

令和元年6月7日現在

機関番号：32678

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H07158

研究課題名(和文)レジスト塗布時に発生する膜厚ムラの形成機構モデル化および抑制指針の獲得

研究課題名(英文) Modeling and suppression of the striation formation arising during spincoating of photoresist films

研究代表者

白鳥 英 (Shiratori, Suguru)

東京都市大学・工学部・講師

研究者番号：10803447

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はMEMS等の微細加工技術におけるレジスト膜の塗布工程で発生する放射状のストリウムラ(striation)の形成機構を解明し、回避・抑制指針を獲得することを目的としたものである。線形安定性解析、時間発展計算、およびスピコート中の膜厚変化のリアルタイム測定の多面的なアプローチから、striationの形成機構は濃度差マランゴニ・ベナル不安定性の回転場での派生形である、との仮説を強く支持する結果を得た。striationの回避・抑制指針として、蒸気圧が低く樹脂との表面張力差が小さい溶媒を選択するのが望ましい。同一溶媒でも初期濃度の調整によってstriationを抑制できる可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の研究では、流れの安定性解析は極めて単純な流れ場に対してしか行われてこなかった。本研究は、この理論・方法論を産業応用職の強い分野に適用した点に学術的特色がある。また、社会的には、膜厚ムラの回避・抑制指針として、専門分野の異なる技術者でも一般的に入手しやすい情報に基づいた指針を提供した点に意義がある。

研究成果の概要(英文)：This work is aimed at obtaining the guideline to avoid /suppress the so-called "striation" which is radial spoke-like thickness undulation generated during spin-coating of resist films, by elucidating the formation mechanism thereof. From the linear stability analysis, time evolution calculation, and real-time measurement of film thickness change during spin coating, the formation mechanism of striation is a derivative form of the well-known solutal Marangoni-Benard instability. As a guideline for the solvent selection, solvents of low vapor pressure and/or small surface-tension difference are preferable. In addition, it was found that adjusting an initial concentration could suppress the striation.

研究分野：流体工学

キーワード：液膜塗布 流れの安定性 マランゴニ効果

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

### 1. 研究開始当初の背景

MEMS や半導体デバイス等の微細加工技術を利用した製法では、感光性樹脂と揮発性溶媒から成るレジスト膜をシリコンウェハ等の基板に塗布する工程があるが、塗布工程中の様々な物理要因によって最終的なレジストの膜厚分布が不均一になる場合がある。特に、MEMS 分野ではレジスト膜を最終的な製品構造物として利用する機会が多く、膜厚不均一はデバイスの寸法精度低下に直結する課題となっている。発生する膜厚不均一には幾つかの形態があるが、基板中央から外周部に向かう放射状のスジムラ (以下 striation) は、基板全域にわたって発生するため、品質への影響が極めて大きく、このムラの回避・抑制指針が強く求められている。Striation の形成要因として、既往の研究では Marangoni-Bénard 不安定性として知られる流れの不安定性現象と本質的に同種の現象であるとの仮説が立てられているが、striation を回避・抑制するための具体的な指針は得られていなかった。

### 2. 研究の目的

そこで、本研究では striation の発生メカニズムを解明して、その回避・抑制指針を獲得することを目的とした。

### 3. 研究の方法

基本方針として、striation の形成機構が Marangoni-Bénard 不安定性 (以下 MB 不安定性) の回転場での派生形であるとの仮説に基づいて、これを実験と数値解析の両面から検証するアプローチとした。仮説を支持する結果が得られて確度が高まれば、MB 不安定性の駆動力を低減する方向で striation の回避・抑制指針を提言できる。

実験では、striation が発生する様子をリアルタイムに捉えるため、スピコート上部に干涉膜厚計を設置し、スピン中の膜厚の時間変化を測定する。得られたデータを時間-周波数解析することで、striation の発生有無や形成過程を議論した。

数値計算では、まず仮説に基づいて濃度差マランゴニ効果を考慮した数理モデルを定式化し、線形安定性解析を行って不安定性の発生臨界マランゴニ数を算出した。また、スピコート中のマランゴニ数の過渡変化を予測するために、膜厚方向 1 次元の濃度分布の時間発展を遠心力と溶媒蒸発による減膜を考慮して計算した。

### 4. 研究成果

まず、線形安定性解析では、基板回転が無い場合は純粋な MB 不安定性が発現するのに対して、基板回転がある場合は MB セルが半径方向に伸長したモード (図 1) が発現する結果となり、不安定化する波長についても実際の striation の特徴と整合した。遷移臨界マランゴニ数については、想定するレジスト膜の物性値とスピコートの運転条件の範囲内では純粋な MB 不安定性の場合と同程度であった。

膜厚方向 1 次元の濃度分布の時間発展計算によってスピコート中のマランゴニ数の過渡変化を予測したところ、回転開始から極めて早期にマランゴニ数が数桁上昇して極大を取った後に再び 1 桁程度減少すると予測され (図 2)、スピコート中に複数の遷移臨界を跨ぐ可能性が示唆された。

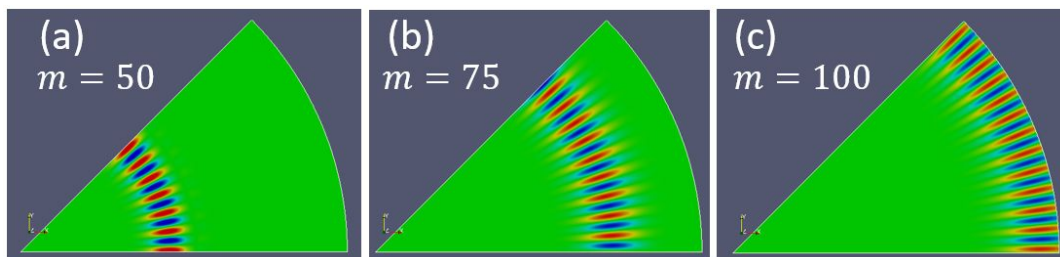


図 1 線形安定性解析で得られた不安定擾乱(濃度場)の空間構造。(a) 角波数  $m=50$ , (b)  $m=75$ , (c)  $m=100$ .

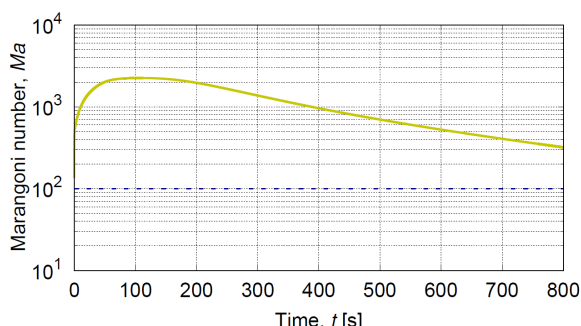


図 2 スピコート中のマランゴニ数の過渡変化の予測。回転開始から極めて早期にマランゴニ数が数桁上昇して極大を取った後に再び 1 桁程度減少する。

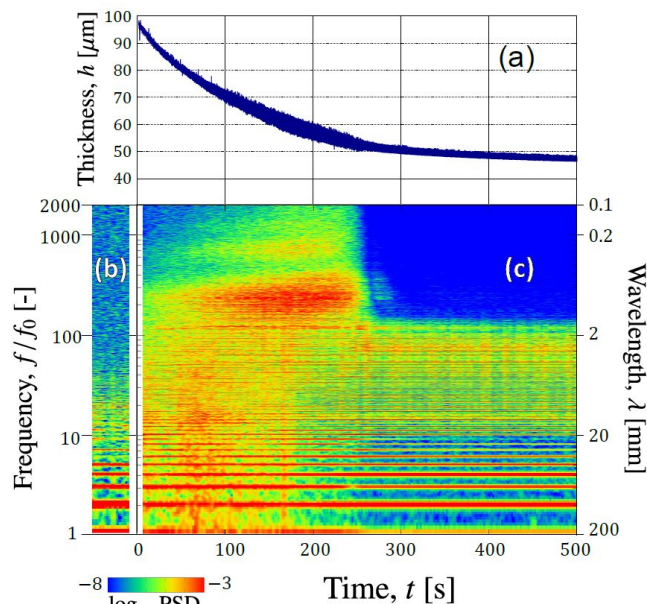


図3 (a) 定点固定で測定した膜厚の時間変化。(b) 基板のみを回転させた場合の反射光強度の時間系列データの時間周波数解析結果。(c) データ(a)の時間周波数解析結果。

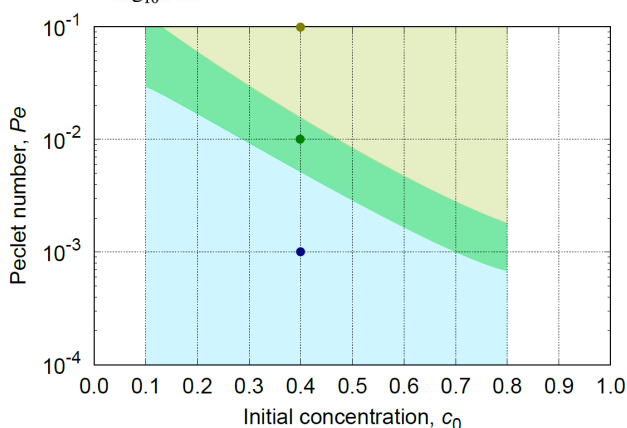


図4 ペクレ数と初期濃度を変えた場合のマランゴニ数の過渡変化の分類。青色領域：マランゴニ数が一度も臨界値に達しなかった条件。緑色領域：マランゴニ数が一旦臨界値を超えた後、亜臨界如何に低下した条件。茶色領域：マランゴニ数が一旦臨界値を超えた後、超臨界を保ち続けた条件。

実験では、スピコート中のレジスト膜厚の時系列変化を白色干渉計にて測定することで、striationの発生による膜厚分布の時空間変動を捉えた。これを時間周波数解析した結果(図3)、回転開始から極めて早期にstriationの形成が始まっていると推察され、その後の過程で膜厚分布が複雑な時空間変動を呈することが明らかとなった。特に、過渡変化において比較的短波長成分が一旦強まった後に突然消失する現象が確認されたが、これは序盤のマランゴニ数の上昇に伴って複数段階の遷移が起こり、プロセス後半でマランゴニ数が減少して、ある段階の遷移臨界を下回ったことに対応すると示唆される。

これらの結果から、striationの形成機構がMB不安定性の派生形であるとの仮説が強く支持され、これを回避・抑制するための溶媒種の選定指針として、蒸気圧が低く、樹脂との表面張力差が小さいものが望ましいと提言するに至った。また、同一溶媒種においても、図4のように初期濃度によってプロセス中の最大マランゴニ数が異なり、初期濃度の調整によってもstriationを抑制できる可能性を示した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

白鳥 英、島野 健仁郎、永野 秀明、遠心力場での液膜流れに関する線形安定性解析、ながれ、査読無、36巻、2017、371-375

URL: [http://www.nagare.or.jp/download/noauth.html?d=36-6\\_tokushu4.pdf&dir=103](http://www.nagare.or.jp/download/noauth.html?d=36-6_tokushu4.pdf&dir=103)

〔学会発表〕(計4件)

Suguru Shiratori, Hideaki Nagano, Kenjiro Shimano; "Linear stability analysis on liquid film flow on the rotating disc," The 12th European Fluid Mechanics Conference (EFMC-12), 2018

白鳥 英、島野 健仁郎、永野 秀明、「回転基板上的液膜流れにおけるマランゴニ数の過渡変化」、日本流体力学会年会、2018年

白鳥 英、島野 健仁郎、永野 秀明、「薄液膜の塗布時に発生する放射状スジムラの形成機

構」, 日本マイクログラビティ応用学会第 29 回学術講演会, 2017 年  
白鳥 英, 島野 健仁郎, 永野 秀明, 「遠心力場における液膜流れの線形安定性解析」, 日本  
流体力学会年会, 2017 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

## 6. 研究組織

(1) 研究分担者: なし

(2) 研究協力者: なし

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。