

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 9 日現在

機関番号：54301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560144

研究課題名(和文)アルミニウムナノインプリント法によるダイヤモンドエミッタの開発

研究課題名(英文)Development of diamond emitters by aluminum-nanoimprint method

研究代表者

清原 修二 (KIYOHARA, Shuji)

舞鶴工業高等専門学校・電子制御工学科・准教授

研究者番号：40299326

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円、(間接経費) 750,000円

研究成果の概要(和文)：GLCドットアレイモールドを用いたRTCIL (room-temperature curing imprint-liftoff) 法により、DLCドットアレイパターンの形成を行った結果、以下のことが得られた。RTCIL法の最適インプリント条件は、保持時間5 min、インプリント圧力0.5 MPaであった。アルミニウム膜に対するDLC膜の選択比は、酸素イオンエネルギー400 eVで最大35となり、高さ400 nmを得るためのアルミニウムの膜厚は20 nmであることがわかった。この手法により、5 μm角、高さ400 nmの凸形状のDLCドットアレイパターンを形成することができた。

研究成果の概要(英文)：We investigated the nanofabrication of diamond-like carbon (DLC)-dot arrays by room-temperature curing imprint-liftoff method using aluminum mask. The DLC film was used as the patterning material. A glass-like carbon (GLC) was used as a mold material. The polysiloxane was used as EB resist and oxide mask material in EB lithography, and also used as RTC-imprint resist material. An Al was used as oxide metal mask material of liftoff. We have fabricated the GLC mold of dot arrays with 5000 nm-square and 500 nm-height. Al film on the imprinted polysiloxane was prepared by vacuum evaporation method and its thickness is 20 nm. Finally, the polysiloxane patterns were removed with acetone and Al mask patterns were fabricated. The maximum etching selectivity of Al film against DLC film was as high as 35, which was obtained under 400 eV-ion energy. Then we processed the patterned Al on DLC film with an ECR oxygen ion shower. We fabricated DLC-dot arrays with 5000 nm-square and 400 nm-height.

研究分野：機械工学

科研費の分科・細目：生産工学・加工学

キーワード：ナノインプリント ダイアモンドライクカーボン ナノ加工 ポリシロキサン 酸素イオンシャワー
ガラス状炭素

1. 研究開始当初の背景

本研究では、モールド作製プロセスに使用する電子ビーム (Electron Beam : EB) レジストにポリシロキサン $[-R_2SiO-]_n$ を使用している。ポリシロキサンはネガ型の露光特性を持ち、酸化シリコン (SiO) を主成分とすることから、酸素イオンに対する加工耐性をもつため、直接酸化マスクとして使用できる。このことから、ポリシロキサンを酸化マスクとした電子サイクロトロン共鳴 (Electron Cyclotron Resonance : ECR) 酸素イオンシャワー加工によるモールドの作製プロセスを提案した。また、一般的に用いられる熱サイクル-NIL は熱可塑性樹脂の軟化のための加熱・冷却プロセスが必要となる。そのため、プロセスが複雑になることや、温度変化によるモールドの膨張・収縮により転写パターン精度の低下が問題となる。これまでに本研究で開発したガラス状炭素 (Glass-like Carbon : GLC) モールドを使用した室温硬化 (Room-temperature Curing : RTC) -NIL によって、高精度なダイヤモンド薄膜のパターンが形成できることがわかっている。しかし、本研究で作製した凹型パターンのモールドでは、高精度な転写パターンが得られなかった。さらに、マスク材料として使用していたポリシロキサンは、DLC に対する酸素イオン加工耐性が小さく、凸型のモールドでインプリントするため最終的なダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like Carbon : DLC) のパターン形状は凹型となる。そのため、機能性マイクロデバイスの作製が難しいことがわかった。

2. 研究の目的

本研究では、ダイヤモンドの ナノ加工プロセスとして、室温硬化インプリント-リフトオフ (Room-temperature curing imprint liftoff : RTCIL) 法を提案した。本研究ではマスク材料としてポリシロキサンを使用してきたが、酸素イオンに対する加工耐性が小

さく、機能性マイクロデバイスの作製は難しいことがわかった。そこで、酸素イオンに対する加工耐性が大きいことが期待できるアルミニウム (Al) を新たなマスク材料として提案した。また、負の電子親和力を持ち、優れた電子放出特性が得られ、フラットパネルディスプレイ用 ナノエミッタの材料として期待できる DLC をパターン材料として提案した。そこで本研究では、RTCIL 法により DLC マイクロドットアレイの作製について検討した。

3. 研究の方法

(1) コンパクトナノインプリントシステムの開発

本研究では、DC コアレスモータ駆動型コンパクトインプリントシステムを開発した。しかし、このシステムでは圧力を一定 (誤差 : 30%) にすることができず、ポリシロキサンが硬化している最中に圧力が下がってしまうため、パターン形状が歪んでしまった。そこで、新たにステッピングモータ駆動型コンパクトインプリント (高さ 300 mm, 幅 300 mm, 奥行 300 mm) システムを開発した。その仕様と概略をそれぞれ表 1 および図 1 に示す。ステッピングモータ (分解能 : 0.5 $\mu\text{m}/\text{pulse}$) [PMM33BH2-C30, シグマ光機 (株)] は、過負荷もしくは高パルスの場合に脱調するため、高圧力をかけても壊れることがない利点がある。インプリント圧力の測定には、歪みを電気信号に変換して圧力測定を行うストレインゲージ式ロードセル [LC1205-K050, (株) エー・アンド・デイ] を用いた。また、パーソナルコンピュータとロードセルのデジタルインジケータを RS-232C を使用して接続することにより、圧力値を一定値に制御 (誤差 : 5%) でき、また全自動によるインプリントが可能となった。そのため、より高精度なインプリントを実現できると考えられる。

表1 インプリントシステムの仕様

サイズ	高さ 300 mm , 幅 300 mm , 奥行 300 mm
分解能	0.5 $\mu\text{m}/\text{pulse}$
操作方法	PC からのデジタル位置制御 (ステップ & リピート 可能)
圧力測定	ストレインゲージ式ロードセル (LC1205-K050, A & D CO., LTD.)
駆動力	ステッピングモータ (PMM33BH2-C30, SIGMA KOKI CO., LTD.)
Z 軸速度	$1 \sim 5 \times 10^5 \mu\text{m}/\text{s}$

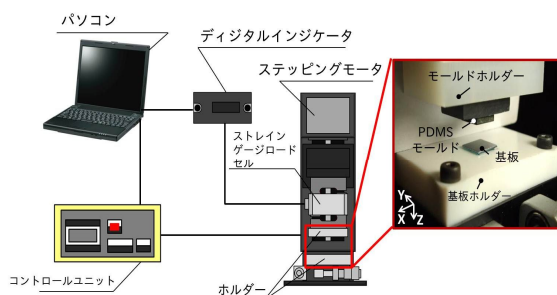


図1 本研究で開発したインプリントシステムの概略

(2) RTCIL 法による DLC のマイクロ加工プロセス

本研究で開発した RTCIL 法による DLC ドットアレイの作製プロセスを図 2 に示す。図に示すように、室温で徐々に硬化するポリシロキサン [HSG-R7-13, 日立化成工業 (株)] をスピコート後, 0.5 MPa でインプリントを行った。その後, DLC に対する Al の選択比が 35 であることから, 高さ 400 nm を得るため, 膜厚が 20 nm となるようにポリシロキサン膜上に Al を蒸着した。その後, アセトンでポリシロキサンを取り除き, Al のマスクパターンを形成した。この基板に最適加工条件のイオンエネルギー 400 eV, 10 分で ECR 酸素イオンシャワー加工することより, DLC ドットアレイを作製した。

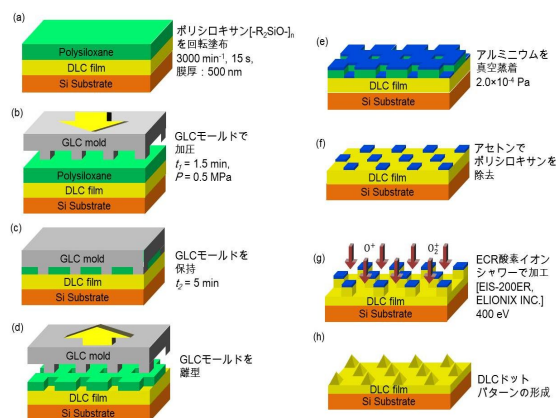


図2 GLC モールド RTCIL 法による DLC ドットアレイパターン形成プロセス

4. 研究成果

本研究で開発した RTCIL 法により, DLC ドットアレイパターンを形成した。本研究で作製した 5 μm 角, モールド高さ 500 nm の四角柱ドットを有する GLC ドットアレイモールド (a) を用いてインプリントし, アルミニウムを蒸着した後, ポリシロキサンを取り除いたリフトオフ後のアルミニウムマスクパターン (b) と, その試料の ECR 酸素イオンシャワー加工後の DLC ドットアレイ (c) の SEM 像とその断面プロファイルを図 3 に示す。図に示すように, GC ドットアレイモールド(a), アルミニウムマスクパターン(b) を比較すると, 5 μm 角のアルミニウムマスクパターンが形成できており, 高精度なパターンを形成できていることがわかった。これは, インプリントする際 DLC 膜までインプリントすることができ, そこにアルミニウムを蒸着したため, モールドと同形状のパターンが形成できたためと考えられる。また, アルミニウムマスクパターン(b), DLC ドットアレイ(c)を比較すると 5 μm 角, 高さ 20 nm の DLC ドットアレイパターンが形成できていることがわかった。

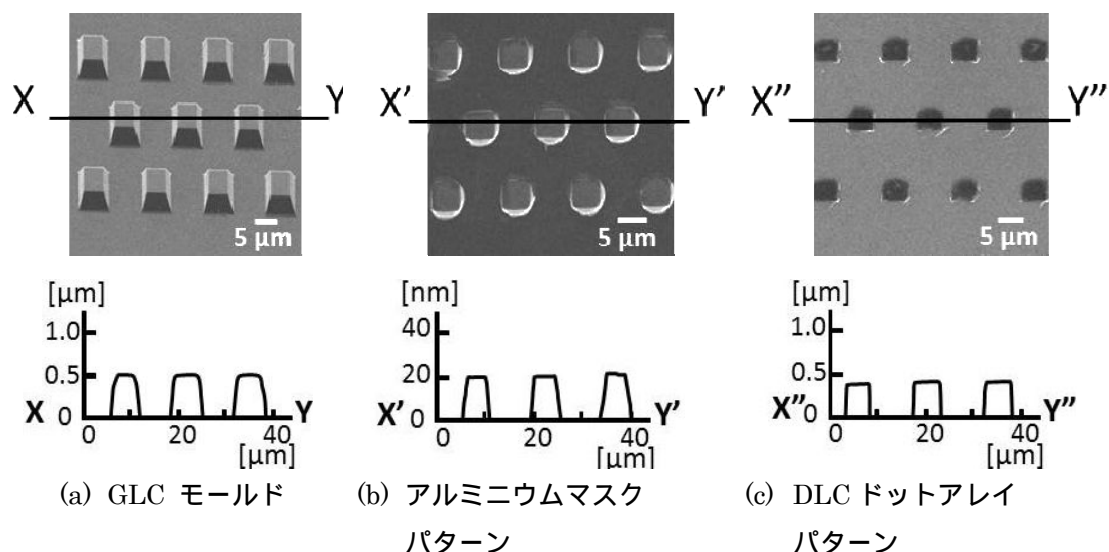


図3 GLC モールド RTCIL 法による DLC ドットアレイパターン形成

1.0, 5.0 μm 角の GLC ドットアレイモールドを用いてインプリントを行った結果, 5 μm 角の GLC ドットアレイモールドでのみ, リフトオフ後に DLC 膜上に膜厚 Al マスクパターンが形成できた。しかしながら, 目標としていた先鋭化された DLC ドットパターンは得られなかった。これは, 本研究で用いた DLC 膜厚が 500 nm であり, DLC 膜の形状変化シミュレーションから, 形成した 5 μm 角の Al マスクパターンでは, 先鋭化するまでに DLC 膜厚が 17 μm 以上必要であったためである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

清原修二, 石川一平, 松田将平: PDMS モールドを用いた室温硬化ナノインプリント法による DLC のナノ加工技術, コンバートック, 査読無, Vol.42, No.3, 2014, 36-40

清原修二, 石川一平, 松田将平: 室温ナノインプリント法による DLC の超微細加工, NEW DIAMOND, 査読無, Vol.29, No.4, 2013, 24-26

I. Ishikawa, K. Sakurai, S. Kiyohara, C.

Ito, H. Tanoue, Y. Suda, H. Takikawa, Y. Taguchi, Y. Sugiyama, Y. Omata, Y. Kurashima: Fabrication of Micro-OLEDs by Room-temperature Curing Contact-imprint Using DLC Molds, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 査読有, Vol.1511, 2013, mrsf12-1511-ee05-03, doi: 10.1557/opl.2012.1711

S. Kiyohara, S. Matta, I. Ishikawa, H. Tanoue, H. Takikawa, Y. Taguchi, Y. Sugiyama, Y. Omata, Y. Kurashima, Nanofabrication of DLC-dot Arrays by Room-temperature Curing Imprint-liftoff Method, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 査読有, Vol.1511, 2013, mrsf12-1511-ee05-02, doi: 10.1557/opl.2013.15

S. Kiyohara, T. Ikegaki, I. Ishikawa, H. Tanoue, H. Takikawa, Y. Taguchi, Y. Sugiyama, Y. Omata, Y. Kurashima, Fabrication of DLC-based Micro-gear patterns by Room-temperature Curing Nanoimprint Lithography Using Glass-like Carbon Molds, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 査読有, Vol.1511, 2013, mrsf12-1511-ee05-01, doi:10.1557/opl.2013.21

S. Kiyohara, T. Ikegaki, I. Ishikawa, H. Tanoue, H. Takikawa, Y. Taguchi, Y.

Sugiyama, Y. Omata, Y. Kurashima, Fabrication of DLC-based Micro-gear patterns by Room-temperature Curing Nanoimprint Lithography Using Glass-like Carbon Molds, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 査読有, Vol.1511, 2013 mrsf12-1511-ee05-01, doi:10.1557/opl.2013.21

S. Kiyohara, C. Ito, I. Ishikawa, H. Takikawa, Y. Taguchi, Y. Sugiyama, Y. Omata and Y. Kurashima: Fabrication of Diamond Nanopit arrays by Room-temperature Curing Nanoimprint Lithography Using Glass-like Carbon Molds, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 査読有, Vol.1395, 2012, 27-32

〔学会発表〕(計 24 件)

松本拓也, 石川一平, 清原修二, 櫻井圭輔, 田上英人, 須田善行, 滝川浩史, 渡邊雅彦, 杉山嘉也, 小俣有紀子, 倉島優一: はしご型 HSQ を用いた室温硬化ナノインプリント法による超微細有機 EL の開発, 日本高専学会第 19 回年会講演会, 平成 25 年 8 月 31 日, 高知工業高等専門学校

櫻井圭輔, 石川一平, 清原修二, 田上英人, 須田善行, 滝川浩史, 田口佳男, 杉山嘉也, 小俣有紀子, 倉島優一: 室温硬化ナノインプリント法による有機 EL 超微細加工に関する研究, 2013 年度精密工学会関西地方定期学術講演会, 平成 25 年 6 月 14 日, 大阪工業大学 大宮キャンパス

松田将平, 清原修二, 石川一平, 田上英人, 滝川浩史, 田口佳男, 杉山嘉也, 小俣有紀子, 倉島優一: はしご型 HSQ を用いた PDMS モールド室温硬化ナノインプリント法による DLC ナノドットアレイのパターン形成, 2013 年度精密工学会関西地方定期学術講演会, 平成 25 年 6 月 14 日, 大阪工業大学 大宮キャンパス

櫻井圭輔, 石川一平, 清原修二, 田口佳男, 杉山嘉也, 小俣有紀子, 田上英人, 須田善行, 滝川浩史, 倉島優一: DLC モールドを用いた室温硬化ナノインプリントリソグラフィによる超微細有機 EL の作製, ナノ学会第 11 回大会, 平成 25 年 6 月 7 日, 東京工業大学 百年記念館

松田将平, 清原修二, 石川一平, 田口佳男, 杉山嘉也, 小俣有紀子, 田上英人, 滝川浩史, 倉島優一: 室温硬化インプリントリフトオフ法による DLC ドットアレイの作製,

ナノ学会第 11 回大会, 平成 25 年 6 月 6 日, 東京工業大学 百年記念館

辻賢介, 石川一平, 清原修二, 須田善行, 田口佳男, 杉山嘉也, 小俣有紀子, 倉島優一: グラフェンデバイス作製を目指したインプリントリソグラフィ法による超微細構造薄膜の形成, 日本高専学会第 18 回年会, 平成 24 年 8 月 25 日, 近畿大学工業高等専門学校 S. Kiyohara, T. Ikegaki, I. Ishikawa, H. Tanoue, H. Takikawa, Y. Taguchi, Y. Sugiyama, Y. Omata, Y. Kurashima, Fabrication of DLC-based Micro-gears by Room-temperature Curing Nanoimprint Lithography Using Glass-like Carbon Molds, 2012 Materials Research Society Fall Meeting, 26 Novemver 2012, Hynes Covention Center and Sheraton Boston Hotel

S. Kiyohara, S. Matta, I. Ishikawa, H. Tanoue, H. Takikawa, Y. Taguchi, Y. Sugiyama, Y. Omata, Y. Kurashima: Nanofabrication of DLC-dot Arrays by Room-temperature Curing Imprint-liftoff Method, 2012 Materials Research Society Fall Meeting, 26 Novemver 2012, Hynes Covention Center and Sheraton Boston Hotel

I. Ishikawa, K. Sakurai, S. Kiyohara, C. Ito, H. Tanoue, Y. Suda, H. Takikawa, Y. Taguchi, Y. Sugiyama, Y. Omata, Y. Kurashima: Fabrication of Micro-OLEDs by Room-temperature Curing Contact-imprint Using DLC Molds, 2012 Materials Research Society Fall Meeting, 26 Novemver 2012, Hynes Covention Center and Sheraton Boston Hotel

辻賢介, 石川一平, 清原修二, 須田善行, 田口佳男, 杉山嘉也, 小俣有紀子, 倉島優一: グラフェンデバイス作製を目指したインプリントリソグラフィ法による超微細構造薄膜の形成, 日本高専学会第 18 回年会, 平成 24 年 8 月 25 日, 近畿大学工業高等専門学校

池垣斗夢, 清原修二, 石川一平, 滝川浩史, 田口佳男, 杉山嘉也, 小俣有紀子, 倉島優一: 室温硬化ナノインプリントによるポリジメチルシロキサン酸化マスクパターンの形成, 2012 年度精密工学会関西地方定期学術講演会, 平成 24 年 6 月 15 日, 立命館大学 びわこ・くさつキャンパス

松田将平, 清原修二, 石川一平, 滝川浩史, 田口佳男, 杉山嘉也, 小俣有紀子, 倉島優一: 室温硬化ナノインプリントリフトオフ法による DLC ナノエミッタの開発, 2012 年度精密工学会関西地方定期学術講演会, 平成 24 年 6 月 15 日, 立命館大学 びわこ・くさつキャンパス

伊藤茅, 石川一平, 清原修二, 滝川浩史, 田口佳男, 杉山嘉也, 小俣有紀子, 倉島優一: 室温硬化インプリントによる医療 MEMS 用 DLC マイクロギアの作製, 2012 年度精密工

学会関西地方定期学術講演会，平成 24 年 6 月 15 日，立命館大学 びわこ・くさつキャンパス

伊藤茅，清原修二，石川一平，滝川浩史，田口佳男，杉山嘉也，小俣有紀子，倉島優一：室温硬化ナノインプリントによる医療マイクロマシン用ダイヤモンドキアの作製，ナノ学会第 10 回大会，平成 24 年 6 月 14 日，大阪大学 豊中キャンパス

奥野泰佑，石川一平，清原修二，田口佳男，杉山嘉也，小俣有紀子，須田善行，倉島優一：室温硬化ナノインプリントリソグラフィ法による微細 OLED の作製，ナノ学会第 10 回大会，平成 24 年 6 月 14 日，大阪大学 豊中キャンパス

松田将平，清原修二，石川一平，田口佳男，杉山嘉也，小俣有紀子，倉島優一：室温硬化ナノインプリントリソグラフィによる PDMS 酸化マスクパターンの形成，ナノ学会第 10 回大会，平成 24 年 6 月 14 日，大阪大学 豊中キャンパス

池垣斗夢，清原修二，石川一平，田口佳男，杉山嘉也，小俣有紀子，滝川浩史，倉島優一：室温硬化ナノインプリント-リフトオフ法によるアルミニウムマスクパターンの形成，ナノ学会第 10 回大会，平成 24 年 6 月 14 日，大阪大学 豊中キャンパス

田上英人，柏木大幸，奥田浩史，須田善行，滝川浩史，川島貴弘，柴田隆行，清原修二，田口佳男，杉山嘉也，小俣有紀子，神谷雅男，瀧真，長谷川祐史，辻信広，石川剛史，水素フリー高密度 DLC 膜のパターニング，単離およびハンドリング，2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集，応用物理学会，早稲田大学，平成 24 年 3 月

H. Tanoue, T. Kashiwagi, H. Okuda, Y. Suda, H. Takikawa, M. Kamiya, S. Kiyohara, T. Kawashima, T. Shibata, Y. Taguchi, Y. Sugiyama, Y. Omata, M. Taki, Y. Hasegawa, N. Tsuji and T. Ishikawa: Patterning of Tetrahedral Amorphous-Carbon Film by Electron Beam Lithography and Pick Up from Si-Wafer in Focused Ion Beam System, 4th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, 5p-C02OC, (Chubu University, Aichi, Japan, 2012.03.4-8)

S. Kiyohara, C. Ito, I. Ishikawa, H. Takikawa, Y. Taguchi, Y. Sugiyama, Y. Omata and Y. Kurashima: Fabrication of Diamond Nanopit Arrays by Room-temperature Curing Nanoimprint Lithography Using Glass-like Carbon Molds, 2011 Materials Research Society Fall Meeting ABSTRACTS (2011) p.N12-2. (Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, Massachusetts, USA, 30 November 2011)

21 I. Ishikawa, T. Okuno, S. Kiyohara, Y. Taguchi, Y. Sugiyama, Y. Omata and Y. Kurashima: Micro-Organic Light-Emitting Devices Fabricated by Room-Temperature Curing Nanoimprint Lithography Using Diamond Molds, 2011 Materials Research Society Fall Meeting ABSTRACTS (2011) p.N12-4. (Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, Massachusetts, USA, 30 November 2011)

22 T. Kashiwagi, H. Okuda, H. Tanoue, Y. Suda, H. Takikawa, M. Kamiya, S. Kiyohara, T. Kawashima, T. Shibata, Y. Taguchi, Y. Sugiyama, Y. Omata, M. Taki, Y. Hasegawa, N. Tsuji and T. Ishikawa: Patterning of Tetrahedral Amorphous Carbon Film by Electron Beam Lithography, The Asia-Pacific Interdisciplinary Research Conference 2011, 18PP-70, p.172 (Toyohashi University of Technology, Toyohashi, Aichi, Japan, 18 November 2011)

23 柏木大幸，奥田浩史，角口公章，田上英人，須田善行，滝川浩史，神谷雅男，瀧真，長谷川祐史，辻信広，石川剛史，清原修二：フィルタードアーク蒸着で形成した DLC 膜の酸素イオンエッチング，平成 23 年度電気関係学会東海支部連合大会，p.O1-1 (電気関係学会東海支部連合大会，三重大学，平成 23 年 9 月 26 日)

24 伊藤茅，石川一平，清原修二，田口佳男，杉山嘉也，小俣有紀子，倉島優一，滝川浩史：ガラス状炭素モールド室温硬化インプリントによるダイヤモンドナノピットパターン形成，2011 年度精密工学会関西地方定期学術講演会講演論文集，pp.56-57. (精密工学会，兵庫県立大学 姫路書写キャンパス，平成 23 年 6 月 30 日)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.maizuru-ct.ac.jp/control/kiyohara/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清原 修二 (KIYOHARA, Shuji)

舞鶴工業高等専門学校・電子制御工学科・准教授

研究者番号：40299326

(2) 研究分担者

石川 一平 (ISHIKAWA, Ippei)

舞鶴工業高等専門学校・電子制御工学科・講師

研究者番号：10511735