

含フッ素化合物を用いた ナノインプリントリソグラフィ用離型材料の開発

Novel Fluorinated Compounds as Release Materials in Nanoimprint Lithography

ダイキン工業株式会社 化学研究開発センター 研究員 山下 恒雄

TSUNE YAMASHITA

主任研究員 森田 正道

MASAMICHI MORITA

Chemical R&D Center, Daikin Industries, Ltd.

1. はじめに

1995年にS.Chou教授(プリンストン大)により提唱された「ナノインプリント」¹⁾は、ガラス転移点(T_g)以上に加熱したガラスや熱可塑性ポリマーにあらかじめナノメートルスケールのパターンを刻んだモールドを押し付け、その後冷却する熱ナノインプリントで50nm以下のパターンが容易に形成できることを示した。現在では紫外線硬化材料(モールド材料)に石英やニッケル(Ni)電鍍、酸化アルミニウムなどのモールドを押し付けた後、紫外線を照射する紫外光(UV)ナノインプリントが主流になってきている。この事は、ナノインプリントがLEDの高輝度化、ディスプレイ用光学フィルム、次世代のハードディスク(HDD)であるビットパターンドメディア(BPM)等の応用分野で実用化段階に入り、またロールトゥーロール(R to R)による連続パターンニング方法の進歩により生産性向上・大面積化・パターンの微細化が進んでいる事を示している。

その中でG.Willson教授(テキサス大)は2001年Molecular-Imprints Inc.(MII)を立ち上げ、インクジェット技術を活用したJet and Flash Imprint Lithography(J-FIL)装置とレジスト材料を開発し2Xnm以降1X~Xnmノードを目指したナノインプリントリソグラフィ(NIL)の実用化を推進した。その結果、次世代リソグラフィ技術(NGL)が要求する解像性や欠陥減少を達成し²⁾、極端紫外光(EUV:Extra Ultraviolet)や誘導型自己組織化(DSA:Directed Self Assembly)と比肩するほど大きく進展している。

その一方、様々な応用分野で実用化が近づくにつ

れて生産性向上や欠陥減少の要因である離型性の向上が強く望まれる課題となってきた。我々は石英や酸化アルミモールド用離型処理剤としてパーフルオロポリエーテル(PFPE)、主鎖としてシランカップリング基を導入したオプツールDSX、Ni電鍍テンプレート用にオプツールHD2100を商品化³⁾しているが、工業的な量産適応に伴い耐久性^{4),5)}や離型性の向上要求が厳しさを増している。そこで我々が培ってきた含フッ素材料を利用した撥液レジストの技術⁶⁾や界面活性剤の技術を応用し、レジストやインプリント材料に添加することで離型性を向上できる材料を設計することとなった。本稿では、UV-NILで最も重要な課題とされる離型に着目し、各種のフッ素材料を用いた基礎的な材料開発の検討に関して報告する。

2. ナノインプリント離型処理方法

ナノインプリントでは加工サイズが小さくなる、パターンが複雑になる、またアスペクト比が大きくなるほど離型性能の向上が求められる。現在、離型処理方法として主に図1に示すものが提案されている。モールドとレジスト(又はモールド樹脂)に離型処理を施さない場合(タイプ1)、モールドをリリースする時にパターンが壊れテンプレートに付着して欠陥やモールドの汚染の要因となり、大きな離型力がかかるため基板からの剥離が起こる。これらは欠陥となり製品の歩留まりを著しく低下させる。その解決方法が各研究機関やメーカーで開発されている⁷⁾。我々はタイプ2、タイプ3、タイプ4の処理方法に用いられる含フッ素材料の製品化ならびに開発を行っ

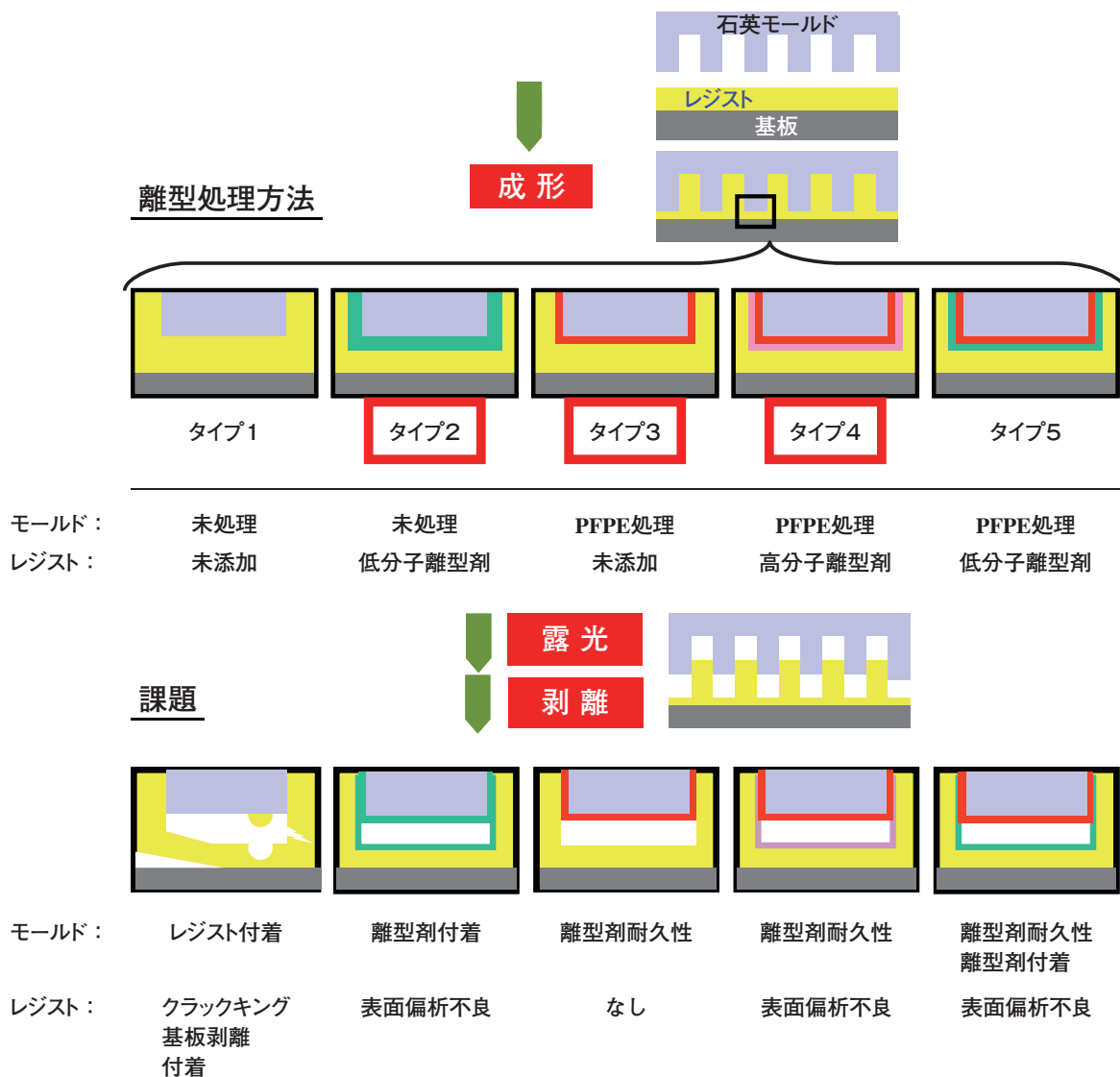


図1 ナノインプリント離型処理方法の概要

ている。

以下各タイプの離型材料開発の現状を述べる。

3. モールド塗布型離型剤

パーフルオロポリエーテル(PFPE)を主鎖としシランカップリング基を導入したオプツールDSX(ダイキン工業社製)、Ni電鍍モールド用にオプツールHD2100(ダイキン工業社製)はモールド塗布型の離型剤としてデファクトスタンダードとなっている。この材料の離型機構は図2に示すように数Åの薄膜が基材と親油性材料(モノマー等)との接触を防ぐ界面を形成することで基板にモノマーやポリマーが付着する事を防いでいる。

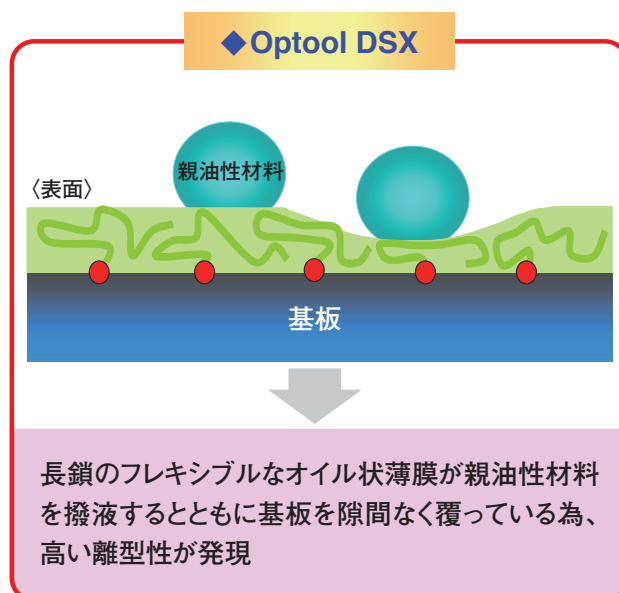


図2 オプツールDSXの離型機構

またPFPE表面特有の優れた動的静的接触角から表面自由エネルギーが低くなる事がわかり(表1)、硬化樹脂は高い表面自由エネルギーであるため両者の界面がより離型し易くなる。

表1 オブツールDSXの静的ならびに動的表面性能

測定項目	単位	未処理ガラス	直鎖系パーフルオロ処理剤	Optool DSX
耐水接触角	度	<10	110	115
耐オイル転落角	度	(90)	24	3
動摩擦係数		0.57	0.34	0.13
粘着テープ剥離力＝離型性	N	3.62	2.35	0.93

この二つの効果の相乗作用により高い離型性が発現されている。しかし、近年UV-NILにおいて光照射時に発生するラジカルをPFPEの炭素-酸素結合が吸収することが電子スピン共鳴分析(ESR)で確認され⁴⁾、またUV-NILによる連続パターン形成において1000回以下で石英モールド表面のPFPE鎖が消失することが報告された⁵⁾。そのため、より耐久性の高いモールド用離型剤の開発が望まれている。

4. 含フッ素共重合体型離型剤(タイプ4)

含フッ素共重合体型離型剤はこれまでのフッ素系離型剤(低分子)と違い、モールドへの転写が起らず、またレジスト硬化時に発生するラジカル種からモールドの離型処理層を保護し耐久性が向上する効果が見込まれる。また長鎖パーフルオロアルキル基を用いずC₄F₉を側鎖とする α Clアクリレートの主モノマーとした環境対応型でもある(図3)。

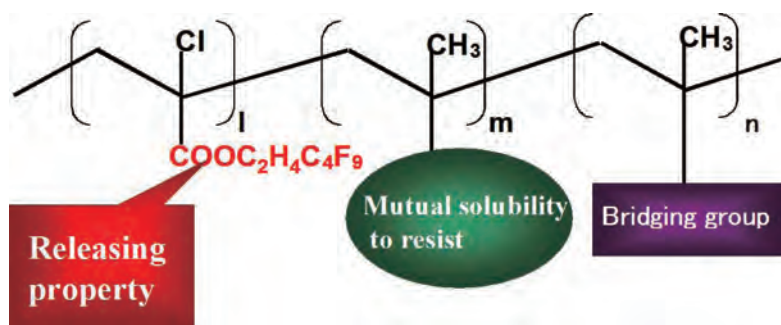


図3 含フッ素共重合体型離型剤の基本構造

我々は、UV-NILへの適用を目指し、種々の光硬化性モノマーに溶解するよう設計した含フッ素共重合体を合成した。含フッ素モノマーは離型性能を受け持ち、レジストやインプリント材料に溶解させるため共重合モノマーの種類とモノマー比率を合わせ込むテラーメドを基本コンセプトとしている。

表2 含フッ素共重合体のn-HDに対する静的接触角とPAK-02に対する溶解性

RUN	含フッ素共重合体組成 (mass%)						静的接触角 (n-HD)	PAK-02への溶解性 (mass%)
	Rf (C4) α Cl acrylate	iBMA	TM-0701T	TISMA	GMA	HEMA		
1	60	40					64	0.5
	60	30			10		62	-
2	60	30			5	5	61	-
3	45	55					62	1.0
4	45	45			10		61	0.5
	45	45			5	5	59	0.5
	30	70					60	2.0
	60	40					63	0.5
6	45	55					61	0.5
7	30	70					59	0.5
	30	60			10		59	-
	60			40			65	-
8	45			55			63	1.0
	30			70			61	1.0

iBMA : Isobornyl methacrylate
 TM-0701T (JCN K. K.)
 TISMA : 3-(Triisopropoxysilyl)propyl methacrylate
 GMA : Glycidyl methacrylate
 HEMA : 2-Hydroxyethyl methacrylate

この含フッ素共重合体をシリコンウエハーに100nm程度の膜厚になるようスピコートし、乾燥後のノルマルヘキサデカン(n-HD)に対する静的接触角を測定した(表2)。その結果、非常に高い撥油性を示す事がわかった。またUVナノインプリント用樹脂PAK-02(東洋合成工業社製)への溶解性を測定したところ0.5~2.0mass%を示す含フッ素共重合体が見出された。PAK-02に対して溶解する含フッ素共重合体を表3に示した量を添加しスピコートして薄膜を作成、大気下で高圧水銀灯により1000mJ/cm²

照射して硬化後の n-HD に対する静的接触角を測定した。その結果、含フッ素共重合体未添加の PAK-02 は 26° と親油性を示したのに対して、添加した硬化体表面はほぼ含フッ素共重合体単独と同等の撥油性を示した。

表3 含フッ素共重合体型離型剤添加による撥油性向上効果

RUN	含フッ素共重合体	添加量 (mass%)	静的 接触角 (n-HD)
1	Rf(C4)/iBMA=60/40	0.5	52
2	Rf(C4)/iBMA/GMA/HEMA=60/30/5/5	0.5	48
3	Rf(C4)/iBMA=45/55	1.0	56
4	Rf(C4)/iBMA/GMA=45/45/10	0.5	46
5	Rf(C4)/iBMA=30/70	2.0	55
6	Rf(C4)/TM-0701T=45/55	0.5	43
7	Rf(C4)/TM-0701T=30/70	1.0	54
8	Rf(C4)/TISMA=45/55	1.0	61
PAK-02	—	—	26

含フッ素共重合体型離型剤の添加量は塗布する主材料に対して数 mass% 程度であり、硬化体の表面が高い撥油性を示したことは添加した量の殆どが表面に偏析している事を示す。我々は表面に偏析した含フッ素共重合体層の厚みを斜め切削、飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS) の測定により数 nm であることを明らかとしている。また兵庫県立大学松井教授のグループは X 線光電子分光法 (XPS) により 3nm 以下であると報告している⁶⁾。このように主材料の膜厚に対して非常に薄い膜を形成するため、離型性を付与しながら主材料の性能を損なわない。表面に偏析させるには基板と表面との表面自由エネルギー差が大きくかつ表面側の表面自由エネルギーが低いほどよく偏析する。この偏析をコントロールする分子設計と工程が重要なファクターとなる⁸⁾。現在、複数社にてタイプ3+タイプ4の実用化検討が進んでいる。今後、含フッ素共重合体が表面に偏析することで光硬化中に発生するラジカルとモールド離型剤との接触を妨げる効果、つまり ArF 液浸リソグラフィーで用いられるトップコートレスレジストと同様の機構を示す事が分かれば、現在のモールド離型剤の課題である耐久性の向上の一助になる可能性がある。

5. 含フッ素低分子型離型剤(タイプ2)

本材料は 1Xnm 以下シングルナノメーターと称されるパターンニング、例えば次世代半導体などにおいて利用するために必要とされる。PFPE によるモールド離型処理層は数 Å の皮膜を形成するため、その厚みのばらつきがシングルナノメーターパターンニングでは線幅 (CD) の均一性に大きく影響する。そこでモールド離型処理を行わず、主材料に添加するだけで離型性を発揮する材料が望まれている。しかし通常の界面活性剤系添加剤を離型剤として利用する場合 2 つの問題点がある。一つはモールド表面に付着する事によるモールドやパターンの汚染、これは欠陥の原因となる。もう一つは表面張力が低下することによりレジストやインプリント材料を塗布する工程において大きな問題を発生する。例えば上記インクジェット方式を採用した J-FIL ではインク滴の径が不揃いになり、また滴下後目的とした範囲以上に広がってしまう。我々は下記に示すコンセプトで新しい材料設計を行い、表4に示す化合物を合成した。

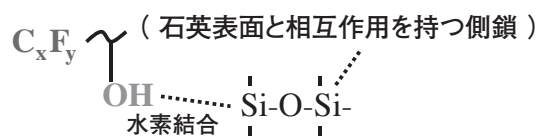
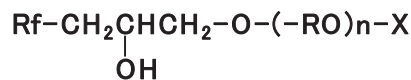


表4 新規含フッ素低分子化合物の構造

RUN	Rf	R			X
		C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆ ブロック 共重合体	C ₃ H ₆	
DSN-403N	C ₆ F ₁₃	非開示	-	-	非開示
1	C ₆ F ₁₃	Mw=200	-	-	Rf and OH
2	C ₆ F ₁₃	Mw=1000	-	-	Rf and OH
3	C ₄ F ₉	Mw=200	-	-	Rf and OH
4	C ₄ F ₉	Mw=400	-	-	Rf and OH
5	C ₆ F ₁₃	-	Mw=1250	-	Rf and OH
6	C ₆ F ₁₃	Mw=350	-	-	OCH ₃
7	C ₄ F ₉	Mw=400	-	-	Rf and OH
8	C ₄ F ₉	-	Mw=1250	-	Rf and OH
9	C ₄ F ₉	Mw=350	-	-	OCH ₃
10	C ₄ F ₉	-	-	Mw=200	Rf and OH
11	C ₄ F ₉	-	-	Mw=400	Rf and OH



その結果、離型性を発現しながら表面張力の低下を抑制する材料を見出した(表5)。主材料に東洋合成社製PAK-02を用い、比較例として高い溶解性と優れた離型性能を示したフッ素系界面活性剤ユニダインDSN-403N(ダイキン工業社製)を用いた。離型性能はいずれの化合物もDSN-403Nとほぼ同等であったが

添加後の表面張力低下が抑制されている事がわかる。表面張力低下抑制と構造の相関は1)フッ素鎖を短くする($C_6 \rightarrow C_4$)、2)ポリエチレンオキサイドをポリプロピレンオキサイドに変える、3)末端はメチルなどでキャップする、ことで効果がある。今後、モールドへの離型剤の付着が発生するか、定量的な離型力の評価を行う。

表5 新規含フッ素低分子離型剤のPAK-02に対する溶解性と2.0mass%添加時の表面張力と離形性

化合物	溶解性(mass%)			表面張力 mN/m	離型性*
	1.0	3.0	5.0		
5	○	○	○	26	良好
8	○	○	○	27	良好
9	○	○	○	27	良好
10	○	○	○	27	良好
11	○	○	○	27	良好
DSN-403N	○	○	○	14	良好
PAK-02	—	—	—	28	不良

* : 良好=基板・モールドに残渣なし
不良=基板・モールドに残渣あり

5. おわりに

近年急速に実用化に向けてナノインプリント技術開発が進む中で、「離型」という課題に対しての我々が行っている取り組みを述べてきた。

次世代の微細パターン形成技術や次世代リソグラフィ技術としてのナノインプリントは電子・電気に止まらず医療、ライフサイエンスやエネルギー分野など多様な応用が検討されている。その中でハード面ではロールトゥーロール(R to R)プロセスによる大面積製造法の確立や半導体リソグラフィ技術としてはスループットの向上と欠陥の減少が必須になってくる。ナノインプリントを応用してデバイスを作成する技術開発と同時に材料に対しては離型性能の向上に焦点があたってきた。今後、我々はモールド用離型剤のみならずフッ素材料を素材にした量産化に向けて新たな離型材料を継続的に研究開発し市場に提供していくことで、ナノインプリント分野の進展に貢献していきたい。

参考文献

- 1) Regents of the University of Minnesota. U.S.Pat. 5,772,905. ; U.S.Pat. 6,309,580. ; Chou, S.Y.; Krauss, P.R.; Renstrom, P.J. Appl. Phys. Lett. 1995, 67, 3114. ; Science. 1996, 272, 85-87.
- 2) Colburn, M.; Johnson, S.; Stewart, M. ; Damle, S.; Bailey, T.; Choi, B.J.; Wedlake, M.; Michaelson, T.; Steenivasan, S.V.; Ekerdt, J.; Willson, C.G. Proc. SPIE 3676. Santa Clara, USA, 1999, 379-389. ; Ye, Z. et.al. Presented at NNT2012. Napa, USA, October 2012.
- 3) ダイキン工業株式会社. 特開2002-283354. ; ダイキン工業株式会社. 特開2004-351693.
- 4) Truffer-Boutry, D.; Zeismann, M.; De Girolamo, J.; Boussey, J.; Lombard, C.; P-Donat, B. Appl. Phys. Lett. 2009, 94, 044110.
- 5) Usuki, K.; Wakamatsu, S.; Oomatsu, T.; Hattori, A.; Tarutani, S.; Kodama, K.; Tanabe, H.; Shitabatake, K. Proc. SPIE 8323. San Jose, USA, 2012, 832305.
- 6) Daikin Industries, Ltd. WO 2006/129800. ; Morita, M.; Kinoshita, Y.; Adachi, Y.; Yamashita, T.; Yamamoto, I. J. Photopolym. Sci. Technol. 2011, 24(4), 401-404. ; Oyama, T.; Okada, M.; Iyoshi, S.; Haruyama, Y.; Miyake, H.; Mizuta, T.; Matsui, S. J. Photopolym. Sci. Technol. 2013, 26(1), 129-132.
- 7) 中川 勝. 高分子. 2012, 61, 706-709.
- 8) Yamashita, T.; Yamamoto, I.; Morita, M. Presented at NNT2012. Napa, USA, October 2012. ; Yamashita, T.; Mitsuhashi, H.; Morita, M. Proc. SPIE 8680. San Jose, USA, 2013, 868012