

# フोटポリマー懇話会 ニュースレター

No.61 January 2013



## 年初に思う

— 必要は発明の母 —

関西大学化学生命工学部 教授、日本接着学会 会長

越智 光一

高熱伝導材料の熾烈な開発競争が続いている。当初、LSIの小型化・高密度化にともなう発熱の除去、あるいはパワーデバイスからの放熱効率の向上などの目的で研究されていた高熱伝導性材料は、あっという間に白物家電用モーターから携帯電話・自動車までありとあらゆる分野で要求される重要な材料に成長した。いまでは電気絶縁材料の高熱導電化だけではなく、導電性材料でも更なる高熱伝導化が強く要求されるようになってきている。A社は $OW/mk$ 、B社は $\Delta W/mk$ の電気絶縁材料を上市するらしいなど情報が飛び交っている。接着剤もその枠外にいることはできない。絶縁性および導電性接着剤の両方で高熱伝導材料が求められ、その開発のための研究が多くの企業や公的機関で行われている。

高熱伝導材料の基本組成は、エポキシ樹脂やアクリル樹脂などの高分子材料中に高熱伝導性の絶縁性セラミックス（BN、 $Al_2O_3$ など）や導電性金属（Agなど）を分散させたものである。熱伝導率が $10W/mK$ 程度より低い材料の場合には、セラミックスや金属の充填量は比較的少なく、マトリックス樹脂の分子鎖の配向性や充填密度がその性能に大きく影響する。熱伝導率がそれ以上に高い材料の開発では、セラミックスや金属の充填量が多くなり、これらの充填材自身の熱伝導率や分散性、熱伝導パスの形成状態がより重要な問題となる。

一般論としては、高熱伝導材料に用いられるセラミックスや金属粒子は比較的粒径の大きいものの方が効率がよいとされてきた。これは、樹脂層が高熱伝導化のボトルネックになっていると考えれば、樹脂と充

填材の界面の少ない系ほど効率的に高熱伝導化が可能との考えによるのであろう。しかし、最近の電子部品や光学部品の製造分野においては、アンダーフィルや多層LSIチップの固定、導電性接着剤などは非常に微細あるいは薄層での使用が要求されるようになっており、必然的に高熱伝導充填材も微細化せざるを得ない。導電・絶縁いずれの接着剤においても、サブミクロンあるいはナノオーダーの微粒子による高熱伝導化を達成することが必要となる。最近の学会発表や論文にもナノオーダーの銀粒子のパーコレーションとシンタリングにより導電・導熱パスを形成した高導電・高熱伝導材などが報告されるようになってきている。また一方では、セラミックス微粒子表面でのマトリックス樹脂の自己組織化による効率的な高熱伝導化なども報告されはじめている。

始まりは工業的な要求の解決が目的であったが、その開発過程で新しい技術が工夫されたり、新しい現象が発見されたりしつつある。これにより高分子と金属あるいはセラミック微粒子からなる複合材料の構造制御への新しい考え方が開かれつつあるように思う。

「必要は発明の母」というのは言い古されたことわざであるが、よく的を射た言葉なのだと感じている。

接着剤ではないが、封止材やコーティング剤で、最近、「透明高分子材料の高熱伝導化はできないのですか。」と聞かれることがある。液晶ポリマーの繊維など特殊な例外を別とすれば、一般の高分子材料の熱伝導率は、高いものでも $1W/mK$ 以下である。それ以上の高熱伝導化を目指すのであれば、上記のように高熱伝導率のセラミックスや金属との複合化が必要とな

る。上記の問に対しては、「セラミックスや金属との複合体では界面での乱反射が避けられませんから、透明高分子材料の高熱伝導化は難しいでしょう」と答えてきた。しかし、フォトポリマーの分野ではある波長の光に透明な充填材は珍しいものではないようである。先日、商社の方から紫外線が透過する無機充填材を見せていただいた。「充填系高分子で、可視光で不透明に見えてもある波長域の紫外線には透明です。」との話であった。充填系高分子でも紫外線硬化が可能なのだろうと思う。残念ながら、その充填材の組成や構造は教えて貰えなかった。

しかし、熱伝導率の高い無機充填材で特定波長の光を透過させる材料は、私が知らないだけで、本当は存在するのかもしれないと思った。高分子マトリックスの屈折率をコントロールしてその充填材に近づければ、界面での乱反射を押さえることが可能となる。もしかしたら、特定の波長の光に透明な高熱伝導高分子複合材料も創ることは可能なのかと、夢のようなことをぼんやり考えている。

いずれにしろ、「必要は発明の母」である。しかも世界は広い。何処かで、誰かが、新しい着想で新しい技術を開発しているかもしれない。

年頭に当たって、自分も何か新しいアイデアでの技術を実現するつもりで、今年も努力したいものと思っている。大きなアイデアでなくても小さなものでも、毎年の積み重ねの中からいつかインパクトのある技術が生み出せると信じている。



## 【研究室紹介】

### 東北大学 多元物質科学研究所 高分子・ハイブリッド材料研究センター

光機能材料化学研究分野 教授 中川 勝

#### 1. はじめに

多元物質科学研究所は、50年以上の歴史をもつ旧3研究所（選研・素材研、科研、非水研・反応研）を平成13年4月に統合して発足させた東北大学附置研究所の1つです。多元物質科学とは、無機・有機・生体などの物質を融合した多元的物質の科学という意味のみならず、一つの見方にとらわれず物理、化学、生命、工学、環境科学など様々な学問的視野を融合した新しい物質科学の創出を目指すものです。固体基板上の光反応性有機単分子膜による液晶配向制御、液体光移動、ナノ粒子の選択吸着制御、選択的金属化などの筆者の研究経験から、1ナノメートル程度の有機単分子膜でなにごとまでできるかを主題に取り上げ、界面機能分子制御の学理追究と実学応用を目指す、単分子膜工学を基盤とした光機能材料化学研究分野を運営しています。当研究室では、パターンサイズとデバイス面積の制約を受けにくいナノインプリント技術が微細加工の基盤技術として先進ものづくりの一活路になると信じて、基板-レジスト界面の密着層、レジスト

-モード界面の離型層に着目した研究を進めています。レジストの加工サイズが小さくなればなるほど界面機能分子制御の学理が不可欠であると考えているからです。“光でつける”、“光でつくる”、“光でみる”、“光を制御する”をキーワードにしてナノインプリントリソグラフィに関する材料化学の研究活動を行っています。以下に研究内容の一部を紹介致します。

#### 2. 光反応性密着分子層を特徴とするナノインプリントリソグラフィ技術

必要は発明の母。まさにこの言葉が当てはまる研究のスタートでした。磁性金属フィラーを磁場配向させた異方導電高分子膜の特性を調べるために、ミクロンサイズの評価電極パターンが当時必要でした。フォトリソとリフトオフで評価電極を作製することを考えましたが、研究室で評価電極をたくさん作るのは容易ではありませんでした。調べてみると、プリント配線基板などはフォトリソとウエットエッチングで銅配線が作られ、その加工精度が下限約20 $\mu$ mであったことに

着目しました。反応性に富む極性基を含むフォトレジストを水系のウエットエッチングに使用しているのが問題なのでは？それが契機です。フォトリソにとられず、ウエットエッチングに適したオール炭化水素のレジスト膜を熱ナノインプリントで加工できないかと着想したわけです。レジストに単なるポリスチレンを選びましたが、金属表面との密着性が悪い。その密着性を反応性単分子膜で補強する試みを行いました。その結果、金属薄膜を100nmの水平解像度でウエットエッチング加工が行えることを実証しました。密着単分子膜を選択すれば、同じレジスト成型条件で、金、銀、銅、クロムを成型できます。反応性単分子膜とレジスト層界面でグラフト高分子層が数ナノメートル形成されていることがわかり、サイドエッチングによりミクロンの金属線幅をサブミクロンへ欠陥なく細線化できることを示し、ミクロンサイズの線幅のモールドからサブミクロンサイズの金属線幅の透明導電膜を連続成型するための基本原理を検証できました。グラフト高分子層の存在は、金の電解析出の選択性改善につながり、現在、最小100nmの金属バンプの作製ができるようになってきました。本技術を発展させ、負の屈折率材料などの特異な光学特性を示すメタマテリアルの研究を進め、線幅50nm、ギャップ20nm程度の金の配列体の光学特性を調べています。

### 3. 凝縮性ガス利用光ナノインプリントリソグラフィに適した光硬化性組成物

半導体や磁気記録媒体の製造で、紫外線照射により光硬化性組成物をシリカモールドで成型してレジスト材料として利用する試みが行われている。ナノインプリント技術は単純な型押し技術であるが、line width roughness (LWR) やline edge roughness (LER) 等のレジスト形状に優れるため、シングルナノ領域に至る極微細加工まで注目されている。当研究室では、高スループット製造につながるモールド空隙に光硬化性組成物の高速充填が可能な凝縮性ガス1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン (PFP, HFC-245fa) 雰囲気下での光ナノインプリント成型に適した光硬化性組成物の開発を進めている。PFP雰囲気下では高速充填が可能な他に、離型力の低下、光硬化性組成物の粘度低下、モールド表面の汚染抑制効果の発現が認められている。しかし、硬化レジストパターンの高さの減少などが観察され、レジスト形状に与える悪影響が懸念されていた。ある特定範囲の溶解度パラメータを有する有機化合物が特異的に大量のPFPガスを吸収することがわかり、高粘度の光硬化性組成物の使用や溶解度パラメータから主モノマーを選定し直しにより、形状追従性の高いレジストパターンを形成できることを示しました。ハーフピッチ22nmのパターンでLERとLWRが2.0nm程度のレジストパターン形成に成功しています。ま

た、光硬化性組成物を用いることでモールド表面の離型層と硬化樹脂のはく離挙動を評価することが可能になり、離型剤分子の種類や離型層の形成方法、光硬化性組成物の主成分によりモールド表面の光硬化性組成物成分の吸着挙動の可視化を行い、光硬化性組成物の更なる改良を進めています。PFPガスの凝縮液体層やフルオロアルキルアルコールの液体層がモールドレジスト界面に離型促進層として形成させることにより離型エネルギーが低下する現象を見出しています。液体モノマーをはじめとする有機媒体での機能分子の表面偏斥の科学をさらに研究する必要があると考えています。最近、離型剤処理を施していないシリカモールドで成型できる光硬化性組成物を開発し、その離型機構の分子論的解明を目指しています。

### 4. 東日本大震災を経験して

筆者は2008年10月に現職に着任して、ようやく研究室の研究設備や体制が整ったと思った頃、2011年3月11日に東日本大震災に遭いました。着任する前から仙台地区は宮城県沖地震が定期的にかかることは知っていたため、95%近くの確立で近いうちにマグニチュード8クラスの地震が起こると思っていました。それ故、研究設備の耐震対策や有事の際の連絡方法等を月一度の研究室での安全に関するミーティングで話し合う場を設けていました。しかし、今回の震災は想定を超えるものでした。筆者の研究室は軽量鉄骨6階建て耐震棟の6階にあります。0.5トンのエアサス方式の光学台が飛び、壁に突き刺さったり、0.2トンの引張試験機を載せた架台が1m振幅したり、ドラフトチャンバーが1m飛び出て水道管とガス管をせん断したりしました。そのことから想像できるように非常に大きなダメージを受けました。耐震ゲルマットを使用した装置類の固定により半分の装置は実験台からの転落を免れましたが、内部素子の損傷などの被害がありました。実体験を踏まえ、全ての実験台と実験機器の床固定を徹底的に行い、避難通路の確保の対策を取りました。特に、高層階では建物の壁が斜めに傾くので腰より高い設置物については、XYZの3軸で固定をする対策を講じています。懐中電灯の設置、地震警報装置の設置、一時的な使用の薬品トレイや天秤類のゲルマットによる転落防止策を講じています。全国大学の安全関係担当者の講習会で震災後の地震対策例として紹介されました。今回の震災で一番大切であると思ったことは、有事の際のことを日頃から話し合うこと、それが研究室の通常の安全対策に役に立つということです。

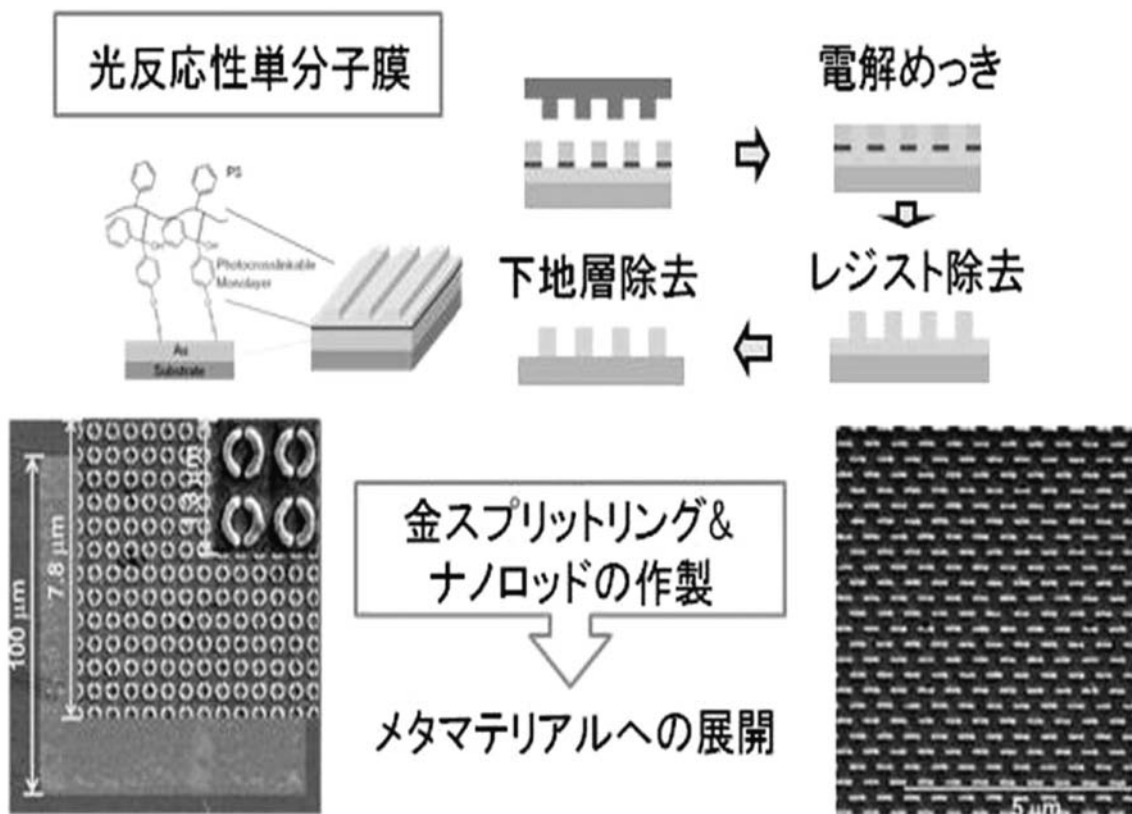
### 5. シングルナノパターンニング研究グループの発足

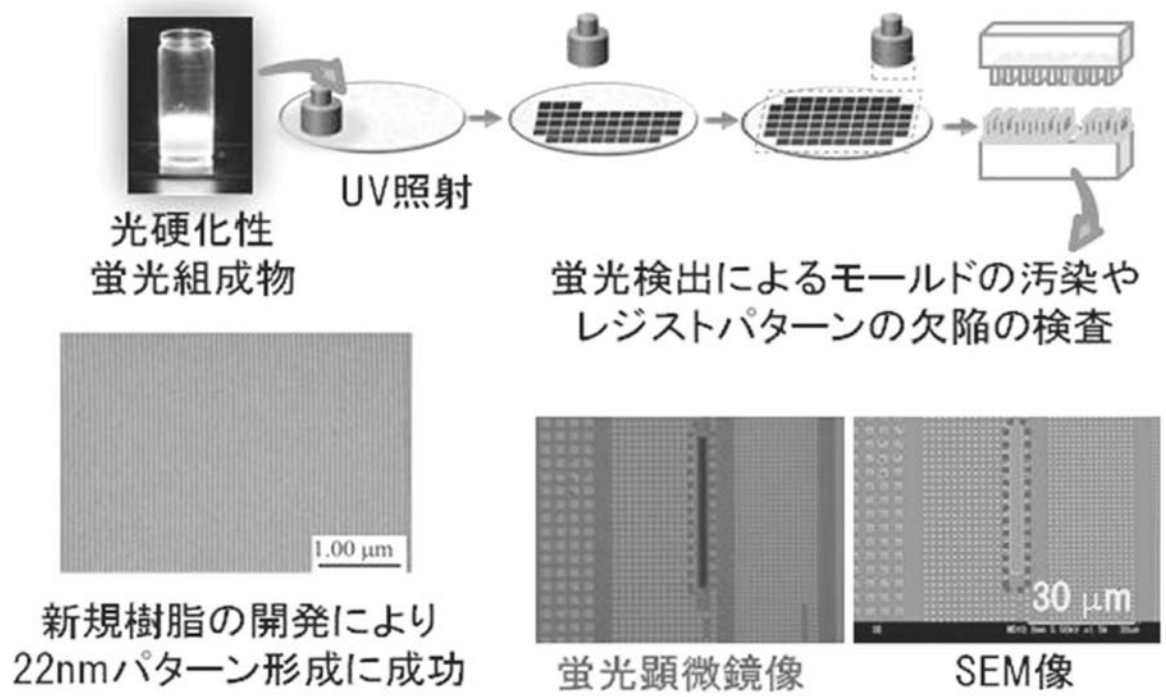
2020年にフラッシュメモリなどの分野では10nm以下解像度が要求されており、シングルナノサイズのパ

ターンニング技術の開発が急務となっている。電子線リソグラフィによる微細加工だけでなく、ヘリウムイオンビームを利用したリソグラフィやナノインプリントリソグラフィ、ブロックコポリマーの自己組織化を利用するDirected Self-Assembly (DSA) などの研究が世界ではじめられている。国内でシングルナノパターンの研究基盤を作ることを目的に、2013年1月から応用物理学会の新領域として、「シングルナノパターンニング研究グループ」を発足させました。委員長に兵庫県立大学松井真二教授、副委員長に東北大学の私が就任し、東工大、阪大、京大、群馬大、早稲田大、産総研、物質材料機構からの運営委員が学術界のメンバーとなっています。さらに、材料、マスク、計測、デバイスの複数の企業運営委員とともに、新領域を進めていきます。2013年2月1日に発足シンポジウムを東工大大岡山キャンパスで行います。詳しくは、シングルナノパターンニング研究グループのホームページをご覧ください。

6. おわりに

当研究室では、界面機能分子制御の学理追求と実学応用を目指し、単分子膜工学を主軸としたナノインプリント技術を基盤技術として、材料・デバイス開発を進めています。本項では、“光でつける”光反応性単分子膜、“光でつくる”光ナノインプリントリソグラフィ、“光でみる”蛍光レジスト材料、“光を制御する”メタマテリアル材料を簡単に紹介させていただきました。フォトポリマーのナノ空間での硬化挙動、硬化させたナノパターンの力学物性や反応性ガス耐性など新しいサイエンスが必要な時代に突入しています。今後ともご支援、ご鞭撻賜れば幸いです。どうぞよろしくお願い致します。





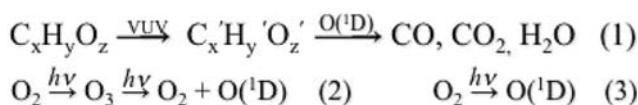
【新商品・新技術紹介】

エキシマ有機物洗浄装置「EXC-1201-DN」

株式会社デアネヒステ 代表取締役 中尾 正史\*  
E-mail:nakao.masashi@dernaechste.com

エキシマ光により有機物の分解・燃焼除去が可能なことはよく知られている。弊社がウシオ電機との共同研究をもとにして、インプリント用モールドを洗浄再生することに特化して開発したエキシマ有機物洗浄装置について紹介する。

インプリント技術は次世代リソグラフィの一つになると期待され、にわかに注目されてきている。インプリント用モールドは繰り返し使われる事により、表面の凹凸形状の中にレジストの残滓や細かいゴミなどが蓄積されて、パタン転写に影響を及ぼすようになるが、これまで有用な洗浄手段がなかった。弊社は真空紫外光 (vacuum ultraviolet; VUV,  $\lambda = 172\text{nm}$ ) に着目し、特に酸素雰囲気濃度を制御することにより、効果的なモールド洗浄装置を開発し、モールドの再生を可能にした。



VUVによる有機物の洗浄メカニズムは式(1)に示したような2段階で行われる<sup>1)</sup>。第一段階ではVUV照射により化学結合が切れて、有機物の部分的な分解が起こる。さらに(2)及び(3)式で発生した一重項酸素により分解された有機物が燃やされて、主には二酸化炭素と水となり、最終的には大気中に放出される。UVオゾン洗浄も同様なプロセスで洗浄が行われるが、一重項酸素の発生は(2)式のみでしか行われず、VUVと比較すると10分の1程度の発生量でしかない。それ故に洗浄効果もVUVの方がUVの10倍程度になる事が、別途行った比較実験で明らかにされている。

図1にVUV洗浄装置の写真を示す。VUV光源はXe励起ダイマー型のいわゆるエキシマランプで、波長172nm、出力10mW/cm<sup>2</sup>である。この波長は反応式(1)~(3)に示したように効率の良い有機物の分解と一重項酸素の発生を行うのに適している。この装置では主に次の4つのパラメーターが変えられるようになっている。照射時間 ( $t_{VUV}$ )、基板温度 ( $T_{sub}$ )、試料室の酸素濃度温度 ( $c_o$ )、光源から試料までの距離 ( $d_{RD}$ )、の4因子である。装置開発に関する一連の報告<sup>2-4)</sup>の中から興味ある結果を次に述べる。

各種レジストに対するVUVのエッチング(アッシング)結果を図2に示す。インプリント用レジストとして、PAK(UV用)とPMMA(熱用)、及び電子ビーム描画用のZEP、フォトレジストのAZを選び、照射条件は $T_{sub}=25^\circ\text{C}$ 、 $t_{VUV}=3\text{min}$ 、 $c_o=20.9\%$ 、 $d_{RD}=3\text{mm}$ とした。エッチングレートはPMMA、PAK、ZEP、AZの順に、それぞれ29.4、17.0、9.2、3.2nm/minであった。照射距離が近いほど、また基板温度が高いほど、エッチング量は増大する。最も興味あるのは酸素雰囲気濃度である。図3にはZEPとPMMAのVUVによるエッチング量の酸素濃度依存性を示した。照射条件は $T_{sub}=50^\circ\text{C}$ 、 $d_{RD}=3\text{mm}$ 、 $t_{VUV}=3\text{min}$ である。いずれも8%付近でピーク値を示した。このピークの理由は基板表面の酸素濃度及びVUV照射による一重項酸素の発生量を考慮すると理解できる。すなわち、酸素濃度が増加するにつれて、基板表面近傍で発生する一重項酸素も増加し、それに基づくエッチング効果も大きくなる。しかし酸素濃度が増えすぎるとVUVは光源近くで吸収されるため基板表面近傍に到達する光量が減少し、有効な一重項酸素の濃度も減少する。結果として、照射距離が3mmの場合、酸素濃度8%付近で効果



図1. エキシマ洗浄装置

が最大になる。

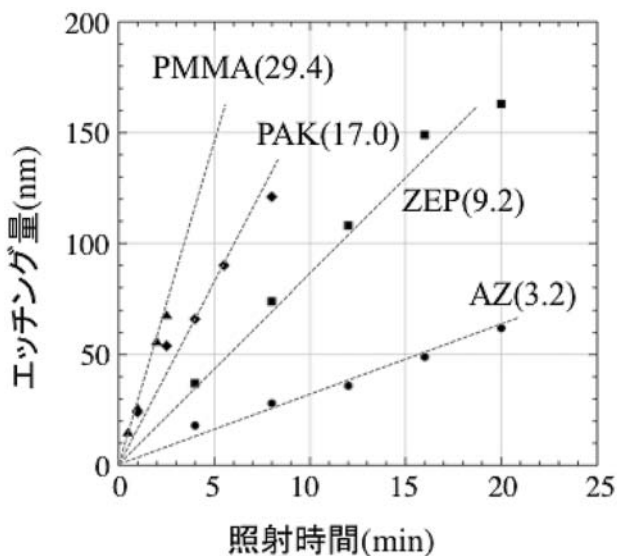


図2. 各種レジストのエキシマによるエッチング

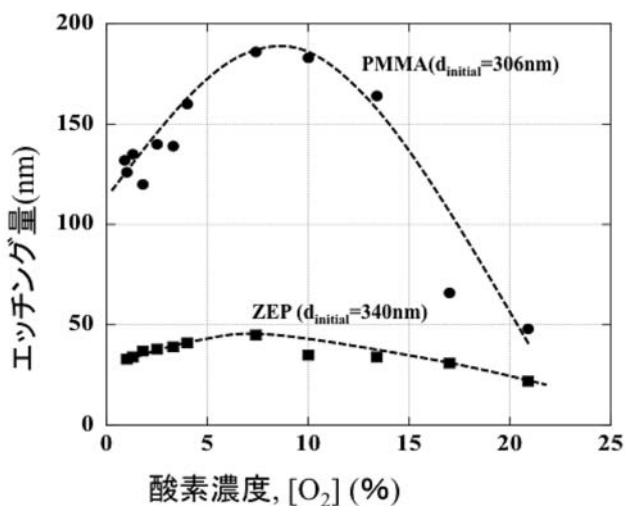


図3. VUVによるエッチング量の酸素濃度依存性

図4にUVインプリント用の石英モールドと熱インプリント用のNi電鍍を、照射条件がそれぞれ  $T_{sub}=25^{\circ}C$ 、 $t_{VUV}=10min$ 、 $c_o=20.9\%$ 、 $d_{RD}=2mm$ 、及び  $T_{sub}=150^{\circ}C$ 、 $t_{VUV}=300min$ 、 $c_o=8\%$ 、 $d_{RD}=2mm$  で洗浄した例を照射前後の顕微鏡写真で示した。照射後にはほぼ完全な樹脂の除去が確認され、引き続きインプリント転写用として用いることが出来た。

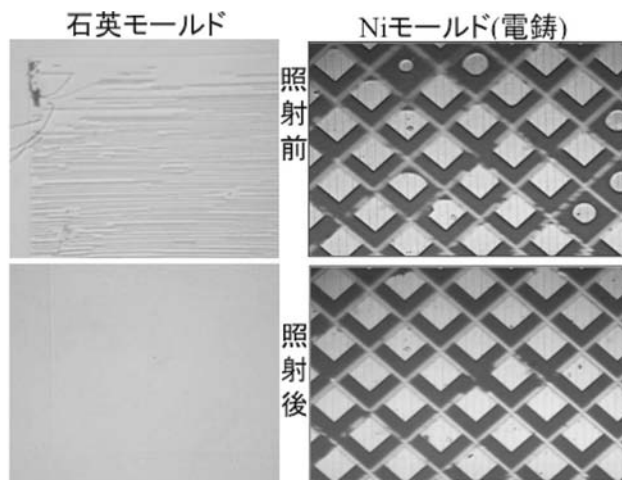


図4. VUV照射前後のモールドの顕微鏡写真

最近の環境重視の風潮により、洗浄後の廃液処理にコストのかかる酸・アルカリや有機溶媒による湿式的な洗浄と比較して、本技術による乾式洗浄は基本的には燃やされ、無害なガスとなるために廃棄物でないクリーンな洗浄法である。環境への負担はほとんどない無公害な方法としても今後増々重要な洗浄技術となることは間違いない。

参考文献

- 1) M. Yamaguchi, T. Wallow, Y. Yamada, R. -H. Kim, J. Kye, H. J. Levinson, J. Photopolym. Sci. Technol. 21 (2008) 697.
- 2) M. Nakao, M. Yamaguchi and S. Yabu, J. Nonlinear Optical Physics & Materials, 19(2010) 773.
- 3) M. Nakao, M. Yamaguchi and S. Yabu, Proc. SPIE 7972, (2011) 79722M.
- 4) M. Yamaguchi, M. Nakao and S. Matsuzawa, SPIE Advanced Lithography, 7972(2011) 49.

兼務；独立行政法人情報研究機構主任研究員  
(nakao\_masashi@nict.go.jp)



## 【会告】

### 【第196回講演会】

日時：1月22日(火) 13時～17時

会場：大阪科学技術センター405

大阪市西区鞠本町1丁目8番4号

テーマ：『UV硬化システムにおけるトピックス』

プログラム：

1) UV硬化を活用した高精度・高耐久性スクリーン印刷版の開発と導電性回路形成

大阪府立大学 白井正充氏

2) 相分離を利用した光硬化型材料の物性設計

東亜合成(株) 佐々木裕氏

3) 高耐候UV硬化型無機有機ハイブリッド樹脂の

設計とその用途展開 DIC(株) 高田泰廣氏

4) UV硬化時の硬化収縮低減に対する材料

アプローチ 大阪有機化学工業(株) 猿渡欣幸氏

参加費：会員：1社2名まで無料(要、会員証呈示)

非会員：3,000円、学生：2,000円

(いずれも予稿集代を含む)

申込方法：

ホームページ(<http://www.tapj.jp>)のメールフォームにて送信、又は氏名・所属・連絡先を明記の上

FAXにて事務局(043-290-3460)まで。

定員：95名(定員になり次第締め切ります)

### 【平成25年度総会ご案内】

下記の通り平成25年度フォトポリマー懇話会総会を開催します。

ご出席いただきたくお願いいたします。

フォトポリマー懇話会会長 鴨志田洋一

日時：4月18日(木) 13時から

会場：森戸記念館 第一フォーラム

議事：

1. 平成24年度事業報告承認の件

2. 平成24年度収支決算ならびに

年度末貸借対照表承認の件

3. 平成25年度事業計画および予算案承認の件

4. その他

### 【第197回講演会】

日時：4月18日(木) 13時30分から

会場：森戸記念館 第一フォーラム

テーマ：『次世代リソグラフィ技術の展開』

プログラム：

1) 先端レジスト材料の動向

大阪大学 遠藤政孝氏

2) ナノインプリント技術の最前線

産総研 廣島洋氏

3) 自己組織化(DSA)技術

東芝 浅川鋼児氏

参加費：会員：1社2名まで無料(要、会員証呈示)

非会員：3,000円、学生：2,000円

(いずれも予稿集代を含む)

申込方法：

ホームページ(<http://www.tapj.jp>)のメールフォームにて送信、又は氏名・所属・連絡先を明記の上

FAXにて事務局(043-290-3460)まで。

定員：95名(定員になり次第締め切ります)



編集者 坪井當昌

発行人 鴨志田洋一

発行所 フォトポリマー懇話会事務局

〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33

千葉大学工学部情報画像工学科 微細画像プロセス工学研究室内

電話/FAX 043-290-3460

URL：<http://www.tapj.jp/>

2013年1月16日発行