

# 第1章 レジスト材料

## 1.1 高分子集合体

### 1.1.1 はじめに

濡れとは面と面との接触における基本概念であり、コーティング分野としても重要となる。濡れの概念は液体だけでなく、固体や膜表面においても共通の概念である。濡れは熱力学的な平衡状態に基づき基礎理論が構築されている。また、動的な濡れ特性として非平衡状態を解析できる。ここでは、微小液滴の物性のサイズ効果について述べる。液滴サイズの縮小に伴い、表面特性が支配的になることを明確に示す。

### 1.1.2 表面エネルギーとサイズ効果

液体および固体の表面には、表面エネルギー  $\gamma$  と呼ばれる有限のエネルギーが存在する。表面エネルギーとは、単位面積あたりに存在するエネルギーであり、 $\text{J}/\text{m}^2$  の単位で表される。よって、ある物体の立体形状が決まれば、その表面積  $S$  と表面エネルギー  $\gamma$  の積により、物体表面が有するエネルギーの絶対値  $\gamma \cdot S$  (J) が求まる。熱力学的には、定圧・定温の条件下では、このエネルギー（エンタルピー）が最小になるように現象が進む。すなわち、同一体積の物体であれば、その表面積を最小にするように変形することとなる。液滴が球形になりやすいのは、この理由に基づいている。一方、表面エネルギー  $\gamma$  の単位  $\text{J}/\text{m}^2$  は換算すると  $\text{N}/\text{m}$  となり、表面張力と呼ばれる力学的作用を表す。表面エネルギー（スカラー量）と表面張力（ベクトル量）とは、数値は同一であるが物理的意味が異なる。すなわち、物質の表面エネルギーが、亀裂や変形などの力学的仕事として消費される場合は「表面張力」として表現する。液体の表面エネルギー（張力）は、表1にあるように、水は  $72.8\text{mJ}/\text{m}^2$  であり、エタノールは  $22.3\text{mJ}/\text{m}^2$  である。この表面エネルギーの値には、液体分子の分極性が強く反映されている。水分子のように、双極子モーメントが高く、かつ分子間の相互作用が高い液体の表面エネルギーは高くなる。印刷用インクなどの表面エネルギーは、 $40\text{mJ}/\text{m}^2$  程度のものが多い。

表1 各種液体の表面エネルギー（張力）  $\text{mJ}/\text{m}^2$

水	72.8
エチレングリコール	47.7
グリセリン	63.4
ヨウ化メチレン	50.8
n-ヘキサン	18.4
エタノール	22.3

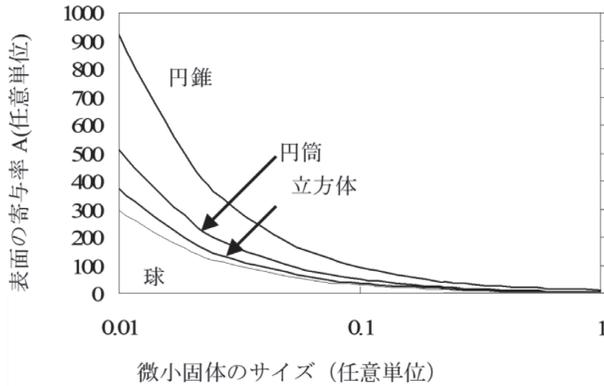
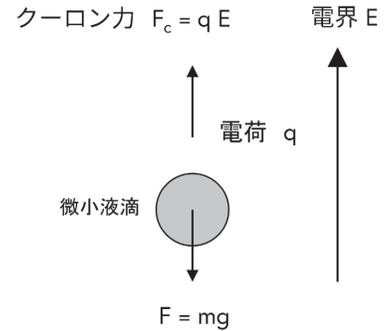


図1 微小球における表面の寄与率

図2 微小液滴の浮遊  
(浮遊条件  $F_c > F$ )

微小液滴に特有な現象として、式 (1) に表される形状サイズ効果がある。すなわち、半径  $r$  の微小球を考えた場合、サイズの縮小に伴って、内部エネルギー  $E_c$  [J] に対する表面のエネルギー  $E_s$  [J] の比率（表面の寄与率  $A = E_s/E_c$ ）が高くなることである。

$$A = \frac{E_s}{E_c} = \frac{4\pi r^2 \gamma_s}{\frac{4}{3}\pi r^3 \gamma_c} = \frac{3}{r} \frac{\gamma_s}{\gamma_c} \quad (1)$$

ここで、 $\gamma_c$  と  $\gamma_s$  は、それぞれ微小球の凝集エネルギー ( $\text{J}/\text{m}^3$ )、および表面エネルギー ( $\text{J}/\text{m}^2$ ) を表す。 $\gamma_c$  および  $\gamma_s$  に球の体積および表面積をそれぞれ乗じることにより、エネルギーの絶対値が求められる。よって、図1のように、微小球のサイズが縮小した場合、凝集エネルギーに対する表面エネルギーの占める割合が、球の半径  $r$  に反比例して増大することが分かる。すなわち、同一体積の液体のすべてが半径  $r$  の微小液滴に分割された場合、全体の表面積が莫大なものになる。よって、微小領域では、体積に基づく現象よりも表面の関与する現象が支配的になる。たとえば、図2にあるように、微小液滴は、重力よりも表面の帯電や気流の影響を受けて、大気中を落下することなく永続的に浮遊することができる。雲や霧を構成する微小液滴などが浮遊するのは、この原理に基づいている。

### 1.1.3 レジスト膜表面マイクロ構造

様々な機能性電子デバイス研究の基盤となるリソグラフィ技術において、微細ゲート電極作製のために、15nm 幅の高精度な高分子樹脂パターン作製が必須の開発課題となっている。しかし、高分子樹脂パターン側面にはラインエッジラフネス (LER) と呼ばれる 5nm 程度の凹凸が存在し、これがデバイス精度を低下させている。ここでは、LER の原因となるナノ高分子集合体の凝集メカニズムを明確にし、周期的な配列技術を実験的に構築する。また、原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) を用いて、高分子樹

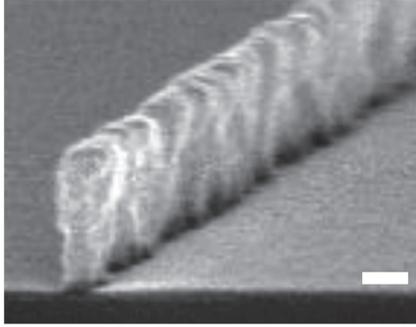


図3 ナノサイズレジストパターン表面に形成されたナノエッジラフネス (LER) (60nm 幅パターン)

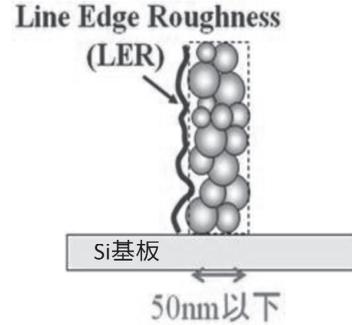


図4 15nmサイズのレジストパターン表面のナノラフネス形状

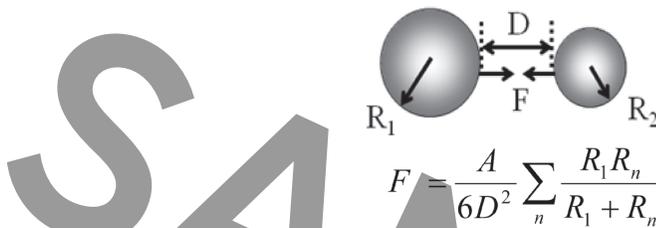


図5 微小球モデルによる高分子集合体間の相互作用解析 (Derjaguin 近似モデル)

脂パターン内に存在する微細空孔 (vacancy) の制御技術を構築し、高分子集合体の人工的な3次元構造の配列技術について述べる。

近年、レジスト膜に代表されるように、ナノスケールでの高分子樹脂パターン形状の制御技術の重要性が増している。レジスト膜は、化学増幅型としてのスチレン系、および汎用型のノボラック系樹脂をベースポリマーとして、超LSIやディスプレイデバイス等のリソグラフィのエッチング用加工材料として実用化されている。しかしながら、**図3**および**図4**にあるように、高分子集合体の凝集挙動により、パターン形状全域に凹凸が生じている。このラインエッジラフネス(LER)が、電子デバイスのゲートおよび配線パターンの加工精度の低下を招く。しかし、高分子樹脂パターンには様々な熱処理が施されるため、高分子集合体の凝集制御によって、ナノ制御システム創発への期待が高まってきている。著者は、高分子樹脂パターン内に高分子集合体の欠落したナノ空間 (vacancy) が存在することを実験的に見いだした。また、**図5**のように、微小粒子モデルとして仮定した集合体間の相互作用は、それぞれ微小球サイズの幾何平均で表せる。ここでは、15nm以下の高分子樹脂パターンのLERを低減し、電子デバイス用の高精度なパターン形状を構築できるレジストパターンの凝集構造を考察する。具体的には、樹脂中の高分子集合体のナノスケールの物理的凝集過程を微小球モデルで検討し、実験的にLER形状の発現メカニズムを解析する。そして、**図6**に示したように、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、

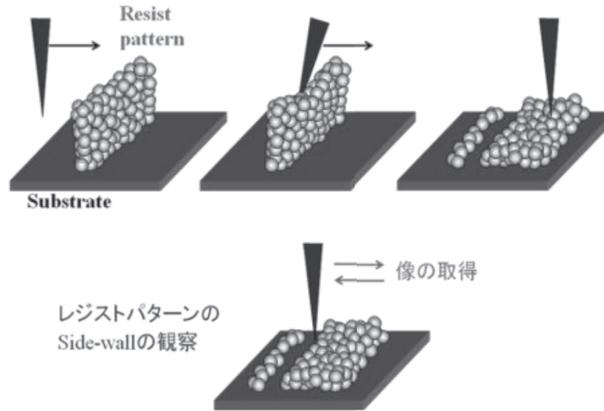


図 6 AFM によるパターン側面解析方法 (DPAT 法)

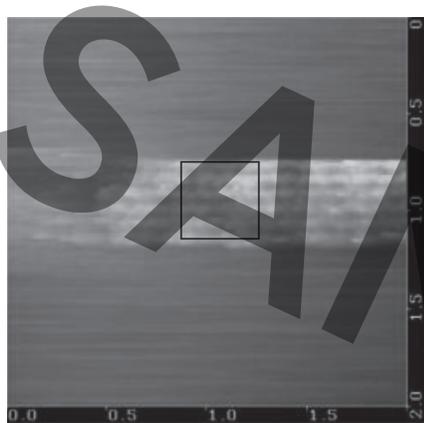


図 7 レジストパターン側面の周期的なナノラフネス形状

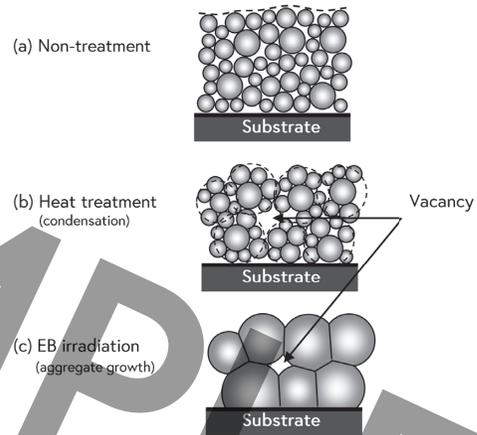


図 8 ナノサイズの高分子集合体の熱処理に伴う凝集モデルおよび空孔 vacancy の発生機構

高分子集合体の凝集モデル化、レジストパターンの表面硬化層、高分子樹脂パターン内のナノ空孔である vacancy について述べる。

図 7 は、著者の開発した「微細レジストパターンを基板から剥離し倒壊させる技術 (DPAT 法、Direct peeling by using AFM tip)」を用いて測定したパターン側面の凝集形状を示している。パターン側面には、LER の原因となる約 25nm 程度の周期的凹凸構造が明確に観察できる。この周期構造は、様々なサイズを有する高分子集合体の熱的移動に従って生じると考えられる。実験的には、(1) 熱処理による周期構造の成長挙動、(2) AFM による表面硬化層の検出、(3) ナノ空孔 (vacancy) の検出、(4) 高分子集合体のマニピュレーションなどが可能である。これらより、高分子樹脂パターン表面の LER が表面エネルギーの支配によって、凝集の自由度が低下することが考えられる。これが図 8 のように立体構造になると、3 次元的な凝集性が現れるとともに、高分子集合体の空孔 (vacancy)