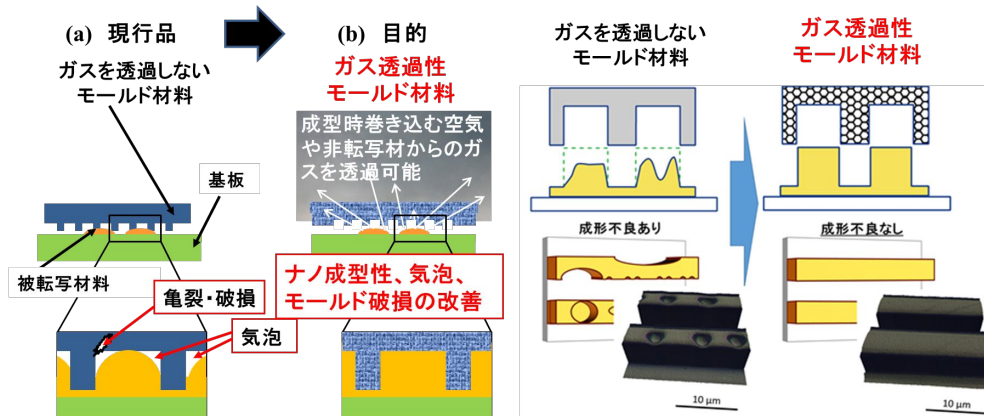


図1 ナノインプリントとガス透過性モールドによる被転写材料の成形不良削減効果

2. 研究の目的

ナノインプリントリソグラフィによる成形不良を改善するため、植物の空孔部分を高度利用したガス透過性モールド材料の設計指針を確立する。ナノメートルの空孔部分を有する分子の水酸基に光反応基を化学修飾させたナノインプリント用ガス透過性モールド材料の開発により、ナノインプリントモールドが巻き込む空気のかみ込みによる成形不良が改善できる目的がある。更に、ナノインプリント被転写材に揮発性溶媒の使用が可能となり、被転写材料の分子系選択性が広がる結果、機能性フィルム等の新製品の付加価値化が可能となる利点もある。既存の石英や金属等の非ガス透過性モールド材料と異なり、ガス透過性を空孔部分の利用により新たに付与する光硬化性モールド材料は、学術・産業界にとって意義がある。

3. 研究の方法

植物の空孔部分を高度利用したガス透過性モールド材料は、主成分として Hydroxypropyl cellulose (HPC)、化学修飾処理させるモノマーとして 2-Methacryloyloxyethyl isocyanate (MOI)、溶媒として Methyl ethyl ketone、触媒として Triethylamine を用いて合成した。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誘導体に必要な添加剤や界面活性剤を混合し、硬化(架橋反応)させたガス透過性モールドを準備した。

4. 研究成果

(1) 基礎評価 ガス透過性

ガス透過試験では GTR テック製 GTR-10ATU を用い、差圧法により酸素のガス透過係数を測定した。測定温度を 30 °C とし、比較用試料として、シリコン、ナノインプリントリソグラフィ用モールド材料として既に利用されているシリコン系樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、及びポリエチレンを使用した。ガス透過係数は高い方から、ポリエチレン、植物の空孔部分を高度利用したガス透過性モールド材料、シリコン系樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、シリコンの順になった。硬化触媒の分子構造と添加量が植物の空孔部分を高度利用したガス透過性モールド材料の酸素のガス透過係数に影響しており、ガス透過性モールド材料の硬化(架橋反応)が重要な設計因子であることが分かった。

(2) 基礎評価 機械的強度

島津製作所製ダイナミック超微小硬度計 DUH-211 を用い、ナノインデンテーション試験を行い、ガス透過性モールド材料の押し込み弾性率を測定した。パーコピッチ圧子を用い、試験力 30 mN による負荷-除荷試験を行い、測定点 5 点の平均値を押し込み弾性率とした。モールド材料として既に利用されているシリコン系樹脂に比べ、酸素のガス透過係数を最適化したガス

透過性モールド材料は、条件に依存するが、1.5倍以上高い押し込み弾性率を示した。植物の空孔部分を高度利用したガス透過性モールド材料は、ナノインプリントリソグラフィ用モールド材料として適用できることが明らかになった。

(3) 応用評価 ガス透過性モールド材料に化学修飾する架橋反応基の影響

重要な設計因子の一つであるガス透過性モールド材料の硬化(架橋反応)を変化させるため、前述のメタクリレート基を有する MOI の代わりに、アクリレート基を持つ 2-isocyanatoethylacrylate を同様に HPC に導入し、ガス透過性モールド材料の化学修飾基の影響についてナノインプリントリソグラフィによる被転写成形材料の成形不良・異物の低減について評価した。加速試験の一例として、ナノインプリントリソグラフィによる成形加工中にガスが生じるアセトン故意に含有させた被転写材料を用いて、MOI 系ガス透過性モールド材料と AOI 系ガス透過性モールド材料とを比較した成形加工条件と結果を図 2 に示す。

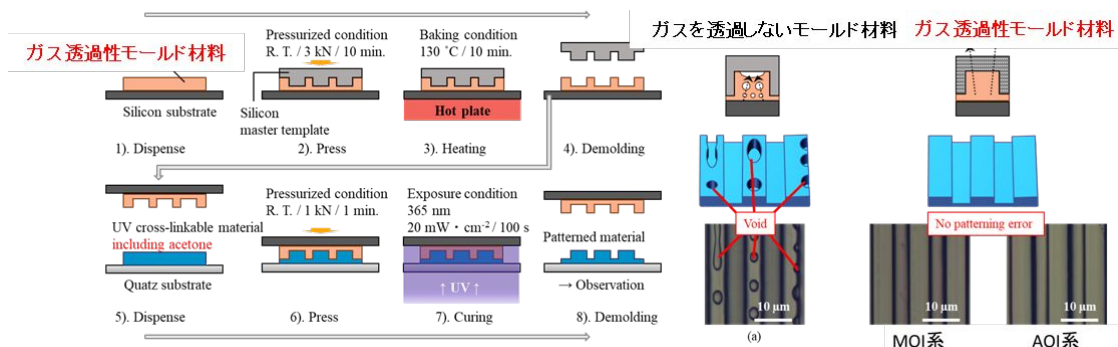


図 2 ガス透過性モールド材料の成形加工条件と化学修飾する架橋反応基の影響

MOI 系ガス透過性モールド材料と AOI 系ガス透過性モールド材料共に、ガス透過性を有しないモールド材料で見られた欠陥を著しく低減できたことがわかった。また、AOI 系ガス透過性モールド材料で転写された被転写材料の異物数は、MOI 系ガス透過性モールド材料でのそれに比べ少なくなっている傾向があることが分かった。特定分野においてガス透過性モールドへの被転写材料の癒着を抑制するため、アクリレート基をもつ AOI を HPC に化学修飾させて、ガス透過性モールド材料を開発することは有効であることが分かった。

(4) 応用評価 ガス透過性モールド材料の耐久性と大面積化

前述のガス透過性モールド材料は、既存のモールド材料である石英や金属と比べると耐久性が劣ることが産業利用上懸念されている。ここでは、単分子フッ素樹脂膜を用いて離型性の優れた植物の空孔部分を高度利用したガス透過性モールド材料を開発した。ガス透過性モールド材料の産業利用性を調査するために耐久防汚性および 3 種類の揮発性溶剤を含有させた被転写材料から繰り返し転写できるリピータビリティ特性を評価した。

ライン&スペース (幅 2 μm) のパターンを有する、一つのガス透過性モールド材料を用いて、インプリントを 100 回行った。被転写材料中に混合した揮発性溶剤アセトンを使用した場合、インプリント回数が増加してもガス透過性モールドに汚れはほとんど無く、ガス透過性モールドと被転写材料のパターンに大きな変化は現れなかった。

また、約 17 倍の機能性プラスチック成形用ガス透過性モールド材料の大面積化を達成できた。先行研究において被転写材料中に含有された揮発性溶媒量を 2 倍にしても高いガス透過性と繰り返し転写性を保持することができ、更に、蒸気圧や溶解性が異なる複数の揮発性溶剤を含有した被転写材料にもガス透過性モールド材料による加工が対応できることが分かった。

まとめ

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を含めリソグラフィ関連材料や成形プロセスを開発し、一部の用途で鍵となる設計指針を解明した。受賞 3 件(内定 1 件含む)と共に、査読有学術論文 15 件、国際会議発表 22 件、出版分担 2 件、及び新聞発表 4 件等にて公開した。更に、本研究支援をきっかけとして、10 件以上の外部民間機関(国や県の機関を含まず)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。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計15件)

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) 046501:1-5.

Seigo 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>.

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.

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.

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.

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.

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.

竹井敏 “水・アルコール現像性植物由来レジストを用いた環境配慮型極端紫外光と電子線リソグラフィ”, *放射線化学会誌* 第106号, (2018) 17-20.

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.

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.

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.

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.

Satoshi Takei, Shinya Nakajima, Kigen Sugahara, Makoto Hanabata, Yoko Matsumoto, and Atsushi Sekiguchi: “Gas-permeable cellulose template for reduction of template damage and gas trapping in microimprint lithography of high volume manufacturing” *Macromolecular Materials and Engineering*, 301(2016) 902-906.

Satoshi Takei, Makoto Hanabata, Kigen Sugahara, Naoto Sugino, Takao Kameda, and Jiro Fukushima: “Green lithography using water-developable sugar-based negative resist materials” *MRS Advances* May, (2016) 1977-1984.

Shinya Nakajima, Satoshi Takei, Ziqi Zhou, Hirotaka Maki, Kigen Sugahara, Makoto Hanabata,

Yoko Matsumoto, and Atsushi Sekiguchi: “Development of nanoimprint lithography template materials using biomass” Journal of Photopolymer Science and Technology, 29(2016) 189-193.

[学会発表](計22件)

Kento Mizui, Haruo Sato, Makoto Hanabata, Satoshi Takei: “Gas permeable mold for defect reduction in nanoimprint lithography” Proc. SPIE (2019) 10958-43.

Satoshi Takei: “Green ethanol-developable lithography processes using positive tone biomass resist material” Proc. SPIE (2018) 1058414.1-1058414.6.

Makoto Hanabata, Satoshi Takei, Shinya Nakajima, Naoto Sugino, Yoko Matsumoto, Atsushi Sekiguchi: “Nanoimprint lithography using gas-permeable template” Proc. SPIE (2018) 1058415.1-1058415.9.

Shinya Nakajima, Kento Mizui, Makoto Hanabata, Satoshi Takei: “Gas permeable template derived from cellulose in ultraviolet nanoimprint” Proc. SPIE (2018) 1058416.1-1058416.6.

Satoshi Takei: “High volume manufacturing of optical MEMS devices using biomass nanopatterning materials and ecofriendly water-developable lithography processes” Proc. SPIE (2018) 10787-27.

Naoto Sugino, Takao Kameda, Satoshi Takei: “Internal structure of metal material with gas permeability function related to MEMS devices” Proc. SPIE (2018) 10787-28.

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.

Makoto Hanabata, Satoshi Takei, Shinya Nakajima, Naoto Sugino, Yoko Matsumoto, Atsushi Sekiguchi: “Nanoimprint lithography using gas-permeable template” Proc. SPIE (2017) 101461.1-101461.8.

Atsushi Sekiguchi, Yoko Matsumoto, Yoshihisa Sensu, Satoshi Takei, Makoto Hanabata: “Effects of phenolic compound addition to fractionated Novolak-based resists to improve resolution capability” Proc. SPIE (2017) 10146K.1-10146K.11.

Satoshi Takei, Naoto Sugino, Makoto Hanabata: “Extreme-ultraviolet and electron beam lithography processing using water developable resist material” Proc. SPIE (2017) 1035414.1-1035414.7.

Satoshi Takei, Naoto Sugino, Makoto Hanabata: “Organic-inorganic hybrid resist materials in advanced lithography” Proc. SPIE (2017) 103541Q.1-103541Q.6.

Shinya Nakajima, Satoshi Takei, Makoto Hanabata, Naoto Sugino, Takao Kameda, Yoko Matsumoto, and Atsushi Sekiguchi: “High resolution patterning of ultraviolet cross-linked resins using gas permeable mold derived from cellulose in nanoimprint lithography” Proc. SPIE (2017) 103541B.1-103541B.6.

Takao Kameda, Naoto Sugino, Satoshi Takei and Makoto Hanabata: “Temperature dependence of viscoelasticity of crystalline cellulose with different molecular weights added to silicone elastomer” Proc. SPIE (2017) 103541E.1-103541E.6.

Naoto Sugino, Shinya Nakajima, Takao kameda, Satoshi Takei and Makoto Hanabata: “Temperature dependency of mechanical properties for crystalline cellulose added to silicone elastomer” Proc. SPIE (2017) 103541F.1-103541F.6.

Shinya Nakajima, Satoshi Takei, Ziqi Zhou, Hirotaka Maki, Kigen Sugahara, Makoto Hanabata, Yoko Matsumoto, and Atsushi Sekiguchi: “Development of nanoimprint lithography template materials using biomass” 33rd International Conference of Photopolymer Science and Technology (2016) A-25 June 22.

Satoshi Takei, Makoto Hanabata, Akihiro Oshima, Miki Kashiwakura, Syoji Ito, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa, and Hiroshi Miyasaka: “Water-Soluble Resist Polymers in Eco-Friendly Electron

Beam Lithography” 10th Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength (2016) 505-506.

Shinya Nakajima, Satoshi Takei, Makoto Hanabata, Yoko Matsumoto, and Atsushi Sekiguchi: “Fundamental study of inedible cellulose-based polymer for disposable thermal crosslinkable template in micro-imprint lithography” 10th Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength (2016) 507-508.

Satoshi Takei: “Fundamental study of green EUV lithography using natural polysaccharide for the use of pure water in developable process” Proc. SPIE 9985 (2016) 99852B.1-99852B.7.

Satoshi Takei, Naoto Sugino, Takao Kameda, Shinya Nakajima, and Makoto Hanabata: “Approach of UV nanoimprint lithography using template with gas-permeable and gaseous adsorption for reduction of air-trapping issue” Proc. SPIE 9985 (2016) 99852C.1-99852C.7.

Naoto Sugino, Satoshi Takei and Makoto Hanabata: “Evaluation of the properties of the permeability film material using cellulose nanofibers” Proc. SPIE 9985 (2016) 99851I.1-99851I.6.

- ②① Takao Kameda, Naoto Sugino, Satoshi Takei and Makoto Hanabata: “Production and evaluation of measuring equipment for share viscosity of polymer melts included nanofiller with injection molding machine” Proc. SPIE 9985 (2016) 99852D.1-99852D.6.
- ②② Satoshi Takei, Makoto Hanabata, Akihiro Oshima, Miki Kashiwakura Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa: “Water developable cellulose resist material in electron beam lithography” RadTech Asia 2016 (2016) 00006 Oct. 24-27.

〔図書〕(計2件)

竹井 敏「ガス透過性モールドを用いたナノインプリント」、応用物理学会ナノインプリント技術ハンドブック編集委員会 監修、ナノインプリント技術ハンドブック、株式会社 オーム社 (2019) 6.14.1-6

竹井 敏「レジスト」、光化学フロンティア、化学同人 (2018) 284-298

〔その他〕

竹井 敏、「砂糖から材料 実用化」、北日本新聞 第1面、28面、平成30年7月31日 (2018)

竹井 敏、「研究成果を有償譲渡 マイクロパターニング材料、富山県立大が実用化」、日刊工業新聞 第1面、平成30年7月3日 (2018)

竹井 敏、「ナノ加工の金型 実用化へ 医療品開発に活用」、北日本新聞 第1面、平成29年5月4日 (2017)

竹井 敏、「ポリ乳酸にナノ加工 細菌の培養時間短縮」、日刊工業新聞 第1面、平成29年4月25日 (2017)

6. 研究組織

研究協力者

研究協力者氏名：富山県立大学 客員教授 花畑 誠

ローマ字氏名：Makoto Hanabata

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。