

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011 ~ 2012

課題番号：23760119

研究課題名（和文）

熱酸化による光ナノインプリント用超微細透明金型の創成

研究課題名（英文）

Fabrication of transprence micro-mold using thermal oxidation for nano-imprint

研究代表者

野田 大二 (NODA DAIJI)

名古屋大学・工学研究科・招へい教員

研究者番号：00378267

研究成果の概要（和文）：

本研究は、光ナノインプリント技術に適用した超微細透明金型を作製するものである。狭周期性と光透過性を両立させる手法として、シリコン微細加工技術により作製した微細金型パターン全体を簡便な熱酸化により二酸化ケイ素にすることで透明にすることを提案し、微細構造体が完全に酸化出来ることを確認した。また、作製した金型を用いたインプリントでは良好に転写可能なことを示し、位相イメージングの高度化に大きな期待がもてる要素技術を得た。

研究成果の概要（英文）：

Recently, X-ray phase imaging with X-ray gratings has been studied. I propose the new low cost fabrication process using Si mold using ICP-RIE and nano-imprint techniques. After thermal oxidation, Si micro-mold patterns were obtained until the bottom of high aspect ratio silicon dioxide microstructures. And, I tried the resin forming using fabricated Si mold. In these results, I obtained good grating patterns with submicron width. These demonstrations of thermal oxidation are promising method for high precision transprence imprint mold.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・生産工学，加工学

キーワード：ナノインプリント，透明金型，熱酸化，光インプリント，超微細構造，高アスペクト比加工，マイクロマシン，MEMS

## 1. 研究開始当初の背景

日本の高齢化が進行しており、健康に対する意識の高まりもみせている。容易に診断出来る機器が気軽に利用できれば、各種疾患やガンなどの早期発見にもつながるものと考えられる。このような診断を可能とするのはMRIやCTに代表される画像診断機器である。しかし、これらはX線の吸収能の違いにより物質の画像コントラストを得るため、原理的にX線をあまり吸収しない軽元素から成る物

質、つまり特に診断に重要となる生体軟組織に対するコントラストが生成しにくいという問題を抱えている。

一方で、X線位相情報を利用する画像形成技術が注目され研究されている。この手法は従来の吸収コントラストに比べて最大で約千倍の改善が期待出来ることから、将来の画像診断として期待されている。最近では一般の病院で使用されるX線源を利用したX線タルボロー干渉計が開発されており、軟骨の描画にも成功している。

X線タルボロー干渉計はX線格子が重要な構成部品であり、画像の品質を決定する重要なものである。その仕様として、X線の可干渉距離よりも周期を小さくし、なおかつX線の吸収率が高い金を選定しても数十 $\mu\text{m}$ 以上の微細且つ高アスペクト比構造が要求されることから、実用化に至っていない要因と考えられる。

我々の研究グループではこれまでにX線リソグラフィ技術を用いたX線格子の作製を試み、周期 $5.3\mu\text{m}$ 、金吸収体厚 $30\mu\text{m}$ となるX線格子を作製し、X線タルボロー干渉計による位相イメージングを試み、軟骨の描画にも成功している。しかし、X線リソグラフィ技術ではさらに狭周期、金吸収体厚の増加への対応が非常に技術的に困難であり、新しい手法を検討してきた。

## 2. 研究の目的

本研究では、X線タルボロー干渉計の高度化と実用化を目指し、量産可能技術でナノメートルオーダーのX線格子を作製するための技術を創成するものである。

シリコン微細加工技術は、微細高アスペクト比構造の作製を比較的容易に作製出来ることから、Si金型を作製することができる。一方ナノインプリント技術は微細形状を形成したスタンプを樹脂等に転写する成形加工技術であり、光を使用した光ナノインプリントでは高精度加工、高スループットが実現可能なことから、量産技術としても注目されている。そこで、本研究では、微細加工技術にて作製したSi金型を光ナノインプリントへ適用するために、シリコンの熱酸化という非常に簡便な手法を用いて透明な二酸化ケイ素に変化させることを提案している。また、シリコンに比べて二酸化ケイ素であれば剛性が強いことから金型としての耐久性も期待出来る。石英などを直接加工する方法も考えられるが、シリコン加工のような高アスペクト比構造に対する精度は得られていない。

本研究で提案手法が確立できれば、パターンサイズが小さく、大面積への適用も可能となることから、X線格子の高度化へとつながり、つまりは大視野で分解能が向上した位相イメージングが期待出来る。

## 3. 研究の方法

ナノメートルオーダーのX線格子を実現するために、光ナノインプリントによる作成手法を提案しており、そのために、サブミクロンパターンの形成、熱酸化による透明化、作製した金型によるパターン転写、X線吸収体層の形成、の4項目について検討した。

まず、シリコン微細加工によるサブミクロ

ンパターンの形成は、シリコンドライエッチングであるICP-RIE(誘導結合プラズマ反応性イオンエッチング)により、微細高アスペクト比化が実現出来る。高アスペクト比になるほど、また線幅が細くなるほど加工は難しくなるが、条件の検討により実現可能な課題である。

熱酸化による透明金型が、本研究における大きな課題である。熱酸化は簡便にシリコンを二酸化ケイ素に変化させることが出来るが、基材であるシリコンと酸素が反応して進行するため、シリコン微細構造体の側壁表面を基準とすると二酸化ケイ素が形成された場合はその表面より外側に成長が進行することになることから、格子周期は同じであっても、その線幅に大きな影響を与える。しかし、熱酸化による増分は計算値と実測値がほぼ同じであり、あらかじめ線幅の増分を設計段階に加味することで回避できると考えられる。ここで一番の問題で対処が必要なのは、微細高アスペクト比構造内で均一に酸化が進行するかどうかであり、この部分の検討に注力するものとする。

作製したシリコン金型および透明化した金型を用いて実際にインプリント成形してパターンの転写性を確認する。まずは作製したシリコン金型での熱インプリントによる転写性を評価し、線幅の微細化に対する成形条件の導出を試みる。また、アスペクト比によっても転写条件が異なることが予想できることから、サブミクロンパターンの転写性の評価を優先し、その後光ナノインプリントでの評価を進めることとする。光ナノインプリントでの転写性は、使用する光硬化性樹脂の検討も重要であり、格子パターンの転写に最適な材料選別も検討事項となる。

X線吸収体層の形成もX線格子の実用化への検討課題である。X線吸収体層は電解めっき技術により金を形成しているが、ここでの課題は微細構造体内でのめっき液の循環とめっきにおける電極層の形成手法である。構造体底部よりめっきが成長しなければ金は十分に充填されないことから底部のみに電極層を形成することが必須となる。特に成形して作製した樹脂構造体の底部に電極層を形成することが求められることから、その制約も大きいと考えている。

## 4. 研究成果

研究の方法で述べた4つの検討課題について、得られた成果を以下に述べる。

パターンの形成は、これまでの研究でも微細高アスペクト比構造が得られることがわかっている。周期 $5.3\mu\text{m}$ であれば加工深さは $100\mu\text{m}$ 以上の矩形形状が得られる条件は見いだせ、高アスペクト比シリコン構造体の可

能性は示せた。また有効面積も6インチウエハサイズに10cm角となるパターンを形成する事も確認しており、将来の大面積化への適用も可能と考えている。図1に加工深さ約80 $\mu\text{m}$ のSEM画像を示す。

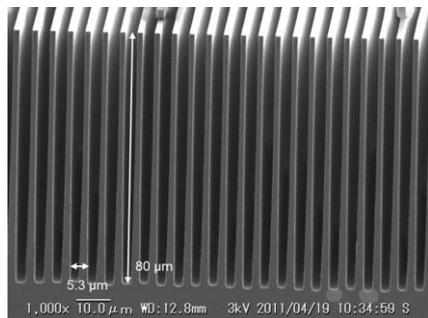


図1 周期5.3 $\mu\text{m}$ 格子パターンのSEM画像

本研究では、インプリント成形を目指すことから、微細高アスペクト比構造体の熱酸化の進行を確認するために、線幅1 $\mu\text{m}$ 、加工深さ約40 $\mu\text{m}$ となる形状の作製と、加工深さは5 $\mu\text{m}$ 程度に設定して加工幅をサブミクロンレベルとしたものについて作製を試みた。図2は周期1.4 $\mu\text{m}$ としたときのSEM写真である。この図からわかるように、加工深さ約10 $\mu\text{m}$ としても良好な矩形形状が得られていることがわかる。今回、周期1.2 $\mu\text{m}$ まで加工出来ることを確認した。

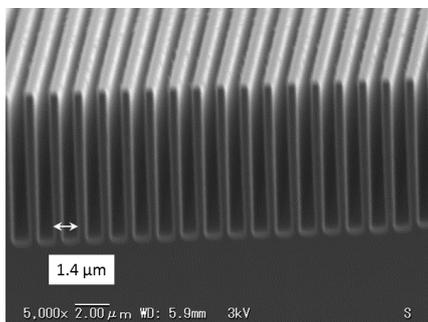


図2 周期1.4 $\mu\text{m}$ 格子パターンのSEM画像

ICPエッチングによる加工は保護膜形成とエッチングを繰り返すことで高精度な深掘り加工を実現していることからスキヤロップと呼ばれる側壁の溝がイメージングの際に影響を与える可能性も考慮する必要があるが、低スキヤロップ条件での加工も検討していること、めっきで形成する金の粒径を考えれば、現時点では問題となるレベルではないと判断した。

次に作製したシリコン格子パターンの熱酸化について述べる。本研究で購入した電気炉を用いて酸化実験を行った。酸素の流量と酸素/窒素ガスの切り替えを行うことで酸化の進行を制御し、所望の酸化膜が形成出来るシステムを構築した。作製したシリコン金型

全体を酸化して透明な二酸化ケイ素に変化させることが必要となるが、まずは微細高アスペクト比構造体の酸化状態について検討した。これは、シリコン基板全体を高温に保持した熱酸化であっても、ミクロンレベルの微細な溝内に酸素が供給され酸化が進行するかを確認する必要があるために実施した。酸化反応の進行を観察するために、反応速度の遅いが緻密な酸化膜が形成可能なドライ酸化により検証した。図3と4に酸化した構造体のSEM画像を示す。周期は2 $\mu\text{m}$ とし、加工深さは約35 $\mu\text{m}$ にて作製したシリコン構造体を1,000 $^{\circ}\text{C}$ の温度で酸化した結果である。図3は12時間の酸化で、約0.3 $\mu\text{m}$ の酸化膜が形成されている。図4は更に酸化時間を増し、構造体がほぼ酸化するまで行った結果である。これらの図より、熱酸化により微細な溝内であっても十分に酸化が進行し、シリコン構造体を二酸化ケイ素構造体に変化させることに成功した。

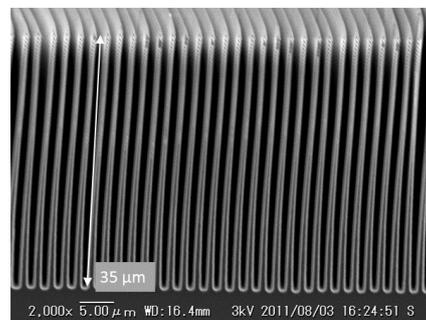


図3 熱酸化後のSEM画像

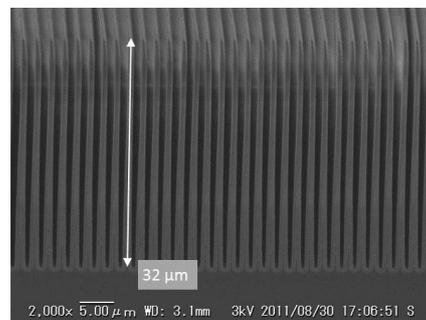


図4 熱酸化により完全に酸化したSEM画像

微細高アスペクト比パターンを完全に酸化することが出来たので、シリコン金型の透明化への道筋が示せた。しかし、シリコン基板部を完全に酸化して透明化するには厚みがあると時間を要するが、あまり薄いと壊れやすくなる問題があり、基板厚と剛性と兼ね合いで今後仕様に応じて考えていかなければならない課題である。

透明金型の可能性がわかったので、インプリントによる成形性を検証した。高アスペクト比構造で転写出来れば良いのだが、容易ではない。そこで、まずは加工深さを5 $\mu\text{m}$ と

設定し、サブミクロンレベルの線幅での転写性を熱インプリント技術によって成形条件を見いだすこととした。インプリントシリコン金型に用いた仕様は、周期  $2\mu\text{m}$  で加工深さ  $5\mu\text{m}$  にて条件出しを行った。このとき図 5 に示すようにテスト用として  $5\text{mm}$  角の大きさとした。作製したシリコン金型を用いてホットエンボス成形によりパターン転写を試みた。このとき重要な成形パラメータは加圧力と温度であり、PC (ポリカーボネート) 樹脂への転写を行った。

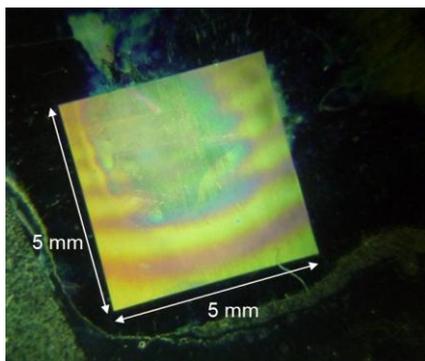


図 5 熱インプリント用シリコン金型の外観

微細線幅のため、まず数回の成形後に金型の観察を行った。微細構造体かつアスペクト比の大きなパターンのため、成形時に離型できずに金型パターン内にとどまった PC 樹脂の残留が見られた。この状態で再度成形した場合、残留樹脂によりその部分ではパターンが得られないことを意味し、除去する必要がある。超音波洗浄では線幅が細いため倒壊が見られたことから、ドライ処理を試みた。酸素プラズマ中で使用後の金型をアッシング処理することで残留樹脂を完全に除去出来ることがわかった。

金型の問題を排除し、次に成形条件による成形状態を観察した。成形で重要なパラメータは成形温度と圧力であり、この 2 つに特に注目して実験を試みた。樹脂の違いやその厚みで成形性が異なるが、本実験では PC 樹脂を成形材とし、その厚みは  $0.1\text{mm}$  として行った。その結果、微細なパターンであっても一般的に言われるようにガラス転移温度付近で温度を高くすれば成形性は向上し、また加圧力を大きくすれば成形形状が良くなることがわかった。しかし、周期  $2\mu\text{m}$  のパターンにおいて  $180^\circ\text{C}$  まで温度を上げて成形すると微細なパターンがゆえに図 6 に示すように構造体に大きな歪みが生じた。面積が  $5\text{mm}$  角と小さくても面内で全体的に歪みが見られていた。この要因として、温度下降時に温度の制御がなされていないため、高温からある程度まで急激に温度が下がる過程で内部応力が大きく残留し、樹脂の弾性限界を超えてうねりが生じたものと考えている。

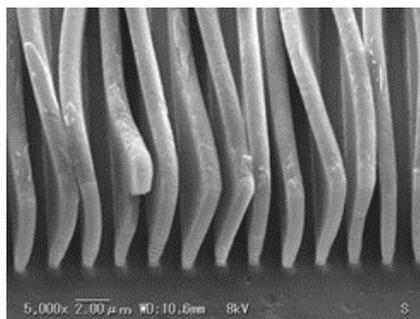


図 6 大きく歪んだ PC 格子パターンの SEM 画像

この結果より、本実験では周期  $2\mu\text{m}$  とした場合は、図 7 に示すように、成形温度  $170^\circ\text{C}$ 、成形圧力  $0.3\text{kN}$  とした時に金型の形状を忠実に再現した良好な形状が転写出来ることがわかった。

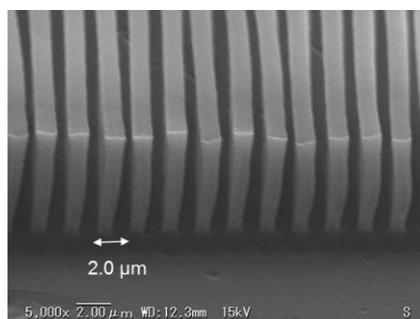


図 7 周期  $2\mu\text{m}$  格子パターンの成形後の SEM 画像

次に周期を変化させて同様に温度と成形圧力を変化させた実験を行った。しかし図 6 のように周期  $2\mu\text{m}$  では大きな歪みが生じた  $180^\circ\text{C}$  の温度としても、線幅を狭くして周期  $1.2\mu\text{m}$  まで微細化したところ、うねりは見られず、それ以下の温度では成形がうまく出来ない結果が得られたことから、線幅 (アスペクト比) の違いで最適な条件が大きく異なることが明らかとなった。また、PC 樹脂材の厚みを変化させた実験も試みたが、微細パターンを有するため金型と PC 樹脂の離型が難しく、金型が壊れることが多々見られ、使用する樹脂の厚みと離型性は歩留まりに大きく影響するため、考慮していく必要がある。以上の結果を踏まえて、光ナノインプリントへの適用を目指してゆく。

最後に転写した微細パターンを有する樹脂材にシード層を形成してめっきによる X 線吸収体層を作製する手法について述べる。電解めっきを用いる場合、微細高アスペクト比構造体へは、底部のみに電極層を形成することが必須である。また、樹脂のためプロセス過程であまり温度を上げることは出来ない。そこで、指向性がありかつ基板温度が室温程度で成膜出来る ECR 方式のスパッタリング装置を用いて電極を形成することを考えている。実際に PC 基板に銅を成膜してもパタ

ーンが変形することなく形成出来ること確認している。ただ、底部のみに電極層となる金属膜が形成され、めっき成長が微細構造体溝内に形成出来ることまで確認出来ておらず、今後の取り組みと考えている。

以上の結果により、超微細高アスペクト比構造体をシリコン加工で形成し、熱酸化という極めて簡便な方法で二酸化ケイ素に変化させることで透明金型を得る手法を実証することが出来た。今後は X 線タルボロー干渉計へ適用可能な X 線格子として完成させ、実用に耐えうるものか評価を進めていくことが肝要である。

また一方で金型としたシリコン微細構造体に X 線吸収体層を形成することで X 線格子を得ることが出来、インプリント技術よりはコスト的に高くはなるがイメージング画像の向上が大幅に期待出来ることもわかった。これにより X 線位相イメージングによる装置開発が進めば、これまで見えなかった軟骨などの生体軟組織の描画が可能となり、ガンなどの早期発見にも大きく寄与できるものとなる。その他、非破壊検査への応用も可能なことから、多くの分野での応用が期待出来る。

#### 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 1 件)

- ① Daiji Noda, Atsushi Tokuoka and Tadashi Hattori, Fabrication of Si Mold Using ICP Etching for X-ray Diffraction Grating, Key Engineering Materials, Vols. 523-524, 2012, pp.587-591, doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.523-524.587, 査読有

[学会発表] (計 10 件)

- ① Daiji Noda, Atsushi Tokuoka and Tadashi Hattori, Fabrication of Si Mold Using ICP Etching for X-ray Diffraction Grating, 14<sup>th</sup> International conference on Precision Engineering (ICPE 2012), 2012.11.8, Awaji Yumebutai International Conference Center
- ② 野田大二, 徳岡篤, 服部正, ICP エッチングによる狭周期シリコン金型の作製, 日本機械学会年次大会, 2012.9.12, 金沢大学
- ③ 野田大二, 徳岡篤, 香取めぐみ, 南山康人, 山下健治, 西田諭史, 服部正, X 線タルボロー干渉計用大面積 X 線格子の作製, 先端技術セミナー2012, 2012.4.27, イ

ーグレ姫路あいめっせホール

- ④ 野田大二, 徳岡篤, 服部正, Si ドライエッチングによる X 線格子の作製, 先端技術セミナー2012, 2012.4.27, イーグレ姫路あいめっせホール
- ⑤ 野田大二, 徳岡篤, 服部正, ICP エッチングによる狭周期格子パターン作製の作製, 日本機械学会第 12 回機素潤滑設計部門講演会, 2012.4.24, 愛媛県民文化会館
- ⑥ Daiji Noda, Atsushi Tokuoka and Tadashi Hattori, Fabrication of High Aspect Ratio X-ray Grating Using Silicon Dry Etching Method, International Workshop on X-ray and Neutron Phase Imaging with Gratings (XNPIG), 2012.3.5, National Museum of Emerging Science and Innovation
- ⑦ 徳岡篤, 矢代航, 野田大二, 服部正, Si ドライエッチングを用いたタルボ干渉計用回折格子の作製, 平成 24 年電気学会全国大会, 2012.3.21, 広島工業大学
- ⑧ 熱酸化による透明ナノインプリント用金型の作製, 野田大二, 徳岡篤, 服部正, 第 28 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 2011.9.27, タワーホール船堀
- ⑨ Si 構造体への直接めっきによる高アスペクト比金属構造体の作製, 徳岡篤, 野田大二, 服部正, 精密工学会 2011 年度関西地方定期学術講演会, 2011.6.30, 兵庫県立大学
- ⑩ Atsushi Tokuoka, Daiji Noda and Tadashi Hattori, Fabrication of high aspect ratio Au microstructure using direct electroplating on Si microstructure, 9th International Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology, 2011.6.14, Ambassador Hotel Hsinchu, Taiwan

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

野田 大二 (NODA DAIJI)  
名古屋大学・工学研究科・招へい教員  
研究者番号: 00378267

(2) 研究分担者なし

(3) 連携研究者なし