

田川 精一

大阪大学 産業科学研究所・特任教授

極微細加工用レジスト研究とプロセスシミュレーターの開発

§ 1. 研究実施体制

(1) 「田川」グループ

① 研究分担グループ長: 田川精一(大阪大学産業科学研究所、特任教授)

② 研究項目

放射線 (EUV、電子線等) を用いる極微細加工用レジスト中に起きる反応機構を解明し、ナノ分子設計およびプロセス設計に活用し、プロセスシミュレーターの開発を行う。

§2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

・研究実施の概要

トップダウン型ナノ加工の代表であるリソグラフィ技術は、加工サイズが分子サイズに近づきつつあり、大量生産という観点からは、極端紫外光 (EUV) リソグラフィが、実現されれば究極の縮小投影露光リソグラフィになると考えられている。従って、実現された後は、EUVリソグラフィおよびマスク製作用の電子線リソグラフィを基幹技術として、ボトムアップ型のナノテクノロジー等の融合による更なる微細構造の追及、あるいは、微細化方向ではない品種多様化(あるいは普遍化)への動きが加速されると考えられるので、使いこなすための基盤整備が急務となっている。本研究のねらいは、EUVリソグラフィ実現だけでなく半導体業界(電機メーカーや材料メーカー)が加工に電離放射線を使いこなすに十分な知識インフラを構築することである。これを実現するためのアプローチとして、レジストに関する1. 放射線物理 2. 放射線化学 3. 新規プロセスに関する基礎研究を行い、結果としてレジスト性能(高感度、低LWR、高解像度)の高度化ならびに汎用的なプロセスシミュレーターの開発、提供を目指す。

本年度は①レジストへのエネルギー付与過程の解明、②ポリマーや酸発生剤の反応性に関する理論的研究と実用化推進、③レジストの界面影響、④脱保護過程と現像過程の解明、⑤酸発生量を増加する方法の解明、⑥中間活性種の反応の解明、⑦プロセスシミュレーターの開発について

検討を行った。以上の項目については、次年度以降も引き続き、研究を行う予定である。

1. レジストへのエネルギー付与過程の解明

(a) 13.5 nm 以下のEUV, 軟X線領域におけるエネルギー付与とレジストの感度の波長依存性

数年後に、量産プロセスが開始されると思われる極端紫外線 (EUV) リソグラフィでは 13.5 nm の波長の露光源が用いられる。しかし、将来は高解像度化のために、波長 6.6-6.8nm のより短波長の EUV リソグラフィが次世代リソグラフィとして期待されており、用いるレジストの検討が重要である。EUV はイオン化が起こすことができる電離放射線である。本研究ではレジストの種類、EUV 光の波長を変えて露光実験を行い、EUV より短波長の軟X線の波長領域もふくめて、露光波長とレジスト感度の関係について検討を行った。

検討の結果、EUV及び軟X線レジストの感度は mJ/cm^2 というリソグラフィで用いられるリソグラフィ固有の線量ではレジストの種類、波長によってこの固有の線量の値は異なるが、この固有の線量の実験値から計算したレジストに吸収された線量を広く利用されている MKS 単位系のグレイで表わすと波長に依存せず一定で、レジストの種類に固有の値であることがわかった。この結果により、ある波長のレジストの感度がわかれば異なる波長のレジスト感度が予測できることになり、より短波長のレジストの設計に寄与することができる。なお図 1 は原子数と吸収係数の関係の計算結果を示しているが、波長 6.7nm では原子数 14 のイオウ (S) 原子、原子数 16 のシリコン (Si) 原子が吸収が大きく、これらの原子は短波長レジストの構成候補となることがわかる。

(b) エネルギー付与で生成した反応中間体の反応ダイナミクスのレジスト組成依存性

ラジカルカチオンダイナミクスのポリスチレン-ポリメチルメタクリレート共重合体の程度の依存性をパルスラジオリシス法と酸定量法によって調べた。メチルメタクリレートのラジカルカチオンはより低いスチレンモル分率 (50%以下) でポリスチレン-ポリメチルメタクリレート共重合体中でのスチレンユニットにホール移動する前に優先的に分解されることが明らかになった。これは PS ユニット内でホールが非局在化するためであると考えられる。しかしながら、スチレンモル分率が 70%以上ではモル分率が増加するにつれて PS の酸収率まで減少した (図 2)。このように、ポリスチレン-ポリメチルメタクリレート共重合体中では、メチルメタクリレートから 3 つのスチレンユニットへのホール移動が明らかになった。このように、スチレンマルチマーの形成が酸収率を減少したと考えられる。また、PS モル分率の大きい領域ではホール移動の影響が大きいことが明らかになった。本研究は国際会議 23th International Microprocesses and Nanotechnology Conference において公開され、国際専門誌 Japanese Journal of Applied Physics (50, 2011, 06GD03-1/06GD03-3) に掲載された。

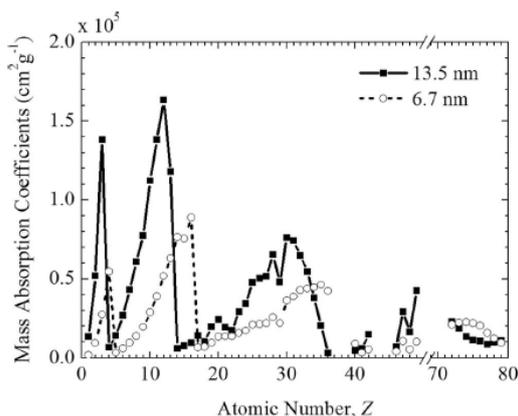


図 1. 原子数と吸収係数の関係

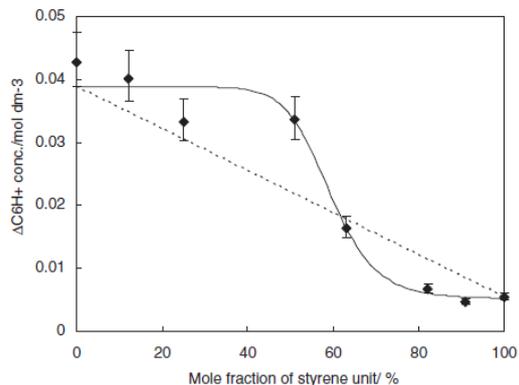


図 2. スチレンモル分率と酸収率の関係

2. ポリマーや酸発生剤の反応性に関する理論的研究と実用化推進

EUV リソグラフィではレジストの感度向上が重要であることから、化学増幅型レジスト中の酸発生剤の構造について検討を行ってきた。これまでにフッ素原子やニトリル基等の導入による電子吸引性の効果により、レジストの感度向上につながることを分子軌道計算により示した。

本研究ではポリマーの反応性について検討を行った。ポリマーは EUV 光によりイオン化し二次電子を発生させ、この二次電子が酸発生剤の反応に使用される。このことからポリマーのイオン化の程度を求めた。二次電子発生前後のポリマーのエネルギーを計算し、そのエネルギー差分の絶対値をエネルギーバリアとしてイオン化の指標とした。図 3 にポリヒドロキシスチレンの芳香環への置換基とエネルギーバリアの関係を示す。アミノ基(NH₂)、メキシ基(OCH₃)のような電子供与基は、電子吸引性のフッ素(F)に比べてポリマーのエネルギーバリアを減少させ、ポリマーのイオン化に有利であることがわかった。得られた知見は酸発生剤に関する結果と合わせて、EUV レジストの感度向上の設計指針となる。

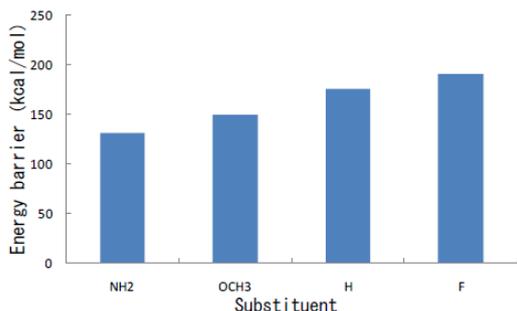


図 3. 置換基とエネルギーバリアの関係

3. レジストの界面影響

レジストの解像度は、未露光部と露光部の溶解速度の比(=露光部の溶解速度/未露光部の溶解速度)が大きいほど良くなる。そこで、溶解阻害剤を添加した 3 成分レジストを作製し、未露光部の溶解を抑え、レジストの解像度向上するのかを調べた。溶解阻害剤は t-butyl 化したイソフタル酸(B-IP)を用いた。図 4 は B-IP 添加していない 2 成分レジストと B-IP 添加した 3 成分レジストの感

度曲線を B-IP 添加ありのレジストの感度曲線の勾配である。B-IP 添加なしのレジストの感度曲線の勾配と比較すると急峻であった。これより、B-IP を添加したレジストの方が B-IP を添加してないレジストに比べると高解像度を示す可能性があることが示唆された。B-IP を添加したレジストは、B-IP を添加してないレジストよりも高感度を示した。これは、B-IP の添加により、ベースポリマーのガラス転移温度が低下し(溶解阻害剤の可塑効果)、ベース樹脂の t-butyl 基の脱離が B-IP 添加なしのときに比較し起こりやすくなり、露光部のベース樹脂の溶解性が向上したためと推測される。そこで、レジスト膜の融点を DSC で調べた。レジストの DSC 曲線を図 5 に示す。低分子である溶解阻害剤を添加することで、ベース樹脂を含めた膜全体の融点が下がっていることが明らかになった。よって、溶解阻害剤を添加することで膜の可塑化が起こり、酸が拡散されやすくなったため、露光部の溶解性が向上し、高感度になることを明らかにした。本研究は国内会議 応用物理学会 北陸・信越支部において発表奨励賞を受賞した。

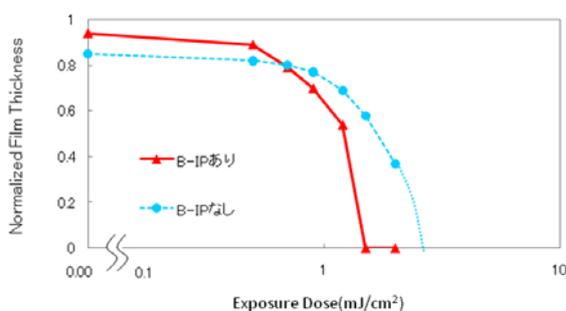


図 4. 2 成分レジストと 3 成分レジストの感度曲線

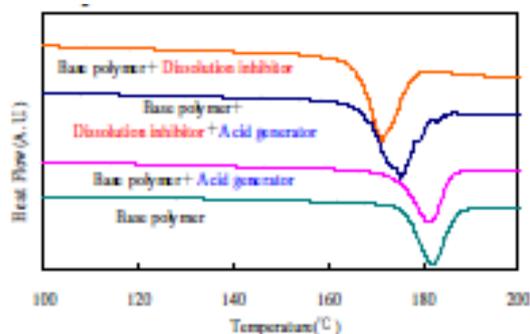


図 5. レジストの DSC 曲線

4. 脱保護過程と現像過程の解明

感度、解像度、ラインエッジラフネス(LER)のトレードオフの問題を克服するためには、酸発生効率、溶解特性、脱保護反応などの個々のレジスト特性を理解することが非常に重要である。そこで、水晶振動子マイクロバランス(QCM)法を用いて、最近注目されている酸発生剤(PAG)をポリマーに化学結合で導入したポリマーバウンドPAGと混ぜたポリマーブレンドPAGのレジストの溶解挙動の違いについて調べた。図6と図7はそれぞれ、EUV露光後のポリマーブレンドPAGレジストと5 mol%の酸発生剤をバウンドさせたポリマーバウンドPAGレジストの現像時間とレジスト膜厚の関係を示したものである。すべてのレジストでわずかな膨潤が観察されたが、ポリマーバウンドPAGのほうがポリマーブレンドPAGよりも膨潤が少ないことが明らかになった。また、ポリマーバウンドPAGにおいて酸発生剤の濃度が増加するにつれて、感度が増加するのが観察された。これは酸発生剤の濃度が増加するにつれて、二次電子と酸発生剤との反応が増えるため、ジェミニートイオン再結合がおこるのが抑えられるからであると考えられる。このように、高濃度の酸発生剤を導入できるので、ポリマーバウンドPAGはナノソグラフィレジスト材料として有望であることが明らかになった。

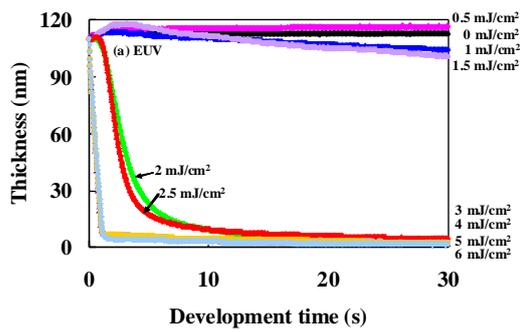


図 6. ポリマーブレンド PAG レジストの溶解曲線

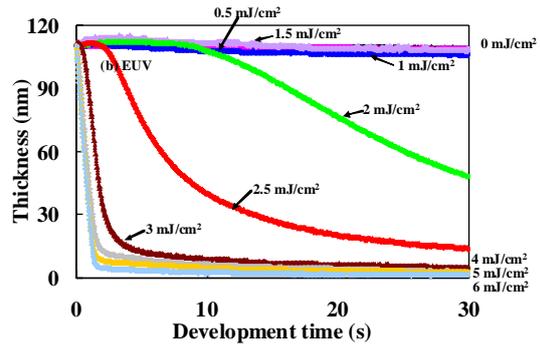


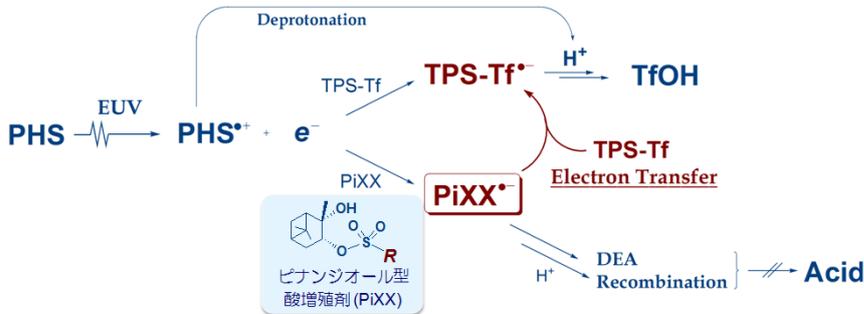
図 7. ポリマーバウンド PAG レジストの溶解曲線

5. 酸発生量を増加する方法の解明

(a) パルスラジオリシスによる酸増殖剤含むレジストの高感度化の反応機構の研究

本研究ではEUVレジストの高感度化の方策として酸増殖剤を用いて酸発生量を増加する検討を行っている。酸増殖剤をレジスト中に添加する懸念として、ポリマーからの二次電子の酸発生剤との反応を酸増殖剤が阻害することが挙げられる。このためピナジオールモノスルホナート型酸増殖剤を合成し、ポリマーからの二次電子との反応性をパルスラジオリシスにより調べた。

検討の結果、酸増殖剤により酸発生剤と二次電子との反応は阻害されることが示唆されるが、酸増殖剤のラジカルアニオン ($\text{PiXX}^{\cdot-}$) から酸発生剤 $\text{TPS}\cdot\text{Tf}$ への電子移動により生成する酸発生剤のラジカルアニオン ($\text{TPS}\cdot\text{Tf}^{\cdot-}$) は自己分解により酸 (TfOH) を発生させることがわかった (スキーム1)。電子移動を移動を介した新しい酸発生反応を見いだした。



スキーム1. EUVレジスト中の酸増殖剤の反応

(b) ポリマーバウンド PAG レジストと酸発生剤の高濃度化との関係

酸発生剤とポリマーの相溶性の問題を克服するために、ポリマーに共有結合で酸発生剤を組みこむポリマーバウンド PAG が注目されている。高濃度でかつ均一に酸発生剤を組みこむことで高感度化かつ高解像度が可能かどうかを調べるため、EUV 露光装置と電子線露光装置を使ってポリマーバウンド PAG とポリマーブレンド PAG のレジスト性能評価を行い、それらの可能性を調べた。図 8、図 9 は 10 mol% のポリマーバウンド PAG レジストのパターン SEM 像、および、現像前の AFM 像である。ポリマーバウンド PAG は高濃度の酸発生剤を導入できるので、高感度かつ高解

像度を示した。また、表面ラフネスが少なく、良好な特性を有することがわかった。このように、ポリマーバウンド PAG はナノリソグラフィレジスト材料として有望であることが明らかになった。24th International Microprocesses and Nanotechnology Conference において公開された。



図 8. ポリマーバウンド PAG レジストのパターン SEM 像

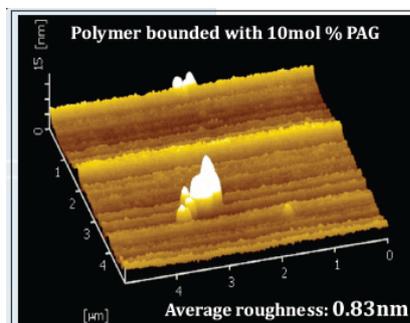


図 9. ポリマーバウンド PAG レジストの現像前 AFM 像

6. 中間活性種の反応の解明

本研究ではこのポリマーバウンド PAG に着目し、実際のレジスト組成に近いサンプル中で生成する中間活性種の解明を行った。パルスラジオリシスを用いてポリマーバウンド酸発生剤と溶媒和電子の反応について調べた。

図 10 に 5mol% および 10mol% の酸発生剤を組み込んだポリマーバウンド PAG と溶媒和電子（溶媒のメタノール電子）の反応性を表すパルスラジオリシスの吸収スペクトルを示す。酸発生剤の濃度に依存せず、ポリマーバウンド酸 PAG は中間活性種の生成無しに溶媒和電子と反応することがわかった。酸発生剤単独では溶媒和電子と反応して中間活性種を生成することから、ポリマーバウンド PAG の反応性は異なる過程で起こることがわかった。

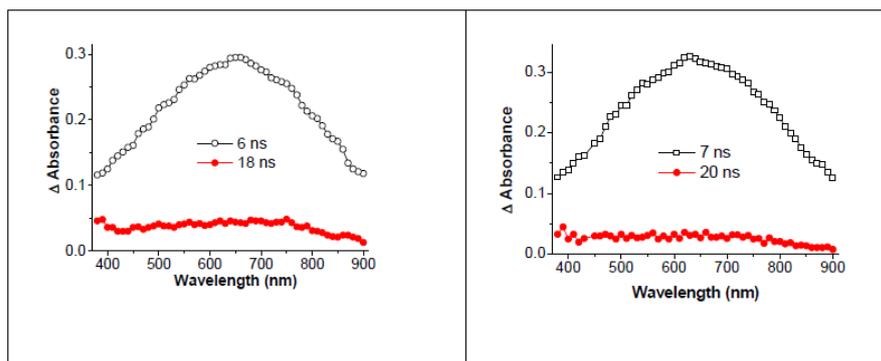


図 10. ポリマーバウンド PAG と溶媒和電子の反応性(左図:酸発生剤 5mol%、右図:酸発生剤 10mol%)

7. プロセスシミュレーターの開発

作成したシミュレーションコードに、フレアー、光学コントラストの効果を組み込むとともに、潜像コントラストからラインエッジラフネスの相対評価を行い、1、4、5 の研究に供した。また、これまで次世代

リソグラフィ用レジスト材料の放射線化学反応を解明し、二次元でのシミュレーションを行い、プロセスシミュレーター要素技術の開発を行うとともに、レジスト材料設計のための重要な知見を得てきた。これらの知見を踏まえ、これまでのシミュレーションコードに汎用性を与えるとともに、三次元化、高速化を行うことにより、最終的なプロセスシミュレーターの開発を計画し、本開発には研究要素がほとんどないため、民間企業に発注し開発を行った。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Yasuharu Tajima, Kazumasa Okamoto, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa, Ryoko Fujiyoshi, Takashi Sumiyoshi

Dynamics of Radical Cation of Poly(styrene acrylate)-Based Chemically Amplified Resist for Extreme Ultraviolet and Electron Beam Lithography

Japanese Journal of Applied Physics (2011), 50,06GD03/1-06GD03/3.

2. Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa,

Theoretical Study of Exposure Latitude of Chemically Amplified Resists Used for Extreme Ultraviolet Lithography

Japanese Journal of Applied Physics (2011) 50, 106502/1-106502/5.

3. Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa,

Determination of Optimum Thermalization Distance Based on Trade-off Relationship between Resolution, Line Edge Roughness and Sensitivity of Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists

J. Photopolym. Sci. Technol. (2011) 24, 137-142.

4. Masayuki Endo and Seiichi Tagawa,

Theoretical Study on Reactivity of Photoacid Generators for EUV Lithography

J. Photopolym. Sci. Technol. (2011) 24, 205-210.

5. Masayuki Endo and Seiichi Tagawa,

Theoretical Study of Photoacid Generators for Extreme Ultraviolet Resists

Japanese Journal of Applied Physics (2011) 50, 06GD04/1-06GD04/4.

6. Satoshi Takei, Akihiro Oshima, Atsushi Sekiguchi, Naomi Yanamori, Miki Kashiwakura,

Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa

Electron beam lithography using highly sensitive negative type of plant-based resist material derived from biomass on hardmask layer

Applied Physics Express (2011) 4, 106502/1-106502/3.

7. Tomoko Gowa Oyama, Akinori Oshima, Hiroki Yamamoto, Seiichi Tagawa, and Masakazu Washio

Study on Positive-Negative Inversion of Chlorinated Resist Materials

Applied Physics Express (2011) 4, 076501/1-076501/3.

8. Tomoko Gowa Oyama, Akinori Oshima, Masakazu Washio, and Seiichi Tagawa

Evaluation of Resist Sensitivity in Extreme Ultraviolet/Soft X-ray Region for Next-generation Lithography

AIP Advances (2011) 1, 042153.

9. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa,

Relationship of Electron Diffusion Length to Line Edge Roughness in Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists

Japanese Journal of Applied Physics (2011) 50, 036505

10. Takahiro Kozawa, Hiroki Yamamoto, and Seiichi Tagawa,

Optimum Dissolution Point of Chemically Amplified Resists in Terms of Trade-Off Relationships between Resolution, Line Edge Roughness, and Sensitivity

Japanese Journal of Applied Physics (2011) 50, 026502

11. Kazuyuki Enomoto, Koji Arimitsu, Atsutarō Yoshizawa, Ravi Joshi, Hiroki Yamamoto, Akihiro Oshima, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa

Acid Generation Mechanism for Extreme Ultraviolet Resists Containing Pinanediol Monosulfonate Acid Amplifiers: A Pulse Radiolysis Study

Japanese Journal of Applied Physics (2012) 51, 046502