

メチル型ポリシルセスキオキサンを用いた ナノインプリントの提案

安井 学, 塩尻大士, 黒内正仁, 金子 智 (電子技術部 電子材料グループ)

1. はじめに

近年, マルチスペクトルイメージングにおいて分光性能の向上, 化学センシングでは蛍光反応の高感度化, 太陽電池では発電効率を著しく向上させる局在表面プラズモン共鳴(LSPR)が注目されている. LSPR を起こさせるには, 数百 nm オーダーの金属ナノ周期構造が必要となり, 紫外から赤外までの広範囲の光に対応できるアルミナノ周期構造が幅広く研究されている.

一般的なアルミナノ周期構造の作製は, 塩素系ガスに耐性を持つアモルファス酸化シリコン (a-SiO₂) をエッチングマスクとして, 図 1 のような工程が必要とされる. この a-SiO₂ のパターンニングには, (1) a-SiO₂ の成膜, (2) リソグラフィによるエッチングマスク作製, (3) a-SiO₂ のドライエッチングの 3 ステップが必要とされ, 工程の多さがマスク形状の転写誤差を引き起こす問題がある.

一方, シロキサン結合の終端に水素を付けた水素シルセスキオキサン (HSQ) を用いた室温ナノインプリントは, 図 2 のようなパターン形成と架橋の 2 工程で構成されている. ただし, HSQ は加水分解を受けやすく, 化学的に不安定な材料である.

そこで我々は, 化学的に安定な有機-無機ハイブリッド材料として, シロキサン結合により耐熱性, 硬度などの無機特性を有し, 有機官能基により様々な有機特性を有するメチル型ポリシルセスキオキサン (Me-PSQ) を用いることとした. 本報告では, 高沸点溶媒に溶解した Me-PSQ を用いた室温ナノインプリントによるパターンの転写性と Me-PSQ の有機官能基の分解とシロキサン化で重要な架橋法について検討した結果²⁾を紹介する.

2. 実験方法

2.1 金型の作製

ナノインプリントに必要な金型を作製するため, まず, HSQ 製原盤を以下の方法で作製した. HSQ には, 広く使用されている FOX15 (ダウコーニング社製) を用い, シリコン基板上に FOX15 を 4000rpm で 30 秒間スピコートした後, 90°C で 2 分間ベーキングした. FOX15 に対する電子線描画には ELS-S50 システム (ELIONIX INC.) を用い, 電子線描画条件として, 電流値: 1 nA, 1 mm 角の描画領域で 350 μC/cm² のドーズ量とし, 描画パターンは 800nm 周期のライン状パターンである. 描画後, 2.38% 水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 溶液で 30 分間現像し, 超純水で 1 分間リンスした.

次に, コンタクトレンズにも使用されているポリジメチルシロキサン (PDMS) に, HSQ 原盤上の 800 nm 周期のライン状パターンを転写し, PDMS 金型を作製した. 具体的な方法として, 紫外線硬化型 PDMS である KER-4690AB (信越化学工業) のベース樹脂と硬化剤を混合し, 真空チャンバー内で気泡を除去, その後, HSQ 製原盤に脱気した PDMS を流し込み, アライナー (MA-20, 株式会社ミカサ) を用いて, 波長 350nm の紫外線で 3150m J/cm² を照射し, PDMS を架橋させた. 架橋後, HSQ 製原盤から PDMS を剥離し, PDMS 金型を得ている.

2.2 ナノインプリント

ナノインプリント材料には, 高沸点溶媒のジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート (DGMEA) に溶解した Me-PSQ (SR-13H (小西化学工業 (株))) を用いた. スピコートでシリコン基板上に SR-13H 溶液を塗布し, その上に PDMS 金型を載せ, 圧力: 1 MPa を 10 分間加えて, ナノインプリントを実施した. そして, PDMS のガス透過性を利用し, DGMEA を揮発させ, PDMS 金型をシリコン基板から剥がすことにより, シリコン基板上に 800 nm 周期のライン状 PSQ パターンを形成した.

2.3 Me-PSQ の架橋

作製した PSQ パターンを架橋させる方法について検討するため, 200°C で 10 分の熱処理の場合と電子線照射量を変化させた場合について, 走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察を行った.

3. 結果と考察

HSQ 原盤から PSQ パターンへの転写イメージを図 3 に示す. 800nm 周期のパターンでは, HSQ 原盤の線幅である 397nm が, PSQ パターンでは 313 nm に狭まっていた (79%に減少). この線幅減少分は金型である PDMS の線幅増加分となり, PDMS の線幅は 487nm と考えられる. 今回 PSQ の溶媒として用いた DGMEA は酢酸エチルの一種であり, 酢酸エチルは PDMS を 1.2 倍に膨潤させる³⁾との報告がある. 今回の実験における PDMS の膨潤率も約 1.2 であることから, HSQ と PSQ の線幅の誤差は, DGMEA による PDMS の膨潤に起因すると考えられる. そのため, 今後, PDMS の膨潤率が小さい高沸点溶媒を選択する必要がある.

次に, PSQ パターンに対する 200°C の熱処理の有無と電子線照射量変化の結果 (図 4) を示す. 240kGy 以下の照

射量で熱処理を行うと PSQ に柔軟性を与える官能基が残っているため、パターンは流動を起こした。一方で、600kGy 以上の照射量ではパターンに十分な架橋が起これ、熱処理を加えても形状を維持できた。この結果から、電子線照射により PSQ に十分な架橋反応を起こさせるには、一定量の電子線照射が必要であることを確認できた。

また、未照射 PSQ パターンの線幅：313nm に対し、電子線照射した PSQ パターンの線幅は 317nm となり、明確な収縮は見られなかった。

4. まとめ

本報告では、PSQ の電子線架橋により、PSQ パターンの形状が維持でき、耐熱性が向上したことを確認した。今後、PDMS の膨潤率が小さい高沸点溶媒を検討すると

ともに紫外から赤外光に対応するために、PSQ パターンの周期を 800nm から 200nm まで微細化すること。塩素系ガスを用いたドライエッチングマスクに使用することを旨し、塩素系ガスに対する PSQ パターンの耐性を確認する必要がある。

【参考文献】

- 1) 中松健一郎, 松井信二, 表面技術, **59**, 648 (2008).
- 2) M. Yasui et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **63**, 10SP04 (2024).
- 3) Y. Kang et al, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 29**, 06FC03 (2011).
- 4) J. N. Lee et al, *Anal. Chem.*, **75**, 6544(2003).

【外部発表】

口頭発表 2 件, 論文発表 1 件

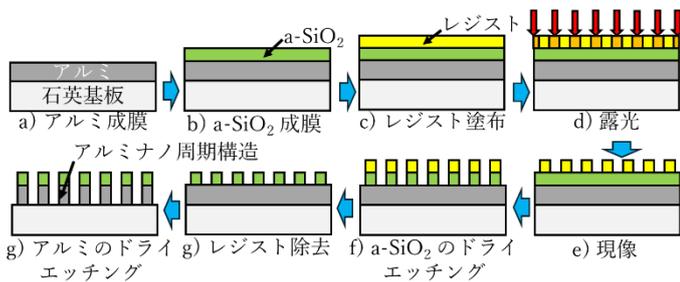


図1 一般的な a-SiO₂ マスクを用いたアルミナノ周期構造の作製工程図

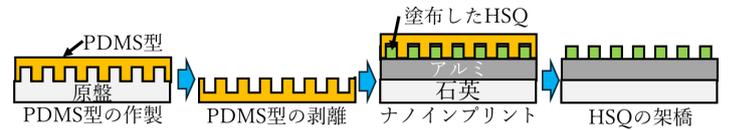


図2 PDMS 金型を介した HSQ 原盤から HSQ に対するパターン転写の概要図

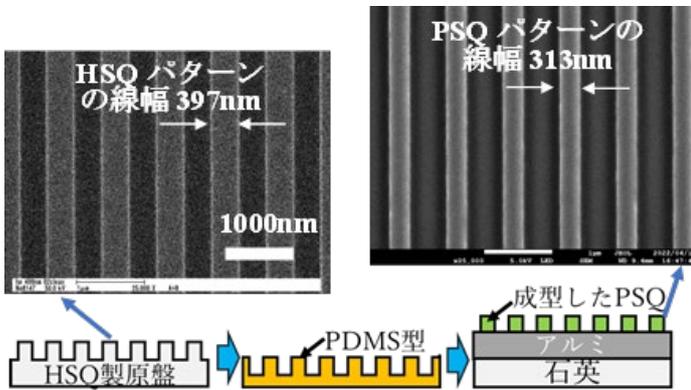


図3 電子線照射した PSQ の熱処理による形状変化の結果

	未照射	240kGy	600kGy	2400K Gy
未加熱				
200°C 熱処理				
	崩れた PSQ パターン		形状を維持した PSQ パターン	

図4 PSQ パターンに対する熱処理と電子線照射の結果