

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 24 日現在

機関番号：32690

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340079

研究課題名(和文) 高静水圧処理による環境負荷の少ない微細構造の洗浄方法に関する研究

研究課題名(英文) Study on efficient removal method of microstructure by using high hydrostatic pressure

研究代表者

清水 昭夫 (Shimizu, Akio)

創価大学・理工学部・教授

研究者番号：20235641

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：モールドと呼ばれる微細構造を持った金型を樹脂に押しつけ微細構造を簡易に低コストで量産できるナノインプリントという加工技術が注目されている。この有用な方法でも転写を繰り返すと樹脂がモールドに付着してしまう問題が指摘されている。そこで本研究では従来の方法よりもより効果的にモールドに付着した樹脂を除去する方法として高静水圧処理検討した。その結果、効率的な除去条件を決定できたとともにそのメカニズムの解明を行うことができた。

研究成果の概要(英文)：Nanoimprint Lithography (NIL) is known as a low cost and simple method to manufacture microstructures. In the technology, there is a problem that the resin adheres, but the efficient removing method have not been reported yet. In this study, I propose the effective removing method of resin adhered on mold by high hydrostatic pressure treatments and its mechanism.

研究分野：物理化学

キーワード：高静水圧 洗浄 微細構造

1. 研究開始当初の背景

微細構造洗浄方法の現状

材料の表面に微細構造を加工する手法として金型を使った射出成形のほか、切削や研磨が使われてきた。しかし、最近、装置が簡易で高スループットのため、低コストで量産できるナノインプリントという微細加工技術が注目をあびるようになった。この方法は樹脂をモールド(型)と基板で挟み込み、ナノメートルオーダーのパターンを転写する微細加工技術で、(1)塗布、(2)プレス、(3)転写(UV光または熱)、(4)離型、の4つの過程からなり非常に単純なプロセス(図1)で行われ、半導体デバイス、ストレージメディア、バイオ、光学部材など多方で、実用化への取組みが進んでいる。

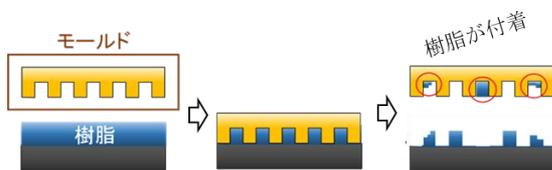


図1 ナノインプリントの概念図
(樹脂の付着)

しかし、構造が複雑で、高アスペクト比になるに伴い、削りかすや汚れ、転写の繰り返しで樹脂が付着するという問題がある。これら除去するためには洗浄液が接することが必要条件であるが今後構造が微細で複雑化、高アスペクト比のために微細構造に入っていらず、従来のウエットやドライプロセスでは洗浄が難しくなっていることが懸念されている。さらに、洗浄液としてフェノール、トルエン、キシレン、トリクロロエチレンあるいは過酸化アンモニウムの強アルカリ性溶液やギ酸、フッ酸・硫酸・塩酸といった強酸が使われることが多く使用者への健康被害や環境汚染が懸念されるといった課題がある。従って、今後ますます小さくなることが予想される微細構造の洗浄技術の確立は微細構造を有する製品の生産効率を上げることが期待される。さらに、ナノインプリントのモールドのように樹脂が付着して使えなくなった物をリサイクルすることができるとともに人体・環境への負荷を減らすことに大きく貢献できる。

以上の背景をもとに微細構造の洗浄方法として高圧力の利用を提案する。高圧力を利用する場合2つの方法がある。(a)通常に加圧では単に力かけることになり、変形や破壊が起こる。(b)一方、加圧する対象物を溶液の入った容器に入れ、その溶液を加圧する静水圧に処理がある。この方法であれば生卵を400 MPaで処理しても割れないことから微細構造を壊す可能性はきわめて少ないと考えられる。また、通常非常に小さな気泡ができてしまうと潰すことが難しいが、加圧処理すると気泡は簡単に潰すことができる。さら

に、どんな形状の微細構造であっても洗浄液を浸透させることができる。従って、モールドと付着物(汚れ)の間にわずかな隙間があればそこに洗浄液が入り、しかも高圧であるため剥ぎ取り効果が期待できる。

従って、静水圧を用いることで微細構造に付着した樹脂の除去効率を大幅に向上させることが出来る事が期待される。また、もし力学的効果であれば洗浄液としては水でも洗浄効率が上がる可能性がある。また、洗浄液を用いても加圧は密閉系で行うために洗浄液の使用量が少量ですむとともに回収が可能である。さらに、反応性が高圧と常圧で異なり洗浄液濃度が低くても洗浄効果が得られることが期待される。

2. 研究の目的

微細構造に付着した汚れを高静水圧処理で密閉容器内で効率よく除去する。洗浄対象物を洗浄液に浸けて静水圧で加圧することで通常では浸透しにくい複雑で微細構造でも洗浄液を浸透させることが可能であり非常に高い洗浄効率が期待される。高圧では疎水性相互作用が減少するため疎水性(油等)が取れやすくなる。ナノプリント用モールド(金型)や半導体ウエハの微細構造洗浄には環境負荷の大きい強酸・強アルカリ・有機溶媒が広く用いられているが十分な効果は得られていない。そこで、洗浄液を回収しやすい密閉系で環境負荷のない水等を洗浄液として用い、高静水圧処理による微細構造を効率よく洗浄条件の確立とメカニズムの解明を行う。

3. 研究の方法

(1) 洗浄用モールド作製

モールドは協同インターナショナルのアスペクト比1(高さ10 μm、幅10 μm、間隔10 μm)のホール、ドット、ラインの3つのパターンが刻まれたシリコン製のモールドを用いた(図2)。

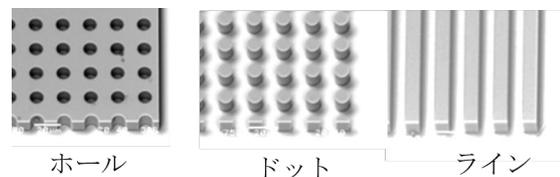


図2 モールドに刻まれた微細構造の写真

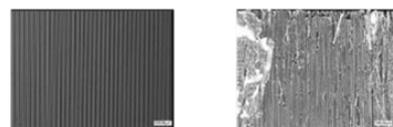


図3 左：樹脂が付着していないモールド、
右：樹脂が付着したモールド

熱可塑性樹脂はポリメタクリル酸メチル(アクリル樹脂)、UV硬化樹脂は東洋合成の

PAK-01 をそれぞれ用いた。モールドへの樹脂の付着は熱硬化性樹脂ではモールドに樹脂をスピンコートし、その後、熱プレスすることで付着させた。UV 硬化樹脂はスピンこと後に UV 照射し、固めて付着させた (図 3)。

(2) 高静水圧処理

樹脂が付着したモールドは洗浄液を満たしたシリコ ンチューブとテフロン栓で作成した内部セル (図 4) に入れ、それを水で満たした高压容器にセットした。(容量約 5 mL) 加圧は手動ポンプで行う。500 MPa まで加圧可能で、400 MPa に達するまでの時間は 2 分以下である。温度は高压容器の周りに恒温水を循環させ最大 50 の温度で制御した (図 5)。



図 4 高压処理用内部セル

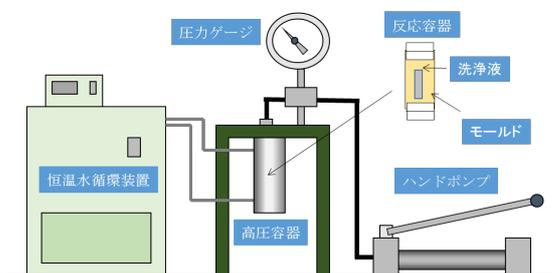


図 5 高静水圧処理装置の模式図

(3) 除去率の確認

樹脂除去率は、モールドを電子顕微鏡またはデジタルマイクロスコップで撮影し、処理前の付着した樹脂の面積と樹脂除去・洗浄操作を行った後に付着している樹脂の面積を求めその比から決定した。

4. 研究成果

(1) アクリル樹脂 (PMMA) の除去条件

PMMA は吸引した程度では人体に悪影響のないエタノールで除去できる可能性が予備実験である程度予測できていたので詳しく除去条件を検討した。、まず、常圧で温度 (25 および 45) の影響を調べた。その結果、100 分までは全く除去されず、8 時間後でも 10 ~ 30% と非常に低かった。次に 400 MPa で処理したところ 25 では 18 サイクル (1 サイクルは加圧 5 分、減圧して常圧で放置 15 分、今後 1 サイクルはそれぞれの時間は条件により異なるものの常圧での静置と加圧処理の組み合わせを示す) で 25% 以下であったが 45 では 12 サイクルで 90% 以上の非常に高い除去が可能であることがわかった。そこで、モールドを作製するときに用いられ、PMMA を溶かすことができことから付着した PMMA 樹脂の除去に最も適した洗浄液の一つと考えられる酢酸エチルを洗浄液に用いてエタノールと同様の条件で除去効果を調べた。モールド

の微細構造のパターンにより除去率の違いはあるが 25 および 45 とともに浸漬時間が 60 分程度で除去率約 60 ~ 80% の一定値になった。一方、400 MPa では加圧 5 分、減圧 15 分の 1 サイクルだけで 25 で約 70 ~ 90%、45 では約 80 ~ 95%、さらに 45、400 MPa では 10 サイクルでどのパターンに付着した樹脂も 99% 以上除去できるという結果が得られた。従って、酢酸エチルおよびエタノールを洗浄液として用いると 25 ・常圧では十分な除去はできないが高温 45 ・高压 400 MPa 処理ではほぼ 100% 近い除去率が得られるとともに、酢酸エチルではより短時間 (サイクル数が少なく) で効率よく除去できるということが示唆された。

(2) UV 硬化樹脂の除去条件

UV 硬化樹脂を効果的に溶解させる溶液は知られておらず、種々の有機溶媒で除去効率の高いものを探したところフェノールが有効であることがわかった。しかしフェノールの融点は 40 付近で室温では固体であるため水に溶解させて用いた。まず、常圧 50 (引火点が低いため)、フェノール飽和 (8 w/v%) 水溶液で 10 時間浸漬後の除去率を調べた。ドットパターンでは除去率は最大で約 80% 程度となったが、ホールおよびラインパターンにおいて除去率は約 10% ~ 30% 程度であった。さらに温度を 60 に上げて 10 時間浸漬したところ、ホールパターンでは最大で約 90% 程度にまで除去率が上がったが、ラインパターンでは 30% 程度であった。樹脂の付着を再現性よく行うことは難しくデータのばらつきが大きくなってしまったがこの洗浄液条件ではまだ除去率は不十分であることがわかった。そこで、フェノール濃度を高めるためにエタノールに溶解させて 41 w/v% フェノール / エタノール溶液で洗浄を行った。その結果、高エタノール、高温、高静水圧処理でより効果的に樹脂が除去できる可能性が示唆された。

(3) 常圧でフェノールが UV 硬化樹脂へ与える影響

モールドに付着した UV 硬化樹脂がフェノール溶液中で静水圧処理することで効率的に除去できる理由を明らかにするため、約 1cm 角の UV 硬化樹脂を作成し、種々の濃度のフェノール / エタノール溶液に浸漬し溶解性、浸漬前後の重量変化、浸漬後の硬度・形状変化からフェノールの UV 硬化樹脂への影響を調べた。樹脂ブロックを 3 mL の 0、20、40、60、80、100 w/v% フェノール / エタノール溶液に 10 時間 50 で浸漬させた。その後、表面をエタノールで洗い流し付着したフェノールを洗い流した後に 50 の恒温器中で約一晩乾燥させて浸漬前の重量との比較、形状の観察および硬度測定を行った。また、浸漬後の浸漬液を回収し吸収スペクトルを測定することで樹脂が溶解したかどうか調べ

た。まず、樹脂の形状を観察した結果、フェノール濃度が高くなるに伴い、樹脂のひび割れや破片状および細かい粒状になった。硬度は浸漬前の樹脂ブロックが 75 であったのに対し、0、20、40、60、80、100 w/v%の各フェノール/エタノール溶液に浸漬後はそれぞれ 67、57、56、63、50、45 に減少し、フェノール濃度が高いほど硬度が低下した。浸漬の前後で樹脂の重量を比較するとフェノール濃度が高いほど増加する傾向が見られ 100%フェノールで浸漬後に最大 9%程度増加することが分かった。この結果は浸漬することによりフェノールが樹脂中に浸透していき、浸漬後に乾燥しても内部に取り込まれたままの状態にあることを示していると考えられる。さらに、浸漬後に浸漬溶液の吸収スペクトルを測定しても樹脂のピークは観測されず溶解していたとしても吸収スペクトルの検出限界以下の非常に微量である事が示唆された。従って以上の結果より、常圧において樹脂はフェノールには溶解しない（これまでの結果で様々な溶液を試したがフェノールより効果的な浸漬液は無かった）。しかし、フェノール濃度が高いほど浸漬液が樹脂内部に浸透し樹脂をもろくする効果がある事が明らかとなった。

次に、フェノールの融点が 40 付近であるため室温では 100%フェノールは扱いづらいので 80 w/v%フェノール/エタノール溶液で浸漬温度の影響を 20、30、40、50 の 4 温度で調べた。その結果、樹脂は 50 以下ではひび割れや破片状や細かい粒状にならない、また、浸漬前後の樹脂の有意な重量変化も 50 以下では観測されなかった。従って、50 以上でないと浸漬液が樹脂内部に浸透せずダメージも与えにくいことから、処理温度は 50 以上が良いこと示唆された。

(4) 高圧下でフェノール溶液が UV 硬化樹脂への影響

常圧で樹脂へのダメージが大きかった 80 w/v%フェノール/エタノール溶液中で常圧と同じ 50 浸漬 10 時間という条件で 400 MPa で加圧処理を行った。その結果、常圧で観測された樹脂のひび割れや破片状および細かい粒状への変化といった形状変化は少なくとも確認できなかった。硬度も浸漬前の樹脂ブロックが 78 であったのに対して浸漬後は 72 とわずかに減少したのみで常圧で処理後の 45 に比べて非常に変化が少なく高い硬度を維持することがわかった。さらに、浸漬前後の樹脂の重量の比較から、400 MPa で浸漬後は最大でも 3%以下であり、常圧の最大 9%という値に比べ非常に少ないことがわかった。

(5) 効率的に付着樹脂を除去する加圧処理時間および常圧で放置する時間の検討

予備実験および本研究のこれまでの結果から常圧より高圧、高圧でも単に加圧した状

態で長時間放置するより加圧、減圧を繰り返した方がより効率である事が示されている。樹脂へのダメージは高圧下より常圧下の方が大きいことがわかった。従って、常圧・50 の条件で樹脂をフェノール溶液に浸漬し 10 時間まで詳細に調べた。その結果、形状、重量変化、硬度ともに約 90 分までは時間と共に変化するがそれ以上 10 時間まではほぼ変化が観測されなかった。従って、常圧で浸漬する時間は 2 時間が妥当であることが示唆された。

(6) 静水圧処理による効率的な樹脂除去メカニズムの提案

予備実験の結果を踏まえて研究開始段階では高静水圧処理を行うことで付着した樹脂とモールドの隙間に洗浄液が効率的に入っていくとともに洗浄液により樹脂が膨潤あるいは浸透していきもろくなる、さらに加減圧の繰り返しの物理的な力で剥ぎ取り効果が働くことで除去できたと考えていた。高圧で長時間おいても効果が少なかったのは物理的な作用の回数が少ないのが主要原因と考えていたがそうではなく常圧のほうが単に樹脂へのダメージという点では影響が大きい可能性が高いことが本研究結果から示唆された。以上の結果を総合的に考えると高圧処理で付着している樹脂とモールドの隙間に効率的に洗浄液が浸透する。また、常圧では効率的に樹脂の中にフェノールが浸透し、樹脂の膨潤やダメージを与える。さらにこのような状態の樹脂を加圧・減圧すると圧縮・膨張作用により樹脂にダメージを与えて壊す。従って長時間加圧下状態を維持するより、加圧減圧を繰り返した方が樹脂の除去には効果が高いというメカニズムが考えられた。さらに、このメカニズムの仮説を裏付けるものとして高静水圧処理後のモールドを観察してみると、特にライン状の微細構造においてよく観察できたがラインに沿った長い樹脂がきれいに浮いてきてほかの除去された樹脂と絡み合っていて固まりとなっていることが分かった。したがって、観察結果からもフェノールで樹脂が溶解したのではなくモールドと樹脂の接着性を弱めて浮き上がらせることで除去できた可能性が高いことが示唆された。

(7) 高静水圧処理によるモールドに付着した樹脂の除去メカニズムの検証実験

提案した高静水圧処理によるモールドに付着した樹脂の除去メカニズムが正しいかどうか、ホール、ドット、ラインパターンなどのモールドに付着した UV 硬化樹脂の除去実験を次の 3 つの条件で検証実験を行った。

高静水圧処理を行わない常圧浸漬 10 および 20 時間処理、

常圧浸漬 15 分間の後に加圧保持 5 分間の繰り返しを 10 回、(予備実験含めてこれまで行ってきた条件)

常圧浸漬2時間の後に加圧保持5分間を10回（本研究結果から得られた至適条件）

その結果、の処理で50~60%、の処理で50~80%、の処理では86~96%（一部再付着と考えられる樹脂が観測されて100%とはならなかった）の樹脂除去率が得られた（図6）。従って、全ての微細構造パターンにおいて、本研究で得られた至適条件の常圧浸漬2時間の後に加圧保持5分間を10回繰り返すことで、非常に効果的に付着樹脂を除去できることが実験的に示された。

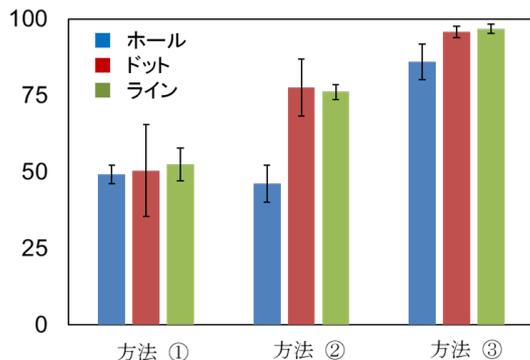


図6 方法 ~ で処理後の樹脂除去率 (n=3)

また、本研究で提案した効率的樹脂除去メカニズム（図7）が妥当であることが示唆された。

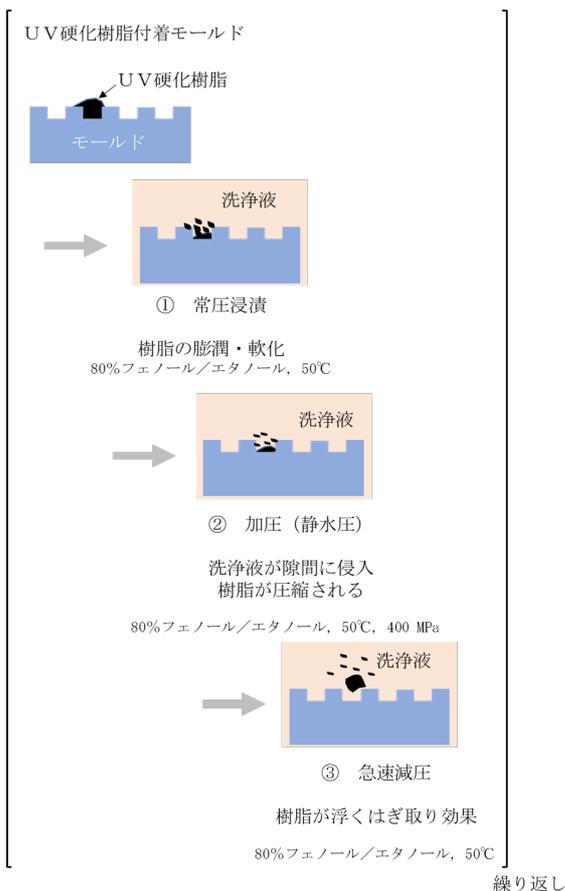


図7 高静水圧処理で微細構造に付着した樹脂が効果的に除去できるメカニズムの概念

5. 主な発表論文等

（研究代表者に下線）

〔学会発表〕(計 3件)

南出拓真, 梶原勇太, 清水昭夫

「モールドの微細構造に付着した樹脂除去条件に関する研究」

第56回高圧討論会

2015年11月 広島県広島市

T.Minamide, Y.Kajiwara and A.Shimizu

「Removal of adhered UV-curable resin to the microstructure of mold by high hydrostatic pressure treatment」

環太平洋国際化学会議 2015 (The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem))

2015年12月 Honolulu, Hawaii (USA)

南出拓真, 梶原勇太, 清水昭夫

「モールドの微細構造に付着したUV硬化樹脂の効率的除去条件に関する研究」

第57回高圧討論会

2016年10月 茨城県つくば市

<引用文献>

佐藤 淳一、「図解入門よくわかる 最新半導体リソグラフィの基本と仕組み」,

2011年, 秀和システム, p. 210

S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, Impact of sub-25 nm vias and trenches in polymers, Appl. Phys. Tess. 67, 3114-3116 (1995)

梶原 勇太 2011年度創価大学大学院修士論文

曾根 伸一郎 2012年度創価大学大学院修士論文

<引用文献>

〔その他〕

研究室ホームページ

<http://shimizulab.wixsite.com/soka-shimizu-lab/untitled-lqp6w>

創価大学理工学部教員紹介ページ

http://rikou.soka.ac.jp/professors/kyouseisouzou/a_shimizu

本研究に関係した卒業・修士論文

南出拓真 2014年度創価大学卒業論文

松下華澄 2014年度創価大学卒業論文

南出拓真 2016年度創価大学大学院修士論文

6. 研究組織

(1)研究代表者

清水 昭夫 (SHIMIZU Akio)

創価大学・理工学部・教授

研究者番号：20235641