

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 3 月 2 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630016

研究課題名(和文) 蛍光干渉縞によるsub-10nmアライメント制御技術の創世

研究課題名(英文) Study of sub-10nm alignment by fluorescence interference fringes

研究代表者

中川 勝 (NAKAGAWA, Masaru)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：10293052

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：光硬化性蛍光組成物の蛍光発光に着目し、シリコン基板とシリカモールドとの間に光硬化性組成物が配置されたin-liquid状態でのアライメント法の研究を行った。光硬化性組成物がモールドの空隙に充填されると反射光学顕微鏡観察ではモールドと光硬化性組成物の屈折率が近いことによりアライメントが行えないが、蛍光顕微鏡観察ではモールドに特殊な表面加工を施すことなく観察できることを示した。十字マークを基盤としたコースアライメント法、ならびに蛍光干渉縞の発生による精密アライメント法における課題抽出が行えた。

研究成果の概要(英文)：The method of in-liquid optical alignment for adjusting a silica mold position to an underneath silicon substrate in ultraviolet nanoimprinting was studied by fluorescence microscopy using fluorescent UV-curable resins. In conventional reflection-mode optical microscope observation, alignment marks of concave patterns of a silica mold disappeared owing to matching refractive indexes of the resin and silica mold when the mold recesses were completely filled with the fluid resin. In contrast, the alignment marks could be visualized by fluorescence microscopy using the fluorescent resin. The fluorescence detection had the advantage of no need of any surface modification of the silica mold. Several issues were made clear during studies of course alignment with cross bars and fine alignment with interference fringes for achieving sub-10 nm alignment.

研究分野：生産工学・加工学

キーワード：生産技術 アライメント ナノ加工 マイクロ・ナノデバイス ナノインプリント 蛍光

### 1. 研究開始当初の背景

ナノインプリントリソグラフィ(NIL)法は、ArF 液浸フォトリソグラフィでパターン形成が可能な線幅 40nm を下回るナノ加工法としてのみならず、少量多品種に対応できるサブミクロンサイズのナノ加工法として、学术界と産業界から期待されている。筆者らは、線幅 22nm サイズの CMOS デバイス開発に資する光ナノインプリントリソグラフィ(UV-NIL)法での量産離型の研究を行ってきた。光硬化性組成物の成形時に起こる気泡のかみ込みによる欠陥(バブル欠陥)を防止できる易凝縮性ガス雰囲気下での成形法を研究した。硬化樹脂とモールドを引き剥がす際の界面現象を可視化するために光硬化性蛍光組成物を開発し、レジスト残膜厚、モールド表面の汚染、レジストパターン欠陥を非破壊で検査できる手法を確立した。

物性物理の研究者から積層三次元デバイスの作製に UV-NIL 法を利用する要望が強くある。小さな熱膨張係数と加工精度の観点からシリカ(石英)モールドが一般に使用されるが、光硬化性組成物が充填すると両者に屈折率差が小さいため反射光学系では in-liquid アライメントが行えない問題があった。屈折率の大きな窒化ケイ素膜のパターン付与や透過率を低下させるメタル膜のパターン付与がモールドに施される方法が検討されているが、モールドコストが高くなる問題があった。デバイス作製に必要なアライメントを in-liquid で行う際に、特別な表面処理を施されていないシリカモールドの使用が渴望されている。

### 2. 研究の目的

本研究では、光硬化性蛍光組成物の蛍光発光に着目し、シリコン基板とシリカモールドとの間に光硬化性組成物が配置された in-liquid 状態でのアライメント法の開発を目的とした。十字マークを基盤としたコースアライメント法、ならびに蛍光干渉縞の発生による精密アライメントが可能であるか検証することを目的とし、サブ 10nm のアライメント精度を実現するための課題抽出を行った。

### 3. 研究の方法

本研究では、下記(1)~(5)の研究方法を企画して実施した。(1)蛍光観察装置の構築、(2)モールドの設計と電子線リソグラフィによるシリカモールドの作製、(3)コースアライメントマークの設計と精度の計測、(4)蛍光干渉縞発生の確認、(5)アライメント精度検証のための課題抽出

### 4. 研究成果

(1)蛍光観察装置の構築  
構築した蛍光観察装置の写真と概要図を図1(a)と図1(b)に示す。検出カメラの画素数は  $5184 \times 3456$  とした。カメラ撮像と可視化画像の通信タイムラグ改善のために、in-liquid

の実験では画素数  $1360 \times 1024$  検出カメラを用いた。蛍光顕微鏡の鏡体には、Olympus BX51 を使用した。モールドの位置を微調整するための XY マイクロメータを設置した。基板の位置を制御するための X, Y,  $\theta$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  ステージを設置し、Z ステージでモールドと基板の接触を制御した。ステージを固定するための金属治具は研究所附属施設の機械工場で作製した。

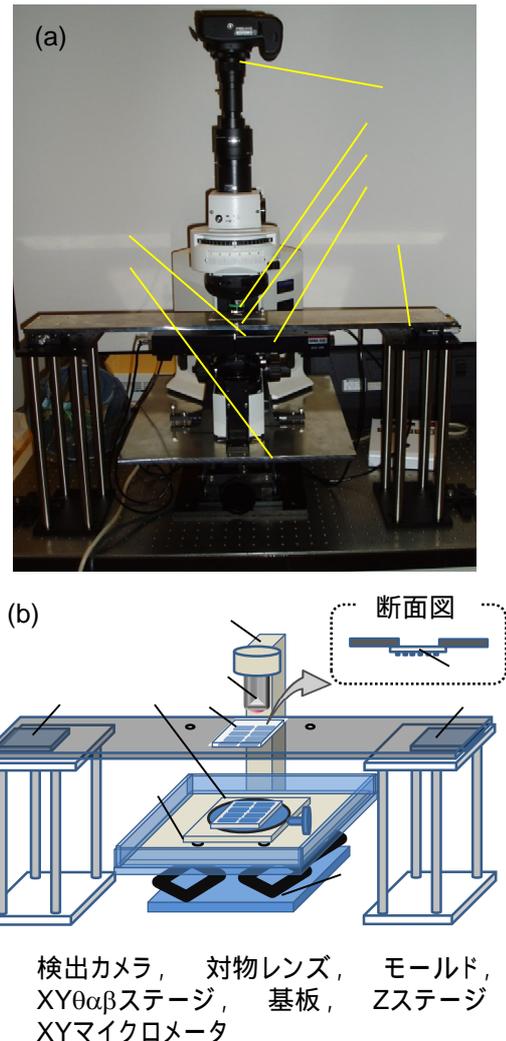


図1 構築した蛍光観察装置の(a)写真と(b)概要図

(2)モールドの設計と電子線リソグラフィによるシリカモールドの作製

反射光学系での光学干渉縞の周期  $P_{\text{moiré}} (=P_1 P_2 / |P_1 - P_2|)$  を参考にして、異なる周期  $P_1$ ,  $P_2$  の組み合わせを配置したシリカモールドを設計した。クロム薄膜を蒸着したシリカ基板にポジ型電子線レジスト(日本ゼオン ZEP520A)を塗布し、電子線描画装置(エリオニクス ELS-G125)による描画・現像によりレジストマスクを作製した。ドライエッチングによりレジストマスクのないシリカ表面を選択的に掘り、シリカモールドを作製した。図2に電子線リソグラフィで作製したシリカモールドの形状を示す。図2(a)は、十字のコースアライメントマークと蛍光干渉縞を発生

させる異なる2つの周期が隣接した3組のファインアライメントマークを造形したシリカモールドの光学顕微鏡写真である。図2(b)は、図2(a)の一部を走査型電子顕微鏡で観察した画像である。設計周期 $2.00\mu\text{m}$ に対して、実測周期 $2.00\mu\text{m}$ であり、設計通りシリカモールドを作製できることがわかった。また、図2(a)に含まれるライン&スペースの周期を計測した結果、作製誤差 $0.01\mu\text{m}$ でシリカモールドを作製できることがわかった。図2(c)の原子間力顕微鏡の形状像より、このシリカモールドは高さ $83\text{nm}$ であることがわかった。作製精度を考慮し、隣接したパターン周期 $P_1$ と $P_2$ を再度設計し直すこととした。

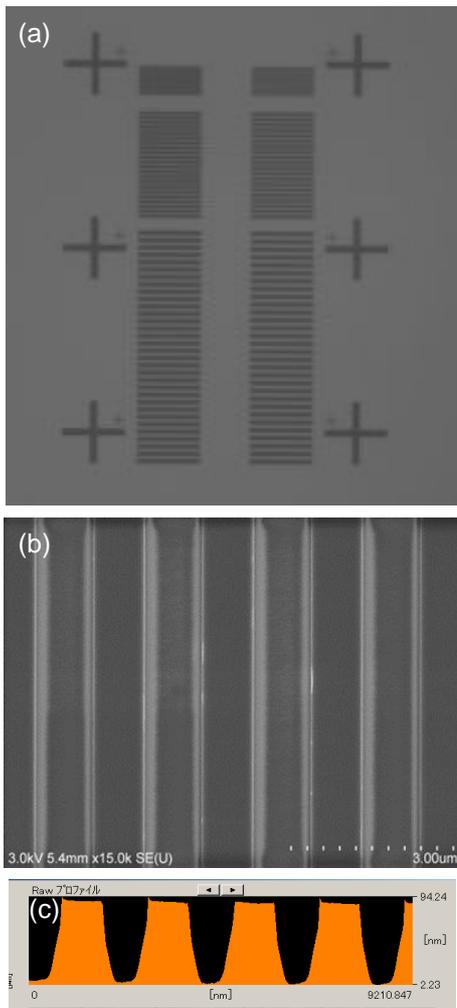
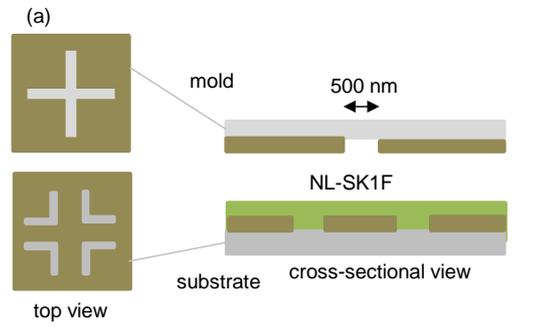


図2 電子線リソグラフィで作製したシリカモールドの(a) 光学顕微鏡写真、(b) 周期 $2.00\mu\text{m}$ のライン&スペースを示す走査型電子顕微鏡像、(c) 高さ $83\text{nm}$ を示すシリカモールドの原子間力顕微鏡形状像から取得した高さプロフィール

(3) コースアライメントマークの設計と精度の計測  
アライメントの手順は、通常、コースアライメントである特定精度内に位置合わせし、干渉縞を用いるファインアライメントでさらに位置精度を改善する手法が用いられる。



(b) optical and fluorescence microscope observation



図3 シリカモールドに作製した十字コースアライメントマークとシリコン基板に作製した4つのL字アライメントマークの概要図。(a) 光硬化性蛍光組成物(NL-SK1F)を塗布し、(b) モールドと基板を密着させて反射光学観察と蛍光観察を行う模式図

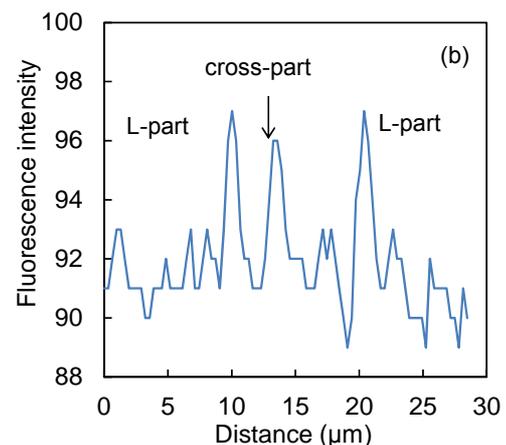
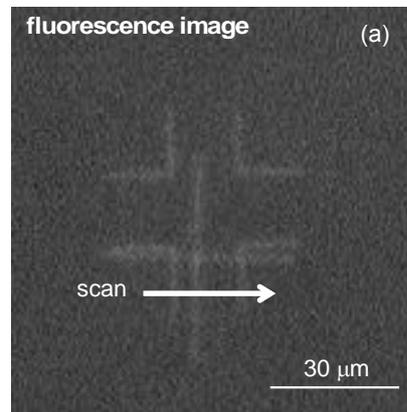


図4 (a) モールド(十字)とシリコン基板(4つのL字)の間に光硬化性蛍光組成物を配置したとき観察された蛍光顕微鏡像。(b) 図4(a)内の矢印部の蛍光強度のプロファイル

ここではアライメント手順を確認するために、シリカ平板上に光硬化性組成物を成形した十字の凹パターンを有するモールド(上部)と、

シリコン平板に同様に成形した4つのL字の凹パターンを有するシリコン基板(下部)を用意した。図3(a)に示すように、下部側に光硬化性蛍光組成物(NL-SK1F)をスピン塗布して上部モールドと下部シリコン基板を密着させて、反射光学観察系と蛍光観察系の両方でコースアライメントマークを観察した。光硬化性組成物がモールドに充填していない場合、反射光学観察で確認できることがわかった。一方、光硬化性組成物がモールドの凹部に充填されると屈折率のマッチングにより反射光学観察ではパターンを認識できないことがわかった。ここで、蛍光観察に切り替えると、図4(a)に示すように、モールドの凹部の十字マークとシリコン基板の凹部の4つのL字を確認できることがわかった。図4(a)の矢印部の蛍光強度を解析した結果を図4(b)に示す。L字部と十字部の蛍光強度がほぼ同じであり、両方のコースアライメントマークを検出できることが明らかとなった。モールドに特殊な表面処理を施すことなく、アライメントマークをin-liquidの状態を検出できる蛍光観察法の利点を実証できた。一方、検出される蛍光強度に対してバックグラウンドの蛍光強度が大きく、図3(b)のように上部と下部が接触した際、残膜厚が厚く検出精度を低下させていることが考えられた。平板基板同士の平坦度に由来する残膜厚の増加が懸念された。また、押し付け圧力を増加させるとアライメントが行えない問題も生じた。アライメント精度を上げるためには両基板の平坦度が重要であることが示唆された。

#### (4) 蛍光干渉縞発生の確認

項目(2)で作製したシリカマスターモールドを用いて、光ナノインプリント法によりシリカ基板とシリコン基板に、干渉縞を発生する周期パターンを転写した。図3(b)と同様に光硬化性蛍光組成物を挟み込み蛍光干渉縞の観察を行った。蛍光干渉縞は観察されたが、光ナノインプリント法で作製した樹脂パターン付き基板では、表面の平坦度の増加から、再現性のある蛍光干渉縞を観察することが困難であることがわかった。そこで、シリカマスターモールドを2枚用意し、マスターモールドどうして生じる蛍光干渉縞を観察した。結果を図5に示す。明るいライン&スペースパターンの一部が暗くなる蛍光干渉縞が観察された。上部の蛍光干渉縞は左上から右下に暗部があるのに対し、下部の蛍光干渉縞はほぼ垂直に暗部が存在する。また、下部の蛍光干渉縞の幅は左側に比べて右側が細い。これらに結果は、角度に由来する蛍光干渉縞が混在していること、2枚の基板間の距離が一樣でないことを意味している。

モールド作製に使用したシリカ(石英)ウエハの平坦度を30mmで光学計測機器(Zygo)で解析した結果を図6に示す。図6(a)は計測された光学干渉縞であり、図6(b)は平坦度の形状を表す鳥瞰図である。

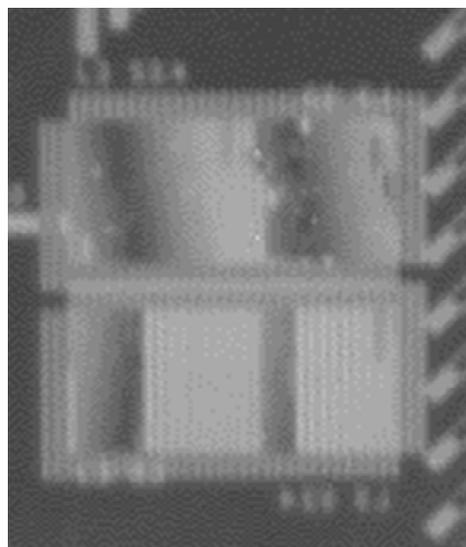


図5 蛍光顕微鏡で観察した蛍光干渉縞の像

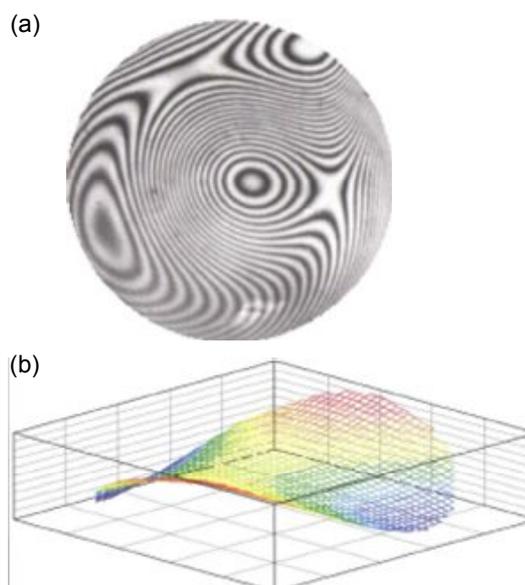


図6 光学計測機で解析したシリカ(石英)ウエハで観察された30mm領域の光学干渉縞と形状を表す鳥瞰図

SEMI規格の6インチ石英ウエハの中心部30mmの領域の平坦度を5枚調べた結果、全てのウエハで光学干渉縞の中心位置がことなり、約 $1\mu\text{m}$ の平坦度のばらつきがあることがわかった。シリカモールドとシリコン基板の平坦度の改善が精密アライメントに重要な因子を持っていることが研究結果から明らかとなった。サブ10nmのアライメント精度を実施する上で、上部基板と下部基板の距離をナノメートル単位で管理する必要があること、モールドとシリコン基板を設置してXY方向に動かすときの応力による光学ひずみなども考慮する必要があることも考えられた。以上のように、蛍光干渉縞を確認でき、今後精密アライメントを実施するための課題抽出を行うことができた。

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計1件)

Shunya Ito, Eri Kikuchi, Masahiko Watanabe, Yoshinari Sugiyama, Yoshiaki Kanamori, Masaru Nakagawa, Silica imprint templates with concave patterns from single digit nanometers fabricated by electron beam lithography involving argon ion beam milling, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2017) accepted.

### 〔学会発表〕(計8件)

中川勝、ナノインプリントリソグラフィの総合科学技術の創出に向けて、高分子学会有機エレクトロニクス研究会、化学会館ホール(東京)(2016.1.21)(招待)

中川勝、ナノインプリントリソグラフィにおける sub-20nm での課題、第6回リソグラフィ将来技術調査専門委員会、自動車会館(東京)(2016.1.15)(招待)

中川勝、界面機能分子制御に立脚したナノインプリントリソグラフィ、2015年度精密工学会秋季大会学術講演会、東北大学(宮城)(2015.9.5)(招待)

中川勝、界面機能分子制御に立脚したナノインプリントリソグラフィ、先端ナノデバイス・材料テクノロジー第151委員会、平成27年度第1回合同研究会、早稲田大学(東京)(2015.7.3)(招待)

中川勝、ナノインプリントリソグラフィの科学、第209回フォトポリマー懇話会講演会、森戸記念館(東京)(2015.4.24)(招待)

Yota Ishito, Masaru Nakagawa, Investigation of the minimum UV-exposure period for high-throughput UV nanoimprinting, 13th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT 2014), Kyoto, Japan (2014.10.23)

中川勝、ナノインプリントリソグラフィの科学、第63回高分子討論会、長崎大学(長崎)(2014.9.25)(招待)

石戸洋太、中川勝、光ナノインプリントプロセスの高速化を目指した最短成型時間に関する考察、第63回高分子討論会、長崎大学(長崎)(2014.9.24)

### 〔図書〕(計0件)

### 〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

名称：光硬化性蛍光組成物を用いた位置合わせ方法、インプリント方法およびインプリント装置

発明者：松原信也，阿部誠之，石戸洋太，久保祥一，中川勝

権利者：旭化成株式会社，東北大学

種類：特許

番号：特願 2015-021538

出願年月日：平成 27 年 2 月 5 日

国内外の別：国内

名称：位置合わせ方法、インプリント方法およびインプリント装置

発明者：松原信也，阿部誠之，菊地英里，中川勝

権利者：旭化成株式会社，東北大学

種類：特許

番号：特願 2016-154077

出願年月日：平成 28 年 8 月 4 日

国内外の別：国内

### 取得状況(計0件)

### 〔その他〕

ホームページ等

研究内容：<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/nakagawa/research.html>

業績リスト：<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/nakagawa/members/nakagawa/nakagawa-results.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

中川 勝 (NAKAGAWA, Masaru)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：10293052

### (2)研究協力者

石戸 洋太 (ISHITO, Yota)

松原 信也 (MATSUBARA, Shinya)

菊地 英里 (KIKUCHI, Eri)

伊東 駿也 (ITO, Shunya)