

「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する
革新材料・プロセス研究」
平成 20 年度採択研究代表者

H24 年度 実績報告

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 副センター長)
- 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

§ 2. 研究実施内容

(兵庫県立大学)

フッ素系添加剤含有レジストを用いた光ナノインプリント量産離型評価

凝縮性ガスであるペンタフルオロプロパン (PFP) ガス雰囲気で行うと、バブル欠陥なしでパターン転写が可能であり、また、モールド離型力も低下することが分かっている。大量生産技術として用いるためには更なる改善が必要である。そこで本年度は、離型特性を有するレジストが量産離型に与える影響について評価した。

レジストとして光硬化性樹脂である C-TGC-02 を用いた。これにフッ素系添加剤を加え、PFP ガス雰囲気下における添加剤効果の評価した。評価はステップアンドリピート型 UV ナノインプリント装置によるモールド離型力測定とモールド上の水滴接触角測定で行った。

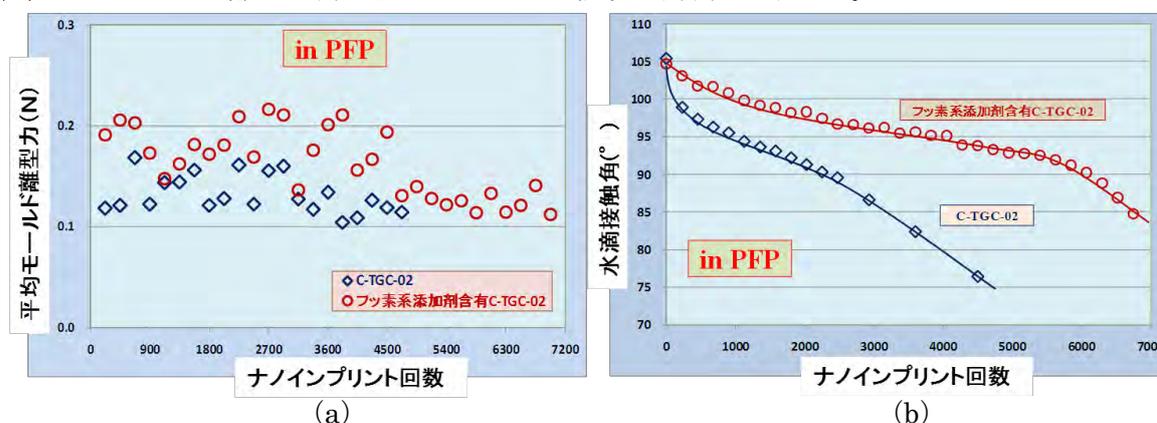


図 1 フッ素系添加剤含有レジストを用いた場合の PFP ガス雰囲気下における
(a) 平均モールド離型力と (b) モールド上の水滴接触角

図 1(a)に C-TGC-02 を用いた場合とフッ素系添加剤含有 C-TGC-02 を用いた場合の PFP ガス雰囲気下におけるモールド離型力を示す。プロットしている離型力は 225 回(ウェハ-1 枚分)ごとの平均離型力である。また、図 1(b)に 225 回(ウェハ-1 枚分)ごとに測定したモールド上の水滴接触角を示す。いずれのレジストの場合も目視で確認できるほどの欠陥が発生したところで連続ナノインプリントを止めた。モールド離型力はフッ素系添加剤の有無においてほとんど変化はないものの、インプリント可能回数は約 1.5 倍に増加した。また、モールド上の水滴接触角はフッ素系添加剤含有レジストを用いることで劣化速度が緩やかになった。以上の結果から、レジストに離型特性を付与することで、離型膜の劣化が緩やかになりインプリント可能回数が改善する事が確認された。さらにモールド離型膜の水滴接触角を場所ごとに細分化すると図 2(a)のようになった。グラフ右上に測定場所関係図を示す。モールド上の場所 e、f、g ではナノインプリント回数を経るごとに急激に接触角が低下している事が分かる。また、モールドの設置向きを変化(図 2 グラフに表示)させても e、f、g に相当する場所が急激に低下した。さらにこの傾向は PFP ガス雰囲気下においてフッ素系添加剤が入っていない C-TGC-02 でも観察された。この事から特定の場所における急激な離型膜の劣化は装置に依存するものだと考えられる。そこでこれら除去し、本実験にお

ける本来の劣化傾向だと思われる場所 a、b、c、d、h での水滴接触角からインプリント可能回数を外挿した(図 2(b))。その結果、本実験のナノインプリント条件では 15000 回程度までインプリント可能であると推測された。

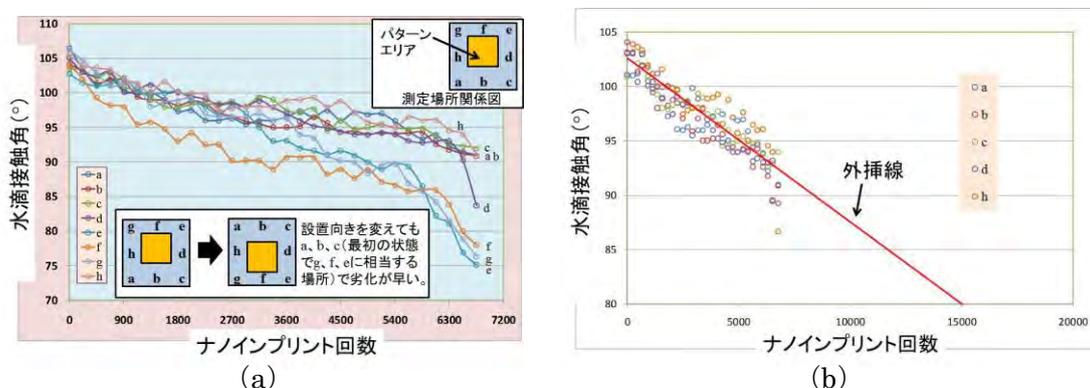


図 2 (a) 測定場所を細分化した場合の水滴接触角。
(b) 外的要因を除去した場合のインプリント可能回数予測。

(産業技術総合研究所)

PFPとHe 雰囲気での高速充填および表面ラフネスの評価

凝縮性ガスペンタフルオロプロパン(PFP)を利用する光ナノインプリントでは、大気雰囲気下のプロセスとは比較にならない高速の樹脂充填が実現できる。半導体応用を目指したインプリント装置では雰囲気として大気ではなくHeが利用されている場合があり、PFP 雰囲気下のプロセスはHe 雰囲気下でのプロセスとも比較する必要がある。また、PFP には離型力の低減の他、樹脂の収縮率の増加や、表面ラフネスを増大などの副作用があることも分かってきて、ラフネスの増大を抑制しながら高速の樹脂充填を実現する必要がある。

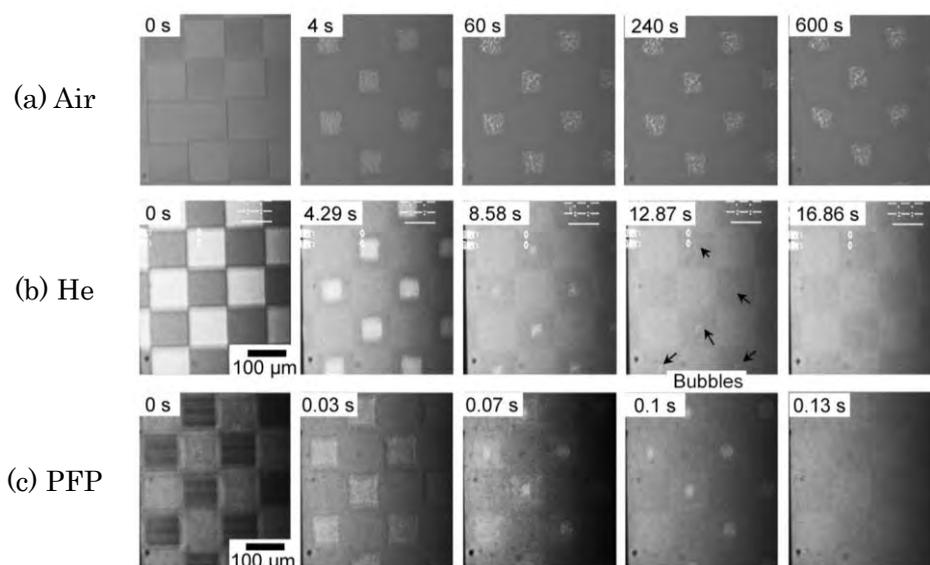


図 3 雰囲気が樹脂充填に与える影響

図3は光硬化樹脂 PAK-01 を 70nm 程度スピン塗布した試料を深さ 90nm で 100 μ m 角のチエッカーパターンが刻まれたモールドを 0.1MPa で加圧した場合の充填状況の観察結果である。大気中では 600 秒でも充填が完了しないが、He 雰囲気下では約 17 秒で充填が完了し、He はバブル欠陥抑止効果があることが分かる。これに対して、PFP 雰囲気では充填はさらに高速で 0.13 秒で充填が完了し、He の 1/100 以下の短時間で樹脂充填が完了し、PFP は高速充填の観点からは極めて有効なガスであることが分かる。

He 雰囲気を利用するインプリントで、PFP を添加することを想定し、He と PFP との混合雰囲気下でのインプリントプロセスを評価した。図4は図3の実験と同じモールド同じインプリント条件で、インプリント雰囲気を PFP のみ、He のみ、PFP:He の混合比を 3:1、2:1、1:1、1:2、1:3 と変えた場合の充填時間の変化の様子である。PFP、He、混合ガスの流量はいずれも 2000sccm であり、2000sccm の PFP を流した場合に、モールド近傍でのインプリント雰囲気は約 90% の PFP 雰囲気になることを残留酸素濃度の評価で確認している。PFP と He の濃度比が充填時間に与える影響を評価したところ、He の比率の 2 乗で充填時間が変化していることが分かった。また、上記混合比におけるインプリント試料の表面荒さを AFM で評価した結果を図5に示す。He の比率が低い、つまり、PFP の比率が高いほどラフネスは大きいが、PFP:He=1:3 程度までであれば、表面ラフネスはほとんど増大しないことが分かった。以上の結果を基にすると、He を利用するインプリント装置において、ガスとして He の代わりに、PFP:He=1:3 の混合ガスを利用することで、ラフネスを押しえたまま、40%以上の充填時間の短縮が期待できると考えられる。

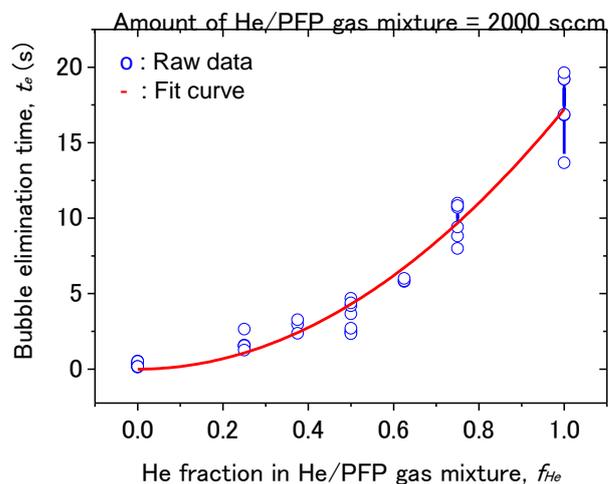


図4 PFP/He 混合ガス雰囲気における充填時間

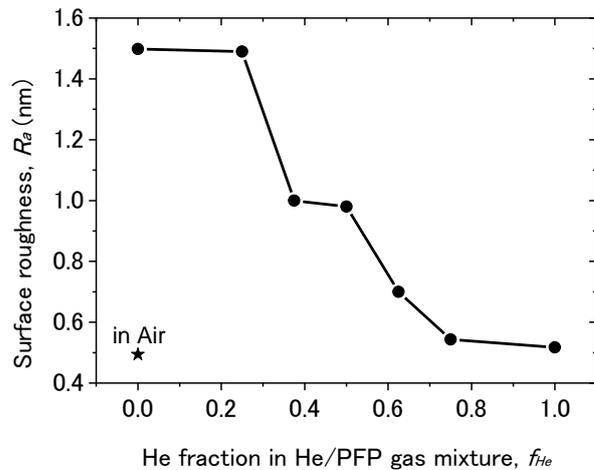


図5 PFP/He 混合ガス雰囲気とラフネスの関係

(大阪府立大学)

離型メカニズムの解析

新しく導入した三軸制御離型評価機を用いて、離型メカニズムの解析に必要な物理量の抽出と、離型方式について検討した(図6)。平面モールドを用いて、垂直離型(Lift off)モードと剥離離型(Peeling)モードについて、レジストと平面モールド間に生じる亀裂の進展を高速度カメラで測定することにより、レジストとモールド間の表面エネルギーを抽出した。その結果、垂直離型では剥離離型の3倍程度のエネルギーが必要となることがわかった。

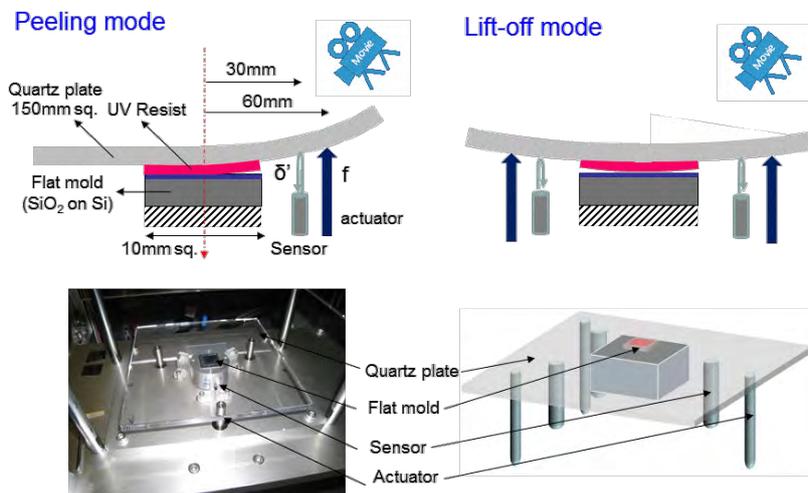
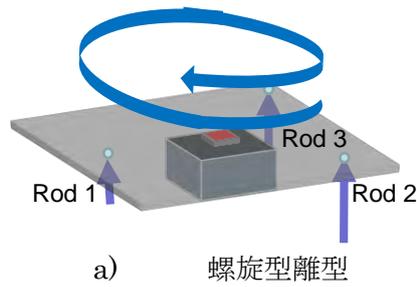
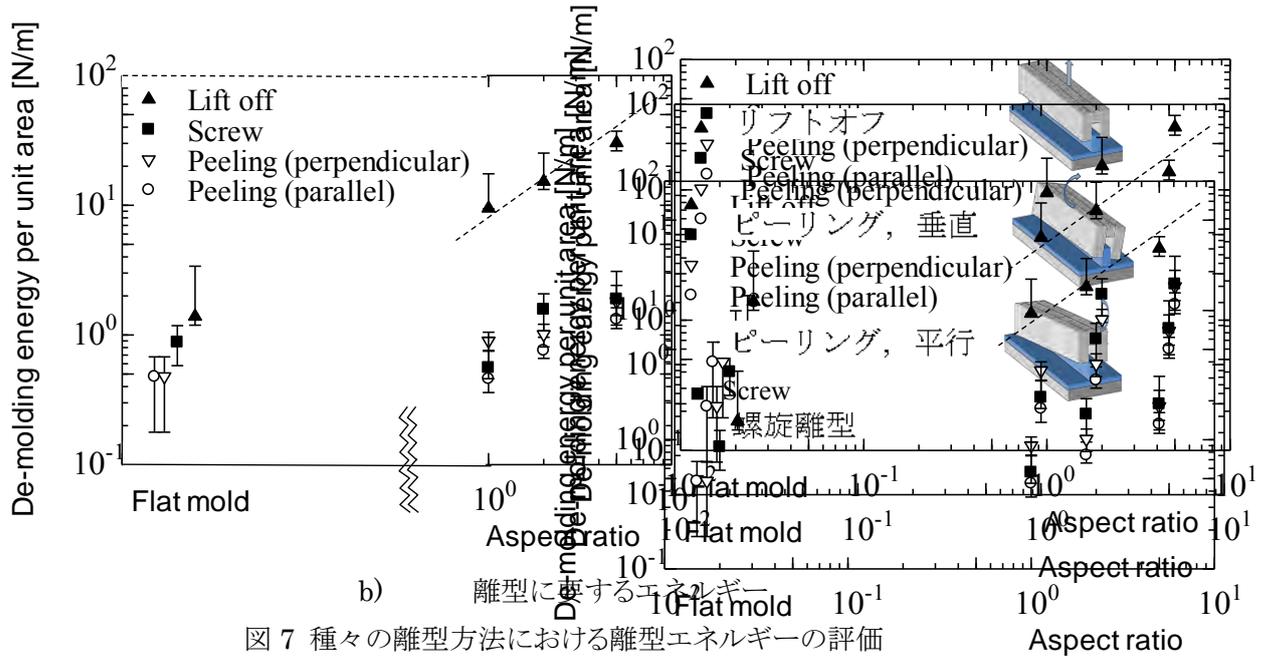


図6 三軸制御機構による離型方法による離型エネルギーの評価とパラメータ抽出

さらに、三軸制御機構により、モールドを螺旋状に持ち上げる螺旋離型を新しく提案し、螺旋型(Screw)離型方法を含む種々の離型方法について、パターン付きモールドを使用して、離型に要するエネルギーと離型後の欠陥率を調べた。その結果、多様なパターンが混在する場合、比較的低いアスペクト比のパターンでは、螺旋型離型が有効である傾向がわかった(図7)。



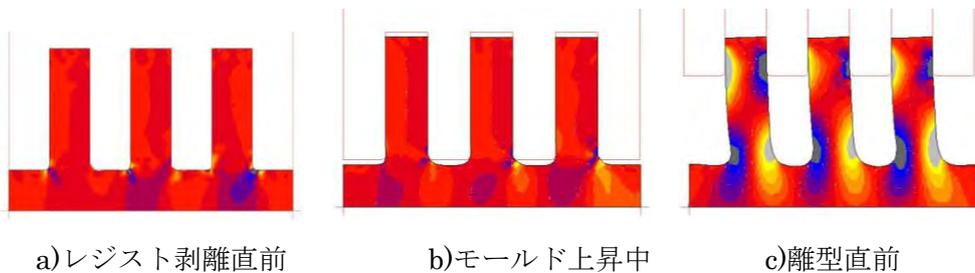
a) 螺旋型離型



b) 離型に必要なエネルギー

図 7 種々の離型方法における離型エネルギーの評価

これらの実験的取り組みと並行して、離型プロセス解析用のシミュレーションを開発した(図 8)。レジスト/モールド間の付着エネルギーとせん断破壊エネルギーをパラメータとして、垂直、剥離離型における応力状態の計算例を示す。モールドが垂直方向に離型する垂直離型では、レジストがモールドから剥離した直後でのレジスト内部応力が最大となるのに対し、傾斜しながら剥離する剥離離型では、モールドが上昇してレジストから離脱する直前での位置ずれによる応力が大きくなり、モールドの離型方法とその機械的動作の精度が、応力状態と欠陥の誘発に影響することが示された。



a) レジスト剥離直前

b) モールド上昇中

c) 離型直前

図 8 剥離離型におけるレジスト内応力分布の一例

(東北大学)

低 LER・離型剤フリーな新規レジスト材料の開発

気相化学表面修飾法で製膜した FAS13 極薄離型分子層とアクリロイル基含有反応性密着分子層を用いて、前年度明らかにした凝縮性ガス PFP の吸収特性をほとんど示さない溶解度パラメータ(sp) = 26 のジアクリレートモノマーからなる光硬化性組成物 NL-SK1 の光ナノインプリント成型を行い、Sub-50nm の線幅のレジストパターンを作製し、LWR/LER のパターン形状を CD-SEM で評価した。22 nm/hp のラインパターンで LWR(3 σ) = 1.5 nm, LER(3 σ) = 1.2 nm の最高値を示す形状特性に優れた低 LER 新規レジスト材料の開発に成功した (図 9)。水晶振動子マイクロバランス法から光硬化性組成物の薄膜の PFP 吸収挙動を調べた結果、光硬化性組成物 NL-SK1 の薄膜では PFP の吸着分子層が約 2 秒で形成され、PFP 雰囲気から大気下に戻すと、PFP 分子が可逆的に脱着することがわかった。すなわち、光硬化性組成物界面に PFP 吸着分子層が形成され、モールド表面の離型分子層と接触したときに液体潤滑層として働く離型メカニズムが存在すると考えられた。それ故、本レジスト材料で特異的に離型エネルギーが低下する現象を説明できた。さらに、PFP をほとんど吸収しないジアクリレートモノマーからなる光硬化性組成物において離型剤を使用しないで成型できることを明らかにした。

溶解度パラメータによる各モノマー間での相溶性を考慮し、炭化水素系ジアクリレートモノマーに溶解度パラメータの異なるフルオロアルキル基含有モノマーを添加した結果、溶解度パラメータの差が大きくなるほど表面にフルオロアルキル基が偏斥し、硬化薄膜の表面自由エネルギーが低下することがわかった。CF₃ 基末端アクリレートと CHF₂ 基末端アクリレートを共に主剤炭化水素系ジアクリレートモノマーに添加すると、単成分添加の場合より二成分添加の場合の方がより表面にフルオロアルキル基の表面偏斥が起こり、硬化薄膜の表面自由エネルギーの低下が見られた。さらに、2 種類のフルオロアルキル基を添加した光硬化性組成物が、離型剤を修飾していないシリカモールドで成型できることがわかった。

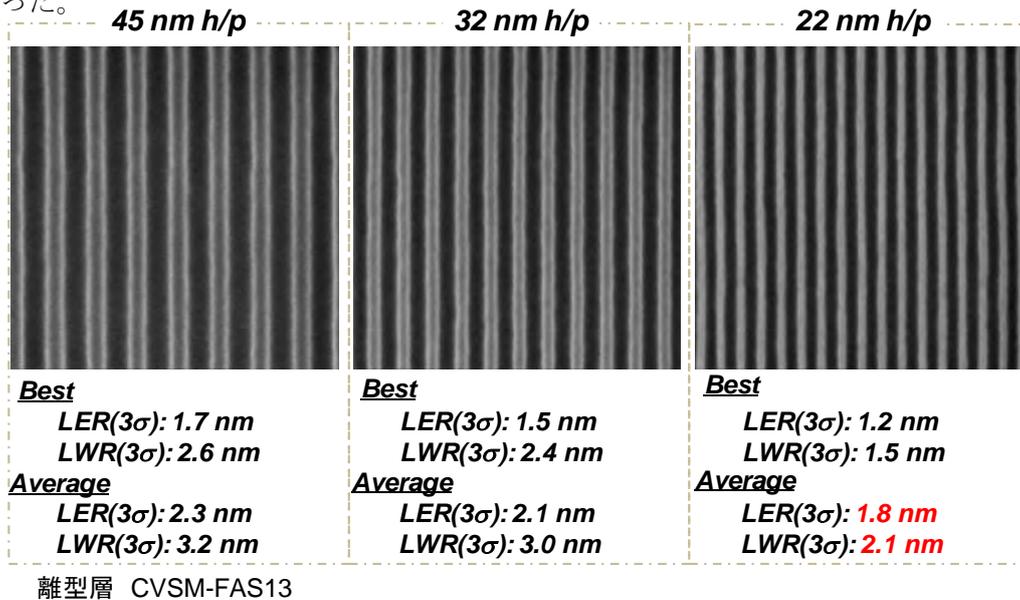


図 9 新規レジスト材料 NL-SK1 の Sub-50nm ラインパターンの形状特性

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Shuso Iyosh, Makoto Okada, Tetsuya Katase, Katsuhiko Tone, Kei Kobayashi, Shu Kaneko, Yuichi Haruyama, Masaru Nakagawa, Hiroshi Hiroshima, and Shinji Matsui, “Step and Repeat Ultraviolet Nanoimprinting under Pentafluoropropane Gas Ambient ” , Jpn. J. Appl. Phys., vol.51, pp.06FJ08-1-6, 2012 (DOI: 10.1143/JJAP.51.06FJ08).
2. Yuji Kang, Yasuki Nakai, Yuichi Haruyama, and Shinji Matsui, “Density measurement of pillar structure fabricated via nanoimprinting using a poly(dimethylsiloxane) mold”, J. Vac. Sci. Technol. B, vol.30, No.6, pp.06FB06-1-6, 2012. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1116/1.4758776>).
3. Hiroshi Hiroshima, and Kenta Suzuki, “Throughput of Ultraviolet Nanoimprint in Pentafluoropropane using Spin coat Film under Thin residual Layer Conditions”, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 51, pp.06FJ10-1-06FJ10-5, 2012. (DOI: 10.1143/JJAP.51.06FJ10).
4. Kenta Suzuki, Sung-Won Youn, Qing Wang, Hiroshi Hiroshima, and Yasuhiro Nishioka, “Effective Linewidth Measurement of 45-nm-Half-Pitch Ultraviolet nanoimprint Lithography Patterns by Scanning Electron Microscope Inspection and Extremely Shallow Si Etching”, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 51, pp.06FJ09-1-06FJ09-6, 2012. (DOI: 10.1143/JJAP.51.06FJ09).
5. Qing Wang, Hiroshi Hiroshima, Kenta Suzuki, and Sung-Won Youn, “In-situ Evaluation of Air/Oxygen Percentage Variation by Introducing 1,1,1,3,3-Pentafluoropropane in Ultraviolet nanoimprint Lithography”, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 51, pp.118002-1-118002-2, 2012. (DOI: 10.1143/JJAP.51.118002).
6. Qing Wang, Hiroshi Hiroshima, Kenta Suzuki, and Sung-Won Youn, “Real-time full-area monitoring of the filling process in molds for UV nanoimprint lithography using dark field illumination”, Journal of Vacuum Science and Technology B, vol. 30, No. 6, pp.06FB13-1-6, 2012. (DOI: 10.1116/1.4767122).
7. Ryusuke Suzuki, Nobuji Sakai, Takeshi Ohsaki, Atsushi Sekiguchi, Hiroyuki Kawata, Yoshihiko Hirai, “Study on Curing Characteristic of UV Nanoimprint Resist”, J. Photopolymer Sci. Technol., vol. 25, No2, pp211-216, 2012 (DOI: 10.2494/photopolymer.25.211).
8. Hiroaki Kawata, Jyunya Ishihara, Toshiaki Tanabe, Masaaki Yasuda and Yoshihiko

- Hirai, "A Consideration of Important Factor on Demolding Force for Various Molds", *J. Photopolymer Sci. Technol.*, vol. 25, No2, pp.223-226, 2012 (DOI: 10.2494/photopolymer.25.223).
9. Norihiro Fujikawa, Hiroaki Kawata, Masaaki Yasuda and Yoshihiko Hirai, "Pattern Size Effects on Demolding Force for Imprint Process", *J. Photopolymer Sci. Technol.*, vol. 25, No2, pp.245-248, 2012 (DOI: 10.2494/photopolymer.25.245).
10. J. Sakamoto, H. Noma, N. Fujikawa, H. Kawata, M. Yasuda and Y. Hirai, "Strength Enhancement of Nano Patterns from Edge Lithography for Nanoimprint Mold", *Microelectron. Eng.*, vol. 98, pp.189-193, 2012 (DOI: 10.1016/j.mee.2012.07.038).
11. Akira Horiba, Masaaki Yasuda, Hiroaki Kawata, Makoto Okada, Shinji Matsui and Yoshihiko Hirai, "Impact of Resist Shrinkage and Its Correction in Nanoimprint Lithography", *Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 51*, (2012) 06FJ06-1-06FJ06-6 (DOI: 10.1143/JJAP.51.06FJ06).
12. Yoshinori Nagaoka, Ryosuke Suzuki, Hiroshi Hiroshima, Naoki Nishikura, Hiroaki Kawata, Noboru Yamazaki, Takuya Iwasaki, and Yoshihiko Hirai, "Simulation of Resist Filling Properties under Condensable Gas Ambient in Ultraviolet Nanoimprint Lithography", *Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 51* (2012) 06FJ07-1-06FJ07-6 (DOI: 10.1143/JJAP.51.06FJ07).
13. Shoichi Kubo and Masaru Nakagawa, "Reactive-Monolayer-Assisted Thermal Nanoimprint Lithography", *J. Photopolym. Sci. Technol.*, vol. 25, No. 2, pp.189–196, 2012. (DOI: <http://dx.doi.org/10.2494/photopolymer.25.189>).
14. Shu Kaneko, Kei Kobayashi, Yoshitaka Tsukidate, Hiroshi Hiroshima, Shinji Matsui, and Masaru Nakagawa, "Morphological Changes in Ultraviolet-Nanoimprinted Resin Patterns Caused by Ultraviolet-Curable Resins Absorbing Pentafluoropropane", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, pp.06FJ05-1–5, 2012. (DOI: 10.1143/JJAP.51.06FJ05).
15. Cheol Min Yun, Shimpei Kudo, Koichi Nagase, Shoichi Kubo, and Masaru Nakagawa, "Silica/Ultraviolet-Cured Resin Nanocomposites for Replica Molds in Ultraviolet Nanoimprinting", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, pp.06FJ04-1–7, 2012. (DOI: 10.1143/JJAP.51.06FJ04).
16. Shunya Ito, Cheol Min Yun, Kei Kobayashi, and Masaru Nakagawa, "Surface Segregation of 1H,1H,9H-Hexadecafluorononyl Acrylate in Dimethacrylate Resin Films Cured by Exposure to Ultraviolet Light", *Chem. Lett.*, vol. 41, No. 10, pp.1294–1296, 2012. (DOI: 10.1246/cl.2012.1294).
17. Shunya Ito, Cheol Min Yun, Kei Kobayashi, and Masaru Nakagawa, "Release Layer-Free Acrylate Resins with Segregation Auxiliary Agents for Ultraviolet Nanoimprinting", *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol.30, No.6, pp.06FB05-1–6, 2012. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1116/1.4758769>).
18. Masaru Nakagawa, Ayako Endo, and Yoshitaka Tsukidate, "Investigation of

Nonreactive Fluoroalkyl-Containing Surfactants for Reducing Release Energy of Ultraviolet-Cured Acrylate Resins”, J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 30, No. 6, pp.06FB10-1-5, 2012. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1116/1.4766880>).

(3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 2 件)

- ② CREST 研究期間累積件数(国内 14 件)