

水素シルセスキオキサンを転写材料として用いた
室温ナノインプリントとその応用に関する研究

2 0 1 3

姜 有志

兵庫県立大学大学院物質理学研究科

目 次

第 1 章 序論	1
1.1 本研究の背景及び目的	1
1.1.1 微細加工技術	1
1.1.2 室温ナノインプリントの先行研究とその課題解決	3
1.2 本論文の構成と要旨	5
第 2 章 ナノインプリントの概要	7
2.1 ナノインプリント方式	7
2.1.1 熱ナノインプリント	7
2.1.2 光ナノインプリント	8
2.1.3 室温ナノインプリント	9
2.2 モールドの作製	10
2.3 モールドの離型処理	11
2.4 ナノインプリント装置	16
第 3 章 HSQ を用いた室温ナノインプリント	18
3.1 HSQ	18
3.1.1 HSQ について	18
3.1.2 ハードモールドを用いた HSQ への従来の室温ナノインプリント	23
3.2 PDMS	25
3.2.1 PDMS について	25
3.2.2 PDMS の硬化反応について	26
3.2.3 PDMS を用いたソフトリソグラフィ	26
3.2.4 PDMS の硬度及び撥水性	27
3.2.5 PDMS 膜の孔質径	28
3.2.6 PDMS 膜の水蒸気透過性	31
3.3 PDMS モールドを用いた液相 HSQ への室温ナノインプリント	33
3.3.1 PDMS モールドを用いた液相 HSQ への室温ナノインプリントプロセス	33
3.3.2 室温ナノインプリント条件の最適化	35
3.3.3 液相 HSQ への繰り返し室温ナノインプリント	37

3.3.4	液相 HSQ を用いた室温大面積ナノインプリント	37
3.3.5	FT-IR による溶媒蒸発の評価	39
3.3.6	HSQ 転写パターンをマスクとして用いた二層構造体の作製	40
3.4	スピンドット HSQ 膜への低圧室温ナノインプリント	42
3.4.1	液相 HSQ を用いたナノインプリントプロセスの問題点	42
3.4.2	FT-IR による高沸点溶媒の蒸発の評価	43
3.4.3	スピンドット HSQ 膜(高沸点溶媒)を用いた室温ナノインプリント	45
3.4.4	スピンドット HSQ 膜(高沸点溶媒)への繰り返し室温ナノインプリント	46

第4章 HSQ の硬化現象の評価 48

4.1	HSQ の FT-IR スペクトルと重合度の定義	48
4.2	室温ナノインプリントによる HSQ の重合度評価	50
4.3	HSQ の重合度の環境雰囲気依存性の評価	52

第5章 室温ナノインプリントによって作製した HSQ 転写微細構造体の物性評価 55

5.1	HSQ 転写微細構造体のヤング率及び密度の評価	55
5.1.1	室温ナノインプリントによるピラー構造体の作製	55
5.1.2	HSQ ピラーのバネ定数測定システム	58
5.1.3	HSQ ピラーのヤング率評価	59
5.1.4	HSQ ピラーの密度評価	63
5.2	ヤング率のアニール温度依存性	67
5.3	イオンエッチングによる残膜除去後のヤング率評価	69

第6章 室温ナノインプリントによって作製した HSQ 転写微細構造体の応用展開 73

6.1	3次元転写	73
6.1.1	FIB-CVD の堆積機構	74
6.1.2	3次元室温ナノインプリント	76
6.2	反射防止構造体の作製と評価	79
6.2.1	籠型及び梯子型 HSQ のアニール効果	79
6.2.2	HSQ 反射防止構造体の作製およびアニール効果	81
6.2.3	HSQ 反射防止構造体の透過率の評価	84
6.3	SERS 基板の作製と評価	86

6.3.1	HSQ 転写パターンを用いた PS 粒子の自己整列	87
6.3.2	HSQ 転写パターンを用いた金粒子の自己整列	98
第 7 章 結言		102
●	謝辞	104
●	参考文献	106
●	研究業績	112
A	筆頭論文	112
B	学会発表	114
B-1	国際学会	114
B-2	国内学会	123
C	図書	126
D	表彰	127

第 1 章 序論

1.1 本研究の背景及び目的

1.1.1 微細加工技術

ナノテクノロジーは、ナノメートルスケール（10 億分の 1 メートル）で原子・分子を制御・操作する技術である。このようなサイズでナノ構造体を作製する技術としては「トップダウン」と「ボトムアップ」の 2 種類のアプローチがある。「トップダウン」はバルク材料（マクロな材料）を加工して、微細な構造体を作製する方法であり、「ボトムアップ」は単原子・分子を積み上げたり集合させたりすることで、微細な構造を作製する方法である。図 1-1 にトップダウンおよびボトムアップの手法で使用される主な微細加工技術についての概略を示す。トップダウンは、電子^[1]・イオン^[2]・光^[3]を用いた微細加工技術であり、細小線幅 10 nm が達成されている。他方、ボトムアップは、ブロック共重合体の規則的な相分離構造^[4, 5]など、原子・分子レベルでのマイクロメートルオーダーの局所的な規則性や配列精度が可能と

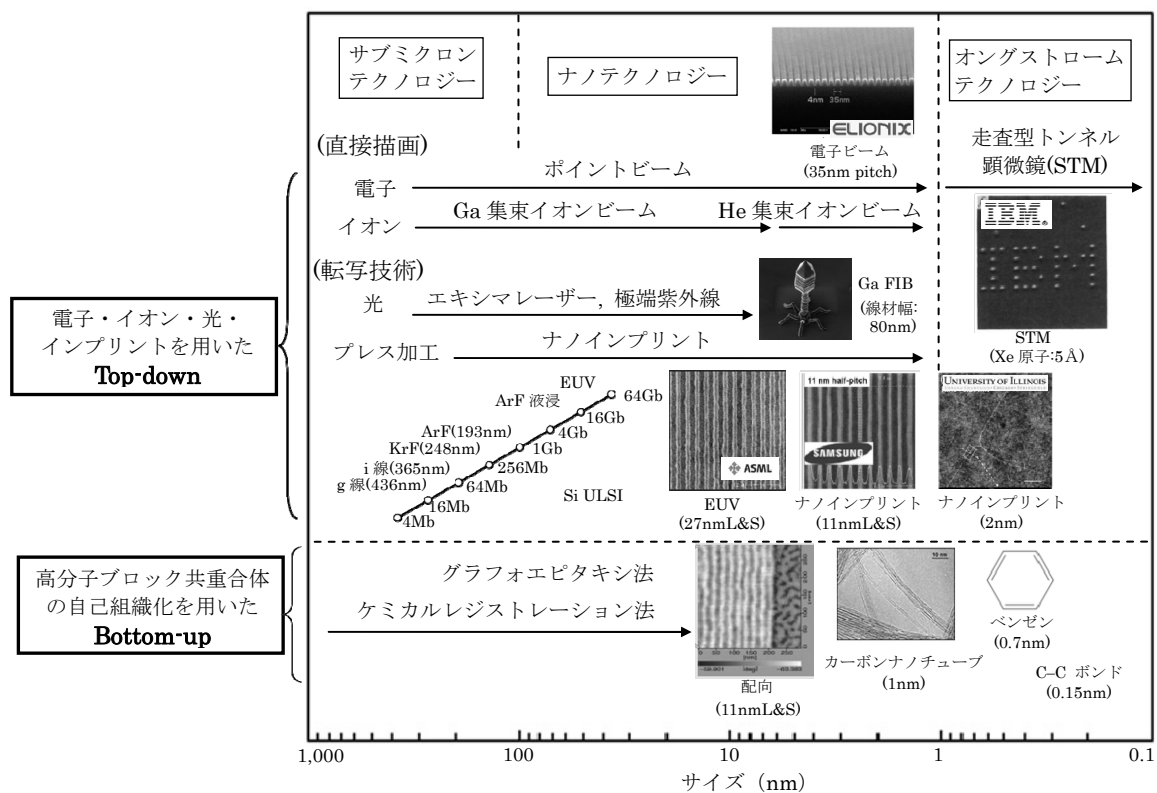


図 1-1 トップダウンおよびボトムアップで使用される主な微細加工技術

なっている。また、ボトムアップとトップダウンを組み合わせたハイブリッド手法により、原子・分子レベルの配列制御からマイクロサイズまでの配列制御が可能となっている^[6]。

トップダウンの微細加工技術の例としては、まず電子線（Electron Beam: EB）リソグラフィが挙げられる^[1]。EB リソグラフィの解像度は 10 nm レベルであるが、ポイントビームによる直接描画となるため、大面積描画には長い時間を要する。そのため、EB リソグラフィによって作製した高精度なレチクル（光マスク）を用い、光露光によりパターンを転写するのが一般的である^[3]。しかし光露光技術によるパターンの解像度は光の波長に依存するため、光による加工は限界に近づきつつある。近年のフッ化アルゴン（Argon Fluoride: ArF）光源（波長：193 nm）による露光技術では、投影レンズとフォトリソレジストの間に、屈折率の高い液体を配する液浸露光技術の適用などで、解像度の改善が進められている^[7]。しかし、さらなる微細化のためには、極端紫外線（Extreme Ultraviolet: EUV、波長：13.5 nm）^[8]などのさらなる短波長光源を用いる手法への転換が必要になるとされている。これらの露光技術は、装置構成の複雑さから露光装置 1 台で数十億円という価格となってしまう。このように光や電子を用いたトップダウンの微細加工は優れた技術であるが、解像度・スループット等の問題がある。

ナノインプリントリソグラフィ^[9-11]は、エンボス技術の解像度を高めた技術であり、EB リソグラフィによって作製した高精度な凹凸パターンを有する金型（モールド）を、基板上の液状ポリマー等へ押しつけ、パターンを転写するものである。この技術は簡単なプロセス・高スループットでかつ低コストでナノスケールのパターンを複製できる技術である。1995 年に Chou 教授が、ポリメタクリル酸メチル（polymethylmethacrylate: PMMA）ポリマーのガラス転移温度付近で昇温・冷却過程により 10 nm パターン転写が可能であることを実証して以来、世界各国で研究開発が盛んとなっている^[10]。また、Rogers 教授らによりカーボンナノチューブを金型パターンとして、樹脂への 2～3 nm の形状転写が示されており、まさにナノを転写できる技術としての高いポテンシャルが実証された^[12]。さらに、デュアルダマシンやマイクロレンズアレイなどの 2.5 次元構造を作製する場合、従来はリソグラフィとエッチングを組み合わせた複雑な工程であったのに対し、ナノインプリントでは 2.5 次元モールドを使用することにより、単工程でパターンを複製することが可能である^[13]。また、ナノインプリントでは有機や無機のような様々な樹脂を転写材料として使用可能であり^[14]、転写基板としてシリコン、ガラス、サファイヤ^[15]、樹脂基板^[16]等のハード基板だけではなく、フレキシブルなフィルム基板^[17]も使用可能である。

これらの特長から、ナノインプリントは、半導体^[18]、パターンドメディア^[19]などの電子デバイス・記録デバイスの他に、導波路^[20]や偏光板^[21]などの光学部品、OLED（Organic Light Emitting Diode）光源^[22, 23]、レーザー光源^[24]、フォトニック結晶^[25]

などの試作に用いられている。さらには細胞培養基材^[26]、分析チップ^[27]などのバイオ分野への応用、超撥水表面の形成^[28]など、幅広い分野への展開が報告されている。

ナノインプリントでは、主に熱可塑性樹脂である PMMA 等を用いた熱ナノインプリント^[9]や光硬化性樹脂を用いた光ナノインプリント^[29]の研究が進められている。しかし、熱ナノインプリントでは、そのプロセスに熱サイクルを含むために、熱膨張や昇温・冷却過程におけるスループットの低下などの問題がある。また光ナノインプリントでは、紫外光照射によりパターンが硬化収縮するという問題がある。

1.1.2 室温ナノインプリントの先行研究とその課題解決

2000 年、兵庫県立大学の松井真二教授らによって、スピンドットによって形成されたゾルゲル材料であるスピノングラス (Spin on Glass: SOG) に熱サイクルや光照射を必要とせず、圧力のみでパターン形成を行う室温ナノインプリントが開発された^[30]。2001 年にスピンドットによって成膜された水素シルセスキオキサン (Hydrogen Silsesquioxane: HSQ) 膜への室温ナノインプリント^[31]、2006 年に液滴塗布によって成膜された HSQ 膜へのナノインプリントが報告された^[32]。これら異なる HSQ の塗布法を用いることにより、転写条件が変化することが報告された。また 2007 年に初期分子構造 (籠型、梯子型) の違いが、高温アニール後のパターン形状に影響することが報告された^[33]。

これまでのスピンドット形成 HSQ 膜を用いた室温ナノインプリントには以下の課題がある。

- (1) SiO₂/Si ハードモールドを用いて HSQ への室温ナノインプリントを行う場合、プレス圧力が 10~40 MPa と大きく、実用化が困難である。
- (2) ナノインプリント時の HSQ の硬化反応について明らかにされていない。
- (3) 作製した構造を応用展開するための、転写構造体の物性が未評価である。

そこで本論文では、従来の室温ナノインプリントの課題を解決するために、図1-2に示す様に、ハードモールド使用で問題となっていた高プレス圧問題を解決する新たな室温ナノインプリントプロセスとして、ソフトモールドであるポリジメチルシロキサン (Polydimethylsiloxane: PDMS) モールドを用いたHSQへの室温ナノインプリントプロセスを提案・実証を行った。またナノインプリント時のHSQの硬化反応、さらには転写後の微細構造物の機械的特性を直接評価した。そして、そこで得られた成果を光学デバイスへと応用展開することで、室温ナノインプリントの有効性を実証した。

HSQ を用いた室温ナノインプリントの先行研究

- (1) 熱サイクルや紫外光照射を必要とせず、圧力のみでパターン形成が可能
- (2) 異なる HSQ の塗布法(スピン塗布法, 液滴塗布法)を用いることで転写条件が変化
- (3) 初期分子構造(籠型, 梯子型)の違いが、高温アニール後のパターン形状に影響



従来のスピン塗布形成 HSQ 膜を用いた室温ナノインプリントの課題

- (1) SiO₂/Si ハードモールドを用いた場合、転写時に高プレス圧が必要
- (2) 転写時の HSQ の硬化現象について未評価
- (3) 作製した構造を応用展開するための、転写構造体の物性が未評価



①プロセスの改善 (第3章)

PDMS をモールドとして使用することにより、室温・低プレス圧にてパターンニング



②硬化現象の解明 (第4章)

FT-IR 分析により、HSQ の重合速度が湿度に影響を受けていることを確認



③HSQ 転写構造体の物性評価 (第5章)

HSQ ピラーのヤング率および密度が薄膜と比べて低い値



④応用展開 (第6章)

- (1) 3次元室温ナノインプリントを実証
- (2) SiO_x モスアイ構造体を作製することによりガラスの透過率が上昇
- (3) HSQ-V 溝構造上に金粒子を配列させた SERS 基板を用いることにより有機分子の高感度分析

図 1-2 室温ナノインプリントの先行研究とその課題解決

1.2 本論分の構成と要旨

本論分は、第1章から第5章で構成される。

第1章では、本研究を行うにあたっての背景および目的について述べている。

第2章では、従来のナノインプリント技術である熱式、光式、室温式の特徴およびにモールド作製・離型処理などの基礎的事項について述べる。

第3章では、PDMS モールドを用いることにより、HSQ を転写材料とした室温ナノインプリントが低プレス圧で転写できることを実証した結果について述べる。PDMS は優れた再現性や強度、離型力を持つ型取り用材料として使用されている。本研究では、それらの特徴に加えて、ポラス材料である PDMS のガス透過性を利用して、PDMS モールドのナノポラスから液滴法で基板上に形成した HSQ 中の溶媒を蒸発させることにより、室温・低圧 (<1MPa) でパターンニングすることに成功した。しかし液滴法によって HSQ 膜を形成した場合、膜厚が不均一となる新たな課題が現れた。膜厚均一を達成するためには、液滴法に代わりスピン塗布法を用いる必要があるが、従来の溶媒プロピレングリコールジメチルエーテル (MMPOM, 沸点 96 °C) では沸点が低いため、スピン塗布後に溶媒が蒸発し、HSQ が固相になり、PDMS モールドを使用出来ない問題があった。本研究では、沸点が高い溶媒であるトリプロピレングリコールジメチルエーテル (MTPOM, 沸点 215 °C) を用いることにより、スピン塗布後でも液相状態を保持しつつ膜均一化に成功した。

第4章では、PDMS モールドを用いた HSQ 膜への室温ナノインプリントにおいて、HSQ 膜の硬化に与えるプロセス要因についてフーリエ変換型赤外分光 (Fourier transform infrared: FT-IR) により評価を行った。HSQ は湿度が変化することにより重合速度が変化することを確認した。これは大気中の水分量が増えることにより、加水分解反応が早く進んだと考えられる。

第5章では、室温ナノインプリントによって作製した HSQ 微細構造の物性評価を行った。ナノインプリントによって作製したモスアイ構造等を実際のデバイスに利用するには、光学特性と共に転写構造体の物性が重要となる。これまでに、ナノインデンターを用いてナノインプリント樹脂の薄膜やバルク体のヤング率の測定が報告されているが、微細転写構造体のヤング率をナノインデンターを用いて評価することは困難であった。そこで、電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) の中にマニピレータを組み込み、ピラー構造のバネ定数測定が可能である高精度なシステムを構築し、バネ定数の測定結果からヤング率を算出した。測定の結果、サブマイクロオーダーの HSQ 転写ピラー構造体のヤング率は 4.6 GPa となり、ナノインデンターによって測定した薄膜 (1 μm 厚) の値 (6.9 GPa) に比べ、低い値となった。HSQ はアニール処理によって SiO_x されることが知られている。

そこで、ナノインプリントによって作製した HSQ ピラーに対してアニール処理を行いヤング率の評価を行った。実験の結果、1000 °Cアニール後の HSQ ピラーのヤング率はアニール前の約 7.5 倍と増大した。

第 6 章では、PDMS を用いた HSQ への室温ナノインプリントの応用として以下の 3 つを行った。①PDMS モールドを用いた室温ナノインプリントにおいて、3 次元ナノインプリントが可能であることを示した。②SiO_xモスアイ構造体を用いた反射防止膜を籠型および梯子型 HSQ を用いて作製した。ベアガラスの透過率は 600 nm の波長領域で 91.7%だったのに対し、HSQ モスアイ構造を有したガラスの透過率は籠型が 94.4%、梯子型が 95.3%と共に透過率が上昇した。しかし、600 °Cアニールによって、籠型では分子構造が開環しモスアイ構造がリフローしたために、透過率が 1.8%減少した。他方、梯子型ではアニール後もモスアイ構造が保持したため、0.5%とわずかに減少した。以上の結果より、HSQ モスアイ構造体をガラス上に作製し、反射防止構造を形成することが可能であり、分子構造の違いからアニール処理による透過率の劣化に違いが現れることを明らかにした。③HSQ-V 溝パターン上に金粒子を配列させた表面増強ラマン分光 (Surface Enhanced Raman Scattering: SERS) 基板を用いて有機分子 (ビピリジン) の分析を行った。HSQ は無機材料であるため、基板からの有機シグナルが観測されず、ビピリジンのピークのみを検出した。しかし有機樹脂 (SU-8) によって作製した V 溝パターン上に金粒子を配列させた SERS 基板を用いて測定を行った場合、SU-8 の有機シグナルも増強されビピリジンのみの同定が困難であった。

最後に第 7 章では本論文の結論として、各章の成果をまとめる。

第2章 ナノインプリントの概要

ナノインプリント技術^[10]は、光ディスク製作で良く知られているホットエンボス技術を発展させ、その解像度をナノメートル寸法にまで高めた技術であり、10 nm レベルの微細構造を低コストで再現性良く大量に作製できる技術として公表されて以来、急増に研究人口が増大している分野である。

1995 年にプリンストン大学の S. Y. Chou 教授が、ポリマーのガラス転移温度付近において昇温、冷却過程により 10 nm パターン転写が可能であるナノインプリント技術を発表した^[9]。このナノインプリント技術は、熱サイクルプロセスであることから熱ナノインプリント技術と呼ばれている。また 1996 年、フィリップス研究所の J. Haisma は紫外光硬化性樹脂を用いた光ナノインプリント技術を発表した^[29]。さらに 2000 年、兵庫県立大学の松井真二教授らにより熱サイクルや紫外光照射を必要としない室温ナノインプリントが発表された^[30]。

これらの熱ナノインプリント技術、光ナノインプリント技術、室温ナノインプリント技術、3 つのナノインプリント方式を中心として、現在多方面からナノインプリント技術に関しての研究が進められている。

2.1 ナノインプリント方式

2.1.1 熱ナノインプリント

熱ナノインプリント技術^[9-11]は熱可塑性樹脂を用いるものと熱硬化性樹脂を用いるものに大別されるが、現在では PMMA などの熱可塑性樹脂を使用する方式が主流となっている。

熱可塑性樹脂を用いた熱ナノインプリントプロセスを図 2-1(a)に示す。(1) 基板上に熱可塑性樹脂をスピン塗布により成膜する。(2) 樹脂のガラス転移温度 (Glass-transition temperature: T_g) より数十度高い状態まで昇温し、樹脂を軟化させる。(3) モールドを基板上の樹脂に接触させ加圧 (5~20 MPa) することにより、軟化した樹脂を物理的に変形させる。(4) プレスした状態を保ちつつ基板温度を冷却し、樹脂を再び硬化させる。(5) モールドを剥離することで、基板上に樹脂パターンを得る。他方、熱硬化性樹脂を用いた熱ナノインプリントプロセスを図 2-1(b)に示す。(1) 基板上に熱硬化性樹脂をスピン塗布することにより成膜する。(2) モールドを基板上の樹脂に接触させ加圧することにより、樹脂を物理的に変形させる。(3) プレスした状態を保ちつつ、基板温度を昇温することにより、樹脂を硬化させる。(4) プレスした状態を保ちつつ、基板温度を室温まで冷却する。(5) モールドを剥離する

ことにより、基板上に樹脂パターンを得る。

熱ナノインプリントは、加工しようとする材料の選択性が極めて広いことが利点として挙げられる。近年では、有機樹脂のみならず、ガラス・アルミ・銅・銀などの無機材料を昇温・軟化させた後に、熱ナノインプリントによって加工する例が報告されている^[34]。しかし、熱ナノインプリントは転写材料の昇温・冷却という熱サイクルが必要となるため、熱による転写パターンの線幅精度・位置精度の劣化や熱膨張が懸念され、さらには熱サイクルに時間がかかるといった問題も生じている。

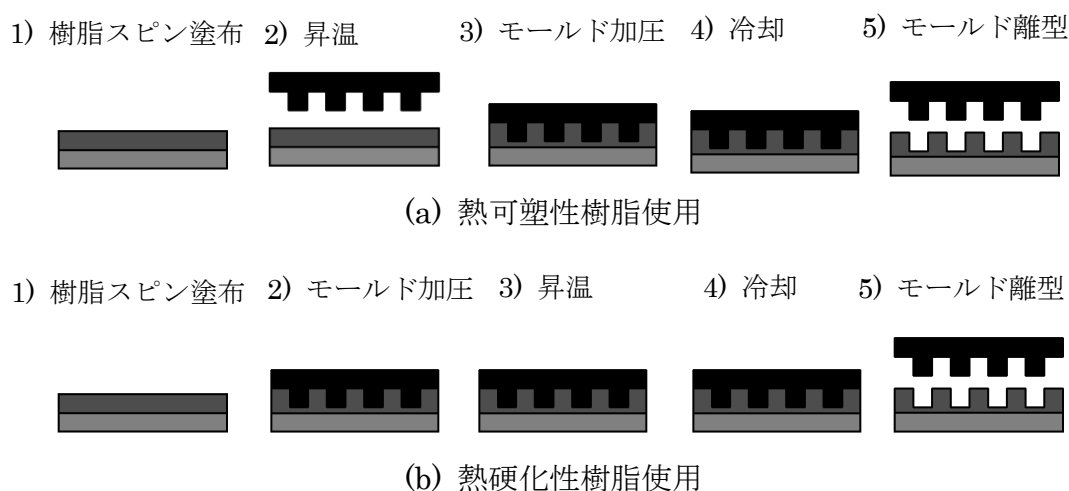


図 2-1 熱ナノインプリントプロセス

2.1.2 光ナノインプリント

光ナノインプリント^[29, 35, 36]は紫外光の照射のみでパターン転写が行えるため、熱サイクルを要する熱ナノインプリントに比べ、スループットが高く、温度による寸法変化等を防ぐことができる。また、石英などの紫外光を透過させることのできるモールドを使用するので、モールドを透過して高精度の位置合わせを行え、ステップ&リピートによりウエハ全面へのインプリントも可能となることも大きな利点として挙げられる。スピコートなどにより基板に樹脂を塗布してナノインプリントを行う場合、熱ナノインプリント用の樹脂膜は塗布後、溶媒が蒸発し溶質である固体の樹脂膜が形成されるのに対し、光ナノインプリント用の樹脂膜は溶媒が蒸発後も（溶媒を使用していない場合もある）液体状である。そのため、熱ナノインプリントのプレス圧が 5～20 MPa であるのに対して、光ナノインプリントでは 1 MPa 程度と極めて小さい圧力で加工することができる。しかし光ナノインプリントは紫外光を使用するためにモールドないし光硬化性樹脂が塗布される基板のいずれかが紫外光に対して透明である必要がある。モールドとしては紫外光の透過性、

加工性、化学的安定性から石英を用いることが多い。また他の問題点として、紫外光照射の影響で硬化時に線幅が数%のオーダーで収縮すること、転写材料の選択性が乏しいことなどが挙げられる。

図 2-2 に光硬化性樹脂を用いた光ナノインプリントプロセスを示す。(1) 基板上に光硬化性樹脂をスピン塗布する。(2) モールドを基板上の樹脂に接触させ加圧 (1 MPa) する。(3) 樹脂を塗布した基板に紫外光を照射し、光硬化性樹脂が架橋によって分子量を増大することにより硬化する。(4) モールドを剥離することにより、樹脂パターンを得る。

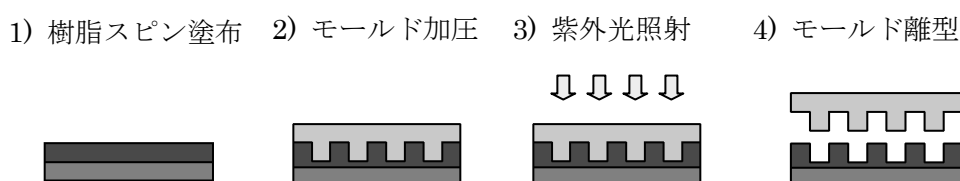


図 2-2 光硬化性樹脂を用いた光ナノインプリントプロセス

2.1.3 室温ナノインプリント

これまで述べたように、熱ナノインプリントや光ナノインプリントでは、熱や紫外光を印加しなければならず、それにより発生するパターン精度に関する問題がそれぞれ存在する。それらを解決する手法として熱サイクルや紫外光照射を必要としない室温ナノインプリントが発表された^[30]。室温ナノインプリントの転写材料にはゾルゲル系材料などが対応可能である。これまでに、スピンオンガラス (Spin-on-glass: SOG)^[30]や水素シルセスキオキサン (Hydrogen Silsesquioxane: HSQ)^[31, 37]、ゾルゲル酸化インジウムスズ (Indium Tin Oxide: ITO)^[14]などを転写材料とした研究が行われている。

HSQ を用いた室温ナノインプリントプロセスを図 2-3 に示す。(1) 基板上に、HSQ をスピン塗布する。(2) モールドを樹脂に対して、熱や紫外光を印加することなく、室温で加圧 (40 MPa) する。HSQ は時間経過と共に加水分解・脱水縮合反応が起き硬化する。(3) モールドを HSQ から剥離して、基板上に転写パターンを得る。

室温ナノインプリントの最大の魅力は、熱や紫外光を一切必要としないため、熱膨張や光硬化収縮などの余計なファクターをすべて排除することができ、高精度、高スループットのパターンニングが可能であることにある。しかし、室温ナノインプリント方法は他のインプリント方法と比べて 10~40 倍以上のモールド加圧力が必要となるという問題点がある。これはスピンコート時にレジストの溶媒成分が蒸発

してしまい、硬化反応が急激に進行することにより粘性が低下し、流動性を失ったためである。

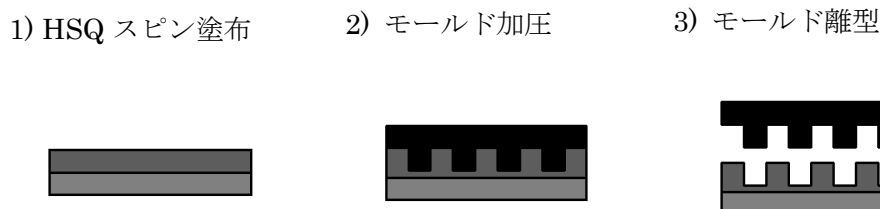


図 2-3 室温ナノインプリントプロセス

2.2 モールドの作製

電子ビームを用いたモールドの作製方法については、目的とするモールドの凹凸形状によって、あるいは作製に使用する電子線レジスト材料によって異なり、感度や分解能などの要素を考慮して選択する必要がある。

電子ビームを用いた凸型 SiO_2/Si モールドの作製プロセスについて図 2-4 に示す。

(1) $1\ \mu\text{m}$ 厚の SiO_2 を熱酸化によって形成した Si 基板上にネガ型電子線レジスト (NEB-22, 住友化学株) をスピン塗布により $300\ \text{nm}$ 成膜した。(2) $110\ ^\circ\text{C}$ で 2 分間のプリベークを行い、溶媒を完全に蒸発させるとともに、レジストと基板表面の密着性を向上させた。(3) フィールドエミッション型電子ビームリソグラフィ装置 (ELS-7500, エリオニクス株) を用いて描画を行う。加速電圧 $50\ \text{keV}$ 、ビーム電流 $50\ \text{pA}$ にて電子ビームを照射し、レジストにパターンを露光した。(4) $100\ ^\circ\text{C}$ で 2 分間のポストベークを行う。これにより、露光されていない領域のアルカリ現像液に対する溶解性が増大し、他方、露光された領域のアルカリ現像液に対する変化量はわずかであるため、未露光部と露光部との間にアルカリ現像液に対する溶解速度の差が生じる。(5) 2.38% のテトラアンモニウムヒドロキシ (Tetramethylammonium hydroxide: TMAH) 水溶液 (ZTMA100, 日本ゼオン株) を現像液に用い、 50 秒間浸漬した。続いて純水でリンスすることにより、レジストパターンを得た。この際、電子ビームを照射した部分以外は取り除かれる。(6) レジストパターンをマスクとし、反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching: RIE) により SiO_2 層をパターンニングした。RIE 処理はドライエッチング装置 (RIE10-NR, サムコ株) を用い、使用ガス: CHF_3 、ガス流量: $50\ \text{sccm}$ 、ガス圧: $2.0\ \text{Pa}$ 、RF 出力: $100\ \text{W}$ の条件で加工を行った。この条件における、NEB-22 レジストと SiO_2 層のエッチングレートは、それぞれおよそ $20, 25\ \text{nm/min}$ であり、エッチング選択比はおよそ 0.8 となる。(6) O_2 RIE (ガス流量: $50\ \text{sccm}$ 、ガス圧: $2.0\ \text{Pa}$ 、RF 出力: $100\ \text{W}$) を行い、 SiO_2 パターン上に残ったレジスト材料を取り

除いた。NEB-22 レジストと SiO_2 の O_2 RIE に対するエッチング選択比は 100 を超える。ここで CHF_3 RIE により完全にレジストがなくなるまでエッチングしない理由は、レジスト表面が清浄な SiO_2 表面と比較して表面ラフネスが大きく、その表面ラフネスが SiO_2 表面に移るのを防ぐためである。(7) 離型材を塗布し、モールド表面の離型性を高めた。離型剤塗布方法については次節 2.3 にて述べる。

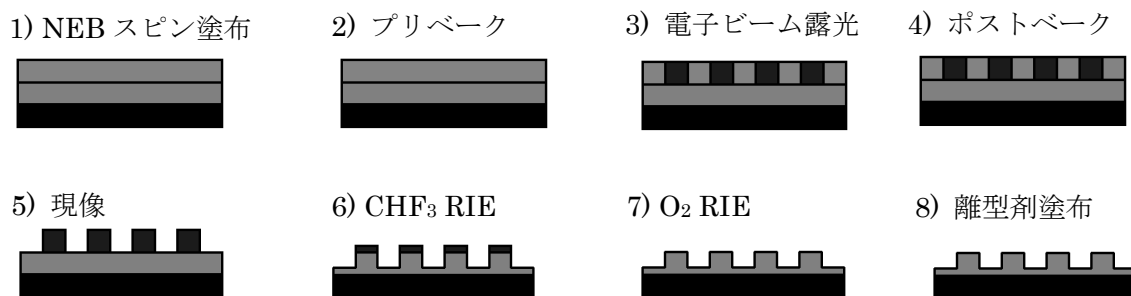


図 2-4 凸型モールド作製プロセス

2.3 モールドの離型処理

ナノインプリント技術において、モールドと基板上に形成した樹脂膜との離型性は極めて重要である。ナノインプリントプロセスにおいて、プレスした後、モールドと樹脂を引き離す場合、モールドと樹脂の圧着や摩擦により、部分的に樹脂がモールドと共に剥離される現象が見られる。これは、モールドまたは樹脂の表面自由エネルギーが大きいためである。樹脂の剥離を避けるためには、表面自由エネルギーの小さいフッ素ポリマーなどをモールド表面に形成し、モールドと樹脂との離型性を向上させる必要がある^[38, 39]。最も多く用いられているのはフッ素化自己組織化単分子膜 (Fluorinated Self-Assembled Monolayer: F-SAM) であり、表面エネルギーの小さい F-SAM 分子中のフッ化アルキル鎖 ($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$) が樹脂と接触することにより、モールド表面への樹脂の付着を防ぐ。ナノインプリントのモールド材料には Si や SiO_2 、石英が主に用いられているため、フルオロアルキル鎖を有するシランカップリング剤が F-SAM 成膜のために使用されている。シランカップリング剤は、 $\text{X}_3\text{Si-R-Y}$ の化学式で示され、Y は有機官能基、X は加水分解基を示す。シランカップリング剤は、分子中に無機材料と反応性を有する加水分解基 (X) と、有機材料と化学結合する有機官能基 (Y) という異なった反応基を持っているため、通常では非常に結び付きにくい有機官能基と無機材料を結ぶ仲介役として働く。加水分解基 (X) にはハロゲン系の元素や、アルコキシ基 ($-\text{OR}$) などが用いられ、有機官能基 (Y) には多様な高分子鎖を利用することができ、フッ化アルキル鎖を用いて成膜すると、

表面がフッ素系の単分子膜にて覆われる。シランカップリング剤を用いた成膜メカニズムの原理図を図 2-5 に示す。シランカップリング剤の加水分解基 (X) は、空気中の水分により加水分解されてシラノール基 (Si-OH) を作る。このシラノール基が基板表面に存在している水酸基 (-OH) と脱水縮合反応を起こしてシロキサン結合 (-O-Si-O-) となり、材料表面に有機官能基 (Y) が形成される。

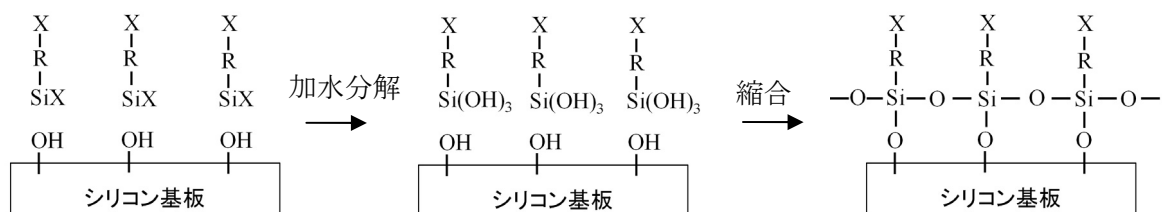


図 2-5 シランカップリング剤による単分子コーティング

図 2-6 に示すフッ化アルキル鎖を有するシランカップリング剤 (OPTOOL HD-1100TH, ダイキン工業(株))^[40]を離型剤として、モールド上に成膜した。離型剤の成膜プロセスについて図 2-7 に示す。(1) 電子ビーム描画及びドライエッチング処理により作製したモールド基板を酸素プラズマにより洗浄する。(2) OPTOOL HD-1100TH 液にモールドを 1 分間浸漬する。(3) 80 °C のウォーターバス内の高温多湿雰囲気中にモールドを 1 時間置く。(4) 離型剤の溶媒 (HD-TH, ダイキン工業(株))に浸漬させて高周波の長音波洗浄を 2 分間行い、過剰な剥離剤を除去する。その後、大気中にて自然乾燥させる。離型処理後の離型剤の厚みは約 3 nm である^[41]。

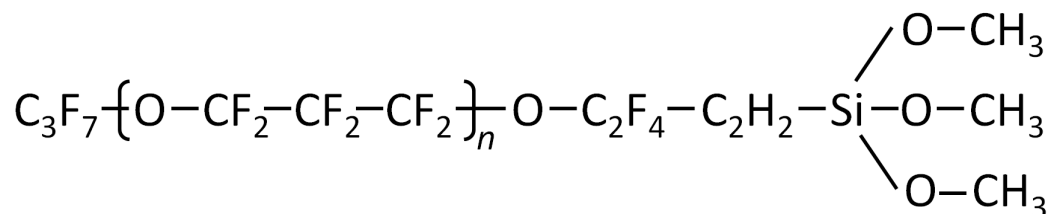
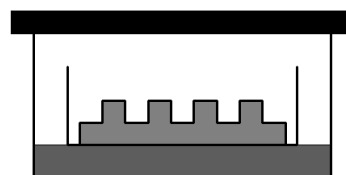
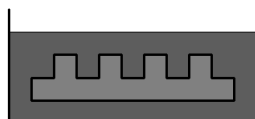


図 2-6 離型材 (OPTOOL HD1100-TH) の分子構造

1) 酸素プラズマ照射

2) 離型剤に浸漬

3) 高温多湿雰囲気下にて放置



4) リンス

5) 自然乾燥

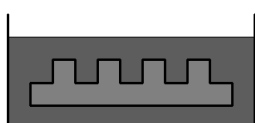
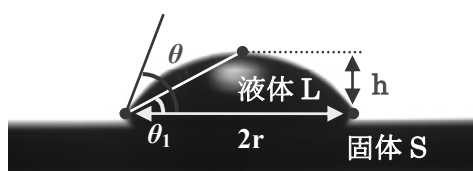


図 2-7 離型材の成膜プロセス

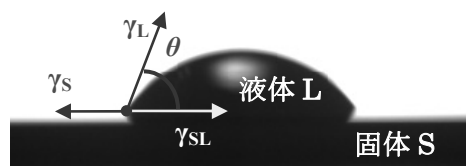
離型処理状態を評価するための表面自由エネルギーを、液滴による接触角測定により求めた。基板表面（固体 S）に微小量の溶液（液滴 L）を滴下すると図 2-8 に示すような形状になる。図 2-8(a)のように、水滴の左右の端点と頂点を決定し、液滴の半径 r と高さ h を式 2-1 に代入して接触角 θ を求めた。この方法を $\theta/2$ 法という^[42, 43]。

$$\tan \theta_1 = \frac{h}{r} \quad (\theta = 2\theta_1) \quad (2-1)$$

続いて、図 2-8(b)に固体上の液滴の縁に加わる力の模式図を示す。接触角は液滴を拵げようとする固体の表面自由エネルギー γ_s と、そうはさせまいとする固体-液体の表面自由エネルギー γ_{SL} および液体の表面自由エネルギー γ_L の釣り合いによって決定し、式 2-2 に示す Young の式によって表される^[42]。



(a) 接触角を求める際の模式図



(b) 固体上の液滴の縁に加わる力

図 2-8 固体上での液滴の模式図

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (2-2)$$

また固体と液体をその界面で引き離すのに必要なエネルギー、すなわち付着（接着）仕事 W_{SL} とすると、式 2-3 に示す Dupre の式が成り立つ^[42]。

$$\gamma_S + \gamma_L = W_{SL} + \gamma_{SL} \quad (2-3)$$

この Dupre の式は液体と固体間の付着だけではなく、固体-固体間、液体-固体間でも成り立つ。そのため Young の式と Dupre の式より、 γ_{SL} を消去すると、式 2-4 に示す Young-Dupre の式を得ることができる。

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos \theta) \quad (2-4)$$

Young-Dupre の式に含まれる W_{SL} を表現するため、固体、液体各々のエネルギー成分を利用した様々な理論式が提案されている。Young-Dupre の式と理論式を用いることで接触角 θ から固体の表面自由エネルギーを算出することが可能となる。本研究では接触角の測定データと Kaelble-Uy の理論^[42]を用いて表面自由エネルギーを算出した。Kaelble-Uy の理論では表面自由エネルギーを分散成分 d と極性成分 p に分解して、式 2-5、式 2-6 のように表現している。

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (2-5)$$

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (2-6)$$

γ_S^d は固体の表面自由エネルギーの分散成分、 γ_S^p は固体の表面自由エネルギーの極性成分、 γ_L^d は液体の表面自由エネルギーの分散成分、 γ_L^p は液体の表面自由エネルギーの極性成分である。また、液体と固体が接触すると両相間に共通する分散力および極性力が働いて、分散成分および極性成分の幾何平均（2つの値の積の平方根）に相当する分量だけ表面自由エネルギーを低下させるため、式 2-7 のように表される。

$$\begin{aligned} \gamma_{SL} &= (\gamma_S - \sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}) + (\gamma_L - \sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}) \\ &= \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \end{aligned} \quad (2-7)$$

式 2-3、式 2-4、式 2-7 より接着仕事 W_{SL} は式 2-8 のように表すことができる。

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_S^p} = \gamma_L(1 + \cos \theta) \quad (2-8)$$

$$2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_S^p} = \gamma_L(1 + \cos \theta) \quad (2-9)$$

表面自由エネルギーが未知の固体 S に対して、表面自由エネルギーが既知の 2 種類の液体の接触角を求めると、式 2-9 が 2 組得られる。その 2 次方程式を解けば、固体 S の表面自由エネルギーを求めることができる。また、本検討で用いた、水とジヨードメタン (CH_2I_2) の表面自由エネルギーを表 2-1 に示す。

表 2-1 水とジヨードメタンの表面自由エネルギー (単位: mJ/m^2)

液体L	表面自由エネルギー γ_L	表面自由エネルギーの分散成分 γ_L^d	表面自由エネルギーの極性成分 γ_L^p
水	72.8	21.8	51.0
ジヨードメタン	50.8	48.5	2.3

接触角計 (Drop Master 500, 協和界面化学株) を用いて測定した Si 基板および離型処理を行った基板に対する水とジヨードメタンの接触角と式 2-9 によって算出した表面自由エネルギーの値を表 2-2 に示す。Si 基板の表面自由エネルギーは 72.8 mJ/m^2 であり離型処理を行った Si 基板の表面自由エネルギーは 12.4 mJ/m^2 である。離型処理後の Si 基板は離型処理前と比べ表面自由エネルギーが大きく下がっていることがわかる。このように、離型処理を行うことによって、基板表面を低エネルギー化することができ、モールド離型時の樹脂の付着を防止することができる。

表 2-2 離型処理前後の Si 基板の表面自由エネルギー

固体S	液体Lの接触角(°)		表面自由エネルギー(mJ/m^2)		
	水	ジヨードメタン	表面自由エネルギー γ_S	表面自由エネルギーの分散成分 γ_S^d	表面自由エネルギーの極性成分 γ_S^p
離型処理前のSi	3.0	40.5	72.8	24.0	48.8
離型処理後のSi	111.3	90.9	12.4	11.3	1.1

2.4 ナノインプリント装置

本実験では、当研究室が明昌機工株式会社と共同開発したナノインプリント装置（NANOIMPRINTER NM-0901）を用いた。その装置の全体像を図 2-9 に示す。

この装置はナノインプリント技術の普及のため、研究開発用にナノインプリント技術の実用性や可能性の考察、その技術に関して重要な課題項目である金型、樹脂、離型剤、およびプロセスの開発評価ができる多機能な装置を安価で提供するという概念で作られた。

この装置のスペックについて述べる。まず、装置全体の大きさは、幅 700 mm、奥行き 1000 mm、高さ 1800 mm であり、電源も 100 V で対応できるため、非常にコンパクトな、研究室向けに扱いやすい仕様となっている。最大 1 インチサイズのモールドをインプリントでき、転写基板、モールドともに真空チャックで固定できるようになっている。加重は 0 N から 10000 N まで可変可能である。熱ヘッドは熱ナノインプリントに対応可能で、基板側、モールド側ともに室温から 300 °C まで加熱することができ、冷却はチラーを利用した水冷却によって行う。さらに、紫外光ヘッドへと交換することで光ナノインプリントにも対応可能な優れた装置である。

次に、ナノインプリント装置の構成とその役割について説明する。図 2-10 にはナノインプリント装置の構成図を示す。まず転写材料の樹脂がコートされているシリコンウエハーを下部ステージに真空チャックで固定する。モールドも同様に上部ステージに真空チャックで固定されている。ステージには温度を上げるためにヒーターがついているが、冷却を早く行えるように加熱してプレス終了後に水を循環させて冷却する方式をとっている。また、このステージには熱電対をいれて温度の測定を行っている。ステージ下にはロードセルがあり、これは押し付け時の力を測定するセンサーとなっている。インプリントは下部ステージ側が動く仕組みとなっており、ステージ移動のための稼動方式としてはサーボメーターが使われている。モールドと基板の接触時には、ロードセルで力を測定して、設定した圧力になるまで加圧する。

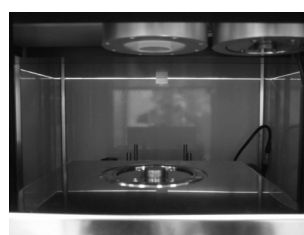
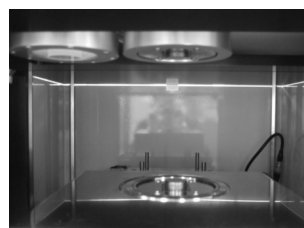
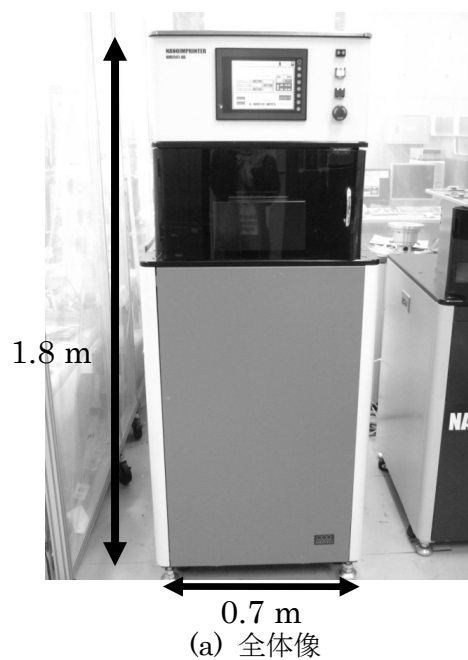


図 2-9 ナノインプリント装置の全体像

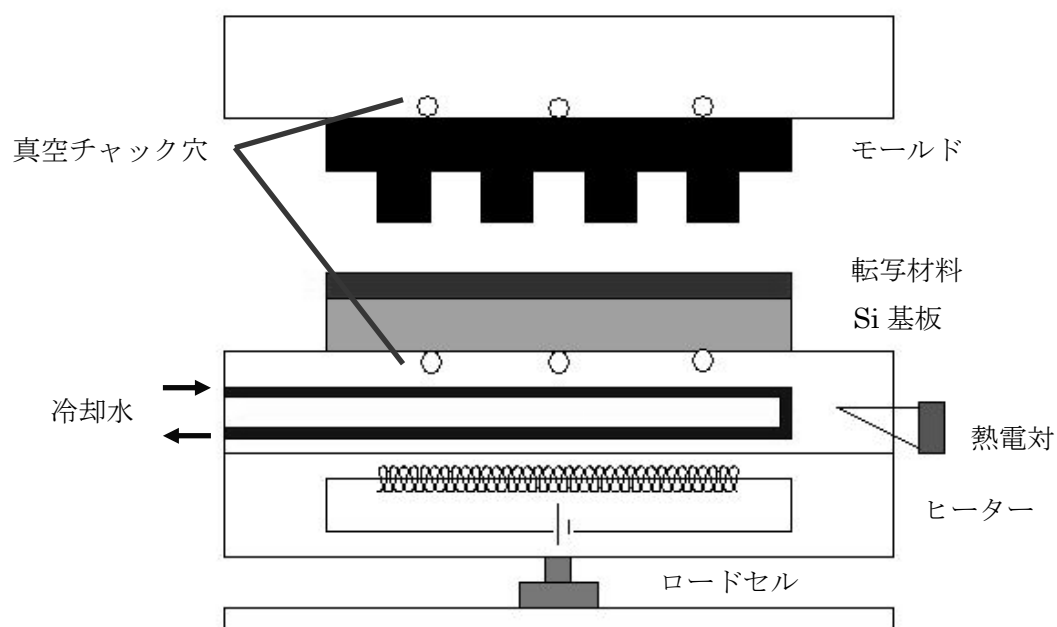


図 2-10 ナノインプリント装置の構成図

第3章 HSQを用いた室温ナノインプリント

第2章で熱式、光式、室温式のナノインプリントプロセスについて述べてきた。いずれのプロセスにおいても、材料に求められる特性は転写性能だけではなく、転写後の材料特性についてもその要求は高まっている。例えば、パターンドメディアの場合には磁性体加工時のドライエッチング耐性が求められる。一般的に有機高分子材料は柔軟性がありナノインプリント加工特性は良好なものの、エッチング耐性、透明性、耐熱性、強度等が問題となっている。他方、無機材料であるシロキサンポリマー分子構造には様々な良好な特性があることが知られているが、そのポリマーには強い剛性を持つ骨格が存在するためナノインプリント加工が困難である。本章ではシロキサンポリマーであるHSQを転写材料とした室温ナノインプリントの新規プロセスを提案し、低圧力で転写できることを実証した結果について述べる。

3.1 HSQ

3.1.1 HSQ について

シロキサン骨格は光、熱、エッチング等に耐久性があることが知られているため、ケイ素酸化物を構造単位で分類し、ナノインプリント材料として、どの構造単位が適しているかを考えてみる。図3-1にケイ素酸化物の構造単位を示す^[44, 45]。

M単位は1官能性（Mono-functional）の $\text{H}_3\text{SiO}_{1/2}$ で構成され、形成される構造としては2量体の $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$ のみで通常は液体である。

D単位は2官能性（Di-functional）の $\text{H}_2\text{Si}(\text{O}_{1/2})_2$ で構成され、鎖状ポリマーが形成される。鎖状ポリマー同士を架橋させることで、シリコーンゴムなどの成型体を得られるが、硬さがなく、機械的強度は乏しい。

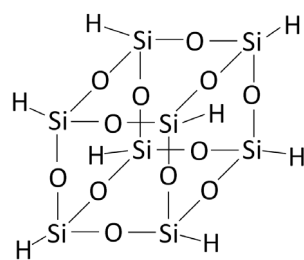
T単位は3官能性（Tri-functional）の $\text{HSi}(\text{O}_{1/2})_3$ で構成される。シリコーン（D単位）とシリカ（Q単位）の中間の性質を示す。また高温で焼成を行うことにより、水素が離脱しシリカ構造（Q単位）と同じ構造を示す。

Q単位はシリカ構造でガラスに属する4官能性（quadra-functional）の $\text{Si}(\text{O}_{1/2})_4$ で構成される。この構造は他の構造と比べ架橋密度が高く、硬い材料となるため、加工性が乏しい。

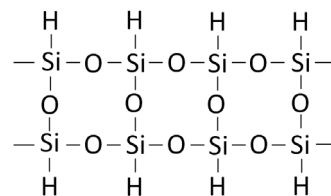
以上より、ナノインプリントで成型体を構築するにはT単位性が適しており、この単位から構成される水素化ケイ素酸化物は水素シルセスキオキサン（HSQ, Hydrogen Silsesquioxane : Hydrogen=水素、Sil=ケイ素、sesqui=1.5、oxane=酸素）と呼ばれる^[46]。

単位の名称	M単位 (1官能性)	D単位 (2官能性)	T単位 (3官能性)	Q単位 (4官能性)
基本単位	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \\ \end{array}$
形成される構造	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$	図3-2. 参照	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$

図 3-1 ケイ素酸化物の構造単位



(a) 籠型構造



(b) 梯子型構造

図 3-2 HSQ の構造

HSQ はこれまでに、高解像度ネガ型電子線描画用レジスト^[47, 48]や、低誘電率特性 (low-k) を利用した層間絶縁膜^[49]などに用いられてきている。可視光領域 (400～900 nm) での透過率が 90%以上やガラスと同じ屈折率を示すことから光学応用が期待されている^[50]。また高温アニール処理を行うことにより、水素が離脱しガラス (SiO_x) と同じ構造を示し、硬度が飛躍的に向上する^[51, 52]。

HSQ の化学構造は図 3-2 に示す(a)籠型構造と(b)梯子型構造に大別される。これまでに、室温ナノインプリントによって籠型および梯子型 HSQ へのパターンニングが報告されている^[31, 33]。どちらの構造体を用いても転写性の違いはなく、室温ナノインプリントが可能であることが分かる。しかしながら、高温アニール処理により HSQ を SiO_x 構造へと変化させる際に、違いが現れる。図 3-3 に籠型及び梯子型 HSQ 転写パターンへのアニール温度依存性を示す。200 °Cにてアニールをした後の籠型 HSQ のパターンをみると、その矩形が完全に崩壊しており、パターン形状が

リフローにより変形してしまっている様子が分かる。さらにアニーリング温度を 300 °C まで昇温すると、パターンが完全に崩れ、HSQ が流動して平坦化されてしまっている。他方、梯子型 HSQ 用いた場合、アニーリング中でもリフローが少なく、1000 °C での高温アニール後でも転写パターンの矩形性が維持されている。この結果は HSQ 転写パターンを高温領域で使用する際、転写材料としては梯子型 HSQ の方が優れているということを示している。

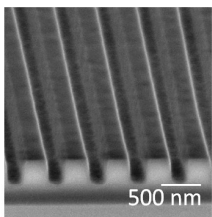
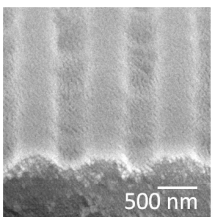
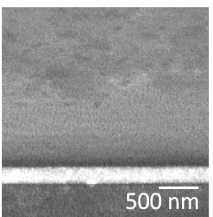
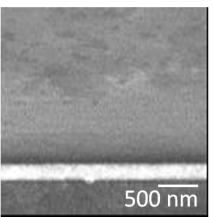
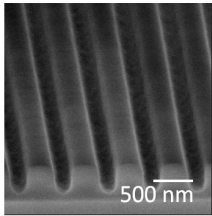
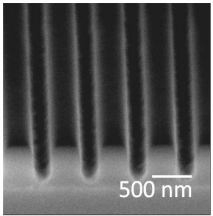
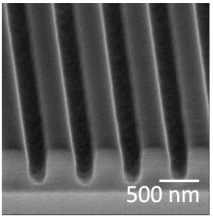
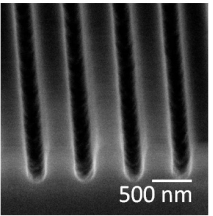
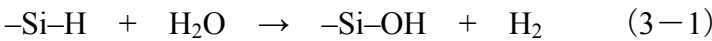
	転写パターン	アニール温度 200 °C	アニール温度 300 °C	アニール温度 1000 °C
籠型 HSQ				
梯子型 HSQ				

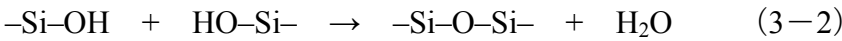
図 3-3 HSQ 転写パターンのアニール後のプロファイル^[46]

本研究では、室温ナノインプリント用の HSQ 材料としては、梯子型 HSQ (OCNL103, 東京応化工業株) を使用した。OCNL103 は有機溶媒であるプロピレングリコールジメチルエーテル (MMPOM) に希釈された状態で存在しており、HSQ の濃度は重量比に対して 20% である。HSQ は有機溶媒中ではゾルとして安定して存在しているが、液体溶媒の蒸発や架橋などにより、流動性を失いゲルとなる。

HSQ 分子は溶媒の蒸発時に大気中の水分と反応することにより、加水分解が起き、シラン結合 (–Si–H) がシラノール結合 (–Si–OH) へと置換する (式 3-1)。



続いてシラノール結合同士が縮合反応を起こすことにより、シロキサン結合 (–Si–O–Si–) が形成され分子量が増大し硬化する (式 3-2)。



梯子型 HSQ の分子量の時間的変化を液体クロマトグラフィーにより測定を行った。梯子型 HSQ の初期分子量は 2000 であった。この値は梯子型 HSQ が直鎖に存在した場合、 $-(\text{Si-O})_n-$ の n 値が 18 であり、長さが約 6 nm となる。また図 3-4 に HSQ の分子量の時間依存性を示す。このグラフによると、ボトルを保存した環境(温度)により HSQ の分子量変化が大きく異なることが分かる。室温環境 (20~25 °C) 下で放置した場合は、わずか 5 日ほどでその分子量が 6000 を超え、初期値の 3 倍となっている。他方、保存温度を下げることにより、その変化を抑えられることが分かる。ただ、これはあくまでも蓋を開封せずに保存した場合であり、一度開封してしまうと HSQ 溶液が直接大気と接触するため、重合は爆発的に進んでしまう。

また図 3-5 に梯子型 HSQ の膜厚の分子量依存性を示す。スピン塗布条件はすべて同じであり、始めに回転数 500 rpm で 0.5 秒回転させた後に、1000 rpm にて 10 秒間スピンさせて基板上に成膜した。80→150→200 °C の順でホットプレートにてそれぞれ 60 秒間加熱することで溶媒を蒸発させ、膜厚を段差計にて測定した。図 3-5 から分かるように、分子量が増加するごとに基板上に形成される HSQ の膜厚も上昇することが分かる。つまり、分子量が変化すると得られる HSQ の膜厚も異なり、膜の不均一性を生み出すことになる。このことから、HSQ の保存には分子量が大きく変化しないように注意する必要がある。

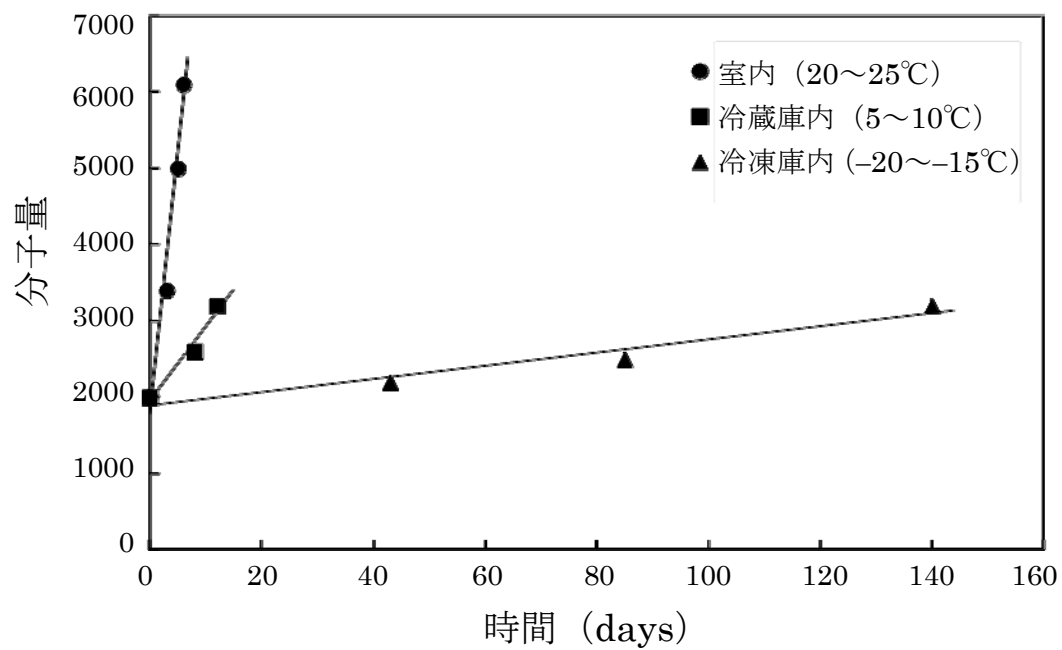


図 3-4 分子量のボトル径時変化

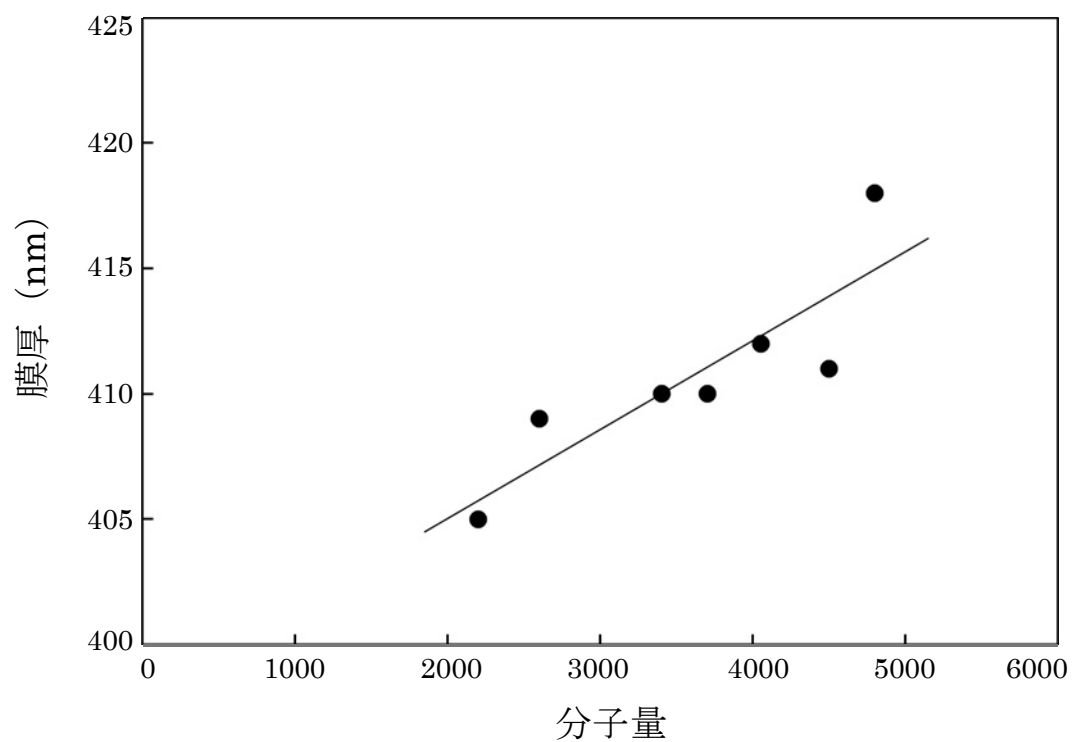


図 3-5 膜厚の分子量依存性

3.1.2 ハードモールドを用いた HSQ への従来のナノインプリント

現在、HSQ を基板上に塗布するにあたり二種類の手法が用いられている。一つは従来から用いられているスピン塗布法^[31]であり、他方は液滴塗布法^[32]と呼ばれる手法である。これらの異なる HSQ の塗布法を取り入れることで同じ HSQ を用いているにも関わらず転写プロセス、転写時間、転写パターン深さなどが全く異なったパターンを得ることが出来る。以下にそれぞれの塗布法を用いる際の代表的なナノインプリントプロセスを示す。

[1] スピン塗布法

図 3-6 に HSQ を用いたスピンコート法による室温ナノインプリントプロセスを示す。(1) シリコン基板上に転写材料となる HSQ をスピンコーターにより塗布する。(2) モールドを HSQ 膜上に接触させ、室温のままで 40 MPa の圧力をかけ、1 分間保持しモールドパターンを転写する。(3) モールドを剥離する。

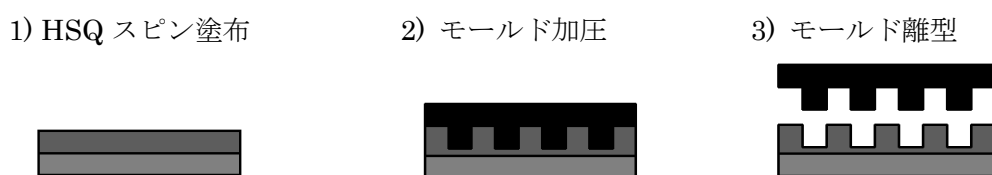


図 3-6 HSQ を用いたスピン塗布法によるナノインプリントプロセス

[2] 液滴塗布法

図 3-7 に HSQ を用いた液滴塗布法によるナノインプリントプロセスを示す。(1) シリコン基板上に転写材料となる液相 HSQ (溶媒を含んだ状態) をマイクロピペットを用いて滴下する。(2) モールドを液相 HSQ 上に静かに接触させ、1 MPa の圧力で加圧する。(3) 基板を 90 °C に昇温して、15 分間の保持後、室温まで冷却する。(4) モールドを剥離する。

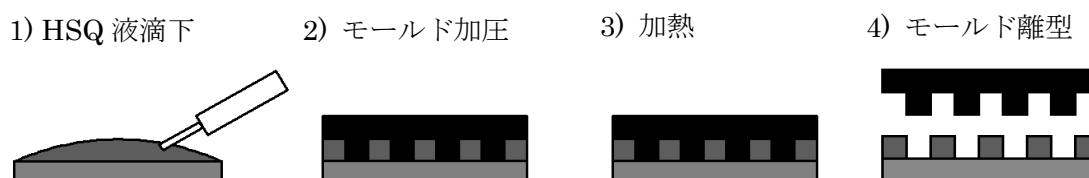


図 3-7 HSQ を用いた液滴塗布法によるナノインプリントプロセス

スピン塗布法により基板上に均一膜厚の形成が可能である。このスピン塗布法を用いる際に課題として挙げられる点は、高い転写圧力が必要になることである。これはスピン塗布時に HSQ を含む溶媒の大半が取り除かれてしまうため、HSQ は基板上に硬い膜として形成される。そのためパターン転写を行うために高いプレス圧が不可欠になる。また、深いパターンを持ったモールドを使用しても、硬い HSQ 膜に転写を行うためにモールド形状に HSQ が忠実に浸入できずにモールド深さよりも浅い転写パターンしか得られず、それに伴って厚い HSQ の残膜が形成されることも問題点として挙げられる。

こうした問題を回避するために液滴塗布法が開発された。液滴塗布法では溶媒を含む HSQ をレジストとして扱い、その上からモールドを接触させる。塗布膜にモールドを押し付けた状態で溶媒を取り除く加熱プロセスを行うため、スピン塗布法に比べて遥かに低いプレス圧で転写が可能であり、残渣がほとんど存在せず、深い転写が可能となる。他方、溶媒除去に伴う処理により全体のプロセス時間が長くなるといった短所もあるため、どちらの塗布法を採用するかは用途によって選択する必要がある。スピン塗布法と液滴塗布法の簡単な比較を表 3-1 に示す。

表 3-1 スピン塗布法と液滴塗布法の比較

	プレス圧	プロセス時間	転写温度	残差
スピン塗布法	高い (40 MPa)	短い (1 min)	室温 (25 °C)	厚い (100 nm 以上)
液滴塗布法	低い (1 MPa)	長い (15 min)	80 °C	薄い (ほぼ 0 nm)

3.2 PDMS

3.2.1 PDMS について

PDMS は主鎖が無機のスロキサン結合 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) であり、側鎖に有機基（メチル基）を有する無機有機ハイブリッドなシリコーンゴム（図 3-8(a)）^[53]であり、主鎖が C-C 結合からなる有機高分子ゴム（図 3-8(b)）と性質が大きく異なり、可視光での透明性^[54]、電気絶縁性^[55]、撥水性^[56]、ガス透過性^[57, 58]を備えている。また PDMS はヘリックス構造で、分子間力が小さいため、弾性に富み、圧縮性が高いという性質がある^[59]。

PDMS の Si-O の結合エネルギー（444 kJ/mol）は有機ゴムの C-C の結合エネルギー（356 kJ/mol）よりも大きい化学的に安定している。また、結合の性質も 100% 共有結合からなる C-C 結合に比べ Si-O 結合は約 50% のイオン結合性を有し、有機と無機の間中に位置している。

Si-O 結合の距離は 1.64 Å と C-C 結合の距離 1.54 Å より長く、かつスロキサン結合角は 140° とポリエチレンの 109° と比べて大きい。また回転エネルギーも、C-C 結合の 15.1 kJ/mol と比較して Si-O 結合は 0.8 kJ/mol 以下と非常に小さく、Si-O 結合は回転しやすいことが分かる。また PDMS の分子構造は Si-O 結合 6 個で 1 回転するらせん構造であることが知られている。

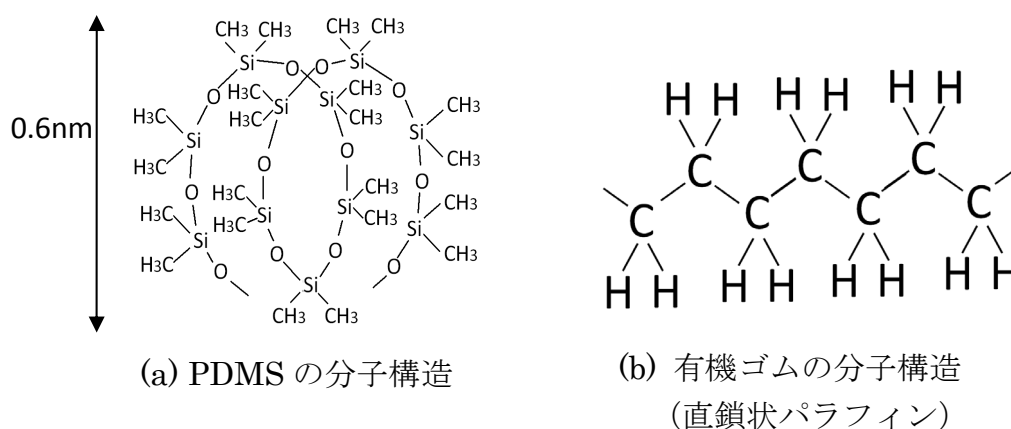


図 3-8 ゴムの分子構造

3.2.2 PDMS の硬化反応について

PDMS は主剤としてビリル基含有オルガノポリシロキサン、架橋剤として水素オルガノポリシロキサンから成り、素反応としてヒドロシリル化反応により架橋を起こし、ポリマーとなる。硬化反応は図 3-9 の模式図で表される^[60]。

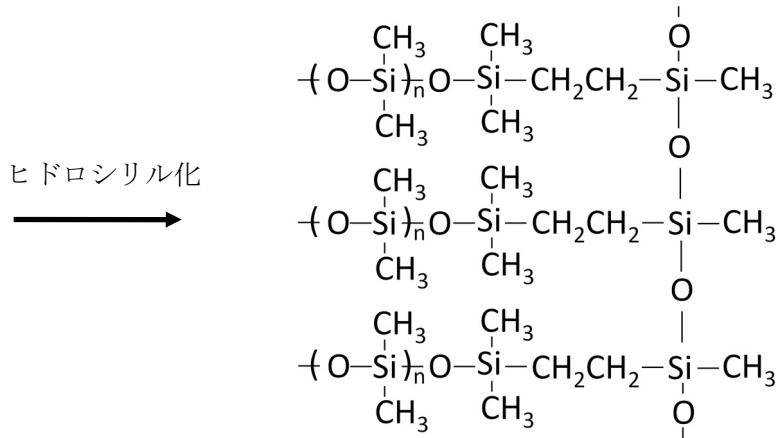
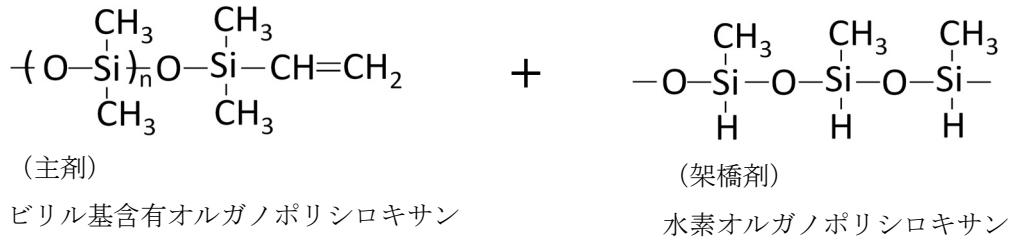


図 3-9 PDMS 硬化反応

3.2.3 PDMS を用いたソフトリソグラフィ

1993 年に、ハーバード大学の Whitesides 教授らが、柔軟性のある PDMS モールドを用いたソフトリソグラフィを開発した^[61]。ソフトリソグラフィプロセスを図 3-10 示す。(1)末端にチオール基 (-SH) を有するアルカンチオールを PDMS モールドの凸部に吸着させ、金属を真空蒸着した基板に PDMS モールドをコンタクトし、金属上へ自己組織化膜パターンを形成するマイクロコンタクトプリント法 (Microcontact Printing: μCP)^[62, 63]、(2)毛細管現象を利用して、PDMS モールドを基板に接触させ、PDMS モールドと基板間にできた穴構造に材料を毛細管現象により充填するマイクロモールドイング法 (Micromolding in Capillaries: MIMIC)、(3)PDMS モールドの凹部に有機モノマーを充填し、基板にコンタクト後、光または熱により硬化させるマイクロトランスファーモールド法 (Microtransfer molding: μTM)、(4)PDMS モールド

の凹凸厚みによる位相差を利用した位相差リソグラフィ法（Phase Shifting Lithography: PSL）の4種類のパターン形成方法がある。

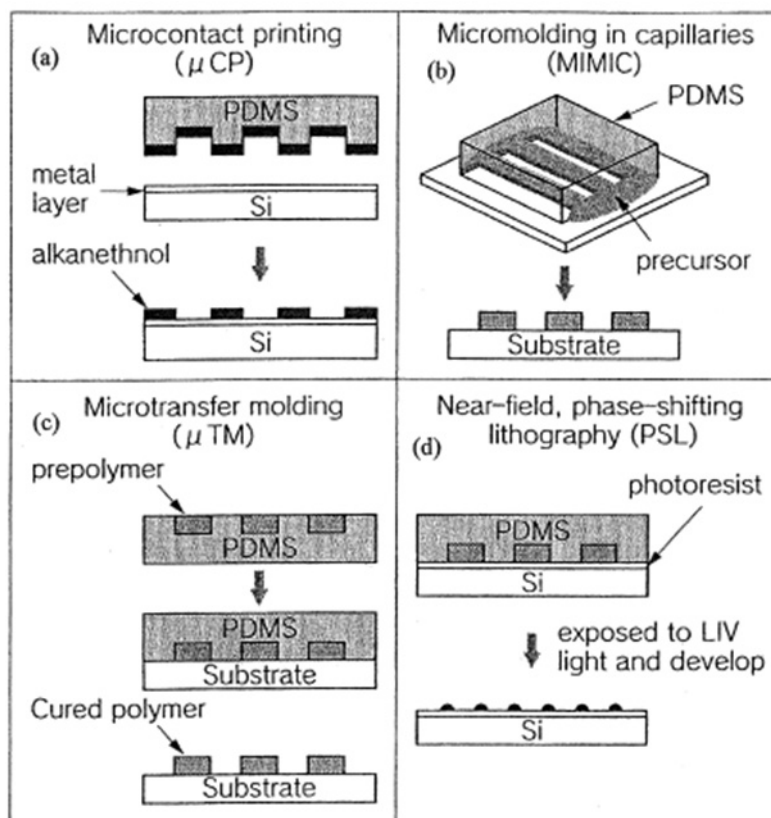


図 3-10 PDMS を用いたソフトリソグラフィ^[55]

3.2.4 PDMS の硬度及び撥水性

本論文では硬さが異なる二種類のPDMSをナノインプリントモールドとして使用した。柔らかいタイプのソフトPDMS（Sylgard184, Dow Corning Co.）と硬いタイプのハードPDMS（X-32-3095, 信越化学株）を用いた。

PDMS の硬さはゴム硬度測定用インデント（Durometer Shore Type A, Shore Instrument Co.）を押し込んで、その変形量を測定し、数値化することにより測定した。測定結果を表 3-2 に示す。ソフトPDMS のゴム硬度は 51 ポイント、ハードPDMS のゴム硬度は 78 ポイントとなり、ハードPDMS がソフトPDMS より 1.5 倍硬いことがわかった。

PDMS は表面自由エネルギーが低いことで知られている。そこでPDMS の表面自由エネルギーを接触角測定により評価した。測定結果を表 3-2 に示す。ソフトPDMS の表面自由エネルギーは 12.3 mJ/m²、ハードPDMS の表面自由エネルギーは 12.6

mJ/m² となり、PDMS の表面自由エネルギーは両者とも低い値を示した。PDMS 表面はメチル基で覆われており、メチル基は水分子との親和性が小さいため、PDMS の表面自由エネルギーが低い値を示したと思われる。また PDMS の表面自由エネルギーは離型剤を塗布した Si 基板の表面自由エネルギーと同等な値を示しているため、PDMS は離型剤塗布なしでナノインプリント用モールドとして利用が可能である。

表 3-2 ソフトおよびハード PDMS の特性

	ソフトPDMS	ハードPDMS
製品名	Sylgard184 (Dow Corning Co.)	X-32-3095 (信越化学工業株)
ゴム硬度 (Shore Type A)	51	78
水の接触角 (°)	116.0	112.0
ジヨードメタンの 接触角(°)	93.6	92.0
表面自由エネルギー (mJ/m ²)	11.1	12.0

3.2.5 PDMS 膜の孔質径

PDMS は多孔質材料のため有機ゴムやプラスチックフィルムと比較してガスの透過性が良く、ガスや水の分離用角膜や人口肺のガス交換膜への応用が検討されている^[57]。小角 X 線散乱を用いて PDMS 孔質（ナノポーラス）の大きさの測定を行った。小角 X 線散乱とは散乱角が数度以下の散乱 X 線を測定することにより、試料の大きさ（1～100 nm）、形状、電子密度分布を測定することができる手法である。図 3-11(a)のように散乱体に X 線が入射した場合、物質中の電子は X 線によって揺り動かされ、それ自体が新たな波源となって散乱 X 線を生じる。入射 X 線と散乱 X 線のは数ベクトル k_i, k_s の差が散乱ベクトル q であり、実際の観測される値は、散乱 X 線の単位体積あたりの散乱強度 $I(q)$ となる。図 3-11(b)に散乱体が粒子であるときに小角 X 線散乱から得られる情報を示す^[64]。散乱角が小さくなるに従って、粒子内の分子の構造、粒子の形状、粒子の大きさに対応した散乱が観測される。またポーラスが存在した場合、散乱強度 $I(q)$ は散乱ベクトル q の-4 に比例するがグラフから観測するのは困難である。そこで、簡便に解析する手法として Kratky-plot が挙げられる。Kratky-plot とは散乱強度 $I(q)$ に散乱ベクトル q の 2 乗をかけたものを散乱ベク

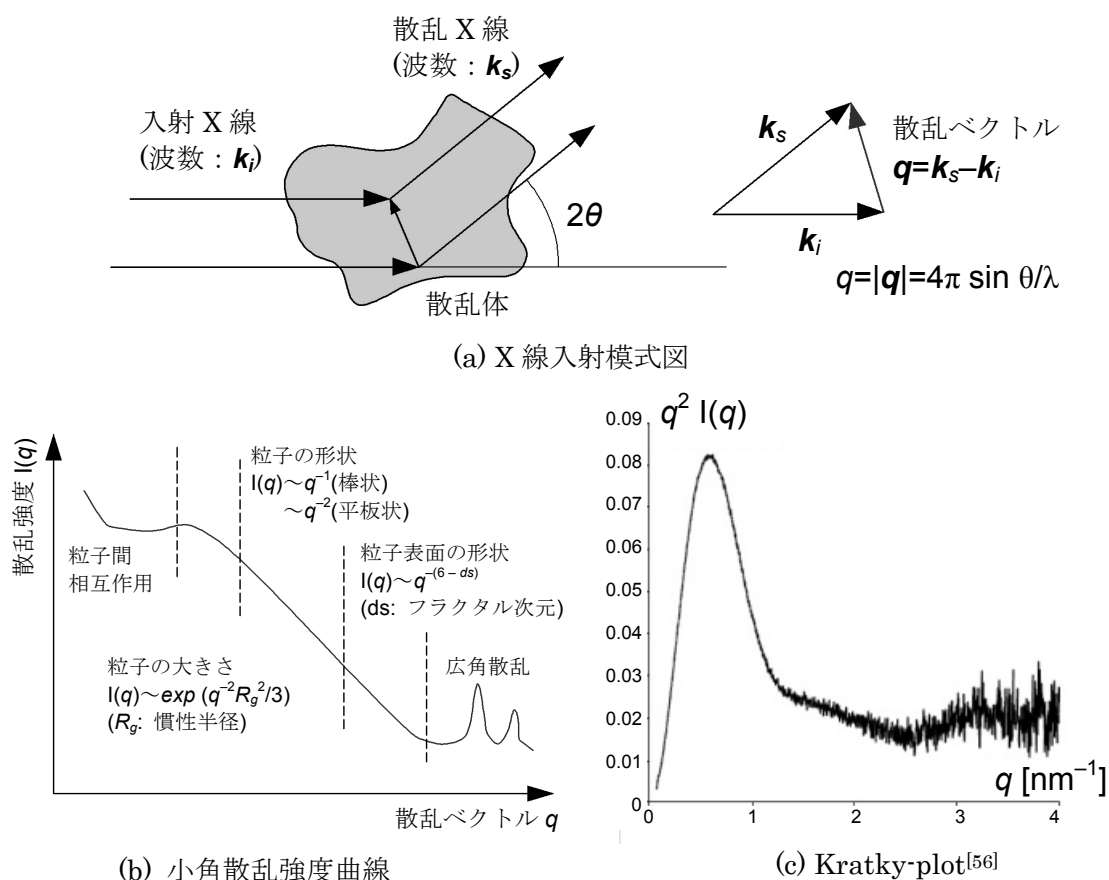


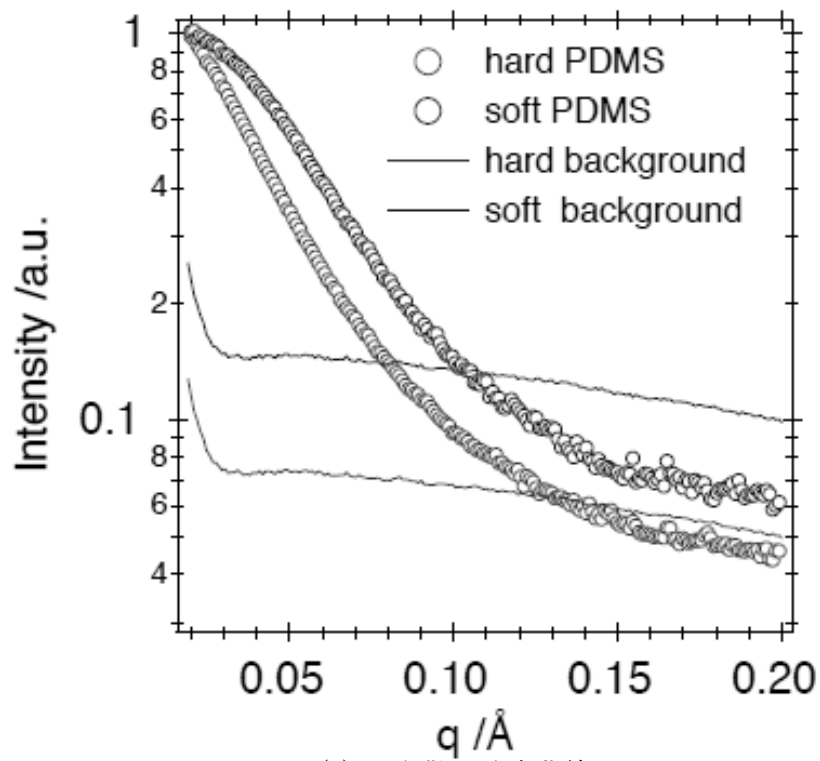
図 3-11 X線小角散乱の例

トル q に対してプロットしたものである。形状を有する散乱曲線を Kratky-plot に変換すると、そのプロファイルは強いピークとして表れる（図 3-11(c)）^[64]。

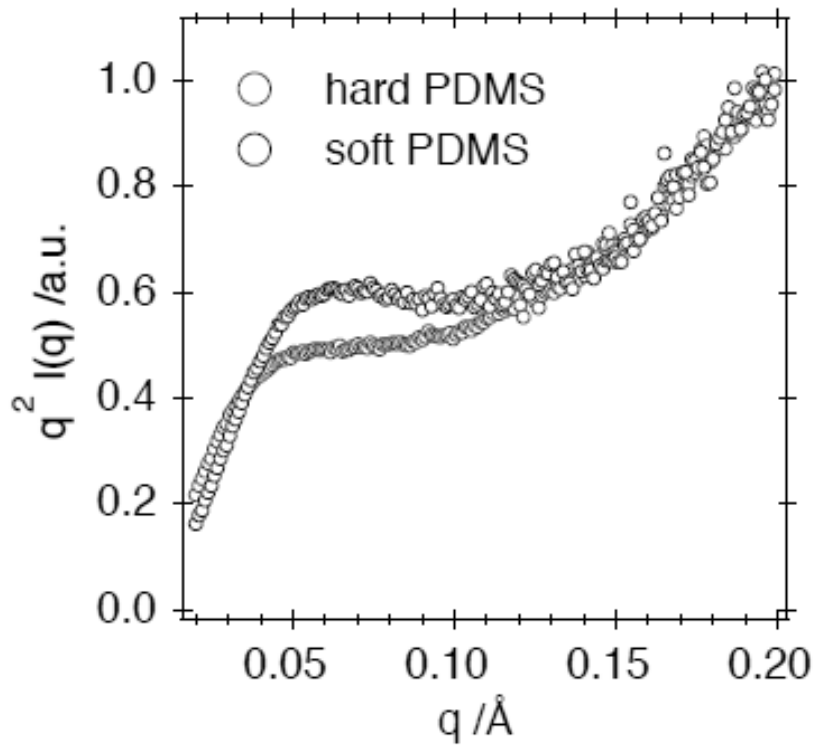
測定は RIGAKU 製 Nano-Viewer を用い、X 線は Cu の $K\alpha$ 線（1.54 Å）を使用した。管電圧、管電流はそれぞれ 45 kV, 60 mA とした。カメラ長は 74 cm で直径 6 mm のビームストップを用いた。この実験系では実空間で 3～30 nm 程度の構造まで観測できる。

図 3-12(a)に小角散乱強度曲線を、図 3-12(b)に Kratky-plot を示す。ポーラスが存在すると強いピークが観測されるが、Kratky-plot からは傾向が見受けられない。測定した q -range は実空間の構造では 3～30 nm に対応しているので、この範囲でのポーラスは存在していないと考えられる。

他方、東北大学の中川教授らによって、金ナノ粒子の PDMS 膜透過実験が行われており、その際の TEM 像および走査顕微鏡光散乱（Scanning Microscopic Light Scattering: SMILS）の実験の結果から、PDMS の孔質径は約 2.7 nm であることが報告されている。



(a) 小角散乱強度曲線



(b) Kratky-plot

図 3-12 PDMS の X 線小角散乱測定結果

3.2.6 PDMS 膜の水蒸気透過性

PDMS は孔質（ナノポーラス）を有するため気体透過性が高いことが知られている。図 3-13 に差圧法による気体透過量測定実験の概略を示す。透過側の容積を密封しておき、気体透過に伴う容積内の圧力増加を圧力センサーで読み取り、この際の単位時間あたりの圧力増加を透過係数に変換する。気体の膜透過係数は式 3-3 より表される^[57]。

$$P = \frac{J \times l}{\Delta p} \quad (3-3)$$

P は透過係数、 J は透過流速、 l は膜厚、 Δp は供給気体の圧力差を示す。透過係数の単位は Barrer を用いる（式 3-4）。

$$1\text{barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} = 3.346 \times 10^{-16} \frac{\text{mol} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \quad (3-4)$$

$[\text{cm}^3(\text{STP})]$ は 1 気圧、 0°C でのガウス体積を示す。表 3-2 に高分子材料の水蒸気透過係数の文献値を示す^[57]。PDMS は他の高分子材料と比較して水蒸気の高い透過性を有していることが確認でき、PDMS をモールドとした HSQ への室温ナノインプリント時に PDMS ナノポーラスから水蒸気を供給することが可能であることが分かる。他方、液体の水は水素結合によって多量体のクラスターとして存在するため、PDMS ナノポーラス径よりサイズが大きくなり、PDMS 膜を通過できない。

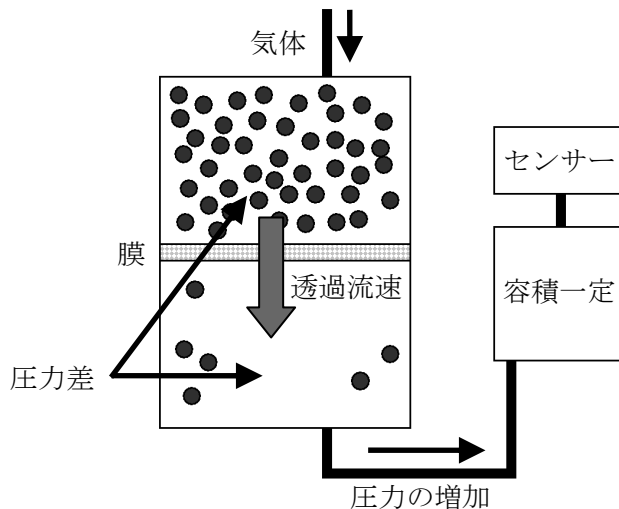


図 3-13 気体透過量測定実験の概略図^[57]

表 3-3 高分子材料の水蒸気透過係数の文献値^[57]

材料名	測定温度(°C)	水蒸気の透過係数(barrer)
ポリジメチルシロキサン (PDMS)	30	40,000
ポリビニルアルコール	23–25	19
ポリアクリロニトリル	30	300
ポリエチレンテレフタレート	30	180
ナイロン6	30	280
ポリ塩化ビニル	30	280
ポリカーボネート	30	1,400
ポリスチレン	30	1,200
テフロン	30	33
天然ゴム	30	2,600

3.3 PDMS モールドを用いた液相 HSQ への室温ナノインプリント

液滴塗布法を用いた HSQ へのナノインプリントの場合、溶媒を蒸発させるために加熱処理および長いインプリント時間を要した (3.1.2 節)。この溶媒蒸発プロセスの原因としてはハードモールド (SiO_2/Si モールド) の端からのみしか溶媒が蒸発しないことにある (図 3-14(a))。そこで、従来の SiO_2/Si モールドの代わりにガス透過特性を持つ PDMS をモールドとして用いることにより、モールド内部から溶媒を蒸発させることを提案した (図 3-14(b)) [65]。

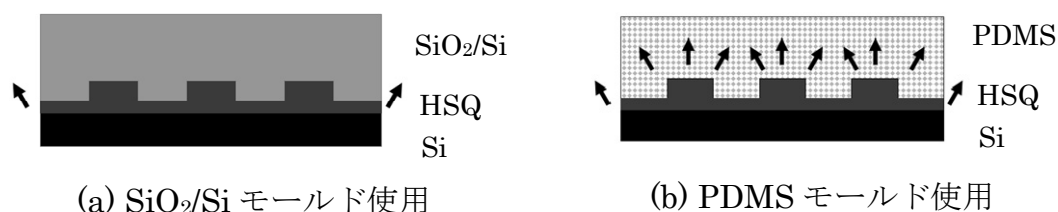


図 3-14 液相 HSQ の溶媒蒸発概念図

3.3.1 PDMS モールドを用いた液相 HSQ への室温ナノインプリントプロセス

[1] PDMS 前駆体液の作製

図 3-15 に PDMS 前駆体液 (標的化合物が生成される前の段階の状態) の作製プロセスを示す。(1) 主剤 (Sylgard184 Base resin, Dow Corning Co.) に硬化剤 (Sylgard 184 curing agent, Dow Corning Co.) を 10 : 1 の比率で添加する。(2) 混合物中に気泡が混じり込み、白濁する程度まで、10 分間攪拌を行う。(3) 混合物をデシケーター内に入れ、20 kPa の真空圧力にて減圧脱泡を行う。減圧沸騰により液面上昇するが、こぼれる直前に大気解放を行う。液面が下がったら、再度減圧をし、再び大気解放する。この作業を 3~4 回繰り返す、減圧中でも液面が上昇しなくなったら 30 分程度減圧を継続し、装置から取り出す。

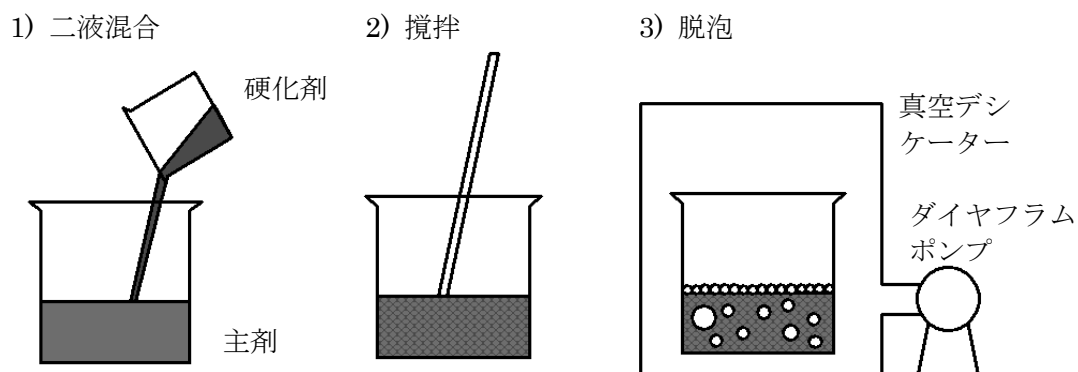


図 3-15 混合攪拌プロセス

[2] PDMS レプリカモールドの作製方法

図 3-16 に PDMS レプリカモールドの作製プロセスを示す。(1) マスターモールドをフッ素離型処理し、撥水性を向上させる (2.3 節)。(2) PDMS 前駆体液をモールド上に滴下し、スピン塗布する。スピンの条件は 500 rpm、3 秒である。(3) デシケーター内に PDMS を塗布したマスターモールドを置き、30 分間減圧を行うことにより、マスターと PDMS の界面に残存するマイクロバブルを除去する。(4) PDMS 前駆体を塗布したマスターモールドをホットプレート上で加熱する。ソフト PDMS の硬化条件は 80 °C で 30 分、ハード PDMS の硬化条件は 150 °C で 30 分である。(5) PDMS が硬化後、慎重に剥離することで PDMS レプリカモールドの完成となる。

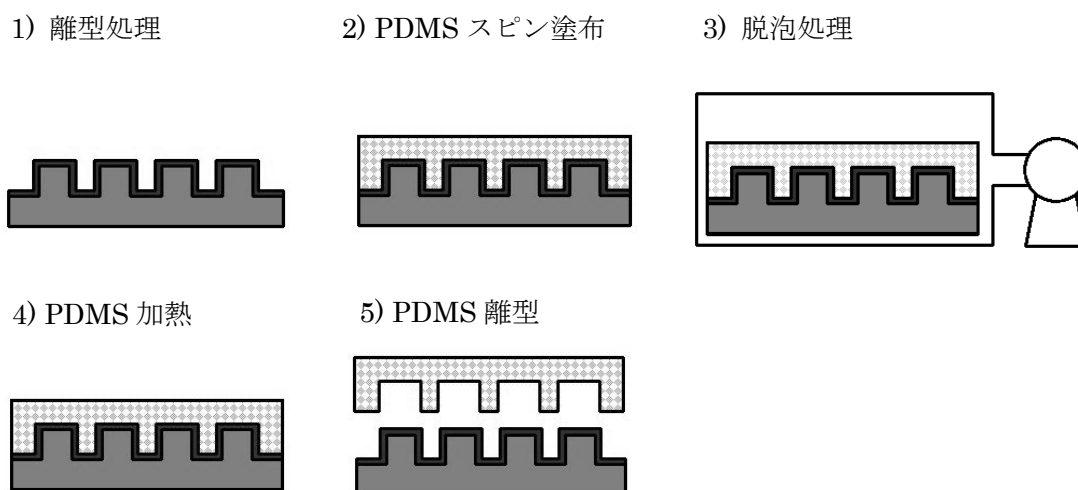


図 3-16 PDMS モールド作製プロセス

[3] PDMS モールドを用いた液相 HSQ への室温ナノインプリント方法

図 3-17 に PDMS モールドを用いた液相 HSQ への室温ナノインプリントプロセスを示す。(1) シリコン基板上に転写材料となる HSQ をマイクロピペットを用いて滴下する。(2) PDMS モールドを液層 HSQ 上に静かに接触させ、室温で 2 分間加圧する。圧力はモールドの容積によって異なるが、約 0.2~5 MPa の範囲である。(3) PDMS モールドを剥離する。

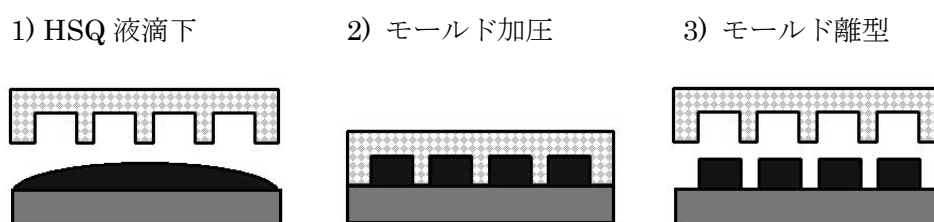


図 3-17 室温ナノインプリントプロセス

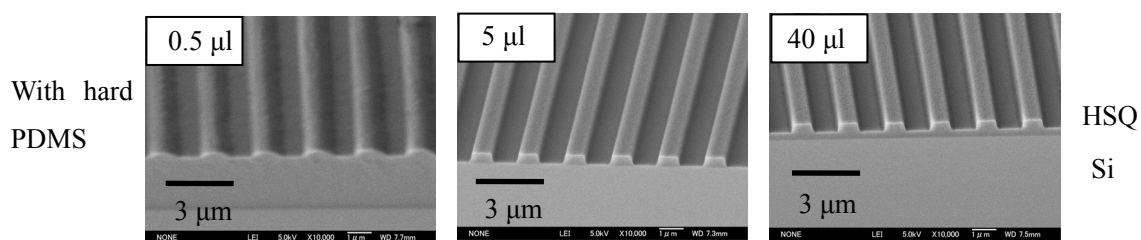
3.3.2 室温ナノインプリント条件の最適化

PDMS モールドを用いた液相 HSQ への室温ナノインプリントプロセスの最適化として、インプリント圧力および液相 HSQ の液量の最適化を行った。最適条件はモールドパターンの構造によって変化する。今回は深さ 500 nm で 1 μm L&S パターンを有する 20 \times 20 mm² 角のソフト PDMS およびハード PDMS を用いた。室温ナノインプリントで作製した HSQ 転写パターンは、走査電子顕微鏡 (SEM; JSM-6700F, 日本電子株) で観察した。図 3-18 に Si 基板上への HSQ 転写パターンを示す。

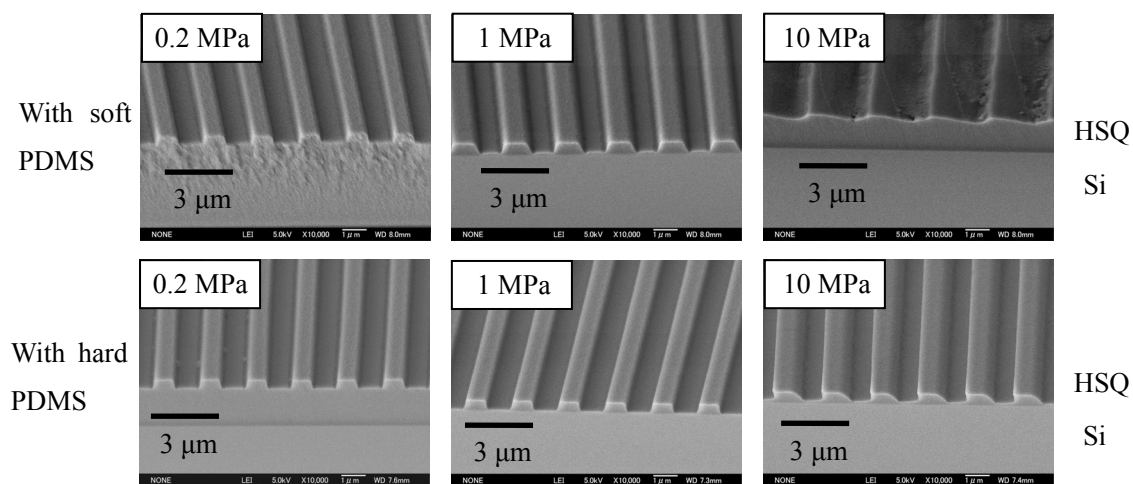
まず転写条件を変化させた際の転写精度について調べた。図 3-18(a) はハード PDMS モールドを用いて転写圧力を 1 MPa に固定し、HSQ の液量を変化させた結果である。多量 (5 μl および 40 μl) の HSQ の液量を用いた場合、HSQ パターンの転写に成功した。しかし、少量 (0.5 μl) の HSQ の液量を用いた場合、HSQ は PDMS 容積内に完全充填されず転写不良となっている。

図 3-18(b) は HSQ の液量を 5 μl と固定し、ソフトおよびハード 2 種類の PDMS モールドを用いて転写圧力を変化させた結果である。まず 0.2 MPa の圧力で転写を行った場合、ソフトおよびハード PDMS 共に転写に成功している。次に 1 MPa の圧力で転写を行った場合、ハード PDMS を用いた場合は転写に成功しているが、ソフト PDMS モールドを用いた場合はパターン断面が台形へと変化している。これはインプリント圧で PDMS パターンが潰れたためである。さらに 10 MPa の圧力で転写を行った場合、パターンは完全に潰れてしまった。

続いて転写条件を変化させた際の残膜について調べた。まず液量を変化させた場合について調べる(図 3-18(a))。HSQ の液量を $5\ \mu\text{l}$ とした場合、ほとんど残膜がなかった。他方、HSQ の液量を $40\ \mu\text{l}$ とした場合、 $450\ \text{nm}$ の厚い残膜となった HSQ の液量を減少させた場合、残膜が減少した。続いて転写圧力を変化させた場合について調べる(図 3-18(b))。ソフト PDMS モールドを用いて $0.2\ \text{MPa}$ で転写した場合残膜は $1.8\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \text{MPa}$ で転写した場合は薄い残膜となっている。ハード PDMS モールドを用いて $0.2\ \text{MPa}$ で転写した場合残膜は $2.3\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \text{MPa}$ で転写した場合はほとんど残膜がなかった。インプリント圧力を上昇させた場合、残膜が減少した。以上の結果より、HSQ の液量を $5\ \mu\text{l}$ とし $1\ \text{MPa}$ のインプリント圧力で転写した場合、ソフト PDMS およびハード PDMS 共にほとんど残膜がなかった。ソフト PDMS およびハード PDMS 共に綺麗にパターンを作製することができるが、ソフト PDMS は転写圧力の範囲がハード PDMS と比較して狭い。



(a) HSQの液量依存性



(b) 転写圧力依存性

図 3-18 Si 基板上にインプリントした $1\ \mu\text{m}$ L&S パターンを有する HSQ の SEM 像:

(a) 圧力を $1\ \text{MPa}$ と固定した際の HSQ の液量依存性

(b) HSQ の液量を $5\ \mu\text{l}$ と固定した際の圧力依存性

3.3.3 液相 HSQ への繰り返し室温ナノインプリント

ハード PDMS モールドを用いて液相 HSQ へ繰り返しナノインプリントが可能かどうかの実験を行った。図 3-19 に SiO_2/Si モールドおよび 1, 10, 20 回目の光学顕微鏡像及び SEM 像の HSQ 転写パターンを示す。SEM 像から 20 回転写を行っても HSQ パターンがきれいに転写できていることを確認した。マスターモールドの 500, 250 nm ラインパターンが HSQ 転写後には 480, 245 nm ラインパターンへと 2~4% の縮小が起こっていることを確認した。他方、HSQ 転写パターンの光学顕微鏡像に転写むらが現れていることが確認できる。この転写むらの問題点および改善方法については 3.4 節にて示す。

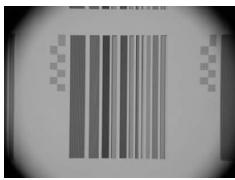
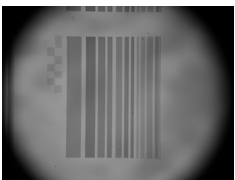


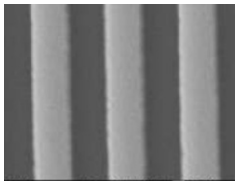
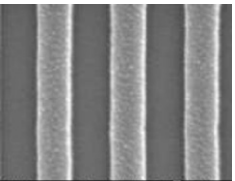
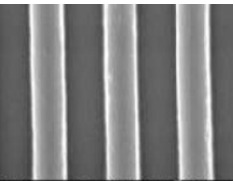
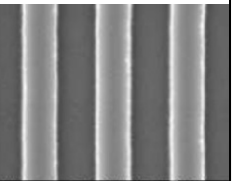
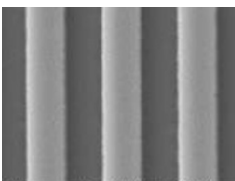
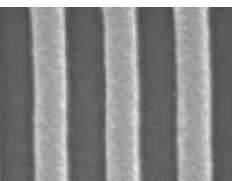
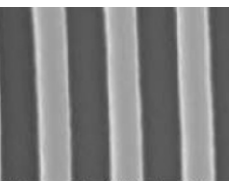
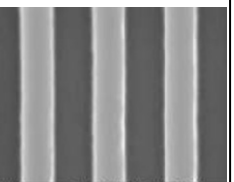
	マスター モールド	HSQ 転写パターン		
		1 回目	10 回目	20 回目
光顕像				
SEM 像 500nm L&S	 L:500, S:500	 L:480, S:520	 L:480, S:520	 L:480, S:520
SEM 像 250nm L&S	 L:250, S:250	 L:245, S:245	 L:245, S:245	 L:245, S:245

図 3-19 繰り返し転写結果

3.3.4 液相 HSQ を用いた大面積室温ナノインプリント

今回は従来の SiO_2/Si モールドと PDMS モールドを用いて液相 HSQ に大面積ナノインプリントを行った。図 3-20(a), (b) に $6.5 \times 6.5 \text{ cm}^2$ 角の SiO_2/Si モールドおよび 4 インチ Si ウエハーに転写した HSQ 転写パターンの写真を示す。図 3-20(c) は図 3-20(b) の一部領域を拡大したパターンを示している。HSQ パターンは端から 1 cm

以内に転写ができていますが、他のエリアでは溶媒蒸発は不完全となり転写不良が顕著に現れている。続いて図 3-20(d), (e)に $14 \times 14 \text{ cm}^2$ 角のハード PDMS モールドおよび 4 インチ Si ウエハー上に転写した HSQ 転写パターンを示す。図 3-20(f)-(i)は図 3-20(e)の一部領域を拡大したパターンを示す。HSQ 転写パターンは 4 インチ Si ウエハー全エリアで綺麗に転写されていることが確認できる。また液相 HSQ を用いたインプリントにより 150 nm から $100 \mu\text{m}$ の異なる線幅を一括で転写することができた。

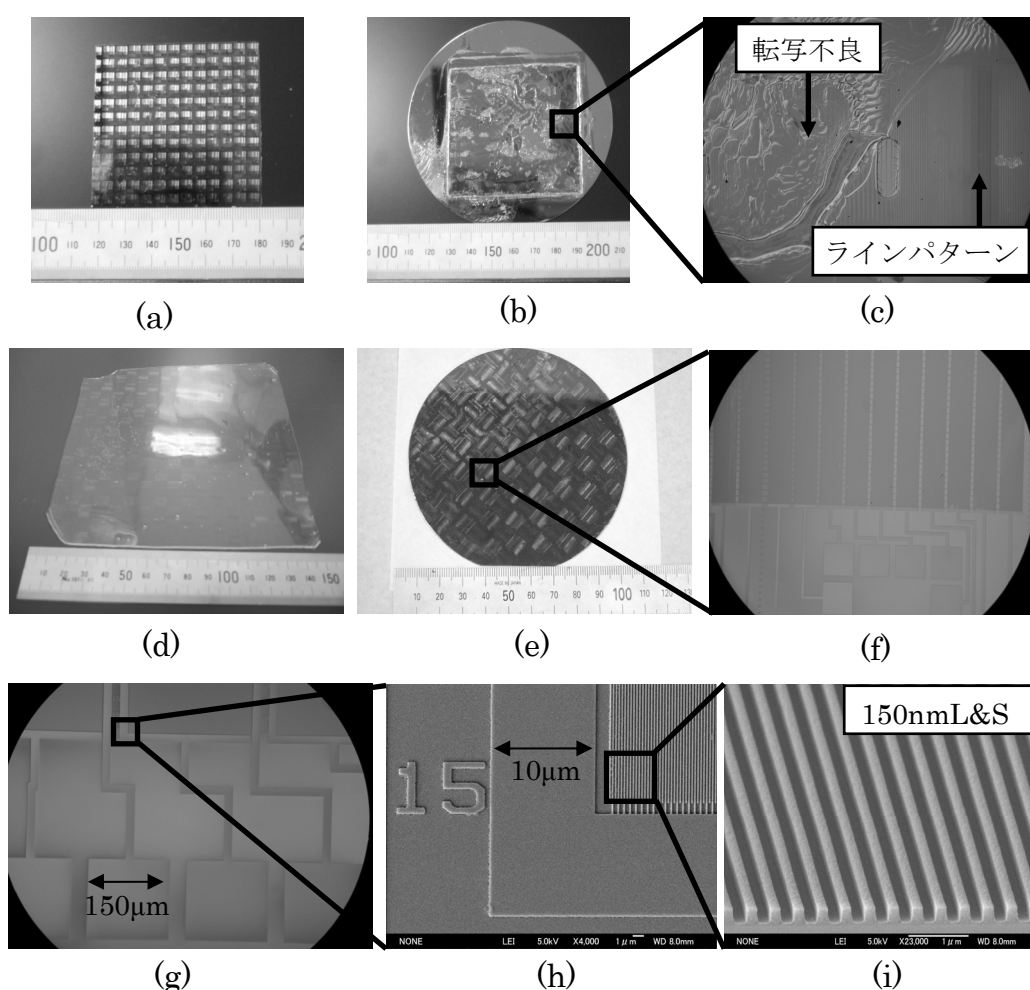


図 3-20 (a) $6.5 \times 6.5 \text{ cm}^2$ SiO_2/Si mold, (b) SiO_2/Si モールドを用いて 4 インチ Si ウエハー上に転写した HSQ パターン、(c)は(b)の一部拡大, (d) $14 \times 14 \text{ cm}^2$ ハード PDMS mold, (e) ハード PDMS モールドを用いて 4 インチ Si ウエハー上に転写した HSQ パターン. (f)-(i)は(e)の一部拡大

3.3.5 FT-IR による溶媒蒸発の評価

大面積転写時の溶媒挙動をフーリエ変換型赤外分光 (Fourier transform infrared: FT-IR) 光度計 (FT/IR-4100, 日本分光株) を用いて評価した。図 3-21 に SiO_2/Si モールドおよび PDMS モールドを用いた転写前後の液相 HSQ の FT-IR スペクトルを示す。転写前のスペクトルには HSQ のピークである Si-O 偏角吸収 ($820\sim1000\text{ cm}^{-1}$)、Si-O 伸縮吸収 ($1000\sim1250\text{ cm}^{-1}$)、Si-H 伸縮吸収 (2260 cm^{-1})、O-H ($3000\sim3600\text{ cm}^{-1}$) が観察され、また有機溶媒 (プロピレングリコールジエチルエーテル [MMPOM]) のピークである C-O-C 偏角吸収 ($830\sim920\text{ cm}^{-1}$)、C-O-C 伸縮吸収 ($1080\sim1150\text{ cm}^{-1}$)、C-H 偏角吸収 ($1300\sim1500\text{ cm}^{-1}$)、C-H 伸縮吸収 ($2800\sim3000\text{ cm}^{-1}$) が観察された。 SiO_2/Si モールドを用いた転写後を見てみると、有機溶媒に関する吸収は残存していた。他方、PDMS モールドを用いて転写を行った場合、有機溶媒に関する吸収が無くなっていた。このことより、溶媒が PDMS モールドを通して蒸発したことを確認した。

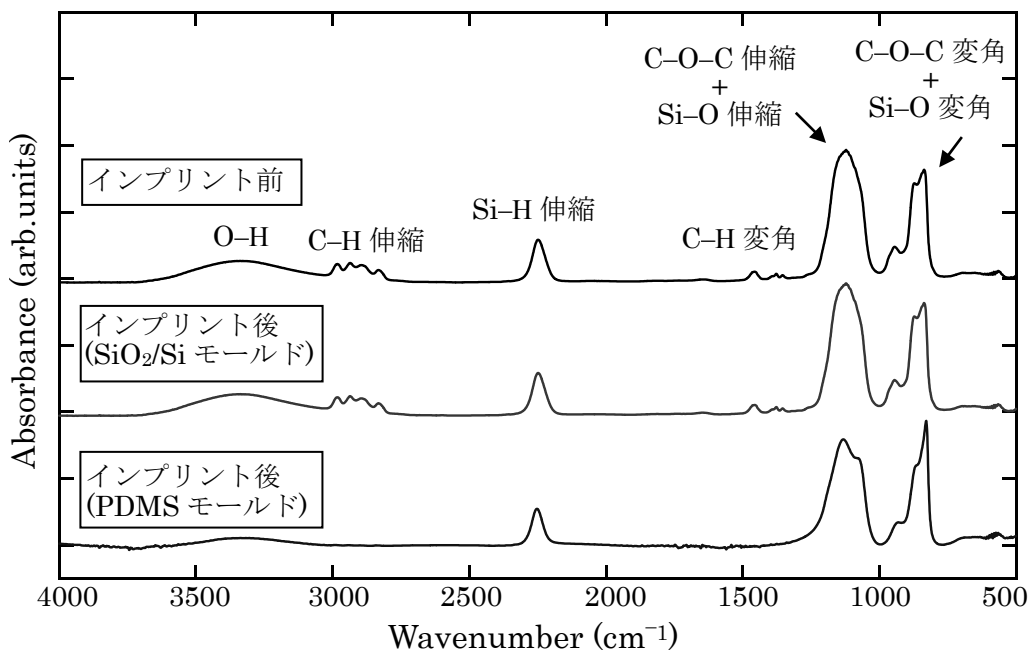


図 3-21 インプリント前後における液相 HSQ の FT-IR スペクトル

3.3.6 HSQ 転写パターンをマスクとして用いた二層構造体の作製

PDMS モールドを用いた液相 HSQ への室温ナノインプリントの応用として、HSQ を上層、AZ フォトリソレジスト (AZ1500, Clariant Co.) を下層とした二層構造体の作製を提案した。AZ フォトリソレジストはノボラック系のフォトリソレジストである。図 3-22 に HSQ と AZ フォトリソレジストの O_2 RIE (ガス流量 50 sccm、RF 出力 100 W、ガス圧 5 Pa) に対するドライエッチング深さのエッチング時間依存性を示す。HSQ は無機材料であるため、酸素プラズマに対するドライエッチング耐性が非常に高く殆どエッチングされない。他方、AZ は HSQ と異なり有機高分子であるため、酸素プラズマに容易にエッチングされる。この様に HSQ は AZ フォトリソレジストと比較して O_2 RIE において十分なドライエッチング耐性を持っており、二層構造体作製の際にエッチングマスクの役割を果たすことができる^[66, 67]。

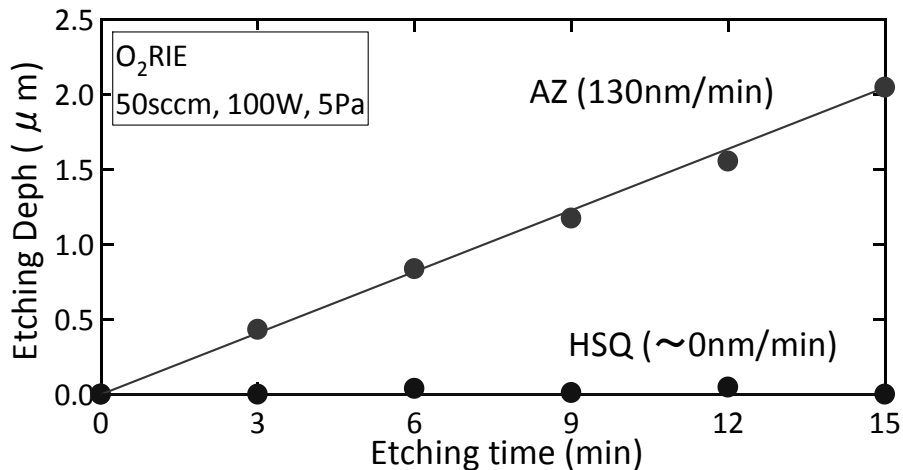


図 3-22 HSQ と AZ の O_2 RIE に対するドライエッチング深さ

図 3-23 に HSQ を用いた液滴塗布法による二層構造体作製プロセスを示す。また残膜厚の異なる HSQ パターンを作製し、 O_2 RIE による影響を確認した。(1) シリコン基板上に AZ フォトリソレジストをスピンコートにより塗布する。(2) AZ フォトリソレジストを硬化させるため、180 °C で 2 分間加熱する。(3) AZ フォトリソレジストを塗布した基板上に 5 μ l の HSQ を液滴塗布する。(4) PDMS モールドを液層の HSQ 上に静かに接触させ、2 分間加圧する。(5) 厚残膜の場合は圧力 0.5 MPa により、薄残膜の場合は圧力 1 MPa により作製した。(6) PDMS モールドを剥離後、AZ フォトリソレジスト上に HSQ 転写パターンが得られる。(7) O_2 RIE により下層 AZ フォトリソレジストを除去する。

このプロセスにより、シリコン基板上に塗布した 1.7 μ m の膜厚の AZ フォトリソレジスト上に、残膜厚が異なる 1 μ m ライン&スペースパターンの HSQ パターンを形成し

た(図 3-24)。O₂ RIE 照射後、厚残膜を持つ HSQ パターンには変化が現れなかった。しかし、残膜がほとんどない場合は残膜を除去することなく HSQ/AZ 二層構造体を作製することが出来た。本実験結果から、HSQ 液滴塗布法を用いて作製したパターンにおいては転写条件の最適化により、残膜除去処理を行わずに二層構造体の作製が可能なことを実証した。

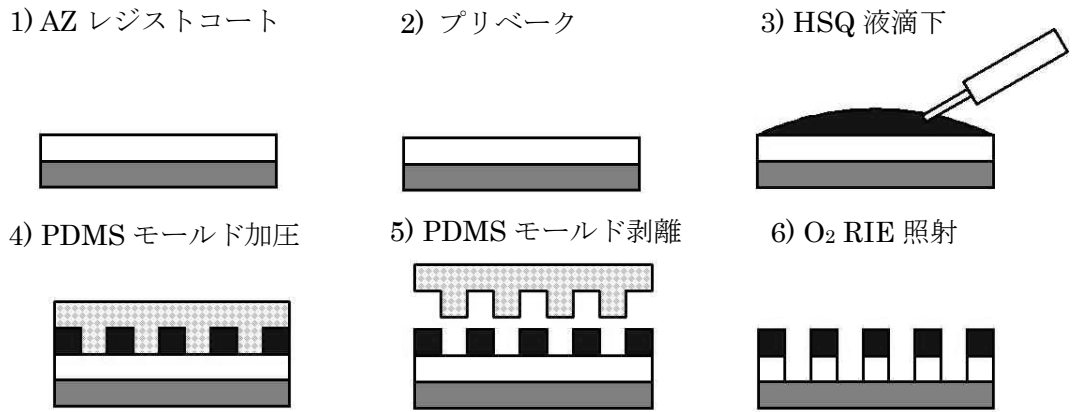


図 3-23 HSQ/AZ の 2 層レジストプロセス

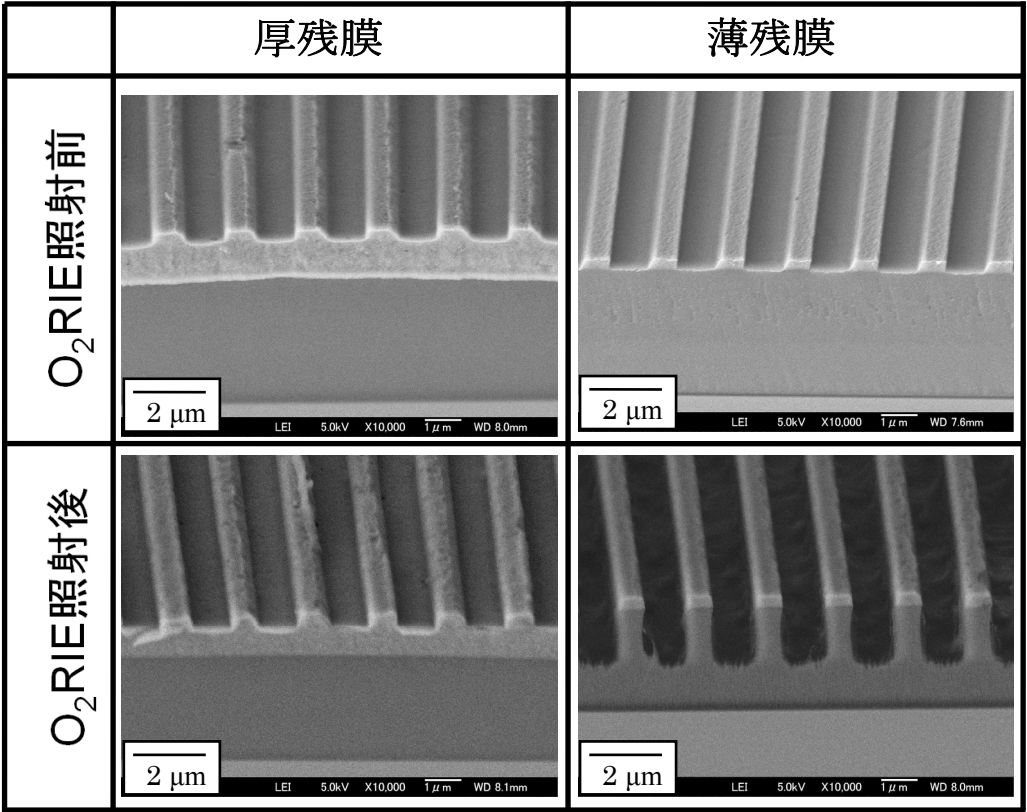


図 3-24 HSQ/AZ ナノインプリントパターン

3.4 スピン塗布 HSQ 膜への低圧室温ナノインプリント

3.4.1 液相 HSQ を用いたナノインプリントプロセスの問題点

PDMS モールドを用いた液相 HSQ の加工は、低圧・室温・大面積加工を可能とする方法として、優れた技術である。しかし、溶媒を含んだ粘度が低い状態の HSQ を基板上に滴下しモールドを押しつけるため、モールド接触時に HSQ 膜厚の不均一性が生じ、転写後のパターンに残膜むらが出来てしまう (図 3-25(a))。そのため、HSQ パターンをエッチングマスクとして二層構造体を作製した場合、HSQ 残膜が残っている部分がエッチングされずに加工不良が生じてしまう (図 3-25(b))。

膜厚均一を達成するためにはスピン塗布によって HSQ を成膜する必要があるが、スピン塗布時に溶媒が蒸発し、粘度が高くなってしまうために、ナノインプリント時に高プレス圧が必要となる。この問題を解決するために、従来の溶媒プロピレングリコールジメチルエーテル (MMPOM, 分子量 104, 沸点 96 °C) より沸点が高い溶媒トリプロピレングリコールジメチルエーテル (MTPOM, 分子量 220, 沸点 215 °C) を用いることによって、スピン塗布後でも液相状態を保持しつつ残膜均一化を試みた。20 °Cでの蒸気圧が MMPOM は 7.6 kPa、MTPOM は 0.1 kPa 以下であるため、MMPOM が MTPOM と比べ蒸発しにくい。MMPOM および MTPOM の構造および FT-IR スペクトルを図 3-26 に示す^[68]。

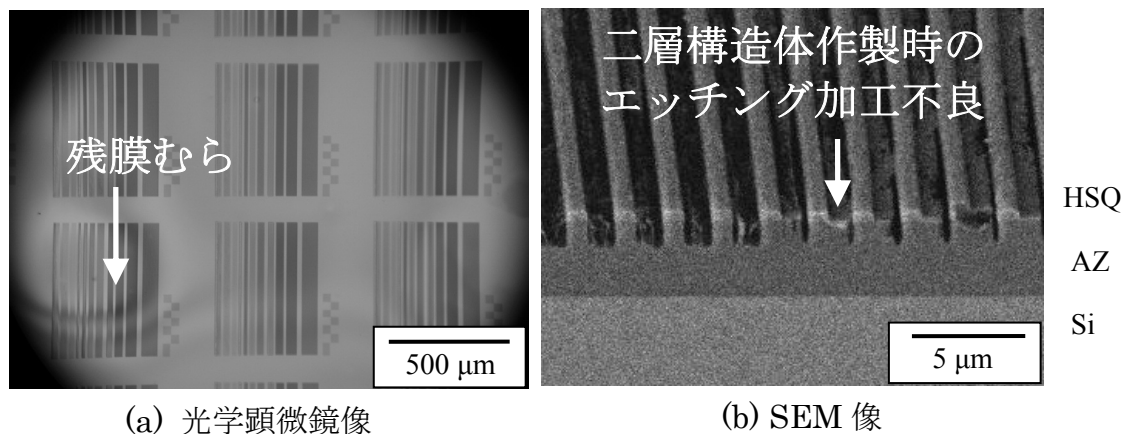
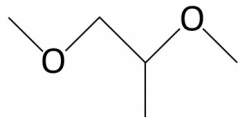
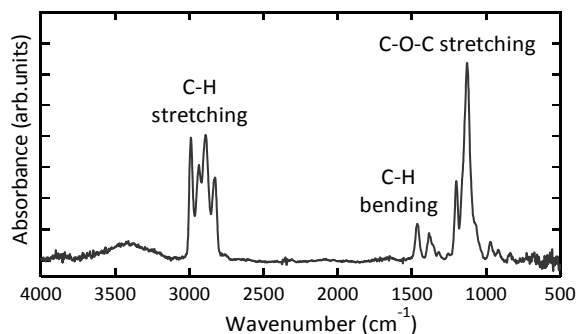


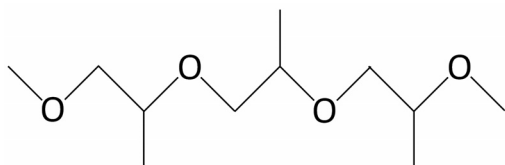
図 3-25 液滴法（低沸点溶媒）で作製されたナノインプリントパターン



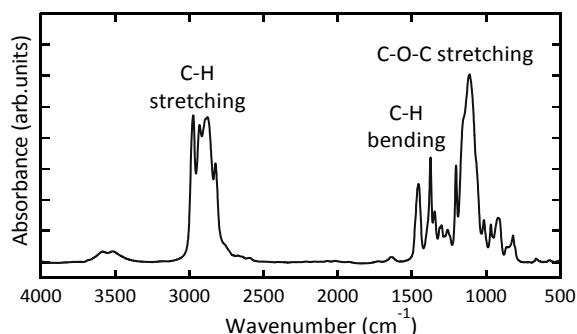
(a) MMPOM の分子構造



(b) MMPOM の FT-IR



(b) MTPOM の分子構造

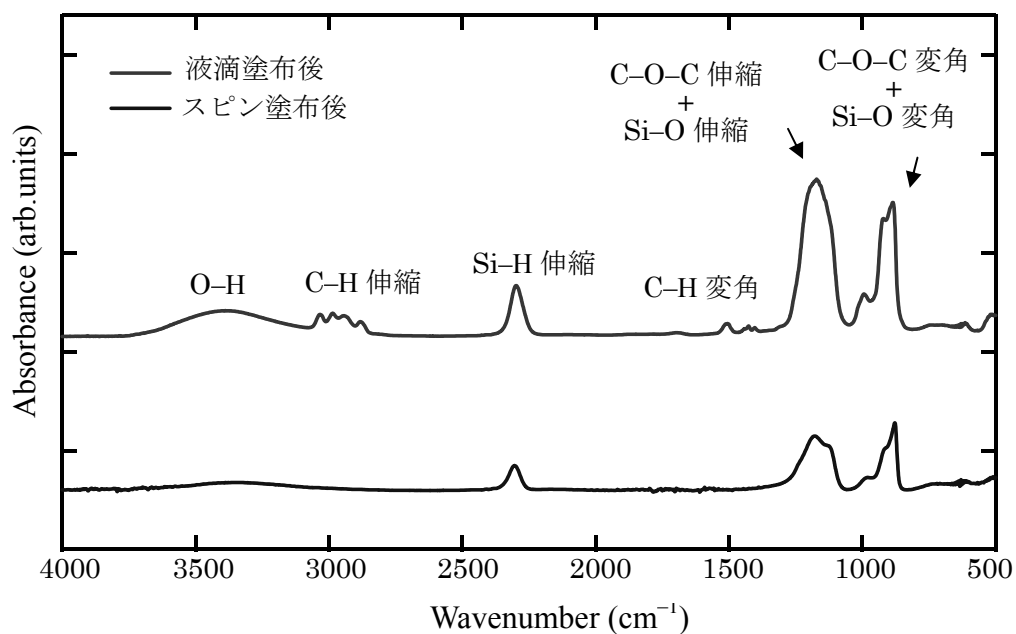


(d) MTPOM の FT-IR

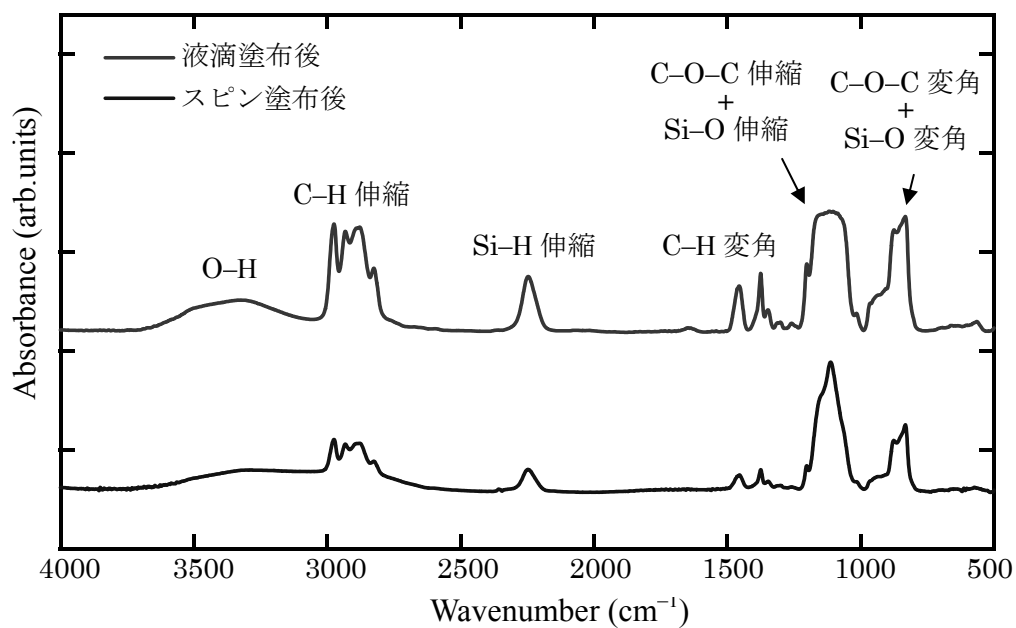
図 3-26 MMPOM（低沸点溶媒）および MTPOM（高沸点溶媒）の分子構造および FT-IR

3.4.2 FT-IR による高沸点溶媒の蒸発の評価

スピン塗布時および液滴塗布時の溶媒の蒸発挙動を FT-IR 分析を用いて調べた。図 3-27(a)に低沸点溶媒（MMPOM）を用いた液滴塗布後およびスピン塗布後、図 3-27(b)に高沸点溶媒（MTPOM）を用いた液滴塗布後およびスピン塗布後の FT-IR スペクトルを示す。液滴後の HSQ は低沸点溶媒および高沸点溶媒のいずれを使用しても、FT-IR のスペクトルに有機溶媒に関するピーク（ $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 領域に C-H 伸縮吸収、 $1300 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 領域に C-H 変角吸収）が確認される。続いて、低沸点溶媒を用いた HSQ をスピン塗布した場合、有機溶媒に関するピークが無くなっている。他方、高沸点溶媒を用いた HSQ をスピン塗布した場合、高沸点溶媒がゆっくり蒸発するため、スピン塗布後でも有機溶媒が残存していることが確認できる。そのため、均一でかつ有機溶媒が残存している HSQ 膜を作製することができたと考えられる。



(a) 低沸点溶媒 (MMPOM)



(b) 高沸点溶媒 (MTPOM)

図 3-27 FT-IR 測定結果：(a)低沸点溶媒 (MMPOM) を用いた液滴塗布後およびスピン塗布後、(b)高沸点溶媒 (MTPOM) を用いた液滴塗布後およびスピン塗布後

3.4.3 スピン塗布 HSQ 膜（高沸点溶媒）を用いた室温ナノインプリント

図 3-28 にスピン塗布 HSQ 膜（高沸点溶媒）へのナノインプリント転写結果を示す。ナノインプリント温度、圧力、時間はそれぞれ室温、0.3 MPa、5 分である。スピン塗布膜を使用した場合、膜が均一に成膜されるため、むらなく転写されていることが確認できた（図 3-28(a)）。そのため HSQ 膜をエッチングマスクとして二層構造体を作製しても、残膜均一不良が生じなかった（図 3-28(b)）。さらに、スピン塗布 HSQ 膜（高沸点溶媒）を用いて、大面積インプリントを行った。図 3-29 に PDMS モールドおよび HSQ 転写結果を示す。6 インチウエハー全エリアで綺麗に転写されていることを確認した。

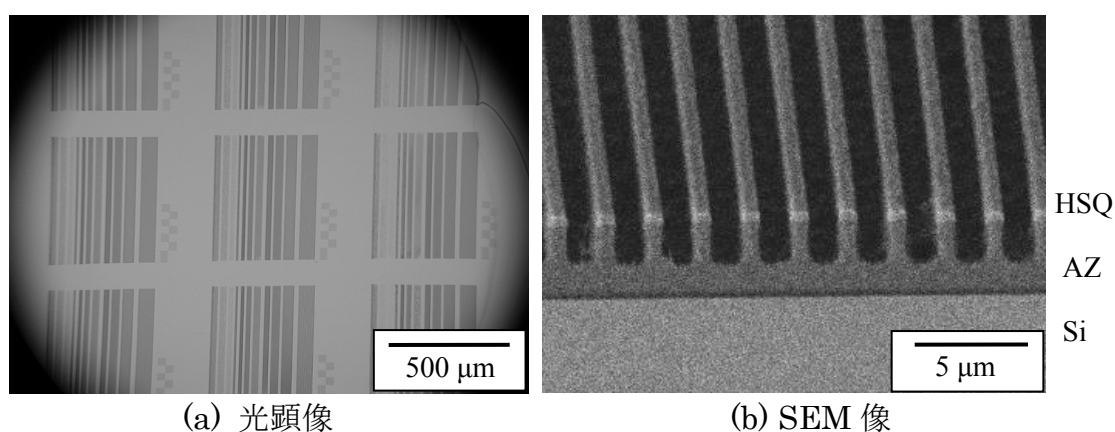


図 3-28 スピン塗布 HSQ 膜（高沸点溶媒）で作製されたナノインプリントパターン

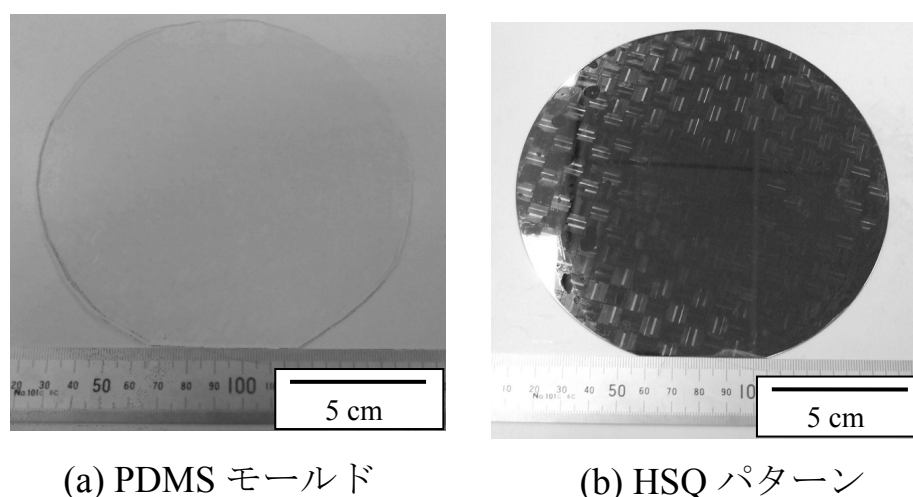
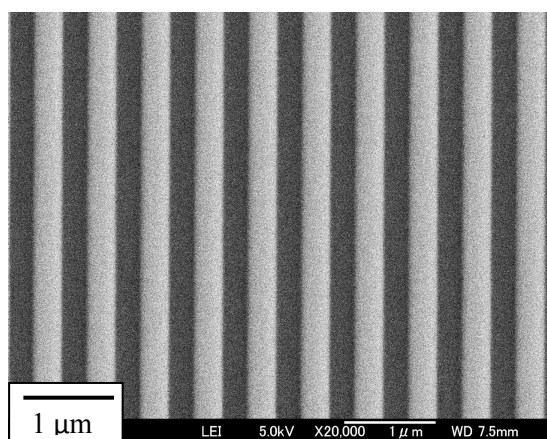


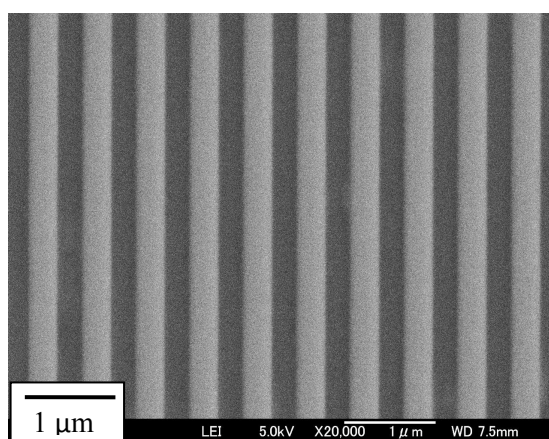
図 3-29 (a) 6 インチ PDMS モールド, (b) Si ウエハー上に転写された HSQ パターン

3.4.4 スピン塗布 HSQ 膜（高沸点溶媒）への繰り返し室温ナノインプリント

ハード PDMS モールドを用いてスピン塗布 HSQ 膜（高沸点溶媒）へ繰り返しナノインプリントが可能かどうかの実験を行った。ナノインプリント温度、圧力、時間はそれぞれ室温、0.3 MPa、1 分である。図 3-30 に 1 回目および 100 回目転写後の線幅 300 nm の HSQ ラインパターンの SEM 像を示す。SEM 像から 100 回転写後も HSQ パターンがきれいに転写できていることが確認した。また、図 3-31 に繰り返しナノインプリント時におけるハード PDMS モールドの(a)水とジヨードメタンの接触角および(b)表面自由エネルギーを示す。100 回転写後も表面自由エネルギーの大きな劣化が見られず高い離型力を有しており、同一 PDMS モールドを用いて 100 回以上の転写が可能であることを確認した。

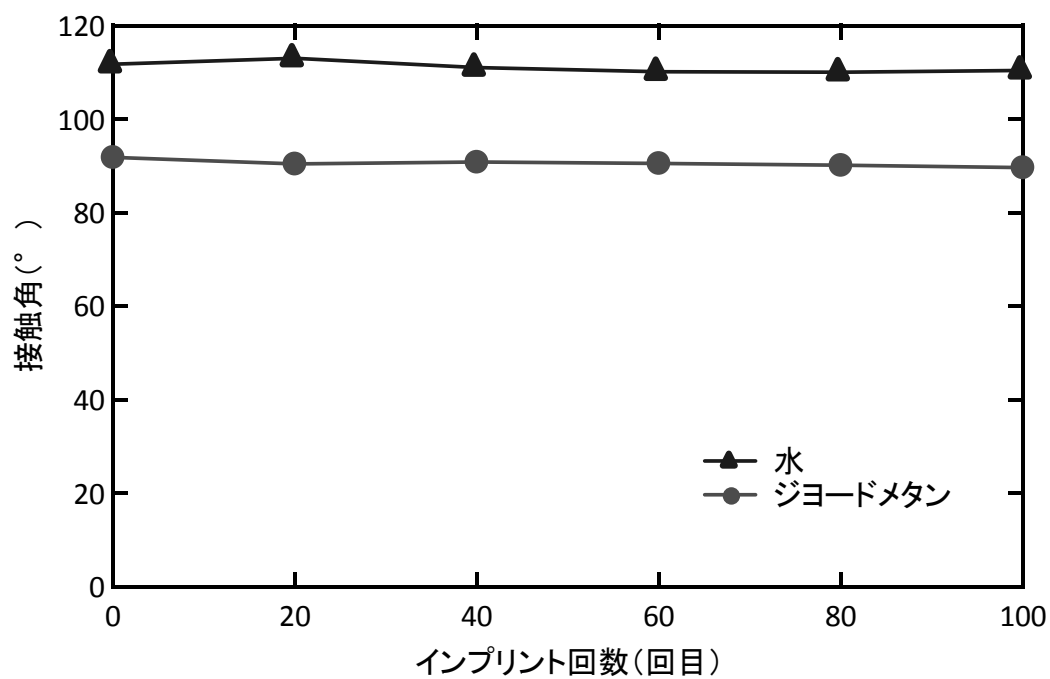


(a) 1 回目

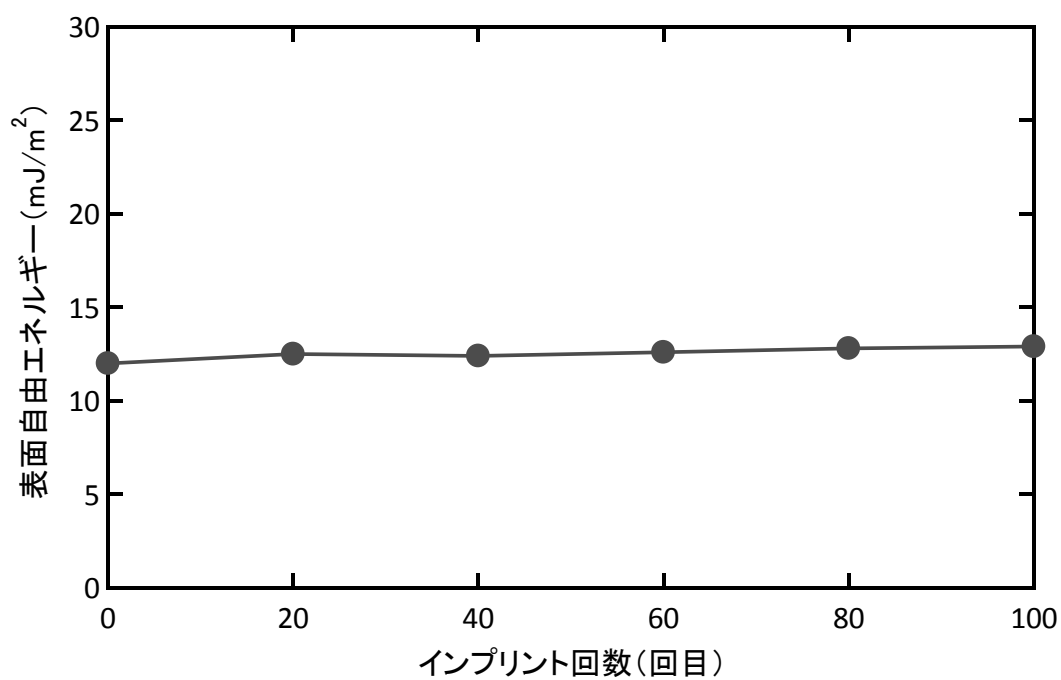


(b) 100 回目

図 3-30 (a)1 回目および(b)100 回目転写後の HSQ の SEM 像



(a) 接触角



(b) 表面自由エネルギー

図 3-31 繰り返しナノインプリント時におけるハード PDMS モールドの(a)水とジヨードメタンの接触角および(b)表面自由エネルギー

第4章 HSQ の硬化現象の評価

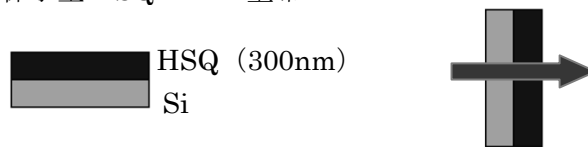
電子ビーム露光^[47, 69]や加熱処理^[51, 70-72]による HSQ の硬化反応について報告されているが、ナノインプリント時の HSQ の硬化反応について明らかにされていない。そこで本章では室温ナノインプリント時に PDMS モールドが HSQ 膜の硬化に与える影響及びに環境雰囲気が HSQ 膜の硬化に与える影響について報告する。

4.1 HSQ の FT-IR スペクトルと重合反応度の定義

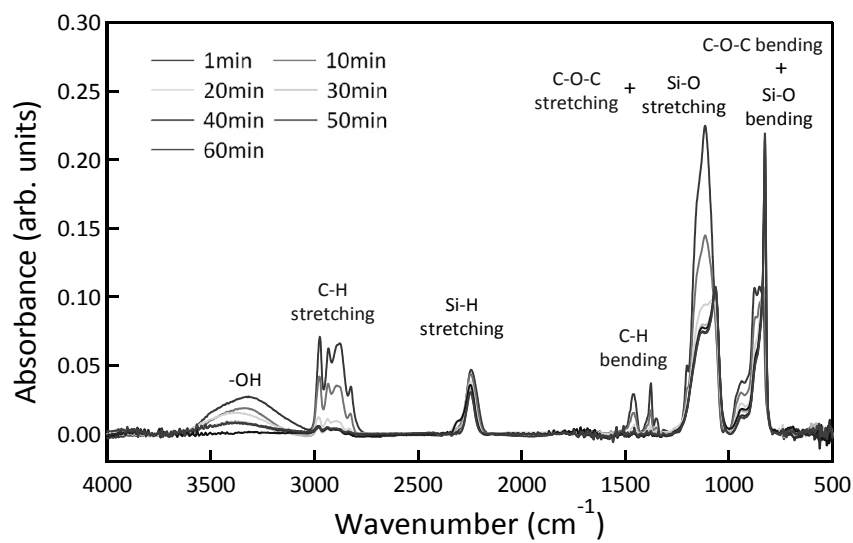
高沸点溶媒に希釈されている梯子型 HSQ ポリマー (OCNL103 T-2, 東京応化工業株) の重合過程を FT-IR を用いて調べた。図 4-1(a)に測定プロセスを示す。まず Si 基板上に HSQ をスピン塗布する。続いて FT-IR を用いて HSQ 内部構造の測定を行った。FT-IR 測定時の温度、湿度はそれぞれ 25 °C, 45%とした。図 4-1(b)に HSQ 薄膜の FT-IR スペクトルの時間依存性を示す。スピン塗布後の全帯域スペクトルには HSQ のピークである Si-O 偏角吸収 ($820\sim1000\text{ cm}^{-1}$)、Si-O 伸縮吸収 ($1000\sim1250\text{ cm}^{-1}$)、Si-H 伸縮吸収 (2260 cm^{-1})、O-H ($3000\sim3600\text{ cm}^{-1}$) が観察され、また有機溶媒のピークである C-O-C 偏角吸収 ($830\sim920\text{ cm}^{-1}$)、C-O-C 伸縮吸収 ($1080\sim1150\text{ cm}^{-1}$)、C-H 偏角吸収 ($1300\sim1500\text{ cm}^{-1}$)、C-H 伸縮吸収 ($2800\sim3000\text{ cm}^{-1}$) が観察された。時間が経過するに伴い、有機溶媒が揮発し、50 分後には HSQ のみのピークとなっている。他方、HSQ のピークである Si-H ピークも時間経過に伴い減少し、50 分後から変化していないことを確認した (図 4-1(c))。これは Si-H 結合が大気中の水分と加水分解・縮合反応を起こし、 $-\text{Si-O-Si}-$ へと変化していることを示している (3.2.1 節)。また Si-O 結合に関するピークは、有機溶媒のピークと重なっているため、変化過程を観察するのが困難である。そこで本実験では Si-H ピーク面積変化を HSQ の重合度として定義した。

(1) 梯子型 HSQ スピン塗布

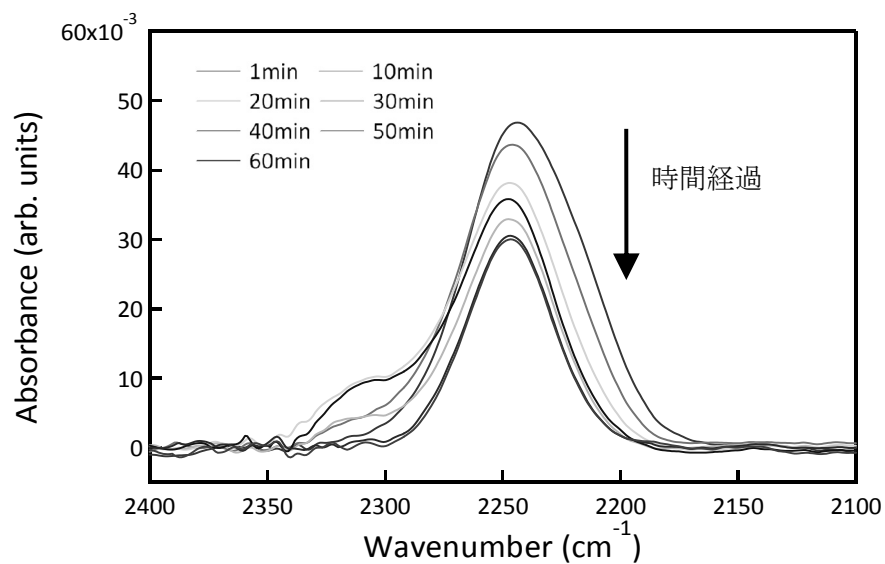
(2) FT-IR 測定



(a) 測定プロセス



(b) 全帯域



(c) Si-H ピークエリア拡大図

図 4-1 FT-IR スペクトルの時間依存性

4.2 室温ナノインプリントによる HSQ の重合度評価

実験プロセスを図 4-2 に示す。まず Si 基板上に HSQ をスピン塗布し、(1)加圧無し、(2)Si モールドにて加圧、(3)PDMS モールドにて加圧を行ったサンプルをそれぞれ作製し、FT-IR にて測定した。インプリント圧力は Si モールド、PDMS モールド共に 0.1 MPa にて加圧を行った。FT-IR 測定時の温度、湿度はそれぞれ 25 °C, 45%とした。加圧なし、Si および PDMS モールド加圧による重合効率依存性を図 4-3 に示す。加圧なしの場合、徐々に Si-H ピークが減少し 50 分後からほとんど変化がないことを確認した。Si モールドで加圧した場合、有機溶媒が端からのみしか蒸発しないため、重合反応がほとんど起きないことを確認した。他方、PDMS モールドで加圧を行った場合、2 分間加圧した後から Si-H ピークの変化がほとんど起きていないことを確認した。これは HSQ の溶媒が PDMS 内へと吸収されたため、重合効率が飛躍的に向上したと考えられる。

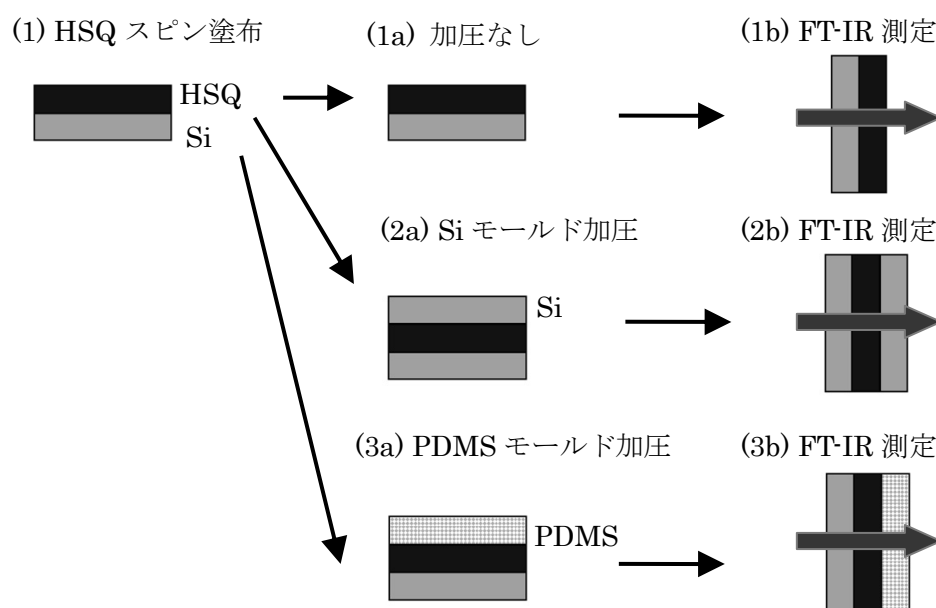


図 4-2 FT-IR を用いた加圧後の HSQ 薄膜の重合反応の測定方法

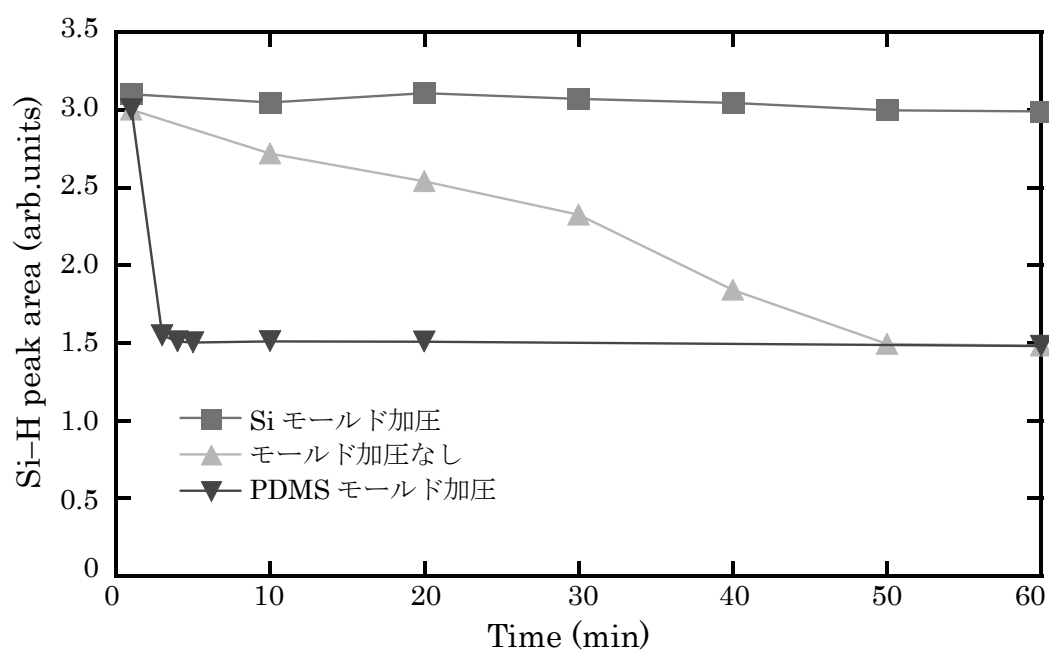


図 4-3 重合効率の金型依存性

次に、PDMS モールドを用いた重合度のナノインプリント圧力依存性の測定を行った。まず、HSQ を Si 基板上にスピン塗布後、PDMS モールドにて 0.1 MPa および 1 MPa の圧力で 5 分間加圧を行い、FT-IR により測定した。 図 4-4 に重合度の転写圧力依存性を示す。スピン塗布のみのサンプル及び、加圧を行ったサンプルの Si-H ピーク面積に違いが現れなかった。

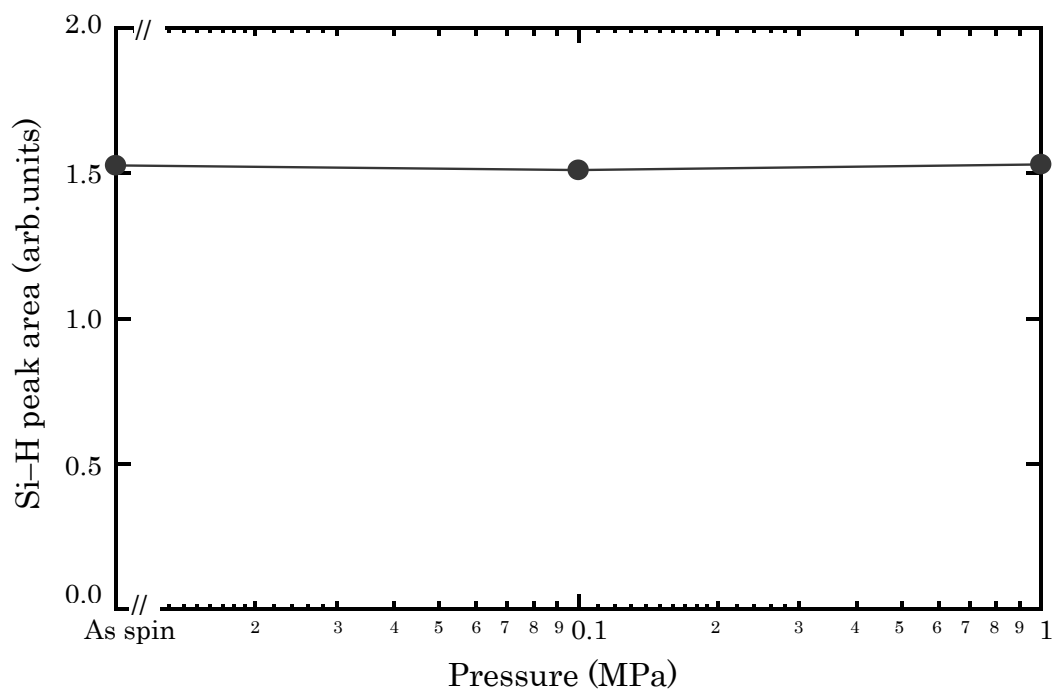


図 4-4 重合度の転写圧力依存性

4.3 HSQ 重合度の環境雰囲気依存性評価

HSQ は大気中の水分との加水分解反応と、それに続く縮合反応によって重合する。これまで室温ナノインプリント実験では、環境雰囲気の影響について考慮していない。そこで、環境雰囲気が HSQ の重合反応に与える影響について検討を行った。検討を行うにあたり、図 4-5 に示す簡易的な環境置換ボックスを作製し測定を行った。湿度はホットプレート上で純水の蒸発量を変化させることによりコントロールした。温度・湿度計の精度はそれぞれ $\pm 0.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\pm 3\%$ である。またガス導入口より流量 3 l/min の窒素ガスを導入できるようにした。

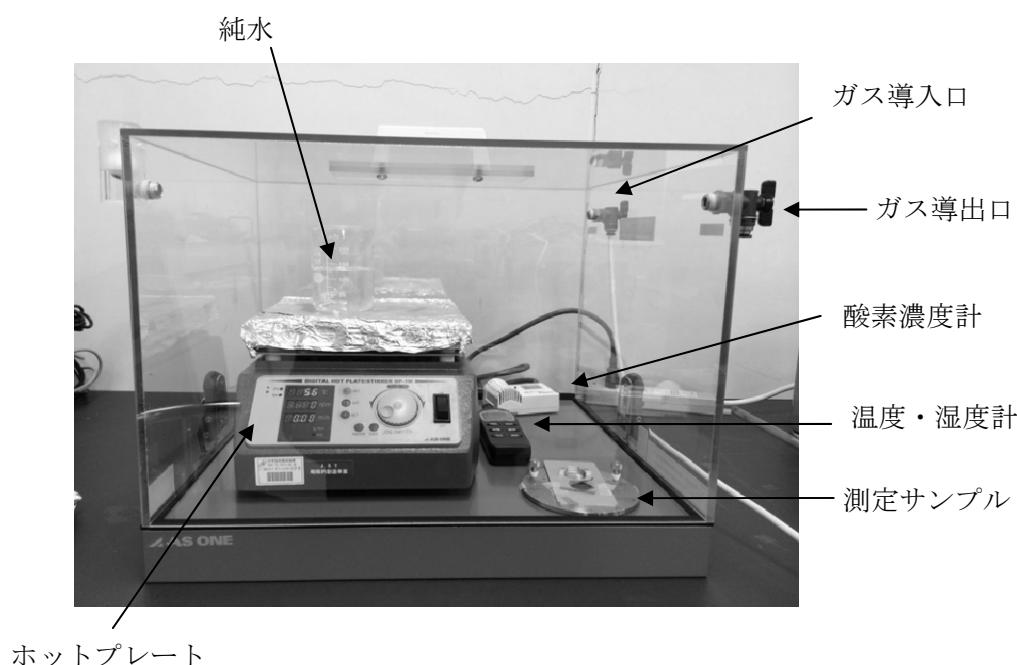


図 4-5 環境置換ボックス

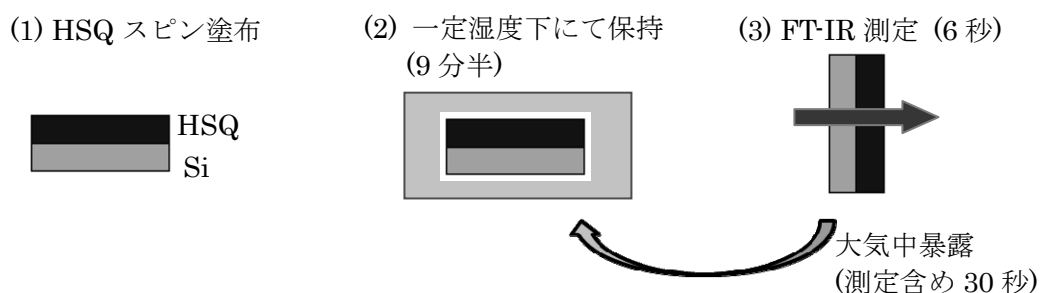


図 4-6 FT-IR を用いた HSQ 重合反応の湿度依存性の測定方法

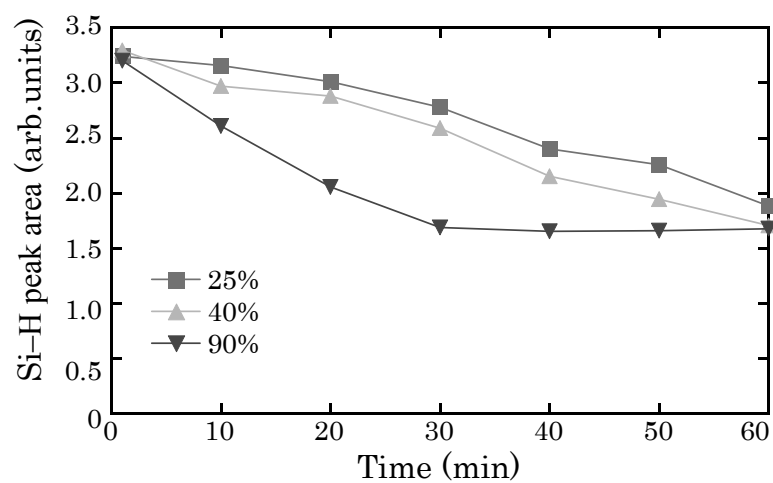
まず、湿度が HSQ の重合反応に与える影響について検討を行った。図 4-6 に FT-IR を用いた HSQ 重合反応の湿度依存性の測定方法を示す。(1)HSQ を Si 基板上にスピン塗布を用いて試料作製を行う。(2)温度を 30 °C、湿度をそれぞれ 25, 40, 95%に設定したボックス内にて基板を保持した。(3)環境置換ボックスからサンプルを取り出し FT-IR 測定を行う。FT-IR 測定は大気下となってしまうため、FT-IR 測定時間 (6 秒) を含め大気下 (温度 25 °C, 湿度 40%) 暴露は 30 秒であった。

図 4-7(a)に大気雰囲気下での異なる湿度で保持した HSQ 試料の Si-H ピークエリアの時間依存性を示す。湿度上昇に伴い、HSQ の重合速度が速くなっていることが確認できる。これは大気中の水分量が増えることにより、加水分解反応が早く進んだと考えられる。

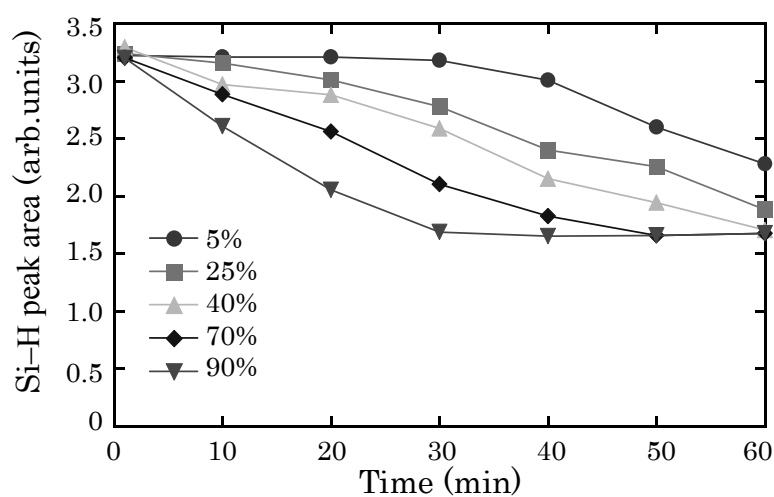
続いてボックス内を窒素で置換し、酸素濃度を 1%以下とした上で、温度 30 °C、湿度をそれぞれ 5, 25, 40, 70, 95%に設定した環境置換ボックス内に試料を保持し、FT-IR 測定を行った。

図 4-7(b)に窒素雰囲気下での異なる湿度で保持した HSQ 試料の Si-H ピークエリアの時間依存性を示す。大気雰囲気下と同様に、湿度上昇に伴い、HSQ の重合反応が速くなっていることを確認した。また重合速度も大気雰囲気下とほとんど変化がないことが確認され、酸素雰囲気が HSQ の重合反応にほとんど影響を与えていないことを確認した。

次に、湿度を 40%、温度をそれぞれ 30, 40, 50 °Cに設定したボックス内に試料を保持し、FT-IR 測定を行った。図 4-8 に異なる温度にて保持した HSQ の Si-H ピークエリアの時間依存性を示す。温度上昇に伴い、重合反応が速くなっていることを確認した。



(a) 大気雰囲気下



(b) 窒素雰囲気下

図 4-7 Si-H ピークエリアの湿度依存性

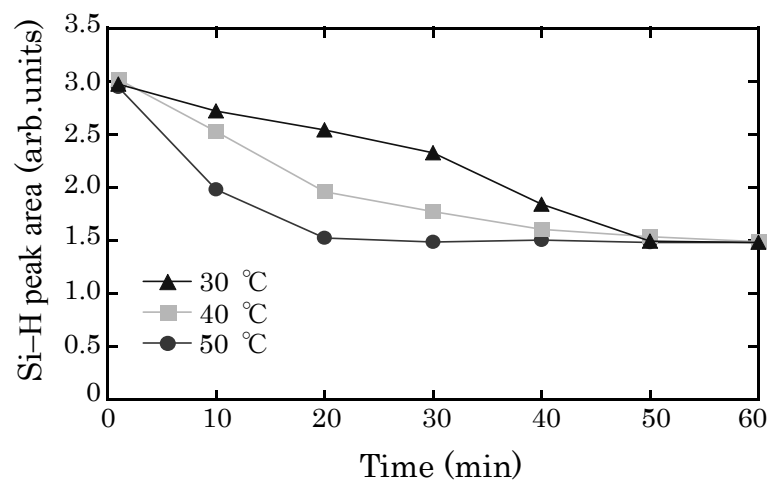


図 4-8 Si-H ピークエリアの温度依存性

第5章 室温ナノインプリントによって作製した HSQ微細構造の物性評価

ナノインプリントによって作製したモスアイ等の構造を実際のデバイスに利用するには、光学特性と共に転写構造体の機械的強度が重要となる。また薄膜の特性がバルク体の特性と異なることが報告されており^[73-75]、ナノインプリントによって作製した微細構造の機械的強度を直接評価することは極めて重要である。これまでナノインデンターを用いてナノインプリントによって作製した 40 μm サイズの微細構造のヤング率の測定結果が報告されている^[76]。ナノインデンターによる測定は樹脂膜下の基板の影響を大きく受けるため、微細構造の正確なヤング率を得るのは困難であると共に^[77, 78]、ナノインデンターの探針サイズ (10 μm) 以下の微細構造に対する測定はできない。

他方、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) 用カンチレバーを用いて直径 30 nm のナノチューブのヤング率を測定した結果が報告されている^[79]。この方法はマニピレーターによってカンチレバーを操作し、カンチレバーとナノチューブを押し合わせ、両方の先端のたわみを測定することによりバネ定数を測定し、ヤング率を算出している。

本章では AFM カンチレバーを利用した測定法により、室温ナノインプリントによって作製した HSQ 転写ピラー構造のヤング率を評価した結果について報告する^[80]。

5.1 HSQ 転写微細構造のヤング率及び密度の評価

5.1.1 室温ナノインプリントによるピラー構造体の作製

ナノインプリントによってピラー構造体の作製を行った。マニピレーター測定では高アスペクト比を有する構造体が必要となるが、Si ハードモールドを用いて転写を行った場合、モールドの弾性率より樹脂の弾性率の方が小さいため、離型時に転写樹脂ピラーがモールド側壁にぶつかった衝撃で容易に破壊された。そこでソフト PDMS をモールド材料を用いた。ソフト PDMS は低い弾性率 (6.7 MPa) かつ高い伸縮率 (165%) を有するため、離型時に力が加わると容易に変形する^[59, 81]。この時、弱い力しか系内に加わらないため、転写構造が破壊されない程度の力で剥離が達成される。

PDMS モールド作製方法について図 5-1 に示す。(1)イオン源に Ga^+ 、原料ガスに

フェナントレン ($C_{10}H_{14}$) を用いて集束イオンビーム化学気相成長法 (Focused Ion Beam Chemical Vapor Deposition: FIB-CVD) により Si 基板上にピラー構造体を作製した。(2)次に、ピラー構造を有するモールドに離型処理を行った。(3)その後、ソフト PDMS 前駆体 (Sylgard184, Dow Corning Co.) をモールド上に塗布し、80 °C のホットプレート上で 30 分間加熱処理を行った。PDMS が硬化後、慎重に剥離することにより、PDMS モールドを作製した。

- (1) FIB-CVD による ピラー構造の作製 (2) 離型処理 (3) PDMS 塗布・加熱 (4) PDMS 離型

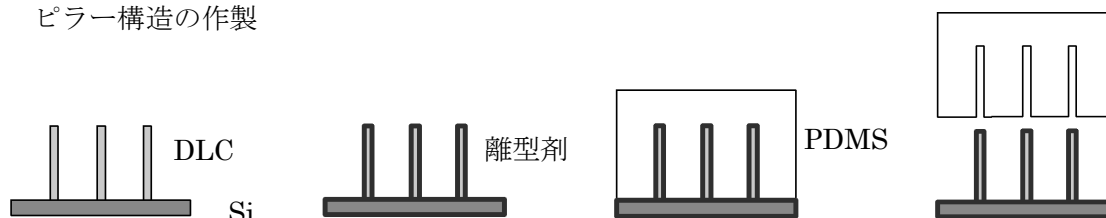


図 5-1 PDMS モールドの作製プロセス

続いて PDMS モールドを用いたナノインプリントによりピラー構造の作製を行った。HSQ のヤング率の比較のため、光ナノインプリント樹脂も用いてピラー構造を作製した。室温ナノインプリントによる HSQ ピラーの作製プロセスについて図 5-2(a)に示す。(1)Si 基板上に HSQ をスピン塗布した後、(2)PDMS モールドを HSQ 膜上に押しつけ、室温で 0.3 MPa の圧力を 5 分間加圧した。(3)PDMS モールドを剥離し、HSQ 転写ピラー構造体を作製した。光ナノインプリントによるピラー構造の作製プロセスについて図 5-2(b)に示す。(1)Si 基板上に光硬化性ナノインプリント樹脂 (NICT34, 株ダイセル) をスピン塗布した後、(2)PDMS モールドを NICT34 膜上に押しつけ、室温で 2 分間保持した。(3)50 mW/cm² の照度にて 365 nm の紫外光を PDMS モールド側から 2 分間照射した。(4)PDMS モールドを剥離して、NICT34 転写ピラー構造体を作製した。

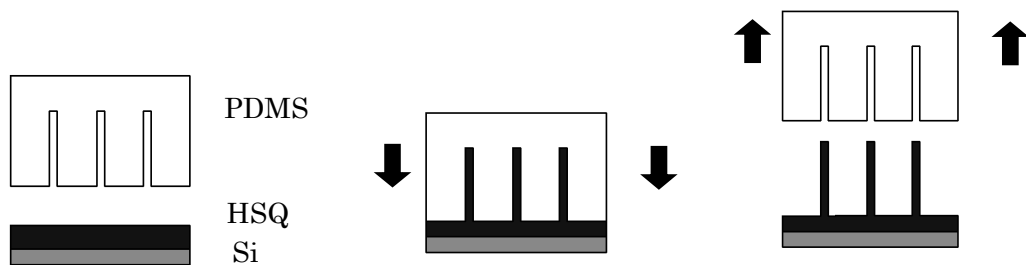
図 5-3 及び図 5-4 に室温ナノインプリントによって作製した転写ピラー構造の SEM 像を示す。バネ定数とピラー形状の依存性を調べるため、直径を固定し高さが異なるピラーおよび、高さを固定し直径が異なるピラーを作製した。

(a) HSQ を用いた室温ナノインプリント

(1) HSQ スピン塗布

(2) モールド加圧

(3) モールド離型



(b) NICT34 を用いた光ナノインプリント

(1) NICT34 スピン塗布

(2) モールド加圧

(3) 紫外光照射

(4) モールド離型

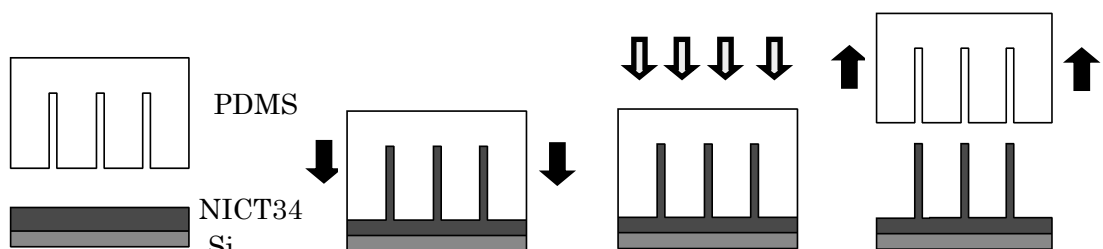


図 5-2 ナノインプリントによるピラー構造の作製


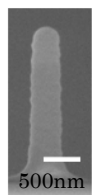
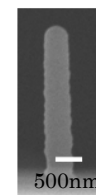
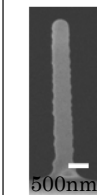
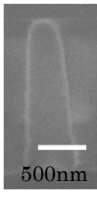
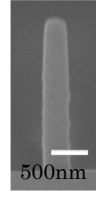
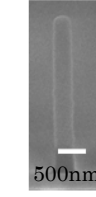
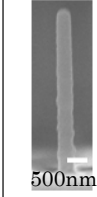
HSQ (直径 : 400nm)				
高さ	1.1μm	2.2μm	3.0μm	4.1μm
NICT34 (直径 : 400nm)				
高さ	1.4μm	2.4μm	3.6μm	4.5μm

図 5-3 高さが異なる転写ピラーの SEM 像

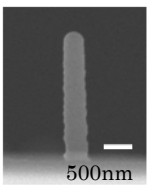
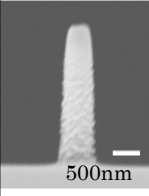
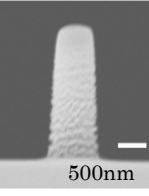
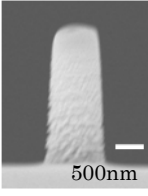
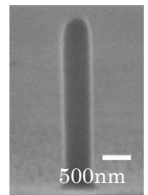
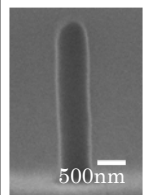
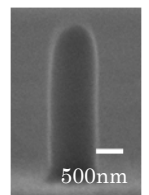
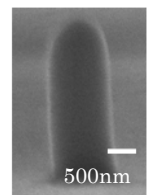
HSQ (高さ: 3 μ m)				
直径	400nm	600nm	900nm	1050nm
NICT34 (高さ: 3 μ m)				
直径	400nm	600nm	900nm	1050nm

図 5-4 直径が異なる HSQ ピラーの SEM 像

5.1.2 HSQ ピラーのバネ定数測定システム

転写ピラー構造のバネ定数を測定するため、図 5-5 に示すように、FIB 装置 (SIM2050MS2, 株式会社日立ハイテクサイエンス) のチャンバー内に 3 軸制御マニピレーターを設置した。マニピレーターの先端に HSQ ピラー構造を有する Si 基板を固定し、それと向き合うように操作プローブ顕微鏡用 Si カンチレバーを設置した。HSQ ピラーで Si カンチレバーを押すことにより両方に先端を押し合わせ、両方の先端の変化量を測定する。測定の際、カンチレバーは固定し、ピラー構造を有する Si 基板を水平方向に移動できるようにした。このシステムを用いて、HSQ ピラーでカンチレバーを押す前後の SEM 写真を図 5-6 に示す。

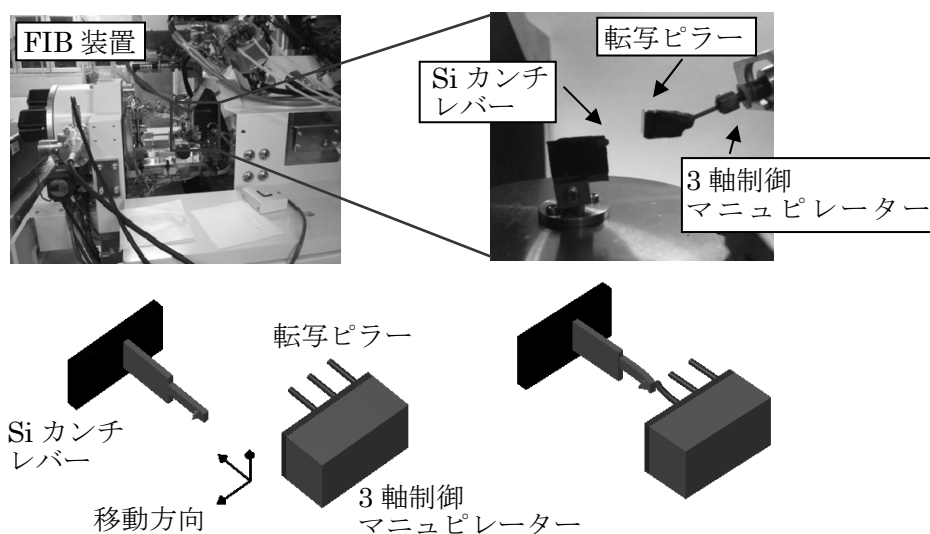
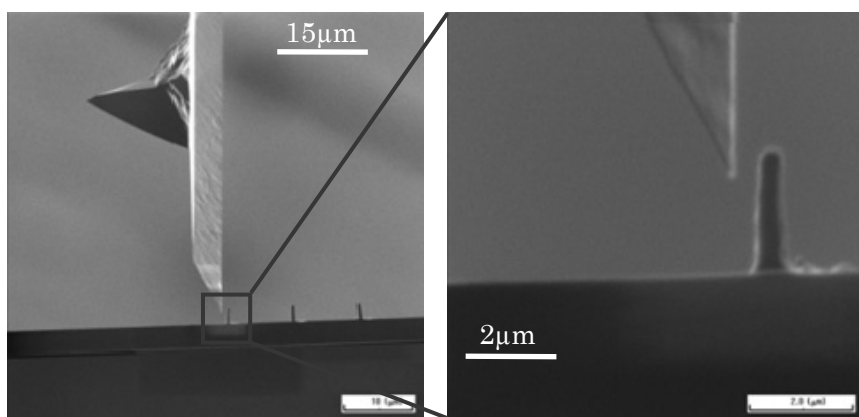
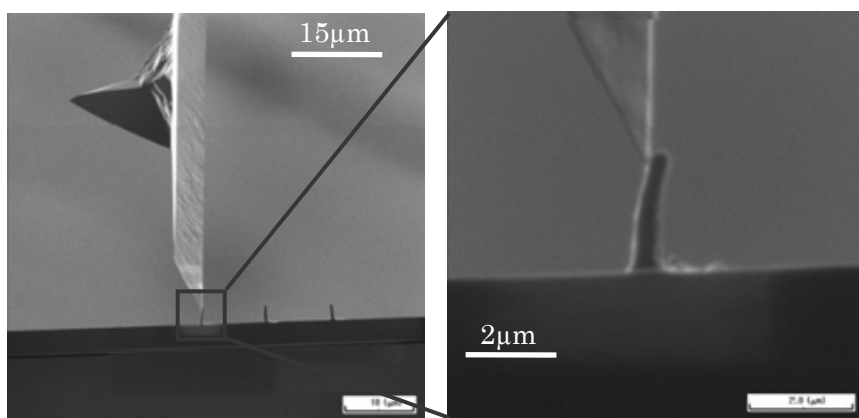


図 5-5 SEM とマニピレーターを用いたバネ定数評価システム



(a) HSQ ピラーでカンチレバーを押す前



(b) HSQ ピラーでカンチレバーを押した後

図 5-6 HSQ ピラーのバネ定数測定図

5.1.3 HSQ ピラーのヤング率

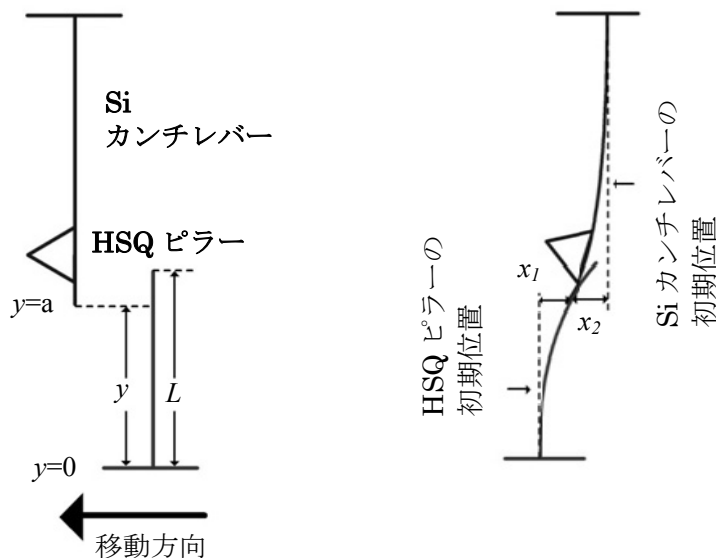
5.1.2 節において示した SEM 像を用いて、転写ピラーのバネ定数の測定を行った。その測定の模式図を図 5-7 に示す。

Si カンチレバーのバネ定数 k_1 が既知であるため、ピラー構造のバネ定数 k_2 は式 5-1 に示すフックの法則によって記述される。

$$k_1 y_1 = k_2 y_2 \quad (5-1)$$

ここで y_1 と y_2 はピラー構造とカンチレバーの先端における変化量である。続いてピラー構造の底面からの距離 a (x 軸方向) に加わる力 P は式 5-2 のように表される [79]。

$$EI \frac{d^4 y}{dx^4} = -f + P\delta(x - a) \quad (5-2)$$



(a) カンチレバーを押す前 (b) カンチレバーを押した後

図 5-7 HSQ ピラーのバネ定数測定の様式図

ここで E はヤング率、 I は断面 2 次モーメント、 f は圧力 P に対するピラーの反発力を示す。次に式 5-2 を積分および整理すると、式 5-3 のように表される。

$$P(x, y) = 3EI \frac{y}{x^3} + \frac{f}{8} \left(x - 4L + 6 \frac{L^2}{x} \right) \quad (5-3)$$

ここで L はピラーの長さを示す。ピラー断面は円であるため、断面 2 次モーメント I は式 5-4 のように表される。

$$I = \frac{\pi d^4}{64} \quad (5-4)$$

ここで d は円の直径を示す。式 5-3 に式 5-4 を代入すると、式 5-5 のように表される。

$$P(x, y) = \frac{3\pi d^4 y}{64x^3} + \frac{f}{8} \left(x - 4L + 6 \frac{L^2}{x} \right) \quad (5-5)$$

式 5-5 をカンチレバーの先端における変化量 y で微分すると、式 5-6 のように表される。

$$\frac{dP}{dy} = \frac{3\pi d^4}{64x^3} E \quad (5-6)$$

他方、圧力 P は式 5-7 のように表される。

$$P = ky \quad (5-7)$$

式 5-7 をカンチレバーの先端における変化量 y で微分すると、式 5-8 のように表される。

$$\frac{dP}{dy} = k \quad (5-8)$$

式 5-6 と式 5-8 から、式 5-9 が得られる。

$$k = \frac{3\pi d^4}{64x^3} E \quad (5-9)$$

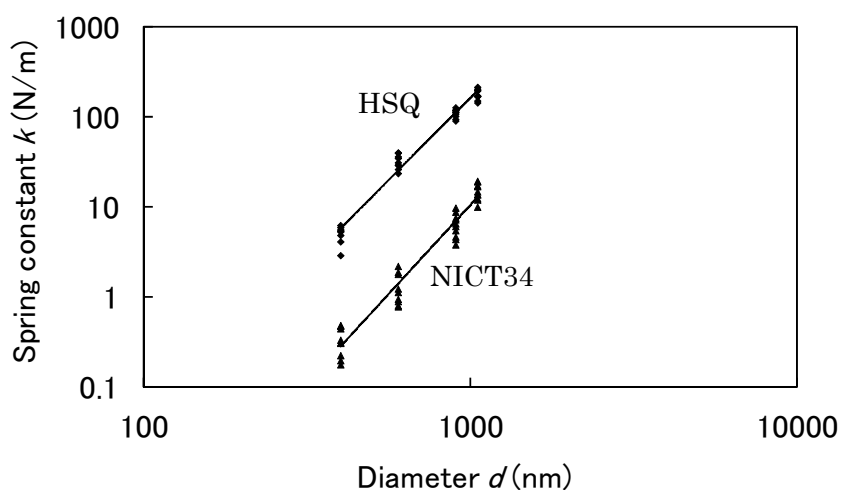
ここでバネ定数 k 、ピラーの直径 d 、底面からの距離 x を代入することによりヤング率 E を求めることができる。バネ定数 k は式 5-1 より求まり、直径 d および距離 x は SEM 像から測定した。今回の実験により正確なヤング率を求めるため、バネ定数のピラー形状依存性を調べた。

まずバネ定数とピラー高さとの依存性について調べた。図 5-8(a)には測定したバネ定数 k を縦軸に距離 x を横軸に取った常用対数グラフにプロットした結果について示す。これらのプロットはほぼ線形な関係があることがわかり、それらに対して近似曲線を引くと、その傾きの値として HSQ を用いた場合 -3.2, NICT34 を用いた場合 -2.7 が得られた。ここで、直径 d を固定した場合、式 5-9 は式 5-10 のように表される。

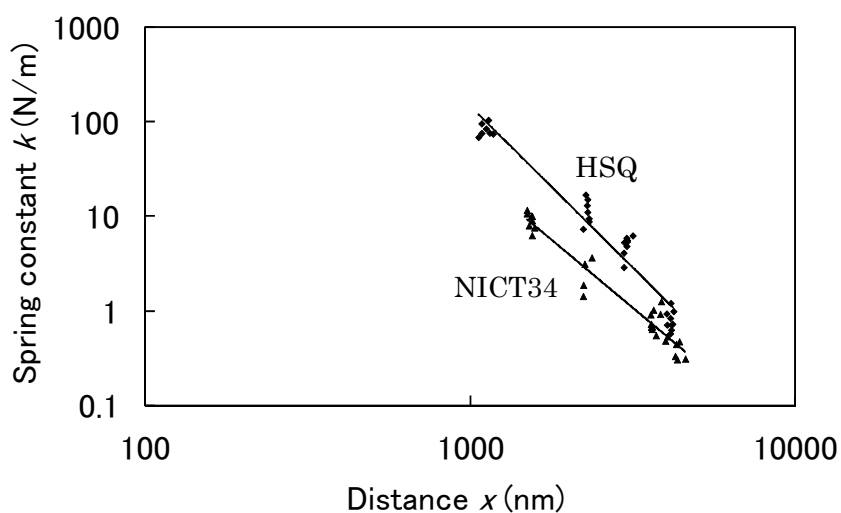
$$\log k(x) = -3 \log x + C \quad (5-10)$$

つまり、バネ定数とピラー高さの関係が対数表示で、傾き -3 であることを示している。これは測定実験で得られた結果とよく一致している。

次にバネ定数とピラー直径との依存性について調べた。図 5-8(b)には測定したバネ定数 k を縦軸に直径 d を横軸に取った常用対数グラフにプロットした結果を示す。



(a) ピラー高さ依存性



(b) ピラー直径依存性

図 5-8 HSQ ピラーのバネ定数のピラーサイズ依存性

これらのプロットはほぼ線形な関係があることがわかり、それらに対して近似曲線を引くと、その傾きの値として HSQ を用いた場合 3.7, NICT34 を用いた場合 3.9 が得られた。ここで、距離 x を固定した場合、式 5-9 は式 5-11 のように表される。

$$\log k(d) = 4 \log d + C \quad (5-11)$$

つまり、バネ定数とピラー直径の関係が対数表示で、傾き 4 であることを示している。これは測定実験で得られた結果とよく一致している。

続いて求めたバネ定数よりヤング率を算出した (表 5-1)。HSQ ピラーのヤング率は 4.6 ± 1.1 GPa、NICT34 ピラーのヤング率は 1.8 ± 0.7 GPa となった。HSQ ピラー

のヤング率は NICT34 ピラーと比較して高いヤング率を保有していることを確認した。本実験ではカンチレバーを押す前後の SEM 像からピラーの変化量を算出したため、測定誤差が大きくなったと考えられる。カンチレバーを押している際の力を自動的に計測する測定系を設置することにより、測定誤差は小さくなると考えられる。

他方、ナノインデンターを用いて測定した HSQ 薄膜のヤング率と今回の HSQ ピラー構造のヤング率の比較を行った。測定に用いた HSQ 薄膜の厚さは 1 μm である。ナノインデンターによって求めた HSQ 薄膜のヤング率は $6.9 \pm 0.3 \text{ GPa}$ である。HSQ ピラー構造のヤング率は HSQ 薄膜のヤング率と比べ、低い値を示した。

表 5-1 HSQ 転写ピラーおよび薄膜のヤング率

	転写ピラー (カンチレバー)	薄膜 (ナノインデンター)
HSQ	$4.6 \pm 1.1 \text{ GPa}$	$6.9 \pm 0.3 \text{ GPa}$
NICT34	$1.8 \pm 0.7 \text{ GPa}$	$5.7 \pm 0.1 \text{ GPa}$

5.1.4 HSQ ピラーの密度評価

前節 5.1.3 にて測定した転写ピラー構造のヤング率は薄膜のヤング率と比較して小さい値を示した。また、ヤング率 E と密度 ρ との関係は式 5-12 で表される^[81]。

$$\log E = 2 \log \rho + C \quad (5-12)$$

式 5-12 からヤング率の低下は密度に関係していると考えられるため、HSQ ピラーの密度測定を行った。これまでに共振周波数を用いたアモルファスカーボンピラーの密度の測定が報告されている^[82]。共振周波数の測定方法として交流静電気力^[83, 84]、熱弾性力^[85]、ピエゾ抵抗^[86]、光学励起^[87]などを用いた方法が報告されている。

本実験では交流静電気力を利用した共鳴振動数測定法を用いて、ナノインプリントによって作製した HSQ ピラーの密度について評価した^[88]。図 5-9 に室温ナノインプリントによって作製した HSQ ピラー構造の SEM 像を示す。共振周波数とピラー形状の依存性を調べるため、直径を固定し高さが異なるピラーを作製した。続いて図 5-10(a)に示すように、交流電流を流せるようにした Si カンチレバーを HSQ ピラーの反対側に設置した。次に交流電流発生装置 (WF1946B, NF Co.) を用いて周波

数（10 nHz～15 MHz）を調整しながら交流を流した場合、図 5-10(b)の HSQ ピラーが図 5-10(c)に示すように振動していることを確認した。

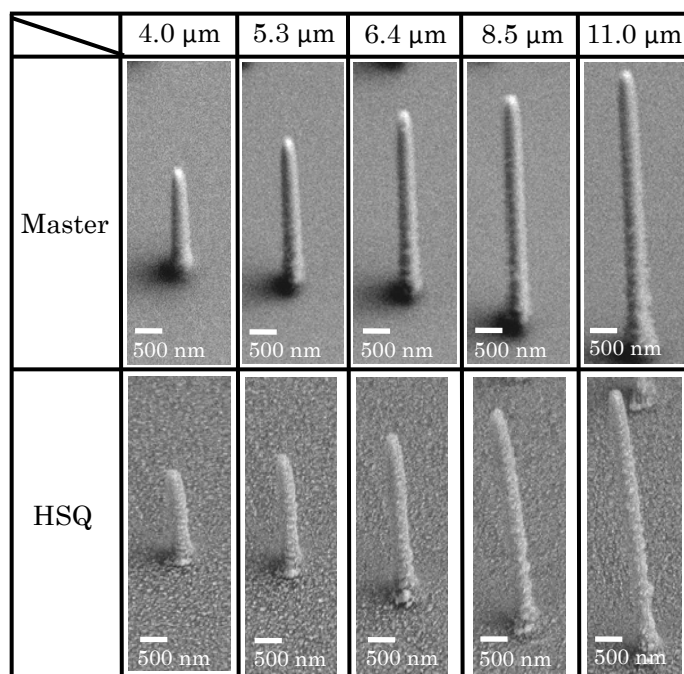


図 5-9 高さが異なるマスターおよび HSQ ピラーの SEM 像

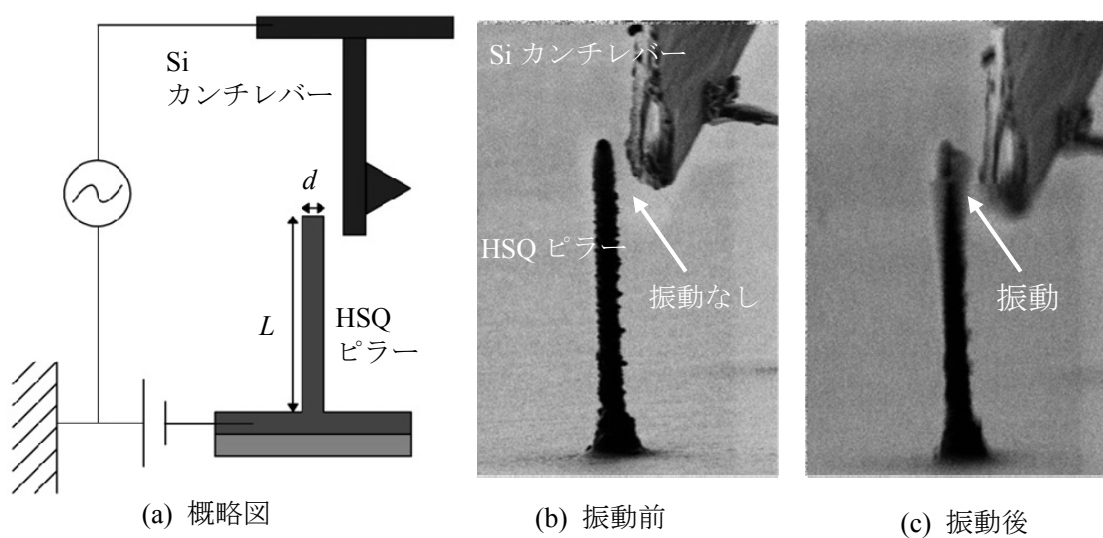


図 5-10 HSQ ピラーの共振周波数の測定

式 5-13 に共鳴振動数およびピラーサイズの関係式を示す^[82]。

$$f_n = \frac{\beta_n^2}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho A}} \quad (5-13)$$

f は振動数、 d はピラーの直径、 β は固有振動数（基本振動 $\beta_0=1.875$ ）、 L はピラーの高さ、 E はピラーのヤング率、 ρ はピラーの密度、 A はピラーの断面積を示す。ピラーの断面は円であるため、ピラーの断面積 A は式 5-14 のように表される。

$$A = \frac{\pi d^2}{4} \quad (5-14)$$

式 5-4, 5-13, 5-14 を整理すると式 5-15 のように表される。

$$f_0 = \frac{(4395 \times 10^{-4})d}{\pi L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (5-15)$$

ここで振動数 f 、ピラーの直径 d 、ピラーの高さ L 、ヤング率 E を代入することにより密度 ρ を求めることができる。

図 5-11 にナノインプリントによって作製したピラーの高さと共鳴振動数を常用対数グラフにプロットしたものを示す。これらの4つのプロットの間にはほぼ線形な関係があることがわかり、それらに対して線を引くとその傾きの値として -2.3 が得られた。ここで直径 d を固定した場合、式 5-15 は式 5-16 のように表される。

$$\log f_0(L) = -2 \log L + C \quad (5-16)$$

つまり、振動数とピラー高さの関係が対数表示で、傾き -2 であることを示している。続いて式 5-15 により HSQ ピラーの密度を算出し、 $1.08 \pm 0.23 \text{ g/cm}^3$ を得た。次に薄膜（膜厚: $1 \mu\text{m}$ ）の密度を重量測定および SEM による膜厚測定を用いて算出した^[89]。HSQ 薄膜の密度は $1.68 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$ であった。以上の結果から、ピラーの密度は薄膜の密度より小さくなる結果を得た。

図 5-12 にナノインプリント時にモールドを加圧した際に、モールドと樹脂が接している部分では強い力が加わり、モールドパターン内に充填される樹脂には弱い力しか加わらないことが報告されている^[90, 91]。そのため図 5-12 に示すようにパターン

に充填される樹脂はパターン側壁の方がパターン内部と比べて充填速度が早い。また側壁から HSQ の有機溶媒が蒸発し、硬化していくため、側壁部分では内部に比べて HSQ の密度が高く、平均化するとパターン部分の密度が膜と比べて小さくなったと考えられる。

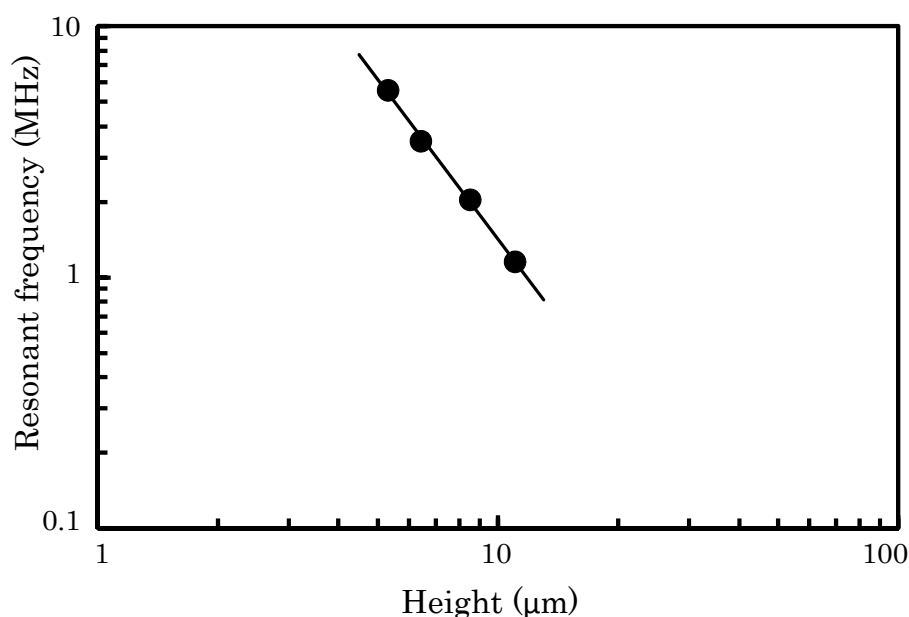


図 5-11 HSQ ピラーの共振数の高さ依存性

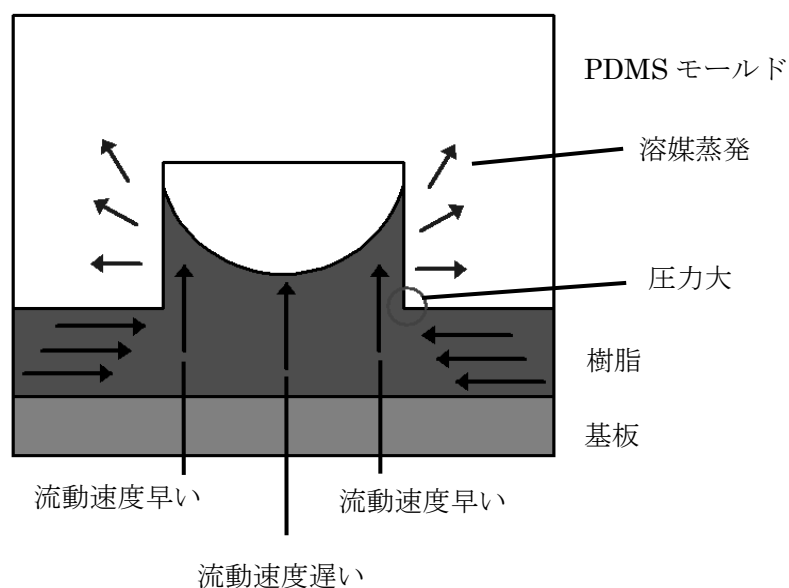


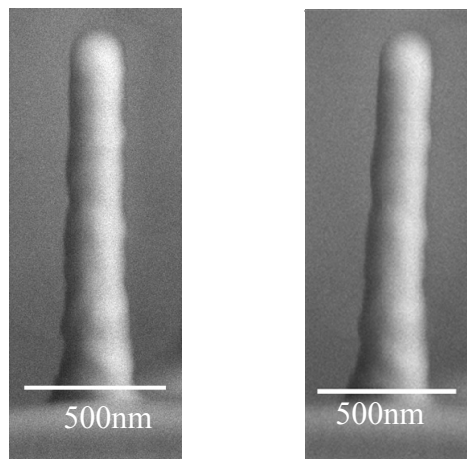
図 5-12 ナノインプリントにおけるモールド内への樹脂流動の模式図

5.2 ヤング率のアニール効果

HSQ 膜にアニール処理を行うと、HSQ 膜が SiO_x 化されヤング率が向上することが報告されている^[52]。そこで、HSQ 転写ピラーにアニール処理を行い、HSQ 膜と同様にヤング率が向上するかを評価した^[80]。アニール処理は $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の真空下にて 200, 400, 600, 800, 1000 °C の温度まで 1 時間かけて昇温し、設定温度にて 1 時間保持、最後に室温まで自然冷却を行った。

図 5-13(a), (b) にアニール前および 1000 °C アニール後の HSQ 転写ピラーの SEM 像を示す。1000 °C アニール前後で HSQ 転写ピラー構造の形状が変化していないことが確認できる。

続いて HSQ 膜の内部構造変化を FT-IR によって測定した。FT-IR 分析によって観測した Si-H ピークの面積比を図 5-14 に示す。アニール温度が上昇するに伴い、Si-H 結合が解離し SiO_x 化されていることが確認できる。次に、HSQ 膜およびピラーのヤング率のアニール温度依存性を図 5-15 に示す。HSQ 膜およびピラーのヤング率は Si-H ピークの減少に伴い増大していることが確認できる。1000 °C アニール後の HSQ ピラーのヤング率はアニール前と比べ、7.5 倍高い値を示している。しかし、HSQ ピラー構造体のヤング率は HSQ 膜のヤング率に比べて低密度であるため、400 °C 以上のアニール温度でヤング率の増加率が低い値を示している。



(a) アニール前 (b) 1000°Cアニール後

図 5-13 アニール前後の HSQ ピラーの SEM 像

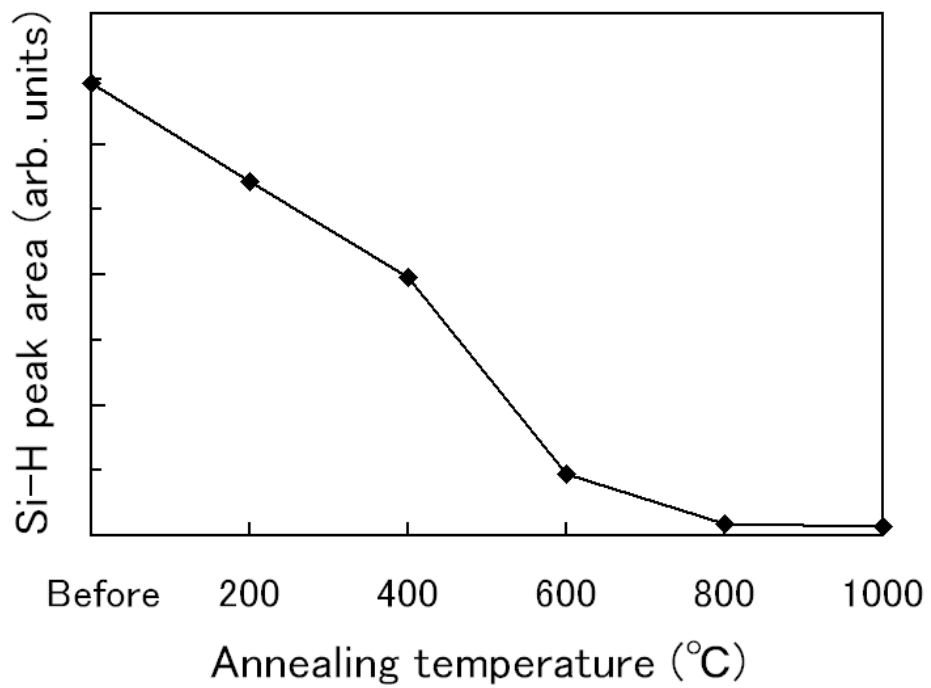


図 5-14 HSQ の FT-IR スペクトルのアニール温度依存性

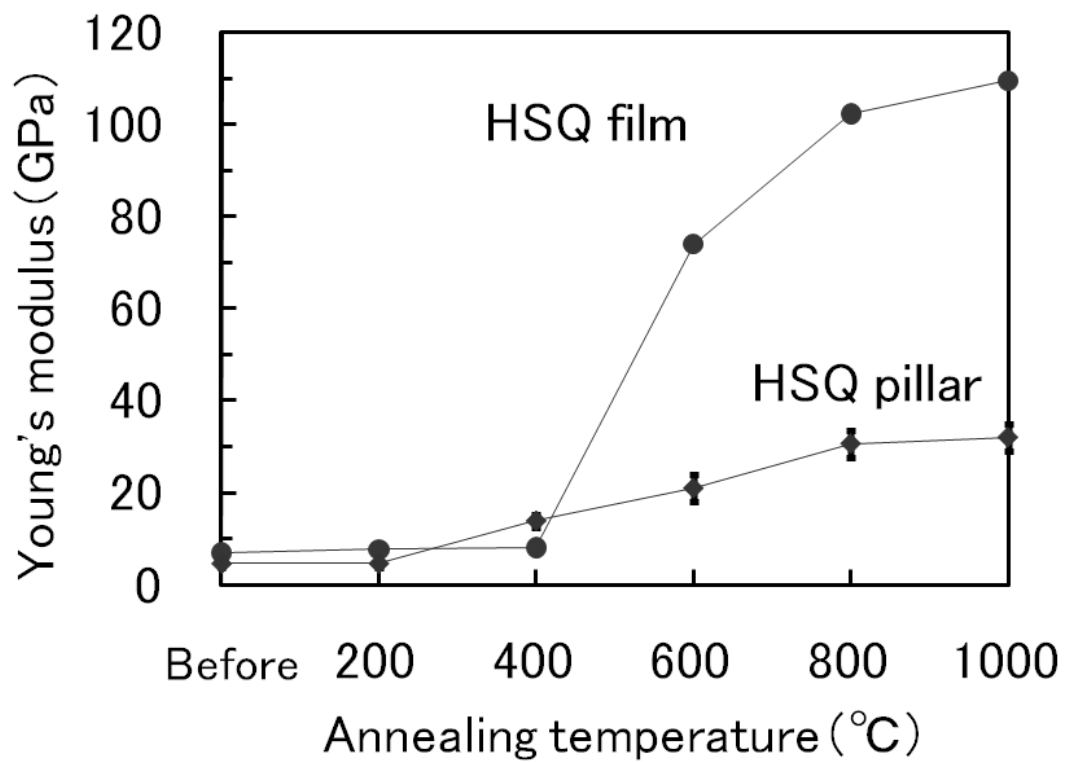


図 5-15 HSQ のヤング率のアニール温度依存性

5.3 RIE 処理による残膜除去後のヤング率評価

ナノインプリントリソグラフィは簡単なプロセス・低コスト・高スループットで微細構造を複製する技術である。ナノインプリントリソグラフィではプレス技術によって樹脂を変形させるステップと、RIE 処理を行うことにより残膜を除去するステップに分けられる。しかし RIE 処理が転写ナノ構造に現れる影響について報告がされていない。そこで、RIE 処理前後におけるナノインプリントによって作製したピラー構造のヤング率の変化について調べた^[92]。

HSQ は CHF_3 ガスをガス流量 50 sccm、ガス圧力 2 Pa、RF 出力 100 W の条件下でエッチングを行った。その際の HSQ のエッチングレートは 23 nm/min である。

図 5-16(a)に RIE 処理前の HSQ ピラー構造の SEM 像を示す。直径 400 nm、高さ 2400 nm、残膜 400 nm であることが確認できる。また 18 分間 RIE 処理を行うことにより残膜を除去した HSQ ピラー構造の SEM 像を図 5-16(b)に示す。残膜は完全に除去されピラー構造はそのままの構造を維持していることが確認できる。続いて Si カンチレバーを用いて HSQ ピラー構造のヤング率の測定を 5.1 節で示した同じ方法で行った。図 5-17 に HSQ ピラーのヤング率の RIE 時間依存性を示す。RIE 処理後の HSQ ピラー構造のヤング率は RIE 前と比較し 2 倍高い値を示している。

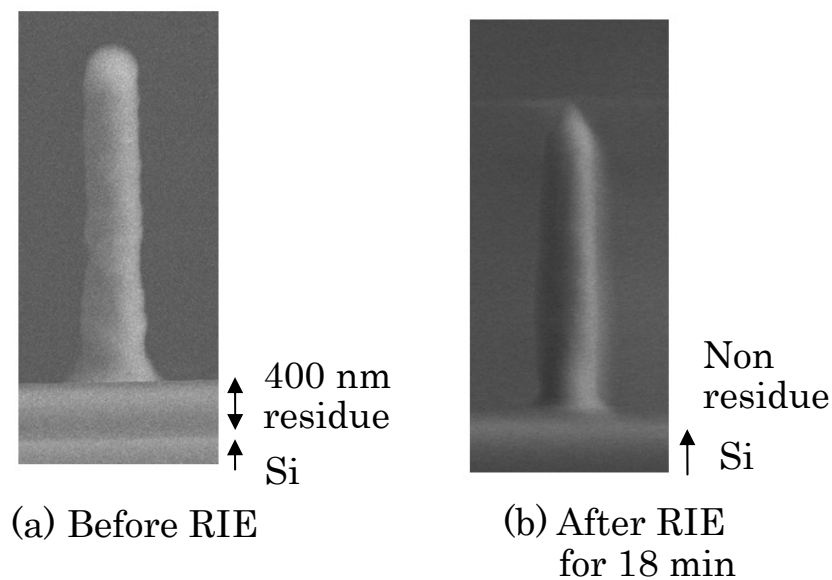


図 5-16 エッチング前後の HSQ ピラーの SEM 像

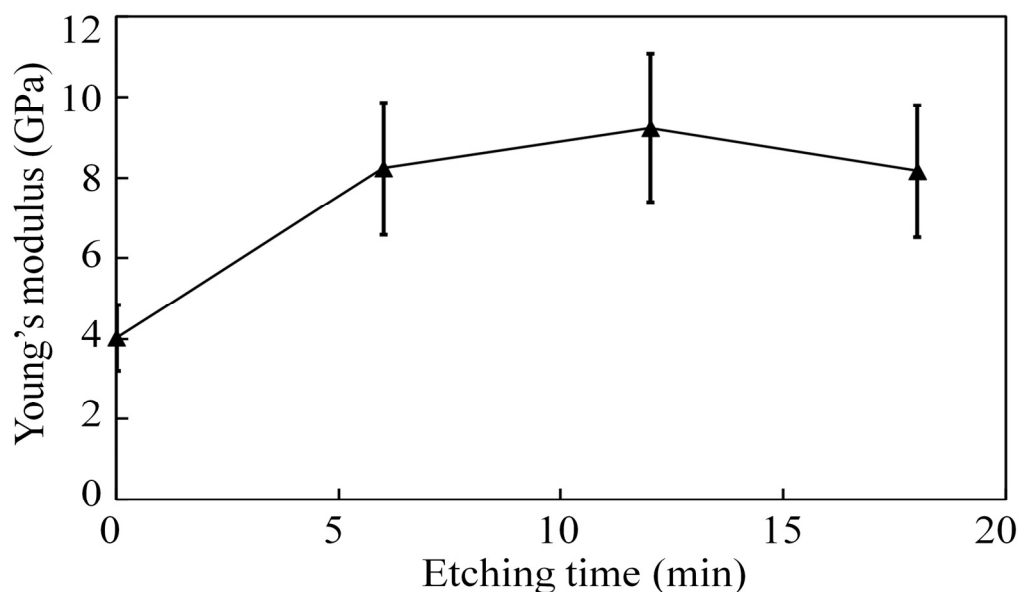


図 5-17 HSQ ピラーに対するヤング率の RIE 時間依存性

さらに、RIE 処理後の HSQ の内部構造を FT-IR 分析を用いて計測を行った。図 5-18(a)に HSQ 膜に対する FI-IR スペクトルの RIE 時間依存性を示す。RIE 前の FT-IR スペクトルと比較して、RIE 後では 1140 cm^{-1} の ring-linked Si-O-Si 伸縮ピークと 1070 cm^{-1} の open-linked Si-O-Si 伸縮ピークの比率が変化している。図 5-18(b)に ring-linked Si-O-Si 伸縮と open-linked Si-O-Si 伸縮のピークエリア比の RIE 時間依存性を示す。このグラフによると ring-linked Si-O-Si 伸縮ピークが減少し、open-linked Si-O-Si 伸縮ピークが増大していることを確認できる。ring-linked Si-O-Si 伸縮ピークが減少し、open-linked Si-O-Si 伸縮ピークが増大する現象は HSQ 薄膜をアニールした際の現象と似ている^[65]。そこで、HSQ にアニール処理を施した際の FT-IR スペクトルを測定した。図 5-19(a)に HSQ 薄膜に対する FT-IR スペクトルのアニール温度依存性を示す。HSQ 膜は $1.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ の真空中において 6 分間アニール処理を行った。アニール前の FT-IR スペクトルと比較して、アニール後では 1140 cm^{-1} の ring-linked Si-O-Si 伸縮ピークと 1070 cm^{-1} の open-linked Si-O-Si 伸縮ピークの比率が変化している。図 5-19(b)に ring-linked Si-O-Si 伸縮と open-linked Si-O-Si 伸縮のピークエリア比の RIE 時間依存性を示す。このグラフによると ring-linked Si-O-Si 伸縮ピークが減少し、open-linked Si-O-Si 伸縮ピークが増大していることを確認できる。図 5-18(b)によると RIE 後のピークエリア比は 0.5~0.55 を示している。この値は図 5-19(b)によると 100°C から 140°C の間に位置していることがわかる。これらの実験結果から、HSQ は RIE プラズマ照射によって $100\sim 140^{\circ}\text{C}$ の温度に加熱され^[93]、化学構造がネットワーク化することにより、ヤング率が向上したと考えられる。

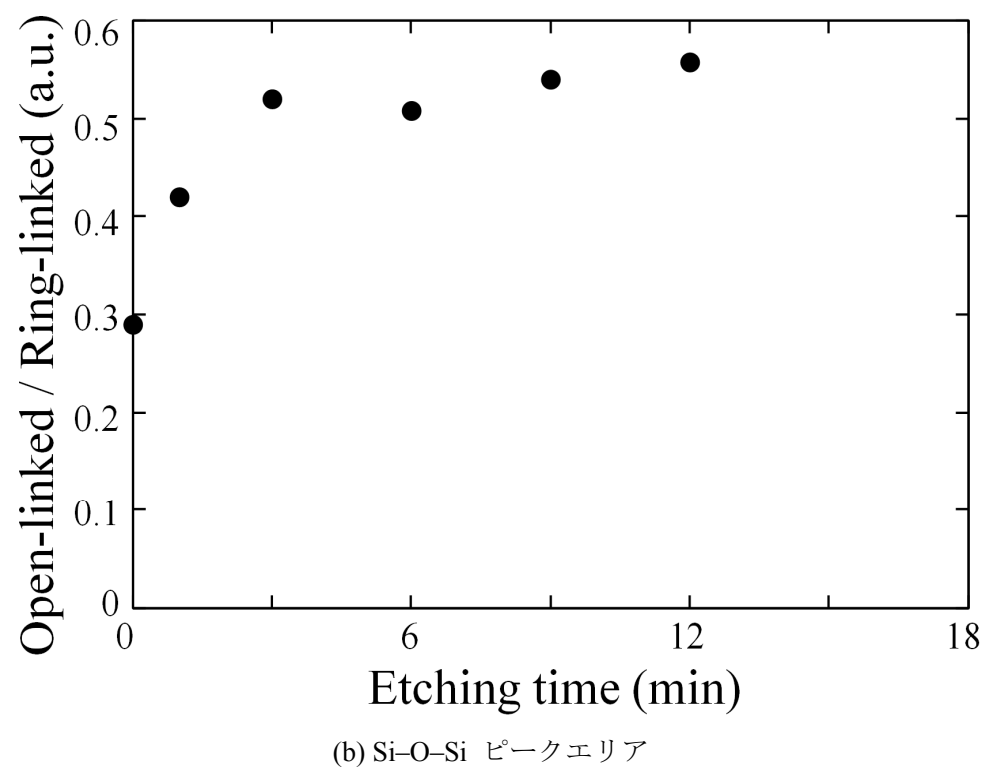
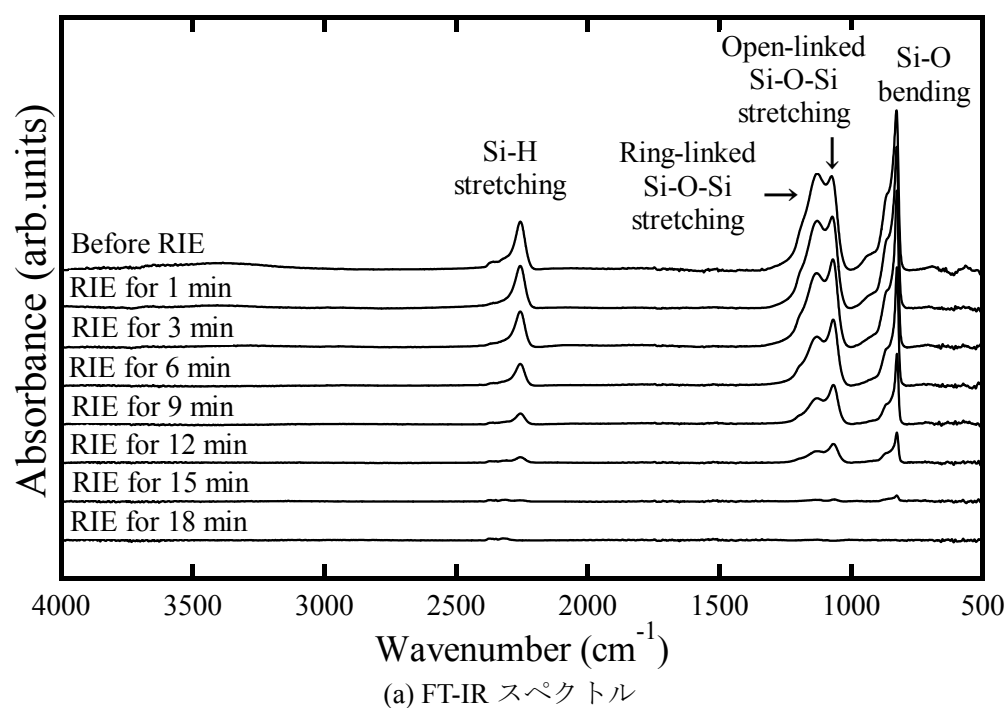
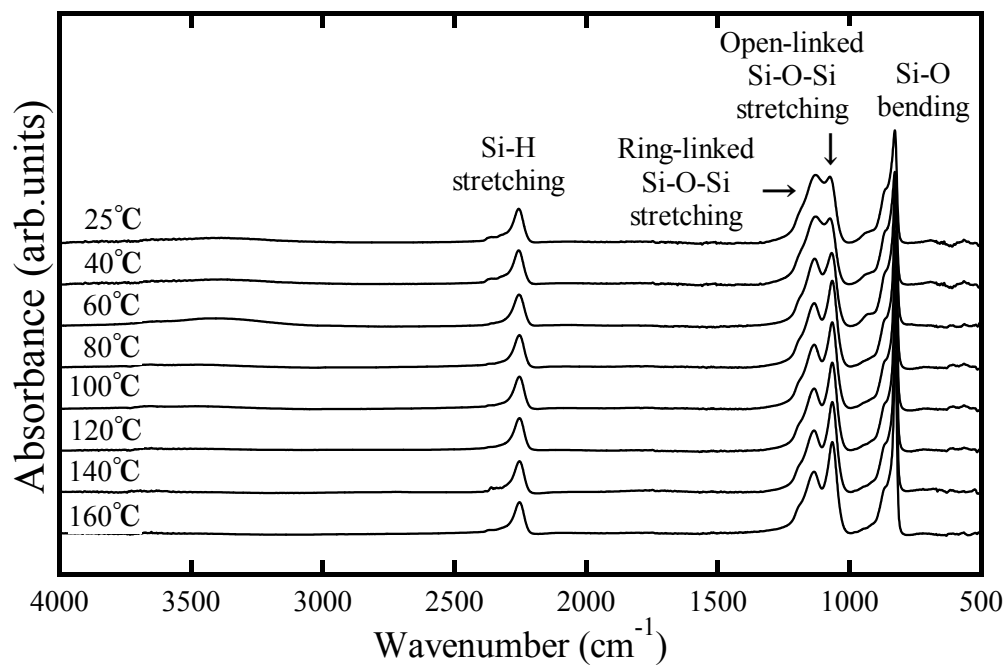
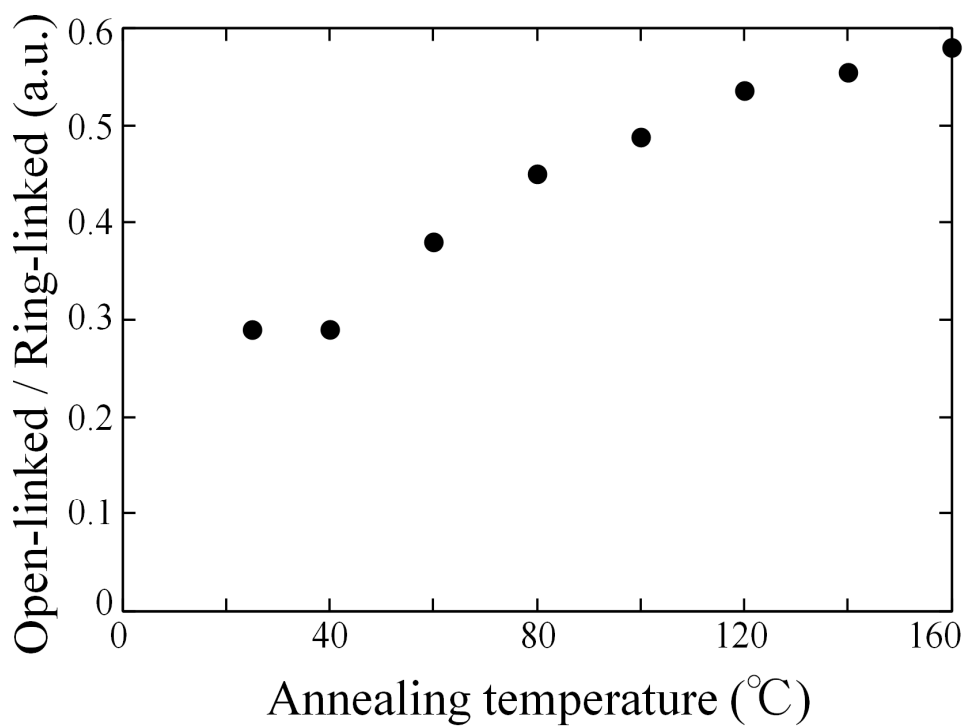


図 5-18 HSQ 薄膜に対する FT-IR スペクトルのエッチング時間依存性



(a) FT-IR スペクトル



(b) Si-O-Si ピークエリア

図 5-19 HSQ 薄膜に対する FT-IR スペクトルの温度依存性

第6章 室温ナノインプリントによって作製した HSQ微細構造の応用展開

6.1 三次元転写

ナノインプリントはプレス技術によってナノ構造パターンを高スループットで複製することができる技術として注目されている。しかし、これまで報告されているナノインプリントによって転写されてパターンは2次元であった。そこで3次元構造の転写を可能にすることにより、ナノインプリント応用がさらに広がると期待できる。

これまでにメリーランド大学の J. T. Fourkas 教授らによって、2光子重合造形技術^[94, 95]によって作製した3次元構造(200 μm)をマイクロトランスファーモルディング^[96]による複製が行われている^[97]。この手法は柔軟性と形状保持性を持つPDMSをモールドとして伸縮効果によって3次元構造を離型している(図6-1)。

3次元ナノ構造作製技術として集束イオンビーム化学気相成長法(Focused Ion Beam Chemical Vapor Deposition: FIB-CVD)がある^[98, 99]。Gaイオンビームを用いたFIB-CVDでは80 nmの解像度のナノ構造物を作製可能と報告されている。本章ではFIB-CVDにより3次元モールドを作製し、室温ナノインプリントを用いて3次元転写を行った実験結果について述べる。

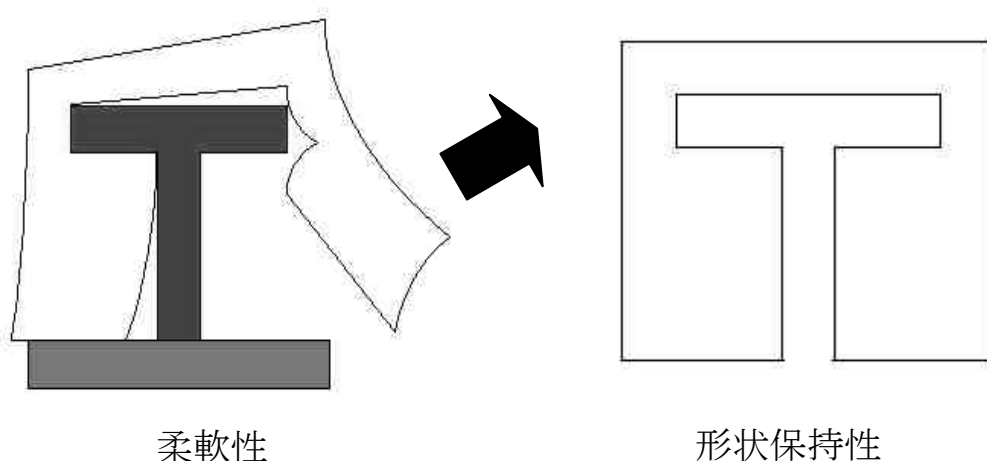


図 6-1 PDMS の柔軟性及び再現性

6.1.1 FIB-CVD の堆積機構

3次元構造物の作製は FIB-CVD で行った。FIB 装置 (SIM2050MS2, 株式会社日立ハイテクサイエンス) の試料室に CVD を行うための原料となるガスを噴射するためのガス銃を設置し、ガス圧の均一性が得られる高さ (試料ステージから 150 μm の高さ) にガス銃を固定した。このガス銃は昇華型ガス銃であり、ガス原料を加熱することにより昇華させ、ガスを発生させる仕組みになっている。また、ガス噴出中の試料室内の真空度はガス種により異なるが、 $1\times 10^{-4}\sim 1\times 10^{-5}$ Pa になるようにガス流量を温度により制御している。

カーボン堆積の際の成長過程を図 6-2 に示す。ガス銃から供給されたフェナントレン分子 ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) が基板表面に吸着する。ここで、イオンの平均自由行程は数 cm オーダーと、ガス分子の大きさに対してはるかに大きいため、イオンビームは真空中のガス分子に照射されることなく、殆どが基板へと照射される。基板に吸着したフェナントレン分子と基板にイオンビームが照射されることにより、イオンビームの一次イオンが基板に衝突した際に二次電子が発生する。この時の二次電子のエネルギーは数 eV 程度である。この低いエネルギーをもった二次電子によりフェナントレン分子が解離・分解され、揮発性の成分が離脱して、カーボンが析出しダイヤモンド・カーボン (Diamond Like Carbon: DLC) として堆積していく^[100]。

本研究で使用した集束イオンビームの最小ビーム径は 5 nm である。この場合、イオンビームは照射された点から等方的に半径 20 nm の範囲に散乱される。さらに、散乱されたイオンビームが 2 次電子を発生し、この 2 次電子は Ga^+ イオン到達地点からさらに 20 nm 散乱するので、 Ga^+ イオンビームは照射点から直径 80 nm の範囲で 2 次電子を発生させることになる。つまり、全散乱直径 80 nm が堆積物の最小サイズとなる。

任意の立体構造作製は、FIB 装置外部に設置した外部波形発生装置、2-D CAM (Computer Aided Manufacturing)、3-D CAM によりビームの x 方向、 y 方向、ブランキングを電磁電界制御することにより行うことができる^[101]。例えば、構造を作成する基板に対して垂直に Ga^+ イオンビームを照射した場合はピラー形状の構造体を作製でき、 Ga^+ イオンビームを少しずつ横にスライドさせると、テラス形状の構造を作成することができる (図 6-3)。また、この操作を繰り返すことにより、3次元構造物の複製が可能となる。

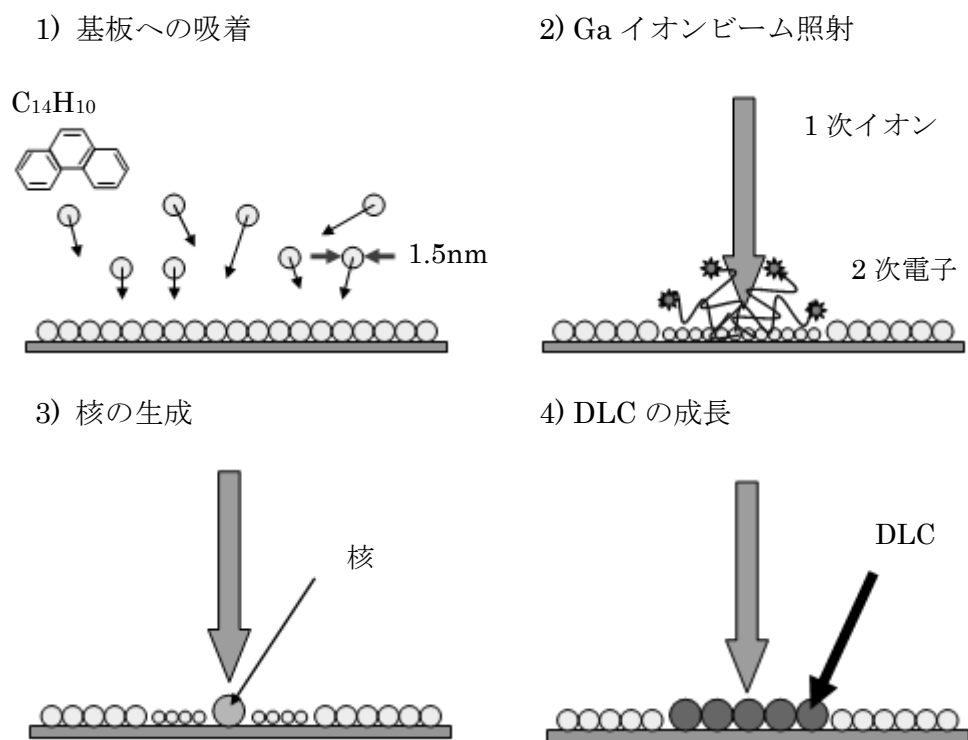


図 6-2 FIB-CVD での炭素の成長過程

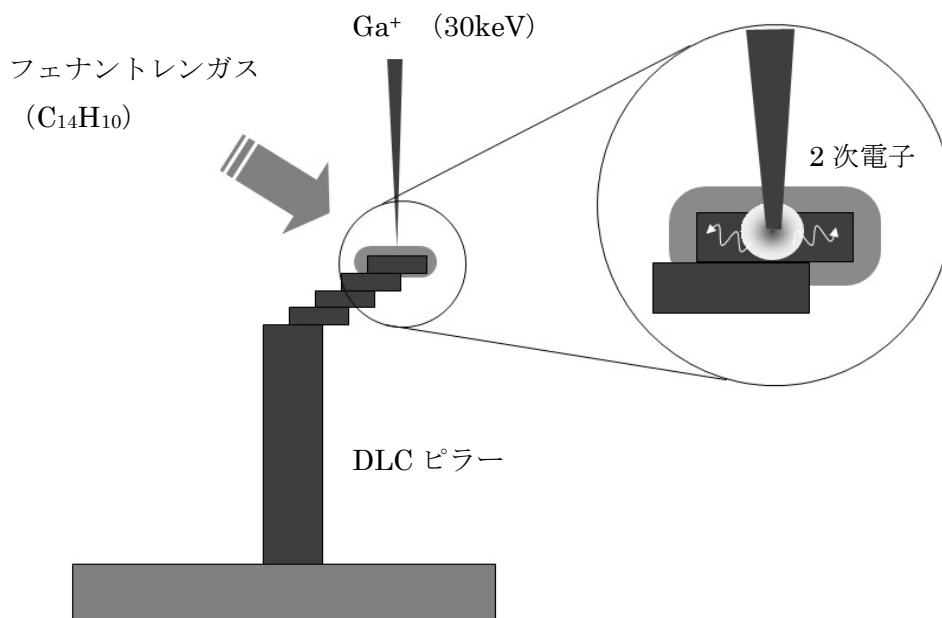


図 6-3 FIB-CVD での 3 次元構造成長過程

6.1.2 3次元室温ナノインプリント

[1] FIB-CVD による DLC ナノワイングラスの作製

本実験において3次元構造物としてナノワイングラスを用いた。作製条件のイオン源はGa、加速電圧は30 keVで、イオンビームの最小ビーム径は5 nmである。ナノワイングラスを作製するための原料ガスとしてはフェナントレン ($C_{14}H_{10}$) を用いた。FIB-CVDにより堆積したDLC構造のヤング率は159.3 GPa、密度は $3.8 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ と報告されている^[102]。DLCは高硬度の物質であるため、本実験でのマスターモールドとして最適である。

ナノワイングラスの作製はまず圧力 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 程度まで真空引きをしたチャンバー内に、ガスノズルからフェナントレンガスを噴射する。その際のチャンバー内圧力は $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ となる。その後イオンビームを照射し、イオンビームを円状に高速で走査させることで円を作製する。続いて円形状を維持したまま堆積する際に、半径を縮めたり広げたりすることにより、ワイングラスの取っ手部分を作製する。最後に半径を維持したまま堆積させることにより、ワイングラスの作製が完了となる。図6-4に作製したワイングラスを示す。ワイングラスの高さは $3.2 \mu\text{m}$ 、直径は $2 \mu\text{m}$ 、取っ手部直径は600 nm、飲み口部直径は150 nmである。また図のワイングラス1個作製するのに要する時間は5分間であった。

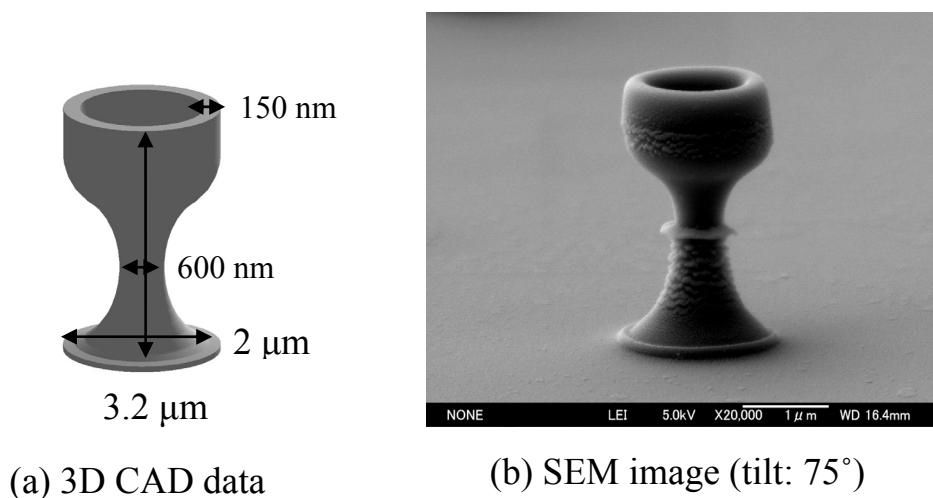


図 6-4 DLC ワイングラスの SEM 像

[2] PDMS レプリカモールドの作製

続いて DLC マスターモールドを用いて PDMS レプリカモールド作製プロセスについて図 6-5 に示す。本実験では柔軟性を持つ PDMS が必要となるため、低硬度のソフト PDMS を用いた。(1) DLC マスターモールドに離型処理を行った。(2) ソフト PDMS 前駆体液 (Sylgard184, Dow Corning Co.) を DLC マスターモールドにスピン塗布した。続いて基板を 80 °C のホットプレート上で 30 分間加熱を行った。(3) PDMS が硬化後、慎重に剥離することで PDMS レプリカモールドを作製した。

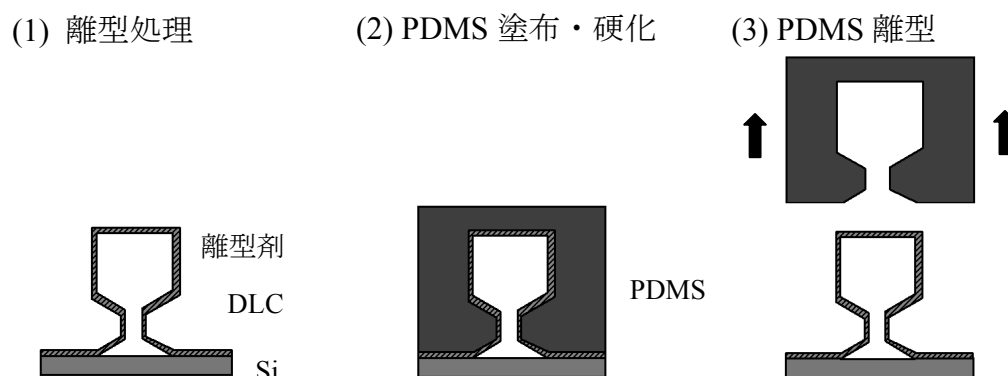


図 6-5 PDMS レプリカモールド作製プロセス

[3] PDMS モールドを用いた 3 次元ナノインプリント

室温ナノインプリントを用いて HSQ ワイングラスパターンを作製したプロセスを図 6-6 に示す。(1) Si 基板上に HSQ をスピン塗布し、(2) PDMS モールドを HSQ 膜上に静かに接触させ加圧した。(3) PDMS モールドを剥離後、HSQ ワイングラス構造を得た。

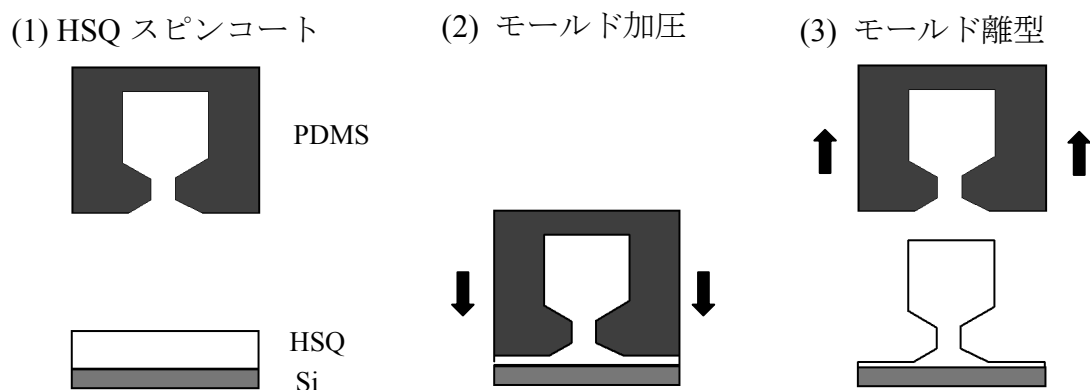


図 6-6 PDMS モールドを用いた 3 次元ナノインプリントプロセス

室温ナノインプリントによって作製したワイングラスを図 6-7 に示す。低圧 (0.3 MPa) でインプリントを行った場合、上部が充填されなかった (図 6-7(a))。他方、高圧 (1.0 MPa) でインプリントを行った場合、PDMS モールドが変形してしまったため、ワイングラスの形状が潰れてしまった (図 6-7(c))。最適な圧力 (0.5 MPa) でインプリントを行った場合、ワイングラスが綺麗に転写されていることを確認した (図 6-7(b))。PDMS レプリカモールドを用いて 3 次元ナノインプリントを行う際には適正圧力で加圧する必要がある。しかし、室温ナノインプリント後のワイングラスのサイズは SEM 観察の結果、DLC マスターワイングラスと異なっていた。DLC マスターワイングラスの高さが $3.2\ \mu\text{m}$ に対し HSQ ワイングラスの高さが $2.5\ \mu\text{m}$ であった。ワイングラスの高さはインプリント圧力の上昇に比例して減少した。これらの実験結果より、ナノインプリント圧力によって PDMS モールドが変形したと考えられる。

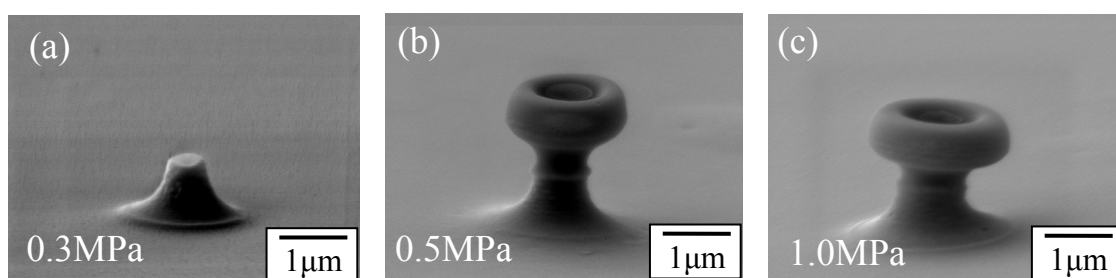


図 6-7 HSQ 転写ワイングラス構造

6.2 反射防止構造体の作製と評価

1973 年に P. B. Clapham 教授らはガラス表面に波長よりも短い周期で錘形を配列させることにより、反射防止効果が得られることを発表した^[103]。図 6-8 に反射防止構造（モスアイ構造）の原理を示す。通常ガラスと空気の界面では屈折率の急激な変化が生じるため、そこで一部の光が反射する。他方、ガラスの表面に波長以下の周期で錘構造を形成すると、空気から内部のガラスに向かって屈折率が緩やかに変化し、急激に変化する界面がないため光は反射しない^[104-107]。本章では、室温ナノインプリントによりガラス上に HSQ の反射防止構造を作製し、その光学特性を評価した。

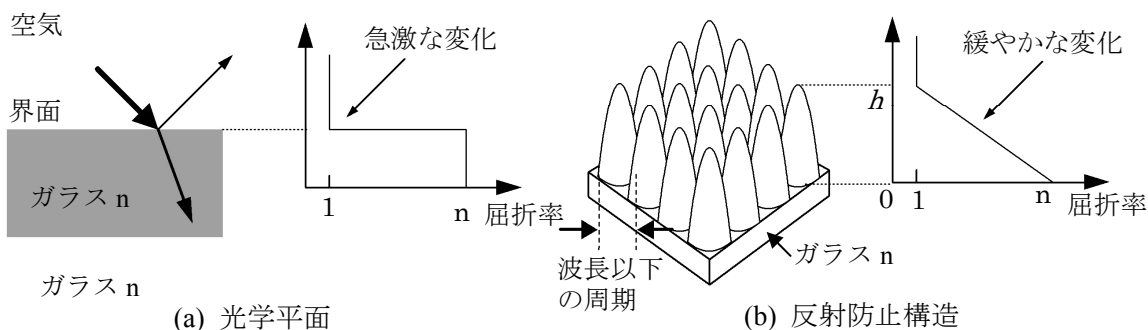
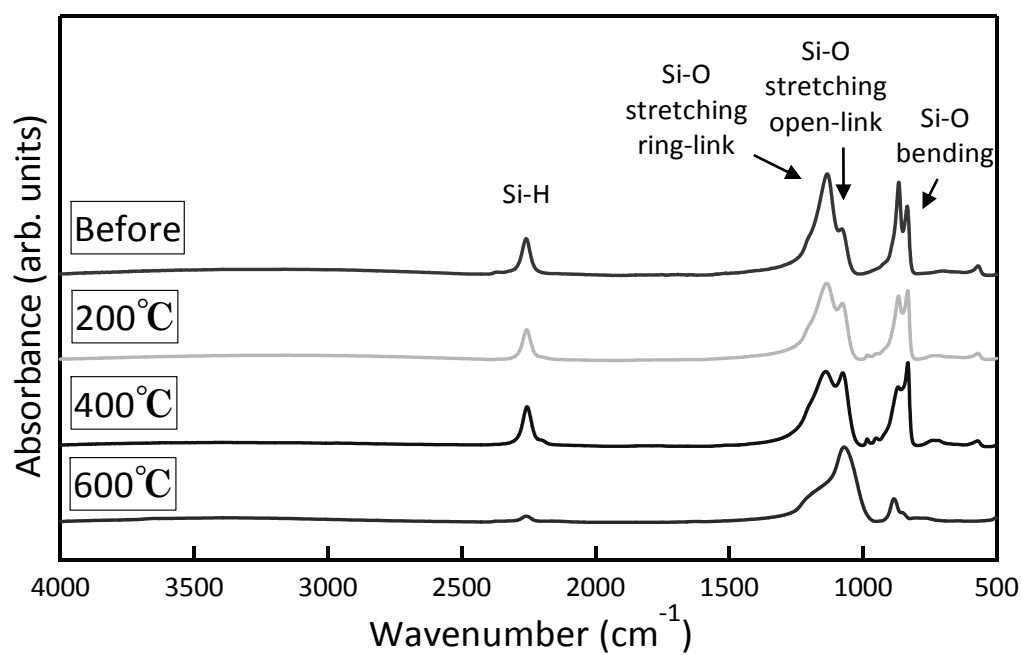


図 6-8 反射防止構造の原理

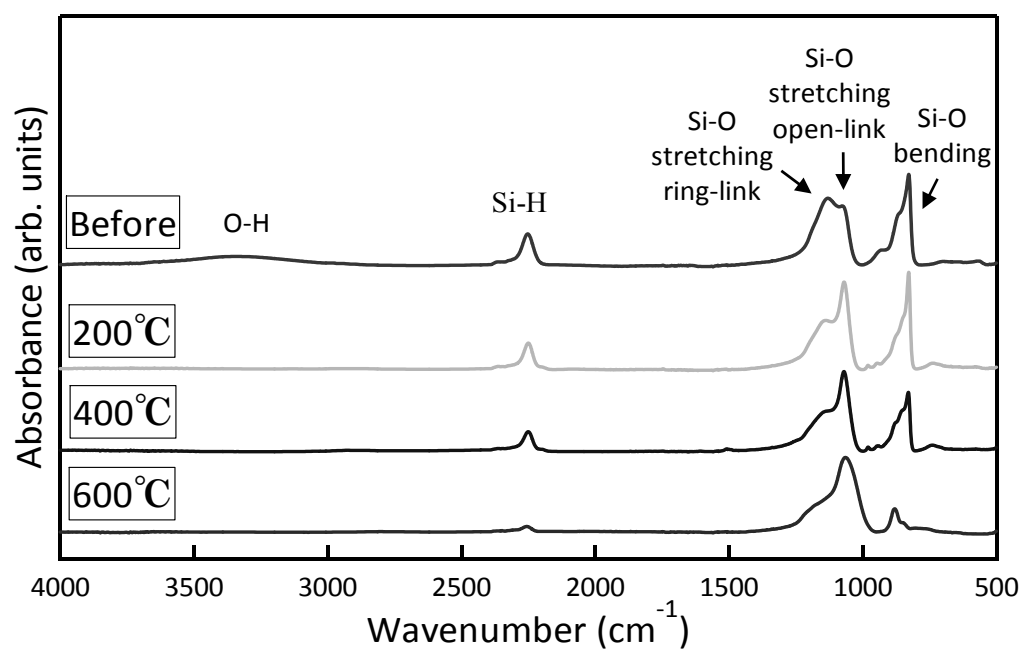
6.2.1 籠型及び梯子型 HSQ のアニール効果

アニール前後での HSQ 内部構造の変化を調べるため、FT-IR による評価を行った。図 6-9(a), (b) に籠型 HSQ (Fox-16, Dow Corning Co.) および梯子型 HSQ (OCNL103, 東京応化工業株) の薄膜における FT-IR スペクトルのアニール温度依存性を示す。HSQ 薄膜のアニール処理は、200 °C, 400 °C, 600 °C の温度で 1 時間行った。

まず、アニール処理を行っていない HSQ 薄膜に着目すると、2260 cm^{-1} に Si-H 伸縮、1130 cm^{-1} に ring-linked Si-O 伸縮、1070 cm^{-1} に open-linked Si-O 伸縮、820~870 cm^{-1} 領域に Si-O 変角ピークが観測される。籠型 HSQ は ring-linked Si-O 伸縮の吸収が強く現れているのに対し、梯子型 HSQ は ring-linked Si-O 伸縮および open-linked Si-O の二つの吸収が同程度観測される。アニール温度が上昇するにつれて両 HSQ 膜において Si-H 伸縮および ring-linked Si-O 伸縮ピークが減少し、open-linked Si-O 伸縮ピークが上昇していることが確認できる。また両 HSQ 膜は 600 °C でアニール処理を行った場合、Si-H 伸縮ピークが殆ど観測されなかった。この測定結果から、600 °C でアニール処理を施すことにより、HSQ が SiO_x 構造に改質されることを確認した。



(a) 籠型 HSQ



(b) 梯子型 HSQ

図 6-9 HSQ 薄膜の FT-IR スペクトルのアニール温度依存性

6.2.2 HSQ 反射防止構造体の作製およびアニール効果

室温ナノインプリントによる反射防止構造の作製はまず、反射防止構造を有する Ni マスターモールド（総研化学㈱）を PDMS によって型取り、液相 HSQ を用いて複製を行った。PDMS レプリカモールド作製プロセスを図 6-10 に示す。(1) Ni マスターモールドに離型処理を行った。(2)ハード PDMS 前駆体液（X-32-3095, 信越化学工業㈱）を Ni マスターモールドにスピン塗布した。続いて、PDMS 前駆体液をコートしたマスターモールドを 150 °C のホットプレート上で 30 分加熱を行った。(3) PDMS が硬化後、慎重に剥離することにより、PDMS レプリカモールドを作製した。

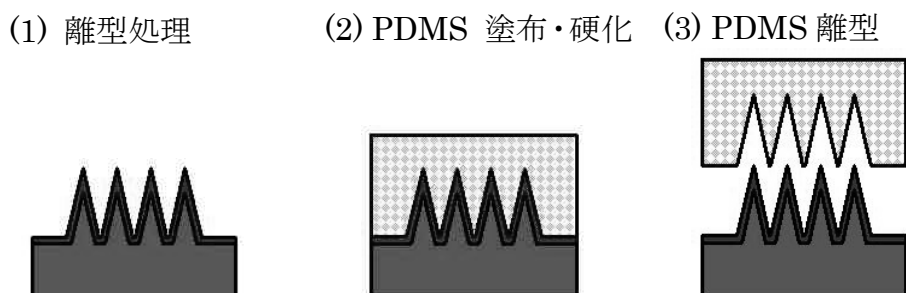


図 6-10 PDMS レプリカモールド作製プロセス

続いて室温ナノインプリントを用いた HSQ 反射防止構造作製プロセスを図 6-11 に示す。(1) ガラス基板上に HSQ を液滴塗布し、(2) PDMS モールドを液層の HSQ 上に静かに接触させ加圧した。インプリント時の温度・圧力・時間はそれぞれ室温 (25 °C) ・1 MPa ・2 分であった。(3) PDMS モールドを剥離後、HSQ 転写反射防止構造が形成できた。(4) HSQ 転写モスアイ構造を真空雰囲気下で 600 °C、1 時間アニール処理を行うことにより、SiO_x へと構造変化させた。

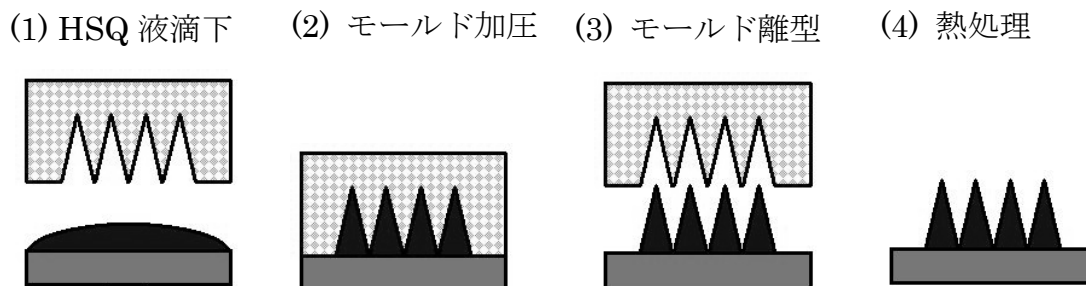


図 6-11 HSQ 反射防止構造の作製プロセス

図 6-12 に Ni マスター反射防止構造の形状を示す。反射防止構造のピッチは 270 nm、高さは 400 nm である。籠型および梯子型 HSQ を用いたナノインプリントによって作製した反射防止構造を図 6-13(a), (b)に示す。籠型,梯子型どちらを用いてもきれいにパターン転写されていることが確認できる。続いて、真空 600 °C で 1 時間アニール処理を行い、HSQ を SiO_x 化させた。籠型を用いた HSQ パターンは 600 °C のアニール処理によってリフローし、アニール前の形状を維持することができなかった (図 6-13(c))。他方、梯子型を用いた HSQ パターンは 600 °C アニール後も、アニール前の形状を維持しているのを確認した (図 6-13(d))。この現象は分子構造の違いに起因すると考えられる。梯子型 HSQ では、高温でアニールすることにより、図 6-14 のように籠型 HSQ 構造が開き、互いの分子同士が次々と結合して高分子化していき、ネットワーク構造を形成するからであると考えられる^[51]。他方、梯子型 HSQ では、化学的構造が籠型 HSQ とは異なり、開いた構造をとっているため、転写パターンの形状がアニール後も維持したと考えられる。これらの実験結果は、梯子型 HSQ が高耐熱性光学素子作製に適した材料であることを示している。

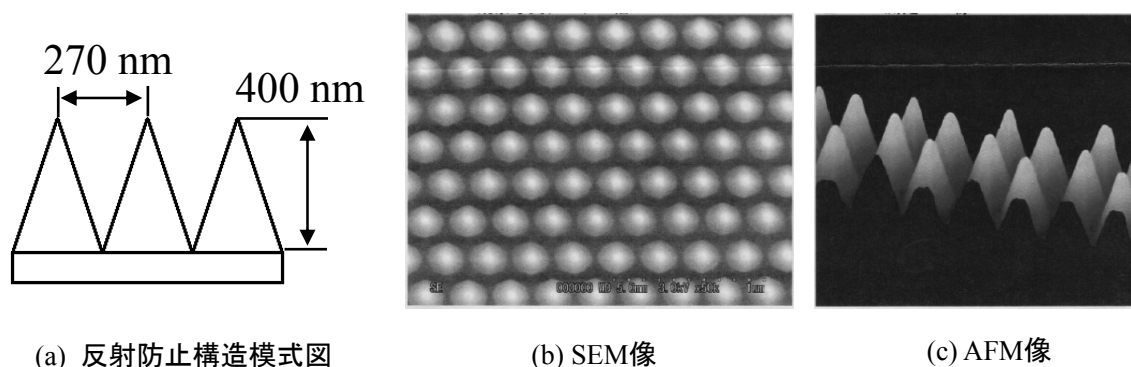


図 6-12 Ni マスター反射防止構造

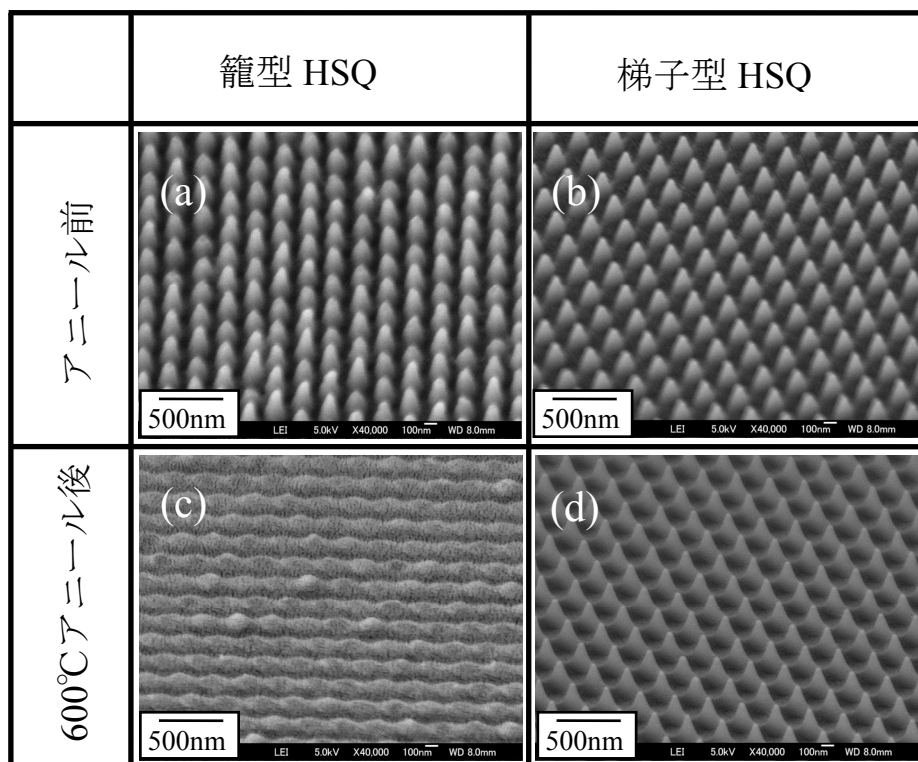


図 6-13 HSQ 転写反射防止構造

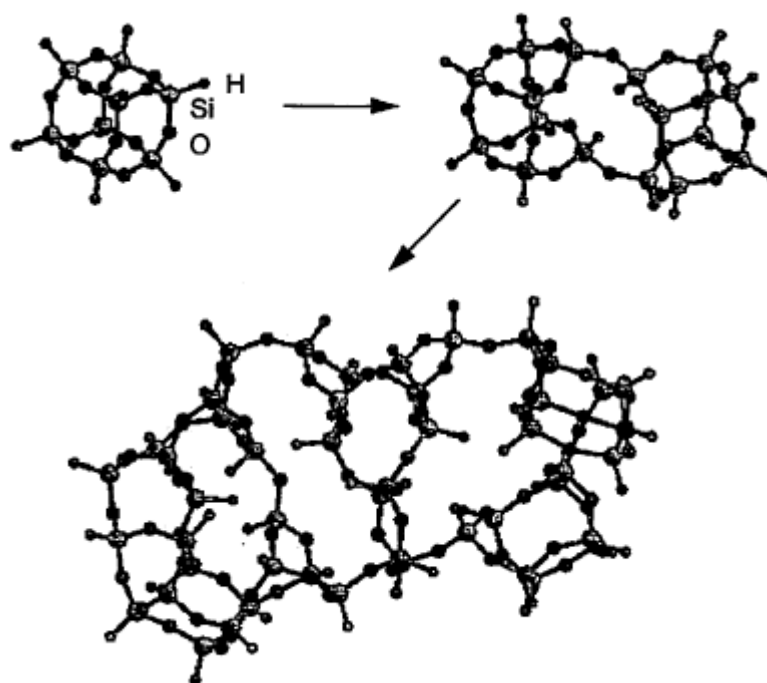


図 6-14 籠型 HSQ のアニール処理によるネットワーク構造の形成^[34]

6.2.3 HSQ 反射防止構造体の透過率の評価

ガラス基板上に室温ナノインプリントにより作製した HSQ 反射防止構造の透過率測定を行った。測定は暗室内の顕微鏡の下部に光源を設置し、試料を通過した光を顕微鏡内に導入し、顕微鏡内で反射させて分光測定器（PMA11, 浜松ホトニクス 株）に透過光を入射した。光源にはハロゲンランプ（JCR12V-100WB, ウシオ電機 株）を用いて計測を行った。図 6-15 は籠型 HSQ および梯子型 HSQ の反射防止構造を有するガラス基板（S1126, 松浪硝子工業株）のアニール前後における透過率の測定結果である。まず HSQ 反射防止構造が無いガラス基板の透過率を測定した結果、600 nm の波長で 91.7%であった。続いて HSQ 反射防止構造を有するガラス基板のアニール前を測定した結果、籠型 HSQ が 94.4%, 梯子型 HSQ は 95.3%とガラス基板より透過率が上昇した。しかし、アニール後の籠型 HSQ 反射防止構造を有するガラス基板の透過率は 92.6%と急激に減少した。これは図 6-13(c)に示した様に、籠型 HSQ の反射防止構造がアニール処理によってリフローしたためである。他方、図 6-13(d)に示した様に、アニール後にパターン形状変化がない梯子型 HSQ 反射防止構造を有するガラス基板の透過率は 94.8%と高い値を示していた。これらの実験結果から、HSQ パターンを反射防止として使用する場合に、梯子型 HSQ が適していることを確認した。

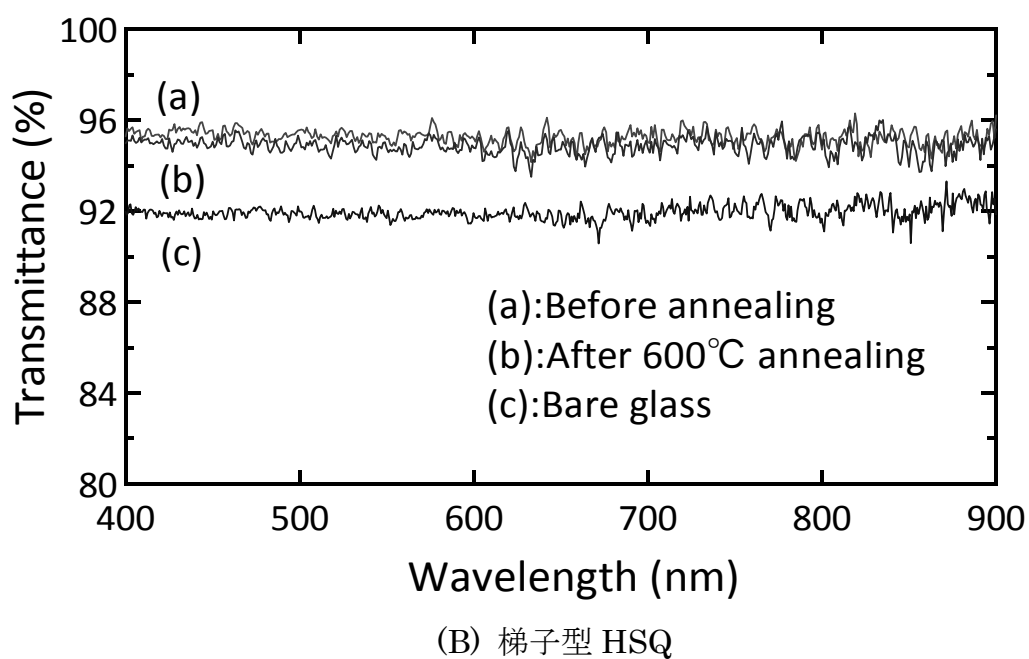
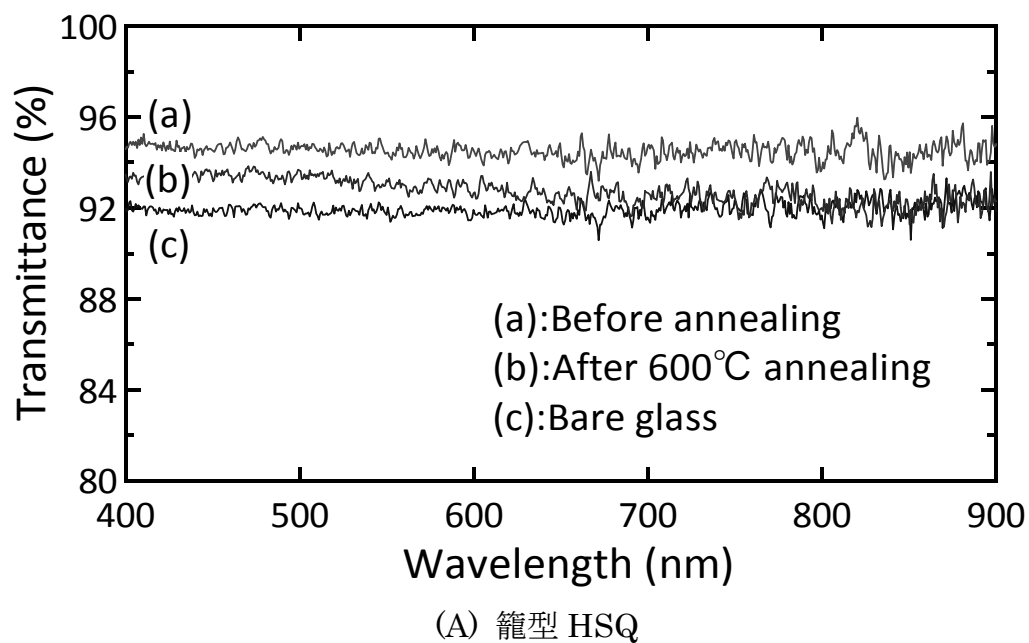


図 6-15 HSQ 反射防止構造を有するガラス基板のアニール前後の可視光透過率: (A) 籠型 HSQ, (B) 梯子型 HSQ

6.3 SERS 基板の作製と評価

電子は電荷を持った粒子であり、それが振動することで周囲に電場が発生し、自由電子の振動によって引き起こされる電場と光などの外部電場とが共鳴する現象が表面プラズモン共鳴（Surface Plasmon Resonance: SPR）と呼ばれている。表面プラズモン共鳴は金属表面で起こるものであり、金属をナノスケールオーダーまで微小化すると電子の振動によって分極が起こり、その結果ナノ構造体の近傍領域に局在化したプラズモンが発生する^[108]。これを局在表面プラズモン共鳴（Localized Surface Plasmon Resonance: LSPR）と呼び、LSPR は局在化したプラズモン共鳴であるため強度が強く、特に金属ナノ粒子凝集体の間隙では強いプラズモンが励起される。その間隙に分子が吸着すると、通常のラマン散乱強度が $10^5 \sim 10^6$ 倍に増大されて検出ができる（図 6-16）。この分析手法を表面増強ラマン分光（Surface-Enhanced Raman Scattering: SERS）と呼ばれ、ナノテクノロジー、バイオテクノロジー、医療分析への応用が期待されている^[109, 110]。

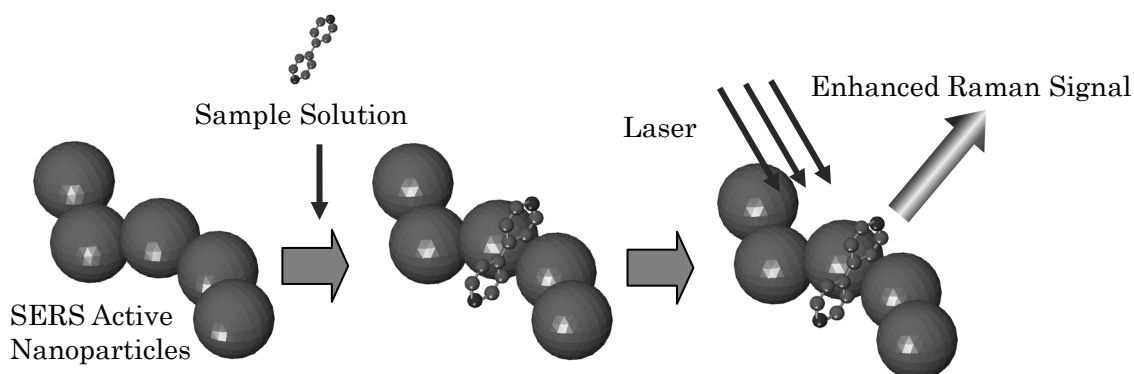


図 6-16 SERS の発現模式図

金属ナノ粒子の LSPR 特性は粒子径^[111, 112]や形状^[113]だけでなく粒子間ギャップ^[114]や形態（モルフォロジー）^[115]、ユニット集合数^[116]など、粒子の配列パターンにも依存する。これは隣接する粒子間の相互作用により LSPR 特性が変化するためである。そのため金属ナノ粒子を SERS へ応用するときには粒子を所望の配列にパターンニングすることで SERS の分析感度が大幅に上昇することが期待できる。これまでにナノ粒子パターンニング技術がいくつか研究されている^[117-120]。Yin 教授らは PS ナノ粒子をジオメトリパターン内に集積する方法が報告されている^[121]。He 教授らはナノ粒子の集積が矩形パターンより V 溝パターンの方が優れていることを計算によって実証している^[122]。これらの方法は粒子を精度良く集積させることができるが、粒子を集積させるテンプレートの作製に、EB リソグラフィやエッチングプロセスが必要になるため、高コスト・低スループットである。

また、SERS 基板は基板からの有機シグナルを防ぐために金属材料（金^[123]、酸化

インジウムスズ^[124]、フッ化カルシウム^[125]、石英^[126]等) が用いられる。本実験では、室温ナノインプリントを用いて HSQ 転写パターンを作製し、移流集積法を用いて、HSQ パターン内に精度よく配列させ、SERS 評価を行った。6.3.1 節に PS ナノ粒子の自己整列結果を 6.3.2 節に金ナノ粒子の自己整列結果を示す。

6.3.1 HSQ 転写パターンを用いた PS 粒子の自己整列

[1] PDMS レプリカモールドの作製

室温ナノインプリントによる HSQ-V 溝パターンの作製はまず、V 溝パターンを有する Si モールド (NTT アドバンステクノロジー株) を PDMS によって型取り、液相 HSQ を用いて複製を行った。PDMS レプリカモールド作製プロセスを図 6-17 に示す。(1) Si マスターモールドに離型処理を行った。(2)ハード PDMS 前駆体液 (X-32-3095, 信越化学工業株) を Si マスターモールドにスピン塗布し、PDMS 前駆体液を塗布したマスターモールドを 150 °C のホットプレート上で 30 分加熱を行った。(3) PDMS が硬化後、慎重に剥離することにより、PDMS レプリカモールドを作製した。

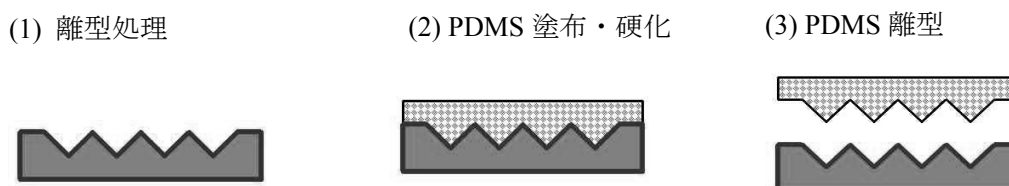


図 6-17 PDMS レプリカモールド作製プロセス

[2] 室温ナノインプリントによる HSQ-V 溝パターンの作製

室温ナノインプリントを用いて HSQ-V 溝パターンを作製したプロセスを図 6-18 に示す。(1) Si 基板上に HSQ をスピン塗布し、(2) PDMS モールドを液層の HSQ 上に静かに接触させ加圧した。インプリント時の温度・圧力・時間はそれぞれ室温 (25°C) ・0.3 MPa ・5 分である。(3) PDMS モールドを剥離後、HSQ 転写 V 溝パターンが得た。

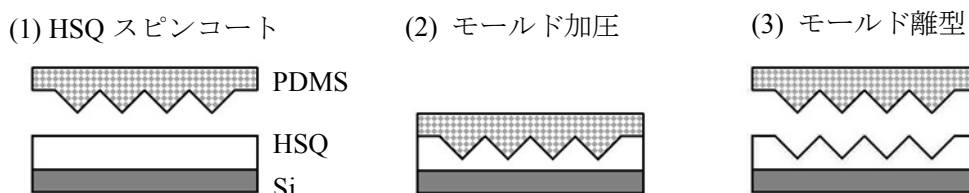


図 6-18 HSQ-V 溝パターン作製プロセス

[3] HSQ パターンへの表面処理

HSQ 表面に異なる以下の 3 種類の表面処理を行った。①高温アニール処理によるガラス化：アニール炉（GFA430VN, サーマ理工株）を用いて、 1.0×10^{-3} Pa の真空中にて 1 時間掛けて 1000 °C まで昇温、その後 1000 °C にて 1 時間保持、続いて室温まで自然冷却を行った。②酸素 RIE 処理：RIE 装置（RIE-10NR, サムコ株）を用いて、ガス流量 50 sccm、ガス圧力 5 Pa、RF パワー 100 W の条件下において 1 分間照射を行った。③ 3-アミノプロピルトリエトキシシラン（3-Aminopropyltriethoxysilane: APTES）基の修飾：HSQ 表面を酸素 RIE にて処理後、エタノール（和光純薬株）にて 10wt% に希釈された APTES（東京化学工業株）溶液に 30 分間浸漬、続いてエタノールおよび純水にてリンスを行った。図 6-19 に表面処理前後の HSQ パターンの SEM 像を示す。3 種類の表面処理前後でパターン形状の変化が生じていない。

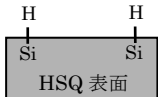
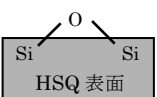
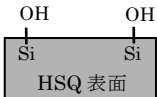
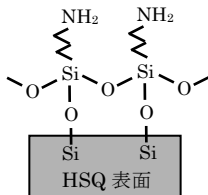
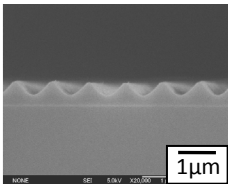
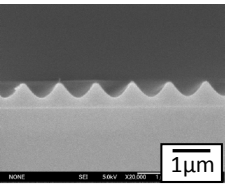
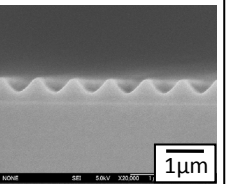
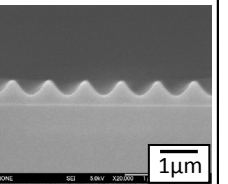
	HSQ パターン表面			
	処理なし	アニール処理	酸素 RIE 処理 (負電荷)	APTES 処理 (正電荷)
表面状態				
パターン SEM 像				

図 6-19 HSQ の表面状態および SEM 像

[4] PS 粒子について

本実験では以下の 3 種類の異なる表面を有する PS 粒子（Molecular Probe 社）を有する水溶液を用いた（図 6-20）。①非修飾の PS 粒子、②硫酸基を有する PS 粒子（ ζ 電位： -82 mV）、③アミジン基を有する PS 粒子（ ζ 電位： $+115$ mV）を使用した^[127]。溶媒は純水（pH6）を用いた。

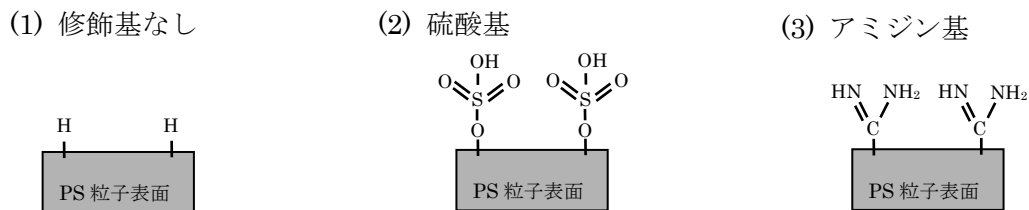


図 6-20 PS 粒子表面の構造

[5] PS 粒子パターンの集積方法について

移流集積法^[128, 129]を用いて、粒子を HSQ パターン内に配列させる。移流集積法とはメニスカス先端からの溶媒の蒸発に誘起される対流により粒子を自己集積させる手法である。親水性の基板をコロイド溶液に浸したとき、基板／溶液／空気の接触線においてメニスカスが形成される。メニスカス先端付近から溶媒が蒸発すると、その蒸発で失われた量を補うように接触線に向かって溶媒の対流が発生する。この流れによって、液中に分散している粒子がメニスカス先端に運ばれる。接触線近傍に運ばれた粒子の間には、ナノサイズのメニスカスに由来する横毛管力と呼ばれる非常に強い引力が作用し、粒子同士が最密に配列していく。本実験では HSQ パターンを有する Si 基板を PS 粒子コロイド溶液に浸漬させ、 $0.1 \mu\text{m}/\text{sec}$ の速度で垂直に引き上げることで、HSQ パターン上に PS 粒子を自己集積させた (図 6-21)。

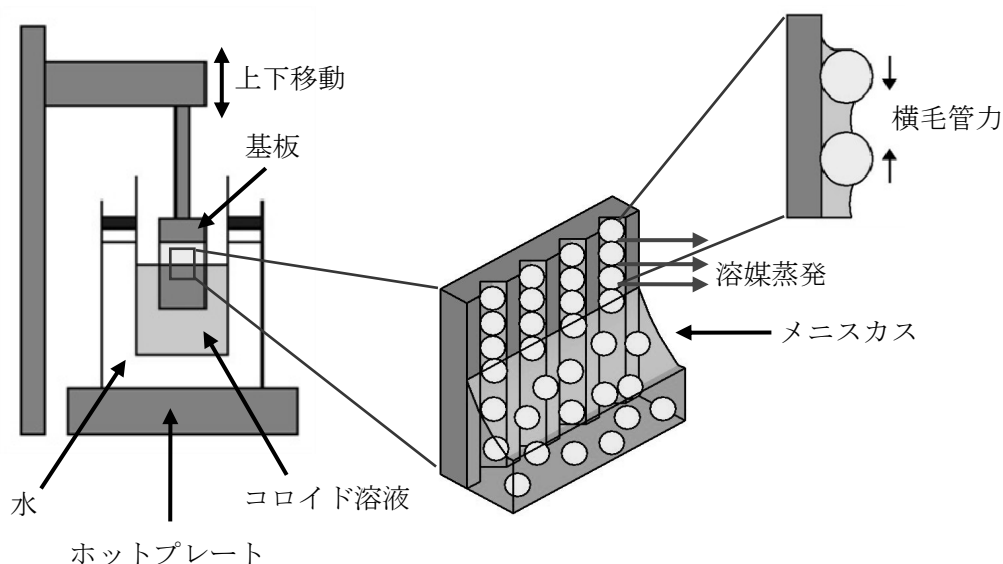


図 6-21 粒子集積方法

[6] 表面処理前後の HSQ 上での水滴接触角

移流集積法を用いて粒子を基板上に配列する際に、メニスカスが影響を及ぼすため、基板上での接触角を知ることは重要である。本実験ではコロイドの溶媒として純水を用いたため、HSQ 基板上での水滴接触角を求めた。表 6-1 に V 溝パターン有無の HSQ 基板上での水滴接触角を示す。無処理の HSQ 基板の V 溝パターンが有り無しの接触角はそれぞれ 97.2° 、 102.3° であった。 90° 以上の接触角を有する場合、凸メニスカスを形成するため粒子集積が困難である。V 溝パターンが無い HSQ 基板のアニール後、酸素照射後、APTES 処理後の水滴接触角はそれぞれ 24.6° 、 2.7° 、 42.8° であった。他方、V 溝パターンを有する HSQ 基板のアニール後、酸素照射後、APTES 処理後の水滴接触角はそれぞれ 18.6° 、 2.3° 、 31.7° であった。 90° 以下の接触角を有する場合、凹メニスカスを形成するため、粒子集積に適している。また 90° 以下の基板を用いた場合、V 溝パターンが無い基板の値よりも V 溝パターンを有する基板の値が小さくなるという傾向を示した。図 6-22 に固体表面上の液滴の模式図を示す。図 6-22(a)のように、平滑な固体表面上の接触角は液滴を拡張しようとする固体の表面自由エネルギー γ_s と、そうはさせまいとする固体-液体の表面自由エネルギー γ_{SL} および液体の表面自由エネルギー γ_L の釣り合いによって決定し、式 6-1 に示す Young の式によって表される^[42]。

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (6-1)$$

式 6-1 を整理すると、式 6-2 のように表される。

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SL} - \gamma_s}{\gamma_L} \quad (6-2)$$

次に、図 6-22(b)のように V 溝パターン内に液体が完全充填したと仮定した場合、固体-液体の表面自由エネルギー γ_{WSL} 、固体の表面自由エネルギー γ_{WS} 、液体の表面自

表 6-1 V 溝パターン構造有無の HSQ 基板上での水滴接触角

	無処理	アニール後	O ₂ RIE後	APTES処理後
V溝無し	97.2°	24.6°	2.7°	42.8°
V溝有り	102.3°	18.6°	2.3°	31.7°

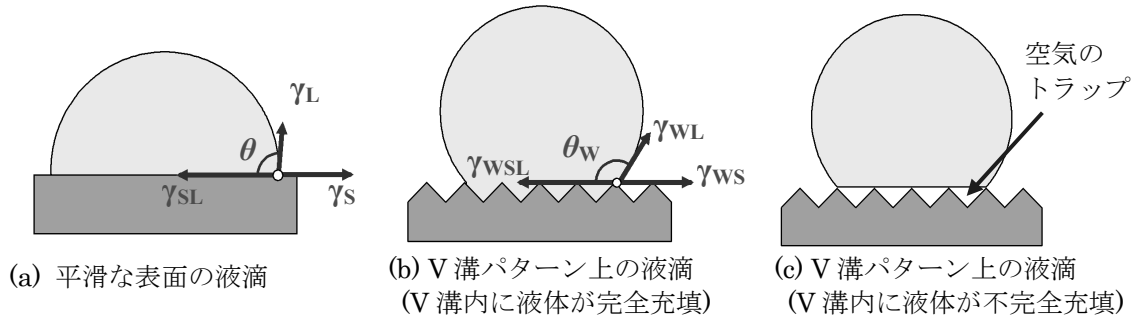


図 6-22 固体表面上の液滴の模式図

由エネルギー γ_{WL} の釣り合いから接触角 θ_a が決定するため、接触角 θ_w は式 6-3 のように表される。

$$\cos \theta_w = \frac{\gamma_{WSL} - \gamma_{WS}}{\gamma_{WL}} \quad (6-3)$$

また、V 溝パターンの表面積が平滑な表面の表面積の W 倍とすると、V 溝パターン上の表面自由エネルギー γ_{WSL} , γ_{WS} , γ_{WL} は平滑な表面の表面自由エネルギー γ_{SL} , γ_S , γ_L の W 倍となる。

$$\gamma_{WSL} = W\gamma_{SL} \quad (6-4)$$

$$\gamma_{WS} = W\gamma_S \quad (6-5)$$

$$\gamma_{WL} = W\gamma_L \quad (6-6)$$

式 6-4, 6-5, 6-6 を式 6-3 に代入すると、式 6-7 に示す Wenzel の式が得られる^[40]。

$$\cos \theta_w = W \frac{\gamma_{SL} - \gamma_S}{\gamma_L} = W \cos \theta \quad (6-7)$$

ここで W は 1 よりも大きいため、V 溝パターン上での液体の接触角 θ_w は $\theta > 90^\circ$ のときには θ より大きくなり（表 6.1 の「無処理」に対応）、 $\theta < 90^\circ$ のときには θ より小さくなる（表 6.1 の「アニール後、 O_2 RIE 後、APTES 処理後」に対応）。すなわち、固体表面上の V 溝パターンによって、撥水的な表面はより撥水的になり、親水的な表面はより親水的になる。しかし、式 6-7 の Wenzel の式は V 溝内に液体が完全充填すると仮定している結果であり、実際は図 6-22(c)のように V 溝内に満たされている気体の影響により、液体が V 溝内に完全充填できず、Wenzel の式で得られる結果とは異なってくる。

[7] HSQ 表面処理前後のゼータ電位

液体中の物質（基板、粒子等）の多くは、正または負に帯電している。そのため電氣的に中性を保とうとして液体中には、物質とは逆の符号を持つイオンが集まってきて、電気二重層構造を形成する（図 6-23）。粒子表面に最も強くイオンが吸着している部分を固定層と呼ばれる。そして物質表面から遠ざかるにつれて反対荷電のイオンが減少していき、正と負のイオンが相殺して電氣的に中性が保たれている領域を拡散層と呼ばれる。また、この物質の表面電荷がイオンに影響を及ぼす限界の部分の滑り面という。この滑り面と物質表面から十分に離れたバルク部分との電位差をゼータ電位という。一般に、液体中の物質の表面電位を直接測定するのは困難なために、ゼータ電位を求めることになる^[130]。

表面処理前後の HSQ の固相表面ゼータ電位を Anton Paar 社製の SurPass にて測定を行った。ゼータ電位は、測定セルに 0.001 mol/l の塩化カリウム水溶液（pH6）を電解液として流し、異なる圧力 p において流動電流 I を測定した後、以下の Helmholtz-Smoluchowski の式 6-8 より求めた^[131]。

$$\zeta = \frac{dI}{dp} \times \frac{\eta}{\varepsilon \times \varepsilon_0} \times \frac{L}{A} \quad (6-8)$$

ε は電解液比誘電率、 ε_0 は真空誘電率、 η は電解液粘度、 L はチャンネル長さ、 A はチャンネル断面積を示す。また本実験では、HSQ を塗布した Si 基板に電解液を

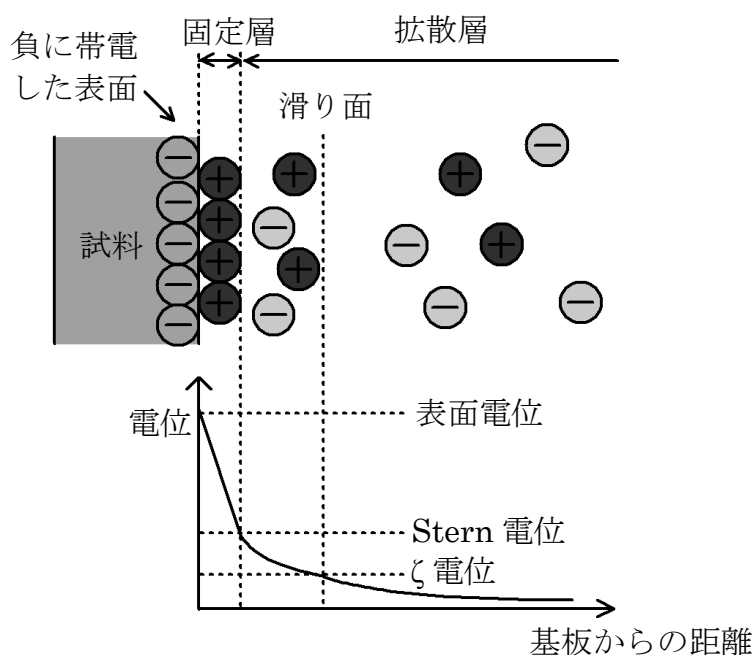


図 6-23 電気二重層構造の模式図

流す測定用の穴が開けられないことから、ゼータ電位が既知である PET をリファレンス試料として用いて、PET と測定サンプルにスペーサーを挟んで対面させ測定を行った(図 6-24)。この状態で測定されるゼータ電位を ζ_{total} 、PET のゼータ電位を ζ_{PET} 、測定対象サンプルのゼータ電位を ζ_{sample} とすると、式 6-9 の関係が成り立ち、これより測定対象サンプルのゼータ電位を算出する。

$$\zeta_{\text{total}} = \frac{1}{2}\zeta_{\text{PET}} + \frac{1}{2}\zeta_{\text{sample}} \quad (6-9)$$

表面処理前後の HSQ のゼータ電位を表 6-2 に示す。HSQ の無処理、アニール後、 O_2 RIE 後のゼータ電位はそれぞれ -63.1 mV 、 -78.8 mV 、 -80.3 mV と負の電荷を示した。アニール後の HSQ 基板はアニール時に Si-H 結合が解離し Si-O-Si 結合のみになったため、無処理の HSQ 基板より負電荷が強くなったと考えられる。また O_2 RIE 後の HSQ 基板は表面の Si-H 結合が表面酸化によって Si-OH 結合へと置換されたため、無処理の HSQ 基板より負電荷が強くなったと考えられる。他方、APTES 処理を施した HSQ 表面のゼータ電位は $+131 \text{ mV}$ と正の電荷を示した。これは APTES の末端が $-\text{NH}_2$ 結合となっているため、正の電荷を示したと考えられる。

表 6-2 表面処理前後の HSQ 表面のゼータ電位

	無処理	アニール後	O_2 RIE 後	APTES 処理後	PET フィルム (リファレンス)
生データ	-60.2 mV	-68.0 mV	-68.8 mV	$+37.0 \text{ mV}$	-57.3 mV
PET 補正後	-63.1 mV	-78.8 mV	-80.3 mV	$+131 \text{ mV}$	—

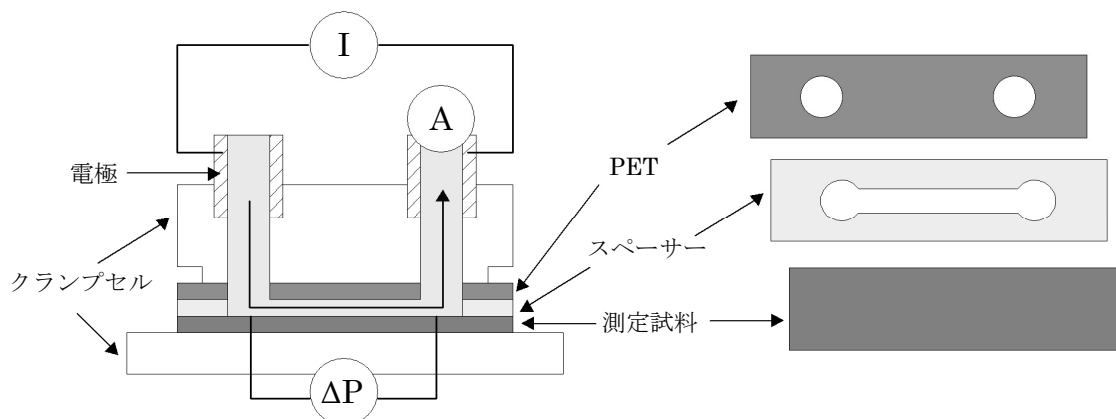


図 6-24 ゼータ電位測定の様式図

[8] HSQ パターン内への PS 粒子の自己整列

粒子を集積するには粒子-基板間に働く力について考える必要がある。溶液中での粒子-基板間の相互作用は、両者間の分子間相互作用（Van der Waals 力）と静電気相互作用のバランスによって説明されている。この法則は、導出者 4 人（Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek）の名前から DLVO 理論と呼ばれる。Bharduaj らはチタニア粒子とフラットなガラス基板上での DLVO 力の影響について報告している^[132]。また彼らはコロイド懸濁液の pH を調整することにより、粒子-基板間の静電気相互作用を変化させ、粒子集積に及ぼす影響について調べている。他方、Whitesides 教授らは pH を調整することなく、異なる電荷に表面処理した基板上に粒子を集積させる方法を報告している^[133]。本実験では、異なる電荷に表面処理したパターンへの粒子集積の影響について調べた。

図 6-25 に PS 粒子を自己集積させた HSQ パターンの SEM 像を示す。無処理の HSQ パターン上では PS 粒子が集積しなかった。これは HSQ 表面が撥水性のため凸メニスカスが発生し、粒子配列が困難だったと思われる。非修飾の PS 粒子を用いた場合、HSQ 表面電荷に関わらず粒子が HSQ パターン内に配列していた。他方、硫酸基を有した負電荷の PS 粒子を用いた場合、アニール処理後および酸素 RIE 処理後の負電荷の HSQ 表面上では粒子がパターン内に配列したが、APTES 処理を行った正電荷の HSQ 表面上では静電引力が強いいためパターンに沿わずランダムに配列している。また、アミジン基を有した正電荷の PS 粒子を用いた場合、APTES 処

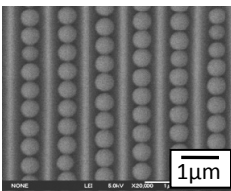
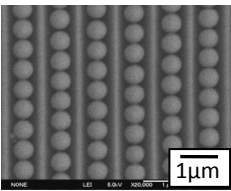
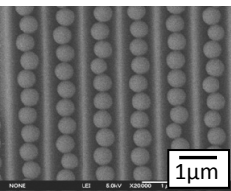
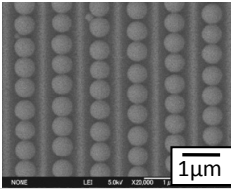
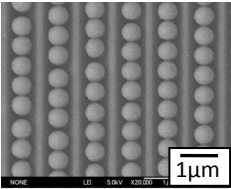
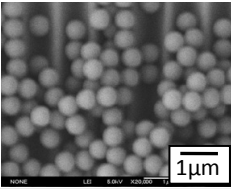
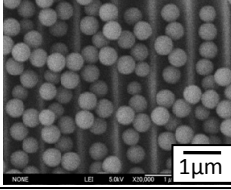
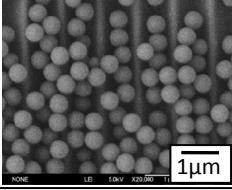
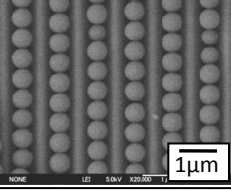
		HSQ パターン表面			
		無処理	アニール処理 (負電荷)	O ₂ RIE 処理 (負電荷)	APTES 処理 (正電荷)
PS 粒子表面	非修飾	集積せず			
	硫酸基 (負電荷)	集積せず			
	アミジン基 (正電荷)	集積せず			

図 6-25 表面状態が異なる HSQ 基板上に集積された PS 粒子

理後の正電荷の HSQ 表面上では粒子がパターン内に配列したが、アニール処理後および酸素 RIE 処理後の負電荷の HSQ 表面上ではパターンに沿わずランダムに配列していることが確認できる。これらの結果より、無電荷の粒子を配列させる場合、HSQ 表面の電荷に影響されずに配列するが、電荷を有する粒子を配列させる場合、粒子と同じ電荷上の HSQ 表面上でのみ配列することがわかる。粒子が溶媒の対流に乗って移動する際に、粒子-基板間の静電引力が強いと、粒子が基板上に吸着してしまい動けなくなってしまう。そのため懸濁液中では粒子-基板間に静電斥力が生じる条件に調整することにより、粒子を自由に移動させ、最密充填した粒子の規則配列を得ることができる。またメニスカス先端で溶媒が蒸発することで、粒子-基板間の静電斥力が減少すると、粒子-基板間の Van der Waals 力の方が強くなることで粒子が基板上に吸着し自由に動けなくなる。以後の実験では、O₂ RIE 処理後の HSQ 基板および硫酸基を有する PS 粒子を用いて実験を行った。

まず、引き上げ時の基板角度が粒子集積に与える影響について調べた。基板角度を 0, 45, 90° に設定し引き上げ、粒子を集積させた結果を図 6-26 に示す。これらの異なる角度で基板を引き上げても、パターンに沿って粒子が配列していることを確認した。

続いて、粒子個数が粒子配列に与える影響を調べた。 1.2×10^7 , 1.2×10^9 , 1.2×10^{10} 個/ml の PS コロイド溶液を用いて集積を行った結果を図 6-27 に示す。粒子個数が少ない場合、隙間ができながら粒子が集積されることが確認できた (図 6-27(a))。また粒子個数が多い場合、粒子が多層に重なって集積していることが確認できた (図 6-27(c))。粒子個数が適切な場合、粒子がパターンに沿って密に配列していることを確認した (図 6-27(b))。

次に、HSQ 転写パターンサイズが粒子配列に与える影響について調べた。2.7, 0.9, 0.35 μm 幅の HSQ-V 溝パターンを用いて集積を行った結果を図 6-28 に示す。0.9 μm 幅のパターンを用いた場合、一層に集積していることを確認した (図 6-28(b))。また 2.7 μm 幅のパターンを用いた場合、三層に集積していることを確認した (図 6-28(a))。他方、0.35 μm 幅のパターンを用いた場合、粒子径より溝幅が小さいため、粒子が溝に沿って乗るものの、集積が困難なため、隙間できて配列した (図 6-28(c))。

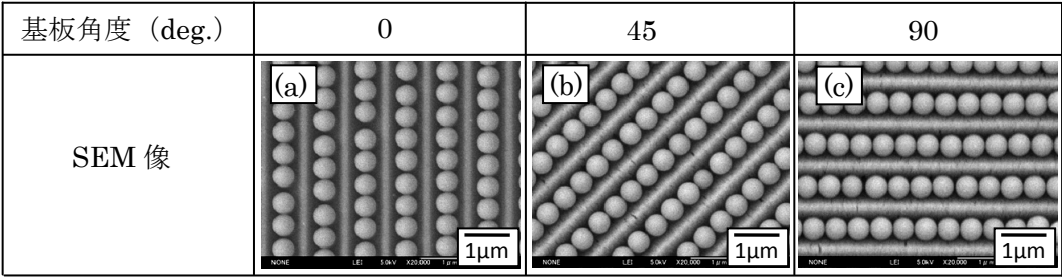
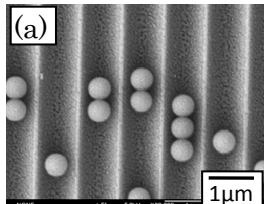
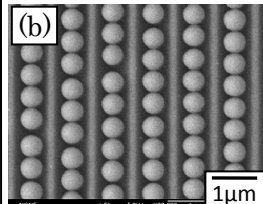
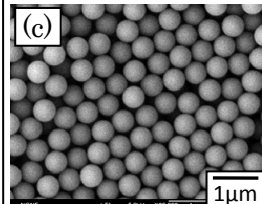


図 6-26 引き上げ時の基板角度が粒子集積に与える影響

粒子個数 (個/ml)	1.2×10^7	1.2×10^9	1.2×10^{10}
SEM 像	(a) 	(b) 	(c) 

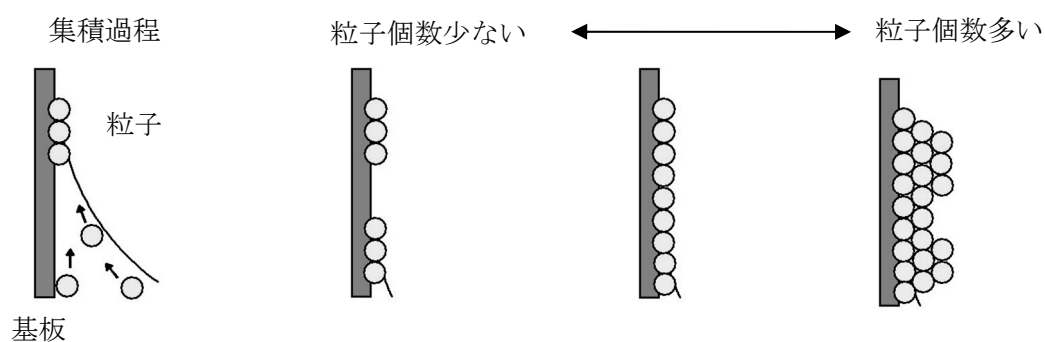
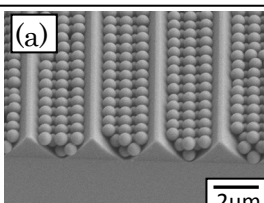
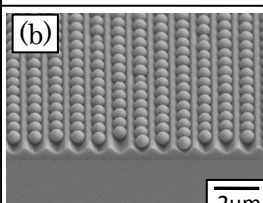
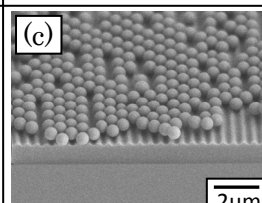


図 6-27 PS 粒子個数が粒子集積に与える影響

V 溝幅 (μm)	2.7	0.9	0.35
SEM 像	(a) 	(b) 	(c) 

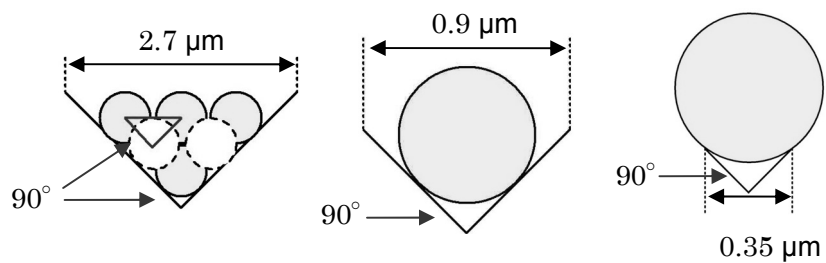
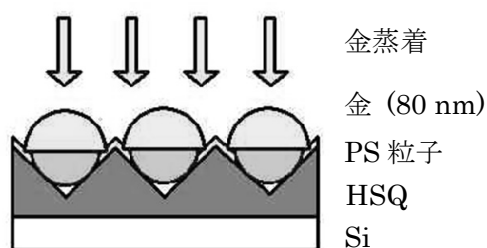


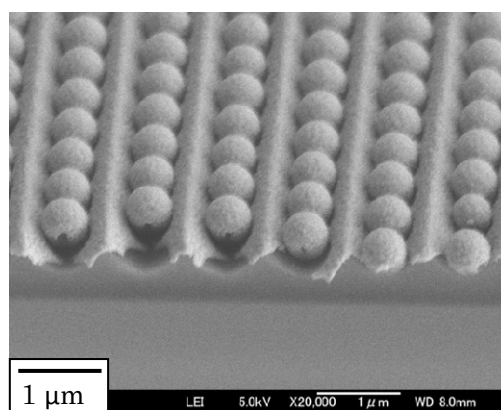
図 6-28 HSQ 転写パターンサイズが与える粒子配列への影響

[9] 帽子状金ナノ粒子を用いた SERS 測定

HSQ-V 溝基板上的の PS 粒子に金を 80 nm 厚蒸着し、帽子状金ナノ粒子^[123]を作製する。PS 粒子が集積した HSQ パターンに蒸着装置 (VX-20, (株)エイコーエンジニアリング) を用いて、 2×10^{-4} Pa の真空下で、0.1 nm/sec の速度にて 80 nm 厚の金を蒸着した。図 6-29 に帽子状金ナノ粒子の概略図および SEM 像を示す。帽子状金ナノ粒子が奇麗に作製できていることが確認できる。次に帽子状金ナノ粒子がセンサーとして利用可能かの実験を行った。まず帽子状金ナノ粒子が配列されている基板に 1 mM の 4,4'-ビピリジン (4bpy; 図 6-30) を滴下し、785 nm の赤外レーザー (RAM-100S, Lambda Vision Inc.) にてラマン測定を行った。比較のために、PS 粒子を配列させていない HSQ-V 溝基板に金を蒸着し、同様の測定を行った。図 6-31 に測定結果を示す。粒子を配列させていない基板では、ピークを観測出来なかった。他方、PS 粒子を配列させた基板では 1000, 1200, 1280, 1600 cm^{-1} に 4bpy に関するピークを観測できた。



(a) 概略図



(b) SEM 像

図 6-29 帽子状金ナノ粒子の概略図および SEM 像

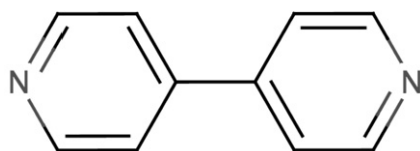


図 6-30 4bpy の分子構造

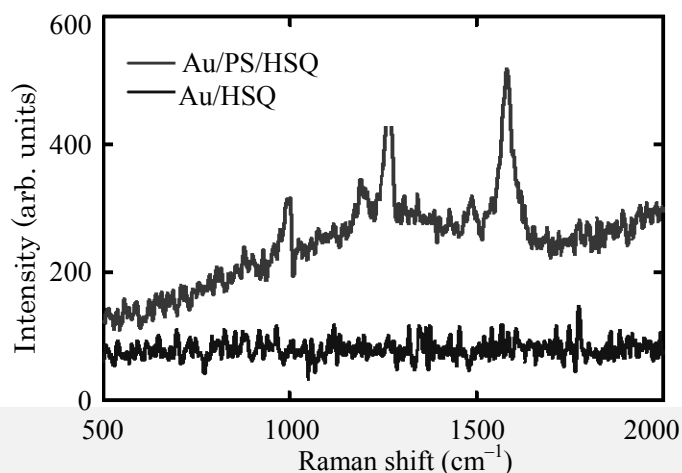


図 6-31 帽子状金ナノ粒子上の 4bpy のラマンスペクトル

6.3.2 HSQ パターンを用いた金ナノ粒子の自己整列

本章では金粒子 (British Bio International Co.) を PS 粒子と同様のプロセスを用いて HSQ パターン上への集積を試みた。しかし、2 つ問題が発生した。一つ目は金ナノ粒子の沈降問題、二つ目は金ナノ粒子の凝集である。

ナノ粒子の沈降速度は式 6-10 のストークスの式で表される。 u は沈降速度、 ρ_p は粒子密度、 ρ_f は液体密度、 g は重力加速度、 η は粘性係数、 D は粒子径を示す。

$$u = \frac{(\rho_p - \rho_f)}{18\eta} D^2 \quad (6-10)$$

金の密度 (19.3 g/cm^3) は PS の密度 (1.05 g/cm^3) と比較して非常に高いため、基板引き上げ時に粒子が沈殿してまい、集積が困難であった。そこでコロイド溶液を加熱することにより、運動エネルギーを活発化させ沈殿を防ぐことにした^[134]。

他方、金ナノ粒子は Van der Waals 力による相互作用が非常に大きいため、粒子が凝集してしまう。そこで金ナノ粒子表面に強い負電荷を有する官能基を付加させることにより、粒子間の静電反発力を大きくさせ、分散させることを考えた。

[1] 金粒子について

金ナノ粒子に強陰性を有するチオール化合物 3-メルカプトプロパンスルホン酸ナトリウム (Sodium 3-mercaptopropanesulfonate: MPS, Sigma-Aldrich Co.) を付加させる方法を以下に示す^[135]。(1) 金ナノ粒子の表面金原子に 1 対 1 の量論関係で反応するとして、10 等量のチオール化合物の水溶液を作製する。(2) 金ナノ粒子溶液とチオール化合物の水溶液を混合する。(3) 冷暗所にて緩やかに 1 時間攪拌する。(4) 遠心分離にてコロイド溶液を濃縮する。

[2] EB 描画による V 溝パターンの作製およびナノインプリントによる複製

図 6-32 に電子ビーム描画による V 溝パターン作製プロセスを示す。(1) ポジ型 EB レジスト (ZEP520A-7, 日本ゼオン株) を Si 基板上にスピン塗布し、 180°C のホットプレート上にて 2 分間加熱し溶媒を蒸発させた。(2) 電子ビーム描画によりレジスト上にパターニングを行った。電子ビームのドーズ量を変化させることにより、電子ビームの物質内への侵入深さを制御した。(3) α -キシレンにて 1 分間現像を行うことにより、V 溝マスターモールドを作製した。(4) V 溝パターンに離型処理を行った。(5) ハード PDMS 前駆体を V 溝マスターモールドに塗布する。続いて、基板を 150°C のホットプレート上にて 30 分間加熱を行った。(6) PDMS が硬化後、慎重に剥離することにより PDMS レプリカモールドを作製した。

本実験では無機材料の HSQ および有機材料の SU-8^[136, 137]の 2 種類の樹脂を用いてナノインプリントを行った。一つ目の転写樹脂は無機材料で構成される HSQ を用いた。HSQ は室温ナノインプリントによって転写を行った。また作製した HSQ パターンに 6.3.1 節で示した、アニール処理、O₂ RIE 処理、APTES 処理をそれぞれ行った。二つ目の転写樹脂は有機樹脂で構成される SU-8 (SU-8-5、日本化薬株) を用いた。SU-8 は光ナノインプリントによって転写を行った。紫外光は照度 60 mW/cm²にて 2 分間照射し、80℃で 2 分間加熱処理を行うことで SU-8 を硬化させた。図 6-33 に作製したパターンの SEM 像を示す。同じ PDMS モールドを用いて加工を行ったため、HSQ と SU-8 のパターン形状に違いは見られなかった。また 3 種類の表面処理前後の HSQ パターン形状に変化が生じていない。

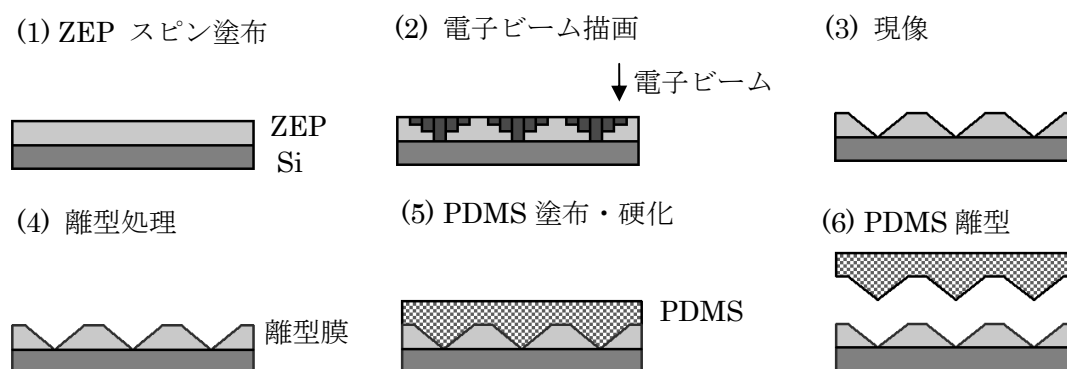


図 6-32 電子ビーム描画による V 溝パターン作製プロセス

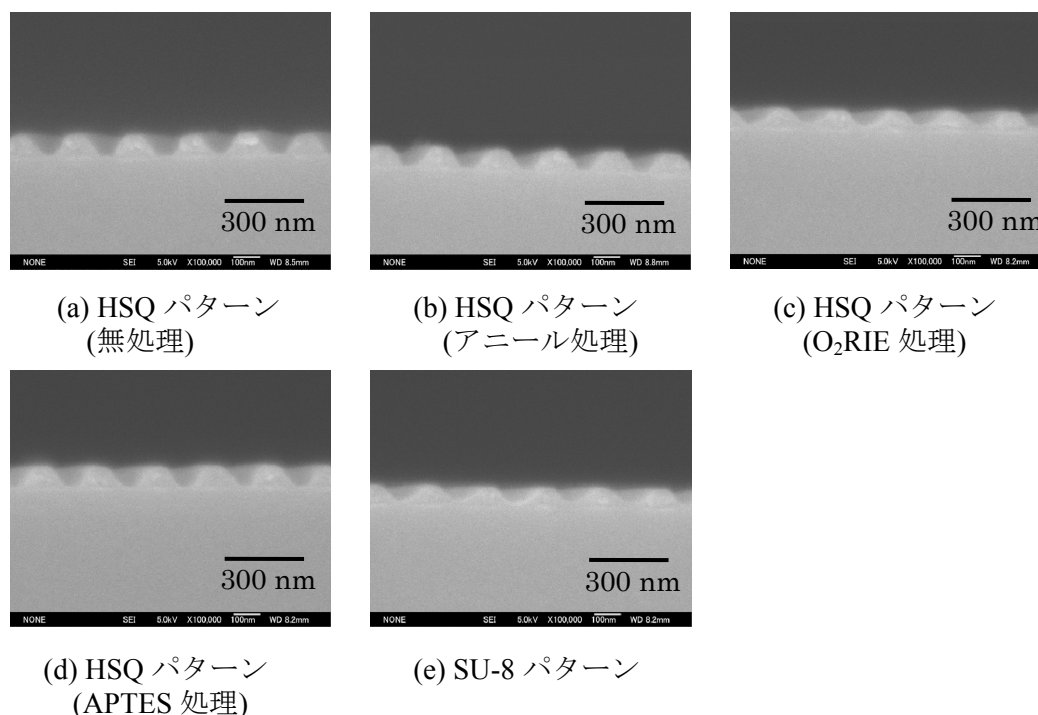


図 6-33 V 溝転写パターン

[3] HSQ パターン内への金ナノ粒子の自己整列

図 6-34 に HSQ および SU-8 パターン上に金粒子を自己集積させた SEM 像を示す。無処理の HSQ パターン上では金ナノ粒子が集積しなかった[図 6-34(a), (b)]。これは HSQ 表面が撥水性のため凸メニスカスが発生し、粒子配列が困難だったと考えられる。MPS を修飾していない金ナノ粒子を表面処理を施した HSQ パターン[図 6-34(c), (e), (g)]および SU-8 パターン[図 6-34(i)]上に配列させた場合、Van der Waals 力によって金粒子が凝集して大きな塊となってしまった。他方、MPS 修飾した負電荷の金粒子を用いた場合、アニール処理後および酸素 RIE 処理後の負電荷の HSQ[図 6-34(d), (f)]および SU-8[図 6-34(j)]では粒子がパターンに配列したが、APTES 処理を行った正電荷の HSQ[図 6-34(h)]では静電引力が強いためパターンに沿わずランダムに配列している。以上の結果より、粒子-粒子間に強い引力がある場合、金粒子が大きな塊となり V 溝パターン上に粒子が規則的に配列しない。粒子-基板間に強い引力がある場合、粒子が基板上に吸着し動けなくなるため、V 溝パターン上に粒子が規則的に配列しない。そのため、V 溝パターン上に粒子を規則配列するためには、粒子-粒子間および粒子-基板間に斥力が生じる必要があることが確認できた。

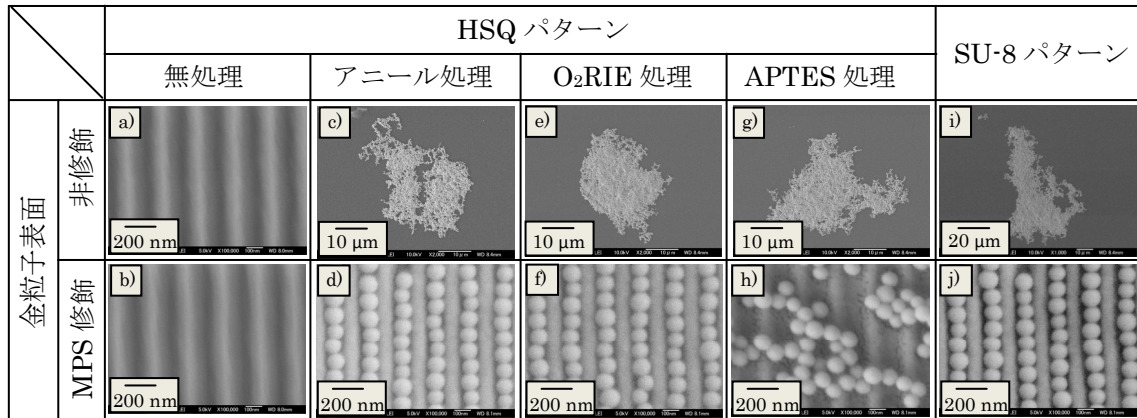


図 6-34 表面状態が異なる HSQ 基板の上に集積された金粒子

[4] 金ナノ粒子を用いた SERS 測定

金ナノ粒子が配列されている基板に 1 mM の 4bpy を滴下し、785 nm の赤外レーザーにてラマン測定を行った。図 6-35(a)に HSQ パターン上での 4bpy の SERS 測定結果を示す。粒子を配列させていない基板では、ピークを観測出来なかった。他方、粒子を配列させた基板では 4bpy に関するピーク (1000 cm^{-1} に環呼吸振動、 1200 cm^{-1} に C-H 変角、 1280 cm^{-1} に環の面内伸縮、 1600 cm^{-1} に環伸縮) を観測できる。金粒子を配列させることにより、ラマンピークが増強されていることが確認できる。図 6-35(b)に SU-8 パターン上での 4bpy の SERS 測定結果を示す。SU-8 上で粒子を配列させた基板では SU-8 に関するピーク (900 cm^{-1} に C-O-C 伸縮、 1100 cm^{-1} にエポキシド (三員環) 伸縮、 1200 cm^{-1} に C-H 変角、 1280 cm^{-1} に環の面内伸縮、 1600 cm^{-1} に環伸縮) も増強されて観測され、4bpy のピークを特定することは困難である。これらの実験結果から、無機材料である HSQ 上に配列させた金粒子が SERS 測定に適していることを確認した。

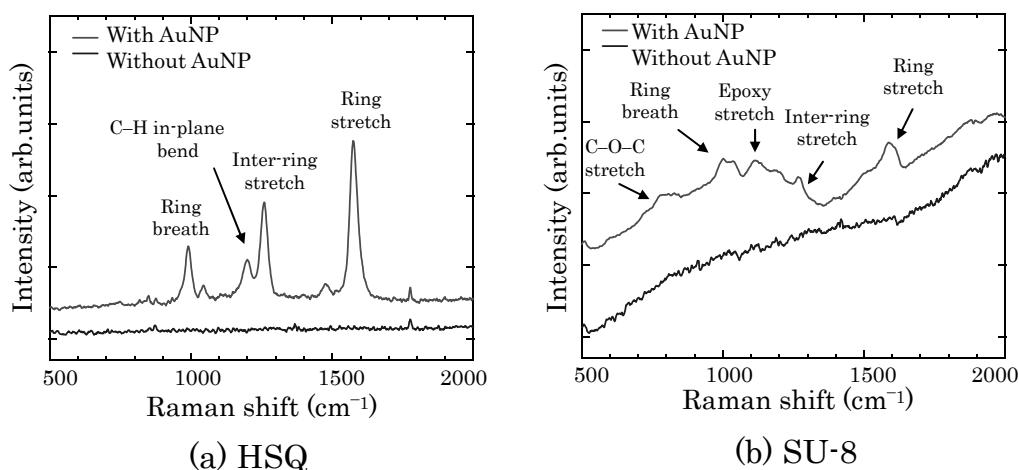


図 6-35 4bpy のラマンスペクトル

第7章 結言

本論文は、水素シルセスキオキサン(HSQ)を転写材料として用いた室温ナノインプリントに関する研究である。これまでのスピン塗布形成 HSQ 膜を用いた室温ナノインプリントには以下の課題がある。(1) Si ハードモールドを用いて HSQ への室温ナノインプリントを行う場合、プレス圧力が 10~40 MPa と大きく、実用化が困難である。(2) 転写時の HSQ の硬化現象について明らかにされていない。(3) 作製した構造を応用展開するための、転写構造体の物性が未評価である。本論文では、これらの課題を解決するとともに、その成果を光学デバイスへと応用展開することを試みた。

第3章では、PDMS モールドを用いた HSQ への室温ナノインプリントの提案・実証を行った。PDMS は優れた再現性や強度、離型力を持つ型取り用材料として使用されている。また PDMS はガス透過性を有するポーラス材料として知られているため、PDMS モールドのナノポーラス (<3 nm) から HSQ の溶媒を蒸発させることにより、室温・低圧 (<1 MPa) でパターンニングすることに成功した。しかし液滴によって HSQ 膜を形成した場合、膜厚が不均一となる新たな課題が現れた。膜厚均一を達成するためには、液滴法に代わりスピン塗布法を用いる必要がある。そこで従来の溶媒プロピレングリコールジメチルエーテル(MMPOM, 沸点 96 °C) より沸点が高い溶媒トリプロピレングリコールジメチルエーテル (MTPOM, 沸点 215 °C) を用いることにより、スピン塗布後でも液相状態を保持しつつ膜均一化に成功した。

第4章では、PDMSモールドを用いたHSQ膜への室温ナノインプリントにおいて、HSQ膜硬化のプロセス要因についてFT-IR測定により評価を行った。HSQは湿度が増大することにより重合速度が増大することを確認した。これは大気中の水分量が増えることにより、加水分解反応が早く進むためと考えられる。

第5章では、HSQ 転写微細構造体の物性としてヤング率評価を行った。ナノインプリントによって作製したモスアイ構造等を実際のデバイスに利用するためには、光学特性のみならず転写構造体の物性が重要となる。これまでに、ナノインデンターを用いてナノインプリント樹脂の薄膜やバルク体のヤング率の測定が報告されているが、微細転写構造体のヤング率を 10 μm の探針径を有するナノインデンターを用いて評価することは困難である。そこで、SEM の中にマニピレータを組み込み、ピラー構造のバネ定数測定が可能な高精度なシステムを構築し、ヤング率を算出した。測定の結果、サブマイクロオーダーの HSQ 転写ピラー構造体のヤング率は 4.6 GPa となり、ナノインデンターによって測定した薄膜 (1 μm 厚) の値 (6.9 GPa) に比べ、低い値となった。また交流電圧を用いた共振周波数測定によ

り HSQ 転写ピラーの密度を調べところ 1.08 g/cm^3 となり、重量測定により測定した薄膜の密度 1.68 g/cm^3 より低い値であり、HSQ ピラーのヤング率の低下は密度の低下が原因だと考えられる。

また HSQ はアニール処理によって SiO_x 化されることが知られている。そこで、ナノインプリントによって作製した HSQ ピラーに対してアニール処理を行いヤング率の評価を行った。その結果、 1000°C アニール後の HSQ ピラーのヤング率はアニール前の約 7.5 倍となった。

第 6 章の PDMS を用いた HSQ への室温ナノインプリントの応用として以下の 3 つを行った。①PDMS モールドを用いた室温ナノインプリントにおいて、3 次元ナノインプリントが可能であることを示した。② SiO_x モスアイ構造体を用いた反射防止膜を籠型および梯子型 HSQ を用いて作製した。ベアガラスの透過率は 600nm の波長領域で 91.7% だったの対し、HSQ モスアイ構造を有したガラスの透過率は籠型が 94.4%、梯子型が 95.3% と共に透過率が上昇した。しかし、アニール後の透過率は籠型が 92.6% へと大幅に減少し、梯子型も 94.8% と微弱ながら減少した。以上の結果より、HSQ モスアイ構造体をガラス上に作製し、透過率を上昇させることは可能であり、分子構造の違いからアニール処理による透過率の劣化に違いが現れることを明らかにした。③HSQ-V 溝パターン上に金粒子を配列させた表面増強ラマン分光 (SERS) 基板を用いて有機分子 (ビピリジン) の分析を行った。HSQ は無機材料であるため、基板からの有機シグナルが観測されず、ビピリジンのピークのみを検出した。しかし有機樹脂 (SU-8) によって作製した V 溝パターン上に金粒子を配列させた SERS 基板を用いて測定を行った場合、SU-8 の有機シグナルも増強されビピリジンのみの同定が困難であった。

以上のように、従来の Si ハードモールドを用いた HSQ 膜への室温ナノインプリントの高プレス圧の問題点を、ナノポーラスを有する PDMS ソフトモールドを用いることにより解決し、その室温ナノインプリントプロセス評価および転写微細構造体のヤング率評価を行うと共に、3 次元微細構造形成、モスアイ構造作製と特性評価、SERS 基板の作製と特性評価を行い、本研究で提案・実証した「PDMS モールドを用いた HSQ 膜への室温ナノインプリント」が実用に資することを示した。

謝辞

研究を執り行うにあたり、多くの方々から多大な御教授ならびに御助力を賜りました。ここに謝辞を述べさせていただきます。

平成 20 年 4 月に、学部 4 回生として、研究室に所属されてからの 6 年間、始終格別なるご指導を賜りました兵庫県立大学大学院 物質理学研究科 ナノ構造科学分野 松井真二教授に心より御礼申し上げます。松井先生には研究の進め方はもとより、発表の仕方や論文の書き方など熱心かつ丁寧に御教授して頂き、また数々の国内外における学会で発表する機会を与えて頂き心から厚く御礼申し上げます。また、同研究室の春山雄一准教授、兵庫県立大学大学院 工学研究科 光量子システム分野の神田一浩教授には、本研究に際し多大な御助力をいただき深く感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、ご多忙の中、副査をお引き受けくださり、数々の御教授を下さりました兵庫県立大学大学院 物質理学研究科 杉村高志教授、同研究科 水谷文雄教授、大阪府立大学大学院 工学研究科 平井義彦教授に心より深く御礼申し上げます。

ナノインプリント装置に関して、技術的また実験的に多くの的確な御助言を頂きました明昌機工株式会社 片瀬徹也氏、利根克彦氏に心より感謝申し上げます。

梯子型 HSQ 材料のご提供と、それらの材料特性に関して多大なるご協力とご助言をいただきました東京応化工業株式会社 種市順昭氏、嶋谷聡氏、前田将俊氏、室田敦史氏、大高正次氏、志村英一氏、飯島健仁氏に心より深く感謝申し上げます。

ハード PDMS 材料のご提供と、それらの材料特性に関して御助言を頂きました信越化学株式会社 小谷卓司氏に心より深く感謝申し上げます。

ナノ粒子の取り扱いおよび SERS 測定に関して御協力、御助言を頂きました兵庫県立大学大学院 工学研究科 ナノマイクロシステム分野 内海裕一教授、福岡隆夫氏、高橋亮氏に心より感謝申し上げます。

X線小角散乱測定に関して御協力、御助言を頂きました東京大学 新領域 雨宮慶幸教授、篠原佑也助教、井上伊知郎氏に心から感謝申し上げます。

研究室においては、幸運なことに数多くの先輩、後輩たちとの出会いに恵まれ、非常に充実した研究室生活を送ることが出来ました。中松健一郎氏（現 シャープ株式会社）、岡田真氏（現 兵庫県立大学 助教）、大本慎也氏（現 株式会社カネカ）、中井康喜氏（現 株式会社 JMU アムテック）、山下大輔氏（現 トヨタ自動車株式会社）、澤田陽平氏（現 ルネサスエレクトロニクス株式会社）、知念美佳様（現 ルネサスエレクトロニクス株式会社）、大山貴弘氏（現 修士課程 1 年）、若葉瞳氏（現 修士課程 1 年）、菅野矩弘氏（現 学部 4 年）、研究員 伊吉就三氏に厚く感謝し心より

厚く御礼申し上げます。本研究室秘書の山田未来様には、事務手続き等で多くのご支援を賜り、深く感謝いたします。

本研究は日本科学技術振興会による特別研究員制度DC1（23・9390）並びに科学技術振興機構 研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム（AS242Z01855M）のご支援により、執り行うことができたものです。ここに、心より厚く御礼申し上げます。

最後になりましたが、私の博士後期課程進学を快く承諾し、あらゆる面で私を温かく見守り続けてくれた両親に心より感謝いたします。

参 考 文 献

- [1] C. Vieu, F. Carcenac, A. Pépin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. M.-Ferlazo, L. Couraud, and H. Launois, *Appl. Surf. Sci.* **164** (2000) 111.
- [2] I. Utke, P. Hoffmann, and J. Melngailis, *J. Vac. Sci. Technol. B* **26** (2008) 1197.
- [3] M. D. Levenson, N. S. Viswanathan, and R. A. Simpson, *IEEE Trans. Electron. Dev.* **29** (1982) 1828.
- [4] M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, and D. H. Adamson, *Science* **276** (1997) 1401.
- [5] A. K. Khandpur, S. Förster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, and K. Mortensen, *Macromolecules* **28** (1995) 8796.
- [6] R. Yamamoto, A. Yuzawa, T. Shimada, Y. Ootera, Y. Kamata, N. Kihara, and A. Kikitsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 046503.
- [7] M. Switkes and M. Rothschild, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19** (2001) 2353.
- [8] C. W. Gwyn, R. Stulen, D. Sweeney, and D. Attwood, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16** (1998) 3142.
- [9] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 3114.
- [10] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, *Science* **272** (1996) 85.
- [11] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Restrom, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (1996) 4129.
- [12] F. Hua, Y. Sun, A. Gaur, M. A. Meitl, L. Bilhaut, L. Rotkina, J. Wang, P. Geil, M. Shim, and J. A. Rogers, *Nano Lett.* **4** (2004) 2467.
- [13] G. M. Schmid, M. D. Stewart, J. Wetzel, F. Palmieri, J. Hao, Y. Nishimura, K. Jen, E. K. Kim, D. J. Resnick, J. A. Liddle, and C. G. Willson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24** (2006) 1283.
- [14] Y. Kang, M. Okada, K. Nakamatsu, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui, *J. Vac. Sci. Technol. B* **27** (2009) 2805.
- [15] H. W. Huang, C. H. Lin, J. K. Huang, K. Y. Lee, C. F. Lin, C. C. Yu, J. Y. Tsai, R. Hsueh, H. C. Kuo, S. C. Wang, *Mater. Sci. Eng. B* **164** (2009) 76.
- [16] Y. Hirai and Y. Tanaka, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **15** (2002) 475.
- [17] K. Nakamatsu, K. Tone, and S. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 4290.
- [18] M. C. McAlpine, R. S. Friedman, and C. M. Lieber, *Nano Lett.* **3** (2003) 443.
- [19] K. Selinidis, E. Thompson, G. Schmid, N. Stacey, J. Perez, J. Maltabes, D. J. Resnick, J. Yeo, H. Kim, and B. Eynon, *Proc. of SPIE* **7028** (2008) 70280R.
- [20] J. Wang, S. Schablitsky, Z. Yu, W. Wu, and S. Y. Chou, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** (1999) 2957.

- [21] S.-W. Ahn, K.-D. Lee, J.-S. Kim, S. H. Kim, J.-D. Park, S.-H. Lee, and P.-W. Yoon, *Nanotechnology* **16** (2005) 1874.
- [22] J. Wang, X. Sun, L. Chen, and S. Y. Chou, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 2767.
- [23] S.-M. Jeong, S. Kissinger, D.-W. Kim, S. J. Lee, J.-S. Kim, H.-K. Ahn, and C.-R. Lee, *J. Cryst. Growth* **312** (2010) 258.
- [24] C. Peroz, J.-C. Galas, L. L. Gratiet, Y. Chen, and J. Shi, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 243109.
- [25] J. C. Lo, S. Hong, R. J. Anderson, L. P. Lee, D. A. Horsley, and J. L. Skinner, **101** (2012) 081109.
- [26] S. Nomura, H. Kojima, Y. Ohyabu, K. Kuwabara, A. Miyauchi, and T. Uemura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L1184.
- [27] D. Falconnet, D. Pasqui, S. Park, R. Eckert, H. Schiff, J. Gobrecht, R. Barbucci, and M. Textor, *Nano Lett.* **4** (2004) 1909.
- [28] S.-M. Lee and T. H. Kwon, *Nanotechnology* **17** (2006) 3189.
- [29] J. Haisma, M. Verheijen, K. Heuvel, and J. Berg, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (1996) 4124.
- [30] S. Matsui, Y. Igaku, H. Ishigaki, J. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai, M. Komuro, and H. Hiroshima, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19** (2001) 2801.
- [31] Y. Igaku, S. Matsui, H. Ishigaki, J. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai, H. Namatsu, M. Komuro, and H. Hiroshima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) 4198.
- [32] K. Nakamatsu and S. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) L546.
- [33] K. Nakamatsu, K. Ishikawa, N. Taneichi, and S. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 5388.
- [34] H. Mekaru, 38th International Conference on Micro and Nano Engineering. (2013) P29.
- [35] T. Bailey, B. J. Choi, M. Colburn, M. Meissl, S. Shaya, J. G. Ekerdt, S. V. Sreenivasan, and C. G. Wilson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** (2000) 3572.
- [36] H. Hiroshima, M. Komuro, N. Kasahara, Y. Kurashima, and J. Taniguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 3849.
- [37] S. Matsui, Y. Igaku, H. Ishigaki, J. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai, H. Namatsu, and M. Komuro, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** (2003) 688.
- [38] Y. Hirai, S. Yoshida, A. Okamoto, Y. Tanaka, M. Endo, S. Irie, H. Nakagawa, and M. Sasago, *J. Photopolym Sci Technol.* **14** (2001) 457.
- [39] G.-Y. Jung, Z. Li, W. Wu, Y. Chen, D. L. Olynick, S.-Y. Wang, W. M. Tong, and R. S. Williams, *Langmuir* **21** (2005) 1158.
- [40] D. Truffier-Boutry, M. Zelsmann, J. D. Girolamo, J. Boussey, C. Lombard, and B.

- Pépin-Donat, Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 044110.
- [41] M. Kurihara, S. Hatakeyama, N. Yamada, T. Shimomura, T. Nagai, K. Yoshida, T. Tomita, M. Hoga, N. Hayashi, H. Ohtani, and M. Fujihara, Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 06GL02.
- [42] 石井淑夫 監修, めれ技術ハンドブック (㈱テクノシステム)
- [43] 石井淑夫 監修, 異種材料の測定と評価技術 (㈱テクノシステム)
- [44] 伊藤真樹 監修, シルセスキオキサン材料の化学と応用 (シーエムシー出版)
- [45] 伊藤真樹 監修, シルセスキオキサン材料の最新技術と応用 (シーエムシー出版)
- [46] C. L. Frye and W. T. Collins, J. Am. Chem. Soc. **92** (1970) 5586.
- [47] H. Namatsu, Y. Takahashi, K. Yamazaki, T. Yamaguchi, M. Nagase, and K. Kurihara, J. Vac. Sci. Technol. B **16** (1998) 69.
- [48] S. Choi, M. Yan, and I. Adesida, Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 163113.
- [49] T.-S. Chang, T.-C. Chang, P.-T. Liu, T.-S. Chang, C.-H. Tu, and F.-S. Yeh, IEEE Electron. Device Lett. **27** (2006) 902.
- [50] C. W. Holzwarth, T. Barwicz, and H. I. Smith, J. Vac. Sci. Technol. B **25** (2007) 2658.
- [51] Y. K. Siew, G. Sarkar, X. Hu, J. Hui, A. See, and C. T. Chua, J. Electrochem. Soc. **147** (2000) 335.
- [52] H.-C. Liou and J. Pretzer, Thin Solid Films **335** (1998) 186.
- [53] S. K. Thanawala and M. K. Chaudhury, Langmuir **16** (2000) 1256.
- [54] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B. H. Hong, Nature **457** (2009) 706.
- [55] K. W. Meacham, R. J. Giuly, L. Guo, S. Hochman, and S. P. DeWeerth, Biomed Microdev. **10** (2008) 259.
- [56] M. J. Lee, N. Y. Lee, J. R. Lim, J. B. Kim, M. Kim, H. K. Baik, and Y. S. Kim, Adv. Mater. **18** (2006) 3115.
- [57] 永井一清 監修, 気体分離膜・透過膜・バリア膜の最新技術 (シーエムシー出版)
- [58] Y. S. Kim, K. Y. Suh, and H. H. Lee, Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 2285.
- [59] 山谷正明 編著, シリコーン 広がる応用分野と技術動向 (化学工業日報社)
- [60] 伊藤邦雄 編著, シリコーンハンドブック (日刊工業新聞社)
- [61] Y. Xia and G. M. Whitesides, Angew. Chem. Int. Ed. **37** (1998) 550.
- [62] A. Kumar, H. A. Biebuyck, and G. M. Whitesides, Langmuir **10** (1994) 1498.
- [63] T. E. Balmer, H. Schmid, R. Stutz, E. Delamarche, B. Michel, N. D. Spencer, and H. H. Wolf, Langmuir **21** (2005) 622.
- [64] 雨宮慶幸, 篠原佑也, 日本放射光学会誌 **19** (2006) 338.
- [65] Y. Kang, M. Okada, C. Minari, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui, Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 06GL13.

- [66] K. Nakamatsu, K. Watanabe, K. Tone, T. Katase, W. Hattori, Y. Ochiai, T. Matsuo, M. Sasago, H. Namatsu, M. Komuro, and S. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) 4050.
- [67] K. Nakamatsu and S. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (2008) 8619.
- [68] Y. Kang, M. Okada, S. Omoto, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, *J. Vac. Sci. Technol. B* **29** (2011) 06FC03.
- [69] D. L. Olynick, B. Cord, A. Schipotinin, D. F. Ogletree, and P. J. Schuck, *J. Vac. Sci. Technol. B* **28** (2010) 581.
- [70] V. Belot, R. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, and A. Vioux, *Chem. Mater.* **3** (1991) 127.
- [71] M. J. Loboda, C. M. Grove, and R. F. Schneider, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 2861.
- [72] C.-C. Yang and W.-C. Chen, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 1138.
- [73] K. F. Badawi, P. Villian, Ph. Goudeau, and P.-O. Renault, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 4705.
- [74] G. Reiter, *Europhys. Lett.* **23** (1993) 579.
- [75] J. Forrest, K. Dalnoki-Veres, J. Stevens, and J. Dutcher, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 2002.
- [76] G. L. W. Cross, B. S. O'Connell, J. B. Pethica, H. Schulz, and H.-C. Sheer, *Microelectron. Eng.* **78** (2005) 618.
- [77] C. H. Hsueh and P. Miranda, *J. Mater. Res.* **19** (2004) 94.
- [78] C. H. Hsueh and P. Miranda, *J. Mater. Res.* **19** (2004) 2774.
- [79] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Liber, *Science* **277** (1997) 1971.
- [80] Y. Kang, M. Okada, Y. Nakai, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, *J. Vac. Sci. Technol. B* **29** (2011) 06FC10.
- [81] J. M. Williams, J.J. Bartos III, and M. H. Wikerson, *J. Mater. Sci.* **25** (1990) 5134.
- [82] M. Ishida, J. Fujita, and Y. Ochiai, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** (2002) 2784.
- [83] S. Guillon, D. Saya, L. Mazenq, S. Perisanu, P. Vincent, A. Lazarus, O. Thomas, and L. Nicu, *Nanotechnology* **22** (2011) 245501.
- [84] Z. J. Davis, G. Abadai, O. Kuhn, O. Hansen, F. Grey and A. Boisen, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** (2000) 612.
- [85] V. Zaitsev, V. Gusev, and B. Castagnede, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 075501.
- [86] M. Li, H. X. Tang, and M. L. Roukes, *Nat. Nanotechnol.* **2** (2007) 114.
- [87] B. Ilic, S. Krylov, K. Aubin, R. Reichenbach, and H. G. Craighead, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 193114.
- [88] Y. Kang, Y. Nakai, Y. Haruyama, and S. Matsui, *J. Vac. Sci. Technol. B* **30** (2012) 06FB06.
- [89] C.-M. Leu, Y.-T. Chang, and K.-H. Wei, *Chem. Mater.* **15** (2003) 3721.

- [90] Y. Hirai, T. Konishi, T. Yoshikawa, and S. Yoshida, *J. Vac. Sci. Technol. B* **22** (2004) 3288.
- [91] G. L. W. Cross, B. O'Connell, J. B. Pethica, W. Oliver, *Proceedings of third IEEE Conference on Nanotechnology*, **2** (2003) 494.
- [92] Y. Kang, Y. Haruyama, and S. Matsui, *Microsys. Tech.* (in press).
- [93] H. Yamamoto, H. Kuroda, M. Ito, T. Ohta, K. Takeda, K. Ishikawa, H. Kondo, M. Sekine, and M. Hori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 016202.
- [94] S. Maruo, O. Nakamura, and S. Kawata, *Opt. Lett.* **22** (1997) 132.
- [95] S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, and K. Takada, *Nature* **412** (2001) 697.
- [96] X.-M. Zhao, Y. Xia, and G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **8** (1996) 837.
- [97] C. N. LaFratta, T. Baldacchini, R. A. Farrer, J. T. Fourkas, M. C. Teich, B. E. A. Saleh, and M. J. Naughton, *J. Phys. Chem B* **108** (2004) 11256.
- [98] S. Matsui, T. Kaito, J. Fujita, M. Komuro, K. Kanda, and Y. Haruyama, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** (2000) 3181.
- [99] R. Kometani, T. Hoshino, K. Kondo, K. Kanda, Y. Haruyama, T. Kaito, J. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai, S. Matsui, *J. Vac. Sci. Technol. B* **23** (2005) 298.
- [100] K. Kanda, J. Igaki, Y. Kato, R. Kometani, A. Saikubo, and S. Matsui, *Radiat. Phys. Chem.* **75** (2006) 1850.
- [101] T. Hoshino, K. Watanabe, R. Kometani, T. Morita, K. Kanda, Y. Haruyama, T. Kaito, J. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai, and S. Matsui, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** (2003) 2732.
- [102] J. Igaki, K. Nakamatsu, R. Kometani, K. Kanda, Y. Haruyama, T. Kaito, and S. Matsui, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24** (2006) 2911.
- [103] P. B. Clapham and M. C. Huutley, *Nature* **244** (1973) 281.
- [104] C.-H. Sun, P. Jiang, and B. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 061112.
- [105] H. Toyota, K. Takahara, M. Okano, T. Yotsuya, and H. Kikuta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) L747.
- [106] K.-S. Han, H. Lee, D. Kim, and H. Lee, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells.* **93** (2009) 1214.
- [107] K.-S. Han, J.-H. Shin, and H. Lee, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells.* **94** (2010) 583.
- [108] S. K. Ghosh, S. Nath, S. Kundu, K. Esumi, and T. Pal, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 13963.
- [109] D. L. Jeanmaire and R. P. Duyne, *J. Electroanal. Chem.* **84** (1977) 1.
- [110] S. Nie and S. R. Emory, *Science* **275** (1997) 1102.
- [111] L.V. Brown, H. Sobhani, J. B. Lassiter, P. Nordlander, and N. J. Halas, *ACS Nano* **4** (2010) 819.
- [112] T. Fukuoka and Y. Mori, *J. Soc. Powder. Technol.* **44** (2007) 546.

- [113] Z. Fan and A. O. Govorov, *Nano Lett.* **12** (2012) 3283.
- [114] R. W. Taylor, T.-C. Lee, O. A. Scherman, R. Esteban, J. Aizpurua, F. M. Huang, J. J. Baumberg, and S. Mahajan, *ACS Nano*, **5** (2011) 3878.
- [115] S. J. Barrow, A. M. Funston, D. E. Gómez, T. J. Davis, and P. Mulvaney. *Nano Lett.* **11** (2011) 4180.
- [116] R. Esteban, R. W. Taylor, J. J. Baumberg, and J. Aizpura, *Langmuir* **28** (2012) 8881.
- [117] S.-M. Yang, S. G. Jang, D.-G. Choi, S. Kim, and H. K. Yu, *Small* **2** (2006) 458.
- [118] E. Kim, Y. Xia, and G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **8** (1996) 245.
- [119] S. Gilles, C. Kaulen, M. Pabst, U. Simon, A. Offenhäusser, and D. Mayer, *Nanotechnology* **22** (2011) 295301.
- [120] K. Sugano, T. Ozaki, T. Tsuchiya, and O. Tabata, *Sens. Mater.* **23** (2011) 263.
- [121] Y. Yin and Y. Xia, *Adv. Mater.* **13** (2001) 267.
- [122] Z. He and I. Kretzchmar, *Langmuir* **28** (2012) 9915.
- [123] M. Himmelhaus and H. Takei, *Sens. Actuators B* **63** (2000) 24.
- [124] J. Yang, T. Ichii, K. Murase, and H. Sugimura, *Langmuir* **28** (2012) 7579.
- [125] Y. Kobayashi and K. Itoh, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 5174.
- [126] Y. Fang, N. H. Seong, and D. D. Dlott, *Science* **321** (2008) 388.
- [127] O. D. Velev, K. Furusawa, and K. Nagayama, *Langmuir* **12** (1996) 2374.
- [128] P. Born, A. Munoz, C. Cavelius, T. Kraus, *Langmuir* **28** (2012) 8300.
- [129] A. S. Dimitrov and K. Nagayama, *Langmuir* **12** (1996) 1303.
- [130] S. Mori and H. Okamoto, *Flotation* **27** (1980) 117.
- [131] H. Bukšek, T. Luxbacher, and I. Petrinić, *Acta. Chim Slov.* **57** (2010) 700.
- [132] R. Bhardwaj, X. Fang, P. Somasundaran, D. Attinger, *Langmuir* **26** (2010) 7833.
- [133] J. Tien, A. Terfort, and G. M. Whitesides, *Langmuir* **13** (1997) 5349.
- [134] Y. Mino, S. Watanabe, and M. T. Miyahara, *Appl. Mater. Interface.* **4** (2012) 3184.
- [135] J.-J. Shyue and M. R. D. Guire, *Langmuir* **20** (2004) 8693.
- [136] H. Lorenz, M. Despont, N. Fahrni, N. LaBianca, P. Renaud, and P. Vettiger, *J. Micromech. Microeng.* **7** (1997) 121.
- [137] Y. Senu, A. Sekiguchi, Y. Kono, S. Mori, N. Honda, and W. D. Weber, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **18** (2005) 125.

研究業績

A 研究論文

A-1 筆頭論文

- [1] Y. Kang, M. Okada, K. Nakamatsu, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui: “Room-Temperature Nanoimprint using Sol-Gel ITO film”, Journal of Photopolymer Science and Technology **22** (2009) 189-192.
- [2] Y. Kang, M. Okada, K. Nakamatsu, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui: “Room-Temperature Nanoimprint using Liquid-Phase Hydrogen Silsesquioxane with PDMS mold”, Journal of Photopolymer Science and Technology **22** (2009) 193-194.
- [3] Y. Kang, M. Okada, K. Nakamatsu, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui: “UV irradiation effect on sol-gel indium tin oxide nanopatterns replicated by room-temperature nanoimprint”, Journal of Vacuum Science and Technology B **27** (2009) 2805-2809.
- [4] Y. Kang, M. Okada, C. Minari, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui: “Room-temperature Nanoimprinting Using Liquid-Phase Hydrogen Silsesquioxane with Hard Poly(dimethylsiloxane)”, Japanese Journal of Applied Physics **49** (2010) pp.06GL13-1-5.
- [5] Y. Kang, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui: “UV irradiation Effect on Pattern Size Shrinkage of Sol-gel Indium Tin Oxide Replicated by Nanoimprint Lithography”, Journal of Photopolymer Science and Technology **23** (2010) 39-43.
- [6] Y. Kang, S. Omoto, Y. Nakai, M. Okada, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui: “Nanoimprint replication of nanoplanar nanostructure fabricated by focused-ion-beam chemical vapor deposition”, Journal of Vacuum Science Technology B **29** (2011) 011005-1-5.
- [7] Y. Kang, M. Okada, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui: “SiO_x moth-eye structure fabrication by room-temperature nanoimprint using hydrogen silsesquioxane”,

Proceedings of RadTech Asia, Japan, (2011) 36-40.

- [8] Y. Kang, S. Omoto, Y. Nakai, M. Okada, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui: “Room Temperature nanoimprinting using spin-coated hydrogen silsesquioxane with high boiling point solvent”, Journal of Vacuum Science Technology B **29** (2011) 06FC03-1-3.
- [9] Y. Kang, M. Okada, Y. Nakai, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui: “Mechanical characteristics of imprinted nanostructures fabricated with a poly(dimethylsiloxane) mold”, Journal of Vacuum Science Technology B **29** (2011) 06FC10-1-6.
- [10] Y. Kang, Y. Nakai, Y. Haruyama, and S. Matsui: “Density measurement of pillar structure fabricated via nanoimprinting a poly(dimethylsiloxane) mold”, Journal of Vacuum Science Technology B **30** (2012) 06FB03-1-6.
- [11] Y. Kang, Y. Haruyama, and S. Matsui: “Evaluation of Young’s modulus of imprinted hydrogen silsesquioxane pillar after residual layer removal by reactive ion etching”, Microsystem Technologies, (in press).
- [12] Y. Kang, T. Fukuoka, R. Takahashi, Y. Utsumi, Y. Haruyama, and S. Matsui: “Fabrication of gold nanoparticle pattern using imprinted hydrogen silsesquioxane pattern for surface-enhanced Raman scattering”, Microsystem Technologies, (in press).

A-2 共著論文

- [1] M. Okada, K. Nakamatsu, Y. Kang, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui: “Characteristics of antisticking layer formed by CHF₃ plasma irradiation for nanoimprint molds”, Japanese Journal of Applied Physics **48** (2009) 06FH15-1-4.
- [2] M. Okada, Y. Kang, K. Nakamatsu, M. Iwasa, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui: “Characterization of nanoimprint resin and antisticking layer by scanning probe microscopy”, Journal of Photopolymer Science and Technology **22** (2009) 167-169.
- [3] K. Kanda, M. Okada, Y. Kang, M. Niibe, A. Wada, H. Ito, T. Suzuki, and S. Matsui: “Structural Change in Diamond-like Carbon Films Fabricated by Ga Focussed-Ion-Beam-Assisted Deposition Caused by Annealing”, Japanese Journal of

Applied Physics **49** (2010) 06GH06-1-4.

- [4] Y. Nakai, Y. Kang, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, T. Ichihashi, and S. Matsui: “Mechanical Characteristics of Nanosprings Fabricated by Focused-Ion-Beam Chemical Vapor Deposition Using Ferrocene Source Gas” Japanese Journal of Applied Physics **49** (2010) 06GH07-1-4.
- [5] M. Okada, T. Nakayama, Y. Kang, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui: “Direct patterning on sol-gel low-k porous silica by thermal nanoimprinting” Japanese Journal of Applied Physics **49** (2010) 06GL08-1-3.
- [6] Y. Nakai, S. Omoto, Y. Kang, M. Okada, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui: “Evaluation of Heat Durability of Fluorinated Antisticking Layers” Journal of Photopolym Science Technology **23** (2010) 55-58.
- [7] S. Omoto, M. Okada, Y. Kang, K. Kanda, Y. Haruyama, S. Tono, and S. Matsui: “Comparison of EB Exposure Characteristics between HSQ and Calix Arene of High Resolution Negative Resist” Journal of Photopolym Science Technology **23** (2010) 97-100.
- [8] K. Kanda, M. Okada, Y. Kang, T. Suzuki, and S. Matsui: “Departure Process of Ga from DLC Films Fabricated Using Ga Focused Ion Beam Assisted Deposition by Heat treatment” Transactions of the Materials Research Society of Japan **36** (2011) 71-73.
- [9] Y. Haruyama, Y. Kang, M. Okada, and S. Matsui: “Electronic structure of fluorinated diamond-like carbon thin films as a function of annealing temperature using photoelectron spectroscopy” Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **184** (2011) 276-279.

B 学会発表

B-1 国際学会

B-1-1 筆頭発表

- [1] Y. Kang, M. Okada, K. Nakamatsu, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, The 7th

International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT'08), 14B2-5-54, Kyoto, 2008/10, Poster, "Nanofabrication of ITO film by Room-Temperature Nanoimprint".

- [2] Y. Kang, M. Okada, K. Nakamatsu, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, 21st International Microprocess and Nanotechnology Conference (MNC'08), 29D-9-134, Hakata, 2008/10, Poster, "Oxygen Plasma Irradiation Effect onto ITO patterned by Room-Temperature Nanoimprint".
- [3] Y. Kang, M. Okada, K. Nakamatsu, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, The IUMRS International Conference in Asia 2008, MP-21, Nagoya, 2008/12, Poster, "Nanoimprint Mold Fabrication using Fluorinated Diamond-like Carbon".
- [4] Y. Kang, M. Okada, K. Nakamatsu, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, The 53rd International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN'09), 6C-3, Florida (USA), 2009/5, Oral, "Effect of UV irradiation on Sol-Gel ITO Nanopatterns Replicated by Room-Temperature Nanoimprint".
- [5] Y. Kang, M. Okada, K. Nakamatsu, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, The 26th International Conference of Photopolymer Science and Technology Materials & Processes for Advanced, A-28, Chiba, 2009/7, Oral, "Room-Temperature Nanoimprint using Sol-Gel ITO film".
- [6] Y. Kang, M. Okada, K. Nakamatsu, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, The 26th International Conference of Photopolymer Science and Technology Materials & Processes for Advanced, A-29, Chiba, 2009/7, Oral, "Room-Temperature Nanoimprint using Liquid-Phase Hydrogen Silsesquioxane with PDMS mold".
- [7] Y. Kang, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, The 2nd Asian Symposium on Nano Imprint Lithography (ASNIL'09), 144pp, Taipei (China) 2009/10, Poster, "Room-temperature nanoimprint using liquid-phase HSQ with h-PDMS mold".
- [8] Y. Kang, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, AVS 56th International Symposium, NS-TuP-4, San Jose (USA), 2009/11, Poster, "Large-area Room-Temperature Nanoimprint using Liquid-Phase HSQ with PDMS mold".

- [9] Y. Kang, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, The 8th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT'09), p7, San Jose (USA), 2009/11, Poster, "Nanostructure fabrication by room-temperature nanoimprint using liquid-phase HSQ with PDMS mold".
- [10] Y. Kang, M. Okada, C. Minari, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, 22nd International Microprocess and Nanotechnology Conference (MNC'09), 19D-10-86, Sapporo, 2009/11, Poster, "Room-Temperature Nanoimprint using Liquid-Phase HSQ with h-PDMS mold".
- [11] Y. Kang, S. Omoto, Y. Nakai, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, The 54th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN'10), 6C-3, Anchorage (USA), 2010/6, Oral, "Nanoimprint replication of three-dimensional structure fabricated by FIB-CVD".
- [12] Y. Kang, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, The 27th International Conference of Photopolymer Science and Technology Materials & Processes for Advanced, A-30, Chiba, 2010/6, Oral, "UV irradiation effect on Pattern Size shrinkage of Sol-Gel Indium Tin Oxide Replicated by Nanoimprint Lithography".
- [13] Y. Kang, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, The 3rd Asian Symposium on Nano Imprint Lithography (ASNIL'10), 1P-9, Tsukuba, 2010/7, Poster, "Fabrication and Characterization of SiO_x Moth-Eye Structure by Room-Temperature Nanoimprint with Liquid-Phase HSQ and PDMS mold".
- [14] Y. Kang, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, The 9th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT'10), , Copenhagen (Denmark), 2010/10, Poster, "Fabrication and characterization of SiO_x moth-eye structure by room-temperature nanoimprint using caged- and ladder-HSQ".
- [15] Y. Kang, S. Omoto, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, 23rd International Microprocess and Nanotechnology Conference (MNC'10), 11D-8-96, Kokura, 2010/11, Poster, "Wafer scale room-temperature nanoimprint using spin-coated HSQ with PDMS mold".

- [16] Y. Kang, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, 23rd International Microprocess and Nanotechnology Conference (MNC'10), 12D-11-87, Kokura, 2010/11, Poster, "Fabrication and characterization of SiO_x moth-eye structure by room-temperature nanoimprint using HSQ".
- [17] Y. Kang, Y. Nakai, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, The 55th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN'11), 2B-1, Las Vegas (USA), 2011/6, Oral, "Mechanical characteristics of Nanostructures fabricated by nanoimprint".
- [18] Y. Kang, S. Omoto, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, The 55th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN'11), P12-9, Las Vegas (USA), 2011/6, Poster, "Room-temperature nanoimprint using spin-coated HSQ with high boiling-point solvent".
- [19] Y. Kang, M. Okada, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui: RadTech Asia 2011, S1-06, Yokohama (Japan), 2011/6, Oral, "SiO_x moth-eye structure fabrication by room-temperature nanoimprint using hydrogen silsesquioxane".
- [20] Y. Kang, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, The 4th Asian Symposium on Nano Imprint Lithography (ASNIL'11), C-PO4-4, Singapore, 2011/6, Poster, "Young's modulus measurement of nanostructures fabricated by nanoimprint".
- [21] Y. Kang, M. Okada, Y. Haruyama, and S. Matsui, 37th International Conference on Micro and Nano Engineering (MNE'11), p.42, Berlin (Germany), 2011/9, Poster, "Evaluation of liquid-phase HSQ resin for room-temperature nanoimprinting".
- [22] Y. Kang, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, The 10th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT'11), NMP03_131, Jeju (Korea), 2011/9, Poster, "Characteristics of liquid-phase HSQ resin effects on the room-temperature nanoimprinting".
- [23] Y. Kang, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, 23rd International Microprocess and Nanotechnology Conference (MNC'11), 27P-11-109, Kyoto, 2010/11, Poster, "Change in Young's modulus of imprinted nanopillar after residual

layer removal by reactive ion etching”.

- [24] Y. Kang, Y. Nakai, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, The 56th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN’12), P15-08, Hawaii (USA), 2012/6, Poster, “Characteristics of mechanical vibration in imprinted nanostructures”.
- [25] Y. Kang, Y. Haruyama, and S. Matsui, 38th International Conference on Micro and Nano Engineering (MNE’12), P011-103, Toulouse (France), 2012/9, Poster, “Evaluation of Young’s modulus of imprinted pillar after residual layer removal by reactive ion etching”.
- [26] Y. Kang, R. Takahashi, T. Fukuoka, Y. Utsumi, Y. Haruyama, and S. Matsui, The 11th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT’12), 8.6, Napa (USA), 2012/10, Oral, “Self-assembly of gold nanoparticles using imprinted HSQ pattern for SERS measurement”.
- [27] Y. Kang, R. Takahashi, T. Fukuoka, Y. Utsumi, Y. Haruyama, and S. Matsui, 24th International Microprocess and Nanotechnology Conference (MNC’12), 2P-11-78, Kobe, 2012/11, Poster, “Gold Nanoparticles Self-assembly assisted with Imprinted HSQ Pattern for SERS Measurement”.
- [28] Y. Kang, Y. Haruyama, and S. Matsui, 10th International Workshop on High Aspect Ratio Micro and Nano System Technology (HARMNST’13), T44, Berlin (Germany), 2013/4, Poster, “Evaluation of Young’s modulus of imprinted pillar after residual layer removal by reactive ion etching”.
- [29] Y. Kang, R. Takahashi, T. Fukuoka, Y. Utsumi, Y. Haruyama, and S. Matsui, 10th International Workshop on High Aspect Ratio Micro and Nano System Technology (HARMNST’13), T45, Berlin (Germany), 2013/4, “Fabrication of gold nanoparticles pattern using imprinted HSQ pattern for SERS measurement”.

B-1-2 連名発表

- [1] M. Okada, N. Nakamatsu, Y. Kang, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui, The 7th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT’08),

- 14B1-5-41, Kyoto, 2008/10, Poster, “Antisticking Layer Formed by CHF_3 Plasma irradiation for Nanoimprint Molds” .
- [2] M. Okada, M. Iwasa, K. Nakamatsu, Y. Kang, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui, The 7th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT’08), 14B1-5-42, Kyoto, 2008/10, Poster, “Room Temperature Nanoimprinting on a Release Agent Coated Hydrogen Silsesquioxane”.
- [3] M. Okada, M. Iwasa, K. Nakamatsu, Y. Kang, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui, The 7th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT’08), 15A-8-5, Kyoto, 2008/10, Oral, “Nanoscale Release Effect Measurement of Antisticking Layer for Nanoimprint Resin by Scanning Probe Microscope”.
- [4] M. Okada, M. Iwasa, K. Nakamatsu, Y. Kang, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui, 21st International Microprocess and Nanotechnology Conference (MNC’08), 29D-9-117, Hakata, 2008/10, Poster, “Room Temperature Nanoimprint using Release Agent Coated Hydrogen Silsesquioxane Resin”.
- [5] M. Okada, M. Iwasa, K. Nakamatsu, Y. Kang, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui, 21st International Microprocess and Nanotechnology Conference (MNC’08), 29D-9-129, Hakata, 2008/10, Poster, “Examination of Nanoscale Release Effect between Antisticking Layer and Nanoimprint Resin by Scanning Probe Microscope”.
- [6] M. Okada, K. Nakamatsu, Y. Kang, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui, 21st International Microprocess and Nanotechnology Conference (MNC’08), 29D-9-136, Hakata, 2008/10, Poster, “Characteristics of Antisticking Layer Formed by CHF_3 Plasma irradiation for Nanoimprint Molds”.
- [7] M. Okada, K. Nakamatsu, Y. Kang, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui, The IUMRS International Conference in Asia 2008, MP-7, Nagoya, 2008/12, Poster, “Nanoimprinting using CHF_3 Reactive Ion Etching Plasma Irradiated Mold”.
- [8] M. Okada, K. Nakamatsu, Y. Kang, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui, The 53rd International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN’09), P-11-20, Florida (USA), 2009/5, Poster, “Characteristics of Antisticking Layer Formed by Plasma Irradiation using Mixture Gas with CHF_3 and

O₂ for Nanoimprint”.

- [9] M. Okada, Y. Kang, K. Nakamatsu, M. Iwasa, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui, The 26th International Conference of Photopolymer Science and Technology Materials & Processes for Advanced, A-23, Chiba, 2009/7, Oral, “Characterization of Nanoimprint Resin and Antisticking Layer by Scanning Probe Microscopy”.
- [10] Y. Nakai, Y. Kang, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, The 2nd Asian Symposium on Nano Imprint Lithography (ASNIL’09), Taipei (China) 2009/10, Poster, “Thermal durability of antisticking layer formed by fluorinated-trichlorosilane in nanoimprint”.
- [11] S. Omoto, Y. Kang, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, The 2nd Asian Symposium on Nano Imprint Lithography (ASNIL’09), Taipei (China) 2009/10, Poster, “UV nanoimprint using a template with HSQ patterned fabricated by electron beam lithography”.
- [12] K. Kanda, M. Okada, Y. Kang, M. Niibe, T. Suzuki, and S. Matsui, 22nd International Microprocess and Nanotechnology Conference (MNC’09), Sapporo, 2009/11, Poster, “Structural Changes in the DLC Films Fabricated using Ga Focused Ion Beam Assisted Deposition by Heat Treatment”.
- [13] Y. Nakai, Y. Kang, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, 22nd International Microprocess and Nanotechnology Conference (MNC’09), Sapporo, 2009/11, Poster, “Mechanical Characteristics of Nanosprings Fabricated by Focused-Ion-Beam Chemical Vapor Deposition using Ferrocene Source Gas”.
- [14] S. Omoto, M. Okada, Y. Kang, Y. Nakai, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui, The 54th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN’10), P2-1, Anchorage (USA), 2010/6, Poster, “New method of EB exposure stability using HSQ high-resolution negative resist”.
- [15] Y. Nakai, Y. Kang, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, The 54th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN’10), P5-3, Anchorage (USA), 2010/6, Poster, “Evaluating mechanical characteristics of various shape nanosprings fabricated by

Focused-ion-beam chemical vapor deposition”.

- [16] Y. Nakai, S. Omoto, Y. Kang, M. Okada, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui, The 27th International Conference of Photopolymer Science and Technology Materials & Processes for Advanced, Chiba, 2010/6, Oral, “Evaluation of Heat Durability of Fluorinated Antisticking Layers”.
- [17] S. Omoto, M. Okada, Y. Kang, K. Kanda, Y. Haruyama, S. Tono, and S. Matsui, The 27th International Conference of Photopolymer Science and Technology Materials & Processes for Advanced, Chiba, 2010/6, Oral, “Comparison of EB Exposure Characteristics between HSQ and Calix Arene of High Resolution Negative Resist”.
- [18] S. Omoto, M. Okada, Y. Kang, K. Kanda, Y. Haruyama, S. Tono, and S. Matsui, The 3rd Asian Symposium on Nano Imprint Lithography (ASNIL’10), 1P-1, Tsukuba, 2010/7, Poster, “Fabrication of High-Resolution Nanoimprint Mold by Electron Beam Lithography Using Calix Arene”.
- [19] Y. Nakai, S. Omoto, Y. Kang, M. Okada, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui, The 3rd Asian Symposium on Nano Imprint Lithography (ASNIL’10), 1P-13, Tsukuba, 2010/7, Poster, “Durability of Self-Assemble Monolayers Against Heat in Nanoimprinting”.
- [20] D. Yamashita, M. Okada, Y. Kang, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, The 3rd Asian Symposium on Nano Imprint Lithography (ASNIL’10), 2A-15, Tsukuba, 2010/7, Oral, “Bilayer Resist Method Using Si Containing Photoresist in UV nanoimprint Lithography”.
- [21] S. Omoto, M. Okada, Y. Kang, Y. Nakai, K. Kanda, Y. Haruyama, S. Tono, and S. Matsui, 23rd International Microprocess and Nanotechnology Conference (MNC’10), 11D-8-94, Kokura, 2010/11, Poster, “High-resolution UV nanoimprint Mold fabricated by EB Lithography using Calix Arene”.
- [22] D. Yamashita, M. Okada, Y. Kang, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, 23rd International Microprocess and Nanotechnology Conference (MNC’10), 11D-8-138L, Kokura, 2010/11, Poster, “Evaluation of Si Containing UV Nanoimprint Resin and Bilayer Structure Application”.

- [23] Y. Nakai, Y. Kang, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, 23rd International Microprocess and Nanotechnology Conference (MNC'10), 12D-11-56, Kokura, 2010/11, Poster, "Annealing Effect of Fe-Ga doped DLC Film formed by focused-ion-Beam Chemical Vapor Deposition using Ferrocene source Gas".

- [24] T. Fukuoka, D. Fukuoka, Y. Ukita, Y. Kang, S. Matsui, and Y. Utsumi, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem'10), 681, Honolulu (USA), 2010/12, Poster, "Fabrication of gold nanoparticles assembled nanovalley for surface enhanced Raman scattering".

- [25] T. Fukuoka, D. Fukuoka, Y. Ukita, Y. Kang, S. Matsui, and Y. Utsumi, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem'10), 455, Honolulu (USA), 2010/12, Poster, "Gold nanoparticles assembled nanovalley for microfluidic SERS detection".

- [26] Y. Nakai, Y. Kang, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, T. Ichihashi, and S. Matsui, The 55th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN'11), P9-5, Las Vegas (USA), 2011/6, Poster, "Annealing dependence of Deposit Morphology for Fe-Ga contained DLC Film Formed by FIB-CVD with Ferrocene Source Gas".

- [27] S. Omoto, M. Okada, Y. Kang, Y. Nakai, Y. Haruyama, H. Umekawa, and S. Matsui, The 55th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN'11), P12-23, Las Vegas (USA), 2011/6, Poster, "Evaluation of SiO_x containing UV nanoimprint resin".

- [28] S. Omoto, M. Okada, Y. Kang, Y. Nakai, Y. Haruyama, H. Umekawa, and S. Matsui, The 4th Asian Symposium on Nano Imprint Lithography (ASNIL'11), C-PO4-19, Singapore, 2011/6, Poster, "Evaluation of SiO_x containing UV Nanoimprint Curable Resin".

- [29] Y. Nakai, Y. Kang, M. Okada, Y. Haruyama, and S. Matsui, 23rd International Microprocess and Nanotechnology Conference (MNC'11), 27P-11-128, Kyoto, 2010/11, Poster, "Development of the Thermal-actuators fabricated by FIB-CVD".

- [30] M. Chinen, Y. Kang, M. Okada, Y. Haruyama, H. Hiroshima, and S. Matsui, 24th International Microprocess and Nanotechnology Conference (MNC'12), 2P-11-79, Kobe, 2012/11, Poster, "Evaluation of Interaction Force between UV Resin and F-SAMs by Dynamic Contact Angle Measurement in PFP Gas Ambient".

B-2 国内学会

B-2-1 筆頭発表

- [1] 姜有志、岡田真、中松健一郎、神田一浩、春山雄一、松井真二、第 69 回応用物理学関係連合講演会 2008 秋、2a-M-5、名古屋大学、2008/9、口頭、「フッ素含有ダイヤモンドライクカーボンによるナノインプリントモールドの作製と評価」
- [2] 姜有志、岡田真、中松健一郎、神田一浩、春山雄一、松井真二、第 56 回応用物理学関係連合講演会 2009 春、30a-K-5、筑波大学、2009/3、口頭、「室温ナノインプリントにより作製したゾルゲル ITO パターン形成」
- [3] 姜有志、岡田真、中松健一郎、神田一浩、春山雄一、松井真二、第 20 回プラスチック成形加工学会、YP06、タワーホール船堀、2009/6、ポスター、「PDMS モールドを用いた液相 HSQ への室温ナノインプリント」
- [4] 姜有志、岡田真、神田一浩、春山雄一、松井真二、第 70 回応用物理学関係連合講演会 2009 秋、8a-ZC-2、富山大学、2009/9、口頭、「PDMS モールドを用いた液相 HSQ への大面積室温ナノインプリント」
- [5] 姜有志、岡田真、神田一浩、春山雄一、松井真二、第 70 回応用物理学関係連合講演会 2009 秋、8a-ZC-3、富山大学、2009/9、口頭、「室温ナノインプリントによって作製されたゾルゲル ITO パターンへの UV 照射効果」
- [6] 姜有志、中井康喜、岡田真、神田一浩、春山雄一、松井真二、第 57 回応用物理学関係連合講演会 2010 春、19p-ZH-4、神奈川大学、2010/3、口頭、「PDMS モールドを用いたナノインプリントによる FIB-CVD3 次元構造物の複製」
- [7] 姜有志、岡田真、神田一浩、春山雄一、松井真二、第 71 回応用物理学関係連合講演会 2010 秋、15a-K-5、長崎大学、2010/9、口頭、「PDMS モールドを用いたスピコート HSQ 膜への低圧室温ナノインプリント」

- [8] 姜有志、中井康喜、岡田真、神田一浩、春山雄一、松井真二、第 58 回応用物理学関係連合講演会 2011 春、24p-KE-5、神奈川工科大学、2011/3、口頭、「ナノインプリントによって作製された微細構造のヤング率の評価」
- [9] 姜有志、岡田真、春山雄一、松井真二、第 72 回応用物理学関係連合講演会 2011 秋、30p-ZN-8、山形大学、2011/9、口頭、「ナノインプリントによって作製された微細構造のヤング率のアニール効果」
- [10] 姜有志、岡田真、春山雄一、松井真二、薄膜材料デバイス研究会 第 8 回研究集会、5O01、龍谷大学、2011/11、口頭、「ナノインプリントによって作製された HSQ ピラー構造のヤング率測定」
- [11] 姜有志、中井康喜、岡田真、春山雄一、松井真二、第 59 回応用物理学関係連合講演会 2012 春、18a-A2-8、早稲田大学、2012/3、口頭、「ナノインプリントによって作製された微細構造の機械的振動評価」
- [12] 姜有志、岡田真、春山雄一、松井真二、日本化学会第 92 会春季年会、3PD-004、慶応義塾大学、2012/3、ポスター、「反応性イオンエッチング後の転写ピラー構造のヤング率の変化」
- [13] 姜有志、高橋亮、福岡隆夫、内海裕一、春山雄一、松井真二、第 73 回応用物理学関係連合講演会 2012 秋、30p-ZN-8、愛媛大学、2012/9、口頭、「HSQ 転写パターンを用いた PSL 粒子の自己整列」

B-2-2 連名発表

- [1] 岡田真、中松健一郎、姜有志、春山雄一、神田一浩、中川勝、松井真二、第 56 回応用物理学関係連合講演会 2009 春、筑波大学、2009/3、口頭、「アニールによる F-SAM の構造変化観察」
- [2] 岡田真、中松健一郎、姜有志、春山雄一、神田一浩、平井義彦、松井真二、第 56 回応用物理学関係連合講演会 2009 春、筑波大学、2009/3、口頭、「ナノインプリントモールドに充填されたレジストのその場観察」
- [3] 岡田真、中松健一郎、姜有志、春山雄一、神田一浩、松井真二、第 56 回応用物

理学関係連合講演会 2009 春、筑波大学、2009/3、口頭、「 CHF_3 と O_2 混合ガスにより形成したプラズマ CVD 離型膜を用いたナノインプリント」

- [4] 岡田真、姜有志、中松健一郎、岩佐真行、春山雄一、神田一浩、松井真二、第 20 回プラスチック成形加工学会、タワーホール船堀、2009/6、ポスター、「ナノインプリントにおける離型膜の離型特性評価」
- [5] 大本慎也、岡田真、姜有志、神田一浩、春山雄一、松井真二、第 70 回応用物理学関係連合講演会 2009 秋、富山大学、2009/9、口頭、「HSQ を用いた UV ナノインプリントモールドの作製」
- [6] 中井康喜、姜有志、岡田真、神田一浩、春山雄一、松井真二、第 70 回応用物理学関係連合講演会 2009 秋、富山大学、2009/9、口頭、「集束イオンビーム化学気相成長法によるナノスプリングの作製と力学的特性評価」
- [7] 神田一浩、岡田真、姜有志、新部正人、鈴木常生、松井真二、第 70 回応用物理学関係連合講演会 2009 秋、富山大学、2009/9、口頭、「Ga FIB-CVD DLC 膜からのアニールによる Ga の脱離過程」
- [8] 大本慎也、岡田真、姜有志、神田一浩、春山雄一、松井真二、第 57 回応用物理学関係連合講演会 2010 春、神奈川大学、2010/3、口頭、「ネガ型レジスト HSQ の EB 露光保存安定性の向上」
- [9] 大本慎也、岡田真、姜有志、神田一浩、春山雄一、東野誠司、松井真二、第 57 回応用物理学関係連合講演会 2010 春、神奈川大学、2010/3、口頭、「高解像度ネガ型レジスト Calix Arene と HSQ との EB 露光特性比較」
- [10] 中井康喜、姜有志、岡田真、春山雄一、神田一浩、市橋徹也、松井真二、第 57 回応用物理学関係連合講演会 2010 春、神奈川大学、2010/3、口頭、「集束イオンビーム化学気相成長法で作製した鉄含有ナノスプリングへのアニール効果」
- [11] 山下大輔、岡田真、姜有志、中井康喜、神田一浩、春山雄一、松井真二、第 57 回応用物理学関係連合講演会 2010 春、神奈川大学、2010/3、口頭、「集束イオンビーム化学気相成長法により作製した SiO_x 含有ナノ構造物の物性評価」
- [12] 中井康喜、大本慎也、姜有志、岡田真、春山雄一、神田一浩、松井真二、第 57

回応用物理学関係連合講演会 2010 春、神奈川大学、2010/3、口頭、「フッ素含有離型剤の耐熱性評価」

[13] 中井康喜、姜有志、岡田真、春山雄一、神田一浩、松井真二、第 71 回応用物理学関係連合講演会 2010 秋、長崎大学、2010/9、口頭、「FIB-CVD 法で成膜された Fe-Ga 含有薄膜のアニール効果」

[14] 大本慎也、岡田真、姜有志、神田一浩、春山雄一、東野誠司、松井真二、第 71 回応用物理学関係連合講演会 2010 秋、長崎大学、2010/9、口頭、「高解像度ネガ型レジスト Calix Arene を用いた EB リソグラフィによるナノインプリントモールドの作製」

[15] 山下大輔、岡田真、姜有志、神田一浩、春山雄一、松井真二、第 71 回応用物理学関係連合講演会 2010 秋、長崎大学、2010/9、口頭、「Si 含有 UV 硬化レジストパターンをマスクとして用いた二層構造の作製」

[16] 大本慎也、岡田真、姜有志、春山雄一、梅川秀喜、松井真二、第 58 回応用物理学関係連合講演会 2011 春、神奈川工科大学、2011/3、口頭、「SiO_x 含有 UV ナノインプリントレジストの評価」

[17] 中井康喜、姜有志、岡田真、春山雄一、神田一浩、松井真二、第 58 回応用物理学関係連合講演会 2011 春、神奈川工科大学、2011/3、口頭、「FIB-CVD で成膜した Fe-Ga 含有 DLC 膜のアニールによる Fe 及び Ga の挙動観察」

[18] 大本慎也、岡田真、姜有志、春山雄一、梅川秀喜、松井真二、第 72 回応用物理学関係連合講演会 2011 秋、山形大学、2011/9、口頭、「SiO_x 成分含有有機光硬化樹脂を用いた UV ナノインプリントレプリカモールドの作製」

[19] 知念美佳、姜有志、岡田真、春山雄一、松井真二、第 73 回応用物理学関係連合講演会 2012 秋、愛媛大学、2012/9、口頭、「動的滑落法を用いた UV ナノインプリントレジストと FAS 膜の相互作用評価」

C 図書

[1] 姜有志、松井真二、集束イオンビーム CVD により作製した 3 次元構造体のナノインプリント、月間ディスプレイ 2011 年 6 月号(株式会社 テクノタイムズ社)、

2011、pp.10-16.

- [2] 姜有志、松井真二、PDMS モールドと液相 HSQ を用いた室温ナノインプリント、コンバーテック 2011 年 6 月号 (株式会社 トキワメディアサービス)、2011、pp.91-95.
- [3] 姜有志、松井真二、室温ナノインプリント、ナノインプリントの開発とデバイス応用 (シーエムシー出版)、2011、pp.24-31.

D 表彰

- [1] Award for most impressive poster: Y. Kang, M. Okada, Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui, The 9th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT'10), Copenhagen (Denmark), 2010/10