

ナノインプリント技術の現状

Recent trend of nanoimprint technique

谷口淳*1, 宮本岩男*1, 古室昌徳*2, 松井真二*3

Jun TANIGUCHI, Iwao MIYAMOTO, Masanori KOMURO, and Shinji MATSUI

Key words: nanoimprint lithography, photo-curable resin, mold, ultra-violet light, SOG

1. まえがき

近年の IT 技術の進歩により、ネットワーク技術、ソフトウェア技術、および、デバイス技術のさらなる進展が必要となってきた。このため、特に半導体デバイスについては、微細化の一層の加速による高速動作、低消費電力動作、システム LSI という名で呼ばれる機能の統合化などの高い技術が求められている。その半導体デバイスプロセスのコアテクノロジーであるリソグラフィ技術は微細化が進むにつれ、装置が高価になってきている。現在、光露光リソグラフィは最小線幅が 130nm である KrF レーザー(Krypton Fluorine laser)リソグラフィからより高解像度な ArF レーザー(Argon Fluorine laser)リソグラフィへの移行が始まりつつある。しかし、ArF レーザーリソグラフィの量産レベルでの最小線幅は 100nm であるのに対して、2003 年には 90nm、2005 年には 65nm、2007 年には 45nm デバイス製造が始まろうとしている。このような状況でより微細な技術として期待されているのが F₂ レーザー(F₂ excimer laser)リソグラフィや極端紫外線露光(EUVL; Extreme Ultra Violet Lithography)、電子線縮小転写露光(EPL; Electron beam Projection Lithography)、X 線リソグラフィである。そして、これらのリソグラフィ技術は 40nm~70nm のパターン作製に成功している。しかし、微細化の進歩につれ、露光装置自身の初期コストが指数関数的に増大していることに加え、使用光波長と同程度の解像度を得るためのマスクの価格が急騰している問題がある。

これに対して 1995 年 Princeton 大学の Chou らによって提案されたナノインプリントリソグラフィは安価でありながら、10nm 程度の解像度を有する加工技術として注目されている。

本稿では、ナノインプリントリソグラフィ技術の動向について述べる。

2. 熱サイクルナノインプリントリソグラフィ

ナノインプリントリソグラフィの創始者である Chou らが行った実験の工程を図 1 に示す¹⁾。シリコン上のパターン転写層には、熱可塑性樹脂の PMMA(ポリメタクリル酸メチル; ガラス転移温度 105°C)が用いられている。また、モールドにはシリコン熱酸化膜上にレジストを塗布し、そのレジストを電子ビーム直接描

画でパターンニングし、それをマスクとしてドライエッチで加工したものをを用いている。

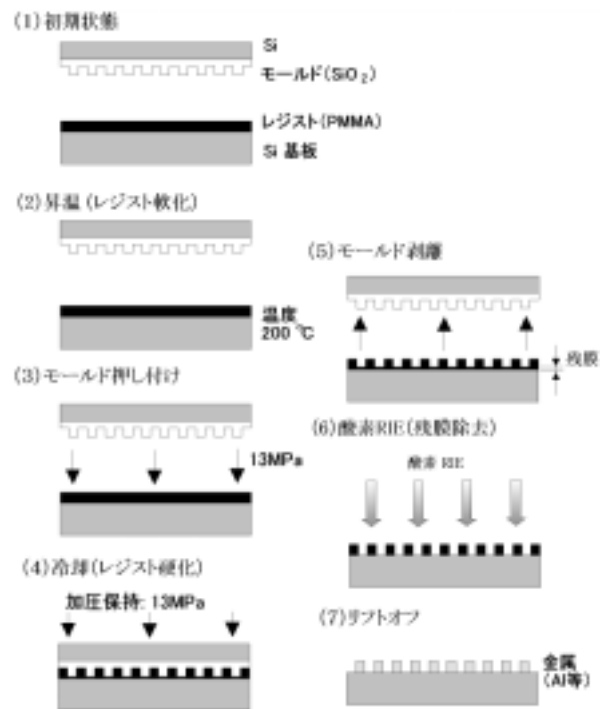


図1 ナノインプリントリソグラフィ工程

転写パターンを作製するプロセスは次のようになる。

- (1) シリコン基板にレジスト(PMMA)を塗布する。
- (2) レジスト(PMMA)を塗布した基板(シリコン)を 200°C まで加熱してレジストを軟化させる。
- (3) モールドをレジストに接触させて加圧することにより、レジストを変形させる。
- (4) プレスした状態を保ちつつ、基板温度を冷却しレジストを硬化させ、モールドの凹凸をレジストに転写する。
- (5) PMMAが充分硬化したらモールドを離す。このとき、モールドの凸部に相当する部分が、シリコン基板上に薄い残膜として残る。
- (6) 酸素リアクティブイオンエッチング(Reactive Ion Etching; RIE)で残膜のレジストを除去し、シリコンの表面を出す。
- (7) その後、レジスト膜をマスクとしてエッチングを行ったり、Al等をリフトオフし、配線に利用したりする。

*1 東京理科大学: 〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641

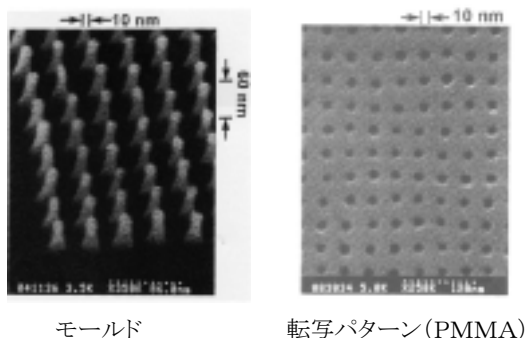
*2 産業技術総合研究所: 〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1

*3 姫路工業大学: 〒678-1201 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-1-2

<学会受日: 2002 年 月 日>

このプロセスは、レジストを変形させるときに熱を加えて、型押しして固めるときに冷却しているの、熱サイクルナノインプリントリソグラフィと呼ばれている。

また、その後の Chou らの検討により、10 nm 以下の転写が可能であることが示され^{2,3)}、本技術自体には解像限界が無く、解像度はモールドの作製精度によって決まることが実証され、現状のフォトマスクと同様に、モールドさえ入手できれば、従来のフォトリソグラフィより簡便に、遥かに安価な装置により、極微細構造が形成できることから、大きなインパクトを与えた。図2に10 nmの転写パターンを示す。



モールド 転写パターン(PMMA)
図2 熱サイクルナノインプリントリソグラフィ結果

しかし、この手法はレジストの昇温、冷却にかかる時間 (dead time) によるスループットの低下、温度差による寸法変化、転写パターンの精度の低下、熱膨張によるアライメントの低下などの問題がある。そこでこれらを解決するために、熱サイクル以外のナノインプリントリソグラフィが開発された。その技術を次に紹介する。

3. 光ナノインプリントリソグラフィ

光ナノインプリントリソグラフィは熱で形状が変化する熱可塑性樹脂の代わりに、紫外光で形状が硬化する光硬化樹脂を用いたものである。このプロセスを図3に示す。

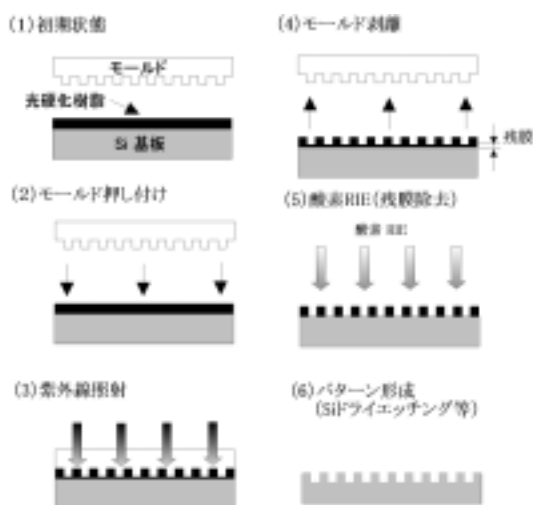


図3 光ナノインプリントリソグラフィ工程

このプロセスは、光硬化樹脂をモールドで変形させて、その後紫外光を照射して樹脂を硬化させ、モールドを離すことによりパターンを得るものである。パターンを得るのに紫外光の照射のみで行えるので、熱サイクルに比べ、スループットが高く、温度による寸法変化等を防ぐことができる。また、モールドには紫外光を透過するモールドを使用するので、モールドを透過しての位置合わせが行える利点もある。

我々は、上記のような利点を有する光ナノインプリントリソグラフィを行うために、図4に示すような装置を開発した⁴⁾。この装置では、比較のために、熱サイクルナノインプリントリソグラフィも行えるようになっている。光硬化樹脂を用いる場合は、上方からサファイア窓を通して紫外光を照射して行う。熱サイクルのインプリントの場合は、基板フォルダー下のヒーターを加熱することによって行う。モールドはサファイア窓に取り付け、レジストを塗った基板が上方に移動することによって押し付けを行う。モールドと基板の接触時に樹脂内に大気中の泡が取り込まれパターンが劣化する恐れがあるので、インプリント時には真空雰囲気中で行えるようになっている。到達真空度は 10^{-2} Torrである。インプリント時の荷重はロードセルにより測定している。インプリント時にモニターする必要がある荷重、温度と時間の関係はLabVIEWによってパソコンでリアルタイム集録される。また、接触時からリリースまで、LabVIEWによりパソコンからステージ位置を調節して全自動でインプリントを完了することができる。紫外光光源には、浜松フォトニクス製高圧水銀ランプ LV-7212 を用いた。この光源の波長は 300nm～400nm で、光ファイバーのガイドを通じて 1cm^2 の範囲に照射できる。光硬化樹脂は帝人精機製 TSR-820 を用いた。この樹脂はラピッドプロトタイプに用いられる樹脂で硬化後の体積収縮率が 5.8%と小さいのが特徴である。また、粘度は 225cps である。

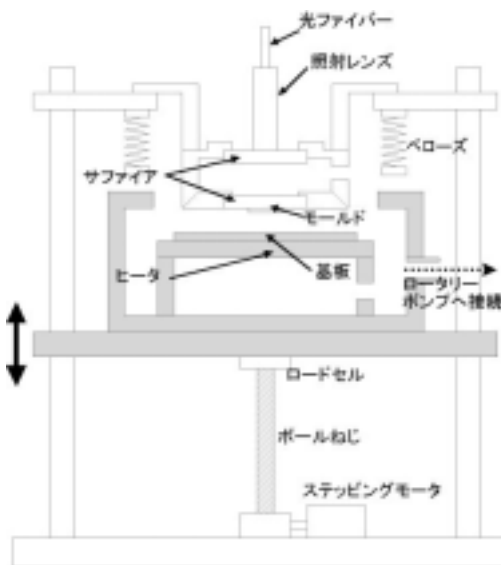
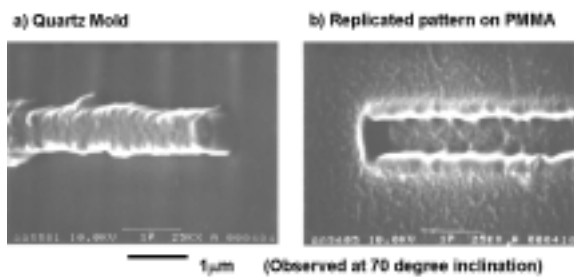


図4 光ナノインプリントリソグラフィ装置

モールドは紫外光の透過性の良い石英を用いた。石英モールドは次のような工程で作製した。

- 1) 石英基板上に ZEP-520 レジストを塗布し、電子ビーム描画により微細線を露光し現像する。
- 2) 100nm の Al を蒸着させてリフトオフする。
- 3) Al をマスクとし、 CHF_3 を用いた RIE で石英を加工する。
- 4) 加工後の残った Al はリン酸で除去する。
- 5) 石英モールドを純水で洗浄する。

図 5 に熱サイクルインプリントリソグラフィの結果を示す。ポリマーには PMMA を使い、150°C まで昇温してからコンタクトをし、押し付け圧力は $80\text{kgf}/\text{cm}^2$ でリリース時の温度は 90°C で行った。図より、 $0.5\ \mu\text{m}$ のモールドパターンが転写されているのがわかる。また、このときの実験所要時間は 120 分であった。このことから、熱サイクルインプリントリソグラフィはスループットが遅く、半導体リソグラフィには向いていないことが分かる。



モールドパターン 転写パターン (PMMA)

図 5 熱サイクルでの転写結果

図 6~8 に光インプリントでの転写パターンを示す。これらの実験は、押し付け圧力 $120\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、UV 照射量 $120\text{J}/\text{cm}^2$ で行った。いずれのパターンもモールド形状が忠実に転写されているのがわかる。

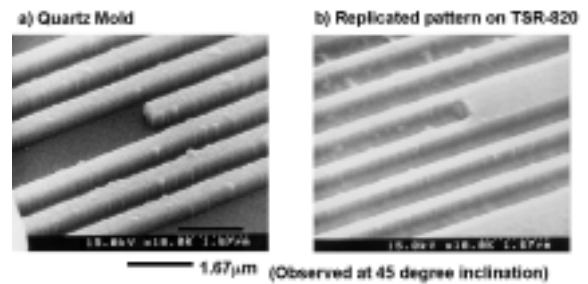
図 6 では、 $0.4\ \mu\text{m}$ の line & space パターンがモールドに忠実に転写されているのが分かる。また、パターンの側壁も垂直に転写されている。

図 7 では、 $5\ \mu\text{m}$ 角のドーナツパターンが精度よく転写されている。大気中でインプリントを行うと、このような閉空間のパターンの場合は、気泡が入りパターンが得られないことがあるが、本実験では、真空中で行っているため、閉空間でも、転写が行えることが示された。

図 8 では、 $0.6\ \mu\text{m}$ の line & space パターンが格子状に交わっている。この格子状の隙間の部分が 200nm 径のドットとして光硬化樹脂に転写されているのがわかる。

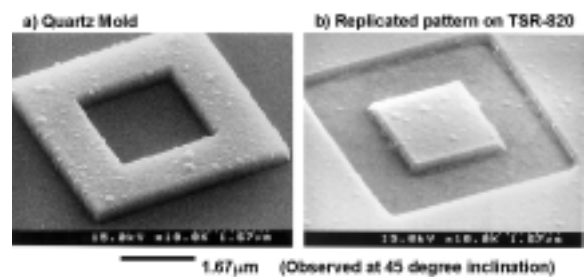
図 9 に、 100nm の線と 300nm 間隔の転写パターンを示す。一部パターンが剥離している部分もあるが、原理的に光硬化樹脂を用いて室温で 100nm までモールドのパターンが転写できることが分かった。また、パターンの剥離は、モールドと光硬化樹脂の付着力が強いためを生じるので、今後は、フッ素系剥離材をモールドの表面にコーティングし、表面エネルギーを下

げることによって、転写パターンの剥離を防止することも重要になってくる。



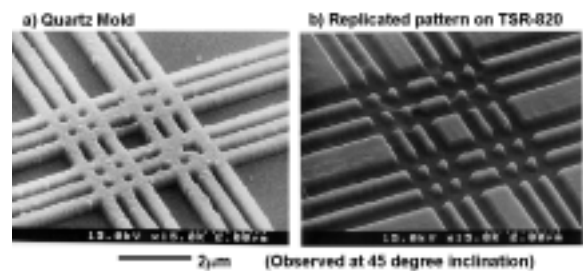
モールド 転写パターン

図 6 $0.4\ \mu\text{m}$ line & space パターン



モールド 転写パターン

図 7 $5\ \mu\text{m}$ 角ドーナツ型パターン



モールド 転写パターン

図 8 $0.6\ \mu\text{m}$ line & space パターンと $\phi 200\text{nm}$ のドットパターン

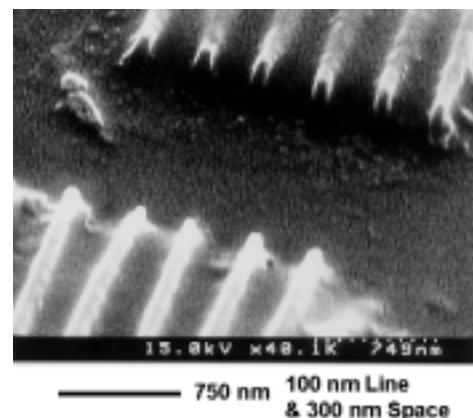


図 9 100nm line & $300\ \text{nm}$ space パターン

以上より、光ナノインプリントリソグラフィでモールドに忠実なレジストパターンが室温で作製できることが示された。また、実

験に要する時間はモールドの押し付けから離型まで行い15分程度と熱サイクルに比べて短時間で行える。

4. 高粘性材料を用いたナノインプリントリソグラフィ

このプロセスは、パターンを転写する材料に高粘性材料を用いたものである。図3を用いて説明すると、初期状態でSi基板の上に高粘性材料を塗布し、モールドを押し付け、その後、モールドを剥離することでパターン転写が完了する。高粘性材料のため、モールドを剥離した後も、形状が保持される。また、光ナノインプリントリソグラフィーに比べ、紫外光を照射する時間が要らない分、スループットは高いといえる。しかし、転写された形状がどのくらいの時間保持できるのかなどの問題点もあり、改善しなければならない点もある。

高粘性材料には、スピノングラス(SOG; Spin-on-Glass)を用い、このプロセスの開発者らは、このプロセスを室温ナノインプリントリソグラフィと呼んでいる⁵⁾。SOGは半導体プロセスの層間絶縁膜や多層配線構造の平坦化などに用いる材料である。ここでは、室温上で高粘性であるSOGの一種であるオルガノシリカ(Tokyo-Oka, 商品名; OCD, Type-2 : 5.9% solution of organosilica {Si(OH)₄+R₁COOR₂} in alcohol)を転写材料として用いた室温ナノインプリントリソグラフィの結果について述べる。

図10, 図11に室温ナノインプリント実験に使用した100nm×200nm角で、高さ200nmの凸状の角型ドットSiモールドと、このモールドを用いて室温ナノインプリントで得られたオルガノシリカ上の100nm×200nm角で、高さ30nmの角状の凹型ドット転写パターンAFM像を示す。図11(b)は図11(a)の拡大AFM像を示す。また、この時の型押し圧力は、15MPaで押し付け時間は3分間であった。

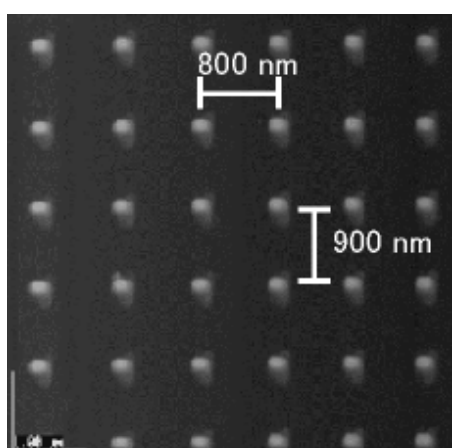


図10 角状の凸型ドットSiモールド
角サイズ;100nm×200nm, 高さ;200nm

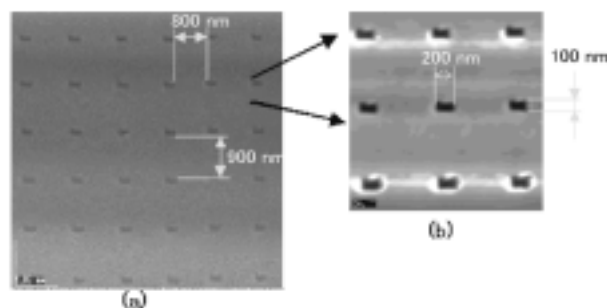


図11 オルガノシリカ上の角状の凹型ドット転写パターン
角サイズ;100nm×200nm, 高さ;30nm

これらのAFM像より、モールドのパターンが均一に、ピッチ間隔が横;800nm, 縦;900nmでオルガノシリカ上に転写されていることがわかる。

5. あとがき

本稿では、次世代半導体リソグラフィとしてのポテンシャルを秘めているナノインプリントリソグラフィについて概観した。初期の熱サイクルナノインプリントリソグラフィでは、10nmオーダーのパターンが転写可能なことから大きなインパクトを与えたが、温度の上げ下げによる時間のロスや熱膨張による寸法誤差の影響から、半導体のリソグラフィとして用いることは難しいのではないかと考えられていた。しかし、光硬化樹脂や高粘性材料を用いて、室温でのナノインプリントリソグラフィが可能となったことから、次世代半導体リソグラフィとしての可能性も出てきた。特に光硬化樹脂を用いたプロセスの場合は、モールドに透明材料(石英, サファイア等)を用いるので、モールドを透過しての位置決め等が容易となり、熱サイクルインプリントリソグラフィに対して重ね合わせ精度の向上が期待される。現在の、光硬化樹脂を用いたプロセスの問題点は、モールドと光硬化樹脂の付着による転写パターンの剥離であるが、これは、モールド上をフッ素終端して表面エネルギーを下げることによって、改善されつつある。また、高粘性材料を用いたプロセスも、さらに転写性がよい材料で実験が行われつつある。いずれにしても、この室温でのナノインプリントリソグラフィはナノメートルオーダーのパターンを大量複写する技術であるので、リソグラフィのみならず、MEMS, マイクロ光学素子およびパターン化磁気記憶素子等、様々な製造工程の応用に広がっていく技術であるといえる。

参考文献

- 1) S.Y.Chou et al., Appl. Phys. Lett. **67**, 3114 (1995).
- 2) S.Y.Chou, P.R.Krauss and P.J.Renstrom, Science. **85**, 272 (1996).
- 3) S.Y.Chou, P.R.Krauss and P.J.Renstrom, J.Vac.Sci.Technol. **B14**, 4129 (1996).
- 4) M. Komuro, J. Taniguchi, S. Inoue, N. Kimura, Y. Tokano, H. Hiroshima, and S. Matsui, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, 7075 (2000).
- 5) S. Matsui, Y. Igaku, H. Ishigaki, J. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai, M. Komuro, H. Hiroshima, J. Vac. Sci. Technol., **B19**, 2801 (2001).