

## 数理物質科学研究科 博士論文の要約

専攻名 ナノサイエンス・ナノテクノロジー  
学籍番号 201330126  
学生氏名 SANTILLAN, JULIUS JOSEPH SUDLAY  
学位名 博士(工学)  
指導教員 山田 啓作

博士論文題目： 高速原子間力顕微鏡を用いたレジスト溶解過程のその場観察に関する研究

半導体回路パターンの微細化により、高集積化が進んでいる。この微細化を支えてきたのが“リソグラフィ技術”の進化である。リソグラフィの進化は主に、用いる光源の波長( $\lambda$ )の短波長化であるが、レイリーの方式( $R = k_1 \times \lambda / NA$ )に基づき、パターン解像度(最も細く形成できるパターン)Rの微細化はプロセス係数 $k_1$ の低減とレンズの開口数(NA)の増大により可能となる。プロセス係数 $k_1$ はレジスト性能、照明条件、マスク、などにより低減できる。本研究はレジスト性能に関連する。

レジストとは、ベースとなる樹脂(高分子化合物)と添加剤(感光剤など)からなる液状のものである。そのレジストをウェハーに成膜後、プリベーク、露光、現像、ポストベークを経てパターンが形成できる。レジストにパターン形成する方法は2種類である;露光部分が現像工程により溶解するポジ型レジストと未露光部分が現像工程により溶解するネガ型レジストである。露光に用いられる光源波長に対し、適切なレジスト材料が開発されてきた。初期の密着露光では環化ゴムビスアジドが主に使われ、g-line・i-line リソグラフィに時代にはジアゾナフトキノン(DNQ)・ノボラクレジストが主流であった。しかし、1986年からは紫外線の波長を用いたKrF( $\lambda=248\text{nm}$ )やArF( $\lambda=193\text{nm}$ )、そしてArF液浸リソグラフィの時代には化学増幅型レジストが主流となった。化学増幅型レジストでは光反応により発生した酸が拡散となり、脱保護反応が進行し、高感度化が得られる優れたレジストである。

現在最先端リソグラフィ技術であるEUV(超紫外線、 $\lambda=13.5\text{nm}$ )でも、化学増幅型レジストが主流であるが、EUVレジストに関しては、3つの課題:解像度、LWR、感度(略:RLS)を同時に改善することが必要である。しかし、これらはトレードオフの関係にある。トレードオフを打破するために、レジストに対する新たな知見が求められている。パターンが物理的に形成されるのが現像工程であり、レジストに対する新たな知見を得るために、現像工程を中心に研究を進めるべきである。

現像工程を解析するため、既存の解析方法:(a)感度曲線、(b)溶解レートモニター、(c)水晶発振子マイクロバランス、等が存在している。それらにより、得られるデータは有用であるが、間接的な情報であり、現像工程中のパターン形成を直接的に観察する例はない。この形成過程を可視化することにより、今後の微細化へ繋がる新たな知見が得られると考えられる。

本研究は、液中の生体分子計測を目的にした高速原子間力顕微鏡(HS-AFM)技術に着目し、レジスト現像工程中のパターン形成過程の直接的観察・解析への応用を研究し、HS-AFMによるレジストパターン形成過程の観察・解析方法確立することである。それを実現するため、幾つか課題に対し、対策を講じ、世界で初めてレジスト溶解過程のその場観察を可能にした。

本論文には、HS-AFMをレジスト溶解過程へ応用するのに、課題を解決していき、アルカリ水溶性現像液(従来)による孤立パターンの溶解過程観察方法を確立するまでの経緯について説明する。また、孤立

パターンだけではなく、レジストパターンニング性能を決める 1:1 ライン・アンド・スペース(L/S)パターンの溶解過程観察ができるように、更なる手法または装置の改善を行い、解析手法を確立できた。その結果、32nm 1:1 L/S の現像過程観察を可能にした。更に、この方法を近年リソグラフィ業界において注目されている有機溶剤現像液へ応用できるのに、関連している課題を解決できた。その結果、アルカリ水溶性だけでなく、有機溶媒現像液に対応できる手法を実現できた。

確立できた方法によりレジスト材料・プロセス開発に対する知見を得られた。

レジストのベース樹脂の違いによって、溶解挙動が異なることが明らかになった。特に、ポジ型レジストについて、露光されたレジストが現像液で溶解しているとき、膨潤してから溶ける現象を世界で始めて可視化できた。また、レジストの材料組成を変えた(本論文では、光酸発生剤に注目した)ことにより、この膨潤現象を抑えられることがわかった。

レジストプロセスについては、レジスト薄膜化により、現像中の溶解クラスターが縮小、パターンラのラインウィズフネス(LWR)を低減できる可能性が示唆された。更に、現像から乾燥までのプロセスを直接観察で、リンス中に膨潤、乾燥にシュリンクによって良好な LWR が得られることが示唆された。また、有機溶媒現像の応用では、アルカリ水溶性現像法にあるレジストのイオン化プロセスというのは、有機溶媒現像方法では存在していないため、良好な LWR が得られることも示せた。

最後に全体の結論として、HS-AFM によるレジストパターン形成過程の観察・解析方法を確立できた。この解析方法より得られた情報を基に、材料・プロセス開発の RLS のトレードオフ改善にフィードバックし、大いに貢献している。

以上