

称号及び氏名	博士（工学） 西野 朋季
学位授与の日付	平成 25 年 3 月 31 日
論文名	「ナノインプリントリソグラフィにおける離型プロセスに関する研究」
論文審査委員	主査 教授 平井 義彦 副査 教授 堀中 博道 副査 教授 秋田 成司

### 論文要旨

微細加工技術は、ナノテクノロジーを具現化するツールとして不可欠である。フォトリソグラフィ技術は、解像度と生産性が両立した最も洗練された微細加工技術のひとつで、半導体集積回路、マイクロマシンをはじめ幅広い応用分野で利用されている。フォトリソグラフィは、紫外線(UV)をレジストと呼ばれる感光性樹脂に照射し、これを現像して微細パターンを形成する技術である。しかし、光の回折により解像度に物理的な限界が生じ、現在使用されている ArF エキシマレーザー光源では、20 nm 程度が限界と言われている。一方、露光波長の短波長化による装置コストの上昇に加え、光源、レンズ系、レジスト開発の困難さも課題となっている。一方、電子線リソグラフィは、電子ビームの集束性、高い制御性を生かして、数 nm の解像性が実現できている。しかし、描画が一筆書きのため長いプロセス時間を要する問題がある。

これら従来のリソグラフィ技術の課題を解決するため、機械的手法によるメカニカルリソグラフィ技術の研究開発が行われている。ナノインプリントリソグラフィは、モールド（金型）を基板上に塗布した樹脂にプレスし、その後モールドをレジストから離型することにより、モールドの微細パターンをレジストに転写するメカニカルリソグラフィ技術のひとつである。ナノインプリントリソグラフィには、熱ナノインプリント法と UV ナノインプリント法がある。熱ナノインプリント法は、1995 年に Minnesota 大学 Chou らが提唱した方法で、熱可塑性樹脂を用いて数 nm のパターンを転写し、集積回路や光学部品などの種々のナノテクノロジー分野への応用の可能性を示した。UV ナノインプリント法は、1999 年に、Texas 大学 Willson らが提唱したもので、紫外線を照射することで硬化する UV 硬化性レジストを使用する。従来のフォトリソグラフィとの互換性が高いため現在主流の技術として研究開発が進められている。

ナノインプリントリソグラフィの利点は、優れた解像性と、大面積一括形成による効率性に加え、装置の低コスト性が挙げられる。これまでに 2nm レベルのパターン形成が実証

され、次世代半導体だけでなく、広くマイクロ・ナノテクノロジー分野への応用研究が行われている。

しかし、モールドの作製や、レジストからモールドを脱離する離型プロセスに幾つかの課題が残されている。とりわけ離型プロセスでは、モールドとレジスト間で発生する付着や摩擦により、基板からのレジスト剥離や、レジストの破断などによる欠陥が生じる。このような離型時の欠陥は歩留りに直接影響するため、離型プロセスでの欠陥抑制は、産業上の応用面できわめて重要である。

モールドとレジスト間の付着や摩擦を低減させて欠陥を抑制するために、これまでにモールド表面への離型膜コーティング、モールド材料の改良、超音波振動による離型などの対策が実施され、一定の効果が示されている。

一方で、離型プロセスでの欠陥抑制のためには、材料やプロセスの性能を定量的に評価することが重要となる。そのため、レジストがモールドから離れる際の離型力を測定し、離型膜やレジスト材料の評価が行われている。しかし、離型力の測定は、装置の剛性やモールドの固定状態により、同じ材料を用いても測定値が変化するため、定量的な評価は困難である。このため、破壊力学に基づきレジストとモールド間に生じる亀裂長さを測定することより、表面エネルギーを評価する取り組みも報告されている。欠陥発生メカニズムの解析を含めて、より実用面での評価と低欠陥離型方法の開発が望まれている。

本論文では、ナノインプリントリソグラフィにおける離型プロセスについて、新しい離型方法を含めた離型プロセスについての解析と定量的評価を行うとともに、離型に関連するモールドの作製方法ならびに応用技術を述べた。

第2章では、ナノインプリントリソグラフィについて紹介し、その原理を述べるとともに、離型プロセスの諸問題を述べた。

第3章では、溶剤可溶型の **UV** 硬化性レジストを用いたリフトオフ法による金属パターンの作製プロセスについて述べた。

リフトオフ法は、レジストパターンに金属薄膜を蒸着したのち、不要な部分をレジストとともに除去する手法で、フォトリソグラフィに対しては古くから用いられている。しかし、従来のナノインプリントリソグラフィ **UV** 硬化性レジストの多くは溶剤によるレジストの除去が困難なため、リフトオフ法を適用出来ない場合が多い。そこで、**UV** ナノインプリントリソグラフィにおいて溶解型 **UV** 硬化性レジストを用いることにより、リフトオフ法でモールド作製のために有効な金属微細パターンを作製できる方法を提案した。

第4章では、**UV** ナノインプリントリソグラフィ用 **UV** 硬化性レジストの離型特性について調べた。**UV** ナノインプリントプロセスでは、レジストを露光する紫外線照射強度と露光時間によって、弾性率や密着力などの機械的特性が変化する。ここでは、照射強度と露光時間の変化にともなうレジストとモールド間の離型力の変化を調べた。付着力と露光線量には関連性を見いだせなかったが、付着力は、照射強度の  $1/2$  乗と露光時間の積の関数で表せる実効照射時間と、モノマー消費率との相関を見出した。これにより、離型プロセスの設計指針を示した。

第5章では、離型方法の違いによる離型に要するエネルギー(離型エネルギー)ならびに、転写されたレジストパターンの欠陥発生率について調べた。

離型プロセスでの欠陥低減のために、モールド表面処理やレジスト材料の改良がはかられているが、離型方法(モード)についての知見は乏しい。このため、モールドがレジストから離脱する際の相対的な変位を三次元的に制御して、多様な離型モードを実現する多軸制御離型装置を開発した。これを用いて、多様な離型モードについて、離型エネルギーならびに欠陥発生率を調べた。

ここでは、モールド端部から一方向に離型する剥離離型 (**Peeling mode**)、モールドを鉛直方向に離型する垂直離型 (**Lift-off mode**) に加え、新しい離型モードとして、モールドの複数箇所における離脱変位を順次変化させて離型する螺旋離型 (**Screw mode**) について考察した。

まず、平坦なモールドを用いて、離型エネルギーの主要要素であるモールド/レジスト間の界面エネルギーを調べた。剥離離型を用いて、モールドの離脱速度およびモールドの表面エネルギーに対する依存性を調べた結果、モールド/レジスト間の界面エネルギーは、モールドの離脱速度には依存しないが、モールドの表面エネルギーに比例することが確かめられた。離型モードの依存性を調べた結果、モールド/レジスト間の界面エネルギーは、垂直離型、螺旋離型、剥離離型の順に減少した。

次に、微細パターン付きモールドを用いて、剥離離型、螺旋離型について、パターン配置と離型方向の関係を含めて、離型エネルギーと欠陥発生率を調べた。その結果、離型エネルギーと欠陥発生率ともに、剥離方向がパターン長さ方向に垂直な剥離離型、螺旋離型、剥離方向がパターン長さ方向に平行な剥離離型の順に減少した。また、パターンのアスペクト比(パターン線幅に対する高さの割合)が増大すると、剥離方向がパターン長さ方向に垂直な剥離離型と螺旋離型との欠陥発生率の差が縮小した。

これらの結果より、離型時に発生するレジストパターンの欠陥は、レジスト膜の鉛直方向に応力が作用する開口型破壊モードに比べて、水平面のせん断方向に応力が作用する亀裂破壊モードが大きく寄与することがわかった。

一方、任意の方向に配置されたパターンでは、開口ならびにせん断型破壊モードが分散されて発生する螺旋離型が、欠陥低減に有効であることを示した。

第6章では、ナノインプリントの応用として、高アスペクト比構造の生体模倣への応用を試みた。側壁に凹凸(スキヤロップ)を持つ高アスペクト比構造により、ヤモリの足裏ナノ構造を模倣し、高付着力構造体の作製を試みた。このため、側壁に凹凸がある高アスペクト比構造の **Si** マスターモールドを作製した。これよりシリコンゴム系材料のレプリカモールドを複製し、さらにこれを用いて **UV** 硬化性レジストにパターンを転写することにより、ピラー状の側壁に凹凸を設けた高アスペクト比の樹脂ピラー構造を作製することができた。

第7章では、本研究で得られた成果をまとめた。

## 審査結果の要旨

本論文は、ナノインプリントリソグラフィにおける離型プロセスについて、紫外線硬化性レジストの離型特性ならびに、種々の離型方法についての離型エネルギーと欠陥発生率について、実験的検証結果に基づき以下の成果を得ている。

### 1) 紫外線硬化性レジストの離型特性

ナノインプリントプロセスで、レジストを露光する紫外線照射強度と露光時間によって、弾性率や付着力などの機械的特性が変化する。照射強度と露光時間の変化にともなうレジストとモールド間の付着力の変化を調べた結果、付着力は、照射強度の  $1/2$  乗と露光時間の積の関数で表せる実効照射時間に依存し、モノマー消費率と関係することを見出した。これにより、離型プロセスの設計指針を示した。

### 2) 離型方法の違いによる離型エネルギーと欠陥率の評価

離型方法を変化させることが可能な 3 軸制御離型装置を新しく開発し、種々の離型方法に対して離型に必要なエネルギーと欠陥率を評価した。3 軸制御離型装置により、モールドの 3 次元的な位置制御を行うことにより、3 通りの離型方法について離型性能を検証している。

平坦なモールドに対してモールドを傾斜させて離脱する傾斜離型、基板に対してモールドを垂直に引き上げて離脱する垂直離型、基板に対してモールドを螺旋状運動して離脱する螺旋離型について調べた結果、離型に必要なエネルギーは傾斜離型が最も小さいことを示している。

一方、パターン付きモールドの離型に必要なエネルギーは、パターン長さ方向と垂直に傾斜離型する場合に次いで、螺旋離型が小さくなった。また、欠陥割合は、螺旋離型、傾斜離型（傾斜方向がパターン長さ方向と垂直）、傾斜離型（傾斜方向がパターン長さ方向と平行）、垂直離型の順に減少した。

これらの結果より、パターンの方向性が任意の場合、螺旋離型が、より少ないエネルギーで低欠陥の離型が実現できることを示した。

### 3) ナノインプリントによる生体模倣構造の作製

ナノインプリント法による離型技術の応用として、生体模倣による付着構造の作製を行った。ヤモリ足裏構造を模倣し、側壁に凹凸をもつナノサイズの毛群をもつ独自の構造を、ナノインプリント法を用いて、シリコン原器よりシリコンゴムを用いて樹脂材料に複製する方法を提案し、樹脂の毛群を成形することに成功している。

以上の成果は、本分野の学術的・産業的な発展に貢献するところが大きい。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。