

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2007～2008 年度

課題番号：19360157

研究課題名(和文) ナノスケールで制御された凝集構造を有する 25 nm サイズの微細レジストパターン開発

研究課題名(英文) Resist pattern development in 25nm size by condensation control in nanometer scale

研究代表者

河合 晃 (KAWAI AKIRA)

長岡技術科学大学 准教授

研究者番号：00251851

研究成果の概要：

原子間力顕微鏡を用いて、ナノスケールのレジストパターンの凝集構造制御を実験的に試み、理想的な凝集構造の構築を目指した。実験では、レジストパターンへTipを近づけることにより非接触変形させて歪みを測定した。よって、微細レジストパターンを密に配置すると、それだけで変形が生じることを実証にした。また、レジストパターンの吸着水を変化させることで、表面の凝集構造を変化させることに成功した。また、現像および液浸リソグラフィに重要となるナノバブル検出および特性解析が可能となった。以上の成果により、25nmサイズの微小レジストパターンデザインの最適化を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
19 年度	10,200,000	3,060,000	13,260,000
20 年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
年度			
年度			
年度			
総 計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子デバイス・電子機器

キーワード：レジストパターン、付着力、原子間力顕微鏡、半導体集積回路、高分子集合体、リソグラフィー、ナノバブル

1. 研究開始当初の背景

近年、システムLSIおよびNAND型Flashメモリに代表されるULSIは、その高集積化と高性能化が加速され、2012年には設計ルールが25nmである微細デバイスの実用化が期待されている。(The International Technology Roadmap for Semi-conductors, ITRS2006) ここで、リソグラフィー技術におけるレジスト

パターンは、10～20nmサイズの高分子集合体の凝集に起因するラインエッジラフネス(LER)、および付着性の低下(A. Kawai, *Microelectronic Engineering*, 83, 659-662 (2006))が問題となっている。また、光リソグラフィーの延命化として、新たに液浸露光プロセス(H. Ito and C.G. Willson, *Polym. Eng. Sci.* 23, 1012 (1983))の実用化が加

速され、気泡付着のような、溶液中でのレジストパターンの凝集性に対して、過酷とも言える要求が年々高まってきている。現在、国内外では、様々な学会（高分子学会、接着学会、フォトポリマー懇話会、SPIE, MNE, EIPBN, MNC）で微細レジスト材料の構築および高精度化が議論されている。しかしながら、本研究のように、AFMを用いたレジストパターンの付着・凝集性の解析は他に研究例がなく、今後のレジストパターンの高精度化においては不可欠な研究項目である。また、本研究は、これらの学会において、数々の受賞および招待講演の実績を有しており、重要課題として注目されている。

2. 研究の目的

これまでにH10～12年度およびH13～15年度の科学研究費補助金・基盤研究(C) (一般), H16～17年度の萌芽研究およびH16～H18年度の科学研究費補助金・基盤研究(B) (一般) (実施中)において、微細レジストパターンの凝集・付着性に関わる問題について研究を進めてきた。具体的には、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、レジストパターンの付着性を支配する要因、個々の高分子集合体間の相互作用力を実験的に明確にしてきた。レジストパターンには、微細サイズのVacancyが存在することを新たに見出した。これらにより、加工精度が高く付着性も良好なレジスト材料の設計モデルを構築し、35nmサイズの微小レジストパターンの最適化を実施してきた。しかしながら、今後は、25nmサイズといった、高分子材料としては極限に近いサイズでのパターン形成が求められており、ナノスケールでの凝集構造の制御が重要視されている。このような背景に基づき、本研究では、AFM等を用いて、これらのナノスケールの凝集構造の制御を実験的に試み、理想的な凝集構造を有する微細レジストパターンの構築を目的としている。

3. 研究の方法

ここでは、AFMを用いて、レジストパターンの非接触変形、およびレジスト膜上に付着したナノバブル像を観察するとともに、高分子集合体の凝集挙動に注目する。具体的な研究目的は、以下のとおりである。

- (1) レジストパターンに生じる非接触変形量
- (2) レジスト膜から放出されるナノバブルの解析
- (3) 凝集構造の制御に基づくレジストパターン設計指針の確立

これにより、25nmサイズのレジストパターンの凝集構造の設計および設計指針を明確にする。

4. 研究成果

原子間力顕微鏡を主体として、ナノスケールパターンの非接触変形、ナノバブルの特性解析、高分子集合体の凝集制御を実施した。詳細は、後述の学術論文にて公表済みである。

(1) ナノスケールパターンの非接触変形

固体間にはファンデルワールス力が働くため、非接触領域で何らかの変形が生じるものと考えられる。ここでは、図1のような原子間力顕微鏡を用いて、非接触相互作用力を測定する。

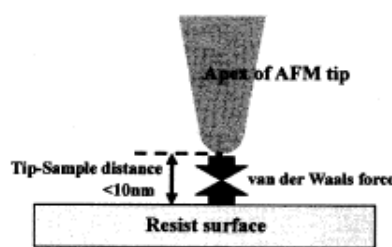


図1 原子間力顕微鏡の相互作用

針とレジスト膜表面に働く力は、図2のように距離の関数として測定できる。測定点によっては、約8 nmの距離から相互作用が働いており、このように凝集したレジスト間には力が働くこととなる。

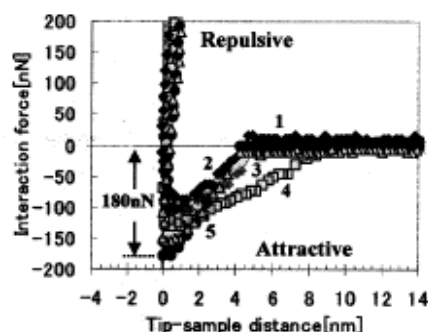


図2 針とレジスト表面間の相互作用力

図3のように、この相互作用力をレジストパターン先端に作用させた場合、生じる変形量（歪み）を有限要素法により求めた。また、図4にあるように10%の歪みが生じる相互作用力は、30nm線幅で約0.1nNであり、図2の結果からは十分可能性があることとなる。25nm以下のサイズにあるとさらに顕著な歪みになることが予測できる。

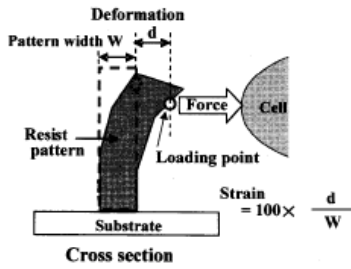


図3 相互作用力によるレジスト歪み

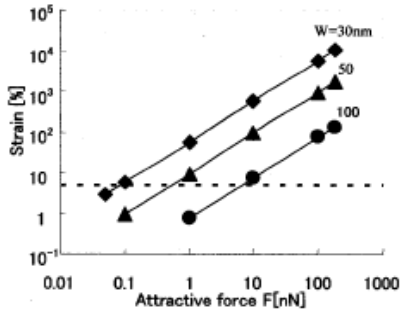


図4 有限要素法による力-歪み曲線

(2) ナノバブルの凝集制御

原子間力顕微鏡を用いることで、液中の微小気泡を観察する技術は盛んに実施されている。

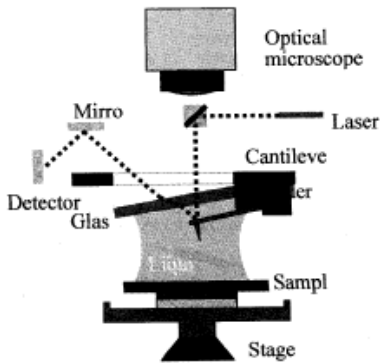


図5 原子間力顕微鏡のナノバブル測定系

ここでは、純水中に生じるナノバブルの凝集挙動について、実験実証した。図5は、原子間力顕微鏡によるナノバブルの測定系を示している。針とレジスト膜表面間に液体のメニスカスを生じさせ、その中でナノバブル観察を行う。図6には実際に測定したナノバブルの像である。球形のナノバブルが明確に観察できる。このナノバブルの頂点に針を押し込むことで、バブルの弾性等の性質を検証する。

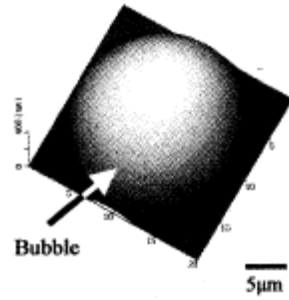
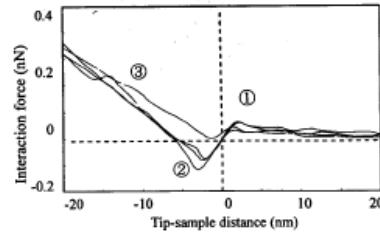
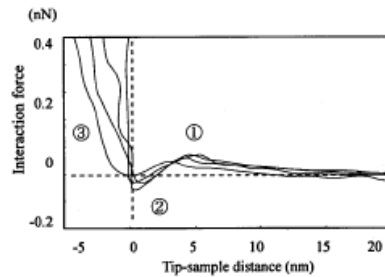


図6 ナノバブルの形状観察

図7にはナノバブルへの針の押し込み結果と、レジスト膜への針の押し込み結果を比較している。ナノバブルへの針の押し込みは比較的容易であり、レジスト膜へはヤング率に応じた深さしか押し込まれないことが分かる。このように、押し込み試験によって、ナノバブルの同定が可能となった。



ナノバブルへの針の押し込み特性



レジスト膜への針の押し込み特性

図7 原子間力顕微鏡による針の押し込み特性

(3) 高分子集合体の凝集制御

レジストなどの高分子材料は、サイズが10~50nmの微細な高分子集合体から構成されている。よって、25nmサイズ以下になると、この高分子集合体の制御が高品位なパターン形成には不可欠となる。ここでは、溶液の乾燥過程に生じるラプラス力により、高分子集合体の配列が変化する様子を実験的に検証した。図8は、レジストパターン表面のプロファイルである。湿度を変化させることに

より、表面の吸着水膜厚が変わりラプラス力が働く。湿度変化によって、約 10nm 程度の凹凸変化が生じることが明確となった。

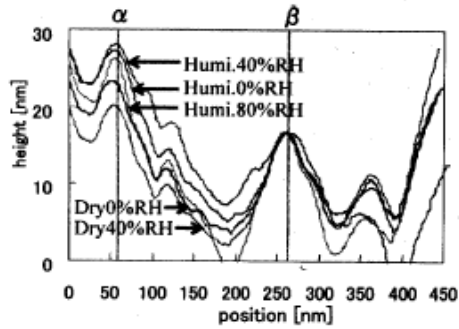


図 8 湿度変化に伴うレジスト表面形状変化

このプロファイルから、高分子集合体の凝集イメージを作成できる。図 9 には、高分子集合体の断面構造モデルを示している。このように、ナノスケールでの凝集制御が、今後の 25nm 以下の微細レジストパターン開発には不可欠な要素となる。

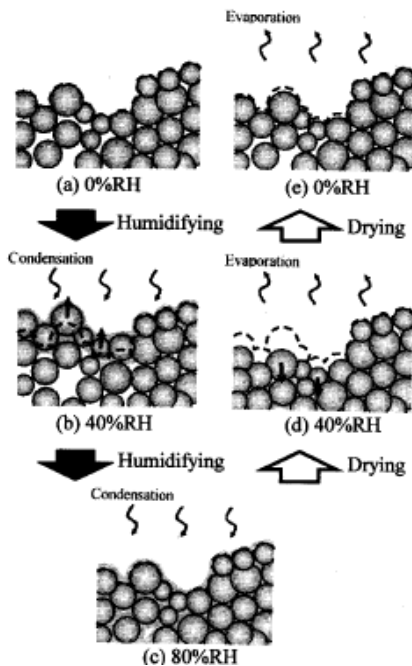


図 9 高分子集合体の凝集モデル

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 22 件)

1. Akihiro Takano, Akira Kawai, Analysis of self-standing structure composed by thick resist layers., J. Photopolymer Science and Technology, 22 (2009). in press, 査読有
2. Hiroki Sasazaki, Takahiro Kato, Akira

Kawai, Katsuyoshi Hamasaki, Dielectric dispersion analysis of resist layer, J. Photopolymer Science and Technology, 22 (2009). in press, 査読有

3. Junji Miyazaki, Akira Kawai, Mask defect transfer in Si anisotropic wet etching, J. Photopolymer Science and Technology, 22 (2009). in press, 査読有

4. Junji Miyazaki, Akira Kawai, Characterization of photomask substrate in optical lithography, J. Photopolymer Science and Technology, 22 (2009). in press, 査読有

5. Daisuke Tanaka, Akira Kawai "Flowing control of micro bubbles in DFR micro fluidic channel formed on metal /insulator composite substrate" J. Photopolymer Science and Technology, 21, 63-68 (2008). 査読有

6. Akira Kawai, Daisuke Tanaka, Tomotaka Ariga, "Micro channel device composed by fry film resist", J. Photopolymer Science and Technology, 21, 43-46 (2008). 査読有

7. Akira Kawai, Takashi Yamaji, Hiroshi Horiguchi, "Adsorption of micro tip on various surface energy substrates", J. Photopolymer Science and Technology, 21, 85-88 (2008). 査読有

8. Takashi Yamaji, Akira Kawai, "Non-contact deformation of micro resist pattern due to van der Waals force", J. Photopolymer Science and Technology, 21, 89-94 (2008). 査読有

9. Akira Kawai, Masahito Hirano and Takashi Yamaji, Nano-scale Deformation of Resist Film Surface by Humidifying and Drying Processes, J. Photopolymer Sci. Technol., 21, 737-738 (2008). 査読有

10. Akira Kawai, Daisuke Tanaka, Micro Bubble Removal depending on Glass Cleanness, J. Photopolymer Sci. Technol., 21, 727-728 (2008). 査読有

11. Akira Kawai, Takashi Yamaji, Internal Stress of Dry Film Resist in Multilayer Structure, J. Photopolymer Sci. Technol., 21, 725-726 (2008). 査読有

12. Akira Kawai, Junko Kawakami, Hiroki Sasazaki, Surface Energy change of Si (100) Wafer by Exposing to Air, J. Photopolymer Sci. Technol, 21, 739-740 (2008). 査読有

13. Akira Kawai, Hotaka Endo and Daisuke Tanaka, Pinning Effects of Micro Bubbles adhered on Resist Substrate, J. Photopolymer Science. Technol., 21, 753-754 (2008). 査読有

14. Akira Kawai, Akihiro Takano, Spreading of Liquid Drop on Resist Film Surface, J.

Photopolymer Sci. Technol., 21,759-760 (2008). 査読有

15. Akira Kawai, Kenta Suzuki "Bubbles Condensed at Water/Resist Interface Analyzed by Atomic Force Microscopy, J. Photopolymer Science and Technology, 20, 673-678 (2007). 査読有

16. Akira Kawai, Norio Moriike "Visualization of stress distribution in resist film by surface plasma treatment, J. Photopolymer Science and Technology, 20, 783-785 (2007). 査読有

17. Masaki Yamanaka, Akira Kawai "Analysis of micro meniscus shape by light scattering, J. Photopolymer Science and Technology, 20, 781-782 (2007). 査読有

18. Akira Kawai, Takahiro Moriuchi "Non-contacting deformation (NCD) of line resist pattern due to interaction force with AFM tip, J. Photopolymer Science and Technology, 20, 777-780 (2007). 査読有

19. Kenta Suzuki, Akira Kawai "Micro bubbles formed on ArF excimer resist surface detected by tip scanning method" J. Photopolymer Science and Technology, 20, 805-806 (2007). 査読有

20. Akira Kawai, Junko Kawakami, "Wetting analysis of hydrophobic substrate treated by HMDS primer" J. Photopolymer Science and Technology, 20, 815-816 (2007) 査読有

21. Akira Kawai, Masahito Hirano, "Nano-wetting of DI-water analyzed by AFM", J. Photopolymer Science and Technology, 20, 813-814 (2007) 査読有

22. Harumitsu Kubota, Akira Kawai "Native oxide growth on Si(100) surface in liquid environment" J. Photopolymer Science and Technology, 20, 823-824 (2007) 査読有

[学会発表] (計 27 件)

1. Akihiro Takano, Akira Kawai, Fabrication of micro-channel network composed with polymer material, ACA2009 (the third Asian Conference on Adhesion). Hamamatsu, Japan.

2. Akira Kawai, Fumi Nishizaki, Akihiro Takano, Nanoscale lithograph of Si surface with micro tip depending on surface adsorption water, ACA2009 (the third Asian Conference on Adhesion) Hamamatsu, Japan.

3. Hiroki Sasazaki, Takahiro Kato, Akira Kawai, Katsuyoshi Hamasaki, Frequency dispersion of dielectric constant of liquid nitrogen, ACA2009 (the third Asian Conference on Adhesion) Hamamatsu, Japan.

4. Akira Kawai, Tomomi Nishimura, Hiroki

Sasazaki, Optical fringe pattern observed on condensed micro water droplets, ACA2009 (the third Asian Conference on Adhesion) Hamamatsu, Japan.

5. Hiroki Sasazaki, Akira Kawai, Trap control of micro bubbles on patterned wall surface, ACA2009 (the third Asian Conference on Adhesion) Hamamatsu, .

6. Akihiro Takano, Akira Kawai, Dissolved oxygen concentration (DO) monitoring in deionized water by electrolysis method, ACA2009 (the third Asian Conference on Adhesion) Hamamatsu, Japan.

7. Junji Miyazaki, Akira Kawai, Characterization of photomask substrate in optical lithography, ACA2009 (the third Asian Conference on Adhesion) Hamamatsu, Japan.

8. Akihiro Takano, Akira Kawai, Analysis of self-standing structure composed by thick resist layers, International symposium on materials & processes for advanced microlithography and nanotechnology 2009, Chiba, Japan, .

9. Hiroki Sasazaki, Takahiro Kato, Akira Kawai, Katsuyoshi Hamasaki, Dielectric dispersion analysis of resist layer, International symposium on materials & processes for advanced microlithography and nanotechnology 2009, Chiba, Japan, .

10. Junji Miyazaki, Akira Kawai, Characterization of photomask substrate in optical lithography , International symposium on materials & processes for advanced microlithography and nanotechnology 2009, Chiba, Japan.

11. Akihiro Takano, Akira Kawai, Analysis of self-standing structure composed by thick resist layers. , International symposium on materials & processes for advanced microlithography and nanotechnology 2009, Chiba, Japan.

12. Akira Kawai and Kenta Suzuki "Bubbles condensed at resist/water interface analyzed by atomic force microscopy" International symposium on materials & processes for advanced microlithography and nanotechnology 2006, Chiba, Japan (2007).

13. 高野覚啓、河合 晃、純水中のイオン電流測定による溶存酸素濃度モニタリング、平成 20 年度 (第 18 回) 電気学会東京支部新潟支所研究発表会 2008 年 11 月 8 日、新潟大学

14. 河合 晃、エクスリヤ ペットプーチャイ、アニール処理中のシリコン基板の表面酸化抑制、平成 20 年度 (第 18 回) 電気学会東京支部新潟支所研究発表会、2008 年 11 月 8

日、新潟大学。

15. 田中大祐、河合 晃、バブル法による液中ガス溶解度解析、平成20年度（第18回）電気学会東京支部新潟支所研究発表会、2008年11月8日、新潟大学。

16. 山路貴司、河合 晃、マスクシフト型異方性エッチングによるSi(100)面の真円加工、平成20年度（第18回）電気学会東京支部新潟支所研究発表会、2008年11月8日、新潟大学

17. 倉野一俊、河合 晃、微小液滴の冷却過程とカプセル化、日本接着学会第45回年次大会、講演予稿集、P49A、p37（2007）東京大学

18. 河合 晃、倉野一俊、鈴木健太、原子間力顕微鏡（AFM）によるナノバブルの付着凝集解析、日本接着学会第45回年次大会、講演予稿集、P20B、p39（2007）東京大学

19. 山路貴司、河合 晃、10nm以下の極近接領域で作用する固体の引力と変位解析、第17回電気学会東京支部新潟支所研究発表会、予稿集、P9（2007）長岡技術科学大学

20. 田中竜太郎、河合 晃、シード層によるCuメッキ薄膜の成長促進メカニズム、第17回電気学会東京支部新潟支所研究発表会、予稿集、P101（2007）長岡技術科学大学

21. 倉野一俊、河合 晃、環境制御型走査電子顕微鏡（ESEM）を用いた直系10 μ m微粒子間のメニスカス操作による再配列技術の開発、第17回電気学会東京支部新潟支所研究発表会、予稿集、P4（2007）長岡技術科学大学

22. 田中大祐、山中雅貴、河合 晃、試作した縮小投影露光装置を用いた3 μ mルールリソグラフィ技術の開発、第17回電気学会東京支部新潟支所研究発表会、予稿集、P415（2007）長岡技術科学大学

23. 倉野一俊、河合 晃、液中動作MEMSデバイス内の微細パターン構造の破壊抑制、第17回電気学会東京支部新潟支所研究発表会、予稿集、P103（2007）長岡技術科学大学

24. 黒田真吾、河合 晃、自己振動プローブ機構を用いた地震振動スペクトルの新規検出システムの開発、第17回電気学会東京支部新潟支所研究発表会、予稿集、P8（2007）長岡技術科学大学

25. 黒田真吾、河合 晃、擬似欠陥マスクを用いたSi異方性エッチング形状異常の発生メカニズム、第17回電気学会東京支部新潟支所研究発表会、予稿集、P102（2007）長岡技術科学大学

26. 久保田陽満、河合 晃、10.3 μ m ϕ シリカ粒子表面への銅薄膜メッキ技術の開発、第17回電気学会東京支部新潟支所研究発表会、予稿集、P100（2007）長岡技術科学大学

27. 久保田陽満、河合 晃、局所電界印加法による基板上に付着した10.3 μ m ϕ シリカ

粒子の非接触除去、第17回電気学会東京支部新潟支所研究発表会、予稿集、P3（2007）長岡技術科学大学

〔図書〕（計6件）

1. プリントابل・エレクトロニクス技術開発技術情報協会、2008年

2. 接着界面の分析・試験法、情報機構、（分担執筆）2008年

3. 微小液滴の基礎物性とその制御、技術情報協会（分担執筆）2008年

4. レジストパターン上の気泡除去、技術情報協会、（分担執筆）（2007年）

5. インクジェットプリンターの応用と材料Ⅱ、インクジェットインク・微小液滴の基礎物性、シーエムシー出版、（分担執筆）2007年

6. 表面・深さ方向の分析方法、レジスト、サイエンス&テクノロジー、（分担執筆）2007年

〔産業財産権〕

○出願状況（計3件）

名称：屈折率分布の解析方法

発明者：河合 晃、川上喜章

権利者：長岡技術科学大学

種類：公開特許公報

番号：特願2007-38310号

出願年月日：2007年2月19日

国内外の別：国内

名称：振動測定装置及び振動測定方法

発明者：河合 晃

権利者：長岡技術科学大学

種類：公開特許公報

番号：特願2007-169543号

出願年月日：2007年6月27日

国内外の別：国内

名称：ナノ気泡の判別方法及びその装置

発明者：鈴木健太、河合 晃

権利者：長岡技術科学大学

種類：公開特許公報

番号：特願2007-293673号

出願年月日：2007年11月19日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://kawai.nagaokaut.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河合 晃 (KAWAI AKIRA)

長岡技術科学大学 准教授

研究者番号：00251851

