



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Influence of developers and underlayers on dissolution kinetics of photoresist films during development process for lithography |
| Author(s)    | Wang, Jiahao  |
| Citation     | 大阪大学, 2025, 博士論文  |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://doi.org/10.18910/103202">https://doi.org/10.18910/103202</a>   |
| rights       |   |
| Note         |   |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

|   |   |
|---|---|
| 氏 名 ( WANG JIAHAO )   |   |
| 論文題名  | Influence of developers and underlayers on dissolution kinetics of photoresist films during development process for lithography<br>(リソグラフィ現像プロセスにおける現像液と下地膜の影響) |
| <p>論文内容の要旨</p> <p>Manufacturing of semiconductor integrated circuits (ICs) is of importance in current life. An unstoppable demand for the ICs with high-performance chips has been a trend. To satisfy the above requirement, the extreme ultraviolet (EUV) lithography has been applied in manufacturing since 2019. However, a series of problems remain to be addressed in the current stage.</p> <p>One of the problems is the matching photoresist for EUV lithography. Chemically amplified photoresists (CARs) are one of the potential candidates. Even though CARs exhibit high sensitivity to the light source, the stochastic effect derived from the heterogeneous distribution of photons could lead to pattern defects after development. To improve the performance and pattern collapse of the photoresist during development, an underlayer was attached between the substrate and photoresist. However, the interactions between the underlayer and photoresist can affect the dissolution behavior during the development. The surface free energy (SFE) of the underlayer and photoresist film has a profound influence on the pattern formation in the photoresist. The alternatives for tetramethylammonium hydroxide (TMAH) aqueous solution are in demand. The conventional developer is not applicable to the development process for metal oxide photoresists. On the other hand, the non-polarity of molecules in the developer should be enhanced as well.</p> <p>In this study, the relationship between the underlayer, photoresists, and developers during the development were targeted on. The dissolution kinetics of resist films in different conditions would be revealed. The study could be divided into three sections:</p> <p>In chapter 1, the relationship between the attenuation rate (<math>\alpha</math>) of photoresist film during the development and the SFE of underlayer was revealed. As a result, an obvious tendency was observed between <math>\alpha</math> and SFE ratio. With the increased SFE ratio of underlayer, the <math>\alpha</math> was first descended and increased. In addition, an inflection point existed in the tendency, indicating the strongest interaction between the underlayer and photoresist films. The position of <math>\alpha</math> would right shift with the decrease in developer concentration and increase of protection ratio of poly(4-hydroxystyrene) (PHS).</p> <p>In chapter 2, the influence of underlayer on the deprotection reaction of photoresist film with three components, partially protected PHS/triphenylsulfonium nonaflate/triphenylsulfonium salicylate was revealed, as well as their dissolution kinetics in the TMAH aqueous solution. Underlayers could significantly affect the formation of swelling layer and dissolution kinetics at the critical exposure dose for solubilizing the photoresist films. The SFE ratio of underlayer with the low ratio, 0.23-0.28, could prominently improve the dissolution process of resist films. Furthermore, the proton affinity of the end groups of the underlayers probably affected the progress of the acid-catalytic reaction, and thereby, the dissolution kinetics.</p> <p>In chapter 3, the dissolution kinetics of photoresist film of partially protected PHS with different protection ratio in the novel developers, alkyltrimethylammonium hydroxide (A-TMAH) aqueous solution, was revealed. The resist films with the protection ratios of 0 and 30% were soluble in developers, whereas those with protection ratios of 50 and 70% protected PHS films were insoluble. The order of dissolution rates was as follows: for PHS, TMAH&gt;E-TMAH&gt;P-TMAH&gt;B-TMAH&gt;TEAH, whereas for 30% protected PHS, B-TMAH&gt;P-TMAH&gt;E-TMAH&gt;TMAH&gt;TEAH. Similar results were obtained in the hydrodynamic radius (<math>R_h</math>) and diffusion constant (<math>D</math>). Such differences indicate that the elongation of one alkyl chain in tetramethylammonium cation is beneficial to the penetration of the developer and the separation of non-polar molecular interactions among polymer molecules.</p> |   |

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

| 氏 名 ( W A N G J I A H A O ) |     |     |                 |
|-----------------------------|-----|-----|-----------------|
|                             | (職) | 氏 名 |                 |
| 論文審査担当者                     | 主 査 | 教授  | 古澤 孝弘 (産業科学研究所) |
|                             | 副 査 | 教授  | 菅 大介            |
|                             | 副 査 | 教授  | 古川 森也           |
|                             | 副 査 | 教授  | 藤内 謙光           |
|                             | 副 査 | 教授  | 櫻井 英博           |
|                             | 副 査 | 教授  | 林 高史            |
|                             | 副 査 | 教授  | 南方 聖司           |
|                             | 副 査 | 教授  | 宇山 浩            |
|                             | 副 査 | 教授  | 佐伯 昭紀           |
|                             | 副 査 | 教授  | 中山 健一           |
|                             | 副 査 | 教授  | 能木 雅也 (産業科学研究所) |

**論文審査の結果の要旨**

本論文では、極端紫外光(EUV)リソグラフィプロセスの開発に向けて、水晶振動子マイクロバランス(QCM)法を用いたレジスト溶解挙動の測定により、レジスト薄膜溶解時の現像液、下地膜の極性の影響を明らかにしている。主な結果を要約すると以下の通りである。

(1) レジスト薄膜と加工対象となるシリコン基板との間には、レジスト薄膜の密着性をよくするために下地膜が挿入される。下地膜は現像液に不溶である。レジスト薄膜が溶解した直後は、下地膜表面の高分子濃度は高く、時間の経過に従って、拡散により高分子濃度は減少する。QCM法におけるインピーダンス変化から、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)水溶液中で、レジスト高分子薄膜を溶解したときの、下地膜表面でのレジスト高分子の濃度の時間変化を、異なった表面自由エネルギーを持つ種々の下地膜について測定し、高分子濃度の減衰率が下地膜の表面自由エネルギーの極性成分と非極性成分の比に依存することを明らかにしている。

(2) レジスト高分子、酸発生剤、光分解性塩基から構成される化学増幅型レジスト薄膜は、光照射とその後の過熱により、レジスト高分子の極性が変わり、薄膜の溶解度が変化する。光照射量と過熱の時間を調整することにより、レジスト高分子の極性を連続的に変化させることにより、異なった表面自由エネルギーを持つ種々の下地膜について QCM 法により溶解挙動を測定し、レジスト薄膜、下地膜の表面自由エネルギーの相対的關係と溶解挙動の關係を明らかにしている。

(3) 半導体製造においては TMAH 水溶液が標準現像液として使われているが、近年レジスト分子の非極性化が進んでおり、現像液もそれに対応する必要がある。TMAH のアルキル基を 4 つとも長くすると分子のサイズ効果が大きくなるため、アルキル基の 1 つだけを長くすることにより、レジスト薄膜の溶解挙動におけるアルカリの極性効果を制御できることを明らかにしている。

以上のように、本論文は、これまで未解明であった現像プロセスにおける下地膜およびアルカリ分子がレジスト薄膜の溶解挙動に与える影響を明らかにすることにより、下地膜の表面自由エネルギーの極性成分と非極性成分、有機アルカリ分子の極性により、溶解速度、薄膜の膨潤量、溶解モードを制御できることを明らかにしている。今後、本研究での知見をもとにプロセス設計指針を確立し、EUV リソグラフィプロセスの高解像度化を実現する新たなプロセスの開発が期待される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。