

# ナノインプリント焼成による電極パターンの形成に関する研究

電子技術課 丹保浩行\* 横山義之 産学官連携推進担当 坂井雄一

## 1. 緒言

リソグラフィ技術（トップダウン）・結晶成長技術（ボトムアップ）の発展により，ナノ構造制御が実現され，高機能な光・電子ナノデバイスの開発が進められている．このようなデバイスを機能させるためには，低抵抗で精密なナノ金属電極を組み込む必要がある．現在，インクジェット方式やスクリーン印刷方式でナノ粒子を用いて作製されたパターンの幅は 10  $\mu\text{m}$  である．一方，ナノインプリントリソグラフィ（NIL）は，直接ナノ粒子などの材料にモールドを押し込み<sup>1)</sup>，モールドに刻まれたパターンの転写加工を簡便に行う技術であり，PMMA 樹脂へ 10 nm の転写が実現されている．また，ナノ粒子は粒径が小さくなるにつれて，融点が低くなる特徴を持つ．そのため，金属ナノ粒子はバルクよりも低い温度で焼結させることができる．本研究では，Si モールドを用いて，ナノ粒子溶液へのパターン転写加工から，ナノ粒子の焼結までを行い，精密な金属電極パターンの形成を試みた．

## 2. 実験方法

Ag ナノ粒子の粒径が 10 nm，固形分濃度が 58.0% のナノメタルインクを用いた．Ag ナノメタルインクを Si 基板上に滴下した後，スピコートを用いて Ag ナノメタルインク膜を形成した．引き続き，ホットプレート上で 70°C の乾燥を行い，Ag ナノ粒子溶液膜を作製した．ナノインプリントに用いるモールドには離型剤を塗布した．

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 Ag 薄膜

スピコート回転速度 1000 rpm で作製された Ag ナノ粒子溶液膜を電気炉で 60 分間の焼成を行った．Ag 薄膜の体積抵抗率は，四探針法で得られる値に補正係数 4.532 をかけることにより求めた．焼成温度が 250°C，300°C のとき体積抵抗率は 3.9  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，3.6  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  であり，Ag バルク（1.59  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ）の約 2 倍となることを確認した．

### 3.2 Ag パターンの焼成温度依存性

スピコート回転速度 1000 rpm で作製されたナノ粒子溶液膜に Si モールドを 80°C，3 MPa，10 分間押圧して，

ナノパターンを形成した．引き続き，電気炉で 250°C，300°C で 1 時間焼成した．焼成後の Ag パターンの走査型電子顕微鏡（SEM）像を図 1 に示す．焼成温度が 250°C のとき，線幅 380 nm，パターン高さ 470 nm，残膜厚さ 220 nm の精密なパターンが観察される（図 13(a)）．このパターンは，モールドに対して線幅が 24%，高さが 53% 減少している．さらに，Ag ナノ粒子の粒成長も観察できる．一方，焼成温度が 300°C のとき，パターンは粗い（図 1(b)）．したがって，金属ナノ粒子溶液を焼成すると，有機成分の蒸発およびナノ粒子の拡散が生じ，ある温度以上になるとき，拡散距離が増大され，パターンは粗くなると考えられる．

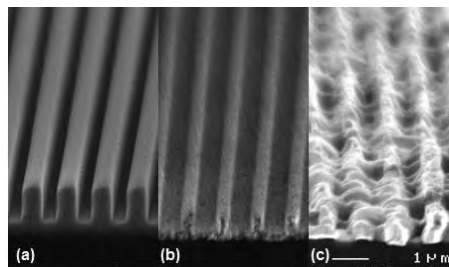


図 1 NIL を用いて作製した Ag パターンの鳥瞰 SEM 像．

(a)焼成前，(b)焼成温度 250°C，(c)焼成温度 300°C．

### 3.3 ナノインプリント焼成による Ag パターン形成

図 2 に熱ナノインプリントプロセスで作製される焼成体の概念図を示す．Ag ナノ粒子溶液膜にモールドを 80°C，3 MPa，10 分間押圧して，ナノパターンを形成した．引き続き，モールドを 0.06 MPa で Ag ナノ粒子溶液に押し当てながら 300°C で 30 分間焼成を行った．

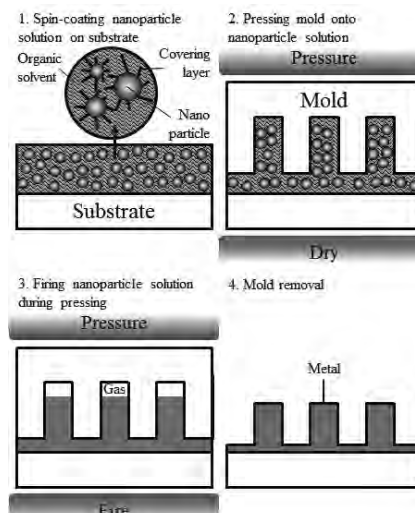


図 2 熱ナノインプリントで作製される焼成体の概念図．

\*1 現 商工企画課

図3に300°Cでナノインプリント焼成されたAgのSEM像を示す。図3(a)の鳥瞰図および図(b)の断面図より、平坦なラインパターン表面が観察される。さらに、図3(c)からはドットパターンが形成されていることが分かる。いずれのパターンからも粒成長したAgが観察され、モールドに刻まれたパターン幅の500 nmに従う精密な電極パターンが形成されている。

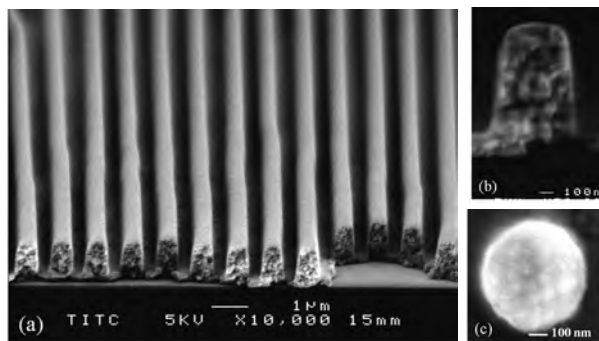


図3 熱ナノインプリント技術で作製されたAgのSEM像。

ナノ粒子は被覆剤で覆われているため、凝集が抑制され溶媒中に安定に分散している。ナノインプリント中に加熱を行い、ナノ粒子から被覆が解離することで、ナノ粒子はモールドおよび基板によって制限された空間で、徐々に凝集していく。一方、有機物はモールドの端から大気中に徐々に蒸発していく。一部のガスは、モールドとナノ粒子溶液の間に残留して圧縮され、ナノ粒子溶液を押し込んでいる。このようにして、ナノ粒子溶液から金属が形成される。したがって、ナノインプリント焼成により作製されるパターンは精密になると考えられる。

図4にAgのX線回折スペクトルを示す。NIL後のAgナノ粒子溶液パターン(図4(a))からはAg(111)の回折ピ

ークが観察される。このブロードなピークは、分散剤で覆われた粒径が10 nmのAgナノ粒子からの回折を示している。これに対して、60分間の電気炉焼成(図4(b))あるいは30分間のナノインプリント焼成(図4(c))が行われたAgパターンからは、Ag(111)とAg(200)の回折ピークが観察される。Agナノ粒子溶液の焼成を行うとテトラデカンや分散剤などの有機物が脱離して、Agナノ粒子が焼結して粒成長するため、Agパターンの結晶性は改善されるのだと考えられる。

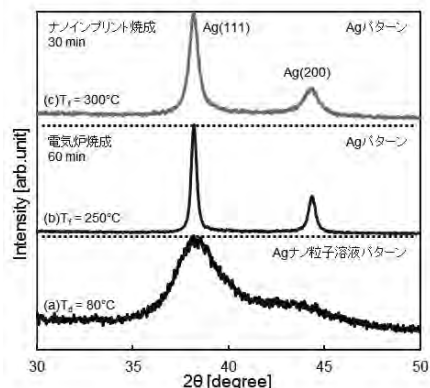


図4 AgのX線回折スペクトル。

#### 4. 結言

熱ナノインプリント技術を用いて、ナノ粒子溶液へのパターン転写加工から、ナノ粒子の焼結までを行った。NIL後のAgナノ粒子溶液パターンをある温度以上で電気炉焼成したときはパターンが粗くなるが、ナノインプリント焼成したときは精密なナノ電極パターンが形成できることが分かった。

#### 「参考文献」

- 1) Seung H. Ko *et al.*, *Nano Lett.*, **7** (2007) 1869-1877

キーワード：ナノインプリント，ナノ粒子，焼成体，粒成長

### Research on fine pattern formation and device application

Hiroyuki TAMBO\*, Yoshiyuki YOKOYAMA and Yuichi SAKAI

A nanoimprint firing process was investigated to create precisely-patterned functional materials. Metal nanopattern was formed from the firing of nanoparticle solutions during direct nanoimprinting. The post-nanoimprint pattern was fired in an electric furnace to sinter the Ag nanoparticles. It was found that when the Ag nanoparticle solution pattern was fired at 250°C, the precise electrode pattern was formed and grain growth of Ag nanoparticles occurred. With the increase of firing temperature, the dimensions of line pattern were decreased. Then, the pattern was roughened when the nanoparticle solution pattern was fired at 300°C. On the other hand, we also found that when nanoparticle solution was fired at 300°C during direct nanoimprinting, the precise nanopattern was fabricated.