

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年9月3日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H03860

研究課題名(和文)モノマー超薄膜の光重合とナノスケールでの力学物性の均一化

研究課題名(英文)Leveling nanometer-scale mechanical properties of photopolymerized monomer ultrathin films

研究代表者

中川 勝(Nakagawa, Masaru)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：10293052

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究により、溶融シリカのナノすきまにおいて重合性モノマーの粘度が、バルク状態に比べて増加する現象を明らかにした。粘度増加が起こる超薄膜領域の厚さがモノマーや表面修飾分子の化学構造により変化することを明らかにした。界面科学におけるArrhenius-Andrade-Eyringの粘度式に代わる、新たな粘度式が不可欠である結論を導いた。重合性官能基消費率の高い硬化薄膜をレジスト材料に用いることで、硬化薄膜内のヤング率の斑を低減でき、酸素反応イオンエッチングにおけるレジスト形状の変化が小さいことが確認され、本研究で開発したレジスト材料が寸法精度の良いレジストマスクとして機能することを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題は、フラッシュメモリなどの半導体産業で日本企業が世界を先導しているナノインプリントリソグラフィに係わる研究内容である。次世代の線幅20nm以下での直接ナノ加工の信頼性を上げるために、光ラジカル重合で得られる紫外線硬化型分子液体の硬化薄膜の研究を行い、レジスト材料となる硬化薄膜に存在するナノメートルスケールでの力学的な不均一性の発主要因を学術的に解明した。本研究成果は、日本の産業力強化に資する高信頼性のナノ加工技術へとつながると考えている。

研究成果の概要(英文)：This study demonstrated that the increase in monomer viscosity was induced in nano-gaps between unmodified and modified fused silica surfaces. The states of ultrathin films, in which the monomer viscosity increased in comparison with bulk, were changed by chemical structures of monomers and surface modifiers. It was concluded that a new equation instead of Arrhenius-Andrade-Eyring in the field of Surface Science was needed on the basis of Surface Molecular Science. The use of resist materials showing a high consumption rate of photopolymerizable group improved the homogeneousness of nanometer-scale Young modulus in the nanometer-thick resist films, leading to nanometer-scale matters with high size fidelity to resist masks after lithography process involving dry etching processes.

研究分野：高分子材料化学

キーワード：光ラジカル重合 超薄膜 ナノギャップ ナノ加工 ミクロゲル 原子間力顕微鏡 ドライエッチング
ナノインプリント技術

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

1. 研究開始当初の背景

フォトリソグラフィを主軸とした半導体デバイスに資する最先端のナノ加工技術が進歩する一方で、更なる微細化に伴う工程数や装置コストの増加が問題となっている。鋳型のモールドを用いた紫外線照射成形方式の光ナノインプリントリソグラフィ(UV-NIL)は、工程数や装置コストの大幅な削減が可能となるナノ加工技術として注目されている。

本研究代表者は、線幅 22nm サイズの CMOS 半導体デバイス開発に資する UV-NIL での量産離型の研究(*Microelectron. Eng.* **2015**, *133*, 134)で、残膜の厚さ(モールド凸部に対応して成形されたレジスト凹部の厚さ)が薄くなると、成形レジストパターンの倒壊の傾向にあること、基板のドライエッチング欠陥の増加傾向にあることの現象に遭遇した(*Langmuir* **2015**, *31*, 4188)。既報の共振ずり測定の研究(Y. Shimazaki, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 7661)で、マイカ基板同士のナノすきまにモノマーが存在するとモノマー粘度が著しく増加する現象に注目し、レジスト倒壊とエッチング欠陥増加の現象がナノすきままでのモノマーの粘度増加と因果関係があるのではないかと着想した。UV-NIL での欠陥減少を学術的に理解するには、実際に使用するモールド材料である溶融シリカのナノすきままでの研究が不可欠であると考えに至った。

2. 研究の目的

本研究では、固体界面の影響を受けてモノマーの粘度が増加したナノすきまに存在するモノマー薄膜は、バルクのモノマーの流体特性が異なるので、「モノマー超薄膜」と定義した。モノマー超薄膜の流体特性を研究し、光ラジカル重合並びに硬化薄膜の力学物性に与える影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究目的を達成するために、以下の7つの項目を立てて研究を推進した。

- (1) 平滑なナノ薄膜の作製法の確立
- (2) モノマーを媒体としたシリカのナノすきままでの表面力の計測
- (3) 離型促進分子層と反応性密着分子層の修飾によるモノマー超薄膜領域の変化の計測
- (4) 光ラジカル重合による重合性官能基消費率の計測
- (5) 光重合条件による重合性官能基消費率の改善
- (6) 硬化薄膜のナノスケールでのヤング率マッピング
- (7) ドライエッチングによるパターン欠陥の評価

以下に、各項目の成果概要を記す。

4. 研究成果

(1) 平滑なナノ薄膜の作製法の確立

高粘度の光硬化性液体を基板上に位置選択的に配置する方法として、レーザー加工孔版印刷法を開発した(特許 6005698 号)。従来のメッシュ孔版での印刷欠陥と印刷液滴の不均一性を解決するために、ピコ秒パルスレーザー加工を施したポリイミド(PI)孔版を開発した(*Jpn. J. Appl. Phys.* **2016**, *55*, 06GM01)。パルスエネルギーや繰返し周波数を調節することで、膜厚 12.5 μm の PI 孔版の口径を 5 から 11 μm の範囲で制御し、粘度 11.0Pa \cdot s の光硬化性液体の一滴の体積が 0.02 から 0.54pL (ピコリットル) の範囲で制御できることを示した(*J. Vac. Sci. Technol. B* **2017**, *35*, 06G301)。所定の範囲に任意の位置に加工孔を形成させるためのレーザー加工システムを構築し、印刷する液滴の数で基板上に配置した光硬化性液体の総体積を決定できるようにした。ここで一定面積に成形できれば硬化薄膜の膜厚を制御できるので、モールド表面と基板表面で液体の伸展を防止する表面処理法を考案して、膜厚数 nm から 150nm の範囲で平滑な硬化薄膜の作製法を確立した。

(2) モノマーを媒体としたシリカのナノすきままでの表面力の計測

溶融シリカ薄膜が約 0.2nm の二乗平均平方根表面粗さ(RMS 粗さ)を示すことを原子間力顕微鏡(AFM)で確認し、溶融シリカ薄膜を配置した表面力測定によりナノすきままでのモノマー状態の計測を行った。初めに計測が容易な低粘度のモノマーとして 1,10-decanediol diacrylate (AC10)を計測対象とした。AC10 を媒体とした表面力測定において、シリカナノすきま間に働く表面力を再現性良く計測するには、溶融シリカ表面の親水化が必要であり、ppm オーダーでのモノマーに含まれる水分量の管理が必要であることを示した。AC10 はナノすきまの距離が 6nm から表面力が増加し、モノマーの構造化の存在が示唆され、6nm 以下でモノマー超薄膜が形成されていることがわかった(*AIP Advances* **2018**, *8*, 25122)。モノマーの化学構造に水酸基のない AC10 に対して、水酸基を 2 つ有する 70PA (dipropanoic acid (1-methyl-1,2-ethandiyl)bis[oxy(2-hydroxy-1,3-propanediyl)] ester)と、水酸基を 3 つ有する GDD (glycerol 1,3-diglycerolate diacrylate)を比較対象モノマーとして表面力を計測した結果、30nm を超える長距離から表面力が増加し始めることがわかり、水酸基を有するモノマーではシリカ表面に存在するシラノール基との水素結合相互作用が強く、また、モノマー間での水素結合形成により、長距離からモノマーの構造化が存在することが示唆された(*Langmuir* **2018**, *34*, 9366)。

(3) 離型促進分子層と反応性密着分子層の修飾によるモノマー超薄膜領域の変化の計測

モールドから硬化薄膜を剥離するとき生じる離型力を低下させるために、モールドの表面自由エネルギーを低下させる表面処理を施す。離型のための表面処理剤から形成されるモールド表面の分子一層をここでは離型促進分子層という。離型促進分子層を形成させるために、本研究では、chlorodimethyl(3,3,3-trifluoropropyl)silane (FAS3-Cl)と tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyltrimethoxysilane (FAS13)を使用した。AFM より離型促進分子層で表面処理が施された後も、RMS 粗さが約 0.2nm を維持していることを確認して、共振ずり測定によりモノマー超薄膜領域がモールド表面に存在する分子によって影響を受けるか調べた。モノマー AC10 では、未修飾シリカで 6nm、FAS3-Cl 修飾シリカで 4nm のナノすきまの距離からモノマー粘度の増加が始まることがわかった。FAS13 修飾シリカでは 9nm から 1nm まで jump-in する現象が起こった。FAS3-Cl の離型促進分子層の存在により、モノマー超薄膜の領域が低下することが明らかとなり、世界トップクラスの直径 7nm のピラー型硬化樹脂の光ナノインプリント成形に成功した(*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 6591)。未修飾シリカ、FAS3-Cl 修飾シリカ、FAS13 修飾シリカの 3 種類のナノすきまで水酸基含有モノマー 70PA と GDD の共振ずり測定により、FAS3-Cl の離型促進分子層の存在がモノマー超薄膜領域の距離の低下をもたらすことを明らかにした(*Langmuir* **2018**, *34*, 9366)。

一方で、基板と硬化樹脂の界面に硬化樹脂の密着性を向上させるために配置する分子層を密着分子層とここでは呼ぶ。シリカ表面に反応性離型促進分子層を形成する 3-(acryloyloxy)propyl-trimethoxysilane (ACL) と 3-(methacryloyloxy)propyltrimethoxysilane (MCL)で表面処理を施したシリカ表面では、MCL 修飾シリカに比べて ACL 修飾シリカの方が、モノマー AC10 のモノマー超薄膜領域を広くすることが明らかになった。モノマーと同種の重合性官能基を有する密着促進分子層では、モノマーの構造化が起こりやすいという新たな知見を得た(*Chem. Lett.* **2019**, *48*, 943)。

以上より、モノマーのバルク状態と比べて、ナノすきまでモノマーの粘度が増加する現象が明らかになった。界面科学の分野では、ナノすきまに分子が閉じ込められると移動するための活性化エネルギーが増加するため、粘度が増加するという、Arrhenius-Andrade-Eyring の粘度式がある。本研究では、ナノすきまのモノマー粘度がモノマーの化学構造や表面修飾分子の種類によって変化することを明らかにした。界面分子科学に基づく、新たな粘度式を研究する必要があることが本研究から導かれた。

(4) 光ラジカル重合による重合性官能基消費率の計測

前述のジアクリレートモノマー GDD を主剤とする光硬化性液体において、光ラジカル重合による重合性官能基の消費率を照射型示差走査熱量測定(photo-DSC)により計測した。波長 365nm の光強度(I)が 100mW/cm² と 330mW/cm² で比較した結果、重合熱(ΔH)が $I^{0.5}t$ (t は照射時間)に従うことがわかり、重合性官能基の消費率が約 40%で漸近することがわかった。光ナノインプリントでの高速成形に資する 0.1s でのレジスト成形が可能なことを示した(*Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1373)。薄膜での重合性官能基の消費率を追跡するため、シリコン基板上に金薄膜を配置して 50-150nm の光硬化性液体の薄膜を作製し、FT-IR により計測をした。膜厚に対して有意な重合性官能基の消費率の違いは認められなかった。また、光重合開始剤の種類により重合性官能基の消費率が大きな影響を受けることがわかった。金薄膜の金属粒塊の存在による光化学反応への影響を考慮する必要があり、FT-IR 測定では、膜厚 20nm 以下のモノマー超薄膜での重合性官能基の消費率を求めることが現状困難であることがわかった。

(5) 光重合条件による重合性官能基消費率の改善

photo-DSC によりジアクリレートモノマーの反応転化率を向上させることを本項目では検討した。対象とするモノマーは、ドライエッチング後にエッチング欠陥を生じる bisphenol-A 骨格を持つ二官能モノマーを選択した。光重合開始剤を Irgacure 907 から Irgacure 369 に変更することで、重合性官能基の消費率を約 21%から約 32%に改善できた。また、類似化学構造の低粘性モノマーと混合することで、レーザー加工孔版印刷が可能な 11Pa \cdot s の粘度に調節でき、この時、46%の官能基転化率を達成できることがわかった。二官能モノマーであるので 50%の消費率はほぼすべてのモノマーが重合に関与したことに相当する。よって、高い反応率を示す光硬化性液体(NL-SU1)の開発に成功した(*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 178)。

(6) 硬化薄膜のナノスケールでのヤング率マッピング

ナノ触診 AFM により押し込み深さ約 3nm の状態で計測を行い、得られた硬化薄膜のヤング率マッピングを計測した。押し込み深さの影響を無視できる 10 倍以上の膜厚に相当する 30nm, 50nm, 100nm の各種硬化膜を作製して、マッピング測定を行った。photo-DSC で求められたバルクでの重合性官能基の消費率が低い硬化薄膜では、重合反応が進行したヤング率の高いミクロドメインと残存モノマーが多く存在すると考えられるヤング率の低いミクロドメインが存在することがわかった。重合性官能基の転化率が高い硬化薄膜では、ミクロドメイン間でのヤング率の差が小さくなる傾向があった。シリコン基板と金基板では、ナノ触診 AFM で観察されるミクロドメインのヤング率に差があることがわかった。光重合開始剤の金表面への吸着が

起こっている系の存在が示唆された。Irgacure 907 の光重合開始剤では、金薄膜表面の硬化膜のヤング率が膜厚に依存した結果が得られたのに対し、Irgacure 369 の光重合開始剤では、シリコン基板上でヤング率が膜厚に依存しない結果が得られ、対照的な結果となった(応用物理学会, 2016)。この有意な差異が発現した理由についてはさらに異なる測定手段での確認が必要であるという結論に至った。

(7) ドライエッチングによるパターン欠陥の評価

重合性官能基消費率 21% のレジスト A と 46% のレジスト B を比較することで、ドライエッチングに対する影響を調べた。評価には AFM を用い、算出平均粗さ (R_a) と最大平均粗さ (R_z) を評価指標に用いた。消費率が低いレジスト A の平板で成形した硬化薄膜は、(R_a , R_z) = (0.51nm, 4.87nm) を示し、残膜除去に使用する酸素反応性イオンエッチング後に (0.67nm, 6.51nm) を示した。また、金属をエッチングする際に使用するアルゴンイオンミリング後に (0.34nm, 3.47nm) を示した。このことより、酸素反応性イオンエッチングがレジスト膜の不均一構造の形成に関与していることが明らかとなった。一方、消費率の高いレジスト B では、硬化薄膜は (0.36nm, 4.06nm) を示し、酸素反応性イオンエッチング後に (0.43nm, 4.02nm)、アルゴンイオンミリング後に (0.28nm, 4.81nm) となることがわかり、消費率の高いレジスト B の方がドライエッチングプロセス中のレジスト形状の変化が小さいことが明らかとなった。以上のことから、消費率の高い硬化薄膜をレジスト材料に用いることで、硬化薄膜内のヤング率の斑を低減でき、酸素反応イオンエッチングにおけるレジスト形状の変化が小さいことが確認され、レジスト形状を転写するための寸法精度の良いレジストマスクとして機能することが示唆された。実際に、成形形状特性に優れた光硬化性液体 NL-SK1 をインプリント成形層にし、本研究で開発されたレジスト機能の高い NL-SU1 を反転層とした、reverse-tone 方式で、金のスプリントリング共振器を作製した結果、線幅並びにギャップ幅に有意な差異が認められ、ナノインプリントリソグラフィで得られる金のナノ加工成形体の形状の改善を行うことができた (Bull. Chem. Soc. Jpn. 2018, 91, 178)。ドライエッチング後の実際の欠陥発生数や線幅粗さなどの詳細の評価は今後の課題として残された。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 18 件)

- (1) S. Ito, M. Kasuya, K. Kurihara, M. Nakagawa
Selection of Polymerizable Functional Group of Adhesive Monolayer to Control Monomer Viscosity under Confinement in Silica Nano-Gaps
Chem. Lett., 48, 943-946 (3 pages) (2019)
<https://doi.org/10.1246/cl.190273> (査読有)
- (2) Y. Ozaki, S. Ito, T. Nakamura, M. Nakagawa
Sequential infiltration synthesis- and solvent annealing-induced morphological changes in positive-tone e-beam resist patterns evaluated by atomic force microscopy
Jpn. J. Appl. Phys., 58, SDDJ04 (8 pages) (2019)
10.7567/1347-4065/ab0496 (査読有)
- (3) T. Nakamura, N. Endo, S. Ito, R. Kuroda, M. Nakagawa
Surface modification of polyimide laser-drilled screen-printing masks for low-viscosity liquids in print-and-imprint method
Jpn. J. Appl. Phys., 58, SDDJ06 (6 pages) (2019)
10.7567/1347-4065/ab138c (査読有)
- (4) T. Nakamura, K. Seki, K. Nagase, M. Nakagawa
Pulsed laser drilling of engineering plastic films to fabricate through-hole membranes for print-and-imprint method
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 43, 289-292 (2018)
10.14723/tmrsj.43.289 (査読有)
- (5) S. Ito, M. Kasuya, K. Kurihara, M. Nakagawa
Surface forces between hydrophilic silica surfaces in a moisture-sensitive oleophilic diacrylate monomer liquid
AIP Advances, 8, 025122 (8 pages) (2018)
10.1063/1.4991630 (査読有)
- (6) M. Nakagawa, T. Uehara, Y. Ozaki, T. Nakamura, S. Ito
Visualization of organic/inorganic hybridization of UV-cured films with trimethylaluminum by scanning transmission electron microscopy and energy dispersive x-ray spectroscopy
J. Vac. Sci. Technol. B., 36, 06JF02 (7 pages) (2018)
10.1116/1.5047822 (査読有)
- (7) S. Ito, M. Kasuya, K. Kawasaki, R. Washiya, Y. Shimazaki, A. Miyauchi, K. Kurihara, M. Nakagawa
Selection of diacrylate monomers for sub-15 nm ultraviolet nanoimprinting by resonance shear measurement

- Langmuir, 34, 9366-9375 (2018)
10.1021/acs.langmuir.8b01881 (査読有)
- (8) K. Ochiai, E. Kikuchi, Y. Ishito, M. Kumagai, T. Nakamura, M. Nakagawa
Development of UV-curable liquid for in-liquid fluorescence alignment in ultraviolet nanoimprint lithography
Jpn. J. Appl. Phys., 57, 06HG02 (5 pages) (2018)
10.7567/JJAP.57.06HG02 (査読有)
- (9) Y. Ozaki, S. Ito, N. Hiroshiba, T. Nakamura, M. Nakagawa
Elemental depth profiles and plasma etching rates of positive-tone electron beam resists after sequential infiltration synthesis of alumina
Jpn. J. Appl. Phys., 57, 06HG01 (6 pages) (2018)
10.7567/JJAP.57.06HG01 (査読有)
- (10) T. Uehara, S. Sato, S. Ito, H. Yano, T. Nakamura, M. Nakagawa
Development of UV-curable resins suitable for reverse-tone lithography for Au metamaterials using a print and imprint method
J. Vac. Sci. Technol. B., 91, 06JF02 (7 pages) (2018)
10.1116/1.5047822 (査読有)
- (11) E. Kikuchi, Y. Ishito, S. Matsubara, T. Nakamura, M. Abe, M. Nakagawa
Principle and observation of fluorescence moiré fringes for alignment in print and imprint methods
J. Vac. Sci. Technol. B., 35, 06G303 (8 pages) (2017)
10.1116/1.4990844 (査読有)
- (12) S. Ito, E. Kikuchi, M. Watanabe, Y. Sugiyama, Y. Kanamori, M. Nakagawa
Silica imprint templates with concave patterns from single-digit nanometers fabricated by electron beam lithography involving argon ion beam milling
Jpn. J. Appl. Phys., 56, 06GL01 (6 pages) (2017)
10.7567/JJAP.56.06GL01 (査読有)
- (13) S. Ito, M. Kasuya, K. Kurihara, M. Nakagawa
Nanometer-resolved fluidity of an oleophilic monomer between silica surfaces modified with fluorinated monolayers for nanoimprinting
ACS Appl. Mater. Interfaces, 9, 6591-6598 (2017)
10.1021/acsami.6b15139 (査読有)
- (14) 中川 勝
期待のナノインプリントリソグラフィ、現状と今後の課題
応用物理, 85, 480-484 (2016)
<https://tech.nikkeibp.co.jp/dm/atcl/feature/15/355148/070500012/?ST=SP&P=4> (査読有)
- (15) Y. Ishito, H. Yano, N. Hiroshiba, S. Kubo, M. Nakagawa
Condition Determination of Ultraviolet Light Exposure for High-Throughput Nanoimprinting
Chem. Lett., 45, 1373-1375 (2016)
10.1246/cl.160663 (査読有)
- (16) T. Uehara, A. Onuma, A. Tanabe, K. Nagase, H. Ikedo, N. Hiroshiba, T. Nakamura, M. Nakagawa
Viscosity range of UV-curable resins usable in print and imprint method for preparing sub-100-nm-wide resin patterns
J. Vac. Sci. Technol. B., 34, 06K404 (2016)
10.1116/1.4963374 (査読有)
- (17) M. Nakagawa, S. Kaneko, S. Ito
Demolding in Ultraviolet Nanoimprinting Assisted by a Nanoscale Lubricating Fluid Layer of Condensed Alternative Chlorofluorocarbon
Bull. Chem. Soc. Jpn., 89, 786-793 (2016)
10.1246/bcsj.20160107 (査読有)
- (18) M. Nakagawa, A. Nakaya, Y. Hoshikawa, S. Ito, N. Hiroshiba, T. Kyotani
Size-Dependent Filling Behavior of UV-Curable Di(meth)acrylate Resins into Carbon-Coated Anodic Aluminum Oxide Pores of around 20 nm
ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 30628-30634 (2016)
10.1021/acsami.6b10561 (査読有)

[学会発表](計 50 件)

(招待講演 18 件, 一般講演 38 件)

(2015 年 8 件, 2016 年 15 件, 2017 年 7 件, 2018 年 17 件, 2019 年 3 件)

<https://researchmap.jp/read0143910/>

- (1) 中川勝, 「ナノインプリント技術における表面・材料・プロセスの科学」, 第 13 回表面技術展・会議(ASTEC2018), 2018 年 2 月

〔図書〕(計 1 件)

(1) 中川 勝 (第 8 編 6 章担当 ナノインプリント技術における光機能材料)
シーエムシー出版, 光機能性有機・高分子材料における新たな息吹 (監修 市村國宏),
333(319-333 担当) (2019)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

業績リスト (中川研)

<http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/nakagawa/html/results.html>

researchmap 中川勝

<https://researchmap.jp/read0143910/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：中嶋 健

ローマ字氏名：Nakajima, Ken

所属研究機関名：東京工業大学

部局名：物質理工学院

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：90301770

研究分担者氏名：久保 祥一

ローマ字氏名：Kubo, Shoichi

所属研究機関名：国立研究開発法人物質・材料研究機構

部局名：機能性材料研究拠点

職名：主任研究員

研究者番号 (8 桁)：20514863

研究分担者氏名：廣芝 伸哉

ローマ字氏名：Hiroshiba, Nobuya

所属研究機関名：早稲田大学

部局名：理工学術院

職名：講師

研究者番号 (8 桁)：40635190

(2)研究協力者 なし