

平成 27 年度  
革新的ものづくり産業創出連携促進事業  
戦略的基盤技術高度化支援事業

「ナノインプリントにおけるレジスト残膜の均一化を実現する  
液状レジソパターン配置印刷技術開発」

研究開発成果等報告書概要版

平成 28 年 3 月

委託者 中部経済産業局

委託先 公益財団法人岐阜県産業経済振興センター



## 目 次

### 第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）	6
1-3 成果概要	10
1-4 当該研究開発の連絡窓口	11

### 第2章 本論

2-1 液状レジンの開発	12
2-2 パターニングプロセスの開発	20
2-3 微細パターン化装置の開発	26
2-4 印刷物の評価	30

### 最3章 全体総括

全体総括	33
------	----

## 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

[特定ものづくり基盤技術の種類]

主たる技術：電子部品・デバイスの実装に係る技術

[川下製造業者等の課題・ニーズ]

- ア. 高効率化
- イ. 安全性・信頼性
- ウ. 環境対応
- エ. 低コスト化

[高度化指針に定める高度化目標]

- ア. 小型・高密度集積化
- ウ. 省エネルギー化・環境対策
- エ. 低コスト化

#### 1) 研究開発の背景・研究目的及び目標

ナノインプリント（NIL）工法は、そもそも半導体素子製造プロセスに限られたものではなく、CMOS（シーモス）パワー半導体、ハードディスク、半導体メモリ、次世代太陽電池（量子ドット太陽電池など）、バイオ技術など幅広い産業分野を裾野に持つ。現在この研究開発での最先端はアメリカであり、インクジェット法による液状レジン塗布プロセスによる技術開発が加速的に進歩している。業界内ではNIL先進国（米国、欧州、アジア）で構成されるNNT Conference が来年日本で開催されるにあたりNILへの機運がさらに高まっている。

このNILを含むナノテクノロジーは今後の産業技術の発展を担うキーテクノロジーとして、第3期科学技術基本計画（2006年3月）、イノベーション25（2007年6月）等でも重要分野と位置付けられており、経済産業省を中心にナノテクノロジーの確立によって我が国の産業競争力の強化につなげるため、基礎研究の成果を実用化に結び付けることを強く推進している。経済産業省の技術戦略マップ2008「ナノテクノロジー分野の技術ロードマップ」においてはナノインプリントが重要な技術開発と位置付けられる中、「残膜の薄膜均一化」が課題として提示されている。解決手法として塗布する液状レジンをパターンごとに配置できるインクジェット法が試みられているが、塗布できる液状レジンの粘度が低く（10 mPa・s程度）、エッチング工程でレジスト耐性が充分でないため反転プロセスが必要になるなど課題が多い。

本研究開発では、主たる研究実施者の株式会社ミノグループの技術（導電ペーストの超微細パターン化印刷技術）と、共同研究者の国立大学法人東北大学の知見（未硬化レジンとナノレベルでの可視化）を基に、高粘度液状レジンを開発し最小20 μmで矩形パターン化することで、インプリント後のレジスト残膜を均一化し、ナノ領域デバイス製造における高効率、安全性・信頼性、低コスト化を実現するものである。

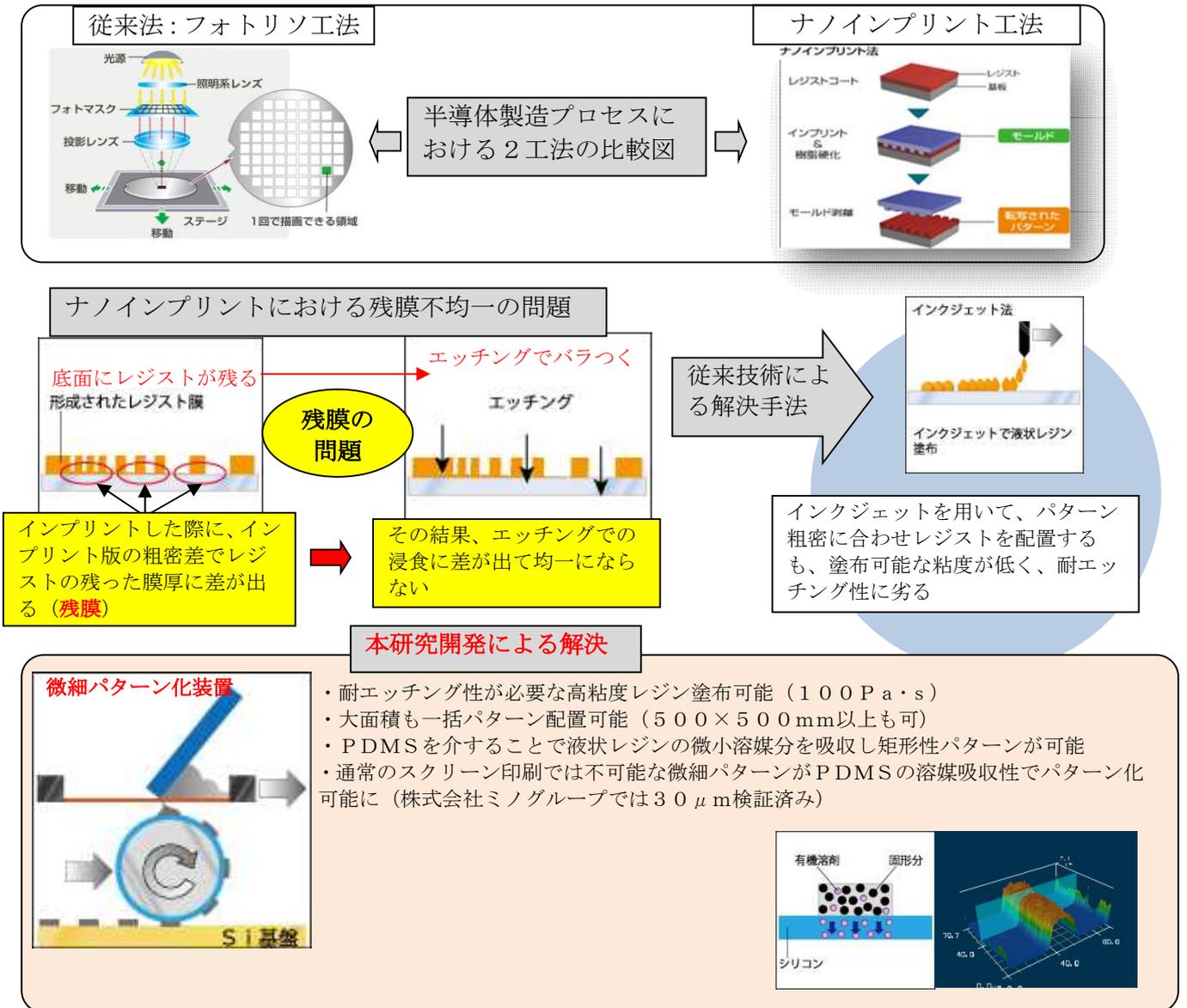
本研究開発で目指す技術的目標値は次のとおり。

項目	最終目標値
① 液状レジンの開発	未硬化レジン残存<±10% 粘度100 Pa・s
② パターンニングプロセスの開発 ②-1 スクリーン版の開発 ②-2 転写PDMSシートの開発	L=10mmエリアにて表面粗度<±5% 線幅20 μmでLWR<±20%
③ 微細パターン化装置の開発 ③-1 高精度微細パターン化装置の開発 ③-2 クリーニング装置の開発	パターンニングエリア450mmで位置合わせ精度±5 μm 未転写液状レジンの除去率95%以上
④ 印刷物の評価・計測	インプリント後の残膜均一性がL=10mmエリアにて<±15%

## 2) 研究の概要

パワー半導体素子や次世代太陽電池などの次世代デバイス製造分野では、フォトリソグラフィ法での高価な液浸縮小投影露光装置に替わるナノインプリント工法の量産化実現が強く望まれている。本研究開発は、高粘度液状レジンを開発して、最小 $20\mu\text{m}$ でパターン配置することでインプリント後のレジスト残膜を均一化し、安価で $450\text{mm}$ サイズSi（シリコン）ウェハに対応できる、ナノ領域デバイス製造に幅広く革新をもたらす技術開発である。

### 従来技術と本研究開発の比較



研究開発手法は、次のとおり4つに大別される。

#### 1. 液状レジンの開発

株式会社ミノグループにて検討した各種粘度による液状レジンを、国立大学法人東北大学での高粘度レジnpターン化要素開発機を用いた印刷法によりパターンニングを行い20  $\mu\text{m}$ でのパターン化を実現する。

#### 2. パターンニングプロセスの開発

離型性を持ったスクリーン版の開発と、液状レジンの受理・転写を良好に行えるPDMS（ポリジメチルシロキサン）シートの開発により凹凸のばらつきと線幅の乱れが少ないパターンニングを実現する。

#### 3. 高精度微細パターン化装置の開発

次世代ウェハサイズ $\phi$ 450mmへの一括パターン化が可能な塗布面積を持ち、 $\pm 5 \mu\text{m}$ 以内で位置合わせ可能な装置を開発する。

#### 4. 印刷物の評価・計測

独立行政法人産業技術総合研究所所有の各種検査装置により、パターン化されたものが川下ユーザーの求める目標値であることを実証する。

平成26年度の研究開発においては、独立行政法人産業技術総合研究所の協力により見出されたPDMSへの溶剤吸収性を基に液状レジnpにPDMSへの溶剤吸収補助モノマーを添加することや溶剤添加による実験を行ったが粘度域が低くなりすぎることにより粗密パターン配置された液状レジnpの形状が不安定になるなどの新たな問題が発生した。そのなか、インプリントモールドの粗密パターンを体積計算し充填に必要な液状レジnpの量をパターン配置するにあたって同一形状のドットパターンをその配置周期を変えることにより体積バランスが取れることを発見しパターンニングプロセスの開発研究においてメッシュを介在せず均一なドットパターンが形成出来れば残膜均一を実現できる新たな液状レジnp配置塗布の工法を見出し、局所的な観察ではあるが、残膜がパターン粗密にかかわらず5%以内の実験結果も得られた。

PDMSを用いたパターン配置の研究においてはPDMSの溶剤吸収性により独特の矩形性パターンが形成できることが実証され、その研究結果に対し、特に産業技術総合研究所を通じて研究成果をアピールした国内大手セラミックメーカーや大手電子部品メーカーより強いニーズを受け、ともに従来工法では実用化に難点があった課題をクリアできる方法として高く評価を受け近い将来の事業化にめどが立った。また、同様にファインテックジャパンやJPCSといった展示会でのアピールや高分子討論会、NNT2014でも取り組みを紹介し高い評価を得るに至っている。

### 3) 実施内容

#### ① 液状レジnpの開発

(実施者：国立大学法人東北大学、株式会社ミノグループ)

本研究開発において高粘度(100 Pa $\cdot$ s)の液状レジnpを用いることは一括でパターン配置されたものが時間経過によってもその形状を崩さず保持できることにより、インプリントをstep-by-stepにて行っても最初と最後でその差がないことが大きな利点となることによる。これは従来技術のインクジェットを用いた方式では実現できない高速インプリント技術となる。平成26年度の研究においてはPDMS上にパターン配置できるよう補助モノマーの添加や、溶剤を加えたことによる変化をみたが、サブテーマ②により新たに得られた知見のメッシュレスパターンニング工法により高粘度塗布実験は実証されたのでさらに微細なパターンで広範囲における残膜均一性と樹脂粘度依存性を確立し、平成26年度研究により完成した残膜検証用インプリント装置により最終研究目標の残存未硬化レジnp<10%を達成する。

また、平成26年度の研究開発で製作した残膜検証用インプリント装置に関し、インプリント時にモールドが液状レジnp膜にコンタクトを行い均一に押される様子をミラーにより確認を行

っている部分を画像観察と電子データーとして画像認識できるようCCDカメラを取りつける改造を施し、ニュートンリングの挙動観察を容易に行えるようにする。

## ② パターンニングプロセスの開発

### ②-1 スクリーン版の開発

(実施者：国立大学法人東北大学、株式会社ミノグループ)

平成26年度の研究開発において大きな発明に至った、メッシュレスパターンニング工法により高粘度液状レジンによる微細パターン配置が実証されたことにより、さらにインプリントモールドのパターン粗密度に合わせたドット周期配置を公式化することで実用化に至る基礎を築く。具体的にはサブテーマに掲げた最終目標の $L = 10\text{mm}$ 領域に置ける残膜均一性 $\pm 15\%$ 以内であることから、パターン配置されたドットの均一性を様々な周期で検証し、本サブテーマ目標の $\pm 5\%$ を達成する。

メッシュレスマスクの耐久性に伴う経時変化やマスク厚による塗布膜厚の変化をみる必要があることから、ピコ秒レーザーを用いたメッシュレスパターンニング装置を独自に開発し川下ユーザーが求める実証数値を検証する。

また、平成26年度に出願した特許（微細凹凸パターン付き基板の製造方法）の外国出願を行う。

### ②-2 転写PDMSシートの開発

(実施者：株式会社ミノグループ)

PDMSシートを用いた転写実験においては、サブテーマ①でも明らかになったように、ナノインプリントリソグラフィ用途では当面、サブテーマ②により得られたメッシュレスパターンニング工法が有用であることが分かったが、リソグラフィ用途でないインプリント技術開発や他のデバイス用の機能性物質塗布に関し多くのニーズを受けるに至っている。

平成26年度の研究では $450\text{mm}$ エリアに一括塗布を行う場合、PDMSシートと基板面の接触具合が重要であることが改めてわかり、転写時に基板の下に高反発性のクッションをひくことにより良好な結果が得られることが分かったため、平成27年度はPDMSシートの厚みとクッションの弾力のマッチングを検討し、線幅 $20\mu\text{m}$ で $LWR < \pm 20\%$ を達成する。

## ③ 微細パターン化装置の開発

### ③-1 高精度微細パターン化装置の開発

(実施者：株式会社ミノグループ)

平成26年度の研究において課題となったのがPDMSシートの取り付けである。 $740 \times 540\text{mm}$ のシートを胴に張り付ける場合にトルクレンチを使い均一圧力で張り付ける構造とし、胴に対しむらなく張り付けるようにしているが、さらに簡便に行えるよう、胴を改造しバキューム吸着を設けPDMSシートを均一保持できる構造とする。このニーズは川下企業からも量産化を見据えた場合に必須であるとの意見があり検討しなければならない課題となった。

また、2次曲面に対する高精細加飾工法の特許を出願（国内）する。

### ③-2 クリーニング装置の開発

(実施者：株式会社ミノグループ)

粘着ローラーとウェットプロセスの併用によりクリーニング除去率に硬化が見られた中、さらにその精度を増し除去率 $> 95\%$ を連続して確保できるよう、ウェットプロセスでは塗布する薬液の種類を検討とその塗布方法の再検討を行い、粘着ローラーも粘着強度の差異による検証を行う。

## ④ 印刷物の評価・計測

(実施者：国立大学法人東北大学、株式会社ミノグループ)

本研究の最終目標値である残膜均一性 $< 15\%$ の差異有目標値を実証する。川下企業が想定しうる様々なパターン（異なる粗密パターン）においても本工法が残膜均一であることを独立行政法人産業技術総合研究所の協力と国立大学法人東北大学により実証する。

## ⑤ 事業化の取り組み

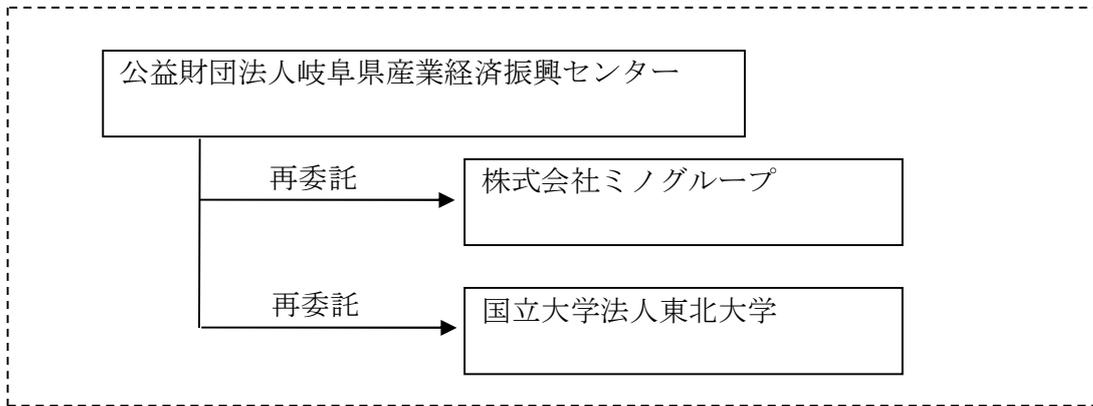


・報告書作成	↔
--------	---

1-2. 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

1) 研究組織 (全体)



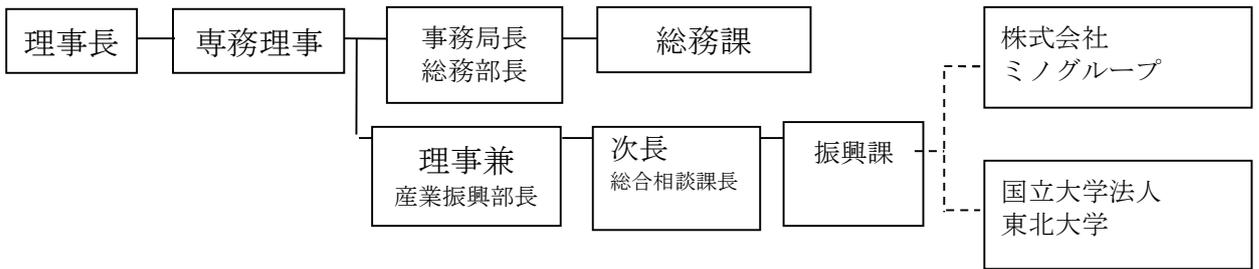
<b>総括研究代表者 (P L)</b> 所属 株式会社ミノグループ 役職 代表取締役会長 氏名 川井 昭司	
---	--

<b>副総括研究代表者 (S L)</b> 所属 国立大学法人東北大学 役職 多元物質科学研究所 教授 氏名 中川 勝	
--	--

2) 管理体制

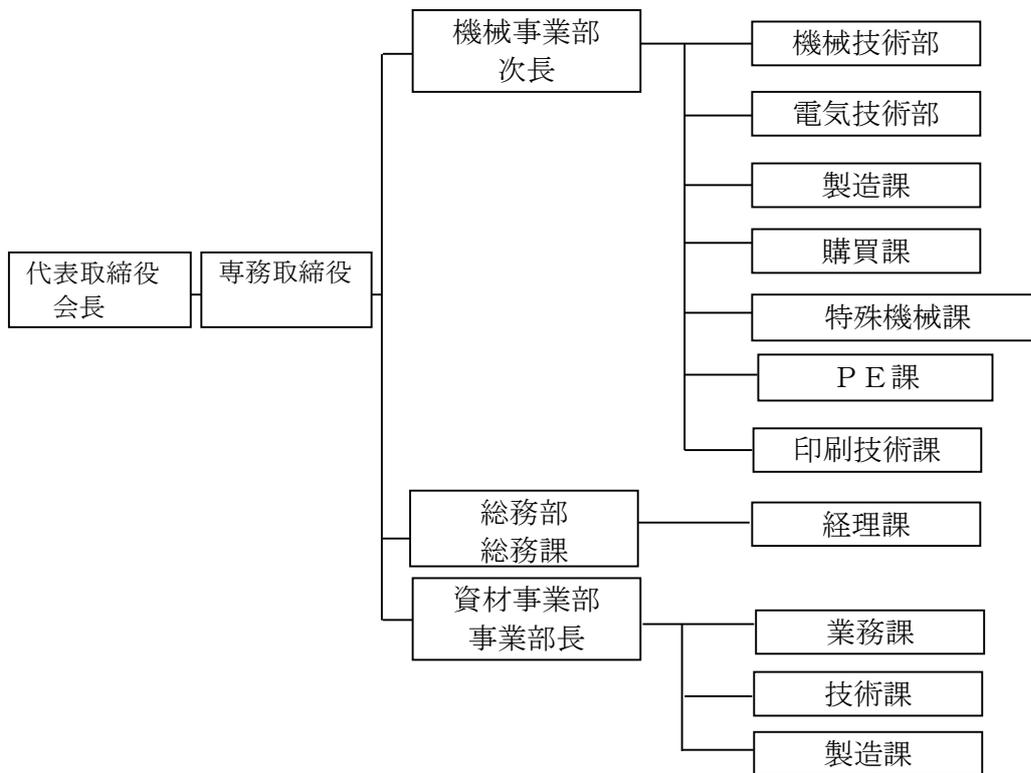
① 事業管理機関

公益財団法人岐阜県産業経済振興センター



② (再委託先)

株式会社ミノグループ



国立大学法人東北大学



## (2) 管理員及び研究員

【事業管理機関】 公益財団法人岐阜県産業経済振興センター  
管理員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
石樽 芳直	理事兼産業振興部長	⑥
山田 博義	産業振興部次長兼総合相談課長	⑥
小川 誠	産業振興部振興課 統括主査	⑥
戸松 薫	産業振興部振興課 主事	⑥
戸崎 康成	産業振興部開発課 管理員	⑥
竹腰 久仁雄	産業振興部開発課 管理員	⑥
宮嶋 崇成	総務部総務課 主任	⑥
足立 良介	総務部総務課 主事	⑥

## 【再委託先】

研究員

株式会社ミノグループ

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
川井 昭司	代表取締役会長	①、②-1、②-2 ③-1、③-2、④
永瀬 和郎	専務取締役	①、②-1、⑤
岩崎 佐一郎 渡辺 将樹	取締役機械事業部長	②-1、③-1、 ③-2
野々田 剛	機械技術部参与	③-1、③-2
松原 直樹	電気技術部部長	③-1
西村 一孝	電気技術部次長	③-1
加藤 知之	製造課係長	③-1
稲葉 守親	特殊機械課課長	②-1、②-2、 ③-1、③-2、④
池戸 裕明	PE課課長	②、②-2、④、⑤
金子 寛	技術課課長	①
小林 竜也	技術課技術員	①
山下 由希	特殊機械課技術員	②-1、②-2、④
広木 将人	印刷技術課技術員	②-1、④
川地 徹	PE課技術員	②-1、②-2、④
川島 典華	PE課技術員	①、②-2、④

国立大学法人東北大学

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
中川 勝	多元物質科学研究所 教授	①、②-1、④
廣芝 伸哉	多元物質科学研究所 助教	①、②-1、④
田辺 明	工学研究科応用化学専攻 博士前期2年	①、②-1、④
関 健斗	工学研究科応用化学専攻 博士前期1年	①、②-1、④

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名  
(事業管理者)

公益財団法人岐阜県産業経済振興センター

(経理担当者) 総務部総務課 主事 足立 良介  
(業務管理者) 産業振興部振興課 統括主査 小川 誠

(再委託先)

株式会社ミノグループ

(経理担当者) 取締役総務部長 酒井 道治  
(業務管理者) 代表取締役会長 川井 昭司

国立大学法人 東北大学

(経理担当者) 多元物質科学研究所・事務部・経理課長 宇和野 周一  
(業務管理者) 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  
教授 中川 勝

(4) その他

なし

### 1-3 成果概要

技術的目標値の達成状況は次のとおり

項目	最終目標値	目標達成率
①液状レジンの開発	未硬化レジン残存 $\pm 10\%$ 粘度 $100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$	100%達成
②パターンニングプロセスの開発 ②-1スクリーン版の開発 ②-2転写PDMSシートの開発	$L = 10 \text{ mm}$ エリアにて表面粗度 $< \pm 5\%$ 線幅 $20 \mu\text{m}$ で $LWR < \pm 20\%$	研究開発において新たに見出された目標値を達成
③微細パターン化装置の開発 ③-1高精度微細パターン化装置の開発 ③-2クリーニング装置の開発	パターンニングエリア $450 \text{ mm}$ で位置合わせ精度 $\pm 5 \mu\text{m}$ 未転写液状レジンの除去率 $95\%$ 以上	100%達成
④印刷物の評価・計測	インプリント後の残膜均一性が $L = 10 \text{ mm}$ エリアにて $< \pm 15\%$	100%達成

②パターンニングプロセスの開発においては、当初、高精度微細パターン化装置での検討が主であったが、研究で見出された知見の「メッシュレスパターンニング」においてモールドの粗密にあわせ所定の体積に合う液状レジンを目標値以上の高粘度で塗布することが実証でき、初期の目標値以上に残膜均一化に繋がる数値が見出された。

具体的には、粘度が $265.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の高粘度で液状レジン1滴の体積が $0.072 \text{ pL}$ で安定的に塗布可能という実証結果となる。さらにその液状レジンのパターン化においても配置密度を $p/d = 25$ で確保すれば安定的に相互影響がないことも見出され、ナノインプリントソングラフィー分野では最先端となる、 $45 \text{ nm}$ でのインプリント実験の成功と、その際の粗密違いによる部分の残膜も均一となる当初目標値を大きく上回り、川下企業への訴求力ある結果が得られた。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

所属 公益財団法人岐阜県産業経済振興センター 産業振興部

氏名 小川 誠

電話 058-277-1093 FAX058-273-5961

E-mail ma-ogawa\_at\_gpc-gifu.or.jp (\_at\_を@にしてください)

## 第2章 本論

### 2-1 液状レジンの開発

(実施者：国立大学法人東北大学、株式会社ミノグループ)

#### (1) 研究目的

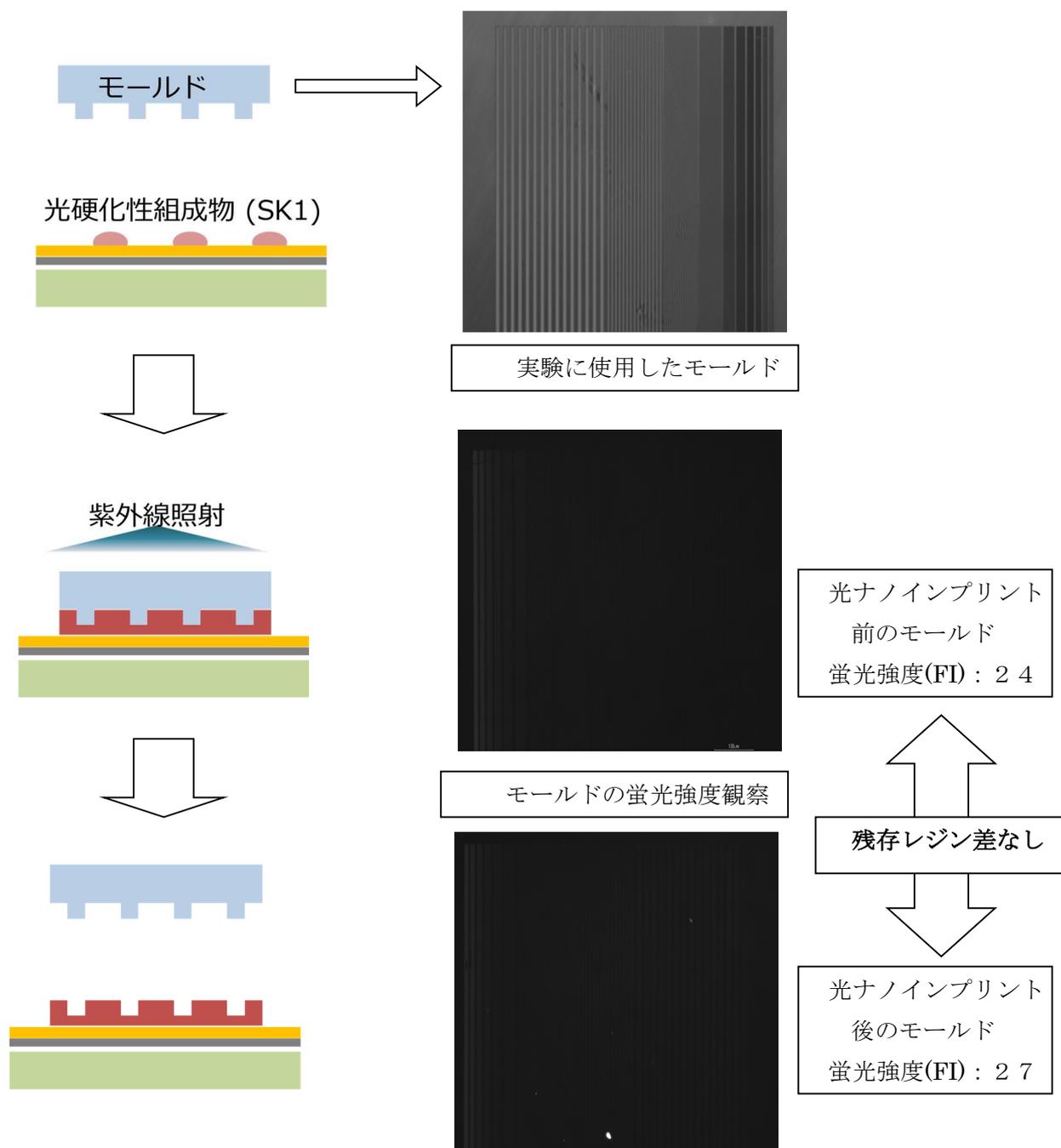
本研究開発において高粘度 ( $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ) の液状レジンをを用いることは一括でパターン配置されたものが時間経過によってもその形状を崩さず保持できることにより、インプリントを *step-by-step* にて行っても最初と最後でその差がないことが大きな利点となることによる。これは従来技術のインクジェットを用いた方式では実現できない高速インプリント技術となる。平成26年度の研究においてはPDMS上にパターン配置できるよう補助モノマーの添加や、溶剤を加えたことによる変化をみたが、サブテーマ②により新たに得られた知見のメッシュレスパターンニング工法により高粘度塗布実験は実証されたのでさらに微細なパターンで広範囲における残膜均一性と樹脂粘度依存性を確立し、平成26年度研究により完成した残膜検証用インプリント装置により最終研究目標の残存未硬化レジンは  $< 10\%$  を達成する。

また、平成26年度の研究開発で製作した残膜検証用インプリント装置に関し、インプリント時にモールドが液状レジ膜にコンタクトを行い均一に押される様子をミラーにより確認を行っている部分を画像観察と電子データーとして画像認識できるようCCDカメラを取りつける改造を施し、ニュートンリングの挙動観察を容易に行えることを目指した。

(2) 研究内容

26年度の研究開発において見出されたメッシュレスパターンニング法により、液状レジンを粘度調整モノマーを希釈することで粘度を変え、その形状変化の観察を行った。さらにその吐出された液状レジンの形状がメッシュレスマスクのパターンに依存するかを検証することで、高粘度液状レジンがパターン粗密に合わせ安定的に吐出されるのかを実証した。

また、国立大学法人東北大学において、インプリント後の液状レジンがモールドに残存するかを蛍光強度観察において検証した。



様々な粘度の光硬化性蛍光組成物の調製と粘度測定方法（高粘度）

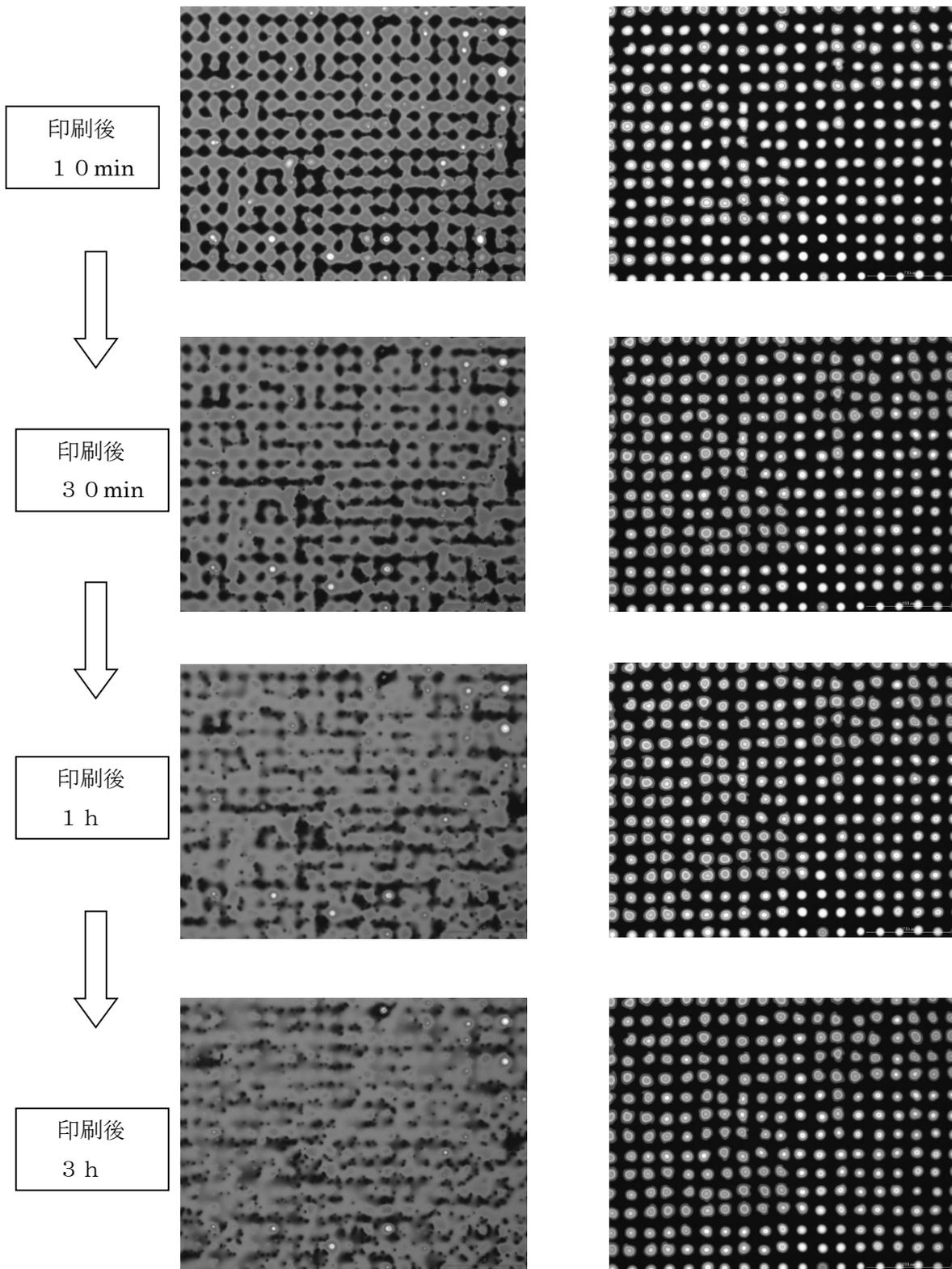
1. 粘度調整剤 : 主剤 = 0:1, 1:1, 6:1, 10:1, 20:1, 1:0 (w/w) 溶液を調製
2. マグネチックスターラーを用いて 30 min 以上攪拌
3. 溶液を測定容器内に 5 - 8 mL 加え、スピンドルで攪拌し粘度を測定
4. 攪拌速度を 1 rpm から徐々に上昇させ、粘度測定可能な最大回転数を見つけ、その時点での粘度を測定
5. 4 を 3 回繰り返し、平均値を粘度として算出
6. チラーの温度は 25°C に設定して測定

SK1F:AC10	1 回目	2 回目	3 回目	平均粘度
0:1	10.59	10.50	10.59	10.56
1:1	136.6	133.9	137.4	136.0
6:1	1854	1914	1958	1909
10:1	3251	3255	3239	<b>3248</b>
20:1	6299	6129	6339	<b>6256</b>
1:0				12800

10 : 1 20 : 1の粘度調整レジンをSiウエハに印刷しその経時変化観察

$h = 3248 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

$h = 6256 \text{ mPa}\cdot\text{s}$



様々な粘度の光硬化性蛍光組成物の調製と粘度測定方法（高高粘度）

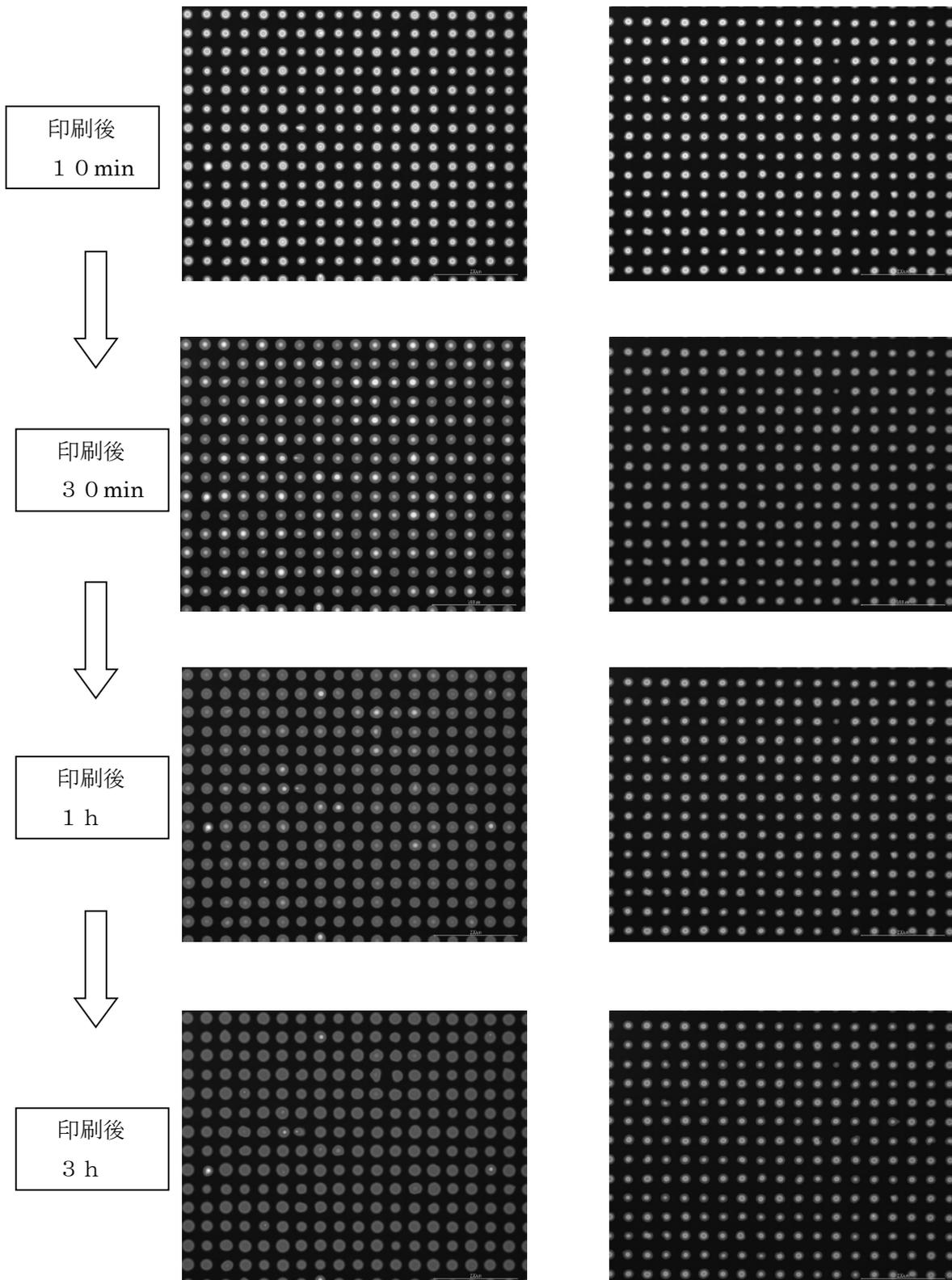
1. 粘度調整剤：主剤 = 10:1, 20:1, 40:1 (w/w)溶液を調製
2. マグネチックスターラーを用いて 30 min 以上攪拌
3. 溶液を測定容器内に 5 - 8 mL 加え、スピンドルで攪拌し粘度を測定
4. 攪拌速度を 1 rpm から徐々に上昇させ、粘度測定可能な最大回転数を見つけ、その時点での粘度を測定
5. 4 を 3 回繰り返し、平均値を粘度として算出
6. チラーの温度は 25°C に設定して測定

調整剤：主剤 (w/w)	1 回目 (mPa s)	2 回目 (mPa s)	3 回目 (mPa s)	平均粘度 (mPa s)
10:1	47850	46690	49070	<b>47870</b>
20:1	138400	129400	134800	134200
40:1	265500	261100	269900	<b>265500</b>

10 : 1 40 : 1 の粘度調整レジンをSiウエハに印刷しその経時変化観察

$h = 47870 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

$h = 265500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$



### (3) 研究成果

以上の結果より、本研究開発の目標値の一つ

「 $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の高粘度液状レジンの塗布」が実証された

\*  $265500 \text{ mPa} \cdot \text{s} = 265.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

高粘度の液状レジンの塗布が可能によりもたらされるメリットは

#### 1、耐エッチング性の向上

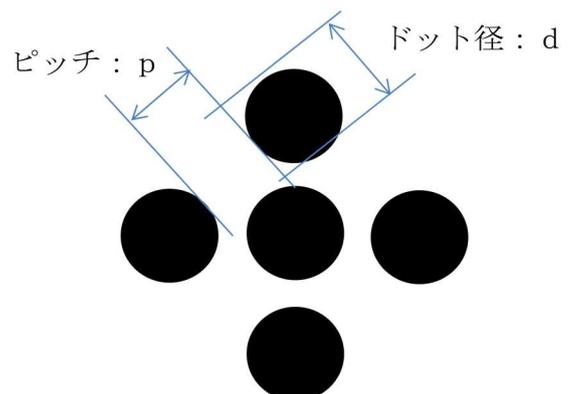
高粘度の物質はその分子構造が密になることからエッチングに対する耐性が高い。従来工法のスピコートでは遠心力による塗布のため、高粘度物質では均一塗布が困難である。また、パターン塗布を行うインクジェットを用いた工法では、さらに低粘度の物質しか塗布できないため、耐エッチング性がさらに劣ることから、ドライエッチング工程をセンシティブにコントロールする必要がある

#### 2、形状安定性

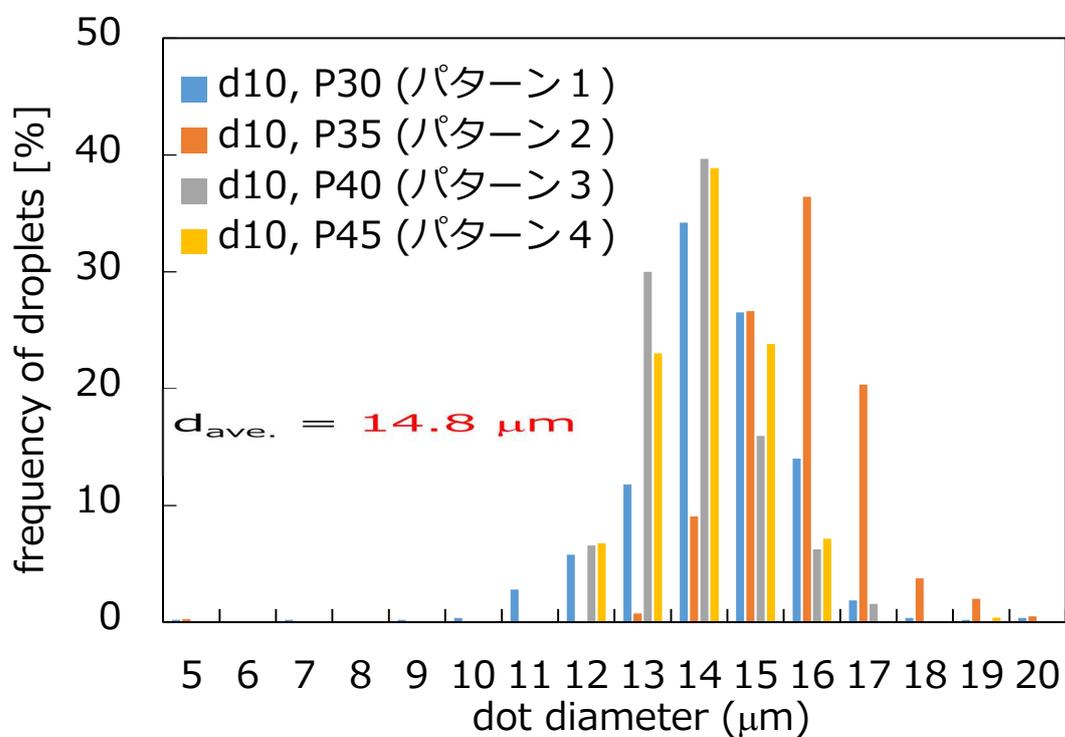
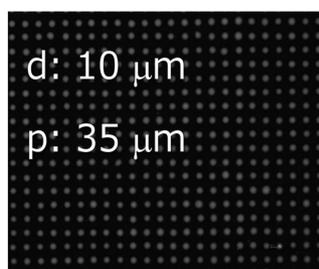
高粘度の液状レジンは、塗布後にその形状をキープすることができる。モールド粗密を計算し塗布された液状レジンに対し、一括塗布後にステッパーによる送り動作でインプリントを行っても、その初期と終期で形状による相違が出ない

さらに本研究では、メッシュレスマスクから吐出された液状レジンの直径観察を行った。一般的にマスクを使った孔版印刷（スクリーン印刷）ではパターンとパターンが近い場合はその相互影響を受け形状が不安定になる。また、距離が離れることで吐出エネルギーが変わる事によりこれも不安定要素をもたらす。しかしながら、ナノインプリントで求められる液状レジンの塗布領域は非常に緻密であり、距離が離れた場合は想定されない。むしろ、ピッチが近づいた場合に相互影響により不安定化をすることの方が問題となる。

本研究では最高粘度の  $265500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  液状レジンをを用いて、その配置周期（ピッチ）を変えた場合にドットの直径がどのように変化するのかも観察した。



ドット径 (d) : 10  $\mu$  配置周期ピッチ (p) : 30, 35, 40, 45  $\mu$  で作成したメッシュレスマスクを用い、液状レジンを塗布した場合に形成される液滴の直径を計測



周期に関わらず安定的な液滴形状が確認された

## 2-2 パターンニングプロセスの開発

### 2-2-1 スクリーン版の開発

(実施者：国立大学法人東北大学、株式会社ミノグループ)

#### (1) 研究目的

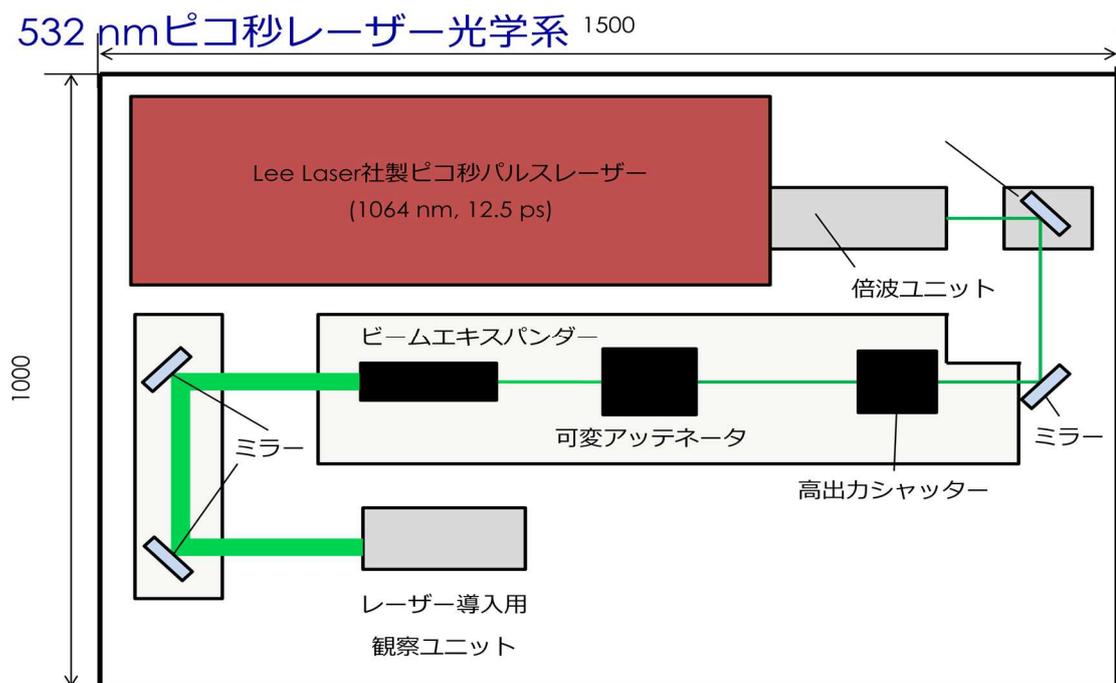
平成26年度の研究開発において大きな発明に至った、メッシュレスパターンニング工法により高粘度液状レジンによる微細パターン配置が実証されたことにより、さらにインプリントモールドのパターン粗密度に合わせたドット周期配置を公式化することで実用化に至る基礎を築く。具体的にはサブテーマに掲げた最終目標の $L=10\text{mm}$ 領域に置ける残膜均一性 $\pm 15\%$ 以内であることから、パターン配置されたドットの均一性を様々な周期で検証し、本サブテーマ目標の $\pm 5\%$ を達成する。

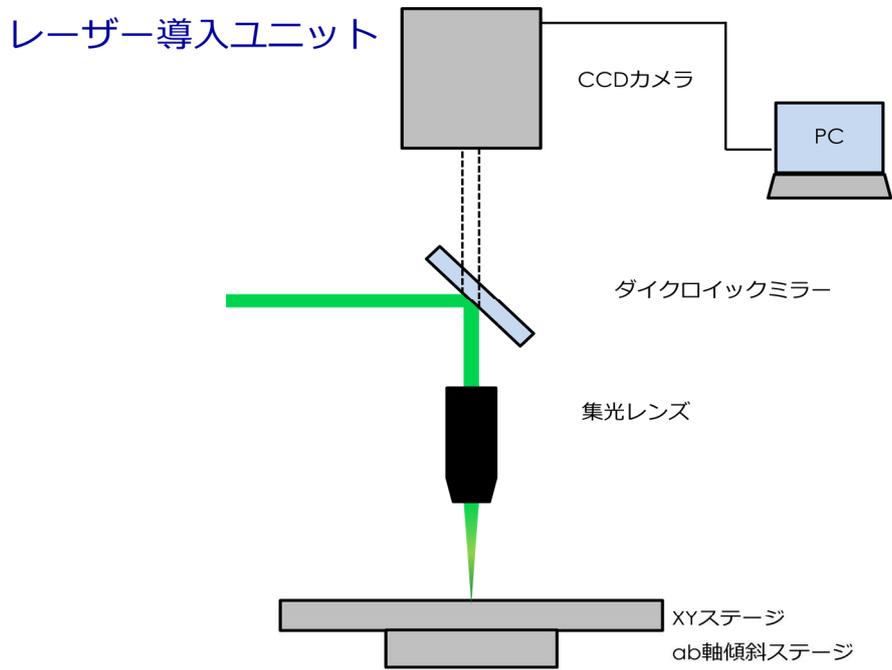
メッシュレスマスクの耐久性に伴う経時変化やマスク厚による塗布膜厚の変化をみる必要があることから、ピコ秒レーザーを用いたメッシュレスパターンニング装置を独自に開発し川下ユーザーが求める実証数値を検証した。

また、平成26年度に出願した特許（微細凹凸パターン付き基板の製造方法）の外国出願を行った。

#### (2) 研究内容

見出されたメッシュレスパターンニング工法の更なる研究のため、ピコ秒レーザーを用いたメッシュレスパターンニング装置を開発した。



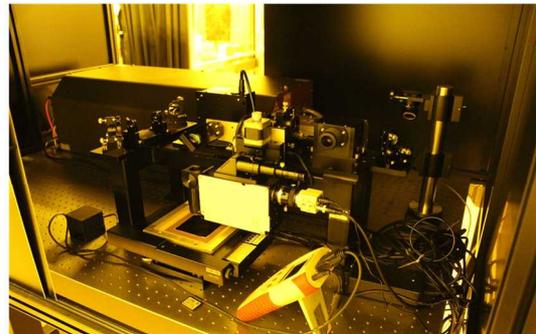


22

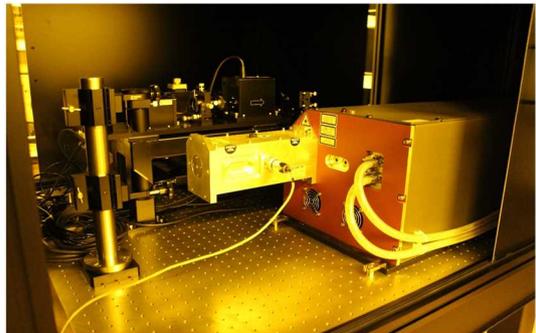
メッシュレスパターンニング装置



装置外観

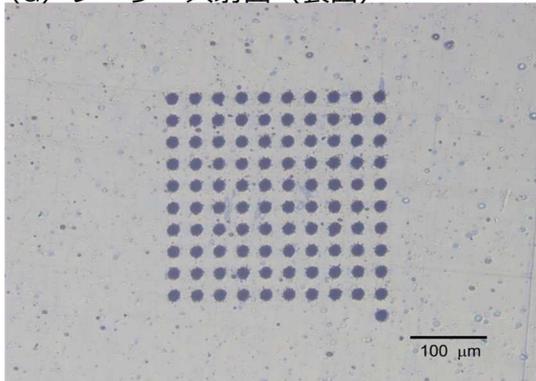


レーザー照射部

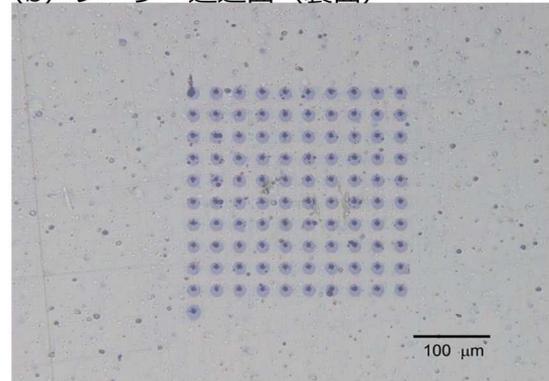


レーザー発振機部

(a) レーザー入射面 (表面)



(b) レーザー透過面 (裏面)



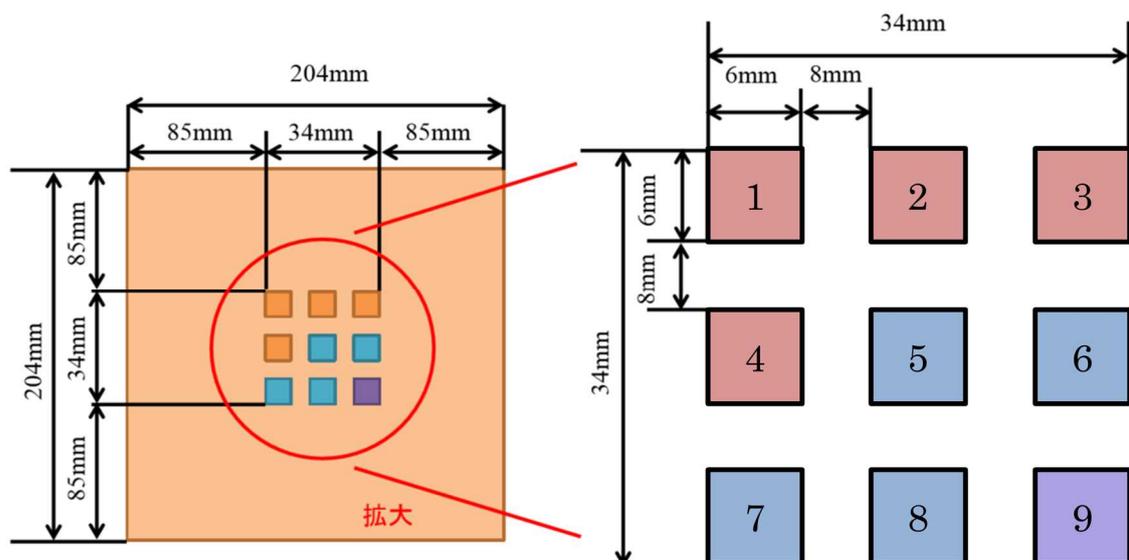
厚み (t) = 12.5 μm 基材

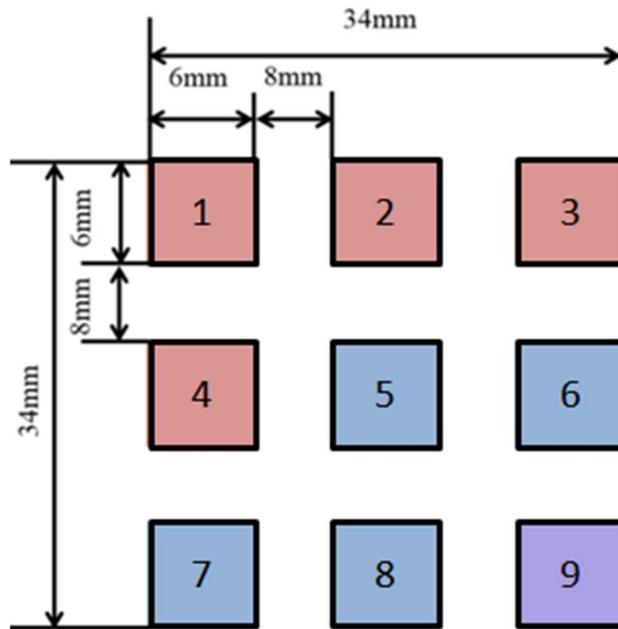
ドットピッチ = 30 μm

加工穴径 = 約15 μm

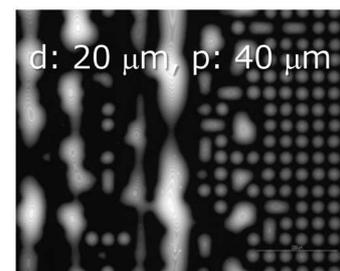
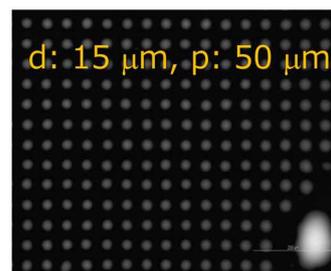
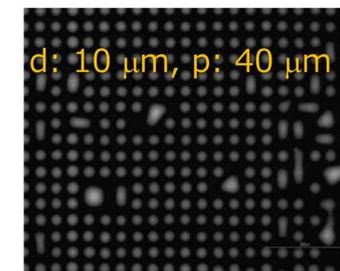
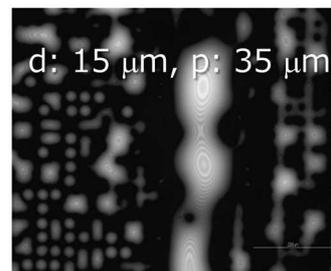
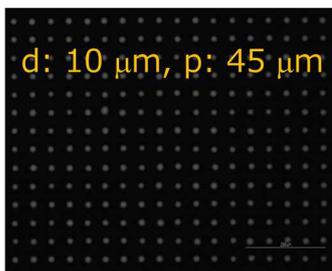
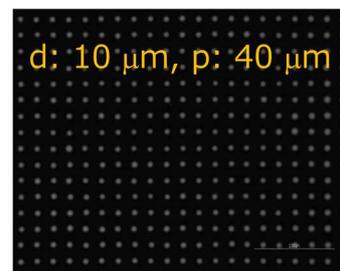
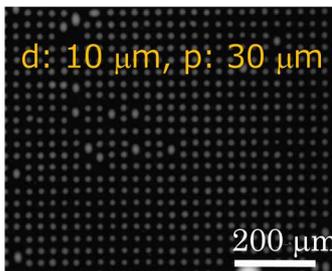
今後レーザーエネルギー, 照射面積, 繰り返し周波数, 照射時間 (総照射パルス数) などのパラメーターを制御することで穴径の制御, 深さ方向の形状制御等を行い、光硬化性組成物の形状と照らし合わせ実験を進める

メッシュレスパターンニング装置を用いて、液状レジンのドット径とその周期を変えることで、吐出された液状レジンがその相互作用により形状不安定になる条件を探り、安定的に吐出された場合の液状レジン体積の計算を行った。これにより、モールドの粗密による体積変化に合わせ必要十分な液状レジンの量を算出可能となる。





上記配置での吐出を観察



## 2-2-2 転写PDMSシートの開発

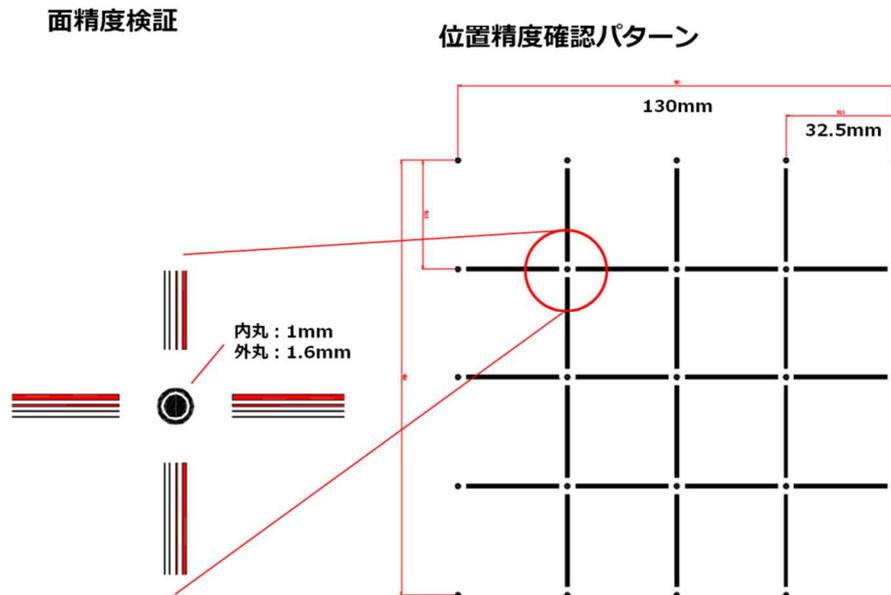
(実施者：株式会社ミノグループ)

### (1) 研究目的

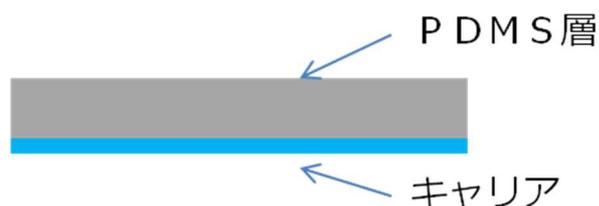
PDMSシートを用いた転写実験においては、2-1でも明らかになったように、ナノインプリントリソグラフィー用途では当面、2-2により得られたメッシュレスパターンニング工法が有用であることが分かったが、リソグラフィー用途でないインプリント技術開発や他のデバイス用の機能性物質塗布に関し多くのニーズを受けるに至った。平成26年度の研究では450mmエリアに一括塗布を行う場合、PDMSシートと基板面の接触具合が重要であることが改めてわかり、転写時に基板の下に高反発性のクッションをひくことにより良好な結果が得られることが分かったため、平成27年度はPDMSシートの厚みとクッションの弾力のマッチングを検討し、線幅20 $\mu$ mでLWR $\pm$ 20%を達成した。

### (2) 研究内容

研究開発を進める中で、川下企業より転写PDMSシートを使った工法に対し、多くのニーズを受けた。その中で、弾性体であるPDMSシートを用いた場合に懸念される、PDMSシートの弾性による歪み(変形)があった。本研究開発においても液状レジンをパターン塗布する場合は同様の懸念があるが、派生的な事業化としても高精度微細パターン化装置に転写PDMSシートを付けて機能性物質塗布ニーズにこたえるため、その課題解決を行った。



### (3) 研究成果



PDMS層の厚み違い（ $100\mu$ 、 $200\mu$ ）にて各々条件を変え転写シートを作成。

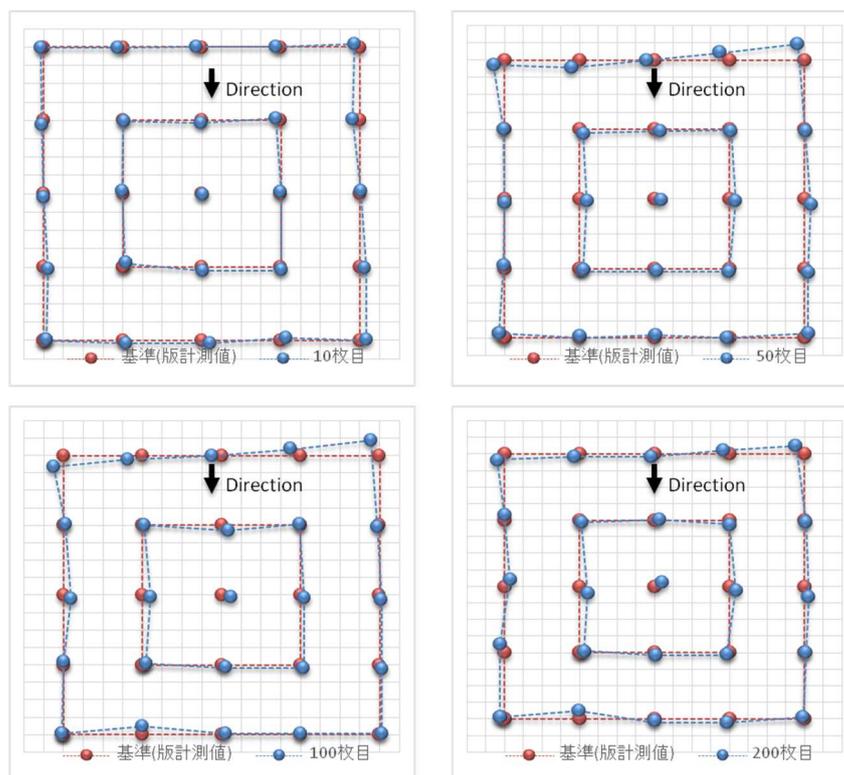
転写時押し込み量の違い（ $20\mu$ 、 $100\mu$ ）にて結果を軸座標としてプロット

《定性的観察結果》

A品よりもB品の方が寸法安定性に優れる

その上で、 $200\mu$ 品よりも $100\mu$ 品の方が安定する

Aカット品の $100\mu$ 品にて、連続で印刷を行い、定量的観察を行った



連続 200 枚の印刷結果において各計測点のばらつきも抑制されており、全体としての歪みも抑えられている。

川下企業によるニーズとして、積層デバイスの場合この変形度合いを $\pm 10\mu$ に抑えたい希望が強くある。既存の従来工法では熟練した作業者によりこの数値に近付ける努力がなされているが、本研究開発では容易にこの数値達成を図れることが示唆された。

## 2-3 微細パターン化装置の開発

### 2-3-1 高精度微細パターン化装置の開発

(実施者：株式会社ミノグループ)

#### (1) 研究目的

平成26年度の研究において課題となったのがPDMSシートの取り付けである。740×540mmのシートを胴に張り付ける場合にトルクレンチを使い均一圧力で張り付ける構造とし、胴に対しむらなく張り付けるようにしているが、さらに簡便に行えるよう、胴を改造しバキューム吸着を設けPDMSシートを均一保持できる構造とする。このニーズは川下企業からも量産化を見据えた場合に必須であるとの意見があり検討しなければならない課題となった。

また、2次曲面に対する高精細加飾工法の特許を出願（国内）した。

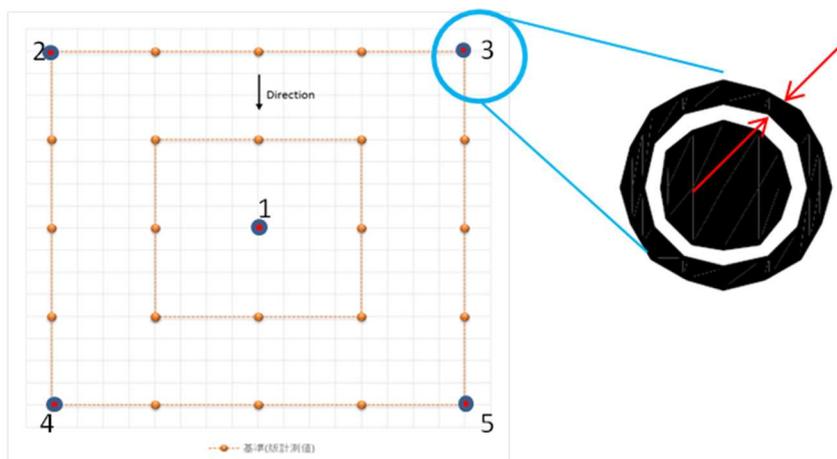
#### (2) 研究内容

装置本体は初年度研究開発において完成し、本年はその精度の検証を行うとともに、転写PDMSシートの取り付け方法の精度向上のため、ブランケット胴に真空吸着機構の改造を施し、均一な塗膜形成が可能な構造とした。



(3) 研究成果

転写PDMSシートの均一張り付けの効果を見るため、印刷されたエリアにおける膜厚の計測をおこなった。



高精度微細パターン化装置により、上図 5 点の二重丸外側線の膜厚を計測し、連続重ね印刷時の各ポイントでの膜厚ばらつきと連続印刷による変化を計測し、安定的に塗布されることを確認した。

枚数	point					AVE.	$\sigma$	3 $\sigma$
	1	2	3	4	5			
1	5.09	5.19	5.00	5.94	5.33	5.31	0.33	1.00
10	4.98	5.10	4.82	4.94	5.38	5.04	0.19	0.57
20	4.02	4.84	5.00	5.30	4.97	4.83	0.43	1.29
30	5.43	5.28	4.76	5.11	5.57	5.23	0.28	0.84
40	4.50	5.08	5.96	6.09	6.16	5.56	0.66	1.97
50	4.34	4.75	5.04	6.14	5.35	5.12	0.61	1.82
60	5.61	5.30	6.04	6.46	6.21	5.92	0.42	1.25
70	5.76	5.88	6.19	5.16	5.47	5.69	0.35	1.06
80	5.68	5.99	4.70	4.82	4.86	5.21	0.52	1.57
90	6.19	5.64	5.88	5.53	5.08	5.66	0.37	1.11
100	4.81	5.65	5.57	5.83	6.09	5.59	0.43	1.29
200	5.45	5.40	5.14	5.13	5.95	5.41	0.30	0.89
AVE.	5.16	5.34	5.34	5.54	5.54			
$\sigma$	0.62	0.37	0.53	0.52	0.45			
3 $\sigma$	1.86	1.11	1.58	1.55	1.35			

## 2-3-2 クリーニング装置の開発

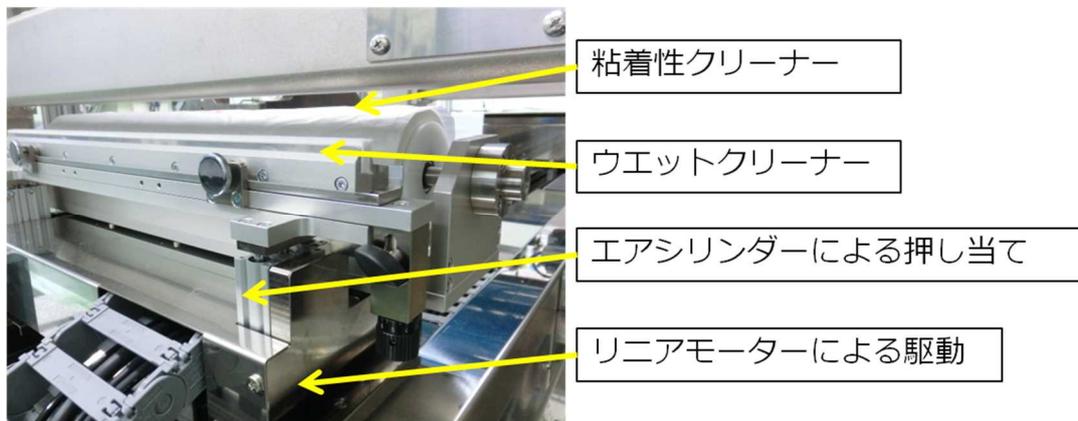
(実施者:株式会社ミノグループ)

### (1) 研究目的

粘着ローラーとウェットプロセスの併用によりクリーニング除去率に硬化が見られた中、さらにその精度を増し除去率 $>95\%$ を連続して確保できるよう、ウェットプロセスでは塗布する薬液の種類を検討とその塗布方法の再検討を行い、粘着ローラーも粘着強度の差異による検証を行った。

### (2) 研究内容

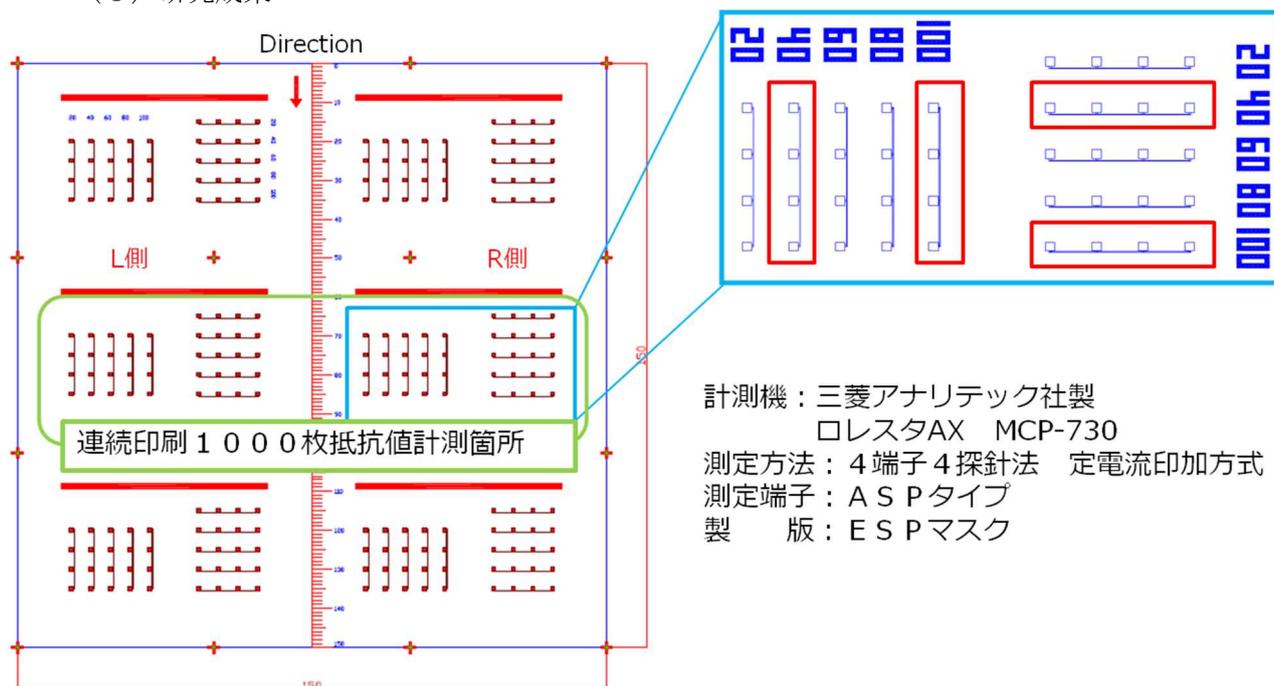
26年度研究開発において取りつけたクリーニング機構による効果を検証した。数値目標の未転写液状レジンの除去率を逆説的に実証する意味から、連続で印刷を行った場合のクリーニング効果を、導電性ペーストを用いて印刷し、その抵抗値の計測を行った。電気抵抗値は未転写などの不可的要因があった場合数値に乱れが出る。一定領域に安定的にプロットされればその安定性を実証できる。



アドバイザーとの研究により、ウェットクリーナーと粘着クリーナーによりPDMSシート上の残存物を除去すると同時に、PDMSに浸透した溶剤分を置換し表面状態をリフレッシュすることで連続性の確保を行った。

残存物の発生は転写後の状態観察を行うことで容易にその結果が観察できる。

(3) 研究成果



計測機：三菱アナリテック社製  
 ロレスタAX MCP-730  
 測定方法：4端子4探針法 定電流印加方式  
 測定端子：ASPタイプ  
 製 版：ESPマスク

上図中央の左右に印刷を行った計測パターンのうち、 $40\mu\text{m}$  と  $100\mu\text{m}$  について水平方向、垂直方向のパターン計 8 か所の抵抗値を計測  
 抽出サンプルは 100 枚ごとに、その前後 10 枚の抵抗値平均を算出

No.	抵抗値[Ω]							
	40um				100um			
	L		R		L		R	
	40_L_H	40_L_V	40_R_H	40_R_V	100_L_H	100_L_V	100_R_H	100_R_V
10	29.144	25.150	29.578	24.953	14.861	10.329	15.580	11.491
100	75.667	50.848	58.530	49.500	28.330	18.559	25.960	20.010
200	71.340	58.250	63.870	47.580	27.700	22.380	27.410	21.200
300	61.080	45.290	54.344	42.610	23.950	18.220	22.390	18.610
300	62.510	66.650	69.980	60.380	24.780	19.989	23.440	20.106
400	65.760	48.840	58.880	43.230	26.710	19.060	22.970	20.279
500	51.270	39.330	49.710	35.670	21.250	16.767	20.250	16.156
600	59.54	47.77	54.98	43.42	23.94	17.90	22.57	18.26
700	74.320	57.189	66.360	48.930	30.490	22.800	26.310	21.760
800	65.711	49.050	59.590	43.630	26.430	19.452	23.340	19.037
900	63.220	52.780	62.240	45.280	26.480	19.913	23.870	19.523
1000	60.130	49.900	59.333	42.560	23.600	18.149	22.010	17.886
平均値	61.641	49.254	57.283	43.978	24.877	18.627	23.008	18.694
標準偏差	11.758	10.267	10.287	8.391	4.007	3.150	3.081	2.728
3σ-	26.368	18.452	26.422	18.804	12.857	9.178	13.767	10.508
3σ+	96.914	80.055	88.144	69.152	36.897	28.075	32.250	26.879

版からの吐出方向性により、横ラインよりも縦ラインの方が安定傾向にあるが、一番安定性に欠ける微細線 ( $40\mu$ ) の横線であってもほぼ  $20\Omega$  領域内に安定的することが確認された

## 2-4 印刷物の評価・計測

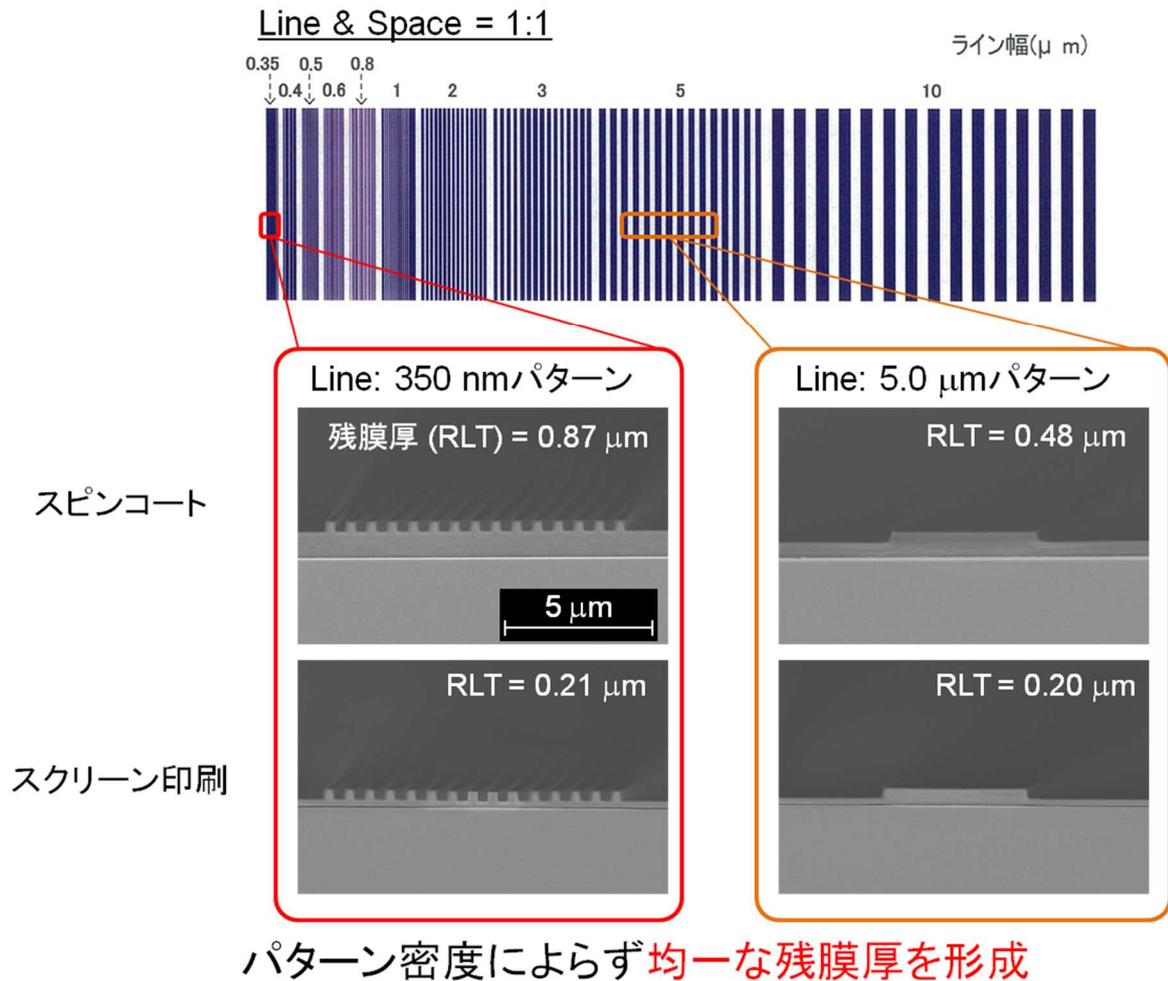
(実施者: 国立大学法人東北大学、株式会社ミノグループ)

### (1) 研究目的

本研究の最終目標値である残膜均一性 $< 1.5\%$ の差異有目標値を実証する。  
川下企業が想定しうる様々なパターン(異なる粗密パターン)においても本工法が残膜均一であることを独立行政法人産業技術総合研究所の協力と国立大学法人東北大学により実証した。

### (2) 研究内容

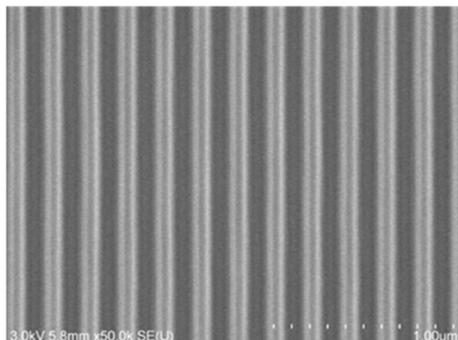
2年目までの研究開発段階において、すでに残膜の均一性の数値目標 $\pm 1.5\%$ は達成していた(下記検証結果)



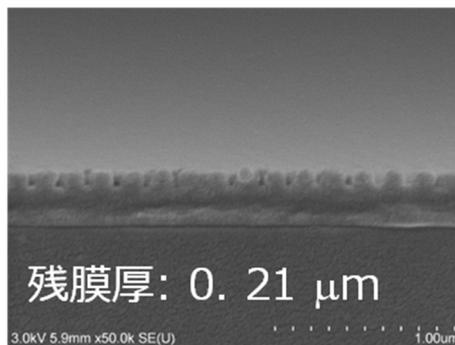
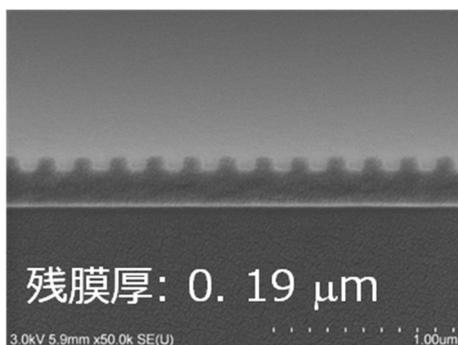
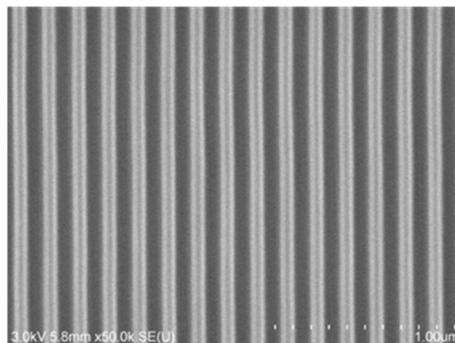
(3) 研究成果

27年度では競合他社に対する優位性の確保と、川下企業ニーズである極微細領域での検証を行い、研究成果を実証した。

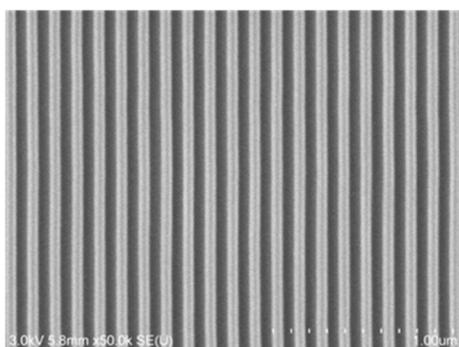
Line 100 nm



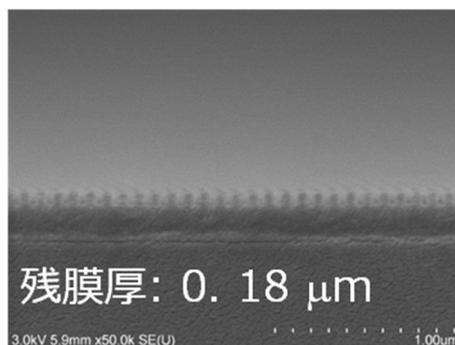
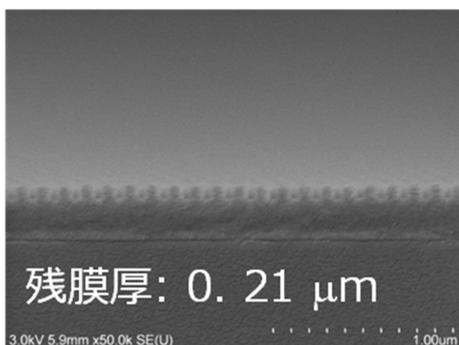
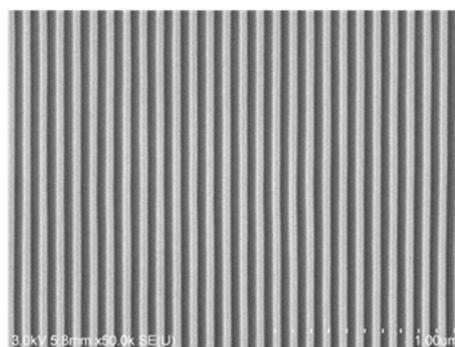
Line 80 nm



Line 60 nm



Line 45 nm



#### ④ 事業化の取り組み

(実施者：株式会社ミノグループ)

##### (1) 目的

平成27年5月に開催される応用物理学会ナノインプリント技術研究会において、これまでの研究成果を、メッシュレスパターンニングを中心に講演を行い、具体的ニーズを持つ川下企業に対しアピールを行う。さらに本研究の最終目標値は局所的に達成されているが、残膜の均一化をさらに微細パターンで広範囲にわたり検証し、川下企業にアピールを行うことで、川下ニーズの具体的パターンにおいて検証を行うことで早期事業化に結び付ける。

また、高精度微細パターン化装置の派生技術としてのニーズも高く、4月開催のファインテック2015と6月開催のJPCAショーの展示会にて顧客ニーズの開拓に努めた。

##### (2) 結果

本研究開発で見出されたメッシュレスパターンニングの工法は、特許を取得するとともにその有用性に川下企業から着目を浴びている。具体的には、ナノインプリント装置の販売において先行しているメーカーよりもその特許権の実施許諾の相談を受けるにいたっている。また、メッシュレスパターンニングされた液状レジンに対しモールドを制御し位置あわせをおこなう機構を残膜検証用インプリント装置に取り付けることを大手企業と共同で今後進めることも検討にあがっており、研究開発終了後も独自に本研究の高度化を進め市場ニーズを満たす。

また、高精度微細パターン化装置において高粘度の液状レジン塗布のみならず、機能性物質のパターン化塗布要望が研究開発を進める中で生まれてきた。本研究開発で見出された歪みのない印刷とパターン内の均一化塗布の実証は、電子デバイス分野において求められる大きなニーズであり、すでに数十社の企業が装置見学や材料塗布などの実験で来訪している。この中から具体的に要素技術開発機として導入検討が始まっており、次世代デバイスへの応用が期待されている。

本研究開発の成果は、平成28年4月6日～8日で、東京ビックサイトで開催される「ファインテックジャパン2016」にて発表の予定である。

### 第3章 全体総括

#### (1) 研究開発総括

研究開発が3年という長きに及び、その当初設定された目標値というのは技術分野の進歩とともに、業界ニーズの変遷により実勢に即したものに修正または、高度化を図る必要があった。しかしながら、ナノインプリントリソグラフィーにおいて残膜の均一化というのは不朽の課題であり、本研究開発において解決せねばならない命題であった。各サブテーマにのっとり設定をした数値目標はすべてこの部分へと繋がるものである。

その中であって、既存概念にとらわれることなく、(株)ミノグループが長年培ってきた孔版を用いた「メッシュレスパターンニング」はナノインプリントリソグラフィーにおいて、高粘度の液状レジンをパターン塗布する新たな方法であり、その研究成果も均一な残膜制御に現れ画期的であった。

また、本研究開発で製作した高精度微細パターン化装置においては、その転写PDMSシートの開発と印刷の精度検証を進めることで、組みつけにおける機械精度の確保や制御プログラムの作成において大きな成果を見出した。一般的に、弾性体である転写シートを用いた場合（グラビアオフセットなど）では、その変形が大きく現れ課題となる場合が多い。その中であって、面内精度を $\pm 10 \mu$ で達成できたことは画期的であったと同時に、今後、(株)ミノグループが製造販売する新たな印刷機への技術転用を図れるものであり、数値に表されない結果をもたらした。

#### (2) 今後の展開と事業化

残膜検証用インプリント装置はそのまま、実験用途を目指した装置であった。今後、さらにメッシュレスマスク工法と合致したトータルシステムとして提案をする意味からも、パターンと付された液状レジンに対しモールドを位置制御する技術が必要となる。この部分においてはすでに大手企業よりの打診もあり、東北大学の知見をさらに有効活用し今後の事業化に向け進めていく。

高精度微細パターン化装置に関しては先に述べたように、要素技術開発部門の問い合わせも多いことから、早期に派生技術分野としての事業化のめどが立った。この開発にいては転写PDMSシートの開発にかなりの時間を割いたが、画期的精度実証がとれ、川下企業ニーズを満たすことも確認できていることから、装置販売とともに転写PDMAシートの消耗品販売での事業かもめどが立った。

今後、本研究で培った技術はスクリーン印刷機の開発やモデルチェンジに対し有用に活用できる大きな資産であり、有形無形の利益をもたらすことと確信する。