

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  
Chemical Structure Analysis of Organic Insulating Material Film  
in Local Area by SPELEEM

田路 智也<sup>a</sup>, 小林 敦<sup>a</sup>, 丸山 研<sup>a</sup>, 高梨 和憲<sup>a</sup>, 木村 礼子<sup>a</sup>,  
泉 謙一<sup>a</sup>, 江島 丈雄<sup>b</sup>, 大河内 拓雄<sup>c,d</sup>

Tomoya Taji<sup>a</sup>, Atsushi Kobayashi<sup>a</sup>, Ken Maruyama<sup>a</sup>, Kazunori Takanashi<sup>a</sup>, Reiko Kimura<sup>a</sup>,  
Kenichi Izumi<sup>a</sup>, Takeo Ejima<sup>b</sup>, Takuo Ohkochi<sup>c,d</sup>

<sup>a</sup>JSR 株式会社, <sup>b</sup>東北大学, <sup>c</sup>兵庫県立大学, <sup>d</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>JSR Corporation, <sup>b</sup>Tohoku University, <sup>c</sup>University of Hyogo, <sup>d</sup>JASRI

SPELEEM (Spectroscopic PhotoEmission and Low Energy Electron Microscopy) は、任意の領域における特定元素の化学状態分析や空間的に高分解能な分析が可能であることから、膜面内の元素・構造分布、及び異種接合界面の分析に有用な手法である。しかし、その分析対象がナノスケールである場合、空間分解能とスペクトルの S/N 比を両立できるかどうかの問題となる。本研究では、ラインアンドスペースの異なるパターンを用いて、C 及び O K 吸収端の分析可能な最小領域の調査を行った。結果、直径約 100 nm の O K 吸収端 XAFS の測定が可能であることを突き止めた。

キーワード： SPELEEM、XAFS、有機絶縁材料、局所領域

#### 背景と研究目的：

半導体材料は、5G、ビッグデータ、AI、IOT、自動運転、ロボティクス、スマートシティ、DX などのデジタル社会を支える重要基盤であり、産業分野としての重要な位置付けにある。その中で当社では、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、半導体 IC チップなどのナノメートルスケールの微細な配線パターン（以下、パターンとする）を形成するために必要であり、CPU や GPU のようなロジック IC、DRAM や 3D NAND のようなメモリー IC の性能向上に重要な役割を担う材料である。このようにパターン基板上に成膜する材料の場合、膜面内の元素・構造分布、及び異種接合界面を理解することは、材料開発の効率、及びスピードの加速につながると期待される。具体的には、ポリマーブレンドにおける海島構造のような膜面内の元素・構造分布、ライン/スペース、及びホールといった様々なパターンの接合界面の分析である。任意の領域における化学状態分析が可能であることや空間的に高分解能な分析が可能であることの 2 つを満たしている SPring-8 BL25SU にある SPELEEM を用いれば、上記のような構造が分析可能になると期待できる。

しかしながら、SPELEEM は、絶縁性の高い試料に対しては帯電が発生するため、正しいスペクトルが得られないという問題がある[1]。これまでの検討で、電気伝導率の高い元素の表面への成膜は有効であったことから、Pt 薄膜を 10 nm 以下で成膜したサンプルを準備した。

本課題では、ラインアンドスペースの異なるパターン基板を用いて、C 及び O K 吸収端の分析可能な最小領域を調査することを目的として測定を行った。

#### 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。試料は、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 SiO<sub>2</sub> 付きシリコン基板上にスピコート塗布をした。更に、光照射によりポリマーを変質させて、変質部を現像液により溶解させることにより、ライン幅 130 nm のパターン基板 (1:1 のラインアンドスペース) を準備した。この基板に Pt 金属を 5 nm 未満の厚みで成膜した試料について SPELEEM で観察を行った。また、800 nm~75 nm まで様々なライン幅

を有する Si パターン基板上に厚み 20 nm の TiN を成膜した試料についても、同様に SPELEEM で観察を行った。

アライメント調整は、130 nm のラインアンドスペースを参考に Hg ランプ、低エネルギー電子線、及び放射光を用いて行った。XAFS 測定は、ポリマーの構成元素である C、及び O K 吸収端に対応する入射光エネルギー、即ち 260-320 eV、520-560 eV とした。目的の視野径は 5  $\mu\text{m}$ 、露光時間は PEEM 像観察時が 5.0 sec.、XAFS 測定時が 15 sec.、測定時に試料にかかるバイアス電圧は -20 kV とした。

### 結果および考察：

図 1 は、入射光エネルギー 422.5 eV で測定した TiN 20 nm を成膜したパターン基板の PEEM 像で、露光時間 5.0 sec. の画像を 200 枚積算したものである。ストライプの白部と黒部は TiN で被覆されたラインアンドスペースの凹部と凸部、黒い斑点はパターン基板上に存在しているコンタミネーションに対応している。PEEM 像において、ライン幅 75 nm、スペース幅 50 nm が鮮明に確認できることから、空間的に 50 nm までは解像することを確認した。

図 2 は、Pt 0.5 nm を成膜した有機金属絶縁パターン基板における PEEM 像と黄色い円で囲われた面積に相当する O K 吸収端の XAFS スペクトルである。ストライプの黒部は有機絶縁膜、ストライプの白部は SiO<sub>2</sub> 基板、白い斑点はパターン基板上の存在しているコンタミネーションに対応している。535.4 eV に存在するメインピークは、下地 SiO<sub>2</sub> の Si 3s と O 2s 及び 2p の混成による  $\sigma^*$  軌道と解釈している[2]。このメインピークにおける S/N 比と黄色い円で囲われている面積の関係を調べることで、XAFS スペクトルにおいて分析可能な最小領域を求めることとした。S/N=3 を目安に検出可能かどうかを判定[3]した結果、直径約 100 nm までは検出可能であることを確認した。また、有機絶縁膜の主構造である C K 吸収端の XAFS スペクトルにおいても同様の検討を行ったが、あいち SR などの他施設で取得したスペクトルと異なる結果となった。これは、ビーム強度が強いことによる試料損傷の影響や光学系における炭素汚染の影響により入射光強度を正確に測定できていないことが原因として考えられる。前者の場合には、ビームライン上流のスリットを絞ることにより入射光強度を下げた測定、後者の場合には、膜表面の炭素汚染がない金属基板を用いた入射光強度の測定を行い、スペクトルに改善がみられるかどうか検討を行う。

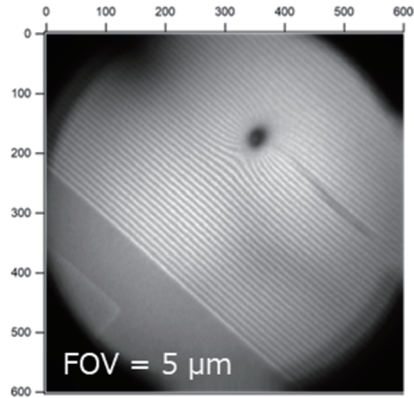


図 1 422.5 eV で測定した TiN 被覆済みパターン基板の PEEM 像

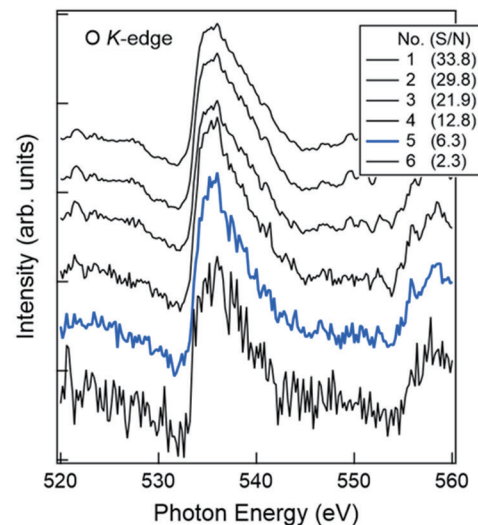
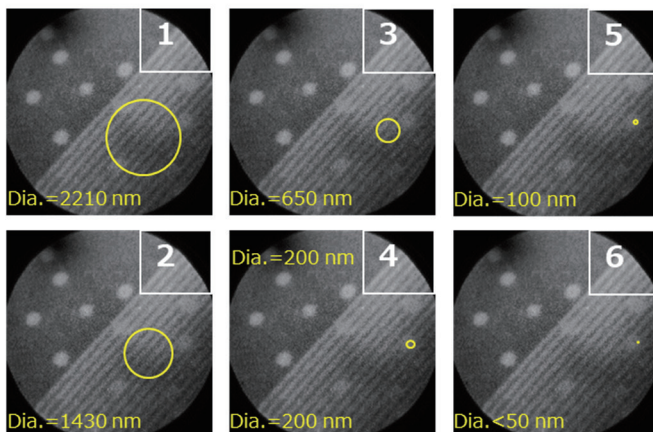


図 2 Pt 0.5 nm を成膜した有機金属絶縁パターン基板における PEEM 像と黄色い円で囲われた面積に相当する O K 吸収端の XAFS スペクトル

#### 今後の課題：

今回の実験で、直径約 100 nm の O K 吸収端 XAFS の測定が可能であることを突き止めた。一方で、有機絶縁膜の主構造である C K 吸収端 XAFS は、他施設で取得したスペクトルと異なっており、正しく測定できていないことが課題であると考えます。今後、原因の切り分けを行うべく、ビームラインの上流スリットを絞ることにより入射光強度を下げた測定や膜表面の炭素汚染がない金属基板を用いた入射光強度の測定を行うことで、スペクトルに改善がみられるかどうか検討を行う。

#### 参考文献：

- [1] S. Suzuki *et al.*, *J. Appl. Phys.* **128**, 015304 (2020).
- [2] F. Frati *et al.*, *Chem. Rev.* **120**, 4056-4110 (2020).
- [3] M. W. Dong, “Modern HPLC for Practicing Scientists”, (2006), (Wiley Interscience, Hoboken, NJ).