

ガラス状炭素モールド室温硬化インプリント法による DLC マイクロギアパターンの形成

電気・制御システム工学専攻 伊藤 茅

Fabrication of Diamond-like Carbon based Micro-gear Patterns
in Room-temperature Curing Nanoimprint Lithography Method Using Glass-like Carbon Molds

Chigaya Itoh

ABSTRACT : The fabrication of diamond-like carbon (DLC)-based micro-gear patterns by room-temperature curing nanoimprint lithography (RTC-NIL) method using glass-like carbon (GC) molds as applications to the DLC-based medical MEMS was investigated. We fabricated the GC molds which has micro-gear patterns with 30 μm -tip diameter and 600 nm-tooth thickness. We carried out the RTC-NIL process using the GC micro-gear molds under the following optimum conditions: 8 min-time from spin-coating to imprint t_1 , 0.5 MPa-imprinting pressure P and 5 min-holding time t_2 , and then the imprinted polysiloxane patterns on DLC film was processed with an electron cyclotron resonance (ECR) oxygen ion shower. We propose the removing process for the residual layer with trifluoromethane (CHF_3) ion shower under the optimum conditions of 300 eV-ion energy and 4 min-etching time. As a result, we succeeded to fabricate concave DLC-based micro-gear patterns in high accuracy which has 30 μm -tip diameter and 900 nm-depth.

KEY WORDS : *Diamond-like carbon film, Glass-like carbon, Micro-patterning, ECR ion shower etching, Micro-gears, Room-temperature curing nanoimprint lithography*

1. はじめに

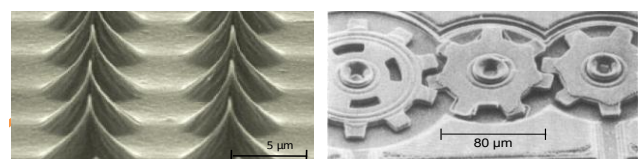
物理的・経済的限界を突破する技術として新材料、特にナノテクノロジー分野の研究が重点化されている¹⁾。半導体微細加工技術が確立されているシリコン (Si) を材料とした機能性デバイスは、**Fig.1** (a) に示すような次世代フラットパネルディスプレイのエミッタや、**Fig.1** (b) に示すようなマイクロマシンの摺動部品であるギアが作製されている。しかし、Si は耐久性がなく寿命が短いなどの問題がある。そこで本研究では、

- 電気的特性：高絶縁性，ワイドバンドギャップ
- 機械的特性：高硬度，耐摩耗性，低熱膨張係数
- 化学的特性：耐腐食性，高生体親和性

など特異な性質をもつダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like Carbon : 以下 DLC と略す) を機能性マイクロ・ナノデバイスの材料として提案した。これらのデバイスを作製するためには、DLC を高精度に微細加工する技術が必要である。そこで本研究では、DLC の微細加工技術として、低コストで高スループットに微細パターンの一括転写を実現可能なナノインプリントリソグラフィ (Nanoimprint Lithography : 以下 NIL と略す) 技術に注目した²⁾。

NIL 技術は、フォトリソグラフィや電子ビームリソグラフィなどの大型でかつ高価な装置や設備を必要とする微細加工技術に比べ、安価でナノサイズのパターンの一括転写が実現可能なナノテクノロジーの一つである³⁾。一般的に用いられる熱サイクル-NIL は、ナノスケールの凹凸パターンを形成した金型 (モールド) を転写材料である熱可塑性樹脂をスピンコートした基板に押し当て、転写材料に凹凸パターンを転写し、ドライエッチングすることで所望の微細パターンを形成する技術である。

本研究では、モールド作製プロセスに使用する電子ビームレジストにポリシロキサン [$-\text{R}_2\text{SiO}-$]_n を提案した。ポリシロキサンはネガ型の露光特性を持ち、酸化シリコン (SiO) を主成分とすることから、酸素イオンに対してエッチング耐性をもつため、直接酸化マスクとして使用できる利点がある⁴⁾。



(a) Emitter (b) Gear train
Fig.1 Functional micro-devices fabricated by Si

このことから、ポリシロキサンを酸化マスクとした電子サイクロトロン共鳴（Electron Cyclotron Resonance：以下 ECR と略す）酸素イオンシャワー加工によるモールドの作製プロセスを提案した。さらに、熱サイクル-NIL は熱可塑性樹脂の軟化のための加熱・冷却プロセスが必要となる。そのため、プロセスが複雑となることや、温度変化によるモールドの膨張・収縮により転写パターン精度の低下が問題となる³⁾。さらに本研究では、室温硬化（Room-temperature Curing：以下 RTC と略す）-NIL プロセスを提案し、室温で高粘性であり時間経過とともに徐々に硬化する特性を持つポリシロキサンを転写材料として用いた。

この NIL 技術で最も重要となるのが金型となるモールドである。半導体微細加工技術が確立されているため、一般的に Si や二酸化シリコン (SiO₂) モールドが使用されているが、硬度が低く繰り返しの使用に耐えられないという問題がある。ここで、NIL 用モールドに要求される条件として

- 微細パターンを形成する技術がある
- 押し付け時の圧力による変形がない
- 熱変化によるモールドパターンの変形がない
- 大量生産の為に繰り返しの使用に耐えられる
- 離型性に優れている

がある。以上から、高硬度、低熱膨張係数を有する CVD ダイヤモンド薄膜を新たなモールド材料として提案した⁴⁾。そこで、最小直径および幅 500 nm、高さ 500 nm の円錐および四角錐ドットのダイヤモンドモールドを作製した。ダイヤモンド薄膜の選択比（被加工物に対してマスクがもつ加工速度の比）は 4.7 と低いため、モールドの先端が先鋭化した。これから、ギア形状などの微細な形状のモールドは作製できないことが分かった⁵⁾。また、先鋭化したダイヤモンドモールドを用いて RTC-NIL を行った結果、Fig.2 (a) に示すように、ECR 酸素イオンシャワー加工後のパターンが広がり、高精度なパターンが得られなかった。この問題を解決するために、ダイヤモンド薄膜と似た特性をもち、ダイヤモンド薄膜より 1/5 と安価なガラス状炭素（Glass-like Carbon：以下 GC と略す）を新たなモールド材料として提案した⁶⁾。その結果、先鋭化せず、直径および幅 500 nm、高さ 500 nm の円筒および四角柱ドットの GC モールドを作製できた。先鋭化していない GC モールドを用いて RTC-NIL を行った結果、Fig.2 (b) に示すように、GC の選択比は 27 と、ダイヤモンド薄膜の約 6 倍と高いため、ギア形状のモールド作製に有用だと考えられる⁶⁾。

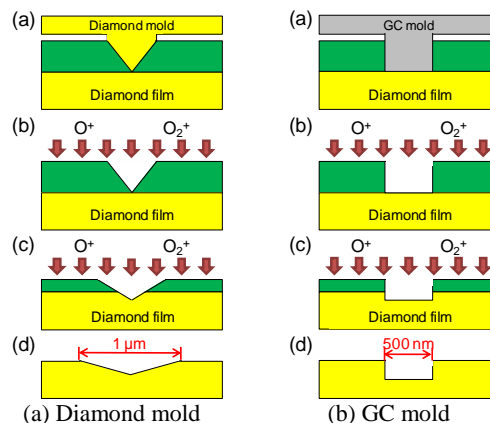


Fig.2 Nanopatterning mechanism of diamond films

以上から、本研究で提案したモールド作製プロセスにより、GC マイクロギアモールドを作製し、その有用性について検討した。また、この作製した GC モールドを用いた RTC-NIL により、DLC マイクロギアパターンの形成について検討した。

2. 実験試料および方法

2.1 加工速度のイオンエネルギー依存性

ECR 酸素イオンシャワーによる GC および DLC 膜に対するポリシロキサン膜の選択比のイオンエネルギー依存性を求め、ECR 酸素イオンシャワーの最適加工条件について検討した。また、本研究で使用する転写材料のポリシロキサンは SiO が主成分なので、SiO₂ の加工に適しているフッ素系炭素系の三フッ化メタン（Trifluoromethane：以下 CHF₃ と略す）ガスを用いた ECR イオンシャワーによるポリシロキサン膜の加工速度のイオンエネルギー依存性を求め、ポリシロキサンの ECR CHF₃ イオンシャワーの最適除去条件について検討した。

実験試料には、有機溶剤アセトン、エタノール、純水の順に超音波洗浄した Si 基板（10 mm 角、3.2 mm 厚）上に、膜厚 500 nm が得られるようにポリシロキサン [HSG-R7-13, 日立化成工業(株)] を回転数 3000 rpm、時間 10 sec でスピンコートした試料、表面を機械研磨した GC（10 mm 角、3.4 mm 厚、表面粗さ Ra 1.6 nm）[PXG-35, 日立化成工業(株)]、および Si 基板上に成膜された DLC（10 mm 角、約 1 μm 厚、表面粗さ Ra 2.0 nm）[豊橋技術科学大学との高専連携教育研究プロジェクト] を用いた。ポリシロキサンをスピンコートした Si 基板、GC および DLC 膜の一部をマスクし、ECR イオンシャワー加工装置 [EIS-200ER, 株式会社エリオニクス] を用いてイオンエネルギーを 100, 200, 300, 400, 500 eV と変化させ、加工を行った。

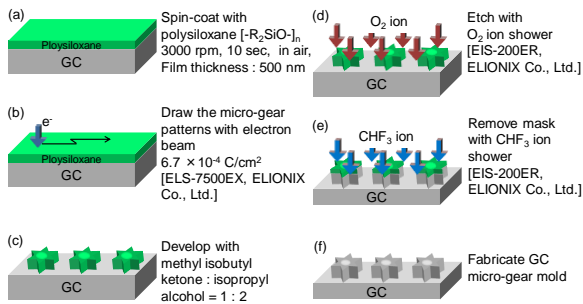


Fig.3 The fabrication process of the GC micro-gear molds using polysiloxane oxide mask

試料の加工量は、電子線三次元粗さ解析装置（以下 3D-SEM と略す）[ERA-8900FE, (株)エリオニクス]で測定した。さらにその結果から、ECR 酸素イオンシャワー加工による GC および DLC 膜の最大選択比から、最適加工条件を見出した。また、ECR CHF_3 イオンシャワー加工によるポリシロキサン膜の加工速度のイオンエネルギー依存性から、ポリシロキサンの最適除去条件を見出した。

2.2 ガラス状炭素マイクロギアモールドの作製

本研究で開発したポリシロキサンを用いた電子ビーム（Electron beam：以下 EB と略す）リソグラフィによる GC モールドの作製プロセスを Fig.3 に示す。まず、膜厚 500 nm が得られるように、ポリシロキサンを GC 上に回転数 3000 rpm、時間 10 sec の条件でスピコートした。つぎに、CAD ソフト [AutoCAD 2011, Autodesk inc.] を用いてマイクロギアパターンを設計し、EB 描画装置 [ELS-7500EX, (株)エリオニクス] で描画した。そして、メチルイソブチルケトン（Methyl Isobutyl Ketone: MIBK）とイソプロピルアルコール（Isopropyl Alcohol: IPA）を 1:2 の比率で混合した現像液で現像することで、ポリシロキサンのギアマスクパターンが形成され、最大選択比が得られた最適加工条件で ECR 酸素イオンシャワー加工を行った。その後、ECR CHF_3 イオンシャワーで残ったマスクを除去し、3D-SEM で観察した。

2.3 インプリント条件の検討

本研究では、室温で徐々に硬化するポリシロキサンを転写材料に用いるため、スピコートからインプリントまでの時間： t_1 、モールドを保持する時間： t_2 が重要な条件となるため、 t_1 および t_2 について検討した。 $t_1=4, 8, 12$ min および $t_2=1, 5, 10$ min と変化させてインプリントした転写パターンの形状を観察し、最適インプリント条件を見出した。現在までに得られた実験結果から最適インプリント圧力 P は 0.5 MPa とした⁴⁾。

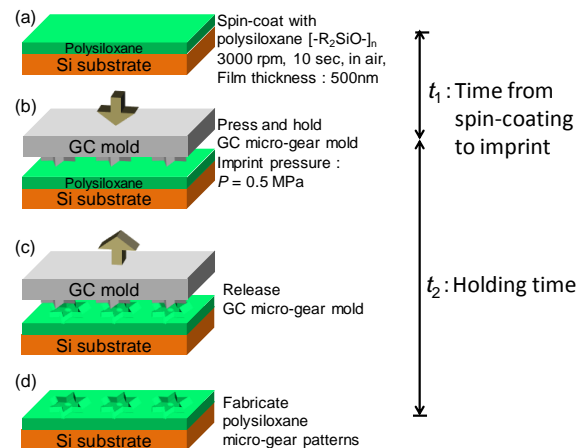


Fig.4 The fabrication process of polysiloxane patterns in RTC-NIL using the GC micro-gear molds

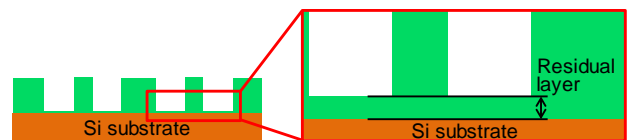


Fig.5 The cross-sectional profiles of the polysiloxane patterns after RTC-NIL method

インプリント後の転写パターンの形状を測定するためのポリシロキサン転写パターンの形成プロセスを Fig.4 に示す。まず、有機溶剤アセトン、エタノール、純水の順に超音波洗浄した Si 基板の上に、膜厚 500 nm が得られるように、ポリシロキサンを回転数 3000 rpm、時間 10 sec でスピコートした。 t_1 分後、本研究で作製した GC マイクロギアモールドをポリシロキサン膜に押し付けた。 t_2 分後、モールドを離型することでマイクロギアパターンを形成した。その後、転写パターンを金属顕微鏡 [DM2500M, (株)ライカマイクロシステムズ] で観察し、断面プロファイルに触針式膜厚測定器 [SE1200, (株)小坂研究所] で測定した。

2.4 ポリシロキサン転写パターンの評価

GC マイクロギアモールドを用いた RTC-NIL によって得られたポリシロキサン転写パターンには、Fig.5 に示すように、残膜層が生じることがわかった。そこで本研究では、危険性がなく、残膜層が異方的に加工され、ポリシロキサンの主成分である SiO_2 の加工に適している ECR CHF_3 ガスを用いた ECR イオンシャワーを用いた残膜層除去プロセスを提案し、検討した。Fig.4 に示す転写パターン形成プロセスおよび、最適インプリント条件を用いて形成した転写パターンの残膜層を 3D-SEM で観察し、断面プロファイルを測定した。

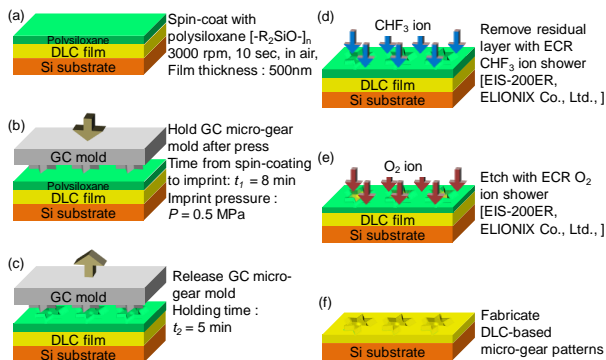


Fig.6 The fabrication process of the DLC-based micro-gear patterns in RTC-NIL method using the GC micro-gear molds

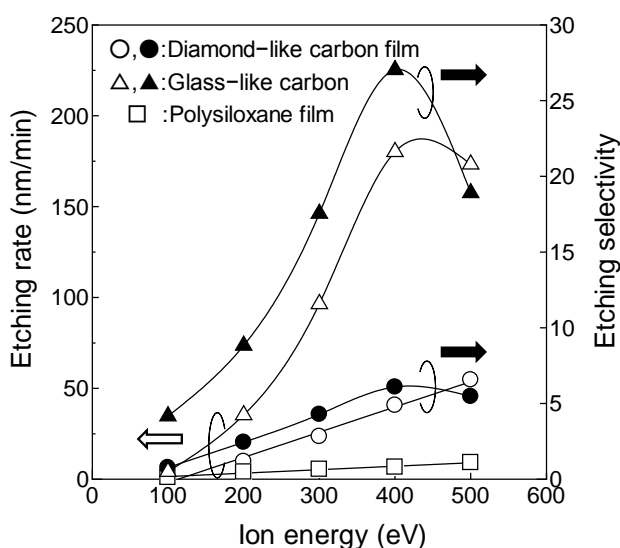


Fig.7 The dependence of the etching rate, and the etching selectivity on O_2 ion energy

2.5 残膜層除去プロセスを付加したガラス状炭素モールド室温硬化インプリント法によるDLCマイクロギアパターンの形成

本研究で作製した GC マイクロギアモールドを用いた RTC-NIL により DLC 膜にマイクロギアパターン形成を行った。DLC マイクロギアパターン形成プロセスを Fig.6 に示す。まず、超音波洗浄した DLC 膜上に、膜厚 500 nm が得られるようにポリシロキサンをスピコートした。つぎに、GC モールドを用いた RTC-NIL により、最適インプリント条件でポリシロキサン転写パターンを形成した。そして、その転写パターンの残膜層を最適除去条件で ECR CHF_3 イオンシャワーを用いて除去した。転写パターンをそのまま酸化マスクとし、最適加工条件で ECR 酸素イオンシャワー加工を行い、DLC 膜にマイクロギアパターンを形成した。その後、形成したパターンを 3D-SEM で観察した。

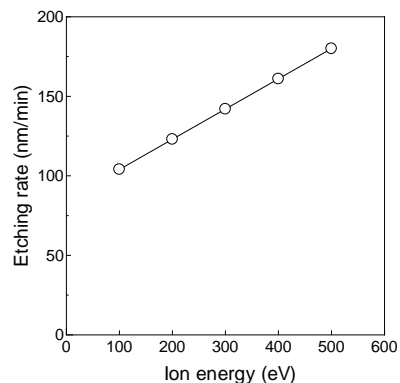


Fig.8 The dependence of the etching rate of polysiloxane film on CHF_3 ion energy

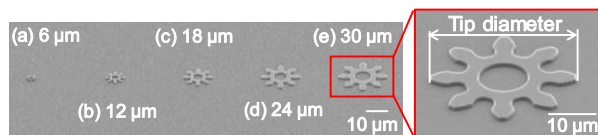


Fig.9 The SEM images of the GC micro-gear molds

3. 実験結果および考察

3.1 加工速度および選択比のイオンエネルギー依存性

ECR 酸素イオンシャワーによるポリシロキサン膜の加工速度 (□), GC の加工速度 (○), DLC 膜の加工速度 (△), そして、GC と DLC 膜それぞれに対するポリシロキサン膜の ECR 酸素イオン加工耐性を示す選択比 (●, ▲) のイオンエネルギー依存性を Fig.7 に示す。それぞれの加工速度はイオンエネルギーの増加とともにほぼ線形的に増加した。また、GC は DLC 膜よりも加工速度が速く、イオンエネルギー 400 eV で最大選択比 27 が得られた。これは、GC, DLC 膜に ECR 酸素イオンを照射することで物理的スパッタリングだけでなく、揮発性生成物 (CO , CO_2) を生成しながら加工する化学的スパッタリングも同時に行われるため、高い選択比が得られることがわかった。つぎに、ECR CHF_3 イオンシャワーによるポリシロキサンの加工速度のイオンエネルギー依存性について Fig.8 に示す。加工速度はイオンエネルギーの増加とともに線形的に速くなることがわかった。イオンエネルギーが増加すると、化学的スパッタリングより物理的スパッタリングの方が増加する¹²⁾。そのため、イオンエネルギー 400 eV 以上の場合、残膜層除去中に露出した DLC 膜表面にビームダメージを与えてしまう。逆に、イオンエネルギー 200 eV 以下の場合、エネルギーは低すぎるため、加工速度が得られない。以上のことから、ECR CHF_3 イオンシャワーのイオンエネルギー 300 eV を残膜層の最適除去条件とした。

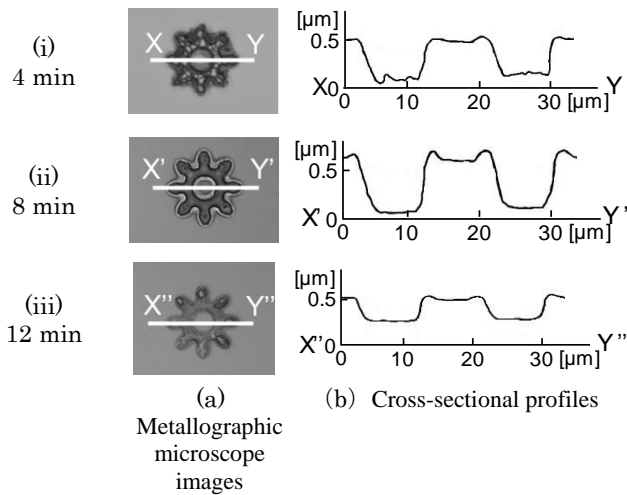


Fig.10 The metallographic microscope images and its cross-sectional profiles under t_1 of 4, 8 and 12 min

3.2 ガラス状炭素マイクロギアモールドの作製

本研究で開発した Fig.3 のプロセスを用いて作製した GC マイクロギアモールドの SEM 像を Fig.9 に示す. CAD ソフトで歯先円直径が 6, 12, 18, 24, 30 μm となるようにマイクロギアを設計した. 本研究で開発したプロセスにより高さが 600 nm の GC マイクロギアモールドが作製できた. このように, 選択比が 27 と高い GC をモールド材料に用いることで, 機能性デバイス応用を考えた GC マイクロギアモールドを作製できた.

3.3 インプリント条件の検討

本研究で作製した歯先円直径 30 μm の GC マイクロギアモールドを用いてインプリント条件を検討した. スピンコートからインプリントまでの時間: $t_1 = 4, 8, 12$ min と変化させた場合に RTC-NIL により得られたポリシロキサン転写パターン of の金属顕微鏡像および断面プロファイルを Fig.10 に示す. $t_1 = 8$ min の場合, GC モールドの形状を反転した高精度なパターンが得られ, インプリント深さが最も深いことがわかった. $t_1 = 4$ min の場合, インプリント深さは深かったが, ポリシロキサンの硬化が不十分で転写パターンの形状が歪むことがわかった. $t_1 = 12$ min の場合, ポリシロキサンの硬化が進行し過ぎたため, インプリント深さが浅いことがわかった. モールドを保持する時間: $t_2 = 1, 5, 10$ min と変化させ場合に RTC-NIL により得られたポリシロキサン転写パターン of の金属顕微鏡像および断面プロファイルを Fig.11 に示す. $t_2 = 5$ min の場合, GC モールドのパターンが高精度に転写され, インプリント深さが最も深いことがわかった. $t_2 = 1$ min の場合, ポリシロキサンの硬化が不十分で転写パターンの形状が歪むことがわかった.

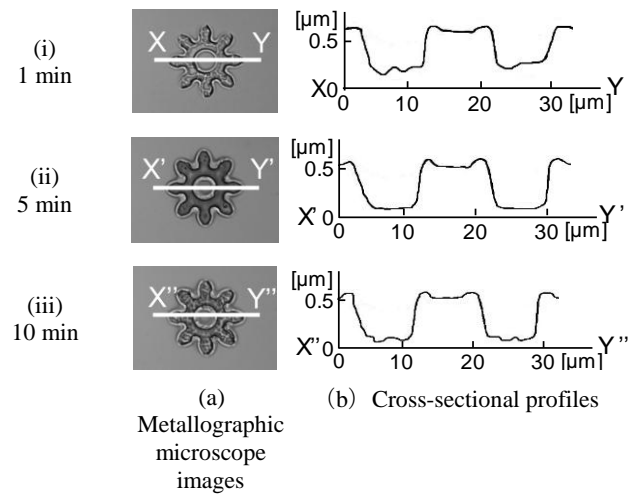


Fig.11 The metallographic microscope images and its cross-sectional profiles under t_2 of 1, 5 and 10 min

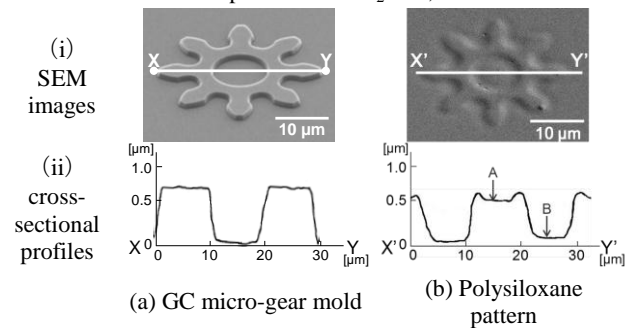


Fig.12 The SEM images and its cross-sectional profiles of the GC micro-gear mold (a) and the polysiloxane pattern in RTC-NIL method using the GC micro-gear molds (b)

$t_2 = 10$ min の場合, ポリシロキサンの硬化が進行し過ぎたため, モールドの離型が困難になり, 転写パターンの形状が歪むことがわかった. 以上から, $t_1 = 8$ min, $t_2 = 5$ min を最適インプリント条件とした.

3.4 ポリシロキサン転写パターンの評価

本研究で作製した歯先円直径 30 μm の GC マイクロギアモールドを用いた RTC-NIL により, ポリシロキサン膜にマイクロギアパターンを形成した. 本研究で作製した歯先円直径 30 μm の GC マイクロギアモールド (a) を用いた RTC-NIL により得られた DLC 膜上のポリシロキサンの転写パターン (b) の SEM 像および断面プロファイルを Fig.12 に示す. インプリント条件は 3.3 節で見出した最適条件を用いた. 図に示すように, モールド形状を反転したポリシロキサン転写パターンが得られた. 断面プロファイルから, インプリント深さ (A-B) が約 400 nm あることがわかった. 以上のことから, 膜厚は 500 nm なので, 残膜層は約 100 nm であることがわかった. 以上から, ECR CHF_3 イオンシャワーを用いた残膜層の最適除去条件は 300 eV で 50 sec だとわかった.

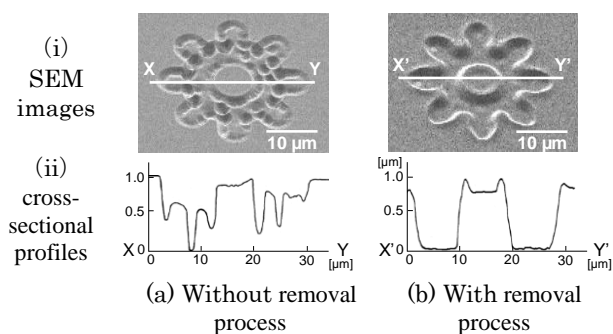


Fig.13 The SEM images and its cross-sectional profiles of the DLC-based micro gear patterns in RTC-NIL method after ECR ion shower etching

3.5 残膜層除去プロセスを付加したガラス状炭素モールド室温硬化インプリント法によるDLCマイクロギアパターンの形成

本研究で作製したGCマイクロギアモールドを用いたRTC-NILにより、DLC膜にマイクロギアパターンを形成した。本研究で作製した歯先円直径30 μmのGCマイクロギアモールドを用いたRTC-NILを後、ポリシロキサン転写パターンの残膜層除去プロセスなし(a)と除去プロセスあり(b)のECR酸素イオンビーム加工後のDLCマイクロギアパターンのSEM像および断面プロファイルを示す。図に示すように、ポリシロキサン転写パターンの残膜層除去プロセスなしより、残膜層除去プロセスありの方が歯先円直径30 μm、パターン深さ900 nmの高精度なマイクロギアパターンが得られた。残膜層除去プロセスなし場合、ポリシロキサンとDLC膜の加工速度が異なるため、残膜層がない部分が先に加工され、Fig.13(a)の断面プロファイルに示す形状がDLCマイクロギアパターンに形成されたと考える。残膜層除去プロセスありの場合、DLC膜が露出しているため、DLC膜は均一に加工され、Fig.13(b)の断面プロファイルに示すモールド形状を反転した高精度なDLCマイクロギアパターンが得られたと考える。以上の結果から、高精度なDLCマイクロギアパターンを得るには残膜層除去プロセスが重要であることがわかった。そして、インプリントで機能性デバイスの応用を考えたDLCマイクロギアパターンの作製プロセスを開発できた。

4. おわりに

本研究で開発したポリシロキサンを用いたGCマイクロギアモールドの作製プロセスにより、機能性デバイス応用を考えた歯先円直径6, 12, 18, 24, 30 μm、高さ600 nmのGCマイクロギアモールドを作製できた。作製したモールドを用いたRTC-NIL

の最適インプリント条件が、スピコートからインプリントまでの時間： $t_1 = 8 \text{ min}$ 、モールド保持時間： $t_2 = 5 \text{ min}$ のとき、得られたポリシロキサン転写パターンはモールド形状を反転した高精度なパターンが得られた。しかしながら、約100 nmの残膜層をもつことがわかったため、ECR CHF_3 イオンシャワー加工を用いた最適除去条件の300 eVで残膜層を除去した。残膜層の除去プロセスを付加したことで歯先円直径30 μm、パターン深さ900 nmの高精度なDLCマイクロギアパターンが形成できた。

本研究で開発したRTC-NILプロセスが、マイクロマシンなどの機能性マイクロ・ナノデバイスの生産ラインに用いられる可能性が大いに期待される。

新規性・特許性

本研究で作製したGCモールドでポリシロキサンを用いたRTC-NILを行うことに新規性がある。

また、GCマイクロギアモールドRTC-NILにより、DLC膜にマイクロギアパターンの形成を行うことに特許性がある。

謝辞

本研究の遂行にあたり、適切なお指導を賜った独立行政法人国立高等専門学校機構 舞鶴工業高等専門学校 電子制御工学科 准教授 清原 修二 博士に深甚な感謝を示します。

また、本研究の実験試料の分析にご協力をいただいた(株)エリオニクス応用技術課 田口佳男氏、杉山嘉也氏、小俣有紀子氏に甚大なる謝意を表します。

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費基盤研究(A) 90226952 および豊橋技術科学大学高専連携教育研究プロジェクトの研究助成によるものである。

参考文献

- 1) B. Bhushan, *Microelectronics Engineering.*, **84B**, pp.387-412 (2007)
- 2) S. Y. Chou, P. R. Krauss and P. J. Renstrom, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, pp.3114-3116 (1995)
- 3) K. Nakamatsu, K. Watanabe, K. Tone, H. Namatsu and S. Matsui, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B23**, pp.507-512 (2005)
- 4) S. Kiyohara, M. Fujiwara, F. Matsubayashi and K. Mori, *J. Materials Sci. Materials in Electronics*, **17**, pp.199-203 (2006)
- 5) S. Kiyohara, T. Kashiwagi, *et al.*, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **7**, pp.772-776 (2009)
- 6) S. Kiyohara, S. Araki, *et al.*, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **22**, pp.183-188 (2011)