

光ナノインプリント用含フッ素UV硬化樹脂 (NIF) の特性向上

Advanced Fluorinated UV-Curable Resin for UV Nanoimprint

川口泰秀*・岡田伸治**
Yasuhide Kawaguchi and Shinji Okada

最近ナノインプリント技術は微細加工の効果的なプロセスとして認知されつつあり、LED用途、光学素子、バイオ関係などの分野で量産技術として現実味を帯びてきた。その中で離型性の良い光ナノインプリント用の含フッ素UV硬化樹脂「NIF」を開発してきた。このNIFの用途はレジスト用途、永久膜用途、レプリカモールド用途の3つの用途がある。今回はその中から、レジスト用途では特にLED用サファイア基板への微細加工のためのプロセスとしてナノインプリントの検討が進んでおり、それに用いるためのレジストの開発、具体的には塗膜保持性、エッチング耐性向上、プライマーレス化について報告する。またもう一つの用途である半導体など向けのインクジェット塗布用のレジスト開発についても進捗状況を報告する。永久膜用途では高透明性の材料開発の報告、レプリカモールドでは離型性を更に向上させるプロセスなどについて報告する。

Nanoimprint is now widely recognized as an effective process of nanofabrication, and is beginning to be realized in the manufacturing of LED, various optical components and biological applications. We have developed a fluorinated UV-curable resin (NIF) for UV nanoimprint which had good mold-releasing property. Three kinds of usages are resist, permanent layer and replicated mold. In this paper, we will report developing resist for LED, resist for semiconductor, permanent layer grade with high transparency and processes for improving mold releasing property as NIF replicated mold.

In particular, the development of resist includes improving coatability, dry-etching resistance and adhesion to substrate without primer.

*AGCアメリカ (yasuhide-kawaguchi@agc.com)

**化学品カンパニー技術開発センター (鹿島) 主席 (shinji-okada@agc.com) Senior Researcher of Chemical Company

1. はじめに

近年、ナノインプリント技術は、ナノメートルスケールからマイクロメートルスケールまでの微細パターンを容易に安価に形成できることから、非常に注目されている。中でも光ナノインプリント技術は低印加圧力プロセスが可能であり、昇温・冷却の熱サイクルがないことからスループットが高く量産技術として期待されている。この光ナノインプリント技術は、微細構造を転写する際に多少なりとも加圧しながらUV光を照射してUV硬化樹脂を硬化させて微細構造を複製する技術である。この技術を使うと硬化収縮が約10%あるアクリル系の材料を用いても、複製した微細構造の形状サイズはモールドの微細構造の形状サイズと殆ど差が生じないことが報告されている。⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾ また、モールドのLine Edge Roughness (LER) と転写後の樹脂のLERにほとんど差がないという報告からも、転写の精度が非常に高いことが窺われる。⁽⁴⁾

光ナノインプリント技術を用いて加工部材を量産するにあたっては、安定的に歩留まり良く生産できる必要がある。そのために、モールドに離型処理を施すことが知られているが、転写回数を重ねるごとに離型性が低下したり、その際に離型層を除去してから再度離型層を施す必要があったりするなど、量産時にそのまま用いるには幾つかの課題がある。そこで表面エネルギーの低い含フッ素構造を有するモノマー等を加えて、UV硬化樹脂側にも離型性を持たせ、離型を容易にするなどの工夫が必要になる。AGCではこの目的に合致する含フッ素UV硬化樹脂「NIF」を開発してきた。⁽⁵⁾ 本稿ではこのNIFの最近の開発状況及び応用について紹介する。

2. NIFとは

NIFは、先にも述べたようにフッ素化合物を含んでいるため離型性が高い。実際に、未処理の石英に対する離型性試験において、最初の開発品であるNIF-A-1の離型に要する力が通常の炭化水素系UV硬化樹脂と比べて1/5であるというデータが得られている。また炭化水素系UV硬化樹脂を用いた場合は、接着力が強いので離型剤なしではモールドに密着してしまう。しかし、NIF-A-1の場合は離型剤処理していない石英製モールドを用いても十分に離型することができ、25nmのパターンを転写した実績がある。一方、離型剤処理されたモールドを用いた場合、剥離試験のデータでは炭化水素系UV硬化樹脂とNIF-A-1とでは離型に要する力は同程度である。しかしながら剥離試験を繰り返し行った場合、この炭化水素系UV硬化樹脂では徐々に離型層の離型性能が劣化するのに対して、NIF-A-1を用いた場合は剥離試験を500回行ってもその劣化は全く認められなかった。⁽⁶⁾ 更に最近では、NIFを用いたパターン転写で12.5nmのパターンも解像したとの学会報告もある。⁽⁷⁾

3. 最近の開発状況

3.1 LED用レジストの開発

LED用レジストの要求特性としては塗膜保持性、エッチング耐性、プライマーレス化などが挙げられる。以下、それらについて詳説する。

3.1.1 塗膜保持性の改善

光ナノインプリント技術ではパターンへの充填性から、UV硬化樹脂は低粘度であることが求められてきた。しかしながらLED用途の場合はUV硬化樹脂をスピンコート法に抛り基板へ均一に塗膜する必要がある、更にUV硬化樹脂の膜厚も残膜（ナノインプリント時にモールドの凸部と基板との間の薄膜層のこと）を薄くしたいとの要望から、塗布膜厚自体を薄くする必要があった。

当初、NIFを有機溶剤にて希釈して1 μ m以下の膜厚にした場合に、Fig.1 (a) のように塗布直後から弾く現象が観察された。そこで添加剤や希釈有機溶剤の最適化、及びNIFの粘度を約600mPa \cdot sまで高粘度化することで、Fig.1 (b) のように24時間でも弾くことなく塗膜を保持することが可能になった。

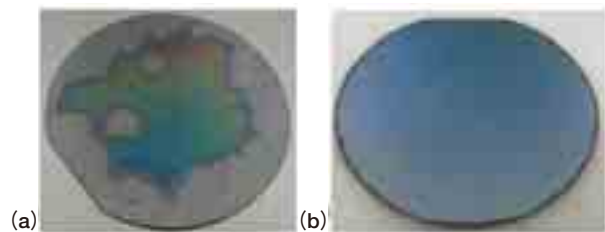


Fig.1 Stability of coated resist.

3.1.2 エッチング耐性の改善

エッチングには大きく分けて薬液に浸して処理するウェットエッチングと、真空中にガスを注入しプラズマなどの高エネルギー下でエッチングするドライエッチングとがある。NIFはフッ素材料であることから、酸などの薬液に対する耐性が高い。しかしながら光ナノインプリント技術では残膜を除去する工程が必要なため、一旦パターン表層に集積したフッ素成分が残膜除去時に一緒に除去されてしまい、高いエッチング耐性が発現しなくなる。そこで残膜除去後に加熱することで、NIF中に分散していたフッ素成分がもう一度表層に集積しないか検討を行ったところ、加熱前後で水に対する接触角が大きくなり、その再集積を確認した。

次に、もう一つのドライエッチング耐性向上の検討について紹介する。ドライエッチング用のガスとしてはO₂、Ar、フッ素系ガス、塩素系ガス、臭素系ガスなどが良く用いられ、加工対象の基板の種類によって選択される。各々エッチング時の反応機構が多少異な

Table 1 Effect of Monomer with Two or More Rings for Dry-etching Resistance.

Monomer with two or more rings		Onishi-parameter	Dry-etching resistance (etching rate ratio of NIF to sapphire)
Kinds of monomers with two or more rings	(mass%) ^{*1}		
monomer A / monomer B	63	0.31	0.34
monomer B / monomer C	71	0.31	0.58
monomer B / monomer C	75	0.28	0.64
monomer B / monomer C	79	0.29	0.70
monomer C / monomer D	73	0.33	0.51

*1: Proportion of monomers with two or more rings to total monomers in NIF.

るため、各々に適したレジストを用いる必要がある。LED用途の場合は基板がサファイアであるため、エッチングガスはBCl₃などが用いられる。BCl₃はフッ素系やCl₂のように化学的なエッチングよりも物理的なエッチング要素が強いため、レジストに環構造を多く含む材料が比較的エッチング耐性が良い。そこで環構造を有するモノマーを種々検討した結果をTable 1にまとめた。環構造を有するモノマーの種類に拠り、エッチング耐性が変化すること、及び環構造を有するモノマーの割合が多いほどエッチング耐性が高くなる傾向がわかる。しかし、従来フォトリソグラフィで良く用いられているエッチング耐性の指標の大西パラメーター⁽⁸⁾との相関は認められなかった。このことから単に環状骨格があれば良いわけではなく、シークエンスや架橋度が大きく影響していることを示唆している。

その後更に組成の最適化を行い、サファイア基板との選択比が0.72以上にまで向上している。

3.1.3 プライマーレス化

NIFはそもそも離型性の良いことを特徴としているため、特に無機基板との密着性が弱かった。そこで独自にプライマー溶液を開発し、このプライマー層を介して無機基板とNIFとの密着性を向上させた。開発したプライマー溶液は[3-(メタクリロイルオキシ)プロピル]トリメトキシシランとテトラエトキシシランに、溶剤として2-プロパノール、酸触媒として硝酸を加えたものである。

しかしながら工程数を減らしたいとの要望があり、プライマーレス化の検討も行った結果、サファイア基板に対して密着しやすい組成を開発した。この知見を元に、その他の無機基材(ガラス基板、アルミ箔、ITO膜付き樹脂フィルム)に対してプライマーレスで密着する組成も見出した。

3.2 インクジェット吐出用レジストの開発

アライメントが必要な用途で装置の制約上大きな加圧ができない場合には、インクジェットによりレジストを塗布し、モールドを貼り合わせた際に毛細管現象を利用してパターンへの充填及び濡れ広がりを制御する方法がある。そのため、レジストの粘度は10mPa・s前後の極低粘度である必要がある。またインクジェットのヘッドの材質との濡れ性、レジストとしてのエッチング耐性も重要である。組成の最適化を行った結果、Fig.2のように0.1plの液滴で吐出できる組成を見

出した。またこの吐出結果から、炭化水素系では着弾後の液滴の直径が50~60μmに広がるのに対し、NIFの場合はフッ素を含んでいる効果で撥液しやすく、直径が約30μmで着弾できることを確認した。このため、ピッチ40μmでも液滴が接触することなく、炭化水素系レジストより高密度で吐出できることを確認できた。高密度で吐出可能であれば、レジストの膜厚制御の幅が広がるため好ましい。

またTable 2にあるように添加剤の種類を変えることで従来のNIFの2/3以下に離型時に要する圧力を抑制することができた。これは添加剤の化学構造の違いから、インクジェットで吐出した後のNIFと空気界面との境界におけるフッ素成分の偏析しやすさに影響しているものと推定している。

以上の知見を踏まえて、フッ素系エッチングではシリコンへの選択比0.6の材料を開発し、酸素系エッチングではSOG (spin on glass) 並の0.1nm/s以下のエッチング速度の材料も開発した。

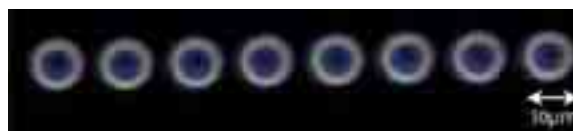


Fig.2 Drops of NIF on Si substrate by ink-jet system.

Table 2 Effect of Additives for Mold-Releasing.

Additive	Force by demolding	
	mass%	(ratio to Ref.)(%)
A	0.4	Ref.
A	3	58
B	3	68
C	3	38

3.3 高透明材料の開発

永久膜用途においては、従来のNIFを各種基材にプライマーレスで密着できるようにカスタマイズしたり、透過率や屈折率などの光学特性、電気特性も調整することができる。具体例としては、屈折率を1.59まで高めたNIF、お客様の特殊なポリカーボネートフィルムに対してプライマーレスで接着するNIF、アクリルフィルムやTACフィルムなどへの密着性を改善したNIF、基材の透過率が400nm以上しかない場合の高感度化したNIFなどを開発した。ここでは、高透明な

NIFについて報告する。

種々組成を検討した結果、高透明なNIFを開発し、その硬化させたフィルムの透過率を測定した。(Fig.3) 400nmでは85%以上の透過率であることが分かる。この硬化膜を120℃、92時間加熱しても、黄変せずに透過率をほぼ保持していることを確認した。

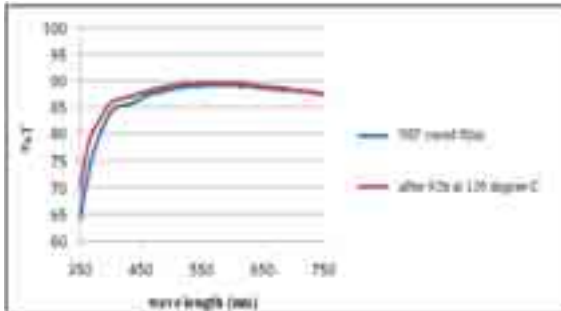


Fig.3 Transparency of high transmittance type NIF (thickness 120 μ m).

3.4 レプリカモールドの離型性に関する検討

ナノインプリントを量産技術に採用する際にカギとなるのが、離型性が高く、低コストのモールドである。ナノインプリント用のマスターモールド（原版）は高価な場合が多く、実際の量産時にはそれをそのまま使用することは難しい。そのため、レプリカモールドのニーズが高まってきている。また、このレプリカモールドを基材も含めて樹脂で作製した場合はフレキシブルであることから、曲面への転写や離型する際も離型時の応力を低減できるといった効果が期待できる。

一方、NIFは先述したように優れた離型性及び高透明性を有している。そこで、このNIFをレプリカモールドの材料に適用できないか検討を行った。Fig.4に示すようにまず光ナノインプリントによりNIFのレプリカモールドを作製し、これを量産用の光ナノインプリントプロセスに用いて製品を製造することとなる。NIFの組成の改良やプロセス検討により、離型性の優れたレプリカモールドを作製することができる。



Fig.4 Process of UV nanoimprint with NIF replicated mold.

幾つか例を挙げると、基板にNIFを塗布することで空気界面側にフッ素成分が多く偏析した状態で、素早くモールドを押し当て紫外線照射を行う方法や、マスターモールドの表面エネルギーを変えることでNIF表層の表面エネルギーが変化すること (Fig.5参照) から、フッ素系の離型処理を施したマスターモールドを

用いて離型性の優れたレプリカモールドを作製する方法⁽⁹⁾が挙げられる。Fig.5を説明すると、横軸はマスターモールド表面の水に対する接触角を、縦軸はそのマスターモールドを用いて転写した際のNIF表面の水に対する接触角を示している。マスターモールドの接触角が大きい、つまり疎水表面の場合はNIFのフッ素もマスターモールド表面側に出やすくなり、NIFの表層にフッ素が多く存在するのでNIF表面の接触角も大きくなる。特にマスターモールドの表面をフッ素系の離型剤で処理した場合はNIFのフッ素とフッ素同士引き付け合い、NIFの接触角が105°近くになる。逆にマスターモールドの表面が親水性になるにつれて、NIF表層にフッ素が出にくくなるのでNIF表面の接触角も低下する。しかしながら興味深いことに60°くらいから一次関数的に低下するのではなく、逆に少しNIFの接触角が大きくなる。これはマスターモールドの表面の親水性基にNIFの成分中の界面活性剤の親水性部分が引き合い、一方NIFとの接触表面には界面活性剤のフッ素が出現することで、NIFのフッ素と引き合い、それによりNIFの接触角が大きくなったと想定している。

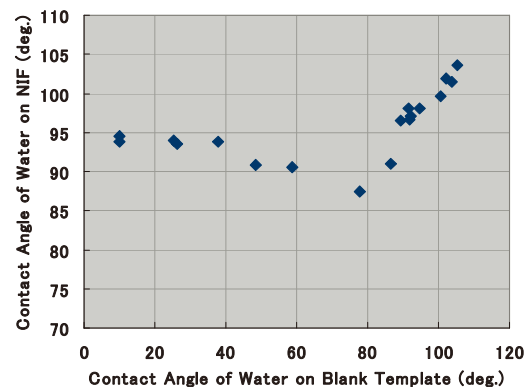


Fig.5 Surface Properties of NIF replicated mold.

この他の離型性の良いレプリカモールド作製方法としては、NIFのレプリカモールド作製後にパターン面に強力なUV光を照射して、表面にある未反応の重合性基を消費すると共に表面の硬度を高め、表層のフッ素濃度を上げて離型性を向上させるACP (Anti-sticking Cure Process) 法⁽¹⁰⁾が挙げられる。このACP法は、レプリカモールドのためのプロセスのみならず指紋除去などの撥水撥油性を向上させる手法としても期待されている。

更に簡便な処理で離型性を向上することができる新規のプロセスも開発した。⁽¹¹⁾ (Fig.6参照) このプロセスは、NIFのレプリカモールド作製後に、NIF表層にフッ素化合物の溶液を塗布するだけである。それにより、従来転写が困難であった基板との密着性に乏しい被加工対象のUV硬化樹脂であってもパターン転写ができるまでに含フッ素UV硬化樹脂レプリカモールドの離型性を高めることができる。これはNIF表層のフッ素成分と塗布したフッ素化合物とが引きつけ合い、フッ素化合物がNIF表層に保持される。そのため離型

時に、このフッ素化合物があたかも潤滑剤の役割を果たすために離型抵抗が下がっているのではないかと推定される。この新規プロセスについては、今後幅広く使用されることが期待される。

その他含フッ素UV硬化樹脂レプリカモールドは、SOGやポリ（ジメチルシロキサン）（PDMS）などのケイ素材料に対しても離型性が優れていることが確認されており、更に100MPa以上の高加圧下のナノインプリント条件での検討や180℃、15000Nの熱ナノインプリント条件での検討も進んでいる。

他には、ニッケル電鍍用のレプリカ材料への適用がある。従来はシリコン製のマスターモールドからニッケル電鍍モールドを作製していたが、この場合はマスターモールドを痛める危険性が高い。そこでナノインプリントで樹脂製のレプリカモールドを作製し、それからニッケル電鍍モールドを作製する方法が検討されている。NIFを用いた場合には離型性が優れることから容易に脱型が可能で、万が一ニッケル電鍍側に付着しても剥離剤によりNIFを容易に溶解除去することができる。またNIFにてレプリカを作製する際に、ステップ・アンド・リピートにより大面積化や多面取りすることも可能であることから、大面積のニッケル電鍍モールド作製の検討も進められている。

—参考文献—

- (1) J. Haisma et al., *J. Vac. Sci. & Technol.* B14, 4124 (1996)
- (2) M. Colburn et al., *Proc. Int. Soc. Opt. Eng.* 3676, 379 (1999)
- (3) H. Hiroshima et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, 4173 (2002)
- (4) Y. Kurashima et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, 4045 (2004)
- (5) Y. Kawaguchi et al., *Microelectron. Eng.*, 84, 973 (2007)
- (6) H. Schmitt et al., *Microelectron. Eng.*, 85, 897 (2008)
- (7) G. Kreindl et al., "Soft UV-NIL reaches 12.5 nm Resolution", 36th International Conference on Micro and Nano Engineering (2010)
- (8) H. Gokan et al., *J. Electrochem. Soc.* 143, 130 (1983)
- (9) K. Tsunozaki and Y. Kawaguchi, *Microelectron. Eng.* 86, 694 (2009)
- (10) L. Liほか "ポストキュアを用いたレプリカモールドの離型性の向上", 第57回応用物理学関係連合講演会 (2010)
- (11) Y. Kawaguchi et al., "Advanced fluorinated UV-curable resin (NIF) for UV nanoimprint", Nanoimprint and Nanoprint Technology 2012 (2012)

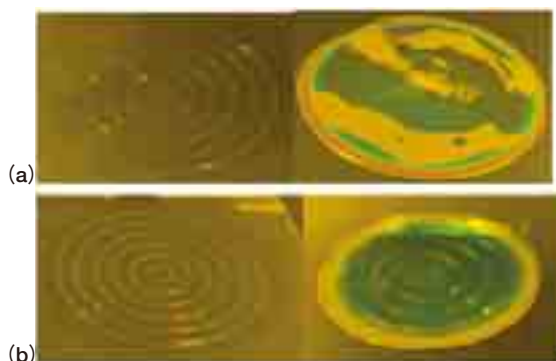


Fig.6 Imprinted resist pattern (right side) using
 (a) previous NIF replicated mold and
 (b) improved NIF replicated mold.

4. おわりに

インプリントにおける応用用途の可能性が実証されつつある中でそれらに適した光ナノインプリント用UV硬化樹脂の開発が最近急速に進んでいる。インプリント技術は多くの応用分野で研究開発が行われていることから、光ナノインプリント用UV硬化樹脂のニーズが今後ますます増えていくものと期待される。それに加えて、この光ナノインプリント技術を量産化技術とするためにはレプリカモールドの開発も重要であり、近年この開発も急速に進んでいる。その中で、離型性の良い含フッ素UV硬化樹脂である「NIF」への期待が高まってきている。このNIFを通じて、微細加工の量産化技術の一つとして光ナノインプリントが早く定着することを期待する。