ナノインプリント技術の進展

廣島 洋*

Progress of Nanoimprint Technology

Hiroshi HIROSHIMA*

* 国立研究開発法人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（〒305-8564 茨城県つくば市並木1-2-1）

* Research Center for Ubiquitous MEMS and Micro Engineering (UMEMSME), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) (1-2-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-8564)

1. はじめに

ナノインプリントとは、しばしばNILと呼ばれるが、これはナノインプリントがStephen Chou教授（現在、プリンストン大）が1995年にミネソタ大でナノインプリントを開発¹⁾した際に、ナノインプリントリソグラフィ(NanoImprint lithography)として発表したためである。このときのナノインプリントは熱サイクルを利用する熱ナノインプリントである。また、光ナノインプリントでは、フィリップス研究所のHaisma博士らによるMold-assisted nanolithography²⁾や、Texas大学のWillson教授らのS-FIL (Step and Flash Imprint Lithography)³⁾を起源とするMolecular Imprints社が半導体およびパターンドメディア作製用リソグラフィとして開発を進め⁴⁾（その後S-FILはJ-FIL (Jet and Flash Imprint Lithography)と名称変更）、さらに、その半導体応用部門がCanonにより買収され、Canon Nanotechnologiesとなり、現在、東芝メモリにより光ナノインプリントリソグラフィによる半導体製造がはじまろうとしている。また、ナノインプリントは半導体以外にも、モスアイ構造の反射防止フィルムやGaN用のPSS (Patterned Sapphire Substrate)の製造に用いられている。ここでは、ナノインプリントリソグラフィ、特に、光ナノインプリントリソグラフィに注目し技術の進展を解説する。

2. ナノインプリントによる微細パターンニング

光リソグラフィにおいて、1995年はKrFスキャナーが開発され解像度が250 nm程度を達成した年である。この時にナノインプリントが発表された。タイトルは“Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers”¹⁾であり、最先端の光リソグラフィのまさに一桁上に行く驚嘆すべき技術である。この時点でナノインプリントはリソグラフィとして使用され、25 nm径の微細なTi/Auドットがシリコン基板上に作製されている。ナノインプリントリソグラフィの用語は、翌1996年に発表された論文⁵⁾のタイトル“Nanoimprint

Lithography”により示され、その概念が定着した。1997年には“Sub-10 nm imprint lithography and application”にて40 nmピッチで10 nm径のTi/Auのリフトオフによる作製を行い、6 nm径の微細なドットの作製にも成功している⁶⁾。この技術は、MIT Technology Reviewの2003年2月号にて世界を変える10の新技术の一つとして紹介されている。リソグラフィでないナノインプリントに限れば、サファイアの0.3 nmの原子ステップの転写をPMMAに行ったという例⁷⁾もある。これらは、いずれも熱ナノインプリントの場合であるが、光ナノインプリントにおいても同様に微細パターン作製が行われ、ハーフピッチ20 nmのSRAM (Static random access memory)への適用を目指した金属配線パターンの形成⁸⁾や1 nmのパターン形成⁹⁾やシリコンの原子ステップの転写例がある¹⁰⁾。このように、ナノインプリントはモールドさえあればナノメータ寸法のパターン形成が可能であることが数多く実証されている。

3. 光ナノインプリントリソグラフィ

3.1 熱ナノインプリントと光ナノインプリント

熱ナノインプリントリソグラフィでは10 nm級のパターン形成が可能であるものの、リソグラフィを指向した場合にパターン形成時に温度が変化するためパターン配置精度の点で課題を有していた。この点で光ナノインプリントは温度の変化を伴わず、光を照射することで樹脂を硬化させるのでパターン配置精度の点で有利である。また、温度変化には一般に時間がかかるためスループットの点でも光ナノインプリントに分がある。また、シリコンウエハなどに対して、ステップアンドリピートによりパターン形成する場合も光ナノインプリントの方が容易である。このような光ナノインプリントを使用したナノインプリントリソグラフィについて進展を述べる。

3.2 モールドの離型剤処理

ナノインプリントリソグラフィは最終的にはパーティクルとの闘いになるが、その問題が無かったとしても解決す

べきさまざまな問題がある。離型の問題、残膜の問題、重ね合わせの問題などがある。ナノインプリントでは平らなシリコン基板に対して凹凸のあるモールドにより樹脂を成型する。つまり、基板側よりもモールド側の表面積が大きく、そもそも離型が難しい。このため、一般的にはモールド側に離型剤による処理を行う。離型剤はフッ素系のシランカップリング剤¹¹⁾を用いる場合が多い、フッ素が多いほど離型性は一般的には良くなるが、分子サイズも大きくなりナノ寸法での成型ではパターン寸法の偏差になる。フッ化アルキル基の長さや離型性の調査からフッ素が13個のFAS-13 (1,1,2,2-tetrahydro-perfluorooctyltrimethoxysilane) が分子サイズも小さく離型性も高いことが示されている。ペンタフルオロプロパン (1,1,1,3,3,-pentafluoropropane; PFP) の環境下でこの離型剤を使用したところ、光硬化樹脂との相性にもよるが20,000回以上のインプリントに耐えることができると実証されている (図1)¹²⁾。

3.3 バブル欠陥の抑止

ここで雰囲気として用いたPFPはバブル欠陥抑止のために使用されている¹³⁾。バブル欠陥は大気中で低加圧プロセスの光ナノインプリントに特有の現象であり、捕獲された大気により樹脂の未充填部分が発生する現象である。この現象は熱ナノインプリントでは問題となっておらず、また、光ナノインプリントにおいてもリソグラフィ的ではな

図1. 離型剤FAS-13処理モールド表面のインプリント回数と水の接触角の関係¹²⁾

図2. 大気中とPFP中での光ナノインプリントにおけるバブル欠陥¹³⁾

い残膜が十分に厚い条件では、捕獲気体の樹脂への溶解や樹脂流動による捕獲気体の排出¹⁴⁾により問題とならない場合がある。しかし、ナノインプリントリソグラフィを指向した低残膜厚条件のプロセスでは図2(a)のようなバブル欠陥が発生する¹³⁾。インプリント環境を真空にして、そもそもガスの捕獲が起こらない様にする方法のほかに、ポラスな材料でモールドを作製¹⁵⁾することや石英を透過するHe環境を利用¹⁶⁾するなどの捕獲されたガスをモールド透過させる手法がある。PFPはこれらとは異なり、捕獲されたガスを凝縮(液化)させることで、バブル欠陥を抑止する。PFPは室温の飽和蒸気圧が0.15 MPaであり、大気圧(0.1 MPa)で捕獲されたPFPはインプリントプロセス中のわずかな加圧により液化する。液化によりPFPガスの体積は1/200に減少するだけでなく、光硬化樹脂への溶解や光硬化樹脂とモールドとの界面に広がることでバブルの発生を抑止し、図2(b)のような樹脂の完全充填が可能になる¹³⁾。

3.4 残膜厚の均一化手法

ナノインプリントリソグラフィにより形成した樹脂パターンの下層の材料を加工する場合には、まず樹脂パターンの溝底部にある残膜を除去することが必要である。残膜除去プロセスでは成型したパターンへの影響を極力小さくしたいため残膜は薄く均一であることが望ましい。残膜厚は使用する樹脂量とパターン形成に使用する樹脂量(モールドの凹部、容積)の差によりほぼ決定されるため、残膜厚を薄くするためにはこれらの量をほぼ一致させる必要がある。回路パターンなどのレイアウトで粗密がある場合は、一般的なスピコートによる均一の膜厚の樹脂膜では全域で樹脂の供給量と使用量を一致させることができず、通常モールド(図3(a))を使用すると残膜厚が場所により異なり(図3(b))、残膜除去プロセスやその後の下層基板へのプロセスに問題が発生する。半導体製造用のナノインプリント装置ではこの問題に対応するために、インク

図3. パターン密度起因の残膜厚変化を補正する容積均一化手法(モールド側の深さ変化を図示するのが難しいためインプリントパターン側で表現)(a)通常のモールド、(b)通常のモールドでのインプリント結果、(c)容積均一化の基本的な考え方、(d)2段階の深さによる容積均一化

ジェット方式にて 1 pL 程度の液滴状の樹脂をパターンの粗密に合わせて供給する手法が実用化されている。液滴の配置を工夫することで樹脂の供給量と使用量を一致させ、また、液滴どうしが上手く連結し、モールドに高速に樹脂が充填されるような工夫がされている。この手法は、パターンの粗密に対応した樹脂の供給側の工夫であるが、樹脂の使用側での工夫によりスピコート膜を利用可能にする手法も提案されている。パターンの疎の部分では樹脂の使用量が少ないのが問題であるので、モールドの疎の部分のパターンの深さを密の部分のパターンの深さより深くして、いずれの場所でも樹脂の消費量が等しくなるようにすることで対応する。単純には、複数のパターン密度に対し、複数のパターンの深さを用意すれば良いとなるが（図 3(c)）、段数の多い多段モールドはプロセスが複雑になるため 2 段の深さで多段と同等の効果を有するモールド（図 3(d)）とその作製手法が提案されている。このモールドはパターン密度にかかわらず容積が一定になっており、容積均一化モールドと呼ばれる。パターンに粗密がある場合に発生する残膜の不均一性は容積均一化により改善されることが実証されている（図 4）¹⁷⁾。容積均一化では、モールドのパターン

図 4. 通常モールドと容積均一化モールドでの残膜厚の比較¹⁷⁾

を部分的に深堀するために、1 段目のエッチングで使用するハードマスクをエッチングプロセス後も除去せずに 2 段目のエッチングでも使用するセルフアライメントプロセスとすることで 1 段目に整合して 2 段目のエッチングが可能である。溝の深さが異なるためにモールド側でパターンの浅い部分と深い部分や、その部分で形成したナノインプリントパターン、最終的にはそれを利用して下層の基板を加工した結果での線幅の違いが気になるところであるが、プロセスの改良によりほぼ違いが識別できないレベルに加工ができることが確かめられている（図 5）¹⁸⁾。また、このような 2 段目のエッチングのために必要となるマスクパターンを元のパターンデータから自動生成する STAMP (Stamp Topography Automated Modification Program) と呼ばれるプログラムも開発されている¹⁹⁾。

3.5 ナノインプリントパターンの歪補正

ナノインプリントパターンはモールドの反転形状であるため、非常に高い再現性でほぼ同一のパターンを形成できる。一方、光リソグラフィでは、倍率などを変化させることができるため、パターンレイアウトを微調整することも可能である。重ね合わせ露光を考えた場合、光リソグラフィでは形成済みのパターンを基準に倍率などを調整し、精度よく重ね合わせが行えるのに対し、ナノインプリントでは通常はそのようなことが行えない。この問題に対応するために、モールドを周囲から押すことでインプリントにおいても微小ながらも倍率を変化させる手法が提案されている²⁰⁾。この手法では、モールドを縮小する方向の補正のみが可能であるため、モールドには設計よりもやや大きめのパターンを作製することで、縮小だけでなく拡大方向の補正も行える様になっている。この手法では、モールドを線形に変化させるため 1 次の補正のみが行える。半導体作製などでは重ね合わせ精度への要求が高く、また、1 次の補正では対応できないような場合の補正も要求されている。近年、これらへの対応のためにウエハの光加熱による膨張を利用した高次の補正方法が提案され実用化されてい

図 5. 容積均一化モールドによるナノインプリントと Si 基板加工¹⁸⁾ ((c) は Si 基板加工のためのドライエッチング後にインプリント樹脂除去のためのアッシングを行っている。線上に並ぶドットはアッシング不足による残渣であり、インプリントパターンの高低による最終線幅への影響はほとんどないことが分かる。)

る²¹⁾。この手法では加熱用の光源からの光をデジタルミラーデバイスにより意図した光強度分布を持たせて、光硬化のための光路に合流させてモールドを透過させシリコン基板を照射する。シリコン基板は所望の光強度分布で加熱され適当な時間でシリコン基板に意図した変形を起こさせる。そのタイミングで硬化のための光照射を行うことで2次以上の重ね合わせ補正が実現される。

3.6 ナノインプリントパターンの線幅制御

凝縮性ガス PFP は優れたバブル抑止効果があり、45 nm 程度のラインアンドスペースパターンへの作製に適用可能であることが示されている (図 6)²²⁾。また、副次効果として、離型性の向上や、樹脂の低粘度化によるスループットの向上などの効果もある。一方で、PFP の利用は樹脂によっては収縮率を大きくし、また、ラインエッジラフネスや表面粗さの増大などの副作用がある場合もある。望ましくない副作用を防ぐために、樹脂側の改良指針が明らかに

なっている他に、PFP 以外の凝縮性ガスを利用する手法も試みられている。現在、PFP はわれわれの光ナノインプリントに必須となっているが、PFP は地球温暖化係数が 1030 であり、将来的な工業利用を考えると、同様の効果を発揮し、より小さい地球温暖化係数を有するガスを見出しておく必要がある。表 1 に示す CTFP (trans-1-Chloro-3,3,3-Trifluoropropene)²³⁾ と TFP (trans-1,3,3,3-Tetrafluoropropene)²⁴⁾ はその有力な候補と考えている。これらの地球温暖化係数は PFP の 1/100 以下であり、室温での飽和蒸気圧はそれぞれ 0.13 MPa と 0.5 MPa である。CTFP の特性は PFP とよく似て PFP を代替できると推測され、実験的にも利用できることが確かめられた。ただし、CTFP 中プロセスは PFP 中プロセスに対し、パターンの収縮率は同程度で、表面粗さがやや大きかった。TFP は PFP に対して高い飽和蒸気圧を有するために凝縮させるためには、一見、高いインプリント印加圧力が必要と考えられるが、実は、パターン線幅や残膜厚が小さくなると溝内や残膜内で形成されるバブルも小さくなるためにバブルと光硬化樹脂界面でのラプラス圧

図 6. 45 nm ラインアンドスペースのナノインプリントパターン²²⁾

表 1. PFP の代替ガスの候補 CTFP と TFP の特性

	Trans -1-Chloro-3,3,3-trifluoropropene (CTFP)	trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (TFP)
Molecular formula	(E)CF ₃ -CH=CClH	trans- CF ₃ CH=CHF
Molecular weight	130	114
Boiling point [°C]	19	-19
Saturated vapor pressure at 25°C [MPa]	0.129	0.5
Ozone depletion potential (ODP)	0	0
Global warming potential (GWP)	1~5	6

図 7. CTFP と TFP の混合ガスを利用したナノインプリントパターンの線幅制御²⁵⁾

が大きくなる。これが TFP の飽和蒸気圧を上回るために小さなインプリント印加圧力でもバブル欠陥を抑止することが可能になる。このことは、実験によっても確かめられている。TFP 中のプロセスで形成されたパターンは大気中や He 中プロセスと同等のラインエッジラフネスを示し²⁴⁾、数十 nm 以下のパターン形成では非常に有用である。また、PFP が樹脂の収縮率を増大させるのに対して、TFP はあまり増大させないことが分かった。さらに、樹脂の収縮率が CTFP と TFP で異なることを利用し、それらの混合ガスの比率を変えることでパターン幅の微調整が可能である (図 7)²⁵⁾。これは、光リソグラフィでの露光量を変化させた場合に相当する。

4. おわりに

ナノインプリントは提案されてから 20 年以上が経過し、多くの課題を克服し進化を遂げ、半導体製造に適用されるレベルまでに成熟しつつある。技術の進展により、当初、不可能と考えられていた、倍率補正、高次歪補正、線幅制御なども可能となっている。ステップアンドリピート方式のナノインプリントが半導体製造で実用化しつつあるのに対し、ナノ構造を大面積に一度に形成するウエハー一括方式のナノインプリントは有望視されながらも限定的な利用にとどまっている。これは、大面積にナノパターンを低コストで作製することに制限があったからである。現在、大面積モールド作製の低コスト超高速電子ビーム描画装置が開発されつつあり (プロジェクト名「ウエハーサイズ 3 次元ナノインプリントモールド用超高速電子ビーム加工装置の研究開発」)、ウエハー一括方式に対応できる低コストのモールド作製が行えるようになることで、今後、半導体以外の分野においてもナノインプリントリソグラフィが進展することを期待している。

(2018.12.21- 受理)

文 献

- 1) S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom: "Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers," Appl. Phys. Lett., Vol. **67**, No. September, p. 3114, 1995
- 2) J. Haisma, M. Verheijen, K. van den Heuvel, and J. van den Berg: "Mold-assisted nanolithography: A process for reliable pattern replication," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. **14**, No. 6, pp. 4124–4128, 1996
- 3) M. Colburn, S. C. Johnson, M. D. Stewart, S. Damle, T. C. Bailey, B. Choi, M. Wedlake, T. B. Michaelson, S. V. Sreenivasan, J. G. Ekerdt, and C. G. Willson: "Step and flash imprint lithography: a new approach to high-resolution patterning," Emerging Lithographic Technologies III (Vol. **3676**, pp. 379–390). International Society for Optics and Photonics, 1999
- 4) N. Khusnatdinov, Z. Ye, K. Luo, T. Stachowiak, X. Lu, J. W. Irving, M. Shafran, W. Longsine, M. Traub, V. Truskett, B. Fletcher, W. Liu, F. Xu, D. LaBrake, S. V. Sreenivasan, and D. J. Resnick: "High-throughput jet and flash imprint lithography for advanced semiconductor memory," Alternative Lithographic Technologies VI (Vol. **9049**, p. 904910). International Society for Optics and Photonics, 2014
- 5) S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom: "Nanoimprint lithography," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. **14**, No. 6, pp. 4129–4133, 1996
- 6) S. Y. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, L. Guo, and L. Zhuang: "Sub-10 nm imprint lithography and applications," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. **15**, No. 6, pp. 2897–2904, Nov. 1997
- 7) G. Tan, N. Inoue, T. Funabasama, M. Mita, N. Okuda, J. Mori, K. Koyama, S. Kaneko, M. Nakagawa, A. Matsuda, and M. Yoshimoto: "Formation of 0.3-nm-high stepped polymer surface by thermal nanoimprinting," Applied Physics Express, Vol. **7**, No. 5, p. 055202, 2014
- 8) M. D. Austin, W. Zhang, H. Ge, D. Wasserman, S. A. Lyon, and S. Y. Chou: "6 nm Half-pitch lines and 0.04 μ m² static random access memory patterns by nanoimprint lithography," Nanotechnology Vol. **16**, p. 1058, 2005
- 9) F. Hua, A. Gaur, Y. Sun, M. Word, N. Jin, I. Adesida, M. Shim, A. Shim, and J. A. Rogers: "Processing Dependent Behavior of Soft Imprint Lithography on the 1–10-nm Scale," IEEE Transactions on Nanotechnology, Vol. **5**, No. 3, pp. 301–308, 2006
- 10) Y. Kurashima, I. Miyamoto, H. Hiroshima, and T. Itatani: "Evaluation of UV-nanoimprinted surface roughness using Si mold with atomically flat terraces," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. **46**, No. 41–44, pp. 1083–1085, 2007
- 11) T. Bailey, B. J. Choi, M. Colburn, M. Meissl, S. Shaya, J. G. Ekerdt, S. V. Sreenivasan, and C. G. Willson: "Step and flash imprint lithography: Template surface treatment and defect analysis," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. **18**, No. 6, pp. 3572–3577, 2000
- 12) S. Matsui, H. Hiroshima, Y. Hirai, and M. Nakagawa: "Innovative UV nanoimprint lithography using a condensable alternative chlorofluorocarbon atmosphere," Microelectron. Eng., Vol. **133**, pp. 134–155, 2015
- 13) H. Hiroshima and M. Komuro: "Control of bubble defects in UV nanoimprint," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. **46**, No. 9 B, pp. 6391–6394, 2007
- 14) H. Hiroshima, M. Komuro, N. Kasahara, Y. Kurashima, and J. Taniguchi: "Elimination of pattern defects of nanoimprint under atmospheric conditions," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. **42**, No. 6 B, pp. 3849–3853, 2003
- 15) M. Hanabata, S. Takei, S. Nakajima, N. Sugino, Y. Matsumoto, and A. Sekiguchi: "Nanoimprint lithography using gas permeable

- template," *Advances in Patterning Materials and Processes XXXIV* (Vol. **10146**, p. 1014611), International Society for Optics and Photonics, 2017
- 16) K. Usuki: "Resist Materials for UV Nanoimprint Lithography: Approaches to Rapid Resist Spreading on Dispensing Based UV-NIL," *J. Photopolym. Sci. Technol.*, Vol. **29**, No. 1, pp. 45–51, 2016
 - 17) H. Hiroshima: "Nanoimprint with thin and uniform residual layer for various pattern densities," *Microelectron. Eng.*, Vol. **86**, No. 4–6, pp. 611–614, 2009
 - 18) K. Suzuki, S. W. Youn, Q. Wang, H. Hiroshima, and Y. Nishioka: "Uniform residual layer creation in ultraviolet nanoimprint using spin coat films for sub-100-nm patterns with various pattern densities," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **52**, No. 6S, 06GJ06, 2013
 - 19) S.-W. Youn, K. Suzuki, and H. Hiroshima: "Chip-scale pattern modification method for equalizing residual layer thickness in nanoimprint lithography," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **57**, No. 6S1, p. 06HG03, 2018
 - 20) J. Choi, K. Nordquist, A. Cherala, L. Casoose, K. Gehoski, W. J. Dauksher, S. V. Sreevivasan, and D. J. Resnick: "Distortion and overlay performance of UV step and repeat imprint lithography," *Microelectronic Engineering*, Vol. **78**, pp. 633–640
 - 21) M. Hiura, T. Hayashi, A. Kimura, and Y. Suzaki: "Overlay improvements using a novel high-order distortion correction system for NIL high-volume manufacturing," *Emerging Patterning Technologies* (Vol. **10584**, p. 105840U). International Society for Optics and Photonics, 2018
 - 22) H. Hiroshima, Q. Wang, and S. W. Youn: "45 nm hp line/space patterning into a thin spin coat film by UV nanoimprint based on condensation," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **28**, No. 6, pp. C6M12–C6M16, 2010
 - 23) K. Suzuki, S. W. Youn, and H. Hiroshima: "Bubble-free high-speed UV nanoimprint lithography using condensable gas with very low global warming potential," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **55**, No. 7, pp. 076502–1–076502-5, 2016
 - 24) K. Suzuki, S. W. Youn, and H. Hiroshima: "Bubble-free patterning with low line edge roughness by ultraviolet nanoimprinting using trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene condensable gas," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **109**, No. 14, pp. 1–2, 2016
 - 25) K. Suzuki, S. W. Youn, and H. Hiroshima: "Ultraviolet nanoimprint lithography in the mixture of condensable gases with different vapor pressures," *J. Photopolym. Sci. Technol.*, Vol. **29**, No. 2, pp. 181–187, 2016

著者紹介

廣島 洋 (ひろしま ひろし)
 国立研究開発法人 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 研究センター長
 電子ビームリソグラフィ、光ナノインプリントリ
 ソグラフィの研究開発に従事