

平成 23 年度第 3 次補正予算事業（戦略的基盤技術高度化支援事業）

「金属ガラスを用いた超高密度磁気記録媒体作製に
係る熱ナノインプリントプロセスの開発」

研究開発成果等報告書

平成 25 年 2 月

委託者 東北経済産業局

委託先 一般財団法人素形材センター

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	2
①	研究組織と管理体制	2
②	管理員、研究員およびアドバイザー	3
③	経理担当者および業務管理者の所属・氏名	4
1. 3	成果概要	4
1. 4	当該研究開発の連絡窓口	6

第2章 本論

2. 1	熱ナノインプリントの転写サイクルの高速化	7
2. 1-1	レーザによる局所瞬時加熱・冷却の研究開発	7
2. 1-2	高速加圧システムの研究開発	9
2. 2	基板全体でのパターン深さ制御	9
2. 2-1	インプリント条件の最適化	9
2-1-1	粘弾性流動挙動の基礎的評価	9
2-1-2	インプリント加工条件の最適化	11
2. 2-2	計測・解析技術の研究開発	13
2-2-1	インプリント形状の数値解析	13
2-2-2	小片試料インプリント技術の開発	15
2-2-3	大面積（2.5 インチ）インプリント技術の開発	16
2. 3	インプリント圧力分布の均一化の研究開発	19

第3章 全体総括

3. 1	全体総括	21
3. 2	課題と今後の展望	21

第1章 研究開発の概要

1. 1 研究開発の背景、目的、実施内容および目標

IT 機器の省エネルギー技術の開発が世界的な課題となっている。コンピュータの普及によってハードディスクドライブ（HDD）の使用量も増えており、ビット当たりの電力消費削減は磁気記録媒体の高密度化が必須である。技術戦略ロードマップ 2010 版（ストレージ・メモリ分野）では記録密度 2Tbit/in² 超の磁気記録媒体の開発・検証が記載されている。事実、磁気記録媒体製造業者は HDD メーカーから磁気記録媒体の高密度化が要求されており、パターン媒体の開発が必要となるが、実用化に向けた要素技術の確立が課題となっている。

本研究開発では、高記録密度磁気記録媒体の将来の実用化に対応した高速熱ナノインプリント技術及び装置を開発し、2.5 インチ金型を用いて金属ガラスへのインプリントを実施して超高密度媒体(1 Tbit/in² 相当)を試作するとともに、その特性評価を目的とする。

研究開発は、「金属ガラスを用いた超高密度磁気記録媒体」を量産化に必要なタクトタイムで熱ナノインプリント技術により達成するプロセスを確立するとともに装置化することから、以下の研究開発項目を実施する。

- 1 熱ナノインプリントの転写サイクルの高速化
 - 1-1 レーザによる局所瞬時加熱・冷却の研究開発
 - 1-2 高速加圧システムの研究開発
- 2 基板全面でのパターン深さ制御
 - 2-1 インプリント条件の最適化
 - 2-1-1 粘弾性流動加工の基礎的評価
 - 2-1-2 インプリント加工条件の最適化
 - 2-2 計測・解析技術の研究開発
 - 2-2-1 インプリント形状の数値解析
 - 2-2-2 小片試料インプリント技術の開発
 - 2-2-3 大面積（2.5 インチ）インプリント技術の開発
 - 2-3 インプリント圧力分布の均一化の研究開発
- 3 研究全体の統括、プロジェクトの管理運営
 - 3-1 技術委員会の開催
 - 3-2 成果のとりまとめ

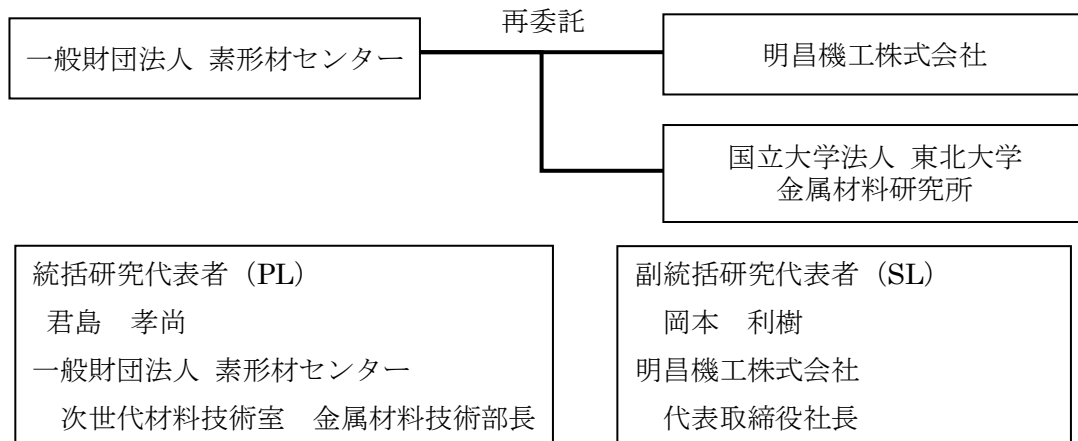
・研究開発の目標

- 1 熱ナノインプリントの転写サイクルの高速化
加熱、加圧、冷却サイクル 120 sec/枚以内
- 2 基板全面でのパターン深さ制御
所望するホール深さに対して FS±10%以内
(但し、1 Tbit/in²の 2.5 インチ金型において)

1. 2 研究開発体制

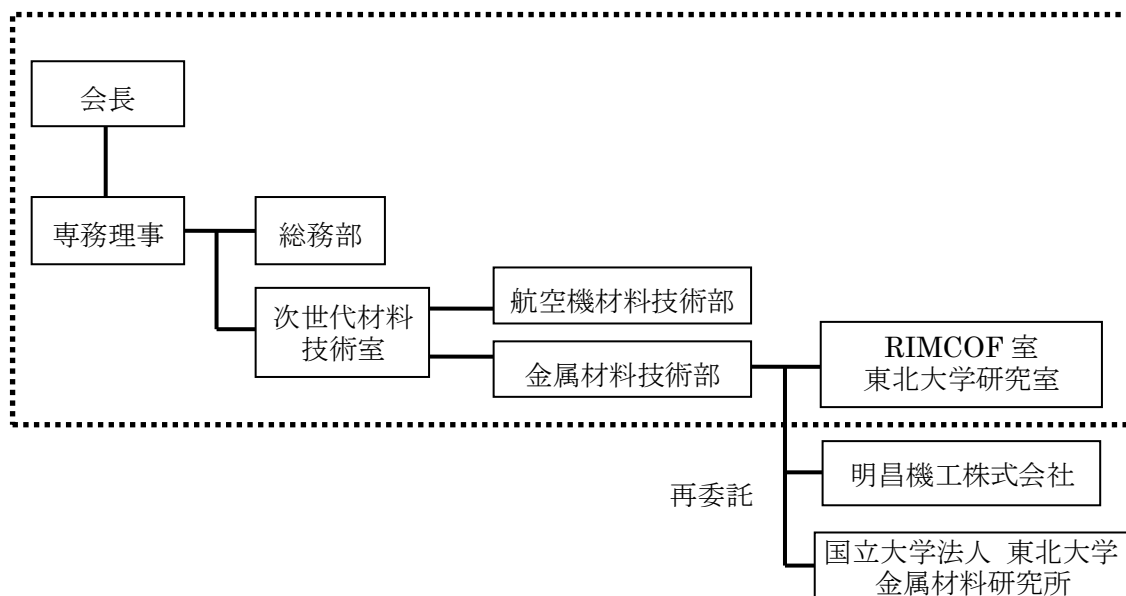
① 研究開発の組織および管理体制

・研究開発の組織（全体）



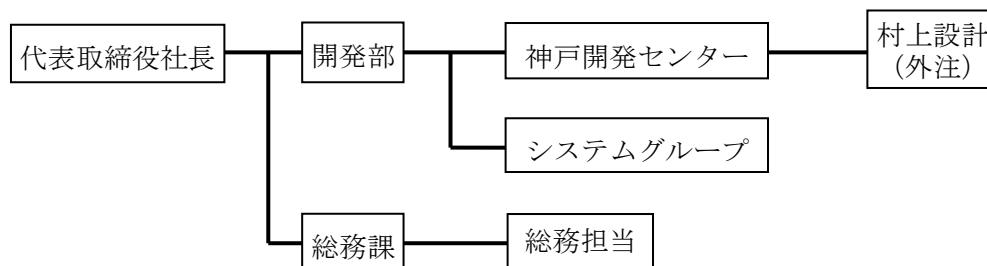
・研究開発の管理体制

【事業管理者】（一般財団法人 素形材センター）

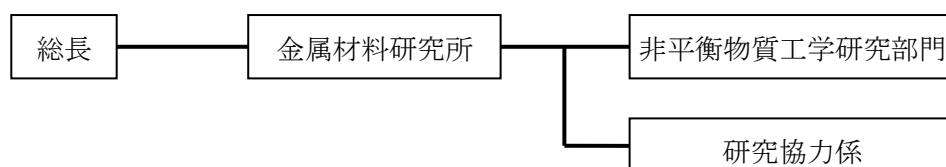


【再委託先】

(明昌機工株式会社)



(国立大学法人 東北大学 金属材料研究所)



② 研究員、管理員およびアドバイザー

【事業管理者】

一般財団法人 素形材センター

研究員

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
君島 孝尚	RIMCOF 室東北大学研究室長	PL : 1、 2
西山 信行	RIMCOF 室東北大学研究室 研究開発グループ長	1、 2-2、 2-3
西洞 紀子	RIMCOF 室東北大学研究室 特別研究員	1、 2-2、 2-3
竹中 佳生	RIMCOF 室東北大学研究室 特別研究員	1、 2-2、 2-3

管理員

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
君島 孝尚(再)	金属材料技術部長	PL : 3
荒川 竹雄	RIMCOF 室東北大学研究室 研究管理グループ長	3
戸嶋 博昭	金属材料技術部 主幹研究員	3
藤橋 順子	金属材料技術部 主任	3
吉井 由美子	総務部 主幹	3

【再委託先】

明昌機工株式会社

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
岡本 利樹	代表取締役社長	SL：1、2
片瀬 徹也	開発部 神戸開発センター長	1、2-2、2-3
利根 克彦	開発部 システムグループ員	1、2-2、2-3

国立大学法人 東北大学 金属材料研究所

氏名	役職・所属	実施内容（番号）
加藤 秀実	非平衡物質工学研究部門 准教授	2-1

【アドバイザー】

氏名	所属・役職
松井 真二	兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 教授
竹内 章	国立大学法人東北大学 原子分子材料科学高等研究機構 准教授
茂 智雄	昭和電工株式会社 HD 開発センター 副部長
渡邊 強	HOYA 株式会社 ブランク事業部 ジェネラルマネジャー

③ 経理担当者および業務管理者の所属・氏名

【事業管理者】

一般財団法人 素形材センター

（経理担当者）総務部 主幹

吉井由美子

（業務管理者）次世代材料技術室長

君島 孝尚

【再委託先】

明昌機工株式会社

（経理担当者）総務課長

酒井 孝志

（業務管理者）代表取締役社長

岡本 利樹

国立大学法人 東北大学 金属材料研究所

（経理担当者）総務課 研究協力係長

高橋 孝治

（業務管理者）非平衡物質工学研究部門 准教授

加藤 秀実

1. 3 成果概要

1 熱ナノインプリントの転写サイクルの高速化

1-1 レーザによる局所瞬時加熱・冷却の研究開発

- ・瞬時に金属ガラスを加熱冷却できることを実証するとともに、効率良く金属ガラスを加熱冷却できるレーザ波長、スポット径およびスキャン速度を検討した。

- ・2.5 インチ基板での加熱時間が 22 sec 程度と見積もられるレーザ照射装置を設計・製作し、これにレーザスキャン装置および高速プレス装置を組み合わせる熱ナノインプリント装置を構築した。

1-2 高速加圧システムの研究開発

- ・新たにプレス制御ソフトを開発し、印加開始から 10 sec で 200 kN までプレスできる高速加圧システムを製作した。

2 基板全面でのパターン深さ制御

2-1 インプリント条件の最適化

2-1-1 粘弾性流動加工の基礎的評価

- ・金属ガラスの過冷却液体状態に特有な粘弾性流動挙動を評価することにより、熱ナノインプリントに好適な印加応力に目処を付けた。
- ・Pd 基金属ガラスと Si 製成形モールドの濡れ角を実験により測定し、得られた値を用いて表面張力を算出した。これらの結果は、インプリント条件の最適化にフィードバックするとともに、インプリント形状の数値解析に必要なパラメータとして活用する。

2-1-2 インプリント加工条件の最適化

- ・Pd 基金属ガラスの過冷却液体状態での粘性率の温度依存性から、好適なインプリント条件の決定方法を検討した。
- ・Pd 基金属ガラスの結晶化潜伏時間から、従来型熱インプリントおよび急速充填型熱インプリント、それぞれの方式についてインプリント条件を検討した。この結果、急速充填型熱インプリント方式がレーザ加熱のメリットを活かせると判断し、実際のインプリント試験に得られた知見を活用した。

2-2 計測・解析技術の研究開発

2-2-1 インプリント形状の数値解析

- ・実測値パラメータを用いた FDM による数値解析で、金属ガラスの熱ナノインプリントの成形過程を可視化した。
- ・低温・低速および高温・高速でのインプリント加工条件を比較した結果、低温・低速でのインプリント条件でインプリント表面の平坦性が優れることが明らかとなった。
- ・以上の結果から、磁気記録媒体の試作では結晶化を回避可能な時間余裕をもって可能な限り低温かつ高荷重でインプリント加工することが望ましいといえる。

2-2-2 小片試料インプリント技術の開発

- ・レーザ加熱方式のインプリントで起こり得る解決課題を抽出するため、小片試料を用いたインプリント試験を実施した。この結果、急速充填型インプリントプロセスの方がパターン形成およびプロセス時間の点からレーザ照射加熱方式に適しているとの知見を得た。
- ・従来型および急速充填型プロセスに共通する課題として、パターン領域エッジ部のみの転写を抽出した。この課題を解決するため、2.5 インチ基板の全面インプリント試験に移行することとした。

2-2-3 大面積（2.5 インチ）インプリント技術の開発

- ・基板全面にパターンを有するモールドを用いて、2.5 インチ大面積インプリント試験を実施した。Q スイッチパルス発振の大出力 Nd-YAG レーザで 1 スキャン照射により全面インプリントが可能となった。
- ・形成されたナノパターンは広範囲にわたってデータ領域、サーボ領域ともに健全であり、そのプロセス（加熱・加圧・冷却）時間は約 30 sec で目標の 120 sec の 1/4 の高速化を達成した。

2-3 インプリント圧力分布の均一化の研究開発

- ・感圧紙の濃度測定の結果、モールドのパターン領域において、圧力分布が $\pm 10\%$ 以内でプレスできることを実証した。
- ・実際にインプリントした大面積試料のパターン深さを AFM により測定し、パターンが微細なデータ領域を除くサーボ領域で深さのばらつきが $\pm 10\%$ 以内であることを検証した。
- ・大面積パターン試料に硬磁性記録層を付与して磁気記録媒体を試作した。磁気ヘッドが浮上可能な表面平坦性を確保し、スピンスタンドにより試作媒体が回転し磁気ヘッドが浮上した状態で磁気信号を得ることができた。

1. 4 当該プロジェクト連絡窓口

一般財団法人 素形材センター

〒105-0011 東京都港区芝公園 3-5-8（機械振興会館）

担当 次世代材料技術室 君島 孝尚

TEL : 03-3459-6900 FAX : 03-3459-6911

E-mail : kimijima@sokeizai.or.jp

第2章 本論

2.1 熱ナノインプリントの転写サイクルの高速化

(明昌機工株式会社、一般財団法人素形材センター)

従来の熱ナノインプリントは抵抗加熱ヒータ方式であるため、金属ガラスのインプリント温度まで加熱するのに約3 minを要していた。また基板全体を加熱するため冷却にも数min程度要する。この結果、転写サイクルに10 min (600 sec) 程度を要していた。

そこで、レーザ照射方式により金属ガラス層のみを局所加熱することで60 sec以内の加熱時間でインプリント温度に到達できるプロセスの開発と、冷却時間を60 sec以内に短縮する高速化を試みた。また転写サイクル短縮化に向け高速荷重印加可能なプレス機構の開発も実施した。目標転写サイクルを120 secとして研究開発を実施した結果を以下に述べる。

2.1-1 レーザによる局所瞬時加熱・冷却の研究開発

本研究テーマの概要

加熱源に照射レーザを用いることで、金属ガラス層のみの瞬時かつ局所的な加熱が期待される。加えて、レーザを高速スキャンすることで、基板全面を均一に加熱でき、加熱・加圧・冷却のサイクルを著しく短縮することが可能となるであろう。そこで、大面積試料 (2.5 インチ基板) の転写サイクルを 120 sec 以内 (抵抗加熱ヒータ方式比: 1/5 以下) とすることを目標に、金属ガラス層に対して吸収効率の良いレーザ波長を検討するとともに、レーザのスポット径、スキャン速度及び出力の最適化を実施した。

研究内容と成果

① 金属ガラスの吸収率測定と最適レーザ波長の決定

レーザにより金属ガラスを瞬時かつ局所的に高効率で加熱するためには、金属ガラスの光吸収率が高いレーザを選定する必要がある。強化ガラス基板表面にスパッタ蒸着した金属ガラスの反射率及び透過率を測定し、光吸収率の換算を行った。また、白色光を金属ガラス面に垂直入射させた時の透過光の光数を計測し、白色光との比率から透過率を算出した。幅広い波長領域で金属ガラスのレーザ吸収率は 50%以上であり、どの波長のレーザを使用しても効率の良い加熱が可能であることが明らかとなった。そこで経済性及び汎用性の観点から、コンパクトで高出力かつ高い安定性を有する YAG レーザを選定した。金属ガラス薄膜にレーザ照射し、反射及び透過のレーザ強度をパワーメータにより計測することで金属ガラスの光吸収率を算出した。この結果、光吸収率、透過率および反射率はそれぞれ 50%、15%および 35%であり、目標とする金属ガラスの瞬時に局所的な高効率加熱が充分可能であると判断された。

② レーザ照射による熱インプリント方式の検討

レーザ照射による熱インプリントプロセスについては2通りの方法を検討した。1つは、従来型熱インプリント転写で、金属ガラスにレーザ照射して加熱後に金型をプレスする。パターン充填が完了した後に冷却、離型を行う方法である。

他方の急速充填型熱インプリント方式は、予め金型をプレスしたまま極短時間のレーザ照射により急速加熱・冷却してパターン形成する方法である。加熱温度を上げることで粘性率が低下し充填に要する時間は短くなるが、結晶化により金属ガラスは流動性やパターン成形性を失う。しかしながら、極短時間で溶解温度付近まで急速加熱、ガラス遷移温度以下まで急速冷却できれば結晶化を回避できる。

③ レーザ照射方式の検討

熱インプリント方式の検討で得られた知見に基づき、一括照射方式、小スポットレーザスキャン照射方式およびバー状スキャン照射方式の3通りのレーザ照射方法を検討した。

一括照射方式が、最も早い転写サイクルを実現可能と予想されるが、大型レーザ発振装置が必要となることから採用は見送った。一方、小スポットレーザスキャン照射方式はコスト面で優れるが、大面積インプリントでの温度分布の均一性に劣る懸念がある。バー状スキャン照射方式は、エネルギー密度、バー幅およびスキャン速度を任意に変えられるうえ、比較的成本面でも優れる。以上のことから、バー状スキャン照射方式を選定した。円形レーザビームを光学素子で形状変化させることでバー状レーザを実現できる。

④ レーザ照射装置の仕様

従来型熱インプリント方式では、金属ガラスをガラス遷移点以上に加熱するため最適なレーザの選定が必要となる。そこで加熱に必要なレーザエネルギーを見積もった。

レーザ照射による吸収光エネルギーが全て金属ガラスで熱変換されると仮定すると、金属ガラスの比熱、密度およびレーザ吸収係数から必要なレーザエネルギーは1 mJである。この結果より、レーザ照射装置はパルス出力時に最大パルスエネルギーが1 mJ、CW出力時で最大出力が8 Wのものを選択した。

急速充填型熱インプリント方式では大出力レーザ装置が必要となり、必要なレーザエネルギーは33 mJと見積もられる。この結果より、最大エネルギー150 mJのフラッシュランプ励起YAGレーザを選定した。

⑤ レーザ照射装置の特性

開発したインプリント装置は、真空プレス装置、レーザ照射装置およびレーザスキャン装置で構成される。真空プレス装置は、門型のプレス機構部、試料・金型設置台、チャンバー及び真空排気装置から構成されている。また、試料設置台はレーザが透過可能な材質となっている。レーザの強度分布についての特性評価を行った結果、出力分布のばらつきは平均値に対して±2%以内であることが明らかとなった。

本研究の成果

- ・瞬時に金属ガラスを加熱冷却できることを実証するとともに、効率良く金属ガラスを加熱冷却できるレーザ、照射方法を検討した。
- ・レーザ照射装置を設計・製作し、これにレーザスキャン装置および高速プレス装置を組み合わせて熱ナノインプリント装置を構築した。

2. 1-2 高速加圧システムの研究開発

本研究テーマの概要

熱ナノインプリントでの転写に必要な押込み圧力は約 60 MPa であり、この応力に達するまで約 30 sec 掛かっている。加熱・加圧・冷却のサイクルを短縮するためにも、高速で荷重を発生させる機構の開発が必要である。よって、転写サイクルの短縮化に向け高速荷重印加できるプレス機構の研究開発を行った。

研究内容と成果

① 高速荷重印加が可能なプレス機構の設計

プレス機構は、位置再現性が良い直動型サーボプレス機構を採用した。プレス荷重をロードセルで感知し、サーボモータをフィードバック制御する。設定プレス荷重近傍まで速く駆動して高速に荷重を印加し、その後緩やかな速度で荷重印加するプレス制御ソフトを開発し、装置に組み込んだ。ソフト変更した結果、印加開始から 10 sec で 200 kN までプレスできることが明らかとなった。

本研究の成果

- ・新たにプレス制御ソフトを開発し、印加開始から 10 sec で 200 kN までプレスできる高速加圧システムを製作した。

2. 2 基板全面でのパターン深さ制御

(国立大学法人東北大学、明昌機工株式会社、一般財団法人素形材センター)

基板全面でのパターン深さ均一性は、温度分布、荷重分布に大きく依存する。このことから荷重分布の均一化を目的に、荷重 200 kN 発生時に耐え得る新たな荷重緩衝機構の研究開発を実施した。開発する緩衝機構は荷重分布を $FS \pm 10\%$ 以内とすることを目指す。検証・実証方法は、AFM により押込み深さを測定することで実用化に向けた実証を行った。

2. 2-1 インプリント条件の最適化

2-1-1 粘弾性流動加工の基礎的評価

本研究テーマの概要

基板全面でのパターン深さのばらつきが大きいと、磁気記録媒体の実働時に情報読み書きのエラーを生ずる。本研究では、パターン深さ均一化の基礎的知見となる金属ガラスに特有の粘弾性流動挙動を評価した。また、被インプリント材料と成形金型の濡れ性を実験的に評価し、想定されるインプリント温度領域での金属ガラスの基礎的物性を得た。

得られた結果は、インプリント条件の最適化にフィードバックするとともに、インプリント形状の数値解析に必要なパラメータとして活用する。

研究内容と成果

① 粘弾性流動挙動

ガラス材料は、欠陥や密度・組成の不均質性に起因して形成する緩和サイトを凍結し、各々のサイトの形成環境の違いによって活性化エネルギーが変化する結果、緩和速度に分布が生じる。このようなガラス材料に加工を促した場合、ひずみ速度と緩和速度の大小関係によって粘性と弾性変形するサイトに分かれる粘弾性挙動が生じる。ひずみ速度が緩和速度より遅いサイトは緩和して粘性変形するが、この逆のサイトは緩和しきれずに弾性変形するため、加工中は型との摩擦、および、加工後にはスプリングバックを引き起すなどネットシェイプ成形の障害となる。Pd-Ni-Cu-P 系金属ガラスの T_g 近傍で行うインプリントに影響を及ぼすと予想されるガラス遷移と遅い β 緩和について、その熱活性化過程と分布を測定し、それぞれの活性化エネルギー、指数前因子と分布の広さを示す KWW (Kohlrausch-Williams-Watts) 拡張指数¹⁾を表 1 に示した。

表 1 各緩和モードの熱活性化過程と分布の広さ

	活性化エネルギー (eV)	指数前因子 (rad s ⁻¹)	KWW 拡張指数
ガラス遷移	7.98	5.05×10^{68}	0.64
遅い β 緩和	1.39	1.0×10^{14}	0.38

これらの活性化エネルギー、指数前因子と KWW 指数から、想定加工温度である 342°C での緩和速度分布を解析した。この結果、342°Cでの弾性変形の寄与を 1%以下に抑えるためには、ひずみ速度は $2.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 以下とする必要がある。これより速い速度でも、その逆数である 40 sec 以上の熱処理により発生した残存弾性ひずみは除去出来るといえる。

過冷却液体のように弱い原子間結合力で構成される物質にせん断変形を与えた場合、速度に応答するせん断応力も変化し、その比が粘性率と定義される。等温下において原子間結合力が不変ならばせん断速度と応力は比例関係を維持したニュートン粘性状態となり、大均一変形を実現するためインプリント加工に好ましい。しかし金属ガラスの場合は、せん断速度を大きくして応答するせん断応力が臨界値を超えると、余剰体積が新たに発生し、原子間結合力が低下して非ニュートン粘性化するため均一変形性が損なわれる。そこで、Pd 基金属ガラスの 300~400°Cでの臨界流動応力（せん断応力の約 2 倍）を測定した。流

動応力=70 MPa 付近から粘性率間との比例関係が崩壊して非ニュートン粘性化し、が 70 MPa を越えない流動応力でインプリント加工することが好ましいといえる。

② 濡れ角測定結果

インプリントで所望するナノパターンを正確に成形するためには、成形金型と被インプリント材料の濡れ性が重要である。さらに、次節のインプリント形状の数値解析でも濡れ性は重要なパラメータとなる。本研究ではPd基金属ガラスと成形金型の濡れ角を実測した。

予め質量 10 mg の Pd 基金属ガラスを溶解・凝固させ、直径約 1 mm の小球を作製した。この小球を実際に成形金型として使用される Si 上に設置し、インプリント温度に加熱し急冷した。得られた小球の接触底面を走査電子顕微鏡により観察、画像解析により平均底面半径 r を算出し、幾何学的解析により濡れを得た。また、得られた濡れ角から表面張力を算出した。これらの実験により得られた各温度での Pd 基金属ガラスと Si モールドの濡れ角は $158\sim 165^\circ$ であり、試験温度の上昇に伴い緩やかに増加した。一方、表面張力は $100 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 程度で、試験温度によらずほぼ一定の値を示した。約 160° の濡れ角は、Pd 基金属ガラスが Si モールドに対してほぼ濡れないことを示しており、インプリントによるナノパターン形成には不利であるが、離型性の面では有利と推察される。これらの結果は、インプリント条件の最適化にフィードバックするとともに、インプリント形状の数値解析に必要なパラメータとして活用する。

本研究の成果

- ・ 金属ガラスの過冷却液体状態に特有な粘弾性流動挙動を評価することにより、熱ナノインプリントに好適な印加応力に目処を付けた。
- ・ Pd 基金属ガラスと Si 製成形モールドの濡れ角を実験により測定し、得られた値を用いて表面張力を算出した。これらの結果は、インプリント条件の最適化にフィードバックするとともに、インプリント形状の数値解析に必要なパラメータとして活用する。

2-1-2 インプリント加工条件の最適化

本研究テーマの概要

金属ガラスのインプリント加工では条件最適化は完全に確立されているとは言い難い。本節では、前節で得られた知見とともに従来から得られている知見を合わせて、最適な熱ナノインプリント加工条件を考察した。

研究内容と成果

① 粘性率の温度依存性

金属ガラスの粘性率は温度に対して数桁も変化することからインプリント加工時に厳密な温度管理を要する。ここでは、既報告の Pd 基金属ガラス過冷却液体の粘性率の温度依存

性にに基づき好適なインプリント条件を検討した。

Pd 基金属ガラスの粘性率の温度依存性は、室温では 10^{12} Pa·s 程度の粘性率を有するガラス固体であるが、ガラス遷移温度 (T_g) で過冷却液体に遷移し徐々に粘性率が低下しはじめる。さらに温度が上昇すると $10^6 \sim 7$ Pa·s の最小粘性率まで急激に低下し、その後、結晶化開始温度 (T_x) で流動性を失い、 10^{12} Pa·s 程度の結晶固体へと変態する挙動を示す。この粘性率が低下しはじめて結晶化するまでの状態を利用してインプリント加工されるが、狭い温度範囲での粘性率の変化が 5 桁にもおよび注意が必要である。所望するパターン形状を得るためには、 T_g 近傍では大きな応力あるいは長時間の応力印加が必要である。一方、 T_x 直下では低応力、短時間で所望のパターン形状が得られるが、次に述べる結晶化の潜伏時間が著しく短くなり。同時に注意が必要となる。以上の結果から、結晶化潜伏時間と前節の粘弾性流動挙動の基礎的評価で得られたニュートン粘性を維持できる印加応力 (70 MPa 以下) を考慮しつつ、条件を決定する必要がある。

② 結晶化潜伏時間

T_g 以上の過冷却液体で軟化した金属ガラスは、一定の潜伏時間を経た後に結晶化により流動性を失い、パターン形成にとって致命的である。さらに、金属ガラスは結晶化により表面平坦性を失う。2. 1-1 の②項で述べたように、本研究開発では、従来型熱インプリントと急速充填型熱インプリントの 2 通りのインプリント方式を検討している。ここでは、従来から報告されている金属ガラスの結晶化を見直し、従来型熱インプリントと急速充填型熱インプリントの 2 通りのインプリント方式を考慮したインプリント条件を検討した。

スパッタ法で成膜した厚さ 1 μm の Pd 基金属ガラスを昇温速度 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱した後に T_g 近傍で保持した場合の結晶化潜伏時間を調べた。本金属ガラスの T_g での結晶化潜伏時間は 10^4 sec であるが、粘性率が 10^{12} Pa·s 程度であることから、粘性流動加工ができない。一方、 T_x では粘性率が 10^6 Pa·s 程度にまで低下しているものの、直ちに結晶化してしまうことからインプリント加工は難しい。このことから、従来型熱インプリント方式では、 $T_g - T_x$ 間の適切な温度を厳密に一定保持する必要がある。本研究開発で採用したレーザ加熱方式は表面を瞬時かつ局所的に加熱できるメリットを有するが、2.5 インチ基板という広い面積を一定温度に加熱保持する用途には必ずしも向いていない。以上の検討結果から、以下に述べる急速充填型熱インプリントについて、その結晶化を考慮したインプリント条件を検討した。

Pd 基金属ガラスの結晶化潜伏時間を、 T_g から対応する平衡結晶の融点 (T_m) まで調べた。ガラス→結晶への変態を示す Time-temperature-transformation (TTT) 曲線は「C 型」を呈し、ノーズ温度と呼ばれる 410°C 近傍で最も結晶化潜伏時間が短くなることが明らかとなった。これらの結果は、レーザ照射で金属ガラスをノーズ温度以上に急速加熱できれば、却って長い結晶化潜伏時間を確保できることを意味する。レーザ加熱実験での金属ガラス薄膜の温度計測は極めて困難と予想されるが、本研究開発では急速かつ局所加熱の可能な

大出力レーザを用いた急速充填型熱インプリント方式に着目して、2-2-2 項および 2-2-3 項に述べるインプリント試験を実施することとした。

本研究の成果

- ・ Pd 基金属ガラスの過冷却液体状態での粘性率の温度依存性から、好適なインプリント条件の決定方法を検討した。
- ・ Pd 基金属ガラスの結晶化潜伏時間から、従来型熱インプリントおよび急速充填型熱インプリント、それぞれの方式についてインプリント条件を検討した。この結果、急速充填型熱インプリント方式がレーザ加熱のメリットを活かせると判断し、実際のインプリント試験に得られた知見を活用した。

2. 2-2 計測・解析技術の研究開発

2-2-1 インプリント形状の数値解析

本研究テーマの概要

熱ナノインプリントの成形過程を実験的に可視化することは極めて難しい。さらに、パターン形状をの実測とインプリント条件との系統的対応付けは膨大なデータの蓄積と長時間の解析を要する。そこで、本研究では有限差分法（finite-difference method : FDM）による数値解析を用いて、熱ナノインプリントの条件とインプリント形状の相関を調査した。

研究内容と成果

FDM 解析はインプリント条件の変化に伴う加工形状の推定に有効なシミュレーションといえる。本研究では、Flow Science 社の汎用三次元熱流体解析ソフトウェア FLOW-3D[®]を用いた。解析に用いたメッシュモデルは、先端直径 12.5 nm、テーパ角 5° のピラーを厚さ 20 nm の Pd 基金属ガラスに圧入するモデルとし、x、y、z 軸それぞれを 25×25×104 の 65000 メッシュで分割計算した。また、Pd 基金属ガラスを非圧縮性流体として扱った。実際のインプリント加工では、金属ガラスの粘性係数に応じたピラー圧入速度が得られるが、本数値解析の中では、計算上の制約からピラー圧入速度を 0.15 m/s の一定とした。この値は実際のピラー圧入速度よりも数桁大きいと見積もられ、計算中の時間は実時間よりも数桁大きいことに注意を要する。

FDM 解析ではインプリント時の金属ガラスの密度、粘性係数、金型との濡れ角および表面張力等のパラメータが必要となる。ここでは可能な限り実測値をパラメータとして採用した。インプリント加工が行われる温度領域でのパラメータを表 2 にまとめた。また、現実のピラー圧入速度に近付けるため、時間に関係するパラメータを 8 桁程度シフトすることで計算時間の短縮と解析結果の高精度化を検討した。さらに、本研究開発の出口製品で

ある超高密度磁気記録媒体では、パターン化された表面に nm レベル以下の厳密な平坦性が求められる。このことから、特に成形パターンの表面平坦性に着目して解析を実施した。

表 2 FDM 解析に用いた Pd-Cu-Ni-P 系金属ガラスのパラメーター一覧

温度 (°C)	密度 (Mg/m ³)	粘性係数 (Pas)	濡れ角 (°)	表面張力 (mN/m)
302	9.119	6.2×10^{11}	158.1	-101.0
312	9.112	2.4×10^{11}	159.1	-100.3
322	9.104	7.4×10^9	162.2	-98.5
332	9.097	5.7×10^8	164.6	-97.2
342	9.090	1.6×10^8	165.4	-96.9

インプリント温度 302 ～342°C で Pd 基金属ガラスの底部残膜厚が 5 nm となるまで計算を行い、Pd 基金属ガラス薄膜の 3D 俯瞰図を得た。ピラーの圧入によってピラー周囲の Pd 基金属ガラス薄膜が押し出され、実際のインプリント形状と同様のホール周囲の自由表面が曲率を示すことが再現できた。そこで、302 °C および 342 °C でピラーを充分圧入した Pd 基金属ガラス薄膜の断面図を時系列で比較した。ここでは低温域および高温域のインプリントで得られるピラー圧入速度をそれぞれ 0.15 m/s、30 m/s と仮定して計算を行った。

302 °C の低温域（ピラー圧入速度：0.15 m/s 一定）および 342 (T_g+40) °C の高温域（ピラー圧入速度：30 m/s 一定）を比較すると、低温低速加工では Si ピラー底部の Pd 基金属ガラスの変形移動領域が大きく、Si ピラーとの界面部で Pd 基金属ガラスの変形移動は小さい。一方、高温高速加工では Si ピラー底部の Pd 基金属ガラスの変形移動領域はさほど大きくないが、界面部で Si ピラーに引き込まれた Pd 基金属ガラスの変形移動が顕著に認められる。この結果、高温高速加工では成形後の自由表面の曲率が小さく、表面平坦性に劣る。また、種々インプリント条件を変化させて計算した結果、特に粘性係数から得られるピラー圧入速度に強く影響を受けることが明らかとなった。表面平坦性とホール深さを両立するためには、結晶化を回避可能な時間余裕をもって可能な限り低温かつ高荷重でインプリント加工することが望ましいといえる。さらに、時間に関するパラメータを 8 桁程度シフトすることで計算時間の短縮と解析結果の高精度化した解析からも、低温・低速加工で表面平坦性が向上するという同様の結果が得られた。

本研究の成果

- ・実測値パラメータを用いた FDM による数値解析で、金属ガラスの熱ナノインプリントの成形過程を可視化した。

- ・低温・低速および高温・高速でのインプリント加工条件を比較した結果、低温・低速でのインプリント条件でインプリント表面の平坦性が優れることが明らかとなった。
- ・以上の結果から、磁気記録媒体の試作では結晶化を回避可能な時間余裕をもって可能な限り低温かつ高荷重でインプリント加工することが望ましいといえる。

2-2-2 小片試料インプリント技術の開発

本研究テーマの概要

これまでの研究開発で、レーザ加熱条件の最適化、装置の設計・製作、金属ガラスの粘弾性流動挙動およびインプリント形状の数値解析を実施し、インプリント試験に必要な周辺知見を整えた。ここでは小片モールドを用いたインプリント予備試験を実施し、レーザ加熱による実際のインプリントで起こり得る現象および解決課題を抽出することで、2.5 インチ基板への大面積インプリント試験の基礎的知見を得ることとした。

研究内容と成果

ナノパターンモールドは現在も開発継続されている周辺技術である。2.5 インチモールド全面へのナノパターン創製は長時間を要するうえに出荷枚数も少なく、まだまだ高価である。このため、小片モールドを用いて限られたパターン領域を転写するインプリント予備試験を実施した。用いるレーザは2. 1-1 項の②「レーザ照射による熱インプリント方式の検討」で選定したバー状スキャン照射とし、従来型熱インプリントプロセスと急速充填型熱インプリントプロセスの 2 種類の方法について検討した。以下にそれぞれの方式で得られた結果を示す。

① 従来型熱インプリント

予め幅 4 mm に成形した CW レーザ照射して金属ガラスを加熱した後に荷重を 120 sec 間印加する従来型の熱インプリントプロセスで得た試料の表面を SEM により観察した。用いたモールドのピッチ 60 nm、径 30 nm が正方配置されたドットが転写され、規則正しいホールアレイの形成ホールアレイパターンが比較的明瞭に観察された。しかしながらホール深さが浅く、個々のホールを詳細に観察すると左右非対称であり、モールドの片当たりあるいはズレ等が懸念される。

さらに、パターン領域中心部についても観察を行った。パターン領域エッジ部では比較的明瞭に観察されたホールアレイパターンも中心部ではほとんど観察されなかった。

以上の結果から、従来型熱インプリントプロセスはレーザ照射加熱方式に不適であると判断し、試験を急速充填型インプリントプロセスへと移行させた。

② 急速充填型熱インプリント

急速充填型インプリントプロセスでは、従来型プロセスに比べて短時間で転写が可能な

メリットを有するが、比較的大出力のレーザ照射装置が必要となる。そこで、急速充填型プロセスでは Q スイッチパルス発振の Nd-YAG レーザを採用した。パルスエネルギーで比較すると、従来型プロセスで用いた 1 mJ) に対して 150 mJ と大出力となる。この大出力レーザ照射装置を用いて幅 8 mm のバー状レーザ照射で加熱インプリントした試料の表面を SEM により観察した。従来型熱インプリント試料に比べてホールはより明瞭に観察されるが、SEM 像のコントラストから深さは 5~10 nm と見積もられ、磁気記録媒体への応用には不十分である。さらに、パターン領域エッジ部のみで転写パターンが得られ、中心部でホールが浅くなる現象が顕著に確認される。このことからエッジ部のみの転写という課題を解決できれば、パターン形成においてもプロセス時間の観点でも急速充填型プロセスの方が適していると判断できる。

ここで、従来型および急速充填型プロセスに共通する「エッジ部のみの転写」について考察した。小さな強化ガラス製モールドに対して、金属ガラスを成膜した強化ガラス基板は面積が大きい。この構成で応力を印加すると、極めてヤング率の大きな強化ガラスでもモールドの接触していない領域で僅かな弾性変形でたわむものと推察される。このたわみによりパターン領域エッジ部のみに転写が行われるものと考えられる。このたわみを解消するためには、2.5 インチモールドに対して 2.5 インチ基板を用いた全面インプリントが有効といえる。このため、得られたレーザ照射条件およびスキャン方法を活用して、全面インプリント試験へと移行した。

本研究の成果

- ・レーザ加熱方式のインプリントで起こる解決課題を抽出するため、小片試料を用いたインプリント試験を実施した。この結果、パターン形成およびプロセス時間の点から急速充填型インプリントプロセスの方が適しているとの知見を得た。
- ・従来型および急速充填型プロセスに共通する課題として、パターン領域エッジ部のみの転写を抽出した。この課題を解決するため、2.5 インチ基板の全面インプリント試験に移行することとした。

2-2-3 大面積 (2.5 インチ) インプリント技術の開発

本研究テーマの概要

磁気記録媒体の量産では、2.5 インチ基板への全面一括インプリントが必要不可欠であり、最終的にその製造サイクルも数 sec 以内が要求される。ここでは、小片試料によるインプリント試験で得られた知見および課題に基づき、加熱・加圧・冷却のプロセス時間を 120 sec 以内とすることを目標に 2.5 インチ基板全面でのインプリント試験を実施した。

研究内容と成果

2.5 インチ基板への全面一括インプリント試験は、これまでに得られた粘弾性流動挙動、

数値解析等の基礎的知見に加え、小片試料のインプリント試験で得られたレーザ照射条件、選定した急速充填型プロセス方式を活用して、新たに設計・製作した熱ナノインプリント装置により加熱・加圧・冷却のプロセス時間を 120 sec 以内とすることを目標に実施した。

大面積インプリント試験では、外径 65 mm、内径 20 mm の 2.5 インチ基板上に、内外周に 5 mm 程度の余白を残し全面にパターンが形成されたモールドを用いた。データ領域のドットは正方配置と異なり、より記録密度を上げられる三角配列としており、ピッチは 46 nm、径は 25 nm 程度、ドット高さは約 30 nm である。このモールドを用いて全面インプリント試験を実施した。

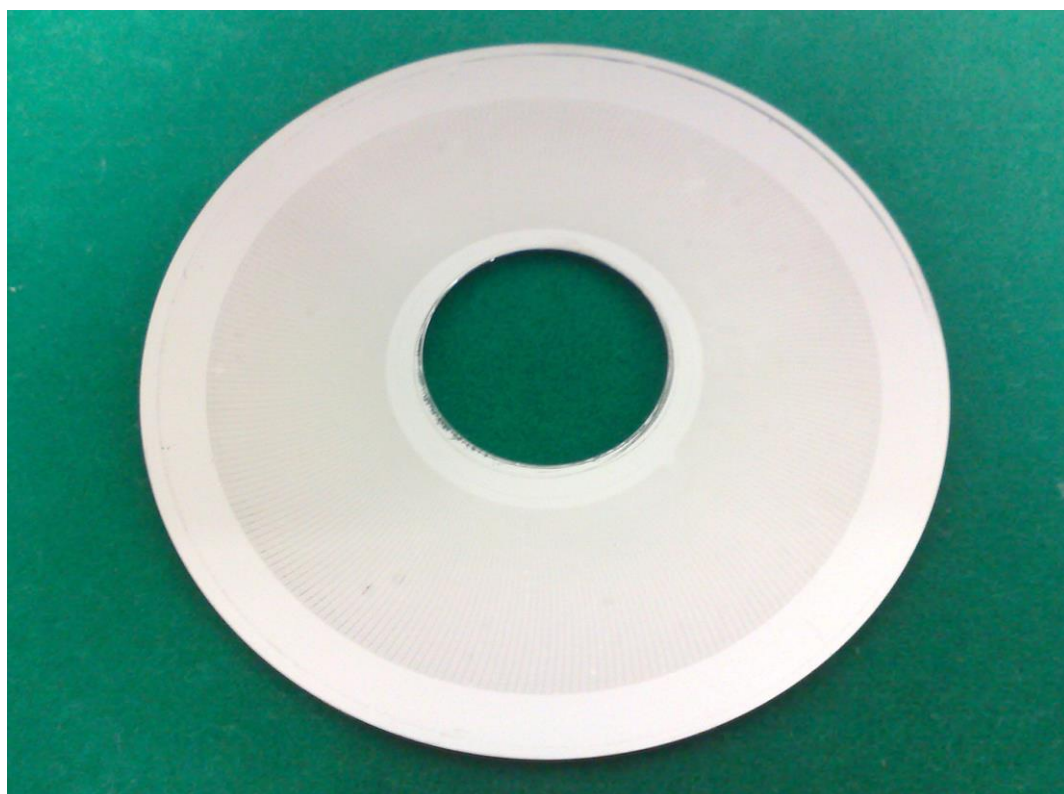


図1 大出力 Nd-YAG レーザで1スキャン照射により全面インプリントした試料の外観

例えば、Q スイッチパルス発振の大出力 Nd-YAG レーザで 1 スキャン照射により全面インプリントした試料の外観を図 1 に示す。パターン領域が全面にわたって転写されており、パターン領域にスパイラル状に配置されたサーボ領域まで明瞭に確認できる。加えて、転写時の金属ガラス薄膜剥離や気泡生成等のマクロ欠陥は確認されず、健全なパターン形成ができたことを示している。この転写パターンを SEM により詳細観察した。

図 2 に示したデータ領域からは均一なホールが規則正しく広範囲に形成されていることが確認できる。所々モールドのドット抜けによるホール未形成箇所も見受けられるが、形成されたホール個々のコントラストも均一かつ明瞭であり、形状の揃った十分な深さを有するホールが形成されていると推察される。形成したホールの深さについては後述する。

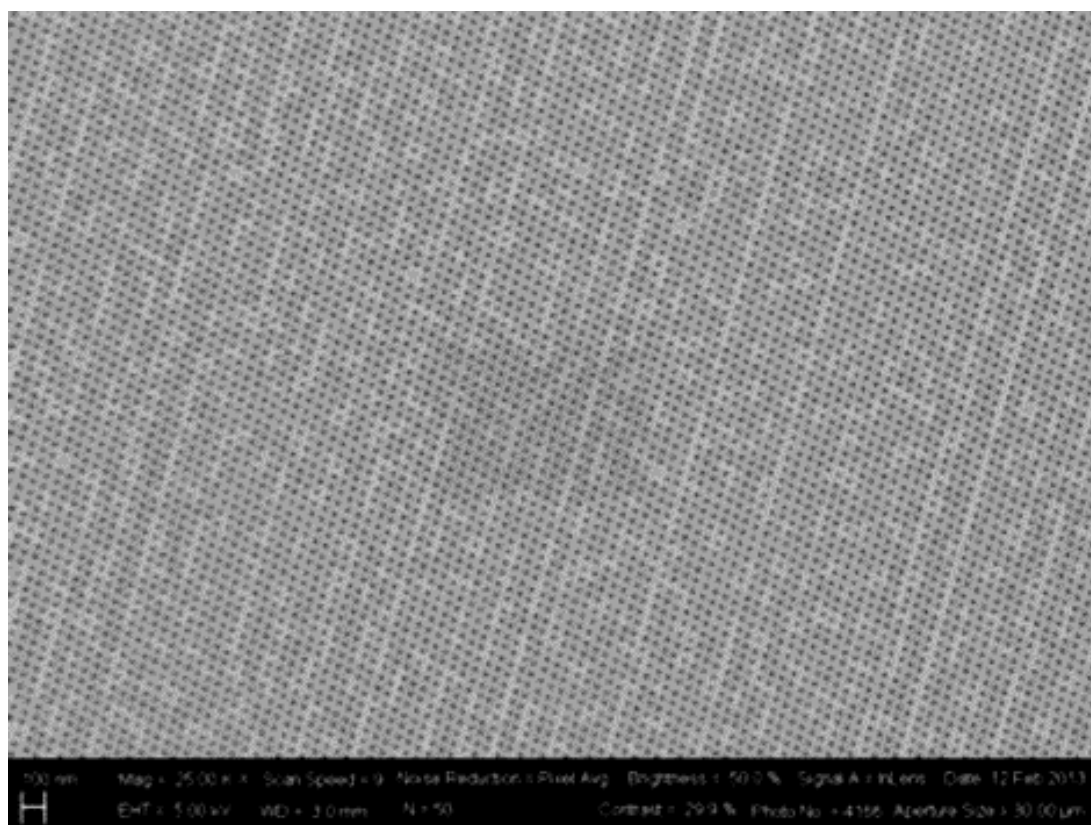


図2 データ領域の拡大像

以上の結果から、小片試料で解決課題として挙げたパターン領域エッジ部のみの転写も認められず、所望のナノパターンが健全に得られたといえよう。

この大面積インプリント試験でのレーザ加熱時間は、2.5 インチ基板全面で約 22 sec であり、プレスおよび冷却を含めたプロセス時間は 30 sec 以内であった。このことから、条件を最適化した急速充填型インプリントプロセスは、従来のヒータ加熱方式インプリント（約 600 sec）の 1/20、本研究開発の目標である 120 sec に対しても 1/4 のプロセス時間を達成した。新たに開発した本インプリントプロセスにより、金属ガラス薄膜を用いた高密度磁気記録媒体の実用化が充分期待できる。

本研究の成果

- ・基板全面にパターンを有するモールドを用いて、2.5 インチ大面積インプリント試験を実施した。Q スイッチパルス発振の大出力 Nd-YAG レーザで 1 スキャン照射により全面インプリントが可能となった。
- ・形成されたナノパターンは広範囲にわたってデータ領域、サーボ領域ともに健全であり、そのプロセス（加熱・加圧・冷却）時間は約 30 sec で目標の 120 sec の 1/4 の高速化を達成した。

2. 2-3 インプリント圧力分布の均一化の研究開発

本研究テーマの概要

荷重分布の均一化を目的に、2.5 インチ基板対応の最大荷重 200 kN に耐え得るように新たな緩衝機構の研究開発を行う。開発する緩衝機構は、圧力分布を $FS \pm 10\%$ 以内とすることを目指す。

研究内容と成果

① プレス荷重分布の均一化

2.5 インチ基板全面に転写パターン深さをばらつき $FS \pm 10\%$ 以内とするためには、荷重分布の均一化が必要不可欠である。急速充填型熱インプリント方式では、ある一定の押し付け圧力以上が印加されればモールド高さまで完全充填してパターン転写するので、基板全面にプレス圧力がかかればばらつき $FS \pm 10\%$ でインプリント可能と予想される。さらに、荷重分布の均一化によりプレス荷重を小さくすることができ、装置を小型化も期待できる。

荷重分布均一化の緩衝機構は、当初、ゴム等の弾性材料の使用を検討した。しかしながら、プレス荷重が 200 kN と極めて大きく、それに耐え得る材料が無かったため、緩衝材の使用は採用しなかった。そこで、ステージ部品の製作精度および剛性を上げることにより圧力分布の均一化を試みた。金属ガラス基板とモールドを設置するステージを研磨加工することで、平面度 $1 \mu\text{m}$ 以下の超高精度な試料ステージを製作した。ガラス基板に感圧紙を挟んだ状態で試料ステージに設置し、荷重 200 kN 印加して圧力分布測定を行った。感圧紙濃度から得られた結果を表 3 にまとめた。

表 3 感圧紙濃度から得られた応力測定結果

測定場所	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	平均
応力 (MPa)	50.0	50.0	53.3	52.0	51.4	51.0	50.2	54.1	51.5	53.0	53.3	53.8	52.0

パターンのある基板面の圧力分布は平均値に対して $\pm 5\%$ 以内であり、どの測定箇所でも 50 MPa 以上のプレス圧力は印加されている。この結果から、圧力分布を $FS \pm 10\%$ 以内の目標は達成できた。

② AFM による押し込み深さ測定

ステージ部品の製作精度および剛性を向上させることにより応力分布は $FS \pm 5\%$ 以内を達成できた。しかしながら、磁気記録媒体を実用化するうえでは実際にインプリントされた試料のパターン深さのばらつきが重要となる。ここでは、2-2-3 項の大面積インプリント技術の開発で試作した大面積パターン試料について、AFM (Atomic force microscope) により実測することでパターン深さの均一性を検証した。

試作した大面積パターン試料の任意の場所を AFM により測定した。この結果、いずれの領域においても、パターン深さは 35.6~40.2 nm と±10%以内の範囲に収まっている。但し、データ領域は僅かにパターン深さが浅い。これはパターンが微細なために AFM プローブが入り込まず正確な値を示していないものと理解できる。

③ 磁気記録媒体の試作とその特性評価

インプリント時の圧力分布を均一化することで 2.5 インチ基板でのパターン深さを±10%以内を達成した。この試料を用いれば磁気記録媒体の特性評価が可能となる。ここでは、大面積パターン試料に硬磁性記録層を積層し、平坦化研磨することで磁気記録媒体を試作した結果、および試作磁気記録媒体の磁気力顕微鏡 (Magnetic force microscope : MFM) 観察とスピンスタンドによる動的特性評価の結果について述べる。

図 1 に示した大面積パターン試料のパターン上に、硬磁性記録層を成膜して形成されたホールに記録層を埋め込んだ。さらに、この上に Pd を成膜してからで平坦化した。最後に、研磨表面に保護膜を形成させて試作磁気記録媒体を完成させた。

この試料について AFM による表面性状観察と表面粗さの評価、MFM による磁気情報の観察を行った。いずれの領域の AFM 観察においても干渉縞以外の明瞭なコントラストは確認されず、表面が極めて平坦であることが明らかとなった。得られた像から算出した平均粗さ (R_a) はいずれも 1 nm 以下であり、情報読み/書きする磁気ヘッドは充分浮上可能であることがわかる。また MFM 像から、ホールに埋め込まれた磁気記録層のそれぞれのパターンに対応する磁化変化が確認された。

さらに、平坦化された試作磁気記録媒体を所定の速度で回転させ、媒体上に磁気ヘッドを浮上させた状態でスピンスタンドによる磁気特性の評価を行った磁気ヘッドは約 10 nm 浮上して、媒体上を安定して飛行した。この際にサーボ領域から得られた磁気情報をデジタルオシロスコープで観察した。規則的な波形が観察され、試作媒体内に磁気情報が含まれていることを実証した。しかしながら、データ領域では信号を確認できなかった。表面研磨が不十分であったためと推察される。

本研究の成果

- ・感圧紙の濃度測定の結果、モールドのパターン領域において、圧力分布が±10%以内でプレスできることを実証した。
- ・実際にインプリントした大面積試料のパターン深さを AFM により測定し、パターンが微細なデータ領域を除くサーボ領域で深さのばらつきが±10%以内であることを検証した。
- ・大面積パターン試料に硬磁性記録層を付与して磁気記録媒体を試作した。磁気ヘッドが浮上可能な表面平坦性を確保し、スピンスタンドにより試作媒体が回転し磁気ヘッドが浮上した状態で磁気信号を得ることができた。

第3章 全体総括

3. 1 全体総括

本研究開発は、「金属ガラスを用いた超高密度磁気記録媒体」を量産化に必要なタクトタイムで熱ナノインプリント技術により達成するプロセスの確立および、その装置化を目的に実施した。この結果、2.5 インチ基板での全面一括インプリント加工できる装置およびプロセスを確立できた。また、転写サイクル 120 sec/枚以内、基板全面でのパターン深さを $FS \pm 10\%$ 以内とする目標に対して、設計・製作した装置および開発プロセスを用いて転写サイクル約 30 sec/枚、パターン深さ $\pm 10\%$ 以内を実証し、当初の目標を達成した。加えて、本開発プロセスで 2.5 インチ磁気記録媒体を試作し、MFM 測定およびスタティックテストによる動的磁気記録特性を評価することで製品成立性を実証した。

3. 2 課題と今後の展望

・残された課題

本研究開発により転写サイクルを大幅に短縮したが、磁気記録媒体量産化では数secのサイクルタイムが要求され、更なる短縮が課題となる。また、本研究開発の周辺技術となるが、モールドの耐久性の検証、金属ガラス薄膜の量産化も必要不可欠であろう。

モールド耐久性は媒体製造コストに直結し、少なくとも 1 モールドで数万回のインプリント加工が要求される。今後は、モールドの耐久性を検証する。現状、金属ガラス薄膜は量産化されていない。しかしながら、本研究開発で量産性に優れたマグネトロンスパッタ法により金属ガラス薄膜を作製する技術が確立できた。磁気記録媒体以外の金属ガラス薄膜の用途が見出されれば十分な市場規模が確保でき、量産化を検討する企業も出てくるであろう。いずれにしても、HDD は媒体のみで成立せず、磁気ヘッド、信号制御とデータ同期技術等のインフラ技術確立が必要であり、業界動向を注視しつつ本開発技術のブラッシュアップが必要であろう。

・今後の展望

今後も、本開発プロセスを用いた磁気記録媒体の成立性検証と技術のブラッシュアップを継続し、磁気記録媒体の市場動向に合わせた製品開発および周辺技術保有企業との連携を図る。

さらに、磁気記録媒体のみに限らず、ホログラムや医療用回折格子等の工業的用途への展開を模索し、市場規模拡大と広範な実用化に努める。

・参考文献

- 1) 例えば、I. M. Hodge, J. Non-Cryst. Solids 169, 211 (1994).
- 2) Flow Science Inc., < http://www.flow3d.com/flow3d/flow3d_over.html >.