

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、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 ③二次電子発生効率の高分子依存性 ④ラフネスの材料依存性 ⑤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の解明 ⑥脱プロトン反応の解明 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が、UPS の導入など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

次世代レジスト開発において感度・解像度・ラインエッジラフネスの間のトレードオフ関係が重大な問題となっている。感度・解像度・ラインエッジラフネスを同時に改善するためには像形成効率の向上が必要不可欠であると考えられ、高分子の吸収係数の増加がひとつの解決策であると考えられる。本研究では高吸収レジストにおける酸分布をシミュレーションにより明らかにし、現状のレジストから吸収係数(=エネルギーの利用効率)を4倍増加させた場合の、光学像と潜像(レジスト中での酸拡散を伴う化学反応の結果できる化学像)、特に側壁形状、との関係、酸発生剤濃度と酸発生効率の関係、酸発生剤濃度と双壁形状の関係、酸発生剤濃度とラインエッジラフネスの関係を明らかにした。高吸収レジストではレジスト中での光強度の急激な減衰のため側壁形状の劣化がもっとも懸念される問題であるが、光学像が改善されることにより、側壁形状が改善されことを明らかにした。また、酸発生剤濃度を10wt%から30wt%に増加させることにより図1に示すようにラインエッジラフネスが17%改善されることを明らかにした。本研究結果は国際会議 EUVL シンポジウムにおいて公開され、国際専門誌 Jpn. J. Appl. Phys.(47, 2008, 8354)に掲載された。また、比較対象として現状のレジスト中での酸分布形状を解明し、国際専門誌 Jpn. J. Appl. Phys.(47, 2008, 7822)において公開された。

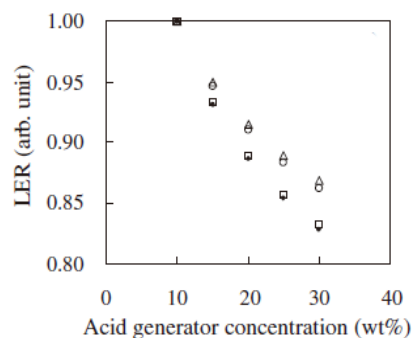


図1. LERの酸発生剤濃度依存性

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

高吸収レジストを開発するためにはレジスト高分子へのフッ素元素の導入がもっとも効果的であるが、有機分子のハロゲン化は、ハロゲン元素の高い電子親和性のため、ハロゲン化有機分子の熱化電子との反応性を高めることが知られている。本研究では、フッ素化した高分子と熱化電子の反応が潜像形成に与える影響をシミュレーションにより解析し、熱化電子との反応性と酸発生量子収率の関係を明らかにした。また、熱化電子とフッ素化高分子が反応することにより、潜像のコントラストが劣化し、この劣化はラインエッジラフネスの増加につながると考えられる。図2に示すように酸発生剤とフッ素化高分子が熱化電子をめぐって競合関係になるため、酸発生剤濃度を増加させることにより、フッ素化の影響をかなり抑えることが可能であることをシミュレーションにより確認した。また、酸発生剤は強力な電子捕捉剤であるため、電子捕捉後のフッ素化高分子が十分な寿命を持てば、高分子ラジカルアニオンから酸発生剤への電子移動が起こることが期待され、同じくフッ素化の影響を抑制することが可能であると考えられる。本研究結果は国際

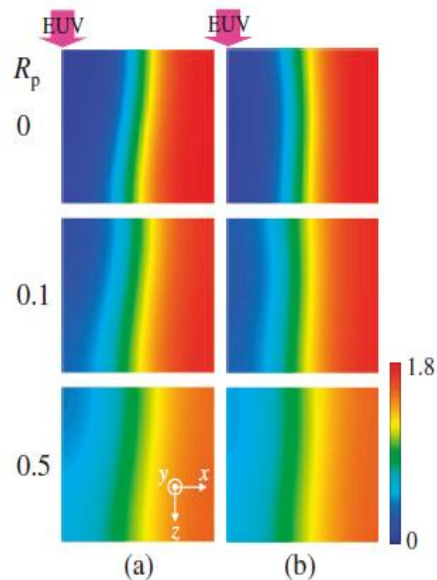


図2. EUVを照射した際の潜像プロファイルシミュレーション結果((a)全反射モデル (b)全透過モデル, R_p :ポリマーアニオンと酸発生剤間の有効反応半径)

会議 MNC2008 において公開され、国際専門誌 Jpn. J. Appl. Phys.(47, 2008, 8328)に掲載された。

3. 二次電子発生効率の高分子依存性

当初、UPS により二次電子発生効率の高分子依存性を解明する予定であったが、装置納入遅れのため、本研究は次年度四月より実施を予定でしている。

4. ラフネスの材料依存性の解明

現在、レジスト高分子の脱保護の活性化エネルギーの違いにより二種類の材料(高活性化エネルギー系と低活性化エネルギー系)が化学増幅型レジストにおいて利用されている。本研究ではラインエッジラフネスの観点から、二種類の化学増幅型レジストを比較検討した。結果を図3に示す。65 nm のパターンにおいては、低活性化エネルギー系の脱保護の速度定数の5%弱の速度定数で、低活性化エネルギー系と同程度のラインエッジラフネスが高活性化エネルギー系においても得られるが、パターンが小さくなるに従って、高活性化エネルギー系に求められる速度定数が増加することがわかった。16 nm パターンでは低活性化エネルギー系の20%弱の速度定数が高活性化エネルギーには求められる。また、本研究において、像劣化における二次電子拡散と酸拡散の寄与の大きさの相対比率を明らかにした。本研究は、国際専門誌 Appl. Phys. Express(1, 2008, 107001)において公開した。

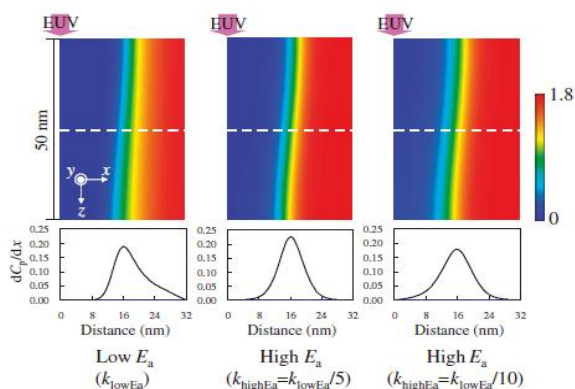


図3. 脱保護の活性化エネルギーの違いによる潜像イメージプロファイルおよび保護基濃度勾配への影響

5. 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の解明

レジスト中での酸発生剤分布均一性は、高質な像を得るための必須条件であり、従来の光レジストにおいても重要課題であった。将来の電離放射線用レジストでは光レジストよりも数倍高濃度の酸発生剤を添加する必要があり、均一性の問題化は今後ますます重要になると考えられる。本研究では、XPS によりレジスト薄膜中での酸発生剤分布の解明を試みた。その結果、基板界面およびレジスト界面における酸発生剤の偏析について明らかにした。

6. 脱プロトン反応の解明

レジスト高分子であるポリ(4-ヒドロキシスチレン) (PHS)の、イオン化後に生成する中間活性種であるラジカルカチオンからの脱プロトン反応について、パルスラジオリシス法を用いてその素過程を直接観測した。その結果、脱プロトン反応が、ヒドロキシル基間の水素結合のみならず、図4に示すようなベンゼン環間の π - π 相互作用に伴うダイマーラジカルカチオンの生成に依存することが明らかとなった。本研究は、国際専門誌 Journal of Physical Chemistry B(112, 2008, 9275)において公開した。

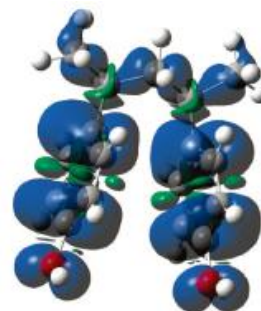


図4. PHS の分子内ダイマーラジカルカチオンの最安定構造およびスピン密度マップ

7. プロセスシミュレーターの開発

昨年度作成したシミュレーションコードに、高分子と熱化電子の反応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可能にし、1~4の研究に供した。

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

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. Takahiro Kozawa, Kazumasa Okamoto, Jun Nakamura, and Seiichi Tagawa, Feasibility study on high-sensitivity chemically amplified resist by polymer absorption enhancement in extreme ultraviolet lithography Applied Physics Express (2008) 1, 067012/1-067012/3.
2. Kazumasa Okamoto, Takahiro Kozawa, Kenichiro Natsuda, Shu Seki, and Seiichi Tagawa, Formation of intramolecular poly(4-hydroxystyrene) dimer radical cation Journal of Physical Chemistry B (2008) 112(31), 9275-9280.
3. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa, Theoretical study on difference between image quality formed in low- and high-activation-energy chemically amplified resists Applied Physics Express (2008) 1, 10700/1-10700/3.

4. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa,
Side wall degradation of chemically amplified resists based on poly(4-hydroxystyrene) for
extreme ultraviolet Lithography
Japanese Journal of Applied Physics (2008) 47, 7822-7826.
5. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa,
Effects of Polymer Interference during Acid Generation on Latent Image Quality of
Extreme Ultraviolet Resists
Japanese Journal of Applied Physics (2008) 47, 8328-8332.
6. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa,
High-absorption resist process for extreme ultraviolet lithography
Japanese Journal of Applied Physics (2008) 47, 8354-8359.

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 0 件 (CREST 研究期間累積件数 : 0 件)