

称号及び氏名	博士(工学) 多田 和広
学位授与の日付	2010年3月31日
論文名	「分子動力学法によるガラス材料のナノインプリントプロセス 解析」
論文審査委員	主査 平井 義彦 副査 内藤 裕義 副査 藤村 紀文

論文要旨

ナノ構造素子などを作製するために必要なナノ加工技術は、その解像度が素子の寸法や集積度を決定付けるとともに、スループットや歩留まりは素子の生産性を左右するため、産業上極めて重要な位置付けにある。

ナノインプリント法は、微細構造をもつモールド(金型)を被加工材料にプレスすることにより微細構造を作製する技術で、高い解像度が得られるとともに、装置構造とプロセスが比較的単純であるため、低コストのナノ加工技術として産業応用が期待されている。

この技術のもう一つの利点は、被加工材料の選択性が、フォトリソグラフィや電子線リソグラフィなどの従来のビーム系リソグラフィと比べて多岐に渡るため、半導体集積回路の製造のみならず、広くナノテクノロジーを具現化するツールとしても十分な潜在能力を持つことである。とくに、耐環境性能や光学特性に優れるガラス材料を用いて作製されるナノ構造は、ナノオプティクス素子などへの産業応用が期待されている。

一方で、ナノインプリント法ではいくつかの課題が顕在化している。その中で、モールドの耐久性は、実用上最も大きな課題の一つである。とりわけ、ナノインプリント法によるガラス材料の加工や、高いアスペクト比が要求される光学素子の作製については、高いプレス圧力が必要となるため、モールド材料の強度と耐久性が問題となる。また、解像性や離型性を定める要因が、ナノレオロジー、ナノトライボロジーなどと密接に関係する未解明の学術、技術分野となり、従来の古典的なプロセスの物理では、十分に解明できない領域に入っている。

これらに共通した技術課題は、モールドやパターンサイズが原子、分子と同等のスケールになるに従い、原子、分子の挙動が無視できなくなるため、変形メカニズムなどのプロセ

スの物理が、従来のマクロなシステムと異なる可能性がある点である。これらを解析し、材料、プロセスの設計指針を得るためには、従来の連続体力学に基づく解析では十分とは言えない。

このような背景の下、分子動力学法を用いて、ナノインプリント法のプロセスを解析した例が、いくつか報告されている。しかし、これまでのところ、ナノインプリントプロセスにおける摩擦現象や被加工材料の流動・破壊現象などに関する知見については未解明な問題が多く、この分野における分子動力学法を用いたプロセスの解析に関する研究は、緒についたばかりといえる。

本論文では、耐環境性材料としてナノオブティクスなどの分野でデバイス化が進められているガラス材料のナノインプリントプロセスについて、これに用いるナノサイズのSiモールドの破壊メカニズムと、ガラス材料の限界解像度を定める成型メカニズムについて、原子、分子の挙動を分子動力学法により追跡することにより解析した。

第1章では、ナノインプリント法における本研究の意義と目的を論述した。

第2章では、ナノインプリント法とその技術動向を紹介し、本研究で開発したガラス材料のための分子動力学法による計算手法について述べた。

第3章では、高い強度を有するモールド材料についての指針を得るために、古典的な連続体力学では扱いが困難である材料の結晶性や、原子欠陥の影響を考慮できる分子動力学法を用いて、モールドの変形メカニズムと破壊強度についての解析を行った。様々な結晶方向をもつ単結晶 Si モールド、ノッチ状の欠陥を含む単結晶 Si モールド、ナノ結晶 Si モールド、非晶質 Si モールドについて、これらを剛体にプレスした場合の変形、破壊過程についての解析を行った。

単結晶 Si モールドの破壊は、モールド凸部のエッジ部分に生じる応力集中によってではなく、特定の結晶面の滑りによって引き起こされることがわかった。特に、 $\{111\}$ に沿った結晶面の滑りが、単結晶 Si モールドの破壊を支配していることがわかった。続いて、温度依存性を調べた。300K、500K、1000Kの温度について、モールドの破壊に密接に関係のある降伏応力は、 $\{100\}$ を上面に持つモールドの方が、 $\{110\}$ を上面に持つものに比べ、結晶面方位への依存が少ないことがわかった。このことは、広範な温度域において、 $\{100\}$ を上面に持つ単結晶 Si モールドが、ナノインプリント用のモールドとして適切であることを意味している。

結晶欠陥の影響を調べた結果、ノッチ状の欠陥を持つ単結晶 Si モールドの場合、応力はノッチ欠陥の近くに集中し、ノッチ欠陥は致命的なモールドの破損の要因として働くことがわかった。また、モールド中央部のノッチはモールドエッジ部分のノッチより強度低下の大きな要因となることがわかった。さらに、同じノッチ欠陥を持つ場合、上面 $\{110\}$ 、正面 $\{110\}$ のモールドは、無欠陥モールドよりも20%程度強度が劣化するのに対し、上面

{110}, 正面{100}のモールドは、40%程度強度が劣化し、上面{110}, 正面{100}のモールドのノッチ欠陥に対する脆弱性が明らかになった。これらの結果は、モールド側壁の表面ノッチが、モールド破壊の大きな原因となることを示している。

一方、ナノ結晶 Si モールドの破損の原因を調べた結果、粒界における滑りであることがわかった。様々な結晶面方位や粒塊の配置を持ったモールドに対する解析を通じて、ナノ結晶 Si モールドでは、粒界は転位運動の障壁としてほとんど働かず、単結晶 Si モールドの強度より約 40%から 60%程度弱くなることがわかった。また、ナノ結晶 Si モールドにおいては、粒塊サイズが 7nm から 3nm に減少することにより、強度は 70%程度減少した。このことは、粒塊サイズが減少すると強度が増加するいわゆる Hall-Petch 効果が、ナノ結晶ニッケルと同様に、ナノメートルサイズの粒塊においては当てはまらないことを示している。一方、非晶質 Si モールドの強度は、粘性流動を含む非局所的な塑性変形のため、単結晶 Si モールドより約 50% ~ 60%小さいことがわかった。

これらの結果より、上面が{100}の単結晶 Si モールドが、他の単結晶 Si モールド、ナノ結晶 Si モールド、非晶質 Si モールドと比較して、モールド材料としてナノインプリントに最も適していることが示された。

第 4 章では、ガラス構成原子のモールドへの流入現象と、モールドとガラス材料の分子レベルでの相互作用を分子動力学法により解析した。ガラス材料の成型メカニズムについて解析し、これより、ガラス材料へのナノインプリントによる加工について、その限界解像度を考察した。さらに、ガラスにモールドをプレスした時のモールドの変形挙動について考察した。

成型からモールドの離型に至る一連のプロセスについて、応力-ひずみ線図、応力分布、分子の流動状態などを分析した結果、モールドをガラス材料にプレスする成型状態では、プレス圧力に対してモールドの変位は非線形に増加し、モールドのパターン内部へのガラス材料の塑性流動が生じることがわかった。この時、高い粘性流動のため、ガラス自体に破損は生じないことがわかった。さらに、モールドのエッジ部でのガラス材料に作用するせん断力は、ガラス構成原子間の結合破壊を引き起こし、樹脂材料でこれまでの報告にあるような、モールドにかかる圧力の急激な増加は生じないことがわかった。

一方、モールドをガラス材料から離型するプロセスにおいては、離型の初期段階で弾性回復が見られ、モールドにかかる圧力は負となった。これはガラス材料とモールド間の吸着力により、ガラス内部に引張力が働くためであることがわかった。

全てのプロセス中で、モールドに加わる圧力が振動することが観測された。振れ幅の大きい揺らぎは、モールド側壁とガラス材料間のスティックスリップ現象を示していることが確かめられた。

ナノインプリント法によるガラス材料の限界解像度に関して、破断欠陥、回復欠陥の 2

つの欠陥モードと、原子数分布に注目して考察した。その結果、本研究で用いた材料系においては、ナノインプリント法の限界解像度は、約 0.4 nm であることが予測できた。

ガラスにモールドをプレスした時のモールドの変形解析を行い、上面{110}、正面{100}のモールドは、上面{110}、正面{110}のモールドに比べてインプリント時のプレスの負荷に強く、モールドに適していることがわかった。

これらの結果より、ガラスでは、モールドのエッジ部分での変形中に欠陥は生じず、欠陥生成は離型中の摩擦によるガラスの破断に起因することがわかった。この欠陥生成が、限界解像度を左右することがわかった。

第 5 章では、本研究で得られた結果、及び今後の課題をまとめた。

審査結果の要旨

本論文は、微細ナノ構造をもつモールドをガラス表面にプレスすることにより、ナノ構造を転写するナノインプリントプロセスに関して、プロセス中のモールドならびにガラスの分子挙動を分子動力学法により解析することにより、ナノサイズの Si モールドの破壊強度と、ガラス材料に対する限界解像度に係る成型メカニズムについて解析し、以下の成果を得ている。

1) Si モールドの強度

成型プロセス中での破損が問題となる Si モールドについての構造的な指針を得るために、材料の結晶性や原子欠陥の影響を考慮できる分子動力学法を用いて、様々な構造のモールドについて、プロセス中に生じる変形と破壊強度の解析を行っている。結晶方位の異なる単結晶 Si、ナノ結晶 Si、アモルファス Si 材料によるモールドについて解析した結果、上面が{100}面の結晶方位をもつ単結晶 Si モールドが、他の構造の Si モールドと比較して、破壊強度の観点で最も適していることを明らかにした。

2) ナノインプリントによるガラス成型の限界解像度

ガラス成型中のプロセスメカニズムと限界解像度を考察するため、分子動力学法により、成型プロセス中でのガラス分子のモールドへの流入現象と、ガラス材料とモールドの分子レベルでの相互作用について解析している。プロセス中に生じる欠陥発生モードについて解析した結果、プレス中のガラスには欠陥形成が見られず、成型欠陥は離型中にモールド界面との摩擦により生じるガラスの破断と、モールドを離型した後の自己修復現象が主な原因であることを明らかにした。その中で、摩擦により生じるガラスの破断による欠陥の発生が、限界解像度を定める主要因であることを突き止め、限界解像度を予測している。

以上の成果は、ガラス材料を対象としたナノインプリント加工技術について、モールド材料とその構造に関する指針を与えるとともに、ナノインプリントプロセスにおける欠陥発生と、その限界解像度についての理論的考察を提示することで、本分野の学術的・産業的な発展に貢献するところ大である。

また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。

学位論文審査委員会は、本論文の審査および最終試験の結果から、申請者に博士(工学)の学位を授与することを適当と認める。