

SPELEEM による有機絶縁材料の 局所領域における化学構造分析 その2 Chemical Structure Analysis of Organic Insulating Films in the Local Area by SPELEEM Part.II

山村 浩樹^a, 小林 敦^a, 古川 剛^a, 西村 安理^a, 木村 礼子^a, 泉 謙一^a,
江島 丈雄^b, 大河内 拓雄^c
Hiroki Yamamura^a, Atsushi Kobayashi^a, Tsuyoshi Furukawa^a, Anri Nishimura^a, Reiko Kimura^a,
Kenichi Izumi^a, Takeo Ejima^b, Takuo Ohkochi^c

^aJSR 株式会社, ^b東北大学, ^c兵庫県立大学
^aJSR Corporation, ^bTohoku university, ^cUniversity of Hyogo

レジスト材料は感光性成分を含み、半導体の微細パターン形成に使用される。しかし、高い反応性が原因で構造変質が起こり、パターン形成不良につながる。この問題を解決するため、Spectroscopic PhotoEmission and Low Energy Electron Microscopy (SPELEEM)を用いたパターン不良部に対する直接分析手法の確立を目指している。過去に酸素の K 吸収端測定で良好な結果を得たが、炭素の K 吸収端では期待したスペクトルが得られなかった。今回はアンジュレータのギャップ調整を行い、C K 吸収端 XAS スペクトルの精度向上を試みた。その結果、通常の NEXAFS と比較可能なレベルの精度でスペクトルが得られ、この調整手法の有用性が示された。

キーワード： SPELEEM、XAS、有機絶縁材料、局所領域

背景と研究目的：

半導体材料は昨今のデジタル社会を支える重要な基盤であり、産業分野として重要な位置付けにある。その中で当社は、半導体材料の一つであるレジスト材料の開発を行っている。レジスト材料はナノメートルスケールの微細な配線パターンを形成するために必要であり、半導体デバイスの性能向上において非常に重要な役割を担っている。レジスト材料の特徴の一つは感光性成分を含んでいることで、光反応を利用して微細パターンが形成される[1]。しかし、この反応性の高さが原因で様々な構造変質が発生し、パターンの形成不良に繋がってしまう。パターン形成不良はナノメートルスケールで発生する現象のため分析が容易でなく、不良を低減する材料設計上の明確な指針は現状ほとんどない。そこで、高い空間分解能を持ち、任意領域における化学状態分析も可能な SPELEEM を用いてパターン不良部の直接分析手法を確立し、より高性能なレジスト材料の開発へ繋げることを目指している。BL25SU の SPELEEM を用いて実施した過去の課題(2023B1416)では、レジストパターン基板を対象に酸素 O の K 吸収端測定を行った。その結果、少なくとも空間的に 50 nm まで解像すること、および、直径約 100 nm 以上の範囲を積算することで S/N 比の良い XAS スペクトルが得られることを確認した。ただし、有機物の検出により有用と考えられる炭素 C の K 吸収端では期待したスペクトルが得られておらず、光学系における炭素汚染や照射ダメージがその一因と推測された。そこで今回は、アンジュレータのギャップ（以下 I.D. ギャップ）調整による入射光強度のエネルギー依存性低減を行い、C K 吸収端 XAS スペクトルの精度が向上するかを検証した。

実験：

実験は、SPRING-8 BL25SU にある ELMITEC 社製の SPELEEM 装置を用いて行った。レジストポリマーとして、ヒドロキシスチレン（HS）とメタクリル酸 tert-ブチルモノマー（tBMA）を 5:5 のモル比率で共重合したものを用いた。測定用基板は二種類準備し、一つ目は上記ポリマーのみをシリコン基板にスピコート塗布したものとした。この基板の一部領域に対して光照射を行い、

露光部と未露光部が混在した状態を得た(現像なし。以下、レジスト単膜基板)。二つ目は、上記ポリマーとトリフェニルスルホニウムパーフルオロ-1-ブタンスルホネート (TPSN) を 5:1 の重量比率で混合した組成物を、SiO₂ 付きシリコン基板上にスピンコート塗布をしたものとした。こちらにも光照射によりポリマーを変質させ、さらに変質部を現像液で溶解させることにより、ライン幅 130 nm のパターン (1:1 のラインアンドスペース) を得た(以下、パターン基板)。また、パターン基板上にのみ帯電防止用として Pt 金属を 1 nm 未満の厚みで成膜した。これら基板の測定前に、まず Pt 基板を用いて C K 吸収端のエネルギー領域 275 ~ 320 eV における I.D.ギャップの調整を行った。この調整は非集光状態と集光状態の X 線両方に対して行い、レジスト単膜基板には非集光 X 線を、パターン基板には集光 X 線を用いて観察と XAS 測定を実施した。なお、本測定の信号検出手段は全電子収量法に相当するものである。

結果および考察：

I.D.ギャップの調整前後における、Si 基板上の Pt 薄膜に対する C K 吸収端近傍の XAS スペクトル変化を図 1 に示す。このスペクトルは、PhotoEmission Electron Microscopy (PEEM) 像の視野全体に対する平均値をプロットしたものである。本 Pt 薄膜は炭素を含んでいないため、図 1 は C K 吸収端周辺における入射光強度の光子エネルギー依存性(I_0)をモニターしていることに相当する。今回は、赤線で示した調整前のスペクトルにおける最低強度を目標値として他のエネルギーにおける強度を低下させ、スペクトル全体のエネルギー依存性が出来るだけ小さくなるように I.D.ギャップを調整した。集光 X 線を用いた場合(図 1 左)において、青線は化学構造分析に最も重要な 280 ~ 290 eV 領域を約 0.5 eV 間隔で調整した結果、緑線は 0.2 eV 間隔で調整した結果を示している。その他の領域は 2 ~ 5 eV 間隔で調整しており、調整を行っていないエネルギー値が測定点に含まれている場合、その I.D.ギャップは前後の調整値から線形補間される形で決定されている。また、I.D.ギャップの調整前後で他の顕微鏡パラメータも変更されているため、積算強度には差が生じている。今回、緑線で示した 0.2 eV 間隔(=XAS 測定時と同様の間隔)で調整した方が、強度のエネルギー依存性をより小さく出来ることが分かった。このため、非集光 X 線も同条件で調整を行った(図 1 右)。

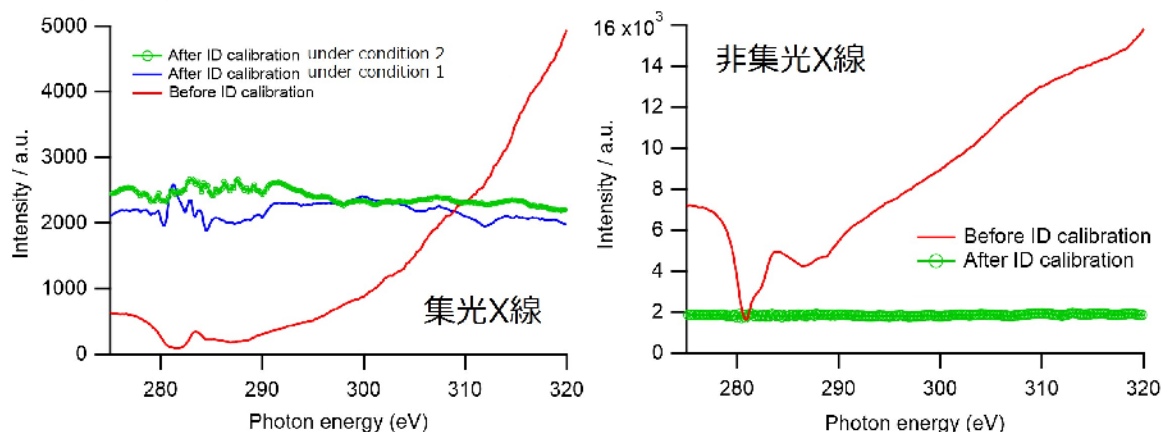


図 1 I.D.ギャップの調整前後における Pt 基板に対する C K 吸収端近傍の XAS 変化

I.D.ギャップ調整後の入射光を用い、レジスト単膜基板とパターン基板に対して C K 吸収端の XAS スペクトルを取得した結果が図 2 である。いずれも生の XAS スペクトルを、図 1 のスペクトルで規格化してある。レジスト単膜基板は未露光部領域を視野径 100 μm で、パターン基板は 130 nm ラインアンドスペース部と未露光部を同時観察できる領域を視野径 5 μm で測定した。レジスト単膜基板の場合(図 2 左)、ベンゼン由来の C=C、HS 由来の C-OH、tBMA 由来の C(=O)O と考えられるピークが明瞭に検出された。本結果は通常の NEXAFS 測定で得られるスペクトルの質と遜色ないため、I.D.ギャップ調整が C K 吸収端の精度改善に非常に有効であることを確認できた。また、同一ヶ所で二回連続の測定を行ったところスペクトルの変化はほとんど確認されず、低ダメージ測定であることが示唆された。ただし今回は、露光部と未露光部の境界部を観察しようとしたが発見できず、元々の未露光部領域を測定したという経緯がある。測定後の基板を見る

と境界線が消失していたため、測定中に感光がある程度進んでおり、真の未露光部スペクトルではない可能性が考えられる。次に、パターン基板の場合(図2右)、パターンは明瞭に解像した。しかし、緑線で示した未露光部のスペクトルであってもレジスト単膜基板と違いがあり、ピークのブロード化が示唆された。パターン基板の低い導電性、集光X線を用いたことによる照射ダメージなどがスペクトル精度に影響した可能性が考えられる。ただし、I.D.ギャップ調整がなければ他の実験と比較できるスペクトルを得ることすら困難であったため、パターン基板に対しても今回の検討が有効であることを確認した。今回調整した I.D.ギャップテーブルは全ユーザーが利用可能であるため、有機物に対する SPELEEM 測定の活性化が期待される。

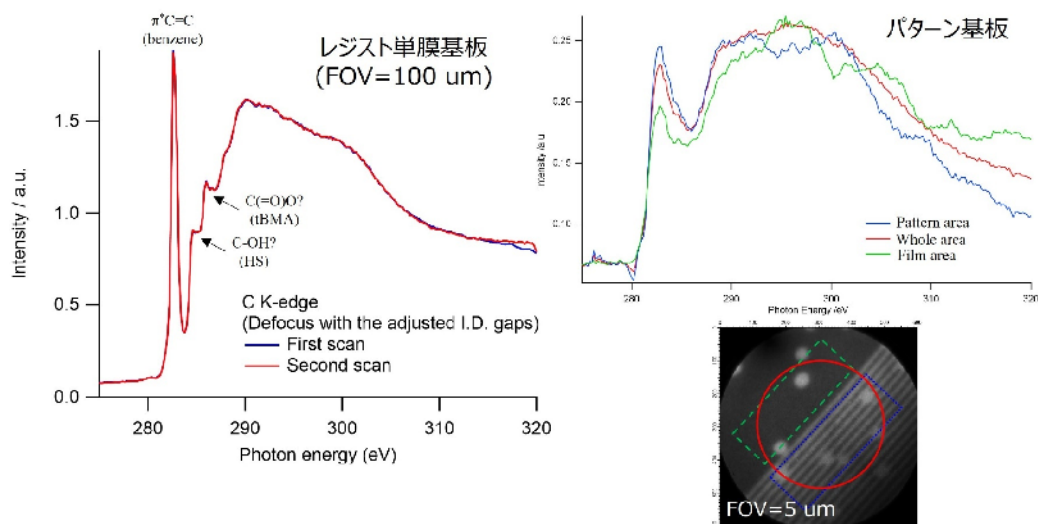


図2 I.D.ギャップ調整後における各レジスト基板のC K吸収端スペクトル

今後の課題：

今回、他の実験と比較可能なレベルのC K吸収端スペクトルを得ることに成功した。一方、現像なしのレジスト単膜基板において露光/未露光部の境界線を発見できなかったことから、測定中に感光が進んでしまったことが疑われる。“光に反応する物質を光で検出する”という都合上、感光を完全に避けることは出来ないかもしれないが、影響の低減は必須である。今回の感光が発生した原因として、次の二つが考えられる。(1)C K吸収端領域よりも入射光強度が高いO K吸収端領域のエネルギーを用いて測定場所を探索したため、(2) SPELEEM装置内部を照らすための白色ライトや覗き窓から入り込んだ外光の影響。(1)に関してはビーム上流にあるスリットを絞ることによる入射光強度の低減、(2)に関しては特定波長以下の可視光をカットするフィルムの適用を対策として、今後検討する。

参考文献：

[1] Juhae Park, *Polymers*. **11** (12), 1923 (2019).