トピックス

ナノインプリント技術による表面改質

宮内昭浩*, 桑原孝介*, 荻野雅彦*, 安藤拓司*, 大橋健也*

(株)日立製作所 材料研究所 (〒319-1292 茨城県日立市大みか町 7-1-1)

Surface Modification by Nanoimprint Technology

Akihiro MIYAUCHI*, Kosuke KUWABARA*, Masahiko OGINO*, Takashi ANDO* and Kenya OHASHI*

*Material Research Laboratory, Hitachi Ltd. (7-1-1, Ohmika-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 319-1292)

Key Words : Nanoprint, Nanoimprint, Softlithography

1. はじめに

物質表面に微細な構造を形成することは、表面の高機能化の点で重要である。たとえば半導体産業に代表されるように、微細加工技術はデバイスの集積化や高機能化を可能とし、システムの高性能化に欠かせない技術体系となっている。しかし、ミクロンオーダー以下の加工の際には、異物のないクリーンな環境下で振動を排除し、加工環境の温度を一定に保つことで熱膨張による寸法変動を抑制する必要があるなど、加工には莫大なコストがかかっている。そのため、最先端の微細加工技術を適用できる産業分野は、半導体や液晶ディスプレイのように大規模な市場を形成している産業に限定されている。

近年、米国を中心にマイクロコンタクトプリント(μCP)、毛細管マイクロモールド(MIMIC)、ディップペンリソグラフィ、ナノインプリントなど、ナノ構造を簡便に形成できる新しい製造技術が報告されており^{1),2)}、ナノ構造形成技術の黎明期の感がある。これら新しい加工技術は原理確認に留まる研究もあるが着実に進展している。図1は従来のフォトリソグラフィや電子線描画法に対するナノインプリントの位置づけを示している。これまでの微細加工技術の開発トレンドとは異なり、簡便、低コストに極微細な構造を形成できることが大きな特徴である。今後、さまざまな産業分野へナノテクノロジーを波及させる製造技術になり得る可能性を秘めている。ナノインプリント技術は、原理が単純であり、またナノインプリント装置も市販されていることから、実用化時期が近いと思われる。

2. ナノインプリント技術とは

ナノインプリント技術では、図2に示すようにナノスケールの凹凸パターンを形成したナノモールドを樹脂薄膜が塗布された基板に押し当て、樹脂薄膜の表面に凹凸パターンを転写する。一般にナノインプリント技術と呼ばれる方法では、ナノモールドの凹凸形状を等倍転写する。一方、後述する高アスペクト比ナノプリント技術では、ナノモールドの凹部の深さよりも凸部の高さが高い構造体を転写する。ここでは両者を総称してナノプリント技術と呼ぶ。

ナノインプリント工程では、始めに、スピンコート法などで樹脂薄膜をガラスやシリコン製の基板の上に塗布する。次に、樹脂薄膜をガラス転移温度、たとえばPMMA(polymethylmethacrylate)の場合は約110°Cに加熱する。そして柔らか

図1 ナノインプリント技術の位置づけ

図2 ナノインプリントの原理

くなった樹脂薄膜にナノモールドを押し当てた後、ナノモールドを樹脂薄膜からはく離する。以上の工程によって樹脂薄膜の表面にはナノモールド表面のパターンが転写される。なお、転写工程において熱エネルギーを使うのではなく、たとえば石英ガラス製の透明なナノモールドを用いることで、プレス中に紫外線を樹脂に照射させて樹脂を硬化させる手法もある³⁾。さらには室温でナノインプリントが可能な手法も報告されている⁴⁾。

3. ナノインプリント技術で形成した微細構造

3.1 微細構造の形成

ナノインプリントでは微細なナノモールドを用いることでナノスケールの構造を簡便に形成できる。図3はライン形状やドット形状を樹脂表面に形成した例である。LSIパターンのような複雑な形状も転写できることが分かる。図4は電子線描画技術で作製したナノモールドを用いて、直径70 nm程度の樹脂製ドットの配列パターンを形成した例である。この樹脂はドライエッチング加工時のマスクとなり、樹脂膜の下の基板をパターンニングすることができる。このようにナノインプリント技術では、寸法がナノからミクロンに渡るさまざまなパターンを樹脂材料の表面に形成できることが分かる。

3.2 大面積への一括形成

デバイスの大きさは数センチメートル角程度の大きさであることが多い。一般にデバイスが形成される基板の表面は、少なくともミクロンスケールで荒れており、このような“荒れた”表面に極微細な構造を転写する必要がある。さらには、デバイスの量産性を考慮すると、一回のインプリント工程で、たとえば直径300 mmの大きな領域へ多数のデバイスを形成できることが好ましい。そのためには、“荒れた”広い表面に極微細な構造を転写する特殊なプレス技術が必要となる。

現在、複数の装置メーカーから微細構造をナノインプリントできる装置が市販されており、研究・開発者が比較的容易にナノインプリントを検討できる環境が整いつつある。

図5は市販されているナノインプリント装置によって、直径300 mmのシリコンウエハ上に塗布したポリスチレン樹脂へ微細構造を一括転写した例である。ウエハ面内の5点をSEM観察した結果、良好な転写特性を得られることが分かった。ナノインプリントでは、一回のプレス工程で微細な凹凸パターンを基板全体に形成できることから、フォトリソグラフィにおける現像作業の負荷を軽減でき、また、電子線描画法に比べ数十倍のスループットを得られる。さらに、樹脂薄膜の成型だけでなく、アルミニウム板⁵⁾やガラス⁶⁾、シ

図3 ナノインプリント技術で形成した各種のパターン

図4 ナノインプリント技術で形成した微細構造

リコン基板⁷⁾などの表面へ直接、微細な構造を転写できることも確認されており、さらなる発展が期待される。

3. 3 高アスペクト比構造の形成

ナノインプリント技術ではモールドの凸部を樹脂薄膜へ押し当てることで、樹脂薄膜に凹部を形成する。そのため、アスペクト比の大きな細長い構造体を形成するためには、深く彫り込んだナノモールドが必要となる。それに対して筆者らは、ナノモールドを樹脂薄膜からはく離する際に樹脂を引き伸ばすことでナノモールドの凹部の深さよりも高い柱状構造体を形成できることを見出した。そして、前節で紹介したナノインプリント技術に対して、高アスペクト比ナノプリント技術と呼んでいる^{8)~13)}。

高アスペクト比ナノプリント技術では、たとえば、図6に示すような直径250nm、高さ3μm(アスペクト比12)のナノスケール柱状構造(ナノピラー)の集合体を簡単に形成できる。このような微細で高アスペクト比の構造は、従来の精密プラスチック成型では形成困難であった。しかし、高アスペ

クト比ナノプリント技術では、一回のプレス工程で簡便にこのような微細構造を形成できる特徴がある。

図7はナノピラーの直径や間隔を変えたナノピラー集合体

図6 高アスペクト比ナノプリント技術で形成したナノピラー構造

図5 300 mm ウエハへの微細パターン形成

図7 さまざまなナノピラー構造

図8 ナノピラーチップへ修飾した蛍光マーカー付チップからの蛍光状態

を形成した例である。最小で直径 80 nm のナノピラーを高密度に形成でき、これまでにない表面状態を得られることが分かった。

3. 4 微細構造を有する表面のバイオケミカル修飾

ナノプリントで形成した樹脂製ナノピラーの集合体は従来にはない構造で、いろいろな産業分野への応用展開が可能と考えられる。ただし、製造技術として未熟な面もあり半導体プロセスのように非常に高い完成度が必要な分野へ展開するには高精度な位置合わせ機構などの周辺技術の開発が不可欠である。そこで構造体の加工精度が低くても高い機能を発現するバイオデバイスへの応用を試みた。ここではナノピラーの表面へ蛋白質を修飾した結果を紹介する^{14)~16)}。図8は牛血清アルブミンと蛍光物質(FITC: Fluorescein Isothiocyanate)をナノピラーへ固相化した際の蛍光発光状態である。チップの表面には直径や間隔の異なるナノピラーがレイアウトされている。チップ内で蛍光強度が異なっているのはナノピラーのレイアウトに応じて表面積を変えたことで、蛋白質の固相化密度を制御できることを示している。また、ナノピラーの大きさは、たとえばインフルエンザウイルス(80~120 nm)とほぼ同じサイズまで小さくできることから、今後、生体高分子と直接相互作用する構造体としてナノピラーを活用できる可能性がある。

4. おわりに

本稿では、簡便・低コストなナノ加工技術であるナノインプリント技術の概略と実際のパターン形成例について紹介した。ナノインプリント技術は、新しいナノ構造形成技術の中で実用化時期の近い製造技術と考えられており、すでにナノインプリント装置が内外各社から販売されている。目的とする構造体の形成には、プロセス技術やナノモールド、樹脂材料をはじめとする関連技術を駆使する必要がある。現在、研究開発が世界的に展開されている。応用先としては、図9に示すように、バイオ分野はもちろん、エレクトロニクス、エネルギーの各分野へも波及しており、今後の展開が期待される。

(2004-9-24 受理)

図9 ナノ加工インフラとハイテク産業への展開

文 献

- 1) Y. Xia and G. M. Whitesides; *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 28, 153 (1998)
- 2) G. M. ホワイトサイズ, J. C. ラブ; 日経サイエンス, 12月号, 30 (2001)
- 3) M. Colburn, S. Johnson, M. Stewart, S. Damle, T. Bailey, B. Choi, M. Wedlake, T. Michaelson, S. V. Sreenivasan, J. Ekerdt and C. G. Wilson; SPIE conference, 3676, 379 (1999)
- 4) Y. Igaku, S. Matsui, H. Ishigaki, J. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai, H. Namatsu, M. Komuro and H. Hiroshima; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, 4198 (2002)
- 5) H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao and T. Tamamura; *Appl. Phys. Lett.*, 71, (10) 2770 (1997)
- 6) Y. Hirai, K. Kanakugi, T. Yamaguchi, K. Yao, S. Kitagawa and Y. Tanaka; *Micro- and Nanoengineering Int. Conf.*, 162 (2002)
- 7) S. Y. Chou, C. Keimel and J. Gu; *Nature*, 417, 835 (2002)
- 8) A. Miyauchi, K. Kuwabara and M. Hasegawa; 1st Int. Conf. Nanoprint and Nanoprint Technology, p. 16 (2002)
- 9) 宮内昭浩, 荻野雅彦, 元脇成久, 桑原孝介; *Next Generation Lithography 2003*, p. 133 (2003)
- 10) A. Miyauchi, M. Ogino, S. Motowaki and K. Kuwabara; *Int. Symp. Micro-Mechanical Engineering*, p. 12 (2003)
- 11) A. Miyauchi, M. Ogino, T. Ando and K. Kuwabara; 2nd Int. Conf. Nanoprint Nanoprint Technology 2003
- 12) 宮内昭浩, 桑原孝介, 安藤拓司, 荻野雅彦; 平成 16 年電気学会全国大会講演論文集[3], 3-S 23-2 (2004)
- 13) 荻野雅彦, 桑原孝介, 安藤拓司, 長谷川満, 宮内昭浩; 成型加工 '04, p. 83 (2004)
- 14) A. Miyauchi, M. Ogino, S. Motowaki, K. Kuwabara and T. Sakazume; *Int. Symp. on Fusion of Nano and Bio Technologies 2003*, p. 12
- 15) K. Kuwabara, M. Ogino, S. Motowaki and A. Miyauchi; *International Microprocesses and Nanotechnology Conference*, p. 338 (2003)
- 16) K. Kuwabara, M. Ogino, S. Motowaki and A. Miyauchi; *Micro and Nano Engineering 2003*, p. 78 (2003)