

光ナノインプリント用ビニルエーテルレジストの特性評価

Characterizations of vinyl ether UV-cure nanoimprint resist

古川泰一
Taiichi Furukawa

杉田 光
Hikaru Sugita

Frances A. Houle
—

Robert D. Allen
—

UV-curable resist formulations for nanoimprint must satisfy many requirements for viscosity, volatility, curing rate, cohesion of the cured material and release from the template in addition to being successfully imprintable. In this paper, a series of vinyl ether resist formulations with metal nitride release layer is described. Although all resist formulations have low viscosity, low volatility and fast curing rate, significant variations in mechanical, fracture energy properties, fracture behaviors and cured film roughness with resist compositions are found. The results show the addition of reactive diluent to resist can lead to low fracture energy and low cured film roughness, consistent with significant control of the cured resist plasticity.

1 はじめに

低粘度レジストを用いた光ナノインプリント技術は非常に微細な構造を形成することを可能とするため、フラットパネルディスプレイやハードディスク用パターンメディア、半導体など様々な電子デバイスへの適用を目指した技術開発が活発になっている。

光ナノインプリント技術とは図1に示すように、電子線ソングラフィーにより形成した石英テンプレートのパターンを光硬化性レジストに転写する技術である。既存の光ソングラフィーでは解像が難しい微細パターンを本技術で形成でき、現時点で15 nmハーフピッチ形成に成功している。一方で本技術は、微細パターンを形成できるという利点はあ

るものの、実用化に向けては、スループットの向上、欠陥低減、テンプレート検査・修正技術などの多くの課題を克服しなければならず、特に欠陥低減が最重要課題であると言われている^{1), 2)}。

これまでアクリル系レジストを用いた検討が多数報告されているが^{3), 4)}、ビニルエーテル系レジストを用いた検討は極めて限られている^{5), 6)}。光硬化したビニルエーテルレジストからテンプレートを剥離する際の剥離力が著しく高いため、実用に使う可能性が低いと考えられていたからである。しかしながら近年、剥離力を低減する離型剤が見出されたため^{7), 8)}、ビニルエーテルレジストが実使用に適用できる可能性が出てきた。そこで、本論文ではナノインプ

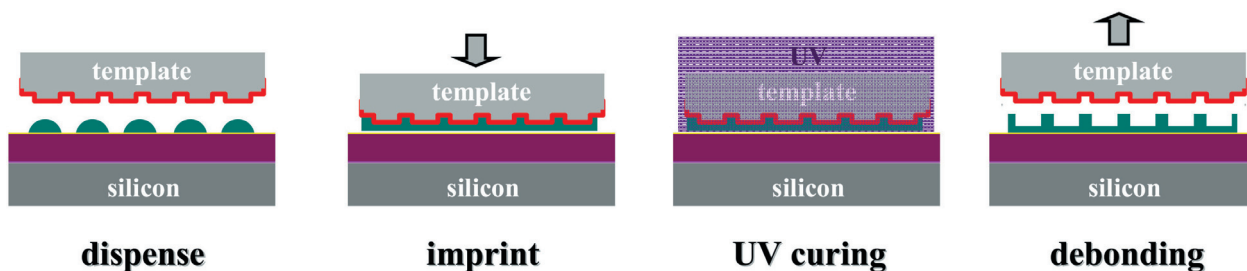


Figure 1 Process schemes of UV-cure nanoimprint lithography

リントレジストとしてビニルエーテル系に着目し、光硬化挙動、剥離挙動、及び硬化膜特性に着目して評価を行い、ビニルエーテル系ナノインプリント用レジスト設計指針を見つけ出したことを報告する。なお、本研究はIBM社との共同研究に基づく成果である。

2 実験

2.1 試料

ビニルエーテルレジストは、架橋剤、モノマー、光酸発生剤(PAG)からなる。架橋剤として、ジエチレングリコールジビニルエーテル(DGDVE)、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル(BDVE) (いずれもAldrichから購入)、日本カーバイド株式会社製シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル(CHDVE)のいずれかを使用した。モノマーとして、2-エチルヘキシルビニルエーテル(EHVE)またはシクロヘキシルビニルエーテル(CHVE) (いずれもAldrichから購入)を使用した。PAGとして、ビニルエーテルに対する溶解性の高い非イオン性PAGであるCiba製CGI1906を使用した。いずれの試薬とも精製をせずそのまま使用した。レジスト溶液は、0.2 μm のPTFEフィルターを用いてろ過した後使用した。

2.2 レジスト特性評価

基本特性の一つであるレジスト粘度は、TAインスツルメント社製AT2000EXを用いて測定した。測定は40 mmコーン型プレートを用い、25 $^{\circ}\text{C}$ 下で行った。蒸発速度は、パーキンエルマー社製TGS-2を用いて、アルミニウム皿に滴下した4 μl のレジストの室温10分間における重量減少を測定した。

2.3 光硬化挙動および機械特性評価(フォトレオロジー測定)

TAインスツルメント社製AT2000EXを用いて光硬化挙動および硬化膜の機械特性を評価した。20 mmの石英プレートと同サイズの平行プレートで100 μm のギャップとなるようにレジストを挟み、石英プレート側から、365 nm UV光(3.5 mW/cm^2)を照射することで、光硬化反応性および硬化膜の弾性率を測定した。測定は、ひずみ3%、周波数10 Hzの条件で実施した。本測定では、365 nmにおけるUV光の透過率が90%/100 μm となるように光酸発生剤の量を調整したレジストを用いた。

2.4 剥離挙動/剥離エネルギー評価

UV硬化膜から石英プレートを剥離する際の剥離挙動および剥離エネルギーを調べるために、DTS社製テラミネーターを用いたダブルカンチレバービーム法による測定を行っ

た。密着助剤としてGelest社製O-(ビニロキシブチル)-N-(トリエトキシシリルプロピル)ウレタンを塗布したシリコンウエハ(8 mm \times 65 mm)上へ、2 μl のレジストを滴下し、離型剤として窒化コバルトをスパッタ製膜した石英プレートで密着させた後、240 mJ/cm^2 のUV光を照射させることによりレジストを硬化させた。該サンプルをテラミネーター装置に取り付け、2 $\mu\text{m}/\text{sec}$ の速度で石英プレートを変位させる際の応力-変位カーブから、剥離力を算出した^{9), 10)}。

2.5 硬化膜表面ラフネス評価

2.4の測定で石英プレートを剥離した後の硬化膜表面のラフネスをVeeco社製AFM装置を用いて評価した。測定は、333 kHzのカンチレバーを用い、タッピングモードにより行った。

3 結果と考察

3.1 レジスト特性

緒言で述べたように現状のナノインプリント技術の課題の一つとして高スループット化がある。実インプリントプロセスにおいてデイス Pensされたレジストがテンプレートパターンへいかに早く充填されるかが重要となる。充填に要する時間はデイス Pensされる各液滴サイズおよびレジスト粘度と関係があり、一つの液滴サイズが小さく、粘度が低いほど充填に要する時間が短くなることが報告されている⁵⁾。

図2にレジスト組成と粘度の関係を示した。粘度は分子間相互作用や分子量に影響を受けるが、バルキーな構造であるCHDVE単独でも5 cp以下の低粘度であることが分かる。また、モノマーを添加することでレジスト粘度を調節できることも分かる。一方、液滴サイズが小さくなるに伴い、レジスト組成変動の観点から蒸発速度も重要な特性項目となる。図3に2種のビニルエーテルレジストおよびアク

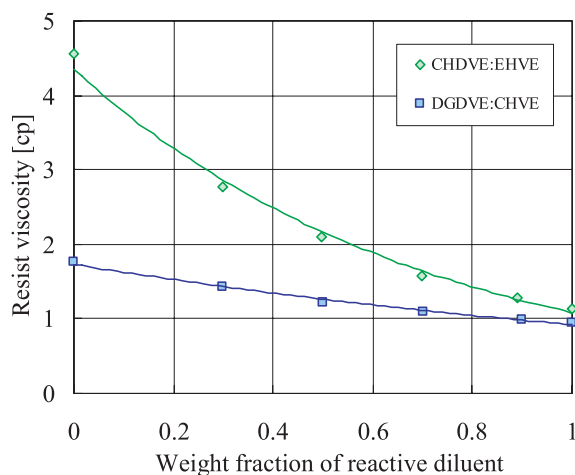


Figure 2 Resist viscosities of a series of formulations

リレジストの蒸発速度結果を示す。アクリルレジストの蒸発速度(0.08 wt%/sec)に対して、CHDVE/EHVE、DGDVE/CHVEともに蒸発速度が約40倍遅いという結果であった。粘度と蒸発速度はトレードオフの関係、すなわち低粘度薬液は高蒸発速度であるのが一般的であるが、図2および図3の結果から、ビニルエーテルレジストは低粘度および低蒸発速度という一般の薬液には見られない特性を有している事が分かった。

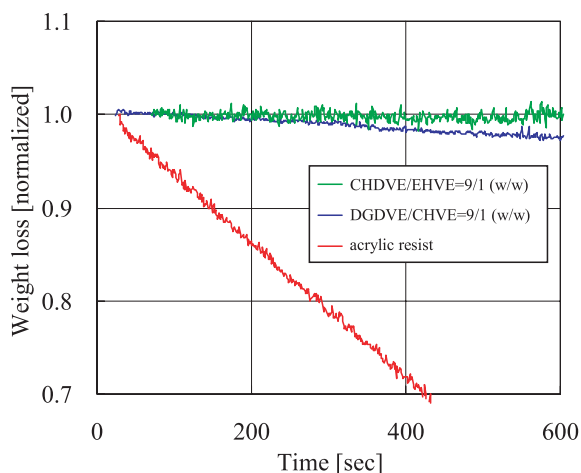


Figure 3 Resist volatility of a series of formulations

3.2 光硬化挙動

レジストのレオロジー変化から光硬化挙動を理解するために、フォトレオロジー測定を実施した。図4に2種のレジストのUV照射量に対する弾性率変化を示す。いずれのレジスト共に光重合開始直後にゲル化点を示した後、ほぼ一定の弾性率に到達している。これは、ビニルエーテルの

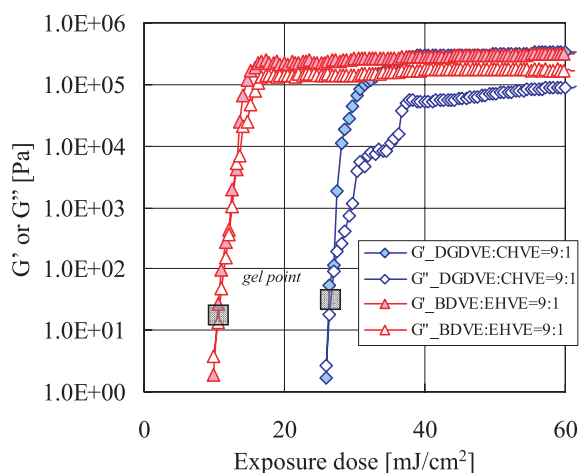


Figure 4 Changes in storage modulus G' and loss modulus G'' as a function of exposure dose by photorheology

硬化反応速度が非常に速く、また硬化膜が三次元架橋体であることを示している。

図5に貯蔵弾性率のレジスト組成依存性を示す。いずれの架橋剤種もモノマー添加量が多いほど貯蔵弾性率が高くなる傾向を示した。弾性率は、構成成分のガラス転移温度、架橋点間分子量、架橋密度などに依存する。使用したモノマーからなるホモポリマーのガラス転移温度は $\text{poly}(\text{CHVE}) > \text{poly}(\text{EHVE})$ であるが、得られたデータはEHVEを含む硬化膜の方がCHVEを含む硬化膜よりも高い弾性率を示している。これは、EHVEの方がCHVEよりも架橋剤との反応性が高く、CHVEを含む硬化膜よりも高い架橋密度を有しているためであると考えている。

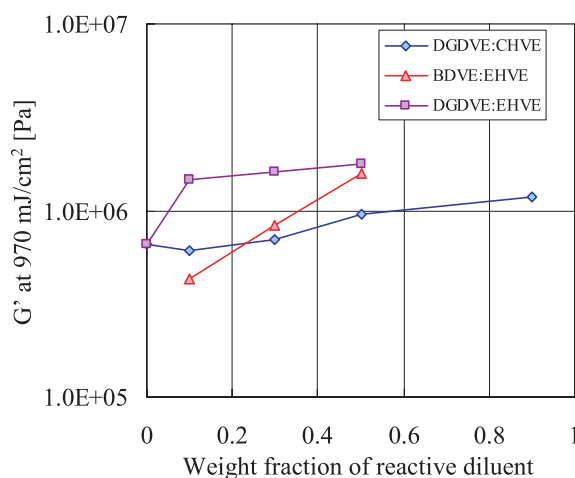
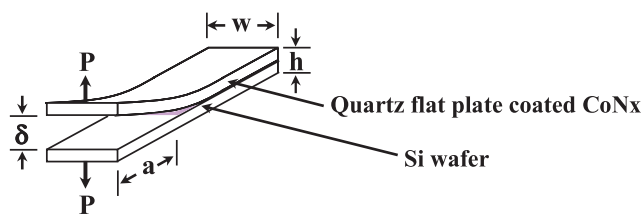


Figure 5 Storage modulus dependence on resist components and resist compositions

3.3 剥離挙動および剥離エネルギー

光硬化したレジストからテンプレートを剥離する際の現象を理解することは、欠陥低減や最適なレジスト骨格を設計するうえでも極めて重要である。従来、表面自由エネルギーの低いフッ素系材料を離型剤として用いることで、テンプレート表面への硬化レジスト成分の付着が抑制され、結果的に剥離エネルギーを小さくできると考えられてきた。しかし実際には、表面自由エネルギーと剥離エネルギーの間に明確な相関性は見られず⁴⁾、フッ素系離型剤が数回のインプリント過程で脱離するという懸念点^{11), 12)}も報告されている。後者の課題に関しては、ビニルエーテルレジストを使用した際に顕著であり、光照射で発生した超強酸に対するフッ素系離型剤の化学的不安定性が理由の一つであると考えられている¹³⁾。レジスト硬化反応に対して化学的不活性な離型剤として種々の金属酸化物や金属窒化物を鋭意検討した結果、窒化コバルトを用いた場合に光硬化したアクリル系レジストやビニルエーテル系レジストからの剥



Double cantilever beam specimens

G_c: fracture energy
C (= dδ/dP): compliance
a: pre-crack length
δ: displacement
P: applied force
P_c: critical force
E': effective plate modulus

$$G_c = 12 \cdot \frac{P_c^2 a^2}{w^2 (h/2)^3 E'} \cdot \left(1 + 0.64 \cdot \frac{h}{2a}\right)^2$$

$$a = \left(\frac{d\delta}{dP}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{wE'(h/2)^3}{8}\right)^{1/3} - 0.64h$$

Figure 6 Equation of fracture energy applied from double cantilever beam theory

離エネルギーが低くなることを見出された^{7), 8)}. そこで本研究では、離型剤として窒化コバルト薄膜を用い、ピニルエーテルレジスト組成と剥離挙動および剥離エネルギーの関係性を調査した。

窒化コバルト薄膜からの剥離エネルギーを測定するためにダブルカンチレバービーム法による評価を実施した。具体的には、クラックが進行する際の臨界応力とコンプライアンスを測定し、図6に示す定義式より剥離エネルギー(G_c)を算出した^{9), 10)}. 図7に剥離エネルギーとレジスト組成の関係結果を示す。モノマー非添加(100%架橋剤)および10 wt%のモノマーを添加したレジストの剥離エネルギーは架橋剤の構造に依らず約0.3 J/m²の剥離エネルギーであった。一方、50 wt%のモノマーを添加したレジストは剥離力が高くなる傾向であることが分かった。窒化コバルト薄膜離型剤を用いると、DGDVE/EHVE(5 wt/5 wt)レジスト

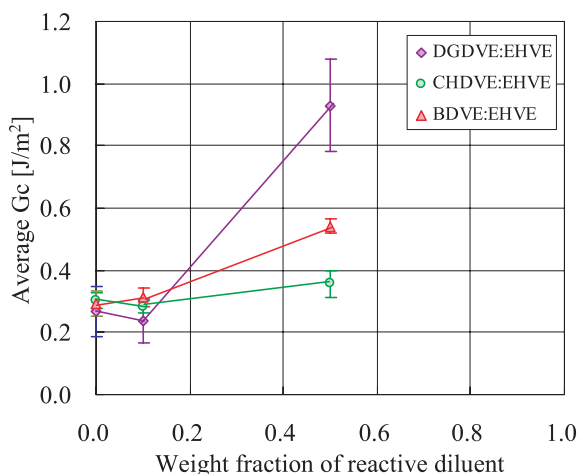


Figure 7 Fracture energy dependence on resist components and resist compositions

の剥離エネルギーは0.9 J/m²であり、離型剤としてフッ素系材料(Cytonix社製FSD4500)を用いた場合の剥離エネルギー(5 J/m²)よりも十分低い。

図8にダブルカンチレバービーム法による測定で得られた各レジストの応力-変位カーブを示す。クラックの進行度(剥離挙動)は変位に対する応力の減衰度に対応する。図8(a)および(b)に示されたレジストはクラックが進行する際に応力が変位に対して緩やかに減衰していくカーブとなっている。この挙動は、窒化コバルト薄膜と硬化レジスト界面の相互作用が非常に小さいためであることを示している。一方、図8(c)に示されたレジストはクラックが進行する際に急激な応力減少を伴っている。これはクラックアレスト挙動と呼ばれ、テンプレートへ加えられた応力がポリマー内部へ拡散していき、クラック進行への応力寄与が少なくなるために発生する。すなわち、50 wt%のモノマーが添加されていることで硬化膜中の架橋点間分子量が長くなる結果、剥離中における硬化膜の塑性変形が大きくなるために、クラックアレスト挙動を示したのだと考えている。

3.4 硬化膜表面ラフネス

テンプレート剥離後の硬化膜はクラックやゆがみなどのない良好な膜質である必要がある。そこで窒化コバルト薄膜から離型した後の硬化膜表面を観察した。光学顕微鏡で観察したところ、硬化膜表面にはクラックや顕著なゆがみは見られなかった。続いてAFM測定により硬化膜表面ラフネスのレジスト組成依存性を調査した。図9に示すように、いずれのレジスト系ともに、10 wt%のモノマーを添加した場合に極小のラフネス値(約0.1 nm)を与える傾向であることが分かった。50 wt%のモノマーを添加した硬化膜

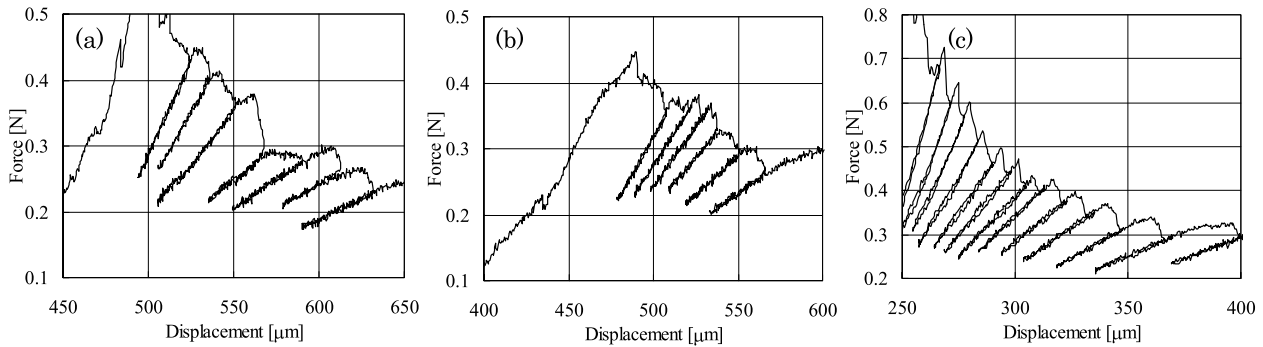


Figure 8 Force-displacement data during double cantilever beam tests of fracture CoNx-release-coated quartz: (a) CHDVE (b) CHDVE:EHVE=9:1 (c) CHDVE:EHVE=5:5

は比較的大きなラフネス値を示し、そのラフネス値の序列は剥離力エネルギーの大小系列と同じであった。一方、架橋剤のみからなるレジストも比較的大きなラフネス値を示した。ラフネスは、硬化に伴う体積収縮や高剥離エネルギーにより発生するのではないかと考えているが、現象解明にはさらなる検証実験が必要である。

ギーだけでなく、硬化膜表面ラフネスをも顕著に低減できることを見出した。今回の研究では、ビニルエーテル系レジストをナノインプリントプロセスに適用する際には、組成物中へのビニルエーテルモノマー添加が極めて有効であるというレジスト設計指針を導き出した。今後はナノインプリント実機を用いて、上記レジスト設計指針の妥当性を検証していきたい。

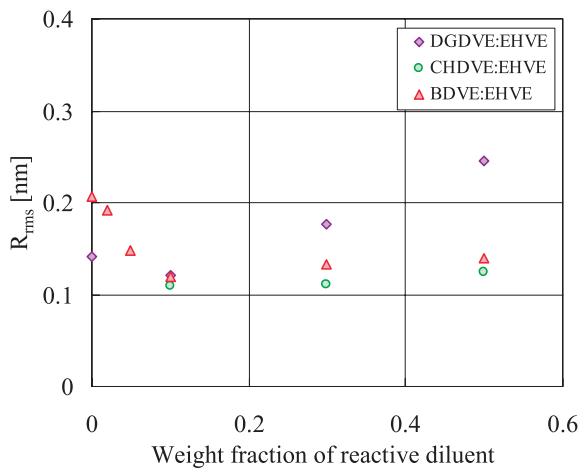


Figure 9 Cured film surface roughness dependence on resist components and resist compositions

4 まとめ

光ナノインプリントレジストとしてビニルエーテル系に着目し、種々の特性評価を行った。レジスト特性評価から、ビニルエーテル系レジストは低粘度・低蒸発速度の両特性を有しており、蒸発速度の比較早いアクリルレジスト対比での優位性が示された。また本レジスト組成は、硬化反応速度が非常に速く、3次元の架橋体が硬化膜中に形成されていることが分かった。窒化コバルトからの剥離特性および剥離後の硬化膜質とレジスト組成の関係を比較評価した結果、モノマーを添加することにより剥離エネルギー

謝辞

本研究を進めるにあたり有益な助言と多くの技術的御協力を賜りましたIBMリサーチグループのJane Frommer, 故伊藤洋博士, Simone Raoux, Deborah Casher, Dolores MillerおよびJSR Micro Inc. のテクニカルグループメンバーに深く感謝いたします。

発表誌

Proceedings of SPIE, 7271, 727129-1 (2009).
 Taiichi Furukawa, Frances A Houle, Deborah L. Casher and Dolores C. Miller, "Characterization of vinyl ether UV-cure nanoimprint resist," Alternative Lithographic Technologies, Frank M. Schellenberg, Bruno M. La Fontaine, Editors, Proc. SPIE7271, 727129 (2009).

Copyright 2009 Society of Photo Optical Instrumentation Engineers. One print or electronic copy may be made for personal use only. Systematic electronic or print reproduction and distribution, duplication of any material in this paper for a fee or for commercial purposes, or modification of the content of the paper are prohibited.

引用文献

- 1) W. J. Dauksher, N. V. Le, K. A. Gehoski, E. S. Ainley, K. J. Nordquist, N. Joshi: *Proc. SPIE.*, **6517**, 651714-1 (2007).
- 2) I. McMackin, W. Martin, J. Perez, K. Selenidis, J. Maltabes, F. Xu, D. Resnick, S. V. Sreenivasan: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **26**, 151 (2008).
- 3) F. Xu, N. Stacey, M. Watts, V. Truskett, I. McMackin, J. Choi, P. Schumaker, E. Thompson, D. Babbs, S. V. Sreenivasan, C. G. Willson, N. Schumaker: *Proc. SPIE.*, **5374**, 232 (2004).
- 4) F. A. Houle, D. C. Miller, A. Fornof, H. Truong, S. Raoux, R. Sooriyakumaran, H. Ito, M. Hart: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **21**, 563 (2008).
- 5) E. K. Kim, J. G. Ekerdt, C. G. Willson: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **23**, 1515 (2005).
- 6) H. Ito, F. A. Houle, M. W. Hart, R. A. DiPietro: *Proc. SPIE.*, **6153**, 61531A (2006).
- 7) F. A. Houle, A. Formof, D. C. Miller, S. Raoux, H. Truong, E. Simonyi, C. Jahnes, S. Rossnagel: *Proc. SPIE.*, **6921**, 69219B (2008).
- 8) F. A. Houle, S. Raoux, D. C. Miller, C. Jahnes, S. Rossnagel: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **26**, 1301 (2008).
- 9) R. H. Dauskardt, M. Lane, Q. Ma, N. Krishna: *Eng. Fracture Mechanics*, **61**, 142 (1998)
- 10) M. Lane: *Ann. Rev. Mater. Res.* **33**, 29 (2003).
- 11) F. A. Houle, E. Guyer, D. C. Miller, R. Dauskardt: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **23**, 2427 (2007).
- 12) S. Garidel, M. Zelsmann, N. Chaix, P. Voisin, J. Boussey, A. Beaurain, B. Pelissier: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **25**, 2430 (2007).
- 13) I. Zharov, J. Michl, M. Sherwood, R. Sooriyakumaran, C. Larson, R. A. DiPietro, G. Breyta, G. Wallraff: *Chem. Mater*, **14**, 656 (2002).