1970年代のナノインプリント リソグラフィーの先駆的研究*

Early Study on Nanoimprint Lithography in the 1970s

藤森 進**

Susumu FUJIMORI

Key words nanoimprint, lithography, mold, nanofabrication, LSI, silicone, PDMS, photoresist, etching

1. 緒 言

電子素子、LSI、光素子の高密度化、集積化に伴い、素子の微細加工の技術が極めて重要なものとなり、フォトリソグラフィー、X線リソグラフィー、電子線リソグラフィー等による微細パターンの作製・複製法が提案され、検討されてきた。1970年代の前半においては、フォトリソグラフィーによる微細パターンの複製が主流であったが、光の回折効果のためサブミクロン・オーダーのパターンの複製は難しいといわれていた^{1)~5)}。様々な方法が提案され研究されていた中で、NTT研究所（当時の日本電信電話公社電気通信研究所）では、電子顕微鏡観察の試料作成に用いられていたレプリカ技術によりナノメートルのオーダーの形状を複製できることに着目し、型取り（モールドイング）によるパターンの複製をLSIや立体形状をもつ素子の作製に適用する方法を考案した。この方法は、1995年ごろ、S.Y. Chou等によって独立に発明されたナノインプリントリソグラフィー⁶⁾⁷⁾と同じコンセプトによるものと考えられる。以下、モールドマスク法と名付けたこの方法の原理と実証実験について述べる^{8)~14)}（本論文では1970年代当時の研究模様を忠実に記述するため、当時の図面、写真等をそのまま記載した）。

2. モールドマスク法の原理

図1に考案したモールドマスク法の原理を示す。フォトリソグラフィー等の他の技術は、基板上に塗布したレジストに光または電子ビーム等の粒子線を用いてマスクを通して2次元的なパターンを焼付ける露光技術であるが、こ

の方法は、原型の立体形状を、基板上的可塑性の物質に直接接触により転写する技術であり、次の基本工程から成っていた。

2.1 原型の作製

モールドマスク法では原型が重要で、元のパターンの転写とエッチングの後に得られる複製パターンの品質は、原型の形状や性質に依存するところが大きい。1970年代半ばごろの初期の実証実験では、あらかじめ準備したマスター・パターン（例えば電子ビーム露光で創成した微細パターンや収束イオンビーム照射で創成した微小な立体形状等）に液状の樹脂を流し込み、凹凸が逆の形状を作製し、これを転写の原型とすることが多かった（このマスターパターン自体を転写の原型として使用することもあり、その意味で上記のマスターパターンを転写の「第1原型」、それから作製した原型を「第2原型」と呼ぶこともできる。それぞれ、最近のナノインプリントリソグラフィーのoriginal templateおよびreplicated templateに相当する）。

(1976~1978年の資料⁸⁾¹⁴⁾等から)

図1 モールドマスク法の原理

*原稿受付 平成20年3月7日

**NTTアドバンステクノロジー株式会社国際事業推進本部（東京都武蔵野市中町1-19-18）

藤森 進

1975年東京大学工学系研究科物理工学専攻修士課程修了、同年NTT研究所入社。微細加工、薄膜形成、光記録材料等の研究および研究成果の事業化と海外展開に携わる。工学博士。

2.2 マスク材の塗布

微細形状を最終的に複製する基板（複製基板と呼ぶ）の表面に、マスク材を様な厚さの薄膜上に塗布する。当時、マスク材として光硬化性樹脂（フォトレジスト）、熱硬化性樹脂等、そして複製基板としてSiウェーハやクロム蒸着ガラス等を使用した（クロム蒸着ガラスはフォトリソグラフィーの露光用マスクとして広く用いられていた。LSI製造工程で、サブミクロンのパターンをSiウェーハ上に作製するには、クロム蒸着ガラス上に電子ビーム露光で創成した微細パターンをもつフォトリソグラフィー用マスクが必要とされ、検討されていた。この光露光プロセス用のマスクをモールドマスク法で低コストで作製することも研究のめくろみの一つだった）。

2.3 モールドマスクの作製

上記の薄膜状のマスク材が硬化する前に原型を圧着してパターンを型取りし、硬化後に離型して、目的の形状をもつモールドマスクを作製する（ここで言うマスクとは、次の工程のエッチングのためのマスクであり、型取りで作製するマスクであることからモールドマスクと名付けた）。

マスク材の硬化には、その材料に応じて、常温での経時硬化、熱硬化あるいは紫外線照射による重合硬化等が用いられた（それぞれ、現在の室温ナノインプリント、熱ナノインプリントそして光ナノインプリントに相当する）。また、エッチングとの関係から、型取り後のモールドマスクのパターン凹部の膜（残膜）をできるだけ薄くすることが重要であった。

2.4 エッチング

モールドマスクに加速したイオン、またはガスプラズマ等を照射すると、まずマスクがエッチングされ、残膜の部分で基板が露出する。次いで基板がエッチングされてマスクの凹凸の形状が基板に複製される。一般には、残膜が薄いほど、基板に得られる複製パターンはモールドマスクの形状に忠実なものとなる。最初のマスク材のエッチング条件と、次の基板のエッチング条件を変えてそれぞれのエッチング速度を制御し、モールドマスクのパターン深さ（すなわち原型のパターン深さ）より深いパターンを複製基板上に作製することも原理的に可能である。最後に基板上に残ったマスク材を除去する。

3. 実 証 実 験

3.1 回折格子の複製

微細形状を求められる素子の例としてまず平面反射型回折格子の複製について検討した。マスターパターンとして、300本/mm（ピッチ：3.3ミクロン）、1200本/mm（ピッチ：0.83ミクロン）、3600本/mm（ピッチ：0.28ミクロン）等の市販の回折格子を用いた。

これに液状のシリコン樹脂を流し込み、さらにその上にパイレックスガラスを被せ固定し、常温放置または加熱により樹脂を硬化させた後、離型して原型を作製した（図2参照）。

シリコン樹脂製原型の作製

（1978年の資料¹⁴⁾から）

図2 シリコン樹脂（PDMS）製原型の作製

（1976年の資料⁴⁾¹³⁾から抜粋）

図3 Siウェーハ上に作製した回折格子の例（ピッチ：3.3μm）

パイレックスガラス上にシリコンゴム（PDMS）から成る回折格子が作製でき、光学顕微鏡観察では特に格子形状の劣化はみられず、マスターパターンの形状に忠実に（凹凸逆の）原型のパターンが得られた。

さらに、複製基板としてSiウェーハを用い、その表面に、マスク材としてスピナーコートによりネガタイプのフォトレジスト膜を塗布したものに原型を圧着、超高圧水銀灯により紫外線を照射してレジスト膜を重合硬化させた後、原型を剥離して、Siウェーハ上にモールドマスクを作製した。次に、プラズマエッチング装置内にこのサンプルを置き、表面からエッチングしてモールドマスク（の残膜部）、次いで表面に現れたSiウェーハのエッチングを行い、複製基板上に回折格子を作成することに成功した。図3にその一例を示す。

回折格子のパターンがSiウェーハ上に作製され、モールドマスク法により、かなり良い精度で微細なパターンが複製できることが例証された。

3.2 微細テストパターンの複製

回折格子の複製に成功したことに力を得て、次にフォトリソグラフィーでSiウェーハ上に作製した微細テストパターンをマスターパターンとして実験を行った。まず、上記の回折格子の複製と同じく、原型の材料としてシリコン樹脂、モールドマスクの材料としてフォトレジスト、複製基板としてSiウェーハを使用した。図4にその結果の写真、また、図5に触針式の表面粗さ計によるパターン深さの測定例を示す。

特徴的なことは、エッチング後に得られた複製パターンの深さがマスターパターンやモールドマスクのパターン深さより、大きくなったことである。これは、図6に示すように、マスク材のフォトレジストより複製基板のSiウェーハの方が、プラズマエッチングの速度が大きいことによる（エッチングのガスとして、Siのエッチング速度の速いCF₄+O₂を使用した）。したがって、モールドマスク

(1977, 1978 年の資料⁹⁾¹⁴⁾から)

図4 モールドマスク法による微細テストパターンの作製

(1977, 1978 年の資料⁹⁾¹⁴⁾から)

図5 マスターパターン、モールドマスクおよびSi ウェーハの表面形状

法によりマスターパターンや原型よりも深いパターン（高アスペクト比のパターン）が得られることが実証された。

なお、図5をみると、パターン幅の広いものでは、モールドマスクのパターン凹部の中央部が盛り上がり、パターン凸部の中央部がへこんでいる。これは、図7の概念図に示すように原型をマスク材に圧着して型取りする際、粘度の高いマスク材が十分に流れず、そのため原型の方が変形してしまうことによるものと考えられた。この転写パターンの歪みを防ぐため、当時、マスク材の流動性や、原型の表面の硬質化等についても検討を行った。

例えばマスク材のフォトレジストの溶剤として沸点の高い材料を使用して圧着時のマスク材の流動性の向上を試み

(1978 年の資料¹⁴⁾から)

図6 モールドマスク（フォトレジスト）およびSi ウェーハのエッチング速度

圧着による転写パターンのゆがみ

(1978 年の資料¹⁴⁾から)

図7 モールドマスク作製プロセスにおける転写パターンの歪み

(1977, 1978 年の資料⁹⁾¹⁴⁾から)

図8 キシレンおよびジクロロベンゼンを溶剤として作製したモールドマスクの表面形状

た。フォトレジストの溶剤を蒸発しにくくし、基板上に塗布したマスク材の流動性を高めて、原型の圧着転写の改良を試みたものである（すなわち原型圧着時のフォトレジスト膜を低粘度にしたことに相当する）。図8にその結果を示す。沸点の高いジクロロベンゼン（沸点：174℃）を溶剤とした場合の方が、沸点の低いキシレンを溶剤（沸点：144℃）とする場合より、パターンの深さが大きく、歪の小さい高品質の型取りが可能であることが分かった。すなわち、粘性が小さく流れやすいマスク材の方が、原型の圧着による型取りが正確に行われた。

また、原型表面の材料として、シリコン樹脂より硬質のポリエステル樹脂を使用した実験も行った。図9にその原型の構造を示す。表面の微細パターンの部分は硬く変形しにくいポリエステル樹脂、その下部を軟らかく変形しやすいシリコン樹脂が支える構造である。微細パターンを忠実に転写するには硬質の材料が適しているが、さらに複製基板そのものにうねりや反りがあることに配慮して、全体として均質な圧着力がかかるよう、弾性変形しやすい

ポリエステル樹脂製原型の構造

(1978年の資料¹⁴⁾から)

図9 ポリエステル樹脂製原型の構造

複製パターンの表面形状（原型・マスク材の組合せに対する差異を差別に示した。）

(1978年の資料¹⁴⁾から抜粋)

図10 シリコン樹脂原型およびポリエステル樹脂原型を用いてSiウェーハに作製したパターンの表面形状

材料で下支える構造としたものであった。

この硬質のポリエステル樹脂を原型とした場合の複製パターンの形状の改良について図10に示す。シリコン樹脂に比べ、ポリエステル樹脂で作製したパターンの方が、幅の広いパターンの形状の精度が著しく改善されたことが分かる。

したがって、マスク材の低粘度化や原型表面の硬質化によってパターンの型取りの精度が向上することが実証された。

また、当時、原型のマスク材への圧着を機械的にかつ定量的に行うため、圧着装置の考案と試作も行った。図11に示すように、原型を上部に配置し、マスク材を塗布した複製基板を、下から、高压ガスによりピストンで押上げるものであった。原型と複製基板の位置合せのための微動マニピュレータも備えていた（現在のナノインプリント装置に通ずるものであろうか）。

3.3 LSIパターンの複製

NTT研究所にてモールドマスク法の研究を行った1970年代は、サブミクロンのパターン加工の求められる超LSIの実現を目指して世界の研究機関がしのぎを削っていた時期であった。従来のフォトリソグラフィーの限界の追求、新たな技術として深紫外線リソグラフィー、電子ビーム露光、X線露光等が提案され検討され始めていた。その中で、モールドマスク法は、電子顕微鏡観察用試料作成に用いられるレプリカ技術でナノメートル・オーダーの形状の複製が可能であることから、サブミクロン・サイズの微小パターンを含む電子素子の加工法として、超LSIの加工

圧着装置の構造

(1978年の資料¹⁴⁾から)

図11 モールドマスク作製のための圧着装置の構造

(1977, 1978年の資料¹⁰⁾¹⁴⁾から)

図12 Cr蒸着ガラスに作製したLSIパターン

に利用できる可能性有り、と推測した。

このアイデアを検証するため、当時フォトリソグラフィー用マスクとして利用されていたクロム蒸着ガラス基板（クロム層の膜厚は約0.1ミクロン）上へのパターン複製を試みた。

マスターパターンとして電子ビーム露光で作製したLSIのテストパターンを用いた（2ミクロン角の正方形の窓が最小のパターンであった）。これからシリコン樹脂で型取りした原型を作製、さらにこれを複製基板であるクロム蒸着ガラス上にスピナーコートで塗布したフォトレジスト膜に圧着、紫外線照射により硬化させた後、離型してモールドマスクを作製、それからイオンビームの照射によるエッチングを行って、複製パターンを作製した。図12にその結果の例を示す。

2ミクロン角の正方形がクロム蒸着膜内に形成されたことを確認できた。したがって、この技術がLSIパターンの複製にも有効であることを示すことができた。

3.4 微小レンズの複製

モールドマスク法は微細形状の複製に適しているのみならず、その方法の原理から微小な立体形状を複製するのに

(1978年の資料¹⁴⁾から)

図13 モールドマスク法によるマイクロレンズの作製

利用できるはずである。これを検証するため、曲面形状をもつ微小レンズの複製についても検討した。

マスターパターンとして、集束イオンビーム加工でカルコゲナイド・ガラス上に作製した微小レンズを使用した。モールドマスクのエッチングにはプラズマエッチングを使用した。

その結果を図13に示す。エッチング工程による形状変化が認められるものの、Si ウェーハ上に微小な曲面を複製できた（すなわち、モールドマスクの厚みの違いを利用してSiのエッチング深さを制御し、曲面が生成された）。レンズの曲率の劣化については、プラズマエッチングではエッチングが等方的に進行するため、モールドマスクの曲面パターンが崩れてしまうため、と推測された。当時は、このような曲面形状の複製条件の詳細な実験まで行わなかったが、イオンビーム照射のような深さ方向にエッチングが進行する方法で、エッチング条件を目的の形状に合わせて最適化すれば高品質の複製が可能、と考えていた。

4. モールドマスク法の特徴に関する当時の見解

このように、モールドマスク法で、サブミクロンの微細パターンや微小レンズのような立体形状が複製できることが、1970年代に早くも実証されていた。当時考案した技術が、1990年代に発表された熱ナノインプリント⁶⁾⁷⁾、光ナノインプリント¹⁵⁾、ソフトリソグラフィー¹⁶⁾の基本的なアイデアのすべてを包含していたことは極めて興味深いものがある。パターン作製の微細化の限界としては、電子顕微鏡の試料作成と同様の方法であることから、当時から数ナノメートルの精度で複製可能であろう、と認識されていた。実証実験で得られた結果は、この方法により10ナノ

メートル程度のパターンまで作製できることを示唆するものであった。

モールドマスクの作製（薄膜への微細パターンの型取りの工程）においては、原型としてOriginal Templateであるマスターパターン、Replicated Templateであるシリコーン樹脂（PDMS）あるいは硬質のポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等、そしてマスク材としてフォトレジスト、シリコーン樹脂の薄膜等、様々な材料について試みた。

その中で、原型を、流動性ある可塑性の薄膜であるマスク材に圧着して型取りすることから、形状を忠実に型取りする上で、マスク材の粘度が小さく原型の形状に沿ってスムーズに流れること、さらに原型の表面が硬く圧着による変形のないことが重要であることが見出されていた。直径数mm以上の比較的広い面積にわたり、一様に圧着して型取りするには原型が基板のたわみに沿って弾性変形する材料であることが求められる。また、大きなパターンを転写するには、原型の凸部に押し付けられた部分のマスク材が流動して原型の凹部まで移動することが必要である。この際に原型の凸部表面が圧着により弾性変形しないことが求められる。すなわち、原型は全体としては弾性変形し、かつその表面は弾性変形しない構造でなければならない。このため、3.2節に記したように、原型を〔ガラス基板〕/〔弾性変形する材料〕/〔弾性変形しにくい硬い表面〕（微細パターンはこの表面にある）のように構成する試みも行われ、幅の広いパターンから微細パターンまで、精度良く複製することにも成功していた。

また原型のマスク材への圧着をできるだけ自動化し、機械的に精密に行うための圧着装置も当時、考案され試作されていた。

現在のナノインプリントリソグラフィーは多くの研究者の優れた創意工夫により、高度の技術に発展している。しかし、新しい微細加工技術としての方法の原理や、実用にあたっての技術的問題の本質的部分は、1970年代にモールドマスク法の開発に関わった研究者によって、既に認識されていたように感じられる。

5. 結 言

本論文で紹介したモールドマスク法は、1970年代の当時の微細加工の研究の主流であったフォトリソグラフィー等の既存の技術とあまりにもかけ離れたアイデアであり、世の研究者の注目するところとならなかった。しかし、約30年の歳月を経て、このアイデアはナノインプリントリソグラフィーという超微細加工技術として発展し、現在、世界の数多くの研究機関がこの技術の開発に取り組んでいる^{17)~19)}。（従来、フォトリソグラフィーの短波長化や露光装置等の研究がなされてきたが、現在の微細加工で求められる数十nm以下のパターンをこの技術で作製するのは容易でなく、極めて高コストになるといわれる。その中で、低コストの微細加工法として、また立体形状の複製に適した技術として、ナノインプリントリソグラフィが脚光を浴

びているものと考えられる。)そして、1970年当時モールドマスク法を発明したNTT研究所では、その後も三十年以上にわたり微細加工に関わる数多くの研究がなされ^{20)~22)}、その開発成果の蓄積に基づいて、現在、関連会社のNTTアドバンステクノロジー(株)およびNTT-ATナノファブリケーション(株)にてナノインプリントリソグラフィーのテンプレート(モールドマスク法のマスターパターンまたは原型に相当)を国内そして海外の研究者に提供している。30年前に実証されたモールドマスク法の技術と経験が、現在のナノインプリントリソグラフィーの研究の流れに合流して、実用的な微細加工技術としてさらに発展していくことが望まれる。

謝 辞

本論文をまとめる機会を与えていただいた、東京大学石原直氏、奈良先端科学技術大学院大学戸所義博氏および栗原健二氏はじめNTTアドバンステクノロジー(株)、NTT-ATナノファブリケーション(株)の関係者の方々、現在ナノインプリントリソグラフィー研究を先導されている指導的研究者の方々、そして1970年代にNTT研究所にてモールドマスク法の研究開発に携わった、近藤衛氏はじめ先達に心から感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) H.L. Smith, D. L. Spears and S. E. Bernacki : J. Vac. Sci. Technol., **10**, 913 (1973).
- 2) 難波他 : マイクロファブリケーション技術の新展開, 電子材料, **2** (1975) 21-76.
- 3) 西巻他 : 電子工学における微細加工技術とその応用, 電子通信学会誌, **2** (1976) 105-143.
- 4) S. Nonogaki, T. Ueno and T. Ito : Microlithography Fundamentals in Semiconductor Devices and Fabrication Technology, Chapter 1, CRC Press, (1998).
- 5) S. Fujimori : J. Appl. Phys., **50**, 615 (1979).
- 6) S.Y. Chou, P.R. Krauss and P.J. Renstrom : Appl. Phys. Lett, **67**, 3114 (1995).
- 7) S.Y. Chou and G. Valley : United States Patent (Filed) Nov. 15, 1995, Nanoimprint Lithography.
- 8) 近藤衛, 安田宏, 久保寺憲一, 藤森進 : モールドマスクによる微細パターンの形成, 第37回応用物理学学術講演会, 10 (1976) 404.
- 9) 近藤衛, 藤森進 : モールドマスク法による微細加工技術について, 電子通信学会技術研究報告 CPM76-125 (1977).
- 10) 藤森進, 近藤衛 : モールドマスク法による微細加工の研究, 電子通信学会 昭和52年度総合全国大会 2-117 (1977) 3.
- 11) 近藤衛, 安田宏, 久保寺憲一 : 特許出願 昭49-109694「微細加工法」.
- 12) 藤森進, 近藤衛 : 特許出願 昭50-102471「マスク作成方法」.
- 13) 近藤衛, 安田宏, 久保寺憲一, 藤森進 : モールドマスクによるイオンエッチング微細加工の研究, 日本電信電話公社電気通信研究所成果報告第10434号 1976.5.
- 14) 藤森進 : モールドマスク法による微細加工の形成, 日本電信電話公社電気通信研究所成果報告第12815号 1978.5.
- 15) T. Bailey, B.J. Chooi, M. Colburn, M. Meissi, S. Shaya, J.G. Ekerdt, S.V. Screenivasan and C.G. Willson : J. Vac. Sci. Technol., **B18**, 3572 (2000).
- 16) A. Kumar and G. M. Whitesides : Appl. Phys. Lett, **63**, 2002 (1993).
- 17) M. Komuro, J. Taniguchi, S. Inoue, N. Kimura, Y. Tokano, H. Hiroshima and S. Matsui : Jpn. J. Appl. Phys., **39**, 7075 (2000).
- 18) 松井真二 : ナノインプリント技術, 表面科学, **25** (2004) 628.
- 19) Y. Hirai, T. Konishi, T. Yoshikawa and S. Yoshida : J. Vac. Sci. Technol., **B22**, 3288 (2004).
- 20) S. Matsuo and Y. Adachi : Jpn. J. Appl. Phys., **21**, L4 (1982).
- 21) S. W. Pang, T. Tamamura, M. Nakao, A. Ozawa and H. Masuda : J. Vac. Sci. Technol., **B16**, 1145 (1998).
- 22) A. Yokoo : J. Vac. Sci. Technol., **B21**, 2966 (2003).