

実験課題番号：2007B1866

課題名：超微細加工レジスト材料における酸発生剤分布の高分子分子量依存性の解明

実験責任者：東京応化工業株式会社開発本部先端材料開発一部 小野寺純一

共同実験者：東京応化工業株式会社開発本部先端材料開発一部 岩井 武

東京応化工業株式会社開発本部先端材料開発一部 三村 岳由

東京応化工業株式会社開発本部先端材料開発一部 入江 真樹子

大阪大学 田川 精一

大阪大学 古澤 孝弘

大阪大学 福山 雄大

大阪大学 岡本 一将

JASRI 廣沢 一郎

JASRI 小金澤 智之

JASRI 堀江 一之

使用ビームライン：BL46XU

背景

過去半世紀以上、半導体回路の高集積化、高性能化はリソグラフィと呼ばれる加工技術の発展によって支えられてきた。リソグラフィとは光を利用して半導体基板に回路パターンを転写する技術である。光にはg線(436 nm)などの波長が用いられていたが、パターンの微細化に伴い ArF エキシマーレーザー(193 nm)といった短波長の光にシフトしている。また光照射により反応を起こさせるレジスト材料についても、光の短波長化に伴いより光感度の高いレジスト材料が利用されるようになってきている。現在用いられているレジスト材料は、酸触媒反応を利用することで高い感度を達成できた化学増幅型レジストと呼ばれる材料である。化学増幅型レジストは一般的に酸発生剤と呼ばれる低分子化合物とポリマーによって構成されており、光を照射することで酸発生剤より生じた酸がポリマーと酸触媒反応を起こすため光に対し高い感度を有している。次世代のリソグラフィでもこの化学増幅型レジストを用いて幅 32 nm の加工を 1 nm の誤差範囲内で行うことが期待されている。ただし高分子自体の大きさが数 nmであることを考えるとこれは材料の限界に迫るものである。このような分子レベルの精度を満たすためには、レジスト膜中の化学反応の一様性が重要となり、ひいては膜中の酸発生剤の初期分布を制御する必要が生じる。過去の研究に、酸発生剤分布の不均一性をポリマー種ごとの酸発生剤反応の量子効率を調べることで示唆したものがある¹⁾。また time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS)により深さ方向の酸発生剤初期分布を調べた例があるが、詳細な分布は解明されていない²⁾。特に膜厚 100 nm 以下の膜については研究例がない。加工寸法の縮小に伴いレジスト膜厚の減少は避けられず、例えば幅 22 nm のパターン加工を行う際にレジスト膜厚は 40~75 nm まで減少する。したがって我々は 2006B 期から 100 nm 以下の薄膜における酸発生剤分布の研究を進めてきてお

り、本研究でも X 線反射率測定によって化学増幅型レジスト薄膜中の密度分布から酸発生剤分布を解明することを目的としている。X 線反射率測定は TOS-SIMS より高い分解能を持つ非破壊性の測定法であり、なおかつ SPring-8 の高輝度、高い指向性の放射光を利用することで nm レベルでの電子密度分布が解明できる。過去には高分子薄膜のガラス転移温度やリソグラフィ工程中の密度分布変化を解明するために利用されている^{3,4)}。また 2006B 期、2007A 期に X 線反射率測定を実際に行い、酸発生剤分布を解明することに成功している⁵⁾。2006B 期の実験の結果から、酸発生剤の分布には濃度依存性があることが分かっ

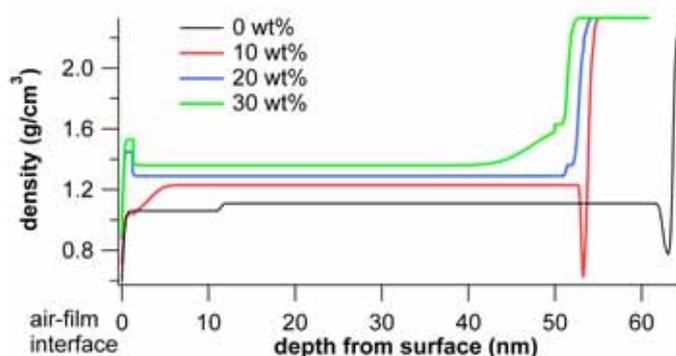


図 1. レジスト薄膜の深さ方向密度分布の酸発生剤濃度依存性

ている。その際の密度分布を図 1. に示す。グラフの右に行くほど膜の基板に近い部分となり、ほぼ垂直に密度が上昇した辺りからが基板になる。この密度分布グラフは反射率測定結果を GXRR ソフトウェアにて解析することで得られた。手順としては、シミュレーション

によって任意の密度分布から反射率プロファイルを作成、それを実際の測定結果と重ね合わせ、双方が良い一致を示すまでシミュレーションのパラメータを変えていく。そして十分に一致したときのシミュレーション条件を、実際の値として採用する。実測定とシミュレーションの一致を示す指標としては下記の²⁾を用いた。

$$\chi^2 = \frac{\sum (y_{calc.i} - y_{meas.i})^2}{n}$$

ここでの n 、 $y_{meas.i}$ 、 $y_{calc.i}$ はそれぞれデータの数、任意の点 i における測定された反射率の対数、そして任意の点 i におけるシミュレートされた反射率の対数である。この²⁾が小さくなるようにパラメータを変化させていった。シミュレーションを行う際のモデルとしては、まずレジスト膜は密度均一であるとして Si 基板、基板表面上の酸化膜、レジスト膜の三つの成分を設定、それぞれに密度、厚さ、表面粗さのパラメータを与えた。これらのパラメータを変化させ実験結果との十分な一致を試みたが得られなかったため、レジスト膜中に密度が異なる部分があるとして層を分割、それぞれに再度密度、膜厚、表面粗さのパラメータを与え変化させていった。これを繰り返していったところ、レジスト膜を三つに分割した際に最も良い実験結果とシミュレーション結果の一致が見られた。

この時の実験では、ポリマーには poly(4-hydroxy-styrene)の OH 基を 35 % tert-ブチル基で保護したものを使用し、酸発生剤には diphenyliodonium-triflate を選択している。酸発生剤濃度を変えて測定を行ったところ、図 1 のように濃度によって異なる形のグラフが得られた。酸発生剤濃度の増加と共に膜全体の平均的な密度も増加していったことから酸発生剤は膜全体に分布していったことが分かる。ただし 0、10 wt% と薄い濃度では基板界面にて密度の急激な減少が見られている。これは水酸基が保護されることにより基板との相互作用が減少したためと考えられる。酸発生剤濃度の上昇と共に密度が上昇することから、その空孔に酸発生剤は入り込んでいった。また同時に膜表面でも密度の上昇が見られることから、酸発生剤は濃度の上昇と共に膜表面及び基板界面へと集まっていくことが分かった。この原因としては、濃度が高くなってくると酸発生剤を界面に配置したほうがより膜の表面エネルギーは低下するため、酸発生剤は優先的に表面と基板界面に集まったと考えられる。実際に二種類のポリマーブレンド膜を作成した際に、表面エネルギーを低下させるフッ素を多く含むものほど優先的に膜表面に集まるという報告がなされている⁶⁾。ただし薄い濃度にて膜の両界面への分布が見られなかったのは、同時に酸発生剤はその極性ゆえポリマーの極性基と水素結合を形成し、薄い濃度では多くの極性基が一つの酸発生剤と相互作用するためバルク中に存在した方が安定であるためであると考えられる。

今回我々の行った実験でも同様の結果が期待されている。膜厚約 50 nm の化学増幅型レジストの薄膜を酸発生剤構造や濃度、そしてポリマー構造や分子量を変化させ計 15 種類のサンプルを用意し、それぞれの X 線反射率測定結果から深さ方向の酸発生剤分布を推定した。それぞれのサンプルを比較することで、最終的には酸発生剤分布を決定する要因を特定することを目指している。

実験

実験には今までと同様に BL46XU を使用している。X 線エネルギーは試料ダメージを軽減するため 15 KeV とし、入射側のスリットの高さは 0.1 mm 以内とした。受光側は二機の四象限スリットにより平行光学系を形成し、広い測定ダイナミックレンジを確保するために検出器の前及び入射器とサンプルの間にアッテネータを設置した。測定は散乱角で 0 度から 4 度の範囲で測定を行った。サンプルは全てシリコン基板上の薄膜状として用意し、膜厚は約 50 nm となるように調整している。化学増幅型レジストを構成するにあたり、ポリマーには poly(4-hydroxystyrene)の OH 基をアルキルで保護したものを選択、鎖長を変化させることで重量平均分子量 8000 と 4000 の二種類を用意した。酸発生剤には triphenylsulfonium-triflate (TPS-tf) と triphenylsulfonium-nonaflate (TPS-nf) の二種類を選択、TPS-tf は濃度 0、10、20、30 wt% の四種類、TPS-nf は濃度 30 wt% のみ

用意した。反射率測定の結果は GXRR ソフトウェアによって解析を行っている。

結果

実際の測定においては、ほとんどのサンプルにおいて比較的良好な反射率測定データが得られた。結果の一例を図 2 に示す。約 50 nm の膜厚を示す振動周期が見られている他、強度を低下させるような干渉を起こしている角度の強度減少が一定でないことから、複数の非常に薄い層の存在も確認できるため、膜中の密度分布は不均一であることが見て取れる。この分布の数値化は今後の解析にて行う予定である。またサンプル材料により 0 度付近の全反射臨界角が異なることから密度も異なっていることが分かった。更に $2\theta = 4^\circ$ 直前においてサンプルによって振動が観察されるものや観察されないものがあるため、サンプルによって分布が異なることも分かった。

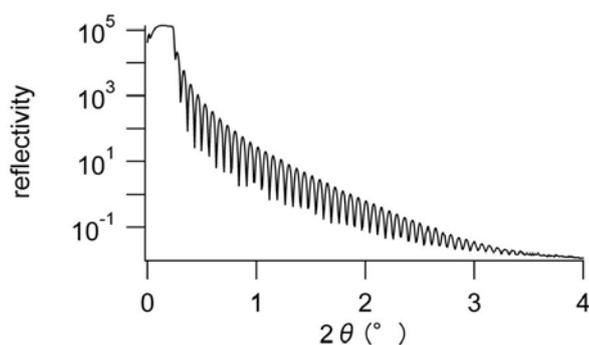


図 2. 反射率測定結果の一例

Reference:

- 1) D. R. McKean, R. D. Allen, P. H. Kasai, U. P. Schaedeli, and S. A. MacDonald: Proc. SPIE **1672** (1992) 94.
- 2) T. Hirayama, D. Shiono, S. Matsumaru, T. Ogata, H. Hada, J. Onedera, T. Arai, T. Sakamizu, A. Yamaguchi, H. Shiraishi, H. Fukuda, and M. Ueda: Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) 5484.
- 3) C. L. Soles, E. K. Lin, J. L. Lenhart, R. L. Jones, W. Wu, D. L. Goldfarb, and M. Angelopoulos: J. Vac. Sci. Technol. B **19** (2001) 2690.
- 4) E. K. Lin, C. L. Soles, D. L. Goldfarb, B. C. Trinqué, S. D. Burns, R. L. Jones, J. L. Lenhart, M. Angelopoulos, C. G. Willson, S. K. Satija, and W. Wu: Science **297** (2002) 372.
- 5) T. Fukuyama, T. Kozawa, S. Tagawa, R. Takasu, H. Yukawa, M. Sato, J. Onodera, I. Hirose, T. Koganesawa, and K. Horie: to be published in Appl. Phys. Express **1** (2008).