

実施課題番号：2006B0164

利用ビームライン：BL46XU

実験責任者：佐藤 充

所属：東京応化工業(株)

実施課題名：超微細加工レジスト材料のナノスケール密度分布の解明

東京応化工業（株） 佐藤充、高須亮一、湯川博人、塩野大寿、駒野博司

阪大産研 福山雄大、古澤孝弘、夏田健一郎、廣瀬亮、田川精一

SPRING-8 廣沢一郎、小金澤智之、堀江一之

過去半世紀にわたる半導体産業の発展はリソグラフィと呼ばれる超微細加工技術の進歩により支えられてきた。次世代リソグラフィでは、30 nm 以下の加工を 1 nm の精度で行うことが要求されており、材料の限界に迫るものである。現在、超微細加工材料（レジスト）としては、主に高分子と酸発生剤から構成される化学増幅型レジストと呼ばれる材料が使用されているが、加工サイズが分子の大きさに近づいてきたため、酸発生剤の高分子中での分布をほぼ一様とはみなせなくなり、分布の解明とその制御が 30 nm 以下の加工の実現に必要不可欠となっている。化学増幅型レジストでは露光によりレジスト中に酸を発生させ、酸の触媒連鎖反応（脱保護反応等）を利用し潜像を形成し、現像により微細パターンを得る。この像形成の過程で酸の初期分布¹⁾、酸拡散²⁾、現像等複数の要因により、現像後のパターンの表面に 4~5 nm のラフネスが残り、デバイス製作上の問題となっている。特に、次世代リソグラフィではこのラフネスを 1 nm 以下におさえることが要求されており、大きな技術課題となっている。ラフネス発生の最大の要因のひとつと考えられている酸発生剤の分布の不均一性は、発生する酸の不均一性につながり、最終的にナノスケールのパターンの劣化を引き起こす。本研究は、化学増幅型レジストを研究対象とし、X 線反射率測定から膜厚方向の密度分布の揺らぎを観測し、高分子及び酸発生剤の分子構造を変えることにより、酸発生剤分布の詳細を解明することを目的として実施した。

実験は BL46XU を使用し、X 線反射率測定を行った。X 線エネルギーは試料ダメージを軽減するため 15keV とし、入射側のスリットの高さは 0.1mm 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にはアッテネータを設置した。測定は散乱角で 0 度から 5 度の範囲で測定を行った。サンプルはフッ酸処理した 6 インチシリコン基板上に回転塗布し、ホットプレートで加熱後、測定に供した。

シリコン基板上に塗布した poly(4-hydroxystyrene) (PHS) 及び PHS の水酸基の 30% を t-butyl 基で部分的に保護した PHS (PHS-tBu) 薄膜に酸発生剤を分散させた試料の X 線反射率測定を実施し、計 19 サンプルの X 線反射率プロファイルを得た。また、内 1 サンプルについ

表 1. サンプルリスト

No.	Polymer		酸発生 (wt%)	膜厚 (nm)
	PHS	PHS-tBu	DPI-CF ₃ SO ₃	
1		○	0	50
2	○		0	50
3		○	30	50
4		○	20	50
5		○	10	50
6		○	30	100
7		○	30	30

て、小角散乱法の測定を行い小角散乱プロファイルを得た。測定したすべてのサンプルに関して、X線反射率プロファイルに違いが認められた。現在のところ、7サンプルの解析を実施しており、表1にサンプルリスト、図1に解析結果(完全に最適化はされていない)の一例として、サンプル3のX線反射率プロファイルを示す。まず、レジスト層を単層と仮定したモデルでは、実験データを説明できず、深さ方向に密度分布があることが分かった。いくつかの解析モデルを試した結果、レジストを表面、バルク、界面の3層に分けるモデルが全体的にうまく実験結果を説明できることがわかった。図1(b)に示したのは、この3層モデルで解析した結果である。酸発生剤を含まない高分子薄膜では、高分子とシリコン酸化膜の界面の密度が膜中の密度より小さくなり、表面はバルク層と同じか若干小さくなった。酸発生剤を添加することにより、添加量に応じてバルク層の密度が大きくなり、界面及び表面の密度がバルク層より大きくなることが判明した。これは、酸発生剤の添加量が増加したときに界面及び表面で酸発生剤がセグリゲーションしたためであると考えられる。一方、10wt%の添加量では、密度分布は高分子のみの場合とほとんど変わらず、10wt%では、セグリゲーションの問題は大きくないと考えられる。バルク層に関しては、さらに層を分解してフィッティングを行ったが、単層モデル(レジストとしては3層)がもっともよく実験データを再現し、30wt%の高濃度でも、バルク層内の密度分布はほとんどないと考えられる。また、レジストの膜厚を変えて実験を行ったが、同様の結果が得られた。

本研究により、レジスト薄膜内の膜厚方向の酸発生剤の分布が明らかになり、X線反射率測定が、酸発生剤の分布解明に有効な評価技術であることが示された。

参考文献

1. T. Kozawa et al., J. Appl. Phys. 99 (2006) 054509.
2. A. Saeki et al., Nanotechnology 17 (2006) 1543.

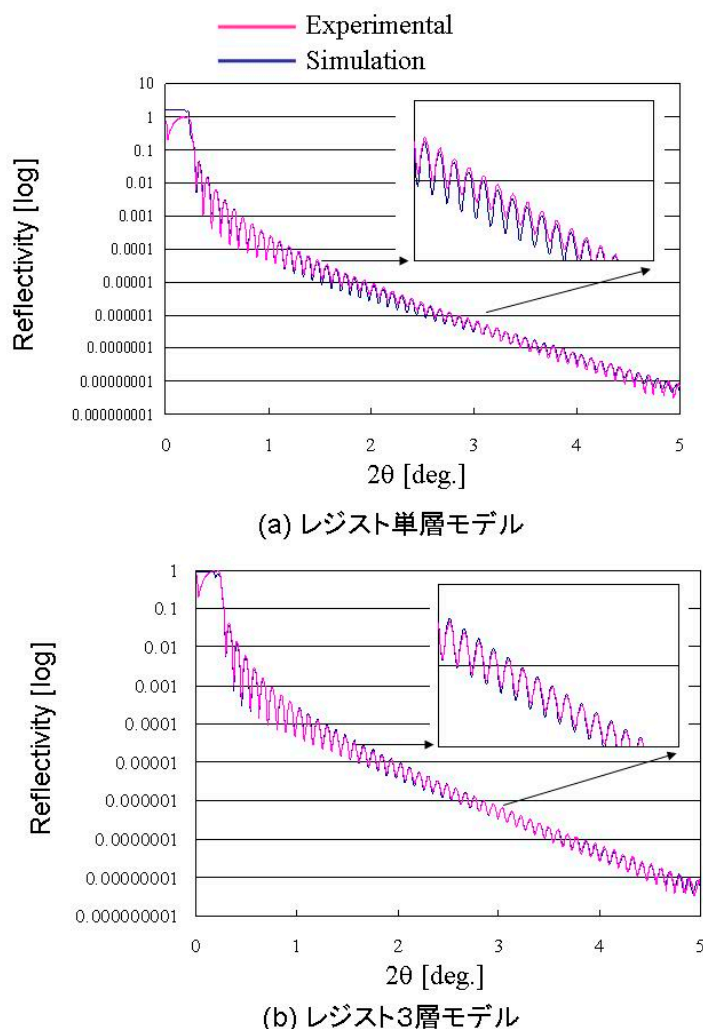


図1. サンプル3(表1)の測定により得られた反射率プロファイルと解析結果