

令和元年6月14日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14575

研究課題名(和文) 混合凝縮性ガスを導入する光ナノインプリント技術の開発

研究課題名(英文) Development of UV nanoimprint process in mixed condensable gas

研究代表者

鈴木 健太 (Suzuki, Kenta)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：60709509

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：トランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(CTFP) とトランス-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン(TFP)の混合凝縮性ガスを導入する光ナノインプリント法は、真空環境なしにバブル欠陥を防止できる。本研究では、このナノインプリント法における、ガスの樹脂への吸収量の調査とパターン品質の評価を行った。グローブボックス内でガスに暴露した24種類の有機材料のガスの溶解量を測定し、ハンセンの溶解度パラメータを用いて解析を行った。また、アクリル系UV硬化樹脂液を用いて、ライン幅16nmが良好にパターンニング可能なTFP/CTFPの混合凝縮性ガスの導入条件を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノインプリントはモールドと樹脂による型押し技術であり、2つの材料特性を理解すれば良かったが、混合した2相の凝縮性ガスを用いることにより、凝縮反応、樹脂へのガス吸収・放出などを理解することが不可欠であった。このため、樹脂への吸収量の調査とパターン品質の評価により、ガスの相溶性と吸収性に関して明らかにすることができた。

また本手法の最先端リソグラフィの20nm以下のパターンニングへの適用は、学術のみならず、工業的にも大きな波及効果が予想される。欠陥防止でき、且つ生産性の高いナノインプリント技術の確立により、半導体リソグラフィ以外にも応用が有望なワイヤー偏光子や光学素子の製造技術の向上が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Ultraviolet nanoimprint lithography (UV-NIL) in mixed gas of 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene (CTFP) and trans-1,3,3,3-tetrafluoro-propene (TFP) gases has enabled bubble-free UV-NIL without a vacuum. We evaluate the amount of gas dissolution of 24 organic solvents, which was measured using an electronic balance in a glove box with saturated gases of CTFP and TFP, and use the Hansen solubility parameters (HSP) for analysis. Although the HSP teas graph indicated the same solubility trend in TFP and CTFP atmospheres, the amount of TFP gas dissolution was lower than that of CTFP. The pattern quality of acrylate UV-curable resins, which absorb well the condensable gases, was also demonstrated by altering the fraction of the introduced condensable gas mixture of TFP/CTFP. Fine line patterns with a width of 16 nm were obtained by UV-NIL with a high TFP fraction (>66%) in the TFP/CTFP mixed gas atmosphere.

研究分野：工学

キーワード：ナノインプリント 凝縮性ガス リソグラフィ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ナノインプリントは、微細な凹凸構造が形成されたモールドを、光硬化性の樹脂に押し付けて光硬化させることにより、微細構造の形状を転写する技術である。100nm 以下の優れた解像性を持ち、半導体、MEMS、パターンドメディア、偏光子など様々な分野での樹脂のパターニング技術として応用が期待されている。非常に高い解像性が得られる光ナノインプリントであるが、製造技術として応用するための課題としては、モールドを樹脂液にインプリントする際に大気を捕獲してしまう気泡欠陥への対策が必要となってくる。真空環境下でナノインプリントすることにより、気泡欠陥を取り除くことができるが、スループットの面と装置コストの面でリソグラフィの分野では採用することは難しい。

我々は材料の安定性の優れる石英においても気泡除去が可能なフッ素系凝縮性のガス [1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン(PFP 飽和蒸気圧 0.15 MPa)]を利用する光ナノインプリント手法の研究を進めてきた。凝縮性ガスを導入するナノインプリント法は、バブル欠陥の防止以外にも樹脂の高速充填やモールドの低離型力といった大きな利点がある一方で、ガスをナノインプリント樹脂が吸収することに起因したパターン品質の低下が課題とされていた。

2. 研究の目的

本研究では、これまでと飽和蒸気圧の異なるハイドロフルオロオレフィン(HFO)系の凝縮性ガスを導入する手法の検討を行う。ガスはトランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン [(CTFP) 飽和蒸気圧 0.13MPa]とトランス-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン[(TFP)飽和蒸気圧 0.5MPa]を使用する。この2つの凝縮性ガスの有機材料への吸収量の基礎的な調査と、実際のナノインプリント装置で凝縮性ガスを混合導入した際のパターン品質の評価を行い、本手法の有効性を検証する。

3. 研究の方法

小瓶に 24 種類の有機材料と 3 種類の市販の UV 硬化樹脂液を 3g ずつ封入し、真空グローブボックス内をガス雰囲気 [PFP($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, HFC-245fa) と TFP($\text{CHF}=\text{CHCF}_3$, HFO-1234ze)と CTFP[(E) $\text{CF}_3\text{-CH}=\text{CClH}$, HFO-1233zd]]にそれぞれ置換した後に、各小瓶の蓋を開封して 10 分間ガスに暴露し、その時の有機材料への吸収量の変化を電子天秤を使用して質量分析した。溶解度パラメータは、溶解度パラメータ計算ソフト (HSPiP) を用いて算出した。次にナノインプリントの評価として、UV ナノインプリントモールドとして、 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ の石英製の 22 nm L/S(1:3)パターンが加工されたモールドを用意した。UV 硬化樹脂は、上記のガス吸収の評価を通して、3 種類の市販の UV 硬化樹脂の中から最も吸収量の多かった低粘度のモノマーが主体となるアクリル系 UV 硬化樹脂 (PAK-02 東洋合成) を準備した。この UV 硬化樹脂液を 4 インチ Si ウエハ上に 300 nm の膜厚でスピンコート製膜した。UV ナノインプリントステップを用いて、加圧力 0.1 MPa、加圧時間 10 秒間、UV 照射強度 100 mJ/cm^2 の条件でナノインプリントを行った。導入した各ガス流量は 1500 sccm に設定した。このときのガスの濃度は約 90%であった。ナノ構造の評価は電子顕微鏡(FE-SEM; S-4800 Hitachi High-Technologies)を使用した。

4. 研究成果

表 1 に PFP・CTFP・TFP ガス雰囲気下で 24 種類の有機材料を 10 分間暴露した際のガス溶解量とガス吸収のモル体積の結果を示す。どのガス雰囲気においても 14 種類への溶剤の吸収を確認し、その中でも Acetone, Dimethyl formamide, Tetrahydrofuran の 3 種類の有機材料のガスの溶解量が大きかった。図 1(a)と 1(b)と 1(c)はそれぞれ、PFP と CTFP と

TFP ガス雰囲気下での各有機材料のガス吸収のモル体積量を Hansen の溶解度パラメータの三角線図法を用いて示したグラフである。図 1(a)、1(b)、1(c)どれも三角線図の中央で大きいガス吸収のモル体積量を示しており、溶解する有機材料の種類は PFP と CTFP と TFP で同じ傾向を示していると言える。しかしながら、TFP ガスの吸収のモル体積量は PFP や CTFP ガス雰囲気と比べて、約 1/3 以下であった。溶解性の傾向は同じなのに対して、溶解量の違いが発生する理由としては、PFP や CTFP ガスと TFP ガスの飽和蒸気圧の違いが考えられ、飽和蒸気圧が低い PFP と CTFP ガスはより液化しやすいために、有機材料に取り込まれる量が多いと考えられる。このため、TFP ガスを用いた場合にはどのような樹脂を用いた場合にも PFP や CTFP に比べて樹脂へのガスの吸収量が少なく、高品質なパターンが得られることができると推察される。図 2 は、凝縮性ガスを吸収しやすい市販の UV 硬化樹脂(PAK-02)に対して、各ガスを導入してナノインプリントした 22nm 1:3 のパターンを SEM で観察した画像を示している。ほとんどのガス条件では、ラインパターンが形成できておらず、表面が荒れていることが確認できる。この中で、(d) TFP/CTFP = 1.25/0.25 L/min と(e) TFP/CTFP = 1.0/0.5 L/min の条件において、良好なパターン形成を確認した。このように、凝縮性ガスを吸収しやすい UV 硬化樹脂に対しても、混合凝縮性ガスの比率を最適化することにより、20nm 以下の超微細パターンの形成を行えることを実証した。

表 1. PFP と TFP と CTFP ガス雰囲気下で 10 分間暴露した際の 24 種類の有機材料のガスの溶解量と HSP 値。

No.	Solvent	Molecular formula	Amount of condensable gas dissolution g per solvent g %			Molar concentration mol/L			HSP [J/cm ³] ^{1/2}		
			in PFP	in CTFP	in TFP	in PFP	in CTFP	in TFP	δd	δp	δh
1	Acetone	C ₃ H ₆ O	69.4	59.9	15.4	2.9	2.6	1.0	15.5	10.4	7.0
2	Dimethyl Formamide	C ₃ H ₇ NO	66.5	53.9	12.6	3.2	2.8	0.9	17.4	13.7	11.3
3	Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	53.2	51.6	11.9	2.6	2.6	0.8	16.8	5.7	8.0
4	1,4-Dioxane	C ₄ H ₈ O ₂	45.4	48.9	7.7	2.6	2.8	0.7	17.5	1.8	9.0
5	N-Methyl-2-Pyrrolidone	C ₅ H ₉ NO	46.3	31.7	8.6	2.6	2.0	0.7	18.0	12.3	7.2
6	Dimethyl Sulfoxide	C ₂ H ₆ OS	41.5	29.5	2.9	2.5	2.0	0.3	18.4	16.4	10.2
7	γ -Butyrolactone	C ₄ H ₆ O ₂	34.6	23.8	2.5	2.2	1.7	0.2	18.0	16.6	7.4
8	1-Methoxy-2-propanol	C ₄ H ₁₀ O ₂	27.3	29.3	5.3	1.6	1.7	0.4	15.6	6.3	11.6
9	Anisole	C ₇ H ₈ O	24.1	38.3	3.2	1.5	2.2	0.3	17.8	4.4	6.9
10	Ethanol	C ₂ H ₆ O	20.2	24.8	8.0	1.1	1.3	0.5	15.8	8.8	19.4
11	Propylene Carbonate	C ₄ H ₆ O ₃	20.2	11.9	1.3	1.5	1.0	0.1	20.0	18.0	4.1
12	1-Chlorohexane	C ₆ H ₁₃ Cl	15.0	33.7	5.9	0.9	1.8	0.4	16.1	6.2	1.7
13	2-Propanol	C ₃ H ₈ O	13.9	20.1	5.8	0.8	1.1	0.4	15.8	6.1	16.4
14	Hexane	C ₆ H ₁₄	8.0	35.6	3.1	0.4	1.5	0.2	14.9	0.0	0.0
15	Methyl Nonafluorobutyl Ether	C ₅ H ₃ F ₉ O	6.3	6.3	1.4	0.7	0.7	0.2	13.7	2.2	1.0
16	Dichloromethane	CH ₂ Cl ₂	5.9	-0.1	-6.3	0.5	0.0	-0.8	17.0	7.3	7.1
17	Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	1.9	27.3	1.7	0.1	1.4	0.1	16.8	0.0	0.2
18	1-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	1.6	7.2	0.4	0.1	0.4	0.0	16.0	5.0	11.2
19	Tetrachloroethylene	C ₂ Cl ₄	1.0	4.4	0.3	0.1	0.5	0.0	18.3	5.7	0.0
20	2-Phenoxy Ethanol	C ₈ H ₁₀ O ₂	1.0	1.8	0.0	0.1	0.1	0.0	17.8	5.7	14.3
21	1-Bromonaphthalene	C ₁₀ H ₇ Br	0.5	1.4	0.1	0.1	0.2	0.0	15.0	1.7	6.2
22	Ethylene Glycol	C ₂ H ₆ O ₂	0.4	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	17.0	11.0	26.0
23	Diiodomethane	CH ₂ I ₂	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	22.0	3.9	5.5
24	Water	H ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	15.5	16.0	42.3

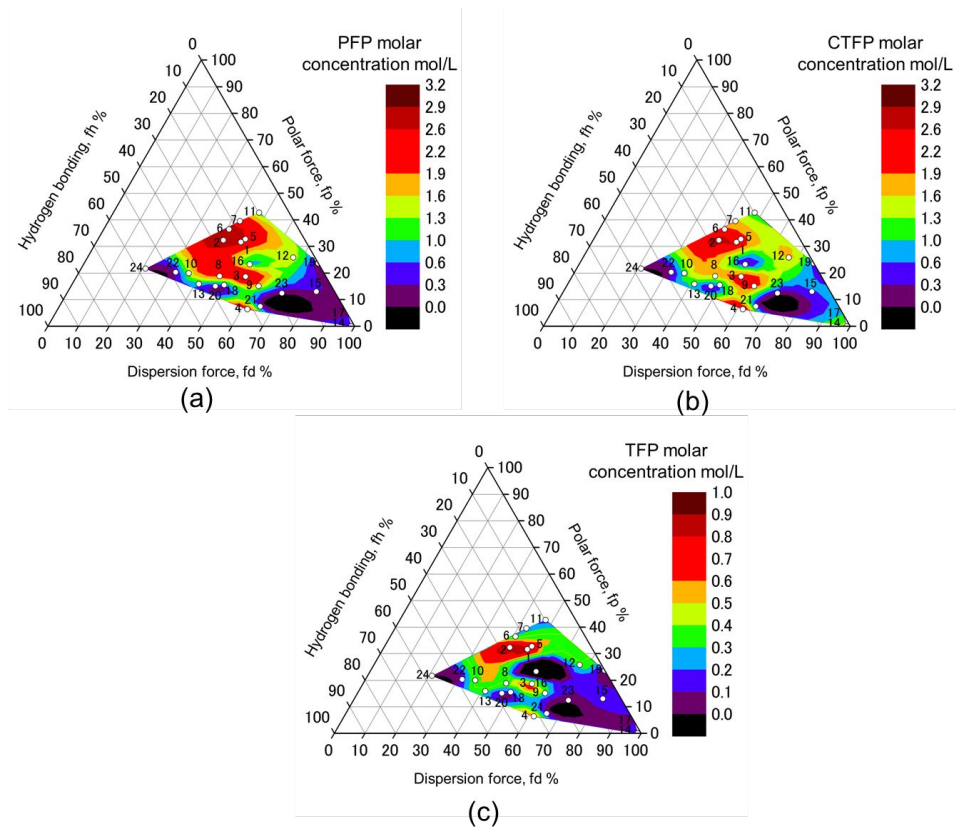


図 1. HSP 値の三角線図で示した 24 種類の有機材料に対するガスの溶解特性： (a) PFP ガス雰囲気下, (b) CTFP ガス雰囲気下, (c) TFP ガス雰囲気下。

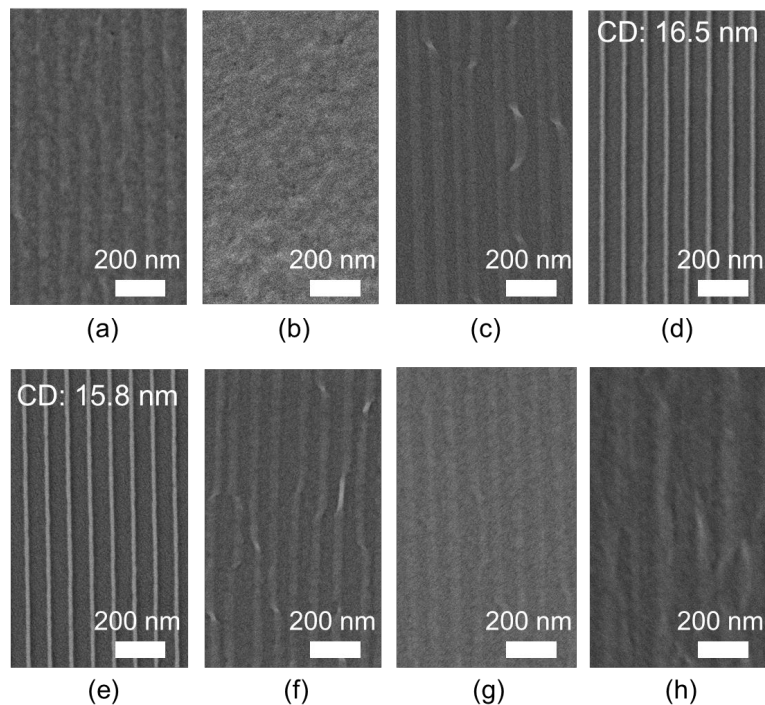


図 2. SEM 画像 (a) PFP 1.5 L/min, (b) CTFP 1.5 L/min, (c) TFP 1.5 L/min, (d) TFP/CTFP = 1.25/0.25 L/min, (e) TFP/CTFP = 1.0/0.5 L/min, (f) TFP/CTFP = 0.75/0.75 L/min, (g) TFP/CTFP = 0.5/1.0 L/min, and (h) TFP/CTFP = 0.25/1.25 L/min.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

(1) Hashiguchi Kyouhei, Suzuki Kenta, Hiroshima Hiroshi, Naitoh Yasuhisa, Suga Hiroshi, Pt Nanogap Electrode Fabrication by Two-Layer Lift-Off UV-NIL and Nanowire Breakdown, IEEE Transactions on Nanotechnology vol. 17 (2018) 1094.

(2) Suzuki Kenta, Youn Sung-Won, Hiroshima Hiroshi, Filling Behavior and Mold Release Force in UV Nanoimprinting Using PDMS Mold in Different Atmosphere, Journal of Photopolymer Science and Technology, vol. 31 (2018) 295.

(3) Hashiguchi Kyouhei, Suzuki Kenta, Hiroshima Hiroshi, Naitoh Yasuhisa, Suga Hiroshi, Evaluation of Nanoimprinting Multilayer Lift-off Process using Spin-on-glass for Nanogap Electrode Array, Journal of Photopolymer Science and Technology, vol. 31 (2018) 277.

(4) Youn Sung-Won, Suzuki Kenta, Hiroshima Hiroshi, Chip-scale pattern modification method for equalizing residual layer thickness in nanoimprint lithography, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 57 (2018) 06HG03.

〔学会発表〕(計12件)

(1) Hashiguchi Kyouhei, Suzuki Kenta, Hiroshima Hiroshi, Naitoh Yasuhisa, Suga Hiroshi, Evaluation of Nanoimprinting Multilayer Lift-off Process using Spin-on-glass for Nanogap Electrode Array, The 35th International Conference of Photopolymer Science and Technology, (2018).

(2) Suzuki Kenta, Youn Sung-Won, Hiroshima Hiroshi, Filling Behavior and Mold Release Force in UV Nanoimprinting Using PDMS Mold in Different Atmosphere, The 35th International Conference of Photopolymer Science and Technology, (2018).

(3) 鈴木健太,天野建,乗木暁博, UV ナノインプリント法を用いた集光ミラー付きポリマー光導波路の開発, 第21回電子デバイス実装研究委員会(招待講演)(2018).

(4) 尹成圓, 鈴木健太, 廣島洋, ナノインプリントリソグラフィ用パターン補正プログラム, 次世代リソグラフィワークショップ NGL2018 (招待講演)(2018).

(5) Youn Sung-Won, Suzuki Kenta, Hiroshima Hiroshi, Fabrication of wafer-level mold for nanoimprint lithography using STAMP program and self-alignment etching process, International Symposium on Precision and Engineering and Sustainable Manufacturing (2018).

(6) Youn Sung-Won, Suzuki Kenta, Hiroshima Hiroshi, Fabrication of High Aspect Ratio Micropatterns in Soluble Block-copolymer Polyimide by UV-assisted Thermal Imprint Process, The 1st Emerging Technologies in Mechanical Engineering (2018).

(7) Youn Sung-Won, Suzuki Kenta, Hiroshima Hiroshi, Fabrication of Flexible Replica Mold with 2D and 2.5D Structures Designed by STAMP Program, 9th Japan-China-Korea Joint Conf. on MEMS/NEMS (2018).

(8) 尹成圓, 鈴木健太, 廣島洋, 配線基板作製に向けたナノインプリントモールドパターンの補正およびその作製工程, 精密工学会 2018 年度秋季大会 (2018).

(9) 鈴木健太, 倉島優一, 尹成圓, 高木秀樹, 廣島洋, 大島清志, 小林英樹, Fabrication of Radio-frequency Identification Antenna Patterns on an IC Chip by Ultraviolet Nanoimprint Lithography, 31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (2018).

(10) Youn Sung-Won, Suzuki Kenta, Hiroshima Hiroshi, Control of pattern capacity in nanoimprint mold by adding 2D/2.5D patterns to obtain uniform residual layer, The 5th International Conference & Exhibition (NANOPIA2018).

(11) 鈴木健太, IoT を支える微細配線製造技術, MEMS センシング&ネットワークシステム展 2018 特別シンポジウム 光×製造×IoT 未来技術セミナー(招待講演)(2018).

(12) 鈴木健太, 尹成圓, 廣島洋, 光ナノインプリント樹脂への凝縮性ガスの溶解性の評価, エレクトロニクス実装学会春季講演大会 (2018).

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：橋口 恭平

ローマ字氏名：Hashiguchi Kyouhei

研究協力者氏名：菅 洋志

ローマ字氏名：Suga Hiroshi

研究協力者氏名：尹 成圓

ローマ字氏名：Youn Sung-Won

研究協力者氏名：廣島 洋

ローマ字氏名：Hiroshima Hiroshi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。