
円周配列した高密度パターンとナノインプリントモールドの作製

Mastering of high-density circumferentially aligned patterns and fabrication of nanoimprint molds

岡田 健見, 藤森 二郎, 田中 浩, 北原 弘昭, 飯田 哲哉
Takeru Okada, Jiro Fujimori, Hiroshi Tanaka, Hiroaki Kitahara, Tetsuya Iida

要旨 円周配列した高密度パターンの作製は、次世代の大容量ハードディスクや光ディスクの実現に重要である。本報告では、回転ステージ型電子線描画装置を用いて電子線リソグラフィーの高解像度化プロセス技術を検討した。現像条件、成膜基板、レジスト種類を変更することで1.0 Tdots/in.²までの円周配列した高密度パターンを作製することができた。さらにリフトオフ法を用いることで、ナノインプリントに用いられるマスターモールドおよび石英複製モールドの作製を行った。

Summary High-density circumferentially aligned patterns are required for realizing next-generation patterned magnetic media or large-capacity optical disks. In this report, high-density electron-beam lithography process was investigated using an electron-beam recorder with a rotary stage. By changing development condition, substrates, and resists, high-density circumferentially-aligned resist patterns up to 1 Tdots/in.² were demonstrated. Furthermore, nanoimprint molds including master molds and replica quartz molds were fabricated by applying a liftoff process.

キーワード：微細加工, 電子線リソグラフィー, ナノインプリント, パターンドメディア

1. はじめに

大容量ストレージメディアとして期待される次世代のハードディスクや光ディスクでは、円周配列した高密度パターンが求められている。特にハードディスクにおいては、微細加工技術により磁性体を分断することで記録密度を高める「パターンドメディア」という技術が提案されているが、最先端の半導体製造技術を超えるような微細加工度が求められている⁽¹⁾。このような要求に応えるために、我々は回転ステージ型電子線描画装置の開発を続けてきた⁽²⁾。回転ステージ型電子線描画装置では、ステージの回転と電子線のON/OFFおよび偏向を制御することにより円周配列パターンの形成が可能になる。さらに極めて細く絞った電子線によりレジストを露光・現像する電子線リソグラフィーを行うことによって高密度なパターンの形成が可能である。本報告では電子線リソグラフィーの高解像度化プロセス技術を紹介し、回転ステージ型電子線描画装置により作成した高密度円周配列パターンを示す。

一方で単一の電子ビームによる露光は非常に長い時間が必要となり、全てのメディアに適用するのは現実的ではない。そのため、作成した高密度パターンを安価に複製する技術が必要となり、ナノインプリントリソグラフィー(NIL)⁽³⁾に期待が集まっている。NILは次世代リソグラフィーの有力候補の一つとして注目されている技術であるが、基本的には型(モールド)を押し付けることによってパターンを転写する、nmオーダーの構造まで複製可能な等倍の転写技術である。特にNILの一種であるUVナノインプリント(UV-NIL)は紫外線硬化樹脂を短時間で硬化させるため、スループットが高く安価な複製が可能となる⁽⁴⁾。UV-NILではモールドを通して紫外線を照射するため、紫外線を透過する石英でモールドを作成する必要がある。また、モールドが転写された紫外線硬化樹脂をマスクとして使用するため、ある程度のパターン深さも要求される。本報告では電子線リソグラフィーによって作成された高密度円周配列レジストパターンを、リフトオフ法とエッチングによって基板に転写し、ある程度の深さを

持つ原盤（マスターモールド）を作成可能なことを示す。さらに得られたマスターモールドからUV-NILとリフトオフ法を用いて、石英モールドの複製までが可能であることを示す。

2. 回転ステージ型電子線描画装置⁽²⁾

図1に回転ステージ型電子線描画装置の動作概略図を示す。レジストをスピコートしたウェハサンプルがX-θステージにより回転しながら一方向に移動する。その間に、固定された電子線鏡筒から引き出されたスポット電子ビームがレジストを露光することによって、円周配列した潜像を形成する。この時に回転のスピード（線速）により露光量を調整し、電子ビームのON/OFF（ブランキング）と偏向によって所望のパターン形状を得る。

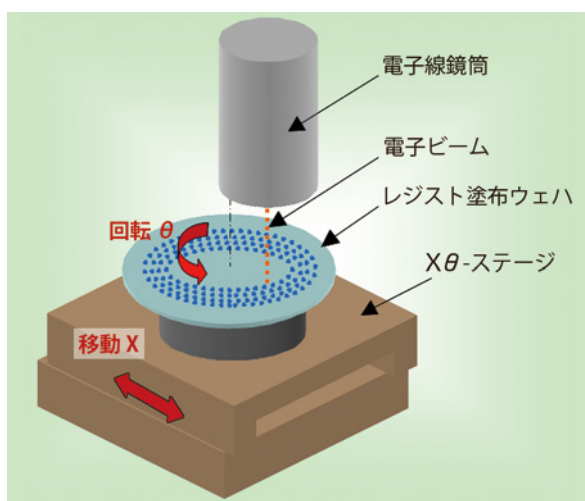


図1 回転ステージ型電子線描画装置の動作概略図

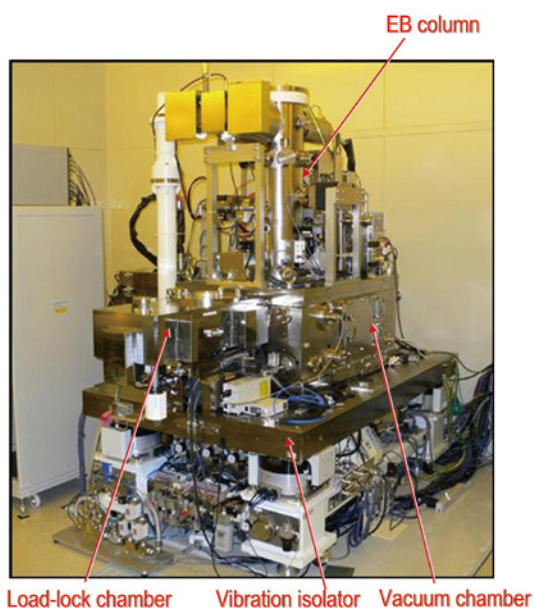


図2 EBR-401試作機の外観写真

表1 EBR-401試作機の特長

加速電圧	100 kV
ビーム径 (30nA時)	< 4 nm (BEAMETR™計測)
位置精度 (3σ)	< 5 nm
最大描画エリア	3.5 inch

図2にパイオニアで開発された回転ステージ型電子線描画装置であるEBR-401試作機の外観を、表1に特長を示す。加速電圧は100kVであり、30nAと比較的大電流においても4nm以下のビーム径を保っている。さらに各種機構・補正技術により5nm以下の位置精度を達成している。本報告での電子線照射は全てこのEBR-401試作機を用い、15nA程度の電流値で照射した。

次章では回転ステージ型電子線描画装置を用いた、高解像度の電子線リソグラフィプロセスを紹介する。

3. 高解像度電子線リソグラフィプロセス

3.1 ZEPレジストの低温現像⁽⁵⁾

ZEPレジスト（日本ゼオンZEP520A）は最も一般的なポジ型高解像度電子線レジストであり、電子線で主鎖が切断されることにより現像液（酢酸*n*アミル）に溶解するようになり、低温で現像することで解像度が向上することが知られている。図3に感度曲線（入射電子量に対する現像後レジスト維持率）から求めたコントラストと感度の温度依存性を示す。右軸のコントラストは飽和傾向にあるものの、低温ほど向上しており低温で現像することにより解像度の向上が期待できる。一方で左軸の感度は低温ほど大幅に上昇しており、低温ではより多くの入射電子量が必要であり長時間の露光が必要になることが分かる。このように低温現像は解像度の向上が望める一方露光量の増大を伴うため、両者のバランスを取ることが必要になる。さらに点線は感度曲線から求めた現像速度を以下の式でフィッティングして求めた計算結果である。

$$R = [C + B(1 + AD)^a] \exp(-E_a / kT) \quad (1)$$

この定式化の結果、現像後のレジスト分布を任意の温度においてシミュレーションすることが可能となった。

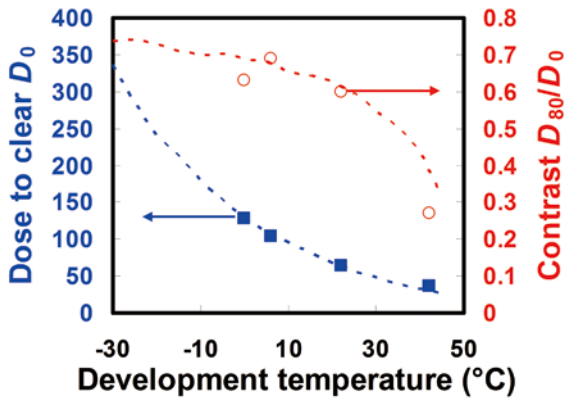


図3 コントラストと感度の温度依存性

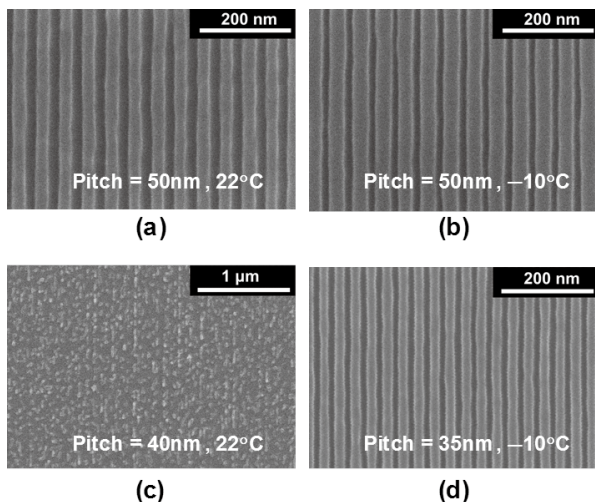


図4 低温現像による高解像度化を示すSEM像

図4に低温現像による高解像度化の例を示す。同じ50nmピッチのラインパターン露光に対して、22°Cから-10°Cに現像温度を低下させることによって明らかに最小線幅が細くなった。さらに22°Cでは40nmピッチのラインが解像しなかったのに対し、-10°Cでは35nmピッチのラインが解像し、ZEPレジストの低温現像による解像度の向上が確認できた。

3.2 基板構成材料の影響⁽⁶⁾

電子線リソグラフィーでは加速された電子ビームが基板表面のレジストを露光する。一方でレジストを通過し基板内部に到達した電子は散乱され、一部は後方散乱電子として再び基板表面のレジストを再露光するためにコントラストが悪化する。この後方散乱電子を低減する手段として基板の材料を変更することが有効である。図5にモンテカルロシミュレーションによる入射電子の軌道追跡例を示す。垂直入射した電子が基板中に球状に散乱され、一部の散乱電子が表面のレジストを再露光していることが分かる。Si基板とカーボ

ン基板を比較すると、カーボン基板において後方散乱電子の広がりが大きくなっているが、基板表面を再露光する後方散乱電子の割合は減少している。系統的にシミュレーションおよび実測を行った結果、基板を構成する材料の原子番号が少ないほど後方散乱電子の割合が少なくなることが分かった。これは電子の散乱角度は原子番号の関数で表されるため、原子番号が少ないほど散乱角度が減少した結果と考えられる。

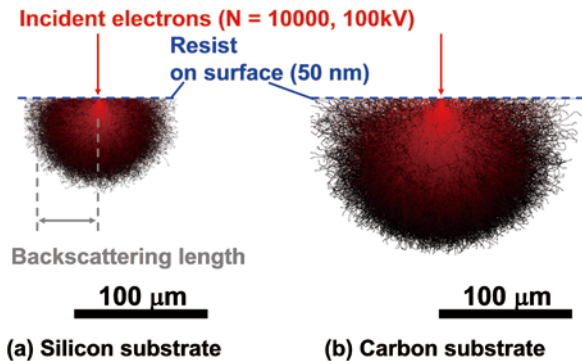


図5 モンテカルロシミュレーション結果

図6に各種基板を用いた878 Gdots/in.² (トラックピッチ27.7nm, ビットピッチ26.5nm) の高密度ドットパターンの解像結果を示す。前述のZEPレジストの低温現像(-10°C)を合わせて行った結果である。図6(a)のSi基板での結果と図6(b)の10nmのTa薄膜が付いたSi基板での結果を比較すると、10nmのTa薄膜は解像結果に影響を及ぼしていないことがわかる。そしてSi基板、図6(c)の石英基板、図6(d)のカーボン基板と基板構成材料の原子番号の平均値が低下するに従い、ドット間のつながりが改善し、解像度が向上していることが分かる。カーボン基板においては878 Gdots/in.²の密度において解像しており、低原子番号基板を用いることで解像度が向上することが確認できた。

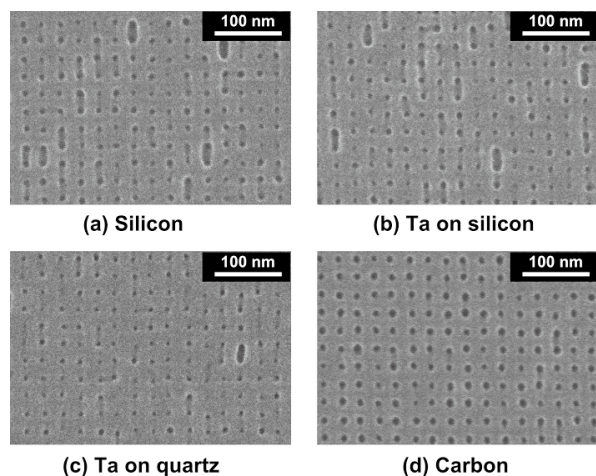


図6 各種基板での878Gdots/in.² (27.7nm×26.5nm) ドットパターンの解像結果SEM像

3.3 HSQレジスト

さらなる解像度の向上にはレジスト材料の変更を視野に入れなければならない。Hydrogen silsesquioxane (HSQ)はZEPレジストよりさらに高解像度なネガ型電子線レジストである。HSQはSi, O, Hで構成されるカゴ型の低分子モノマーであり、電子線照射部のネットワーク化が進行することによってアルカリ現像液に不要となる。さらに現像液に塩を添加することで解像度が向上することが知られている。

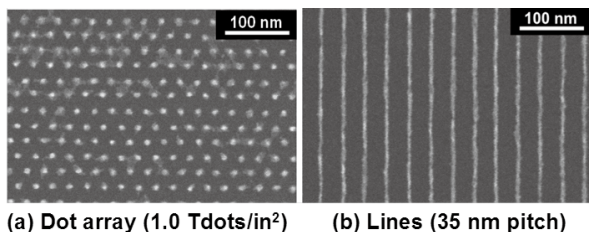


図7 HSQレジストの解像結果SEM像

図7にHSQレジストの塩添加現像での解像結果を示す。基板は石英基板を用い、現像はNaOH 0.1% - NaCl 4%水溶液を用いて行った。その結果、1.0 Tdots/in.² (23.6nm×27.3nm) の高密度ドットパターンと35nmピッチで7nm線幅の細幅ラインパターンを形成できた。1.0 Tdots/in.²という密度は、10nA以上の比較的大きい電流値であることと、円周配列パターンであることを考慮すると、類のない非常に高い密度であると考えている。ただしHSQレジストの塩添加現像は、ZEPレジストの低温現像と比較して1桁高い露光量が必要となることが課題である。

以上、現像条件・基板種類・レジスト種類の変更により電子線リソグラフィーの高解像度化が可能であることを示した。次章では、レジストパターンを形成した後の、ナノインプリントモールドの作製について説明する。

4. ナノインプリントモールドの作成⁽⁷⁾

4.1 マスターモールドの作成

図8にリフトオフ法を用いたマスターモールドの作成方法を示す。基板の上に樹脂層とHSQ層を積層してからZEPレジストを積層した。電子線露光は全てEBR-401試作機を用い、-10℃で低温現像を行った。その後ZEPパターンをマスクにHSQをCHF₃ガスでエッチングし、HSQをマスクに樹脂層をO₂ガスで選択的にエッチングしてアンダーカット形状を形成した。エッチングは全てICP-RIE装置を用いた反応性イオンエッチング

によって行った。続いてCrを真空蒸着した後、アルカリ溶液中で超音波を印加しHSQを溶解することで、パターン上面に付着したCrのみをリフトオフした。形成したCrパターンをマスクに基板をエッチングした後、Crを除去することでマスターモールドを作製した。

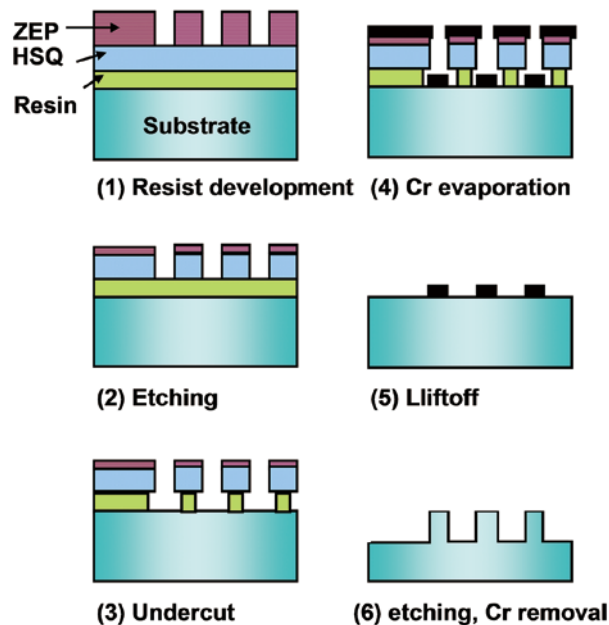


図8 マスターモールドの作成方法

図9に高密度 (366 Gdots/in.², 42 nmピッチ) マスターモールドの作製結果を示す。図9(a)はリフトオフ後のCrパターンである。アンダーカット形状を作製したことで、真空蒸着時に上面と基板面でCr膜が確実に分離され、リフトオフ時のパターン欠損を防止することができた。ZEPレジストパターンのみを用いてアンダーカット形状を作成しない場合は、49nmピッチにおいてもパターン欠損が発生した。図9(b)は作製したSiマスターモールドの傾斜断面SEM像である。50nm程度の深さを持つ凸ピラー状のモールドが形成されていることが分かる。

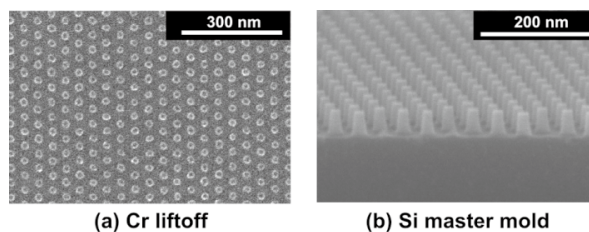


図9 マスターモールド (366 Gdots/in.²)のSEM像

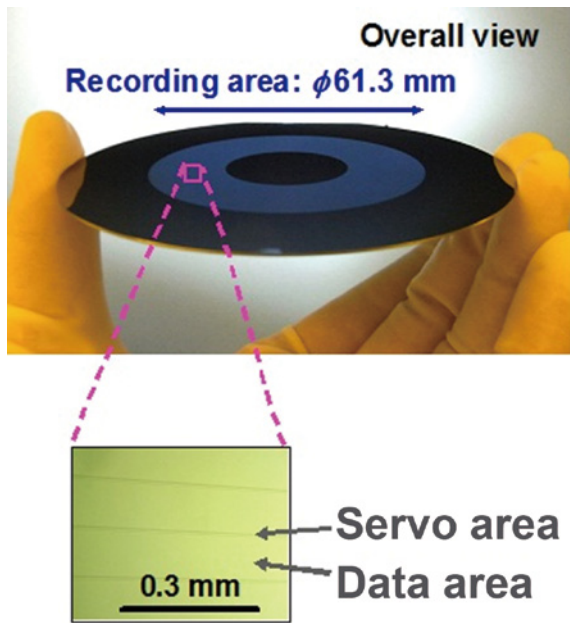


図10 大面積マスターモールド写真

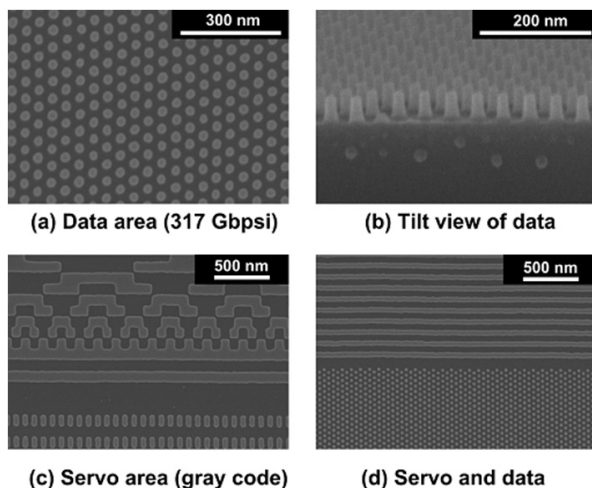


図11 大面積マスターモールドのSEM像

次に実際のハードディスクメディア応用を想定した、大面積かつサーボパターンを組み込んだマスターモールドの外観写真および光学顕微鏡像を図10に、SEM像を図11に示す。記録半径は2.5”ハードディスクに相当する半径13.56mm~30.65mmであり、記録密度は317 Gdots/in.² (42nm×48.5nm)である。図10の光学顕微鏡像に見られるように放射状のサーボエリアがデータエリアと交互に配置されている。図11のSEM像より、データエリアの小さいドットとサーボエリアの大きなパターンが共存できていることが分かる。ドット直径の平均値は25.5nm、ばらつきはσで1.9nmであり、大面積であっても均一なマスターモールドを作製できた。

4.2 石英モールドの複製

続いてマスターモールドからUV-NILとリフトオフを用いて石英モールドの複製を行った。マスターモールドは表面に離型層としてOptool DSX (ダイキン)をディップ法によりコーティングした。離型層を形成することで、紫外線硬化樹脂がマスターモールドに付着することなく剥離することが可能になる。UV-NILは自社開発の装置を用いて行った。UV-NIL樹脂としてPAK01 (東洋合成)をスピコートした後にマスターモールドと重ね合わせ、1kNで加圧しながら紫外線で硬化させた。UV-NIL樹脂の初期膜厚は、マスターモールドの開口率と高さに合わせて、インプリント後に20nm程度の残膜厚になるように調整した。インプリント後、2種類のプロセスでリフトオフに適したアンダーカット形状を作製した。

まず、パターン反転による石英モールドの複製方法を図12に示す。石英基板上に直接UV-NILを行い、インプリントパターン上にHSQをスピ塗布した。その後CF₄ガスでパターンの断面部までエッチバックを行い、HSQとUV-NIL樹脂が同時に露出する状態にした。そして露出したHSQをマスクにインプリント樹脂をO₂ガスで選択的にエッチングしてアンダーカット形状を作製した。以降はマスターモールドと同様にCrの真空蒸着、リフトオフ、エッチング、Cr除去を順に行うことで石英モールドを複製した。図13に上記のパターン反転を用いた石英モールドの複製結果を示す。図13(a)に示す72nmピッチのラインパターンを持つマスターモールドを用いた。このモールドを用いてインプリントを行った結果が図13 (b)であり、リフトオフとエッチングを経て作製された石英モールドのSEM像が図13 (c)である。細い凸形状のラインパターンから反転した、細い凹形状のラインパターンを持つ石英モールドが作成されている。次にこの石英モールドを用いて再び同様のパターン反転によって作成した石英モールドのSEM像が図13 (d)である。図13 (a)と図13 (d)を比較するとほぼ同じ形状が複製されている。このプロセス1回では反転形状のモールドが作成されるが、2回繰り返すことでマスターモールドと同一形状の複製ができることがわかる。

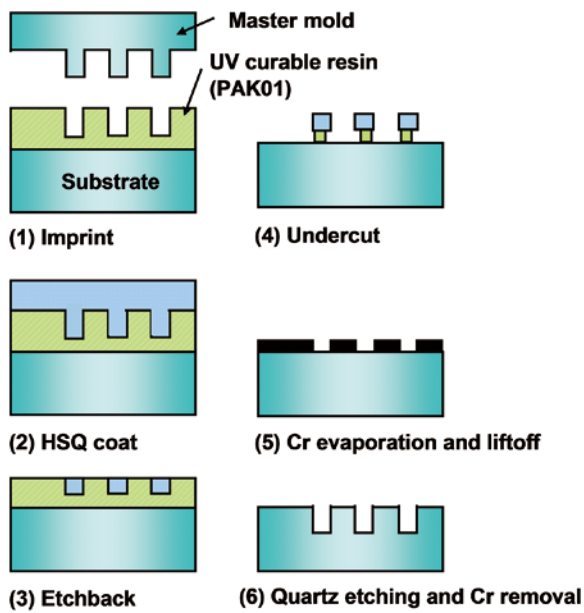


図12 パターン反転による石英モールド複製方法

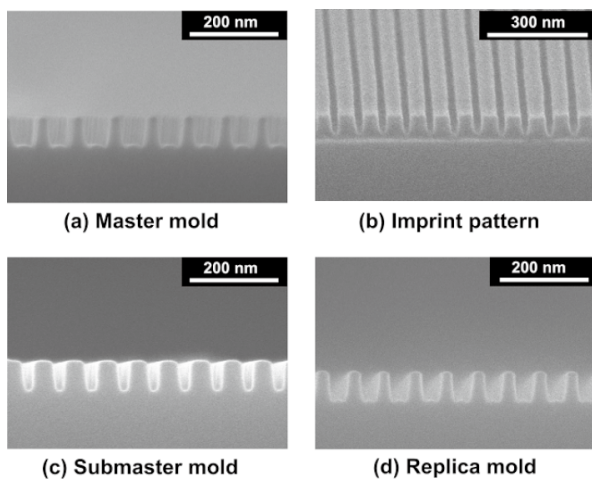


図13 パターン反転による複製結果SEM像

次にパターン反転を用いない石英モールドの複製方法を図14に示す。このプロセスでは樹脂層とHSQの積層構造の上にUV-NILを行った。続いてインプリントされたUV-NIL樹脂の残膜をO₂ガスで除去し(descum)、開口部にHSQが露出したインプリントパターンとした。作製したインプリントパターンをマスクにHSQをCHF₃ガスでエッチングし(HSQ breakthrough)、HSQをマスクに樹脂層をO₂ガスで選択的にエッチングすることでアンダーカット形状を形成した。以降はマスターモールドと同様にCrの真空蒸着、リフトオフ、エッチング、Cr除去を順に行うことで石英モールドを複製した。図15に上記のプロセスを用いた、石英モールドの複製結果を示す。図15 (a)に示す49 nmピッチの柱状ドットパターンを持つマス

ターモールドを用いた。このモールドを用いてインプリント後、エッチングにより作成したアンダーカット形状のSEM像が図15 (b)であり、リフトオフとエッチングを経て複製された石英モールドのSEM像が図15 (c)および図15 (d)である。ピラー形状のマスターモールドからホール形状のアンダーカットパターンを経て、ピラー形状の石英モールドが複製された。このプロセスでは同一トーンのモールドが一度の転写で複製される。

以上、マスターモールドに対して反転パターンおよび同一パターンを形成する石英モールド複製法を示した。最終的に求められる形状に応じて、プロセスを選択あるいは組み合わせる必要があると考えられる。

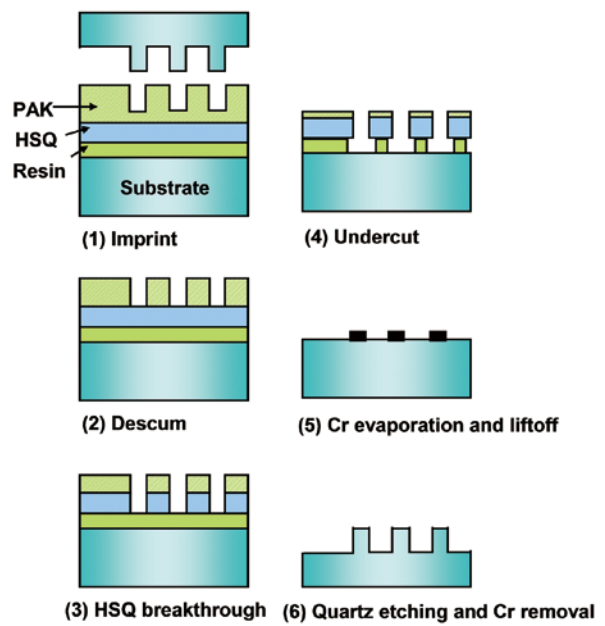


図14 パターン反転しない石英モールド複製方法

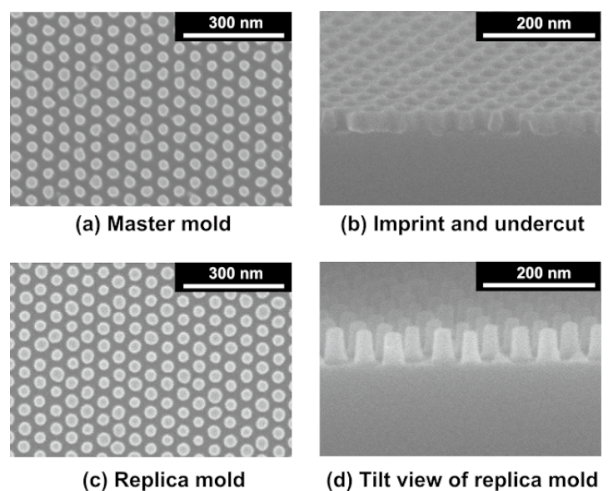


図15 パターン反転しない複製結果SEM像

4. まとめ

回転ステージ型電子線描画装置を用いた、1.0 Tdots/in.²までの高解像度電子線リソグラフィープロセス技術を紹介した。さらにリフトオフ法を用いてマスターモールドの作製および石英モールドの複製までが可能であることを示した。

これらのパターンは円周状に配列されたデータ部とサーボ部が同時に形成されており、パターンドメディアへの適用が可能である。また高解像度電子線リソグラフィープロセスや、任意の薄膜をパターンニングできるリフトオフ法は、ここで示した用途だけでなく広い範囲の微細加工に応用できると考えており、今後の発展に期待したい。

参 考 文 献

- (1) X. Yang, Y. Xu, C. Seiler, L. Wan, and S. Xiao: "Toward 1 Tdot/in.² nanoimprint lithography for magnetic bit-patterned media: Opportunities and challenges" J. Vac. Sci. Technol. B 26 (2008) 2604.
- (2) H. Kitahara, Y. Uno, H. Suzuki, T. Kobayashi, H. Tanaka, Y. Kojima, M. Kobayashi, M. Katsumura, Y. Wada, and T. Iida: "Electron Beam Recorder for Patterned Media Mastering" Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 06GE02.
- (3) S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom: "Imprint of sub - 25 nm vias and trenches in polymers" Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 3114.
- (4) J. Haisma, M. Verheijen, and K. Heuvel: "Mold - assisted nanolithography: A process for reliable pattern replication" J. Vac. Sci. Technol. B 14 (1996) 4124.
- (5) T. Okada, J. Fujimori, M. Aida, M. Fujimura, T. Yoshizawa, M. Katsumura, and T. Iida: "Enhanced resolution and groove-width simulation in cold development of ZEP520A" J. Vac. Sci. Technol. B 29 (2011) 021604.
- (6) T. Okada, M. Aida, J. Fujimori, M. Katsumura, and T. Iida: "High-Density Electron-Beam Recording of Circumferentially Aligned Dots by Using Substrates with Low Atomic Numbers" Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 016502.
- (7) T. Okada, J. Fujimori, and T. Iida: "Nanoimprint Molds with Circumferentially Aligned Patterns Fabricated by Liftoff Process" Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 126502.

筆 者 紹 介

岡田 健見 (おかだ たける)

研究開発部 EL研究部。
プラズマディスプレイパネル、微細加工技術の開発を経て、現在は有機EL照明の開発に従事。

藤森 二郎 (ふじもり じろう)

研究開発部 第2研究部。
光ディスクプロセス開発・装置外販、プラズマディスプレイパネルの開発を経て、現在は微細加工技術の開発に従事。

田中 浩 (たなか ひろし)

研究開発部 第2研究部。
電子線描画装置の主に電子光学系の開発を経て、現在は微細加工技術の開発に従事。

北原 弘昭 (きたはら ひろあき)

研究開発部 第2研究部。
回転ステージ型電子線描画装置の開発と、それを用いた微細加工技術の開発を経て、現在は微細加工技術応用研究に従事。

飯田 哲哉 (いいた てつや)

研究開発部 第1研究部。
光ディスクの開発、電子線描画装置とそれを用いた微細加工技術の開発を経て、現在はHEED-HARP高感度撮像素子の開発に従事。