

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 26 日現在

機関番号：82718

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760112

研究課題名(和文) ガラスを対象とした熱インプリント用電鍍金型の研究

研究課題名(英文) The study of electroforming mold for glass thermal imprinting

研究代表者

安井 学 (Yasui, Manabu)

神奈川県産業技術センター・その他部局等・研究員

研究者番号：80426361

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：微小光学素子やバイオセンサの高性能化に、ガラス表面にサブ波長構造体を形成することが有効である。従来は複雑な半導体工程を使用するが、ガラス表面にサブ波長構造体を形成するガラスナノインプリント技術は有力な加工技術である。本研究は、ガラスナノインプリント技術に必要な金型の作製技術を開発した。はじめに、基板に対するネガ型フォトリソの密着性を改善した。次に、ネガ型フォトリソを用いた電子線描画技術によるレジスト原盤作製技術を開発した。更に、金属イオン濃度を調整することにより微小突起を抑制したNi-W合金電鍍技術を開発し、サブ波長サイズの金属パターンを有する金型を試作した。

研究成果の概要(英文)：In order to enhance the capabilities of micro optical element or biosensor and so on, researches in connection with sub-wavelength structure have been conducted. On the other hand, glass is a superior material in optical property or low self-fluorescent. So glass imprinting that forms sub-wavelength structure on glass surface is drawn attention to. In this study, we studied the method of preparing essential mold for glass imprinting. Resin master was made by electron beam lithography using negative photoresist. Flat Ni-W electroforming was developed by suppression of nodule. And a prototype of alloy electroformed mold in 480 nm pitch for glass nano imprinting was built.

研究分野：工学

キーワード：マイクロ・ナノ加工 電鍍金型 Ni-Wめっき 電子線描画

1. 研究開始当初の背景

バイオチップや微小光学素子などの材料として、光学特性や自家蛍光の低さなどに優れたガラスが検討されている。そして、これらの生産技術に、ガラスを対象とした熱インプリント(ガラス熱インプリント)が有望である。ガラス熱インプリントは、加熱により流動性が増加するガラスのような粘弾性体を成形する技術である。

ガラス熱インプリントでは、金型材料の選定がきわめて重要となる。ガラス熱インプリント用金型では、ガラス状カーボン(Glassy Carbon:GC)製金型が研究されている。GCは加工性に富み、表面の平滑性が高く(M. Yasui et al, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 47 pp. 5167-5170, 2008), ガラスとの濡れ性の面でも優れた材料(伊藤寛明 他, 精密工学会誌, Vol. 70, No. 6, pp. 807-811, 2004)である。しかし、脆性材料であるため、破損し易いという欠点がある。

そこで、筆者らは、ブラウン管用ガラス成形金型の離型層に使用された Ni-W-Mo 膜(吉武優他, 日本国特許公開平 08-188441 (1996).)に着目し、組成に近い Ni-W 膜を金型材料に用いることを提案した。そして、Ni-W 膜がガラスに含まれる Zn をほとんど拡散させないこと(M. Yasui et al, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 48, 06FH08, 2009), Ni-W 膜が光学ガラスに含まれる La に反応しないこと(安井学他, 電気学会論文集 E 部門誌, 第 128 巻, 第 11 号, PP.431 ~ 434, 2008.)を確認し、各種ガラスに対して、Ni-W 膜が離型性に優れた金型材料であることを示した。

更に、筆者らは、金型の作製技術として、フォトリソグラフィと電析技術を組み合わせた Ni-W 電鍍金型を対象として基礎的な検討を実施してきた。一方、近年バイオセンサーの感度向上や太陽電池の発電効率の向上で注目を集める局在表面プラズモン共鳴(localized surface plasmon resonance: LSPR)では、ナノサイズのパターンが要求される。そのため、Ni-W 電鍍金型上のパターンサイズもナノサイズまで小さくする必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、「ナノパターンを有する Ni-W 電鍍金型を開発し、ガラス熱インプリント金型に展開するための基盤技術を確立する」ことを目的として、以下の2点の研究項目を実施した。電子線描画によるエポキシ系ネガ型レジストを用いたナノパターン形成、ナノパターンを有する Ni-W 電鍍金型の試作。

3. 研究の方法

目的で述べたようにナノパターンを有する Ni-W 電鍍金型の開発では、以下の2点が必要である。レジスト原盤作製技術、均一なパターンが形成できる Ni-W 電鍍技術。

においては、Ni-W 電鍍時に発生する水素ガスによりレジストが剥離し易いという課題がある。そのため、密着性に優れた SU-8 をレジストに用いた。また、基板には、ガラスに対して優れた離型性を示す W 基板を選択した。そして、パターンニングには任意な形状を作製できる電子線描画を用いた。

Ni-W においては、パターンのスケールダウンに伴って Ni-W 表面に発生するノジュール(微小突起)が問題となる。水素がノジュールの発生原因であることから、Ni-W 電鍍時に Ni-W 表面から水素を脱離させること、水素の発生自体を減らすことを考えた。揺動装置により、水素脱離の促進を試みた。また、Ni-W 溶液中の金属イオン濃度を上げることにより、水素発生の抑制を試みた。

そして、との結果を合わせてナノパターンを有する Ni-W 電鍍金型を試作した。

4. 研究成果

について、以下に示す。厚み 400nm の SU8 に対して、240nm の正方形を 480nm 周期で電子線描画を行った結果を図 1 に示す。

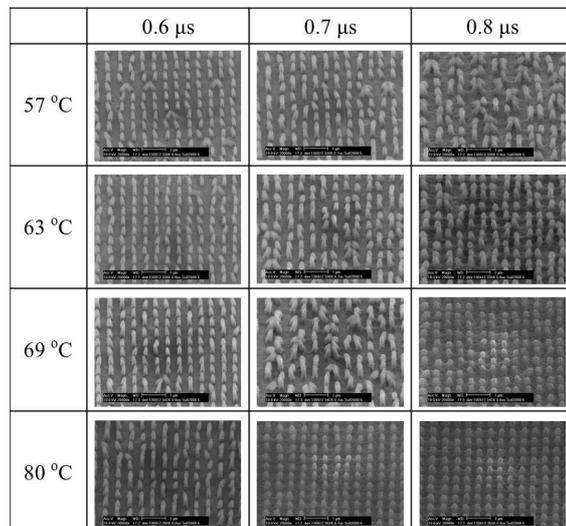


図 1 厚み 400nm の SU8 に対して電子線描画を行った結果

ドーズ時間は 0.5~0.8 μ s、露光後ベイク(PEB)は 57~80 である。なお、0.5 μ s と 0.6 μ s では大差がないため、0.5 μ s のデータは割愛した。

ドーズ時間が増加するにつれてパターンの幅が増加した。また、PEB 温度が高くなるにつれて倒れるパターンは減少し、残渣が発生し易くなった。

残渣の発生原因として、電子線に対して SU-8 は非常に反応し易いため、後方散乱によってパターン間のレジストが硬化することを考えた。そして、後方散乱に対して SU8 の厚みが与える影響をモンテカルロシミュレーションで解析した結果を図 2 に示す。SU8 の厚みを減らすことで、後方散乱係数(BS coefficient)が小さくなることが分かった。

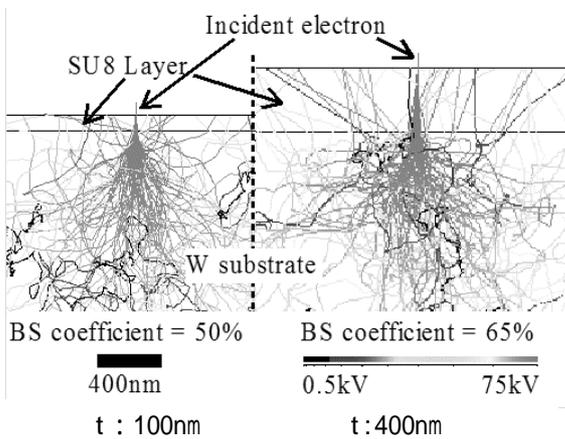


図 2 SU8 の厚みが後方散乱に与える影響をモンテカルロシミュレーションで解析した結果

そこで、SU8 の厚みを 400nm から 100nm に減らした。そして、ドーズ時間を 0.7~0.9 μ s, PEB 温度を 63 に設定して、電子線描画を行った結果を図 3 に示す。すべてのドーズ時間において、残渣を抑制できた。また、ドーズ時間の増加に伴い、パターンの幅が増加した。

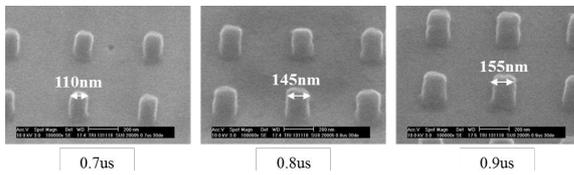


図 3 厚み 400nm の SU8 に対して電子線描画を行った結果

この結果をもとに、W 基板上に形成した高さ:100nm, 480nm 周期の SU8 ナノパターンの SEM 写真を図 4 に示す。パターン全体に残渣が抑制されていることを確認できた。

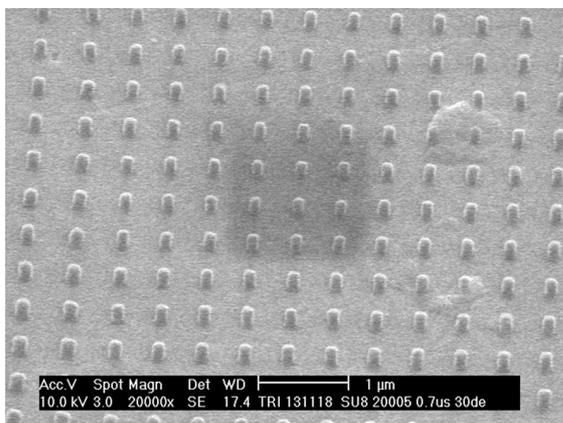


図 4 W 基板上に形成した高さ:100nm, 480nm 周期の SU8 ナノパターンの SEM 写真

について以下に示す。全体の金属イオン濃度を 0.4mol/L に調整し、析出させた Ni-W 膜の表面形状を図 5 に示す。ノジュールが多数発生した。Ni-W 電鍍においては、SU8 のパターン間に均一に Ni-W を析出することが必

要である。

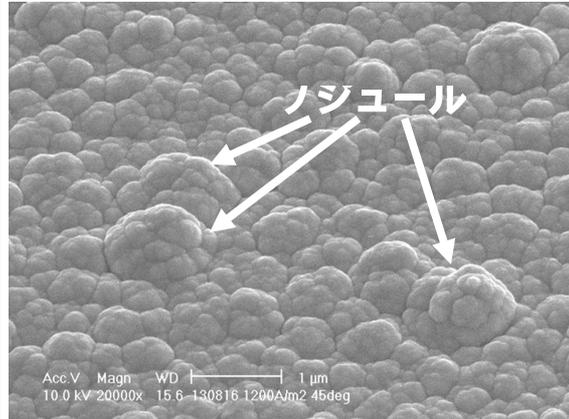


図 5 0.4mol/L の電鍍液から析出した Ni-W 膜表面(傾斜角:45 度)

我々は、Ni-W 表面上のノジュール発生に対して次のような発生過程を考えた。電流効率の低い Ni-W 電鍍では、ランダムに陰極表面に吸着した水素が Ni-W の析出を阻害する。そして、吸着水素はランダムに脱離する。水素脱離が起きた個所に Ni-W が析出する。このようにまばらに析出した Ni-W が、ノジュールを引き起こす。

そこで、Ni-W 表面のノジュールの発生を抑制するために、以下の 2 点を考えた。a) Ni-W 電鍍時に Ni-W 表面から水素を脱離させる。b) 水素の発生自体を減らす。

a) については、揺動装置により Ni-W 表面上の水素脱離を促進させることを試みたが、ノジュールを抑制できなかった。

b) については、電流効率の向上が水素発生の減少に有効であることに注目した。そして、電流効率を高める手段として、めっき液中の全体の金属イオン濃度を高めることを提案した。実験では、全体の金属イオン濃度 1.0mol/L に調整し、Ni-W 膜を析出させた。Ni-W 膜の表面形状を図 6 に示す。図 5 に比べてノジュールが抑制できた。

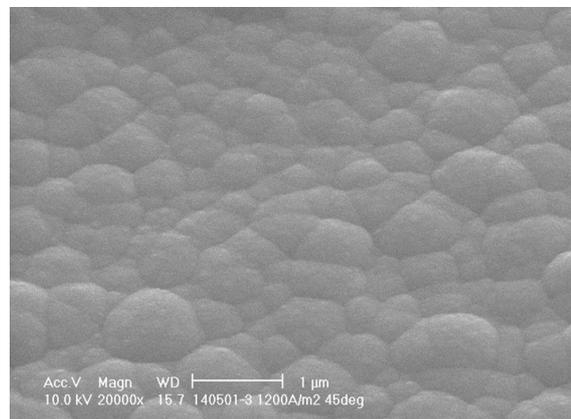


図 6 1.0mol/L の電鍍液から析出した Ni-W 膜表面(傾斜角:45 度)

そして、図4に示したSU8ナノパターンに上記のNi-W電鍍を行った結果、図7に示すように均一な金属製ナノパターンを形成できた。周期は480nmであった。

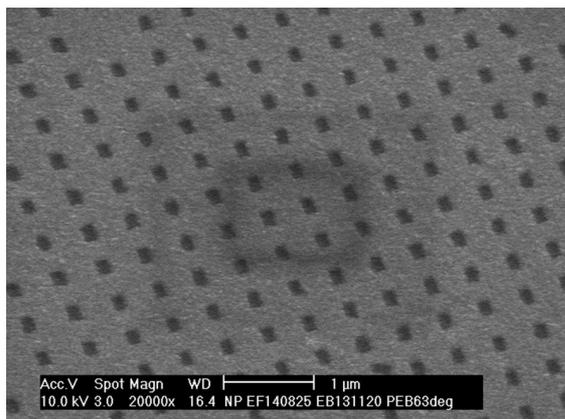


図7 480nm周期の金属製ナノパターン

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

M. Yasui, E. Kazawa, S. Kaneko, R. Takahashi, M. Kurouchi, T. Ozawa, and M. Arai : Effects of post exposure bake temperature and exposure time on SU-8 nanopattern obtained by electron beam lithography, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 53, 11RF03 (2014).

M. Yasui, S. Kaneko, M. Takahashi, H. Ito, M. Arai, Y. Hirabayashi, T. Ozawa, and R. Maeda : Property Variation of Ni-W Electroformed Mold for Micro-Press Molding, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 52, 11NJ05 (2013).

安井学, 金子智, 高橋正春, 伊藤寛明, 荒井政大, 平林康男, 小沢武, 前田龍太郎: 珪酸ガラスを対象とした熱インプリント用 Ni-W 電鍍金型の作製, 日本機械学会論文集 (A 編), 第 79 巻 800 号, pp.507-511 (2013)

[学会発表](計7件)

M. Yasui, S. Kaneko, M. Kurouchi, H. Ito, T. Ozawa and M. Arai : Effect of metal ion concentration in Ni-W plating solution on surface roughness of Ni-W film, ISPlasma 2015, C1-P-47 (2015).

M. Yasui, S. Kaneko, M. Takahashi, T. Sano, Y. Hirabayashi, T. Ozawa and R. Maeda : Thermal Imprinting for Aluminum Alloy Using Ni-W Electroformed Mold, 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2014), 7P-11-105 (2014).

安井学, 伊藤寛明, 荒井政大, 金子智, 小沢武, 黒内正仁, ガラスインプリント用 Ni-W 電鍍金型のパターンの微細化に関する研究, 日本機械学会 2014 年度年次大会, J2220101, 2014 年 9 月 8 日, 東京 (東京電機大学)

M. Yasui, E. Kazawa, S. Kaneko, R. Takahashi, M. Kurouchi, M. Arai, T. Ozawa : Study of SU-8 electron beam lithography on the W substrate for Ni-W mold, ISPlasma 2014, 05pP55 (2014).

安井学, 金子智, 高橋正春, 佐野孝史, 平林康男, 小沢武, 前田龍太郎, Ni-W 電鍍金型を用いたマイクロ成技術の開発, (一社)日本機械学会機械材料・材料加工部門 第 21 回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2013), 619, 東京 (首都大学東京) 安井学, 金子智, 高橋正春, 佐野孝史, 平林康男, 小沢武, 前田龍太郎, Ni-W 電鍍金型を用いたアルミ合金の微細プレス成型に関する研究, 日本機械学会 2013 年度年次大会, J212022, 2013 年 9 月 10 日, 岡山 (岡山大学)

M. Yasui, S. Kaneko, M. Takahashi, H. Ito, M. Arai, Y. Hirabayashi, T. Ozawa, R. Maeda: Property of Ni-W Mold after Multiple Thermal Imprint, 5rd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, P2080C (2013).

[図書](計 件)

[産業財産権]
出願状況(計 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織
(1)研究代表者

安井 学 (MANABU YASUI)
神奈川県産業技術センター・電子技術部・
主任研究員
研究者番号：80426361