

実験課題番号：2007B1935

課題名：超薄膜レジスト材料における酸発生剤分布の解明

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

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

過去 50 年以上、半導体加工の発展はリソグラフィと呼ばれる技術により支えられてきた。現在もリソグラフィによる加工は行われ続けており、未だに業界の主流である。このリソグラフィ加工を行うにあたり、欠かせない材料が酸発生剤とポリマーからなる化学増幅型レジストである。露光により酸触媒反応が行われるこの材料でもってパターンを形成し、それを半導体基盤に転写する。現在では 60 nm 台の加工が行われており、次世代のものでは 30 nm 以下のスケールでの加工を 1 nm 以内の誤差で行うことが要求されている。このパターンの精度を決めるにあたり、露光源の波長や化学増幅型レジストのポリマー構造など様々な要因が関わってくるが、その中で重要なものの一つが酸発生剤の初期分布である。パターン形成の際行われる酸触媒反応に使われる酸のアニオンは酸発生剤から発生し、更にその拡散できる範囲には限界があるため、非常に小さいナノスケールではその酸発生剤の分布が重要になってくる。酸発生剤の初期分布が膜形成の際、均一だった場合は大きな問題とならないが、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⁾。本研究では、その酸発生剤の初期分布を X 線反射率測定により深さ方向から解明することを目的としている。X 線反射率測定は非破壊的に膜内部の密度分布を解明できる有用な手法であり、SPring-8 の高輝度、高エネルギーを持つ放射光を利用することで nm スケールのデータが得られる。実際に 2006B 期や 2007A 期の複数回に渡る SPring-8 での測定によって、化学増幅型レジスト膜中の酸発生剤分布を調べるために有効であることが示されている。その際は膜厚約 50 nm のレジスト膜について測定を行い、酸発生剤分布は高濃度になると不均一となり、更に濃度依存性も示すことが明らか

になった³⁾。レジスト膜厚は加工寸法の減少とともに薄くなることが予測されているため、今回は次世代での利用を考えた膜厚 30 nm 以下の超薄膜における酸発生剤の初期分布を測定した。

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。化学増幅型レジストを構成する材料には poly(4-hydroxystyrene) を部分的に保護したポリマーと triphenylsulfonium-triflate 等の酸発生剤を 0 ~ 30 wt% の範囲で混合したものを利用した。サンプルは全てシリコン基板上の薄膜として用意し、膜厚は 30 nm 以下となるように調整している。

図 1 に測定結果の一例を示す。実線がポリマーのみの薄膜、点線が酸発生剤を混入し化学増幅型レジストとして利用できるものの測定結果である。図の様に、どちらも全反射臨界角が見え、また膜厚を示す Kiessig Fringe も観測できた。解析を行った結果、膜厚は約 20 nm であることが分かっ

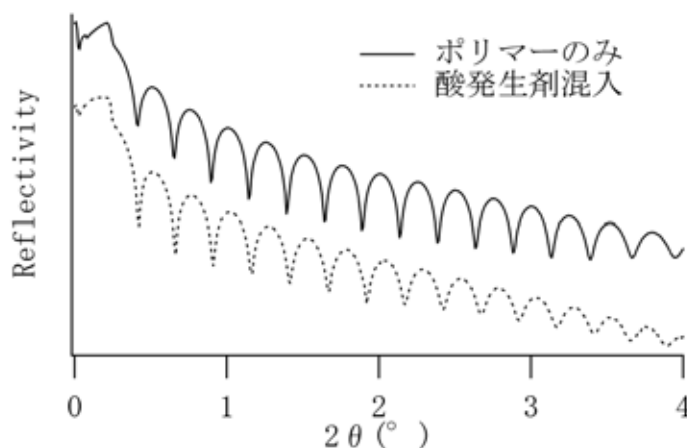


図 1. ポリマーのみの薄膜及び酸発生剤を混入した薄膜の X 線反射率測定結果

ている。ただし振幅の大きさは二つで異なった値を示しており、これは膜の密度分布の違いに由来する。また酸発生剤を混入したサンプルには周期の長い別の振動も見えており膜中にそれぞれ密度の異なる薄い膜と比較的厚い膜との少なくとも二種類が存在すると分かる。また酸発生剤の種類や濃度を変えると振幅の大きさや全反射臨界角の位置が変わったため、この膜厚でも材料により異なる密度を示すことが分かった。

本研究により、膜厚 30 nm 以下の超薄膜でも酸発生剤の分布に不均一さが見られることが分かった。これは濃度依存性及び酸発生剤構造依存性を示し、リソグラフィ加工に理想的な均一分布を得るためには濃度及び構造の面から調整を行う必要があることが言える。

References:

- 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. Onodera, T. Arai, T. Sakamizu, A. Yamaguchi, H. Shiraishi, H. Fukuda, and M. Ueda: Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) 5484.
- 3) 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).