

松井 真二

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所・教授

超高速ナノインプリントリソグラフィ技術のプロセス科学と制御技術の開発

§1. 研究実施の概要

先端リソグラフィへの適用可能な高スループット光ナノインプリントを実現するためにペンタフルオロプロパン(PFP)中でのバブルフリースピンコート法を研究開発している。インプリントされた残膜厚から PFP 使用時の光硬化樹脂の粘度低下が予見されていたが、開発したスピンコート膜用の粘度測定装置により直接的に PFP 導入時の粘度低下を測定し、光硬化樹脂 PAK-01 はパターン無しモールドの場合、PFP の導入により粘度が大気中の場合の 2/5 に低下することが分かった。容積均一化モールドに関しては、粒度(補正の入れ方の細かさ)、数 10nm の微細パターンにおける容積補正、均一プロセスのための多段補正に関して検討した。残膜の均一性は粒度にほとんど不感であるのに対し、充填時間は粒度に比例して長くなる傾向があることが分かり、高スループット化のためには小さい粒度を採用すべきであることが分かった。PFP ガスを利用する光ナノインプリントの微細パターンに対する適用性に関して、45nm のラインアンドスペースパターンでも充填不良のない転写が可能なが確認された。残膜に関しても、15nm 程度にすることが可能であることを示した。レジストの充填解析として、UV-NIL プロセスのシミュレーションについて UV レジストの反応モデルの実験的検証を行うとともに、UV プロセスシミュレーションシステムの動作検証と、レジスト収縮による CD エラーについての解析を行った。1nm 未満の離型分子層の開発では、モールドからの光硬化性樹脂はく離特性の力学評価によって繰返し安定な低付着力を示した分子鎖長約 1nm の FAS13 対して、前年度開発した蛍光レジストを用いて、光硬化性樹脂のモールド表面への付着現象や力学評価装置を用いて付着力について評価を行った。さらに、PFP ガス雰囲気下における光示差走査熱量測定(Photo-DSC)、動的接触角測定、走査型プローブ顕微鏡(SPM)による付着力、摩擦力測定を行い光硬化樹脂特性への影響を測定した。さらにステップアンドリピート型 UV ナノインプリント装置を用いてモールド剥離時の離型力評価を行い PFP 雰囲気下での離型力低下をインプリント実験により実証した。

§2. 研究実施体制

(1)「兵庫県立大」グループ

- ① 研究分担グループ長:松井 真二 (兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所、教授)
- ② 研究項目
 - ・量産離型

(2)「産総研」グループ

- ① 研究分担グループ長:廣島 洋(産業技術総合研究所 集積マイクロシステム研究センター、研究チーム長)
- ② 研究項目
 - ・容積均一化モールドの開発と凝縮性ガスを利用したインプリント評価

(3)「大阪府立大」グループ

- ① 研究分担グループ長:平井 義彦(大阪府立大学 大学院工学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・レジストの充填, 気泡発生メカニズム解析
 - ・レジストの離型メカニズム解析

(4)「東北大」グループ

- ① 研究分担グループ長:中川 勝 (東北大学 多元物質科学研究所、教授)
- ② 研究項目
 - ・1nm 未満の離型分子層の開発 蛍光レジストを用いた離型分子層の評価
 - ・光反応性密着分子層の開発 倒壊力測定による密着分子層の評価

§3. 研究実施内容

(兵庫県立大学)

ペンタフルオロプロパン(PFP)ガス雰囲気下における光示差走査熱量測定(Photo-DSC)、動的接触角測定、走査型プローブ顕微鏡(SPM)による付着力、摩擦力測定を行った。さらにステップアンドリピート型 UV ナノインプリント装置を用いてモールド剥離時の離型力評価を行った。Photo-DSC および動的接触角測定では連携企業である東洋合成工業株式会社とダイセル化学工業株式会社から提供頂いた CREST 標準レジスト(C-TGC-02、NICT103)を用いた。

Photo-DSC では発熱ピーク強度の UV 照度依存性を測定した。その結果、UV 照度が C-TGC-02 では約 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 未満、NICT103 では約 $40\text{mW}/\text{cm}^2$ 未満の場合、大気中に比べ PFP 雰囲気中の方が発熱ピーク強度は強く、それ以上の UV 照度の場合、PFP 雰囲気中に比べ大気中の方が発熱ピーク強度は強くなることが確認された。これは低い照度を用いた場合、PFP 雰囲気中で UV 照射を行うと重合が効率よく起こることを意味している。

PFP 雰囲気下で UV ナノインプリントを行うと、レジストの完全充填時間が短縮されることが報告されている。そこで動的接触角測定を行うことにより、離型膜上における UV ナノインプリントレジストの動的濡れ性を評価した。離型剤として HD-1100TH(ダイキン工業(株))を用いた。図 1 に動的接触角測定法の一つである滑落法の概略図を示す。液滴が下方に滑り出し始める傾斜角 α が滑落角、その時点での滑落方向前方の接触角 (θ_a) が前進角、後方の接触角 (θ_r) が後退角、液滴の速度が滑落速度である。滑落角度は大気中、PFP 雰囲気中ともに 1° であった。しかし、前進角と後退角は PFP 雰囲気中の方が大気中に比べ、C-TGC-02 の場合は約 20° 、NICT103 の場合は約 10° 減少した。さらに滑落スピードは大気中に比べ PFP 雰囲気中の方が増加した。これらの結果から、PFP 雰囲気下ではレジストの離型膜に対する動的濡れ性が向上していると考えられる。



図 1 滑落法の模式図

SPM 測定では大気中および PFP 雰囲気下で Si 基板上の付着力と摩擦力測定を行った。付着力測定では Si カンチレバーを用いて、摩擦力測定では直径 $1\mu\text{m}$ の SiO_2 マイクロビーズ付 SiN カンチレバーを用いて、押しつけ力約 10nN で測定を行った。測定の結果、大気中では付着力は 1.5nN であったのに対し、PFP 雰囲気下では 0.9nN に減少した。さらに摩擦力は大気中に比べ PFP 雰囲気下では約 $1/3$ に減少することが確認された。これらの結果から局所領域においても PFP ガスによる離型効果は発揮されることを確認した。

大気中及び PFP 雰囲気下でステップアンドリピート UV ナノインプリントを行い、それぞれのモールド剥離時の離型力評価を行った。ライン幅 950nm、スペース幅 1000nm のラインアンドスペースパターンを有した 1cm 角石英モールドを用いて測定を行った。離型剤として OPTOOL DSX (ダイキン工業(株))、レジストとして C-TGC-02 を用いた。6 インチ Si ウェハ 1 枚につき 63 回の UV ナノインプリントを実施し、合計 441 回の UV ナノインプリントを行った。インプリント圧力 5MPa で 2 秒間モールドを押しつけ保持し、その後 3 秒間 UV 照射を行った。測定の結果、大気中では離型力のばらつきが大きいのに対し、PFP 雰囲気下ではばらつきがかなり軽減されることを確認した。

(産業技術総合研究所)

超高速ナノインプリントを実現する鍵はモールドに充填される樹脂の移動速度を高速化し移動距離を短縮化することにある。これまでの研究から、光ナノインプリントにおいて樹脂の完全充填と移動速度の高速化のためには、ペンタフルオロプロパン (PFP) の使用は必須と考えられ、インプリントの実験は基本的に PFP 環境下で行っている。インプリントされた残膜厚から PFP 使用時の光硬化樹脂の粘度の低下が予見されていたが、開発したスピコート膜用の粘度測定装置により直接的に PFP 導入時の粘度低下を測定し、光硬化樹脂 PAK-01 はパターン無しモールドの場合、PFP の導入により粘度が大気中の場合の 2/5 に低下することが分かった。この粘度変化は可逆であり、モールドと光硬化樹脂が接触する直前の雰囲気により粘度が決定されていた。容積均一化モールドに関しては、粒度(補正の入れ方の細かさ)、数 10nm の微細パターンにおける容積補正、均一プロセスのための多段補正に関して検討した。残膜の均一性は粒度にほとんど不感であるのに対し、充填時間は粒度に比例して長くなる傾向があることが分かり、高スループット化のためには小さい粒度を採用すべきであることが分かった。微細パターンの容積補正では基本のエッチングプロセスで使用する Cr ハードマスクを残したままレーザー描画によりマスクを重畳することで容積変調するプロセスを開発し、50nm 程度のパターンに対しても容積均一化が図れることを示した。また、領域ごとにパターン密度に応じて最適な深さを形成するためのグレースケール描画を利用した補整パターン作製プロセスを検討した。

PFP ガスを利用する光ナノインプリントの微細パターンに対しての適用性に関しては、45nm のラインアンドスペース(L/S)パターンでの転写性を評価した。図 2 の光学顕微鏡像から、PFP 中ではパターンにバブルが無く、コントラストが均一のパターンが形成されていることが分かる。図 3 はその電子顕微鏡像であり、PFP 中では 45nm の L/S パターンが均一に形成されている。図 4 は残膜を極めて薄くする条件での PFP 中光ナノインプリントの光学顕微鏡像とその残膜の評価結果である。パターンのコントラストは均一であり、残膜 15nm が標準偏差 2nm で形成できている。PFP ガスを利用する光ナノインプリントにより、このような微細パターンを実際のプロセスで要求される低残膜条件で形成可能であることが分かった。非常に良好な結果が得られており、この手法はさらに微細なパターンへの適用も可能と考えている。

このほか、光ナノインプリントにおいてモールド全域の充填状況をリアルタイムに観察するため

の、散乱光を利用したインプリント充填観察システムを構築し、予備的な性能評価を行った。

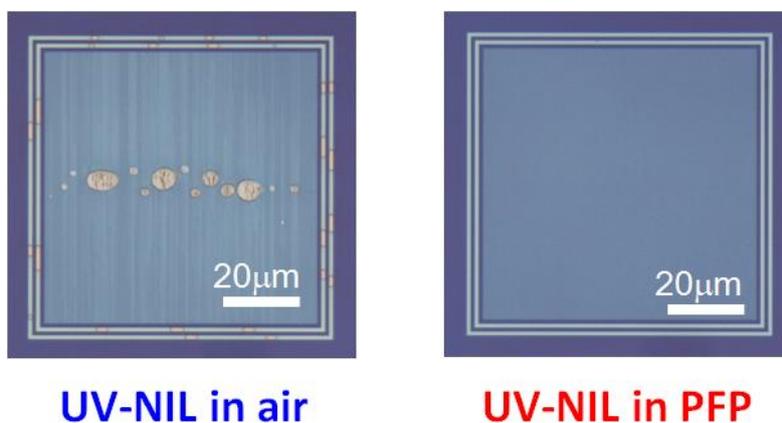


図 2 大気中および PFP 中で光ナノインプリントにより形成された 45 nm L/S パターンの光学顕微鏡像

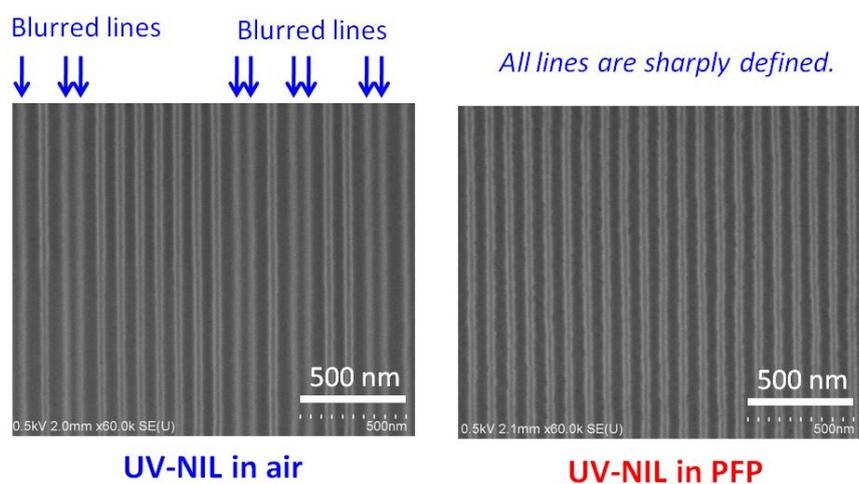


図 3 大気中および PFP 中で光ナノインプリントにより形成された 45 nm L/S パターンの電子顕微鏡像

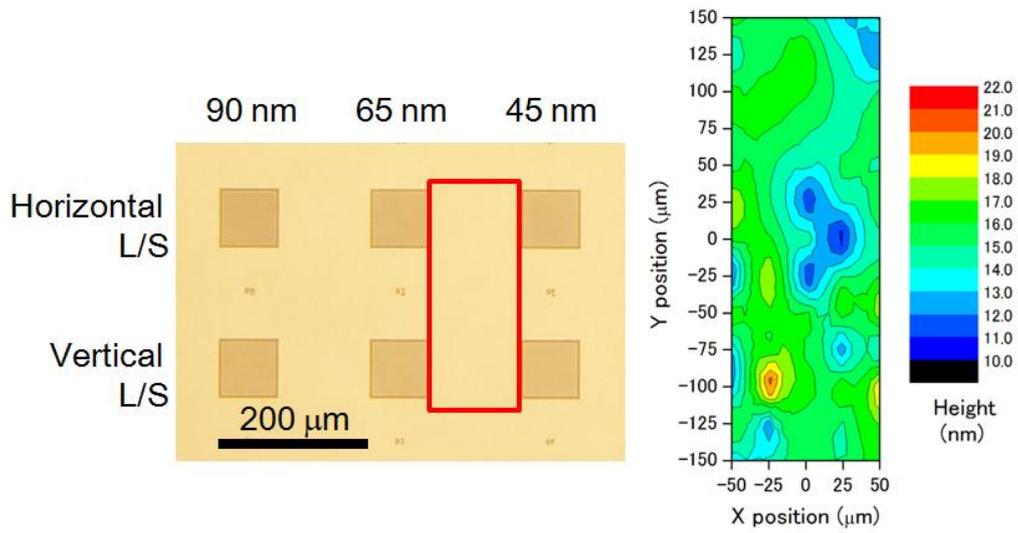


図 4 PFP 中で光ナノインプリントにより形成された 45, 65, 90 nm L/S パターンの光学顕微鏡像と残膜分布 (残膜分布は光学顕微鏡像の四角で示した領域を評価)

(大阪府立大)

レジストの充填解析として、UV-NILプロセスのシミュレーションについてUVレジストの反応モデルの実験的検証を行うとともに、UVプロセスシミュレーションシステムの動作検証と、レジスト収縮によるCDエラーについての解析を行った。UVラジカルレジストでは、硬化反応はUV強度の平方根に比例することを新たに検証し、高スループットプロセス設計のための有効な指針を示した(図5)。また、UV収縮によるCDエラーについての定量解析を行い、パターン線幅変化が微細化するほど、相対的なCDエラーが増すことなどの定量的予測をおこなった(図6)。さらにシミュレーション結果に基づくCDエラーの予測関数を提案した。

レジストの離型メカニズム解析として、モールドの加圧下における基板ならびにモールドの反り変形の影響について調べた、その結果、ナノレベルの基板の反りが離型力に影響を及ぼす恐れがあることを、実験ならびにシミュレーションにより検証した。

一方、分子レベルのレジストの成型・離型メカニズムを解析するために、分子動力学法によるシミュレーションプログラムの開発を行い、レジストの分子サイズが限界解像力に影響することを計算機シミュレーションで示した。さらに、モールドの側壁ラフネスと分子の大きさの関係を調べ、分子サイズよりラフネスが小さい場合には、摩擦成分が減少することを予測した(図7)。

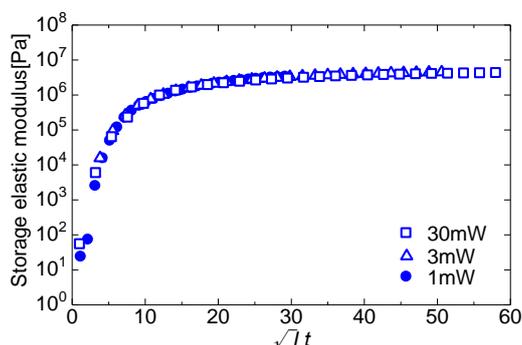


図5 UVレオメータによるUV硬化特性の評価と解析

(UVラジカル硬化性樹脂の硬化度合いは、UV Dose $I t$ ではなく $\sqrt{I t}$ に依存する。露光条件の最適化や、高スループットプロセスの設計に有用)

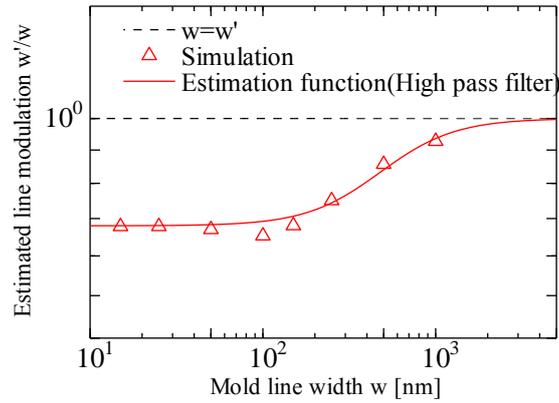


図6 UVレジストの収縮シミュレーション(Δ)とその予測関数によるCDエラーの予測 (CDエラーは、空間周波数領域におけるハイパスフィルター相当の特性を示す。CDエラーを補償するパターン補正方法に利用できる。)

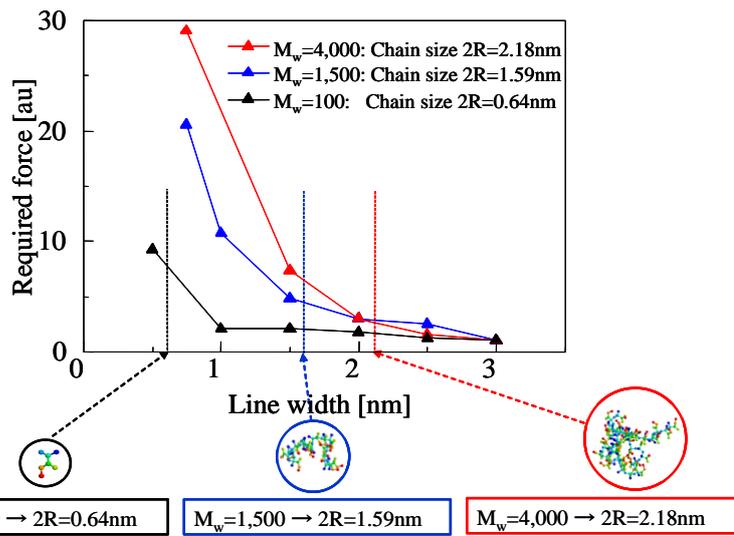


図7 分子動力学シミュレーションによる樹脂の大きさ(分子量)とインプリント圧力の予測 (レジスト樹脂の分子サイズより狭いパターンでは、樹脂の充填性が低下することをシミュレーションで示せた。極限解像度や、エッジラフネスの解析への応用が期待できる)

(東北大学)

・1nm 未満の離型分子層の開発では、前年度に作製した光硬化性樹脂はく離特性の力学評価装置で低い付着力を繰返し安定に示す分子鎖長約 1nm の FAS13(tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyltrimethoxysilane)と汎用 Optool DSX の 2 種類の離型剤に絞り、別途独自に開発した蛍光レジスト(発表論文 24,26)を用いて光硬化樹脂の離型剤修飾シリカモード表面への付着現象の追跡や付着力の光硬化性樹脂に対する依存性の検討を進めた。①大気下に比べて凝縮性ガス、ペンタフルオロプロパン(PFP)下において、ラジカル重合型アクリル系光硬化性樹脂の未硬化物質の付着が離型剤 Optool DSX 処理シリカモード表面に対して顕著に抑制されることが明らかとなった。②離型剤 Optool DSX と FAS13 処理シリカモードへのラジカル重合型アクリル系光硬化性樹脂の付着挙動を PFP 下で成型回数 200 回まで追跡した結果、離型剤 FAS13 の方が樹脂付着の場所斑が少ないことがわかった。③CREST 基準樹脂(東洋合成工業 C-TGC-02z)に種々の化合物を加え、離型剤 Optool DSX 処理シリカ表面に対する付着力を測定した結果、図 8 に示すように含フッ素アルコールが特異的に付着力を低減させる効果を示すことが明らかになった。また、付着力を低下させる複数の化合物が見つかった。④紫外線照射により硬化させた樹脂のせん断応力を測定できる力学測定治具を作製し、測定ができるようになった。・光反応性密着分子層の開発では、3-(acryloyl)propyltrimethoxysilane を気相化学吸着表面修飾法で処理したシリコン基板上に、ラジカル重合型蛍光レジスト(C-TGC-02F)の光ナノインプリント成型を行い、孤立レジストパターンを倒壊させるのに必要な力を原子間力顕微鏡を用いて電位差で測定した。未処理のシリコンウエハ上に形成させた孤立レジストパターンは探針の移動とともに水平移動するのに対し、密着分子層を形成させたシリコンウエハ上では、レジスト-基板界面で破断せず、レジストパターン自体が破断することがわかった。このように密着分子層の効果を評価できることが明らかとなった。

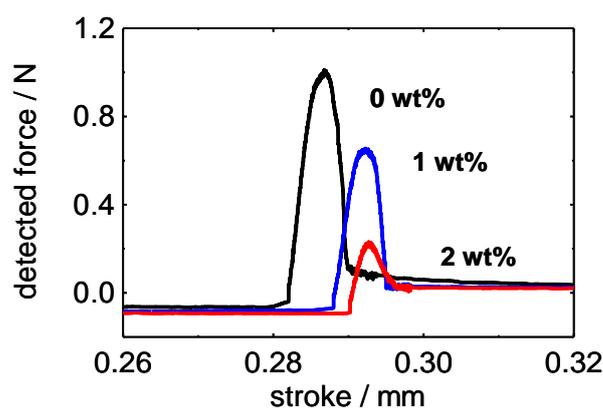


図 8 光硬化させた 2-(perfluoroethyl)ethanol 含有ラジカル重合型アクリル系光硬化性樹脂(C-TGC-02z)を離型剤 Optool DSX 処理シリカ表面からはく離する際に生じる力の測定結果。含フッ素エタノールの含有量が 0wt%から 2wt%に増えるに従い明らかに検出される力が低下していることがわかる。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. Makoto Okada, Takafumi Kishiro, Kaori Yanagihara, Masashi Ataka, Norimichi Anazawa, and Shinji Matsui, "Newly developed electron beam stepper for nanoimprint mold fabrication", *J. Vac. Sci. Technol B* **28** (2010) 740-743, (DOI: 10.1116/1.3449270)
2. Makoto Okada, Masatoshi Maeda, Satoshi Shimatani, Shoji Otaka, and Shinji Matsui, "Fabrication of Replica Mold by Room Temperature Nanoimprinting using Organic Spin-on-glass", *J. Photopolym. Sci. Tech.* **23** (2010) 65-68 (DOI: 10.2494/photopolymer.23.65)
3. Makoto Okada, Takafumi Kishiro, Kaori Yanagihara, Masashi Ataka, Norimichi Anazawa, and Shinji Matsui, "Large Area Nanoimprint Mold Fabricated by Electron Beam Stepper", *J. Photopolym. Sci. Tech.* **23** (2010) 75-78 (DOI: 10.2494/photopolymer.23.75)
4. Yuji Kang, Makoto Okada, Yuichi Haruyama, Kazuhiro Kanda, and Shinji Matsui, "UV irradiation Effect on Pattern Size Shrinkage of Sol-gel Indium Tin Oxide Replicated by Nanoimprint Lithography", *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, pp.39-43, 2010 (DOI:10.2494/photopolymer.23.39).
5. Yasuki Nakai, Shinya Omoto, Yong Kang, Makoto Okada, Kazuhiro Kanda, Yuichi Haruyama, and Shinji Matsui, "Evaluation of Heat Durability of Fluorinated Antisticking Layers", *J. photopolym. Sci. Technol.*, **23**, pp55-58, 2010 (DOI: 10.2494/photopolymer.23.55)
6. Shinya Omoto, Makoto Okada, Yuji Kang, Kazuhiro Kanda, Yuichi Haruyama, Seiji Tono and Shinji Matsui, "Comparison of EB Exposure Characteristics between HSQ and Calix Arene of High Resolution Negative Resist", *J. photopolym. Sci. Technol.*, **23**, pp97-100, 2010 (DOI: 10.2494/photopolymer.23.97)
7. Hiroshi Hiroshima, Hidemasa Atobe, Qing Wang, and Sung-Won Youn, "UV nanoimprint in pentafluoropropane at a minimal imprint pressure", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, pp.06GL10-1-5, 2010 (DOI: 10.1143/JJAP.49.06GL01).
8. Qing Wang and Hiroshi Hiroshima, "Effects of environmental gas in UV nanoimprint on the characteristics of UV-curable resin", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, pp.06GL04-1-4, 2010 (DOI: 10.1143/JJAP.49.06GL04).

9. Sung-WongYoun, Hiroshi Hiroshima, Masaharu Takahashi, and Ryutaro Maeda, "Size dependence of quick cavity filling behavior in ultraviolet nanoimprint lithography using pentafluoropropane gas, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, pp.06GL06-1-5, 2010 (DOI: 10.1143/JJAP.49.06GL06).
10. Hidemasa Atobe, Hiroshi Hiroshima, and Qing Wang, "Evaluation of viscosity characteristics of spin-coated UV nanoimprint resin", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, pp.06GL10-1-4, 2010 (DOI: 10.1143/JJAP.49.06GL10).
11. Hiroshi Hiroshima and Hidemasa Atobe, "Viscosity measurement of spin-coated UV nanoimprint resin", *J. Photopolym. Sci Technol.*, **23**, pp.19-24, 2010 (DOI: 10.2494/photopolymer.23.19).
12. Qing Wang, Hiroshi Hiroshima, and Hidemasa Atobe, "A dynamic system to evaluate the UV shrinkage characteristics of UV photopolymers used for nanoimprint", *J. Photopolym. Sci Technol.*, **23**, pp.33-38, 2010 (DOI: 10.2494/photopolymer.23.33).
13. Hiroshi Hiroshima, Hidemasa Atobe, and Qing Wang, "Viscosity of a thin film of UV curable resin in pentafluoropropane", *J. Photopolym. Sci Technol.*, **23**, pp.45-50, 2010 (DOI: 10.2494/photopolymer.23.45).
14. Hiroshi Hiroshima, Qing Wang, and Sung-Won Youn, "45 nm hp line/space patterning into a thin spin coat film by UV nanoimprint based on condensation", *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8**, pp.C6M12-16, 2010, (DOI: 10.1116/1.3507882).
15. Qing Wang, Hiroshi Hiroshima, Hidemasa Atobe, and Sung-Won Youn, "Residual layer uniformity using complementary patterns to compensate for pattern density variation in UV nanoimprint lithography, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8**, pp.C6M125-129, 2010, (DOI: 10.1116/1.3497015).
16. Yoshihiko Hirai, 'UV-Nanoimprint Lithography (NIL) Process Simulation' *Journal of Photopolymer Science and Technology*, Vol. 23 (2010), pp.25-32, (DOI: 10.2494/photopolymer.23.25).
17. Mayuko Shibata, Akira Horiba, Yoshinori Nagaoka, Hiroaki Kawata, Masaaki Yasuda, and Yoshihiko Hirai, 'Process-simulation system for UV-nanoimprint lithography' *J. Vac. Sci. Technol. B* 28 (2010) C6M108, (DOI:10.1116/1.3511789).
18. Akihiro Taga, Masaaki Yasuda, Hiroaki Kawata and Yoshihiko Hirai, 'Impact of Molecular Size on Resist Filling Process in Nanoimprint Lithography : Molecular Dynamics Study' *J. Vac. Sci. Technol. B* 28 (2010) C6M68, (DOI:10.1116/1.3511434).

19. Hiroaki Kawata, Yuuta Watanabe, Norihiro Fujikawa, Masasaki Yasuda, and Yoshihiko Hirai, 'Impact of substrate deformation on demolding force for thermal imprint process' J. Vac. Sci. Technol. B 28 (2010) C6M77, (DOI:10.1116/1.3517537).
20. Toshiaki Tanabe, Noriyoshi Fujii, Masato Matsue, Hiroaki Kawata, and Yoshihiko Hirai, 'Impact of exposure doses on demolding process in UV nanoimprint lithography' J. Vac. Sci. Technol. B 28 (2010) 1239, (DOI:10.1116/1.3501126).
21. Hiroaki Kawata, Kensuke Kubo, Yuuta Watanabe, Junji Sakamoto, Masaaki Yasuda, and Yoshihiko Hirai, 'Effects of Mold Side Wall Profile on Demolding Characteristics' Japanese Journal of Applied Physics 49 (2010) 06GL15, (DOI:10.1143/JJAP.49.06GL15).
22. Shoichi Kubo and Masaru Nakagawa, "Growth behavior of an adsorbed monolayer from a benzophenone-containing trimethoxysilane derivative on a fused silica surface by chemical vapor surface modification", Jpn. J. Appl. Phys., 49, 06GL03-1-06, 2010 (DOI: 10.1143/JJAP.49.06GL03)
23. Akihiro Kono, Nobuji Sakai, Shinji Matsui, and Masaru Nakagawa, "Enhanced durability of antisticking layers by recoating a silica surface with fluorinated alkylsilane derivatives with chemical vapor surface modification", Jpn. J. Appl. Phys., 49, 06GL12-1-06, 2010 (DOI: 10.1143/JJAP.49.06GL12)
24. Kei Kobayashi, Nobuji Sakai, Shinji Matsui, and Masaru Nakagawa, "Fluorescent UV-curable resists for UV-nanoimprint lithography", Jpn. J. Appl. Phys., 49, 06GL07-1-06, 2010 (DOI: 10.1143/JJAP.49.06GL07)
25. Sosuke Korenaga, Kei Kobayashi, Akihiro Kohno, Shoichi Kubo, and Masaru Nakagawa, "Formation of an adsorbed monolayer from pentafluorophenyltriethoxysilane and its antisticking property to a UV-curable resin studied by high-sensitive UV-visible spectroscopy", J. Photopolym. Sci. Technol., 23, 59-64, 2010 (DOI: nothing)
26. Kei Kobayashi, Shoichi Kubo, Shinji Matsui, and Masaru Nakagawa, "Facile wide-scale defect detection of UV-nanoimprinted resist patterns by fluorescent microscopy", J. Vac. Sci. Tech. B, 28, C6M50-C6M56, 2010 (DOI: 10.1116/1.3507440)

(4-2) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 3件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 12件)