

**X線小角散乱測定による低分子ポリマーを用いた
化学増幅型レジスト薄膜中の酸発生剤分布の膜厚依存性の研究
Study of Film Thickness Dependence of Acid Generator Distribution
in Chemically Amplified Resist Films of Low Molecular Weight
Polymers, by Short Angle X-ray Diffraction Measurement**

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 Hirose^c, Tomoyuki Koganesawa^c and Kazuyuki Horie^c

^a東京応化工業(株), ^b大阪大学産業科学研究所, ^c財高輝度光科学研究センター
^aTokyo Ohka Kogyo Co. Ltd, ^bISIR Osaka University, ^cJASRI

次世代リソグラフィ用の化学増幅型レジスト膜に対し、膜中の酸発生剤分布及びその形態を調べるためX線反射率測定及び小角散乱測定を行った。過去の測定との比較のため、レジスト膜の膜厚を従来に比べ薄い約 30 nm として測定を行っている。結果として、レジスト膜中の酸発生剤分布は膜厚依存性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によって支えられてきた。年々微細化が進むリソグラフィ技術では、次世代において 30 nm の加工を 1 nm の精度で行うことが要求されており、リソグラフィ材料に用いられるポリマーサイズを考えるとこれは材料の限界に迫るものである。現在、リソグラフィとしては、主にポリマーと酸発生剤からなる化学増幅型レジストと呼ばれる材料が使用されており、本研究ではこの材料を対象としている。正確な微細なパターンを得るためには、酸発生剤が材料中に均一に分布し酸触媒反応が一樣に起こる必要がある。今までに大阪大学田川研において、化学増幅型レジストの放射線誘起反応を解明し、酸発生剤がポリマー中に一樣に分散しているとの仮定の下で、ナノメートルスケールでの酸分布をシミュレーションで再現することに成功している。しかし、実際の系、特に 30 nm というポリマーの大きさに近い加工サイズを考えると、酸発生剤がポリマー中に一樣に分布していると思わせる可能性は低く、不均一分布の程度及びプロセス中の変化を知ることは 30 nm の加工の実現にとって必要不可欠である。本課題では 30 nm の加工を視野に入れた超薄膜中の酸発生剤の分布をその粒径からアプローチするため、X線小角散乱の測定を申請する。この測定の結果から得られる酸発生剤の面内分布に関する知見により、業界共通の課題である酸発生剤分布の制御について重要な情報を得られる。

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 4000 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。膜厚は以前の実験との比較のために

約 30~40 nm になるように調整している。

X 線反射率測定と小角散乱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できる。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、小角散乱測定は 2θ が 0~6 度の範囲で行った。反射率測定では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

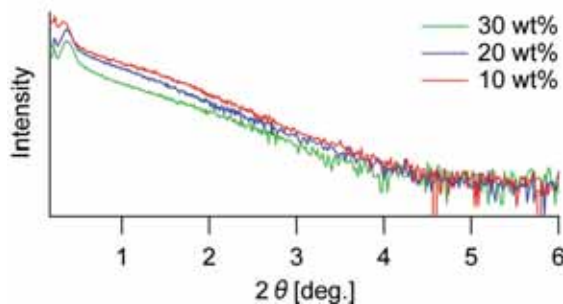


図 1. 酸発生剤に TPS-tf を使用した化学増幅型レジスト膜の反射小角散乱スペクトル

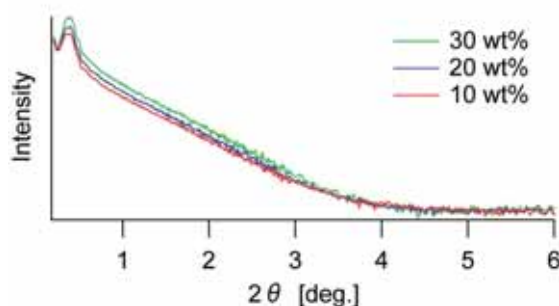


図 2. 酸発生剤に TPS-tf を使用、より軽い分子量ポリマーを使用したレジスト膜の反射小角散乱スペクトル

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生剤に TPS-tf を使用した膜の反射小角散乱測定結果を図 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。 $2\theta=1\sim3$ の散乱スペクトルはサンプル中の主に散乱体の大きさを反映していると考えられる。基本的に散乱体の平均的な大きさが小さいほど、この範囲における強度減少が緩やかになると予測される。図 1 の結果では濃度 30 wt% のレジスト膜から得られたスペクトルが、全体的に傾きが小さく、濃度 20 wt% のものが最も傾きが大きい。10 wt% レジスト膜のスペクトルは $2\theta=1\sim2$ の範囲では 30 wt% とそれほど勾配が変わらないものの、 $2\theta=2\sim4$ では 20wt% レジスト膜と同じぐらいの勾配を示している。

図 2 に今回の実験で得られた小角散乱スペクトルを示す。酸発生剤には先ほどと同様の TPS-tf、ポリマーには分子量を 4000 に落としたものを使用している。これらのサンプルについては $2\theta=1\sim2$ について勾配はどれもそれほど変わらないものの、 $2\theta=2\sim4$ では濃度 30 wt% のサンプルが最も減少が遅い。

他サンプルについても似た形のスペクトルが得られているため、同様の考察を行う予定である。

今後の課題：

今回の実験データについて理論式によるフィッティングを通じて散乱体サイズや分布の数値化を試みる。

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)