

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01494

研究課題名(和文)高分子ナノ集合体の自己整合配列に基づく3次元ナノ構造の創成

研究課題名(英文) Fabrication of three dimensional polymer aggregate structure based on self-align arrangement

研究代表者

河合 晃 (Kawai, Akira)

長岡技術科学大学・工学研究科・教授

研究者番号：00251851

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,500,000円

研究成果の概要(和文)：レジストパターンの形成過程で生じたLERが最終的なデバイスの性能を左右する。本研究では、レジスト表面にTMAH現像液を滴下し、CLMSを用いて溶解過程を解析した。その結果、レジスト露光部の溶解初期に、レジスト/基板界面でTMAHの局所的な凝縮が生じ、不均一に存在することを見出した。また、局所的な凝縮部分から優先的に溶解が進むことが分かった。この界面付近のTMAHの凝縮が未露光分でのレジストパターンのLER形成の主要因となる。また、減圧法により残留溶媒を除去することでレジスト膜内の浸透パスが均一になり、レジスト/基板界面におけるTMAHの凝縮も均一になり、LER低減を実現させた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

レジストパターンのLERはレジストの溶解過程で生じ、実際の溶解過程を解明することは、学術的に意義が大きい。特に、レジスト露光部におけるTMAHの浸透及び局所的凝縮はLERの起源となるため、これらをコントロールすることによってLERの低減が期待できると考えた。本研究ではフォトリソレジスト露光部におけるTMAHの浸透の面からLERを低減することを主目的とした。具体的には、レジスト内の残留溶剤を真空乾燥によって除去し、浸透チャネルを均一化することによってLERの低減を実現させた。この現像パスによるLER制御は、学術的にも意義が大きく、今後の半導体デバイスの早期実現に大きく寄与すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The LER generated in the process of forming the resist pattern determines the performance of the final device. In this study, TMAH developer was dropped on the resist surface and the dissolution process was analyzed using CLMS. As a result, it was found that local condensation of TMAH occurred at the resist / substrate interface at the initial stage of dissolution of the resist exposed portion, and the TMAH was non-uniformly present. It was also found that dissolution proceeded preferentially from the locally condensed portion. Condensation of TMAH near this interface is a major factor in the formation of LER in the resist pattern in the unexposed portion. In addition, by removing the residual solvent by a vacuum system, the permeation path in the resist membrane became uniform, and the condensation of TMAH at the resist / substrate interface became uniform, and LER reduction was realized.

研究分野：微細加工技術

キーワード：リソグラフィ フォトリソレジスト 高分子集合体 原子間力顕微鏡 走査型共焦点レーザー顕微鏡 半導体集積回路 浸透 膨潤

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

レジストパターンのラフネス（LER : line edge roughness）は、高分子集合体のナノ配列メカニズムを敏感に反映している。エッチングにおける金属もしくは誘電体パターンへもナノスケールで転写する。そのためトランジスタのゲート幅の変動を引き起こし、閾値電圧  $V_{th}$  などの重要なデバイス特性に影響する。このような LER とデバイス性能の研究例として、デバイス off 時の電流とデバイス ON 時の飽和電流の LER による変動や、デバイス閾値電圧の LER 変動などがある。パターン幅に対して LER の値が相対的に大きくなることで、デバイス特性の変動は顕著になる。ここで重要な点は、レジスト溶解過程で生じたラフネスがデバイスの性能を左右するという点である。よって、パターン幅が狭くなるほど、LER は小さな値が求められる。現在までに、レジストの露光部に関する研究はこれまでに様々な研究が行われてきた。特にフォトレジスト露光部の溶解に関してはパターン形成に大きくかかわるために、レジスト樹脂の溶解モデルが検討されてきた。レジスト露光部の溶解の解析として、光干渉計による溶解中の膜厚変化測定が多く用いられてきた。これは溶解中のレジスト上面と基板と接触しているフォトレジスト底面からの光の干渉を測定するものであって溶解の内部を解析しているとは言えない。また、SEM などでの観察はフォトレジストの溶解が終了した後の観察となるため、溶解の過程を解析しているとは言えない。これらの観点から、高分子集合体の配列制御を行い、その溶解メカニズムから LER の低減プロセスを構築する必要性が出てきている。

### 2. 研究の目的

レジストパターンの現像時の溶解メカニズム解析において、従来までの研究で欠けていた溶解過程のダイレクト解析がレジスト溶解プロセスの全容解明に不可欠である。本研究では走査型共焦点レーザー顕微鏡（CLSM: conformal laser scanning microscope）を用いてパターン現像時の溶解過程におけるレジスト膜内部のリアルタイム解析を実施する。特に、図 1 に示すように、高分子集合体の凝集配列制御の観点から、メカニズム解析と最適化を実施することを目的とする。これまでの研究ではレジスト未露光部が LER の原因であるとされてきたのに対し、本研究では、TMAH 現像液が溶解初期にレジスト露光部に浸透し、局所的に凝縮した TMAH が LER の起源となることを見出している。TMAH 現像液はレジスト膜内の高分子集合体間のナノチャンネルを通過して浸透していく。そのため、この TMAH 浸透及び局所的な凝縮をコントロールすることによって LER の低減が見込まれる。特に、レジスト中の残留有機溶媒を真空乾燥によって除去し、浸透パスであるナノチャンネルを均一化することによって LER を低減できることを示す。

### 3. 研究の方法

レジスト現像時の溶解課程をリアルタイム解析するために、最近では高速原子間力顕微鏡を用いて、溶解中のフォトレジスト表面状態の直接観察を行った報告がなされている。しかし、レジスト膜表面のみのアプローチであり、フォトレジストの溶解中の膜内挙動は明らかとなっていない。本研究では共焦点レーザー顕微鏡(CLSM)を用いることで、レジスト溶解中の膜内挙動の解析を行った。

図1に CLSM によるレジスト露光部の溶解過程の模式図を示す。共焦点レーザー顕微鏡においては、レーザーがカバーガラスを介してサンプルに入射することを想定して光路設計がなされている。そのため本研究ではレジストを塗布する基板としてカバーガラス (Matsunami, C024241) を用いた。カバーガラス上にレジストサンプルを成膜し、I 字状に露光を行った。その後 CLSM のステージに設置し 0~2.38wt%TMAH を滴下しその時間変化の観察を行った。その際に前節で示したようにサンプルを光学的にスライスすることで3次元的に解析を行った。この方法により、レジスト膜の現像溶解過程をリアルタイムで解析することが出来る。

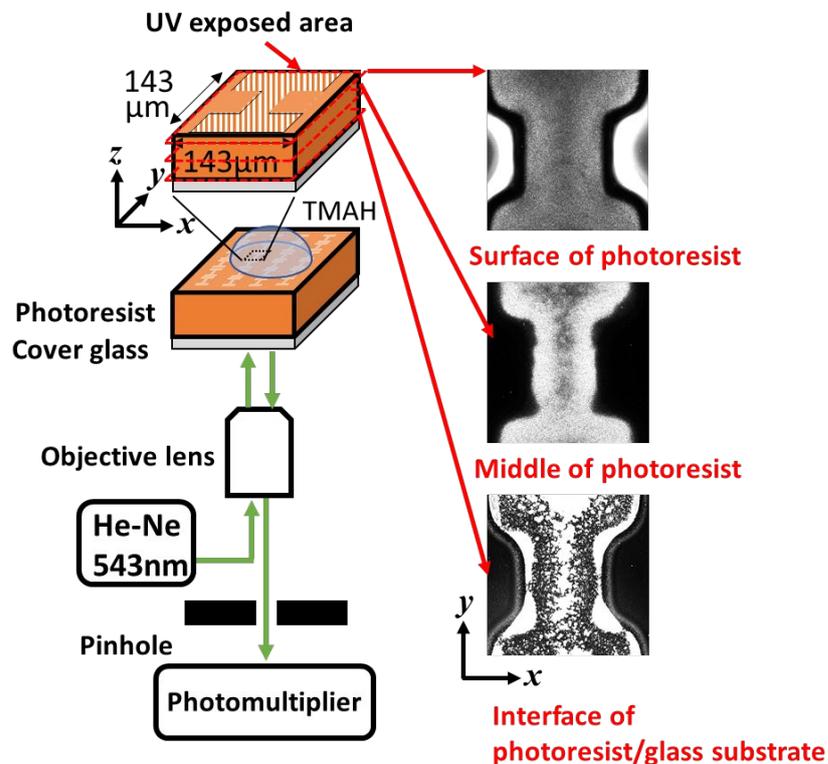


図1 走査型共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM) によるレジスト膜の現像挙動解析

#### 4. 研究成果

プリベークを施したレジスト膜に現像液である tetramethylammoniumhydroxide (TMAH)水溶液を滴下し、その溶解過程を CLMS で解析した。その結果、レジスト露光部の溶解初期においてレジスト/基板界面に TMAH の局所的な凝縮が生じ、不均一に分布することを見出した。また、この凝縮近傍から優先的にレジスト溶解が進むことを明らかにした。この優先的な溶解領域ではレジスト未露光部に TMAH 現像液が長く接触するため、未露光部の溶解が促進されてレジストパターンの LER 形成の要因となることを見出した。この TMAH 現像液の局所的な凝縮は、レジスト膜中の残留有機溶媒が TMAH 現像液の浸透チャンネルを遮ることで生じると考えられ、高分子集合体のナノ配列が浸透チャンネル形成に深く関わっていることが推察される。さらに、レジスト膜内の残留溶媒濃度を調整することで、浸透チャンネル分布を均一にすることを目指した。具体的には、真空処理によって有機溶媒をレジスト膜中から除去して CLMS で解析した。そして、真空処理したレジスト膜では、浸透チャンネルが均一となりレジスト/基板界面での TMAH の局所的均一凝縮に寄与していることを突き止めた。真空処理の場合、TMAH 現像液の浸透及び凝縮が均一であることから、LER も低くなることが期待できる。実際に真空処理したレジストパターンの LER 値は、通常のプリベークした膜と比較して 67.6%低いことが明らかとなった。以上の結果から、レジスト中への TMAH 現像液の浸透制御によってレジストパターンの LER 低減を達成できた。

実験として、真空チャンバー内で真空乾燥を行い、レジスト中の溶媒の除去を行った。真空チャンバー内の圧力は 8MPa である。フォトマスクを介し UV 露光を行い I 字状の露光部をレジスト膜内に形成した。その後、PEB 処理を行った。レジスト膜厚は光干渉式膜厚計にて測定を行った。CLSM 解析では z 軸方向に 380nm ずつ光学的にスライスし、これを時間的に連続して画像を取得した。現像液濃度として、0.119wt%をフォトレジスト上に滴下し観察した結果を図 2 に示す。

本研究では、レジスト膜の溶解初期におけるレジスト/基板界面での TMAH の局所的な凝縮が LER の起源となることを明らかにした。さらに、高分子集合体のナノ配列を制御し、残留溶媒を効果的に除去することで TMAH の局所的な凝集を均一に分散させることで LER を低減した。本研究はさらなる微細化を伴う次世代リソグラフィ技術の開発及び既存リソグラフィ技術の延命化に寄与する。

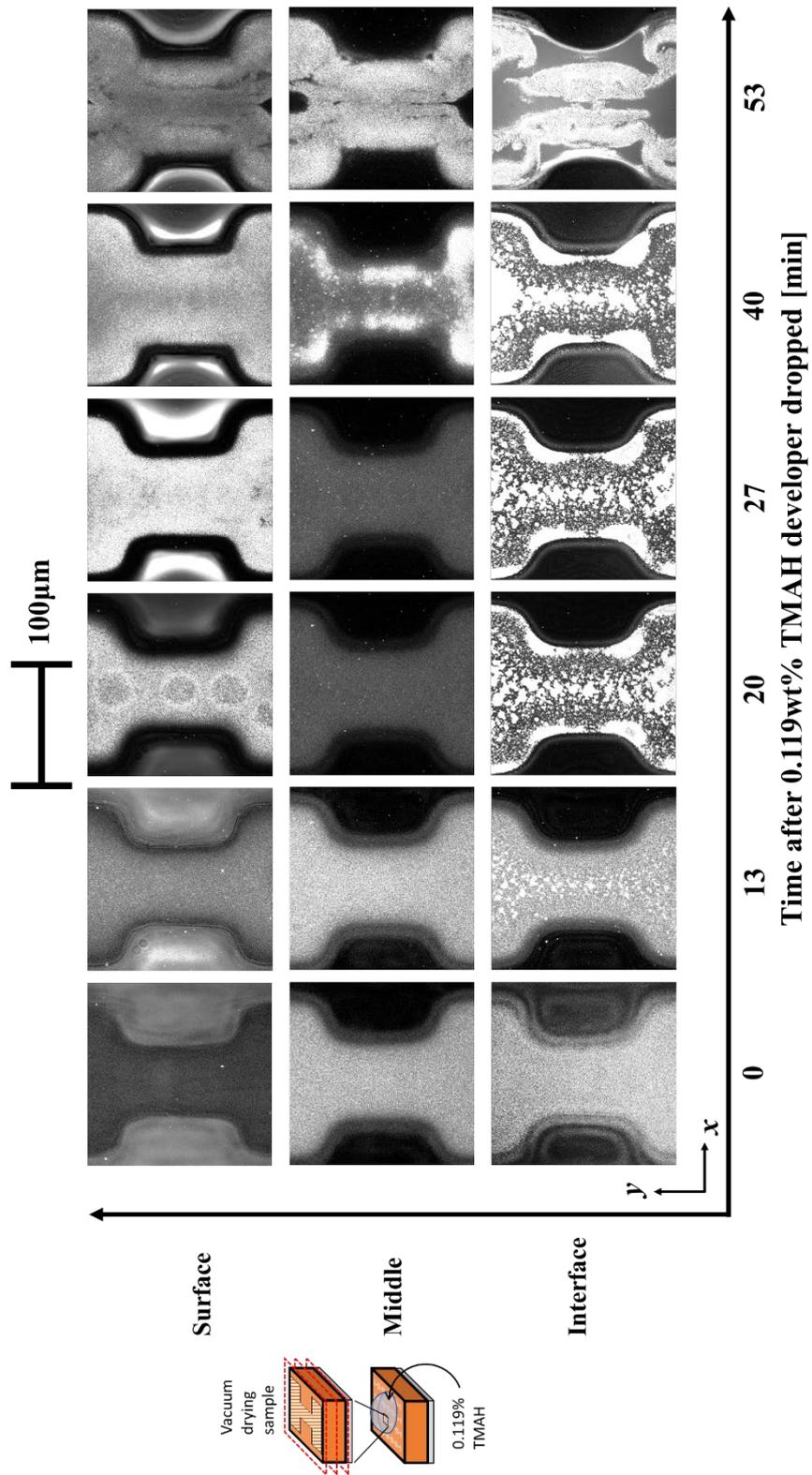


図2 CLMSによるレジスト膜の溶解過程のリアルタイム解析 (0.119wt%TMAH)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Tsukasa Sugawara, Isao Hirano, Kensuke Kobayashi, Akira Kawai	4. 巻 32
2. 論文標題 Application of Polyimide Porous Membrane to Photopolymer Filter	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 791-794
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsukasa Sugawara, Hiroyoshi Sago, Akira Kawai	4. 巻 31
2. 論文標題 In-Situ Observation of Permeation Behavior and Structural Analysis of Polyimide Membrane with Electrical Properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 735-738
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Tsukasa Sugawara, Jun Koshiyama, Akira Kawai	4. 巻 31
2. 論文標題 Novel Fabrication of Three-Dimensional Homogeneous Microporous Polyimide Membrane	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 437-440
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Hirom Takemi, Akira Kawai
2. 発表標題 Local condensation of TMAH developer at photoresist/glass interface analyzed by using confocal laser scanning microscope
3. 学会等名 SPIE2020 Microlithography（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Keita Hasegawa, Akira Kawai
2. 発表標題 Adhesion Improvement of Photoresist; Destruction Mode Analysis
3. 学会等名 SPIE2020 Microlithography (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ryosuke Sato, Akira Kawai
2. 発表標題 Fabrication of MOS Transistor Array Pattern on i-line Photoresist Film By the Hyblid Lithography
3. 学会等名 GIGAKU conference 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 河合 晃	4. 発行年 2018年
2. 出版社 R & D支援センター	5. 総ページ数 185
3. 書名 レジスト材料・プロセスの使い方ノウハウとトラブル解決	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	加藤 有行  (Kato Ariyuki)  (10303190)	長岡技術科学大学・工学研究科・准教授   (13102)	

## 6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	木村 宗弘  (Kimura Munehiro)  (20242456)	長岡技術科学大学・工学研究科・教授    (13102)	
研究分担者	田中 久仁彦  (Tanaka Kunihiko)  (30334692)	長岡技術科学大学・工学研究科・准教授    (13102)	
研究分担者	進藤 怜史  (Shindo Hitoshi)  (90826223)	長岡技術科学大学・工学研究科・助教    (13102)	削除：2019年1月28日

## 7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

## 8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------