

機関番号：11301

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20350103

研究課題名 (和文) 熱ナノインプリント対応金属加工用レジスト高分子薄膜の究明

研究課題名 (英文) Study of polymer thin films for processing of metal thin films in thermal nanoimprint lithography

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

研究成果の概要 (和文) : 金属薄膜と高分子レジスト薄膜との界面を光反応性単分子膜の化学結合形成により密着させることを特徴とする界面化学結合型熱ナノインプリントリソグラフィの学理を目的とし、金属薄膜の湿式加工に適する熱可塑性高分子レジスト薄膜の究明を行った。光反応性基と効率よく結合形成する高分子の種類、ウェットエッチングと電解めっきに適した高分子の種類と最適分子量の存在、分子量に依存した高分子薄膜への水溶液の透過現象、高分子薄膜の加熱加圧成型の均一性を確認できる蛍光レジストの有効性を論証した。

研究成果の概要 (英文) : Thermoplastic polymer thin films showing resist property suitable for wet processing of metal thin films on substrates were studied for scientific understanding of reactive-monolayer-assisted thermal nanoimprint lithography using photoreactive adsorbed monolayers which form chemical covalent bonds at resist polymer and metal interface. We demonstrated the kind of thermoplastic polymers effectively grafted to photoreactive groups, the kind of thermoplastic polymer and its optimum molecular weight suitable for metal wet etching and electrodeposition, molecular-weight-dependent permeation behavior of etching aqueous solution through resist polymer thin film, and usefulness of fluorescent resist to visualize patterned shapes of resist thin films by thermal nanoimprinting.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,700,000	2,310,000	10,010,000
2009年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	13,900,000	4,170,000	18,070,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・繊維材料

キーワード：高分子構造・物性、微細加工、ナノ材料

## 1. 研究開始当初の背景

フォトリソグラフィ法と湿式ウェットエッチングによりプリント配線基板等のマイクロサイズの金属薄膜の微細加工を行える。現状、工業的な湿式プロセスでの銅や金の配線パ

ターン作製では10 $\mu$ m程度の線幅が下限となっている。有機画像形成用フォトレジストを金属の湿式エッチングや電解析出用レジストに転用していること、レジスト-金属界面の界面機能分子制御の学理が進んでいないことが、

高分子薄膜のレジスト機能の不完全さ、さらには金属薄膜の微細加工における形状信頼性の低下を招いている原因ではないかという仮説を立てた。一方で電子線リソグラフィ法と真空成膜工程を含むリフトオフを組み合わせてナノサイズでの金属薄膜加工が可能であるが、描画時間が長い、描画面積に制限があるなどから結果として生産コスト高を招き、デバイスの量産は限られた種類で行われている。

1995年にChou教授らが提案した熱ナノインプリントリソグラフィ法は、電子線リソグラフィの量産面を補完する新たなナノ加工技術として注目されている。乾式プロセスのリフトオフには有効性が明示されているが、生産性向上とコスト削減を実現しうる湿式プロセスへの展開は、同様に界面機能分子制御の不完全さから未だ多くの問題を抱えている。金属薄膜のナノ加工を、高信頼性と量産性を兼ね備えて可能とする方法は未だないのが現状である。

## 2. 研究の目的

本研究では、感度向上のために極性官能基に富むフォトリソレジストを金属加工用レジストに転用する従来の方法とは逆の考え方を提案する。すなわち、湿式レジストに適する高分子薄膜形成材料を究明し、熱ナノインプリント法により画像形成させる考え方である。ポリスチレンを熱ナノインプリント対応ウエットエッチング用レジストとして用いる場合、光反応性ベンゾフェノン基含有アルキルチオール誘導体を金基板の表面処理剤として用いるとレジスト薄膜の加熱加圧による成型形状が改善されることを原理的に確認している。光反応性基による界面機能分子制御が何故起こるのかを解明することを第1の目的とした。光反応性単分子膜の使用を特徴とする新規な熱ナノインプリント法を金属薄膜のナノ加工基盤技術として位置づけ、水溶液系湿式プロセスである、金属を酸化的に溶解除去するウエットエッチングや電気化学的な還元反応で金属を析出させる電解析出に適する、非極性な高分子薄膜材料が何であるか、その高分子材料がどのような物性を示すものであるか明らかにすることを第2の目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) グラフトポリマー層の形成の確認とポリスチレン薄膜脱濡れ抑制発現の関係及びウエットウエットエッチングへの影響の解明

① 基板に製膜した膜厚 20nm の金薄膜に光反応性チオール誘導体の単分子膜を溶液浸漬法で作製した。ポリスチレン含有トルエン溶液をスピン塗布した後、波長 254nm で計測した各露光量の紫外線を照射して、160°C で 10 分間熱処理を施し、ポリスチレン薄膜の形状変化を光学顕微鏡で観察し、脱濡れによる薄膜の破壊が起こる温度を調べた。固有振動数

の一致を避けるために重水素化ポリスチレンを用いて、金基板上での和周波振動分光スペクトルを測定し、露光量の増加に伴う官能基の変化を調べた。マスク露光と溶剤洗浄後の金基板表面を原子間力顕微鏡で調べ、グラフト層の形成を調べた。

② 熱ナノインプリントリソグラフィで得られたポリスチレン薄膜パターンをレジストマスクに用いて、市販の金用ヨウ素系水溶液、クロム用硝酸酸性水溶液、銅用塩化銅含有水溶液をウエットエッチング液により各金属薄膜をエッチングし、走査型電子顕微鏡 (SEM) により形状を観察した。

(2) 低露光量で光誘起グラフト反応を起こすベンゾフェノン誘導体と熱可塑性高分子の探索

① 高分子薄膜中でのベンゾフェノン基の光化学的な消費の FTIR による追跡とグラフト光生成物のゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) による解析を行った。ベンゾフェノン系モデル化合物として、ベンゾフェノン、4-メトキシベンゾフェノン、2-デシルオキシ-4-メトキシベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノンを用いた。露光量の増加によるカルボニル基の減少からベンゾフェノン基の光化学的な消費を追跡した。

② 前項で効率よくグラフト光生成物を形成する 4-メトキシベンゾフェノンを用い、4 種類の熱可塑性高分子 [ポリスチレン、ポリ (ビニルトルエン)、ポリ (メタクリル酸メチル)、ポリ (メタクリル酸ベンジル)] の薄膜中でのベンゾフェノン基の光化学的な消費とグラフト光生成物の形成を前項と同様に調べた。

(3) ウエットエッチングと電解めっきに適した高分子の種類と分子量依存性の有無の検討

① 熱可塑性高分子にポリスチレン、ポリ (ビニルトルエン)、ポリ (メタクリル酸メチル) を用いて成型した薄膜パターンをウエットエッチング用レジストマスクとして金薄膜パターンの形成挙動を SEM により追跡した。異なる重量平均分子量のレジスト薄膜パターンを用いて金薄膜のパターン形成に違いがないか調べた。

② 上述の手法と同様に金電解析出に適する熱可塑性高分子の種類と分子量を金薄膜パターンの SEM 観察により評価した。

(4) 高分子薄膜への水溶液透過現象の可視化

① 紫外線照射を施した膜厚約 0.1 $\mu$ m の分子量 10kg mol<sup>-1</sup> のポリスチレン薄膜に金用ウエットエッチング水溶液を所定時間毎に滴下し、流水洗浄後の金薄膜の浸食面積を二値化による画像処理にて算出した。エッチング液滴下前のプリバーク時間を成形時間と同じ 10 分間とし、プリバーク温度を変化させて侵食挙動の変化を調べた。

②前述と同様の評価方法で異なる分子量の単峰性ポリスチレンを用いて金薄膜の侵食挙動を観察した。最もレジスト機能に優れた分子量のポリスチレン薄膜について残膜除去と同じ UV/オゾン処理を施し、レジスト機能を示す膜厚の下限を調べた。

#### 4. 研究成果

(1) グラフトポリマー層の形成に基づく熱可塑性高分子レジスト薄膜の脱濡れ及び異常ウェットエッチングの抑制効果の発現機構の解明に成功

①レジスト薄膜の脱濡れ抑制がグラフト層の形成に基づくことを論証：脱濡れによるレジスト薄膜の形状破壊を流動性の高い小さな分子量  $2.2 \text{ kg mol}^{-1}$  の単峰性ポリスチレンを用いて調べた結果、 $254 \text{ nm}$  での露光量  $1.0 \text{ J cm}^{-1}$  で光反応性単分子膜のポリスチレン薄膜の脱濡れが起こらなくなることが明らかとなった。より大きな分子量  $10.8, 120, 995 \text{ kg mol}^{-1}$  においても脱濡れが抑制され、必要露光量を  $2.0 \text{ J cm}^{-1}$  と決定した。和周波発生振動分光スペクトル測定により光反応性単分子膜に含まれるベンゾフェノン構造由来のカルボニル基がほぼ一致した露光量で減少したこと、ポリスチレン薄膜のマスク露光と溶剤洗浄後に基板表面を観察した原子間力顕微鏡像により、マスク形状に一致したポリスチレンのグラフト層が存在すること（図1）を明らかにした。よって、光反応性単分子膜によるグラフト層の形成がレジスト薄膜の脱濡れ抑制の直接的原因であることを示した。

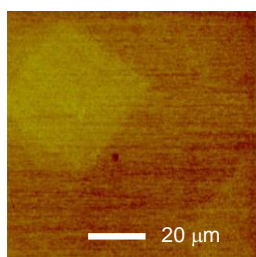


図1 光反応性単分子膜上に形成されたポリスチレンのグラフト層の原子間力顕微鏡位相像。254nmでの露光量  $1.0 \text{ J cm}^{-1}$  で明部にフォトマスク形状のグラフト層が形成されていることがわかる。

②グラフト層形成による金薄膜エッチング解像度の向上並びに他金属への応用に成功：金薄膜表面に直接形成させたポリスチレン薄膜、光反応性単分子膜上に形成させて紫外線照射を施していないポリスチレン薄膜、光反応性単分子膜上に形成させて紫外線照射を施したポリスチレン薄膜の3種類を用いて、熱ナノインプリントによるポリスチレン薄膜の加熱加圧成型と残膜除去、ウェットエッチングを施した時の形状変化をSEMで追跡観察した。その結果、グラフト層が形成す

る紫外線照射を施したポリスチレン薄膜においてのみ熱ナノインプリントによる成型加工が可能であること、また、レジストマスク形状に従った金薄膜パターンを線幅  $100 \text{ nm}$  まで作製できることを明らかにした。光反応性単分子膜の使用を特徴とする熱ナノインプリントリソグラフィ法を界面化学結合型熱ナノインプリントリソグラフィと名づけた。同様な手法で銀およびクロムと銅の薄膜を検討し、各種金属薄膜のウェットエッチング加工が可能であることを示した（図2）。

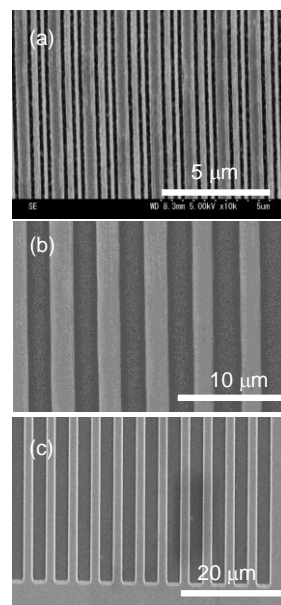


図2 ウェットエッチング工程を含む界面化学結合型熱ナノインプリントリソグラフィにより得られた各種金属薄膜基板の走査型電子顕微鏡像。(a) 金, (b) 銅, (c) クロム

(2) 低露光量で光誘起グラフト反応を起こすベンゾフェノン誘導体と熱可塑性高分子を決定

①4-メトキシベンゾフェノン構造が適した光反応性基であることを論証：FTIR測定により紫外線露光波長でのモル吸光係数の大きな順にカルボニル基が光化学的に消費され、4-メトキシベンゾフェノンは3番目、ベンゾフェノンは4番目と消費効率が悪いことがわかった。一方、GPCによる光生成物の解析で、逆にベンゾフェノンが57%と最も効率よくグラフト体を形成し、次いで54%の4-メトキシベンゾフェノンであることがわかった。4-ベンゾフェノンオキシアルキル基を有する分子が単分子膜形成分子に適した化学構造であることを明らかにした。

②4-メトキシベンゾフェノンがグラフト体を形成する熱可塑性高分子を決定：ポリ（ビニルトルエン）、ポリスチレンの順で低露光量でもグラフト体を形成できることを明らかにした。Gaussian03により計算した結果、

高分子鎖の最外化学構造の C-H 結合の解離結合エネルギーとベンゾフェノン構造のカルボニル基の光化学的な消費と相関が認められた。精密重合による分子量制御が容易なポリスチレンを最適な熱可塑性高分子とした。

(3) ウエットエッチングと電解めっきに適した高分子の種類と最適分子量の存在の解明に成功

①  $995\text{kg mol}^{-1}$  未満のポリスチレンが金薄膜のウエットエッチングレジストに適していることを論証：図 3 に示したウエットエッチング得た金薄膜パターン形状からポリスチレンとポリ（ビニルトルエン）がレジスト機能に優れることを明らかにした。熱ナノインプリント成型で汎用のポリ（メタクリル酸メチル）では金属配線のエッジラフネスの増加やレジストマスク部における欠陥形成が起こることが明らかとなった。分子量の大きな  $955\text{kg mol}^{-1}$  の単峰性ポリスチレンは熱ナノインプリント成型形状に均一化に時間が要すること、それにより金薄膜パターン形成においても欠陥形成が起こりやすいことが示唆された。

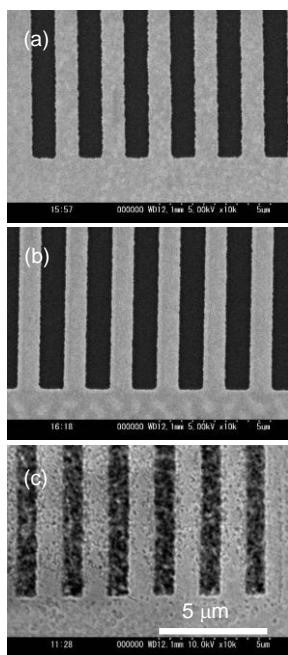


図 3 異なる熱可塑性高分子の薄膜をレジストマスクに用いて得られた金薄膜の走査型電子顕微鏡像。(a) ポリスチレン、(b) ポリ（ビニルトルエン）、(c) ポリ（メタクリル酸メチル）

② 分子量  $10\text{kg mol}^{-1}$  のポリスチレンが金電解析出のレジストに適していることを論証：ポリ（メタクリル酸メチル）では、ライン形状に成型したレジストパターンに対して得られた金ラインパターンのラインエッジラフネスが増大することがわかった。一方、ポリ

スチレンでは金ラインパターンのエッジラフネスは小さいものの、レジストマスクの下に数十 nm の金の析出物が形成されていた。光反応性単分子膜の使用によりレジストマスク下の金の異常析出を抑制できた（図 4）。金電解析出での最適分子量は数万  $\text{g mol}^{-1}$  で付近であり、数千および数十万ではレジストマスク下での異常析出が起こる興味深い知見を得た。 $10\text{kg mol}^{-1}$  のポリスチレンを使用することで線幅 100nm 程度の金析出制御に成功した。ナノインプリント特有の残膜除去時の活性酸素原子種がレジストの酸化反応による親水化を招きレジスト機能を低下させている知見を得た。

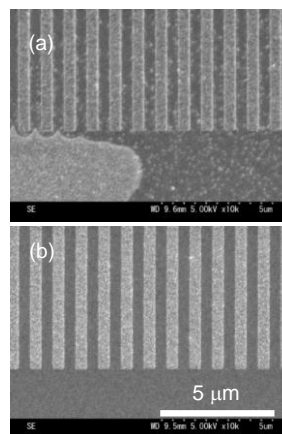


図 4 ポリスチレン薄膜をレジストマスクに用いて金の電解析出を行い得られた金薄膜パターンの走査型電子顕微鏡像。(a) 光反応性単分子膜上に形成させたポリスチレン薄膜に紫外線照射していない場合、(b) 同上にグラフト層を形成させる紫外線照射した場合。グラフト層の形成が金の異常析出を抑制していることがわかる。

(4) 高分子薄膜への水溶液の透過現象の可視化並びに分子量依存性の存在の証明に成功

① ポリスチレン薄膜での水溶液の透過現象がプリベーク温度に依存することを論証：界面化学結合型熱ナノインプリントリソグラフィ法では残膜除去時に活性酸素原子種にレジスト薄膜を暴露するためその影響を無視できない。そこで、分子量  $10.8\text{kg mol}^{-1}$  のポリスチレンを用いて膜厚約  $0.1\mu\text{m}$  の薄膜のウエットエッチング水溶液の透過現象を検討した。金薄膜の浸食を可視化できることがわかり、水溶液が膜中を透過していることがわかった。金薄膜の浸食面積を二値化により調べた結果、ポリスチレンのガラス転移温度より約  $70^\circ\text{C}$  高い温度でプリベークを行うと浸食が抑制されることがわかった。

② 大きな分子量のポリスチレン薄膜で浸食現象が起こりやすいことを証明：ポリスチレン薄膜中のウエットエッチング水溶液の浸

透現象の分子量を調べた結果、 $995\text{kg mol}^{-1}$ のポリスチレンで浸食が起こりやすいことが明らかとなった(図5)。単分子蛍光観測によるポリスチレン薄膜の空間的な密度分布の検討を進めているが、現時点で蛍光分子より小さなウェットエッチング水溶液の透過経路が存在するのではないかという知見を得ている。また、残膜除去工程を経る場合、分子量 $120\text{kg mol}^{-1}$ においても膜厚 $100\text{nm}$ 未満では金薄膜の浸食による欠陥形成が起こることがわかった。

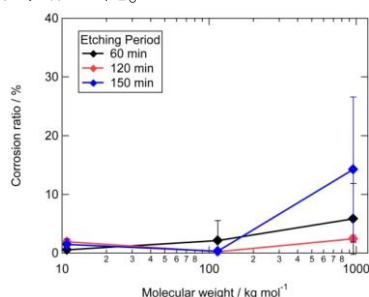


図5 膜厚約 $0.1\mu\text{m}$ のポリスチレン薄膜上に金のウェットエッチング水溶液を滴下し、60 - 150分間放置したとき浸食された金薄膜の面積の分子量依存性。スピン塗布後 $170^\circ\text{C}$ 、10分間のプリバークでは $955\text{k}$ の単峰性ポリスチレンがレジスト機能が低いことがわかる。

(5) 蛍光レジストによる格子状金属薄膜透明導電基板の作製に成功

① 蛍光レジストによるレジスト薄膜の均質成型を可視化：熱可塑性高分子の加熱加圧成型では、ガラス転移温度以上でも粘性が高いため高分子の流動が妨げられ、均一な成型加工が難しい。レジストマスクとしての使用では残膜膜厚の均一成型が必須である。大面積での成型形状を非破壊でかつ迅速に観察するために、蛍光色素添加ポリスチレンを用いることで解決できることを示した。蛍光レジストを用いた蛍光顕微鏡観察と画像解析で成型斑を蛍光強度斑で認識できることを示した。また、低分子成分を可塑剤として添加することで成型に必要な時間を短縮できることを示した。ポリスチレンの成型温度より高い融点を持つ蛍光色素が適することを明らかにした。

② 格子状金属薄膜透明導電樹脂基板の創出：本研究で築き上げた基礎研究成果に基づき、ウェットエッチング工程を含む界面化学結合型熱ナノインプリントリソグラフィを無電解めっきで作製された銀薄膜に施すことで、透明導電基板として汎用のITO基板より表面抵抗率が低く、銀格子パターン存在による可視光透過損失が約15%と低い、格子状銀系透明導電樹脂基板を作製できること(図6)を示した。大面積化や用途開発を民間企業と共同して進めている。

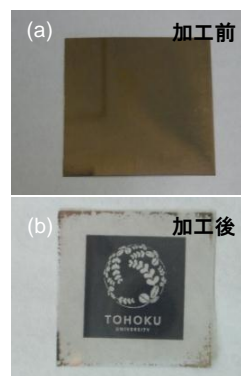


図6 (a) 無電解めっきで作製された銀/PEN樹脂基板と(b) ウェットエッチング工程を含む界面化学結合型熱ナノインプリントリソグラフィで作製した格子形状銀系透明導電樹脂基板の光学写真(基板サイズは $3\text{cm}$ 角)

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計8件)

- ① Shoichi Kubo, Yuko Sato, Yoshihiko Hirai, Masaru Nakagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, 2011, in press.
- ② Shoichi Kubo, Tomoyuki Ohtake, Eui-Chul Kang, Masaru Nakagawa, Reactive- monolayer-assisted thermal nanoimprint lithography with benzo-phenone- containing trimethoxysilane derivative for patterning thin chromium and copper films, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 査読有, 2010, 23, 83-86.
- ③ Koichi Nagase, Shoichi Kubo, Masaru Nakagawa, Resist properties of thin poly(methyl methacrylate) and poly(styrene) films patterned by thermal nanoimprint lithography, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, 2010, 49, 06GL05-1-06GL05-5.
- ④ 大嶽知之, 高岡利明, 中川勝, ポリ(メタクリル酸メチル)へのベンゾフェノン誘導体の光グラフト反応, *高分子論文集*, 査読有, 2009, 66, 111-117.
- ⑤ Masaru Nakagawa, Noriyoshi Kamata, Tomokazu Iyoda, Shinji Matsui, Thermal nanoimprint of a poly(styrene) and poly(4-vinylpyridine) double-layer thin film and visualization determination of its internal structure by transmission electron microscopy, *Jpn. J. Appy. Phys.*, 査読有, 2009, 48, 06FH12-1-06FH12-6.
- ⑥ Hirokazu Oda, Tomoyuki Ohtake, Toshiaki Takaoka, Masaru Nakagawa, Photo-reactive chemisorbed monolayer

suppressing polymer dewetting in thermal nanoimprint lithography, *Langmuir*, 査読有, 2009, 25, 6604-6606.

- ⑦ Tomoyuki Ohtake, Hirokazu Oda, Toshiaki Takaoka, Masaru Nakagawa, Photo-induced graft reactions of 4-methoxybenzophenone with thermoplastic polymers designed for reactive monolayer-assisted thermal nanoimprint lithography, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 査読有, 2009, 22, 205-211.
- ⑧ Koichi Nagase, Shoichi Kubo, Tomoyuki Ohtake, Toshiaki Takaoka, Masaru Nakagawa, Optical monitoring of a poly(styrene) residual layer on a photocrosslinkable monolayer in thermal nanoimprint, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 査読有 2009, 22, 200-204. [学会発表] (計 37 件)
- ① Shoichi Kubo, 他 2 名 3 番目, Reactive-monolayer-assisted thermal nanoimprint lithography for fine metal patterning, The 9th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT 2010), 2010 年 10 月 14 日, Oresund&Copenhagen (デンマーク)
- ② 永瀬康一, 他 4 名 5 番目, 界面化学結合型熱ナノインプリントリソグラフィ (IV) - 金の電解析出に対するレジストライン幅の影響 -, 第 59 回高分子年次大会, 2010 年 5 月 28 日, パシフィコ横浜 (神奈川県)
- ③ 中川勝, ナノインプリントリソグラフィにおける光の利用と界面機能分子制御, 第 49 回湘北地区懇話会, 2010 年 6 月 20 日, 三井化学グループ横浜研究センター (神奈川県)
- ④ 中川勝, 界面化学結合型熱ナノインプリントリソグラフィによる高分子薄膜の成型と金属薄膜の微細加工, 第 18 回ポリマー材料フォーラム, 2009 年 11 月 26 日, 船堀 (東京都)
- ⑤ 永瀬康一, 他 3 名 4 番目, 熱ナノインプリント-電解めっき法によるマイクロ金パンプの作製, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009 年 3 月 30 日, 筑波大学 (茨城県)
- ⑥ Hirokazu Oda, 他 3 名 4 番目, Photo-induced chemisorption of poly(styrene) resist suppressing partial filling in thermal nanoimprint lithography, *7th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology*

(NNT08), 2008 年 10 月 14 日, 京都国際会議場 (京都府)

(他 31 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 5 件)

①名称: 透明導電基板の製造方法、及び透明導電基板

発明者: 川島政彦, 中川勝, 永瀬康一, 大嶽知之, 高岡利明

権利者: 旭化成イーマテリアルズ株式会社, 国立大学法人東北大学, 日油株式会社

種類: 特許権

番号: 特願 2009-200724

出願年月日: 平成 21 年 8 月 31 日

国内外の別: 国内

②名称: 蛍光レジスト組成物および、その用途

発明者: 大嶽知之, 中川勝, 川島政彦, 高岡利明, 久保祥一

権利者: 日油株式会社, 国立大学法人東北大学, 旭化成イーマテリアルズ株式会社

種類: 特許権

番号: 特願 2009-200307

出願年月日: 平成 21 年 8 月 31 日

国内外の別: 国内

③名称: 金属配線基板、およびその製法

発明者: 中川勝, 永瀬康一, 大嶽知之, 高岡利明

権利者: 日油株式会社, 国立大学法人東北大学

種類: 特許権

番号: 特願 2009-026938

出願年月日: 平成 21 年 2 月 9 日

国内外の別: 国内

(他 2 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/nakagawa/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

松井 真二 (MATSUI SHINJI)

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・

教授

研究者番号: 00312306

(4) 研究協力者

久保 祥一 (KUBO SHOICHI)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号: 20514863