

「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」  
平成 19 年度採択研究代表者

田川 精一

大阪大学産業科学研究所・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は、レジストに関する①放射線物理 ②放射線化学 ③プロセスの基礎研究を行い、レジスト性能（高感度、低LWR、高解像度）の高度化、ならびに得られた知見を組み込んだプロセスシミュレーターの開発、提供を目指す。

本年度は研究初年度として、研究体制の整備を行うとともに、①高分子の吸収係数と酸発生量の関係 ②レジストシステムにヘテロ原子を導入することの影響 ③ラフネスの材料依存性 ④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が、研究体制の整備とともに、酸発生剤の不均一性（特にクラスター化）が酸分布の不均一性に与える影響ならびに二次電子発生効率の高分子依存性についての研究を開始する予定である。

## 2. 研究実施内容

### 1. 高分子の吸収係数と酸発生量の関係の解明

加工の微細化に伴って、レジスト材料の感度・解像度・ラインエッジラフネスの間のトレードオフが、材料開発において最大の問題となっている。この問題を解決するためには、単位照射量あたりの酸の発生効率を上げることが重要である。単位照射量あたりの酸の発生効率は酸発生量の量子収率だけでなく、入射光の吸収効率との積で決まるため、入射光の吸収効率を上げることは非常に重要である。化学増幅型レジストの場合、従来のレジスト設計では、酸発生剤の濃度もしくはモル吸光係数を調整することにより、レジスト吸収係数の調整を行ってきたが、EUV レジストの場合は、EUV 光子による高分子のイオン化によって発生する二次電子が主に酸発生剤を感光させるため、酸発生剤でなく高分子によってレジストによる吸収を調整する必要がある。現状の EUV レジストは解像度が 30 nm 以下の領域まで到達したが感度は 20 mJ/cm<sup>2</sup> 程度であり、必要とされる感度 5 mJ/cm<sup>2</sup> までまだ開きがある。高分子の吸収係数の増加により、目標値を達成するためには現状の PHS の吸収係数 3.8 / $\mu\text{m}$  の 4 倍の 16 / $\mu\text{m}$  が必要になるが、吸収係数を増加するとレジスト側壁形状の劣化が問題となる。本年度は、反応機構に基づいたシミュレーションにより、高分子吸収係数 16 / $\mu\text{m}$  の場合の酸発生量の空間分布を明らかにした。16 / $\mu\text{m}$  でファインパターンを形成するためには膜厚を 20 nm 以下にする必要があり、また、酸の深さ方向分布を制御する上で表面からの二次電子の放出挙動の解明が重要になることがわかった。

### 2. レジストシステムにヘテロ原子を導入することの影響の解明

EUV リソグラフィの場合、高分子の吸収係数は高分子の元素組成によって調整する。EUV に対して、高分子の吸収係数を上げる上でフッ素は重要な元素であるが、ハロゲン化された分子は、低エネルギーの電子との反応性が上がり、多くの場合、電子付着解離によりハロゲンアニオンを生成する。この反応機構は酸発生剤と低エネルギー電子との反応を阻害するため、高分子の吸収係数を増加させる上で最大の障害となる。照射線量とイメージクオリティの関係を検討した結果、感度 5 mJ/cm<sup>2</sup> の高性能レジストを開発するためには、高分子と電子の反応性を 0 にするなどの、何らかの対策を講じる必要があることがわかった。

### 3. ラフネスの材料依存性の解明

化学増幅レジスト中の EUV や電子線での電離放射線誘起の反応機構は光とは異なり、レジストの主成分である高分子のラジカルカチオンが酸を生成するプロトン源である。そのため、分子レベルの加工精度実現のためには、ラジカルカチオンのダイナミクスの解明が重要と考えられる。本研究は、パルスラジオリシス法による過渡吸収測定および *ab-initio* 構造計算によるアプローチによりレジスト材料の中間反応体のダイナミクスとレジスト材料のラフネスへの関連性について調べることを目的とする。主な対象としては、ポリスチ

レン誘導体を用い研究を開始した。

#### 4. プロセスシミュレーターの開発

EUV リソグラフィ用化学増幅型レジストの点像強度分布関数(PSF)の提案を行った。このPSFはEUV照射の際に顕著に現れるマルチスパー効果をプロセスシミュレーターに包括することができる。このPSFを使用し化学反応を考慮した二次元の拡散方程式に基づくシミュレーションコードを作成した。(Kozawa et al., Appl. Phys. express, 1 (2008) 027001)

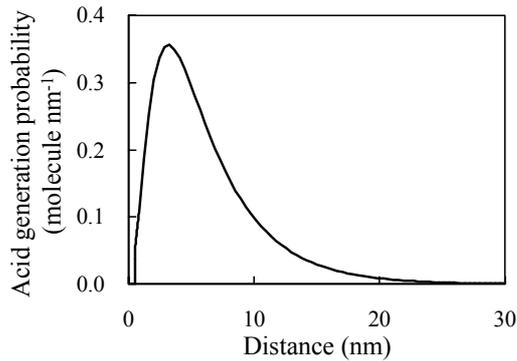


図1. EUV リソグラフィ用化学増幅型レジストの点像強度分布関数(PSF)

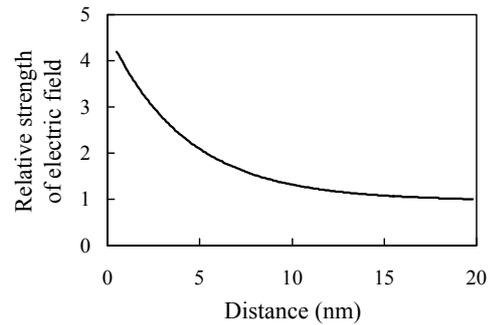


図2. 化学増幅型レジストにEUV光子が照射された際に発生する電場の(カチオン-電子)距離依存性

### 3. 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、教授)

②研究項目

- ・イオン化放射線 (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。

### 4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. T. Kozawa, A. Saeki, S. Tagawa, Point Spread Function for the Calculation of Acid Distribution in Chemically Amplified Resists for Extreme Ultraviolet Lithography, Appl. Phys. express, 1 (2008) 027001. (公表日 (オンライン) 2008年1月25日)