

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①二次電子発生効率の高分子依存性、②中間活性種の反応の解明③レジストへのエネルギー付与過程の解明、④レジストの界面影響、⑤脱保護過程と現像過程の解明、⑥酸発生量を増加する方法の解明、⑦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、⑧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。

§ 2. 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、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。

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

1. 二次電子発生効率の高分子依存性

EUV レジストはイオン化で酸を生成するので、高感度化させるためにはポリマーからの二次電子発生効率を増やす必要がある。イオン化はポリマーのイオン化ポテンシャルによって決められるので、イオン化するかどうかの指標となるポリマーのイオン化ポテンシャルを知ることは EUV レジスト設計にとって非常に重要になる。そこで、紫外光電子分光(UPS)を用いてポリスチレン(PS)誘導体の光電子スペクトルを調べ、ポリマーのイオン化ポテンシャルや酸発生剤のイオン化ポテンシャルへの影響を調べた。図 1 に示すように、PS 薄膜の第一イオン化エネルギーは 5.6 eV であり、ポリヒドロキシスチレン(PHS)薄膜の第一イオン化エネルギーは 5.4 eV であることがわかった。さらに、10 wt% 酸発生剤の TPS-nf を含んだ PS と PHS の UPS スペクトルを測定した結果、PHS 薄膜では新しいピークが現れたが、PS 薄膜ではピークが現れなかった。この結果からポリマーと酸発生剤との相互作用がポリマーのイオン化ポテンシャルに影響することが明らかになった。また、LER に対する二次電子の移動の関係を調べるために化学増幅型 EUV レジストの反応機構に基づいて材料性質への電子拡散長と量子効率の依存性を計算した。16 nm ノード以下のレジスト設計においておよそ 4 nm 熱化距離が重要であることを明らかにした。⁸

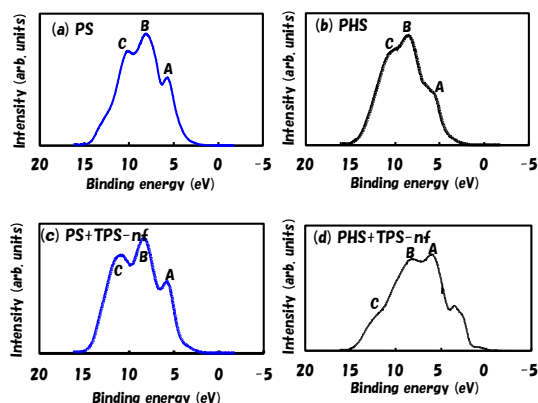


図 1. (a)、PS (b)、PHS、(c) PS+TPS-tf、(d) PHS+TPS-tf の UPS スペクトル

2. レジストへのエネルギー付与過程の解明

パターン線幅の縮小化に伴い、パターン倒壊を防ぐためにレジストを薄膜化する必要がある。それゆえ、レジストフィルムによるエネルギーの吸収量が減少する。エネルギー吸収効率を上げるためには、現在のレジスト高分子として主に使われている PHS の吸収係数 $4 \mu\text{m}^{-1}$ では不十分であるため、より吸収係数の大きいレジスト材料が必要である。レジスト材料のフッ素化は EUV レジストの線吸収係数向上には最も有効な方法である。しかしながら、フッ素化合物は分解してしまい、酸生成プロセスの邪魔をする可能性があり、フッ素化合物のエネルギー付与過程の解明は必要不可欠である。パルスラジオリシスを使って、フルオロベンゼンとその誘導体におけるラジカルアニオンの寿命を調べた。その結果、フルオロベンゼンへの電子付着の速度定数は気相における DFT 計算によって求められた電子親和力と関係があることが明らかになった。また、フッ化物アニオンの解離によるフルオロベンゼンラジカルアニオンの減衰速度は極性連続モデルにおける DFT 計算によって得られるギブス関数によっておおよそ説明がつくことが明らかになった。このように、フルオロベンゼンとその誘導体のエネルギー付与過程を明らかにした。² また、フッ素化したレジスト

における電子の流れが乖離性電子付着を抑制するための有力な候補であるフルオロナフタレンを使って調べられた。結果を図 2 に示す。テトラヒドロフラン溶媒輪電子との反応性の分子構造依存性、フルオロナフタレンラジカルアニオンからトリフェニルスルフォニウムトリプレートへの電子移動、フルオロナフタレンラジカルアニオンの解離、フルオロナフタレンラジカルアニオンとプロトンとの電荷再結合がオクタフルオロナフタレン(8FN)と 1-フルオロナフタレンとナフタレン(1FN)の比較で明らかにした。フルオロナフタレンの分子構造は酸発生過程における電子の流れの制御の観点から化学増幅型 EUVレジストの分子設計にとって適していることを示した。⁵

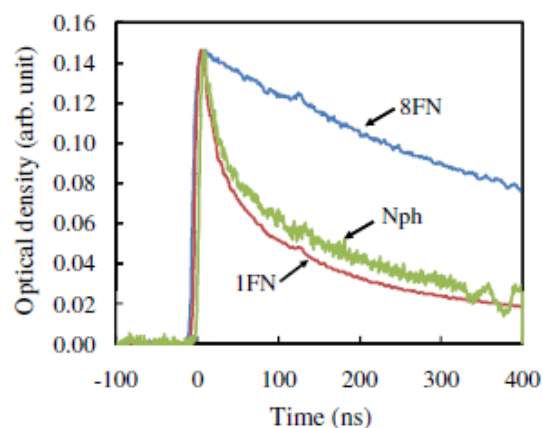


図 2. フッ素化分子のカイネティクス

3. 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、Gaussian09 量子化学計算プログラムの DFT 計算により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た。電子が付加した最適化構造のエネルギー、電子が付加していない最適化構造のエネルギーをそれぞれ求め、その差分の絶対値を安定化エネルギーとして電子受容性の指標とした。フッ素原子の導入により、オニウム塩の酸発生剤の電子受容性が大きくなり、レジストの感度向上につながることを明らかにした。また、図 3 に示すようにオニウム塩の酸発生剤の種々の置換基による電子受容性について検討を行った結果、フッ素原子以外にニトリル基が置換した場合に安定化エネルギーが大きくなることがわかった。これらの結果は置換基の電子吸引性の効果に起因することが推測された。

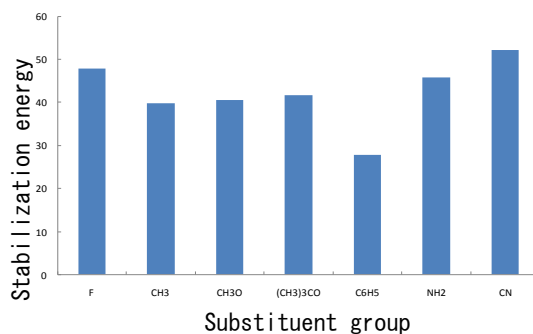


図 3. トリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホン酸の安定化エネルギー

4. レジストの界面影響

最先端レジストの LER の主な原因は化学反応による化学的な不均一であるが、微細化が進むにつれて、酸発生剤のようなレジスト成分の不均一分布によって引き起こされる初期酸濃度のずれが重要な問題になってきている。そこで、反応機構に基づいて酸発生剤の不均一分布によって引き起こされる酸の不均一な初期分布が LER に与える影響を理論的に調べた。初

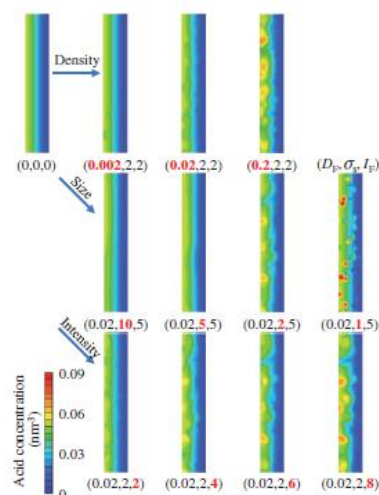


図 4. 初期酸分布に加えられたずれ

期酸濃度のずれによるラインエッジのずれが化学反応のずれによって生じる LER の結果と比較された。図 4 は初期酸分布に加えられたずれの結果を示す。16 nm ハーフピッチでも、初期分布のずれはかなり酸触媒連鎖反応によって減少される。このように、酸の分布のずれが酸触媒反応によって境界付近の化学勾配が滑らかにされることを明らかにした。このように、将来の高感度でかつ微細なパターンを作製するには酸拡散が必要不可欠であることを明らかにした。^{1, 4} また、帯電液滴を用いたエッチング手法と X 線光電子分光法 (XPS) により PHS 薄膜中での高濃度の酸発生剤の分布を調べた。F 原子の深さ方向分布の酸発生剤濃度依存性が観測され、酸発生剤の濃度が 20 wt% くらいを超えたくらいから表面付近で酸発生剤の偏析することが明らかになり、次世代リソグラフィでは酸発生剤の界面での制御がレジスト設計に非常に重要になることを明らかにした。

5. 脱保護過程と現像過程の解明

EUV リソグラフィ用の化学増幅型レジストの Normalized image log slope (NILS) と化学勾配との関係を調べた。結果を図 5 に示す。NILS と化学勾配との関係における酸触媒連鎖反応に対しての実効反応半径の効果を明らかにした。³ また、溶解点はトレードオフの関係を決定するのに重要な役割をするので、溶解点と LER との関係が理論的に調べられた。結果を図 6 に示す。ハーフピッチ、NILS、脱保護に対する実効反応半径における溶解点と LER との関係を明らかにした。⁷ さらに、脱保護過程と現像過程の実験的解明は当初、水晶振動子マイクロバランス [(Quartz Crystal Microbalance (QCM)] や動画原子間力顕微鏡により高分子の膨潤等の現像過程の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している。

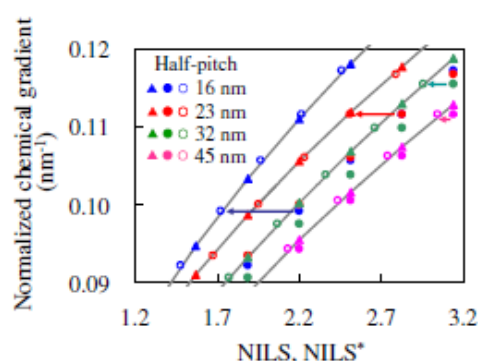


図 5. NILS と化学勾配の代表的な関係

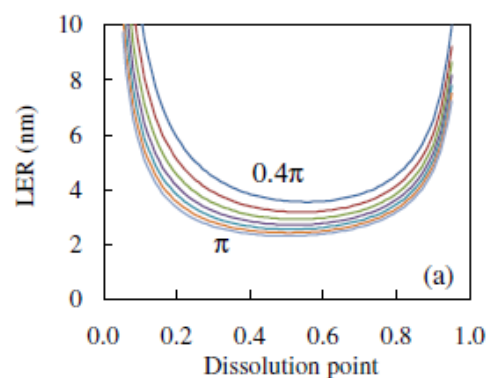


図 6. 溶解点と LER の代表的な関係

6. 酸発生量を増加する方法の解明

一つの酸から自己触媒的に二つ、三つと強酸を非線形的に発生することができるピナンジオールモノスルホナート型酸増殖剤を合成し、酸発生効率、レジスト感度の評価、電子と酸増殖剤との反応性の解析を行った。その結果、トシレートから成るピナンジオールモノスルホナート (PiTs) の存在下では、酸発生効率が減少したが、4-トリフロメチル-ベンゼンスルホネートから成るピナンジオールモノスルホナート (Pi3F) の存在下では酸発生効率は増加した。

7. 中間活性種の反応の解明

レジスト中での脱プロトンなどの酸形成機構の解明にはポリマーのラジカルカチオンのダイナミ

クスといった中間活性種の解明は不可欠である。図7に示すように、パルスラジオリシスによってポリ(4-メキシスレン)(PMOS)の過渡吸収スペクトルは1,2-ジクロロエタンとp-ジオキセタン溶液中で観察された。近赤外領域において、分子内PMOSダイマーラジカルカチオンの二つのベンゼン間での π - π 相互作用を示す特徴的な電荷共鳴バンドが観察された。電子捕捉剤として作用するハロゲン化炭化水素分子の存在下で、PMOSダイマーラジカルカチオンの収率はイオン電荷移動錯体の形成によって増加した。また、密度汎関数法計算によってPMOSダイマーラジカルカチオンの電子状態を調べた。PHSラジカルカチオンはイオン再結合後、簡単に脱プロトンするが、PMOSラジカルカチオンの脱プロトンはイオン-電荷移動錯体の形成後に起こることを示した。また、ポリ(スチレン-メチルメタクリレート)共重合体(P(S-MMA))の放射線誘起反応機構の研究を行った。P(S-MMA)ではPSのモル分率の増加とともにトリマーラジカルカチオンが形成され、PS上の正電荷の非局在性が大きくなることになった。⁶さらに、酸発生量測定の結果より、P(S-MMA)にPSのトリマー以上のユニットが形成されると、PMMAからPSユニットへホール移動が生じ、PSユニットに電荷がトラップされ、PMMAの分解が起こりづらくなることがわかった。これらの結果よりP(S-MMA)では、PSモル分率が大きくなりPSのトリマーが形成されるとPMMAの分解が起こらず、正電荷がベンゼン環へと移動することを示した。

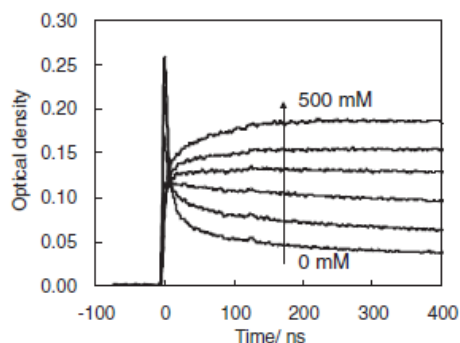


図7. ポリ(4-メキシスレン)(PMOS)のカイネティクス

8. 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。本委託におけるプロセスシミュレーター開発には、光学イメージ計算、光学イメージと二次電子ポイントスプレッド関数の畳み込み、三次元化学反応・拡散方程式計算、現像シミュレーション計算、マン・マシンインターフェイスの開発を含んだ。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Takahiro Kozawa, Hiroki Yamamoto, and Seiichi Tagawa
Effect of Inhomogeneous Acid Distribution on Line Edge Roughness- Relationship to Line Edge Roughness Originating from Chemical Gradient
J. Photopolym. Sci. Technol. (2010) 23, 625-630.
(DOIコードなし)
2. Saki Higashino, Akinori Saeki, Kazumasa Okamoto, Seiichi Tagawa, and Takahiro Kozawa
Formation and Decay of Fluorobenzene Radical Anions Affected by Their Isomeric Structures and the Number of Fluorine Atoms
Journal of Physical Chemistry A (2010) 114, 8069–8074.
(DOI:10.1021/jp102828g)
3. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa
Relationship between Normalized Image Log Slope and Chemical Gradient in Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists
Japanese Journal of Applied Physics (2010) 49, 06GF02/1-06GF02/5.
(DOI:10.1143/JJAP.49.06GF02)
4. Takahiro Kozawa, Hiroki Yamamoto, and Seiichi Tagawa
Relationship between Line Edge Roughness and Fluctuation of Acid Concentration in Chemically Amplified Resist
Japanese Journal of Applied Physics (2010) 49, 096506-096507
(DOI:10.1143/JJAP.49.096506)
5. Sadatatsu Ikeda, Kazumasa Okamoto, Hiroki Yamamoto, Akinori Saeki, Seiichi Tagawa, and Takahiro Kozawa
Radiation Chemistry of Fluoronaphthalene as a Candidate for Absorption Enhancement Component of Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists
Japanese Journal of Applied Physics (2010) 49, 096504-096505.
(DOI:10.1143/JJAP.49.096504)

6. Kazumasa Okamoto, Masafumi Tanaka, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa
Dynamics of Radical Cation of Poly(4-hydroxystyrene)-Based Chemically Amplified
Resists for Extreme-Ultraviolet and Electron Beam Lithographies
Japanese Journal of Applied Physics (2010) 49, 106501-1-106501-6.
(DOI:10.1143/JJAP.49.106501)

7. 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, 026502-1-026502-5.
(DOI:10.1143/JJAP.50.026502)

8. 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, 036505-1-036505-5.
(DOI:10.1143/JJAP.50.036505)