

X線小角散乱法を用いた超薄膜微細加工レジスト材料中の 密度ゆらぎの研究

Study on density fluctuation in ultrathin resist films

小野寺純一^a, 岩井武^a, 三村岳由^a, 入江真樹子^a, 福山雄大^b, 山本洋揮^b, 古澤孝弘^b,
田川精一^b, 廣沢一郎^c, 小金澤智之^c, 堀江一之^c

Junichi Onodera^a, Takeshi Iwai^a, Takeyoshi Mimura^a, Makiko Irie^a, Takehiro Fukuyama^b,
Hiroki Yamamoto^b, Takahiro Kozawa^b, Seiichi Tagawa^b, Ichiro Hirosawa^c,
Tomoyuki Koganezawa^c and Kazuyuki Horie^c

^a東京応化工業㈱, ^b大阪大学産業科学研究所, ^c高輝度光科学研究センター

^aTokyo Ohka Kogyo Co. Ltd, ^bISIR Osaka University, ^cJASRI

次世代半導体加工に用いられるリソグラフィ用の化学増幅型レジスト膜中の酸発生剤の分布を調べるため、レジスト膜に対しX線反射率測定を行った。酸発生剤構造依存性を調べるため複数の酸発生剤を使用し、ポリマー分子量依存性を調べるためにポリマーの鎖長が異なるものを数種類用意した。それぞれを使用して薄膜を作成し測定を行ったところ、結果として、酸発生剤分布には酸発生剤構造依存性及びポリマー分子量があることが確認された。

キーワード： リソグラフィ、化学増幅型レジスト、X線散乱

背景と研究目的：

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り支えられてきた。とりわけ化学増幅型レジスト材料が導入されてからはより加工寸法の微細化が進み、次世代半導体加工では幅約 32 nm の加工を 1 nm の精度で行うことが要求されている [1]。この要求を満たすにあたり、レジスト膜中の酸発生剤の分布が重要となる。化学増幅型レジストは露光により薄膜中の酸発生剤から酸が生じ、周囲のポリマーと反応しポリマーの性質を変えることでパターン形成を行うが、粗さの少ないパターンを得るためには均一にこの反応が起こる必要がある。酸が均一に生成するためには酸発生剤も膜中に均一に分布している必要がある。しかし、従来の測定法では nm スケールの要求を満たすような高精度、高分解能の測定を行うことができない。本研究では SPring-8 の高輝度、高指向性の X 線を利用することで膜中の酸発生剤分布を高分解能で測定することで、現在のレジスト材料の限界を知り、新しい材料開発のための知見を得ることを目的としている。

実験：

化学増幅型レジストの膜を作成するにあたり、ポリマーには次世代リソグラフィに用いられると考えられている poly (4-hydroxystyrene) (PHS) 系のポリマーを選択した。ポリマー分子量と酸発生剤分布の関係を調べるために、分子量が重量平均で 8000 と 4000 の二種類のものを用意して

いる。酸発生剤には Triphenylsulfonium-antimonate (TPS-Sb) , Triphenylsulfonium-triflate (TPS-tf) , Triphenylsulfonium-nonaflate (TPS-nf) の三種類を選択した。酸発生剤の濃度を 0 から 30 wt% の範囲で変化させ、6 inch シリコンウエハー上の膜として作成、X 線反射率測定を行った。膜厚は基本的に約 50~60 nm になるように調整している。

X 線反射率測定は非破壊的に物質内部の構造を調べるために非常に有効な手段である。SPring-8 の高輝度、高指向性の X 線を利用することで nm 単位の分解能を有する測定を行うことが出来る。当研究グループも過去数回 (2006B~2008A) に渡り SPring-8 にて同様の実験を申請、採択され、高精度の測定結果を得られている [2]。本実験でも過去の測定と同様な実験を行った。X 線エネルギーは 15 keV とし、反射率測定は 2θ が 0~4 度の範囲で、小角散乱測定は 2θ が 0~6 度の範囲で行った。得られたプロファイルに理論式を用いたフィッティングを行い、深さ方向の密度分布を計算した。

結果および考察：

過去に異なるポリマーを用いたレジスト膜に対して X 線反射率測定や小角散乱測定を行い、レジスト膜中の密度分布を解明している。置換基は異なるが同様の PHS 系のポリマーを使用し酸発

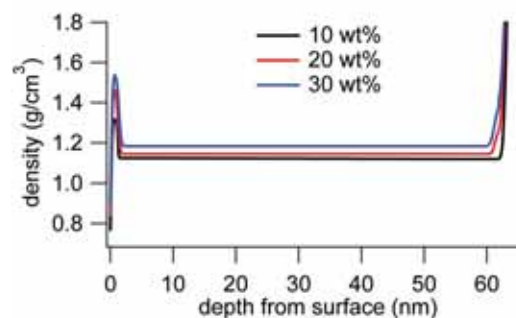


図 1. 酸発生剤に TPS-Sb を使用したレジスト膜の密度分布

生剤に TPS-Sb を使用した膜の密度分布を図 1 に示す。濃度はポリマーに対し 10、20、30 wt% の三種類である。どの濃度においても膜表面及び基板界面に大きな密度の上昇が見られることから、酸発生剤が同じく膜表面と基板界面に集中的に分布していることが分かる。膜内部の密度も濃度と共に上昇していることから膜内部にも酸発生剤は分布すると言えるが密度の値が小さいため、分布の傾向としては膜表面と基板界面へ集まる傾向が強いと考えられる。酸発生剤が膜中で分布を決定する要因としては膜の表面エネルギーとポリマーとの相互作用が考えられ、より強い方の影響を受け分布が決定される。TPS-Sb に関しては薄い濃度 (10 wt%) から膜表面への凝集が観察されておりポリマーとの相互作用は弱いものと考えられる。これは TPS-Sb の構造を考えた際、多量に含まれるフッ素が電荷を非局在化させることで酸発生剤の極性を低くし、ポリマーと相互作用しにくくなったためと考えられる。

また同じポリマーで酸発生剤に TPS-tf、TPS-nf を使用した膜の密度分布をそれぞれ図 2、図 3 に示す。

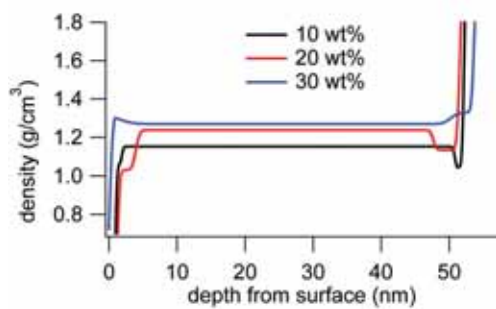


図 2. 酸発生剤に TPS-tf を使用したレジスト膜の密度分布

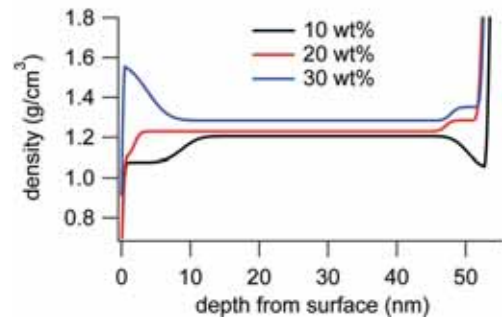


図 3. 酸発生剤に TPS-nf を使用したレジスト膜の密度分布

これらの酸発生剤では 30 wt%まで膜表面や基板界面に大きな密度の上昇が見られない。したがって酸発生剤はポリマーと強く相互作用していると考えられる。また TPS-nf の方が 30 wt%における密度上昇が TPS-tf に比べ遥かに高い。この原因としては TPS-Sb と同様にポリマーとの相互作用が TPS-tf に比べ弱い（構造中のフッ素数の違い）が考えられるが、更にフッ素が多く、表面エネルギーを低下しようとする作用が強いことも考えられる。構造中にフッ素を含むものは表面エネルギー低下のためフッ素部分を膜などの界面に向けて存在することが多い[3]。ポリマーは構造中にフッ素を含まないためレジスト膜はフッ素を持つ酸発生剤を膜表面へ集めようとすると考えられる。単純にフッ素が多いほど表面エネルギー的に有利であるため、フッ素の多い TPS-nf の方が優先的に表面に集まることになる。

今回の実験で用いたポリマーはこれらと比べ分子量が低いものになる。ポリマー分子量が低くなると膜の表面エネルギーも低下するため酸発生剤は膜表面へ集まりにくくなるものと考えられる。現在解析途中である。

今後の課題：

今回の実験データについて解析を完了させる。またパターン微細化によりレジスト膜厚が減少した場合酸発生剤分布に対しどのような影響を及ぼすか確認する。

参考文献：

- [1] 2007 International Technology Roadmap for Semiconductors (<http://www.itrs.net/>)
- [2] T. Fukuyama et al, Appl. Phys. Express **1**, 065004(2008)
- [3] D. Kawaguchi, K. Tanaka, N. Torikai, A. Takahara, and T. Kajiyama, Langmuir **23**, 7269 (2007)