様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　６ 年　５ 月 ３０ 日現在

機関番号：８２５０２
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2019～2022
課題番号：１９Ｋ０５６６３

研究課題名（和文）パルスEUV光源を見据えた無機レジストの作製

研究課題名（英文）Fabrication of inorganic resists for pulsed EUV light source

研究代表者
吉村　公男（Yoshimura, Kimio）

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所　先端機能材料研究部・主幹研究員

研究者番号：４０５４９６７２

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　2,900,000円

研究成果の概要（和文）：パルスEUV光源を指向したしたレジスト材料並びにレジストプロセスの開発を目指し、セラミック前駆体高分子のポリカルボシランとアリルヒドリドポリカルボシランをブレンドした材料について、電子線露光装置並びに軟X線レーザーを用いた照射実験を行い、パターン形成特性を調べた。その結果、感度の低さや、照射領域以外の部分まで不溶化してしまう問題点を克服できるポリマーアロイの形成に成功した。そして、X線自由電子レーザー施設SACLAでのパルスEUV照射実験において、スポット状のパターンを得ることに成功し、照射による架橋導入と、生成熱による有機－無機焼成転換を同時に行う、新たなレジストプロセスを開発できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義
本研究は、現状のEUV露光プロセスの問題点である低解像度と低エッチング耐性の両方を一気に解決するEUV用無機レジストを市場に提案できるため、世界市場規模が年間40兆円の半導体分野において、関連企業の興味を引く技術になると考えられ、大きな社会的インパクトを有する。また、これまでの光露光プロセスでは、光化学、光物理を含む基礎科学に立脚した研究開発がなされてきたが、電離放射線としての性質が強いEUVの、レジスト材料に及ぼす放射線物理・化学作用がほとんど解明されていない現状に対し、無機レジストの提唱に加え、放射線化学に基づくEUVレジスト材料の研究、開発を行う点において独自性と創造性に富んでいる。

研究成果の概要（英文）：The ability of the polymer blends of polycarbosilane and allylhydride polycarbosylane, a ceramic precursor polymer, was investigated for the development of resist materials and resist processes specialized for the pulsed EUV light sources.

研究分野：機能性材料

キーワード：パルスEUV　リソグラフィ　レジスト材料　セラミック前駆体高分子　有機－無機転換

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９（共通）

１．研究開始当初の背景

微細化が進む半導体プロセスにおいて、集積回路のパターン形成の際に用いる光リソグラフィ技術は、光源の波長に起因するパターン幅の理論限界を迎えている。現在、これまでの可視・紫外光源から、波長が 10nm 程度の極端紫外線（Extreme ultraviolet, EUV）の軟 X 線領域へのシフトが始まっている。しかしながら、これまでの光リソグラフィのパターン幅 20～40 nm から、EUV のパターン幅 5～14 nm となることで、シリコンウェハー上に塗布される感光性高分子（レジスト材料）の露光後の現像（未露光の高分子を洗い流す工程）時の変形や倒壊が顕著になってきている。それを防ぐために、レジスト材料を薄膜化するとドライエッチング（ウェハー表面をイオンやラジカルで削り取る工程）耐性が不足してしまう問題があった。

一方で、現行の EUV を用いた露光装置は光源強度が弱く、露光に時間を要し、生産性が低い問題がある。高強度の EUV 光源として高強度パルスレーザーのターゲット金属への照射や、自由電子レーザー（FEL）を利用した次世代高強度パルス EUV 光源が開発されてきているが、このパルス EUV 光源の瞬間強度は強く、現行のレジスト材料は熱により蒸発してしまうため、フィルターを介して強度を下げる必要があり、問題解決には至っていない。

２．研究の目的

本研究では、次世代高強度パルス EUV 光源を見据えたレジスト材料の作製と露光プロセスの確立を目的とする。現状の問題点である低解像度と低エッチング耐性の両方を一気に解決する EUV 用無機レジストを作製するために、アクリル樹脂やノボラック樹脂からなる従来のレジスト材料を、硬いセラミック材料に置き換えた、EUV 光源に適したレジスト材料を作製し、高強度パルス EUV 光源を用いた露光を検討する。

これまで我々は、無機材料の炭化ケイ素（SiC）セラミックの前駆体となる有機高分子が電子線照射によって架橋すること、そして、加熱しても融解や蒸発など型くずれの原因となることが起きずに、無機セラミックスに焼成転換できることを見出してきた[1,2]。そこで、高強度パルス EUV を光源とし、無機材料の前駆体高分子をレジスト材料として用いることで、低強度照射による架橋の導入と、高強度照射での有機－無機焼成転換を行う新たな露光プロセスを着想した。得られるレジストパターンは硬いセラミック材料であることから、薄膜化が可能となり、変形や倒壊なしに、10 nm 以下の微細化と、高ドライエッチング耐性の発現が期待できる。

３．研究の方法

・パルス EUV に適したレジスト材料の設計と合成

基本となる材料は、焼成によって無機セラミックに転化する前駆体高分子を用いた。パルス EUV 照射による有機-無機転換を実現するためには、照射時に蒸発が起こらず、付与されたエネルギーが架橋と焼成に効率よく利用される高分子材料の設計が必要になる。さらに、半導体プロセスにおいては ppb オーダーの不純物の混入が問題になるため、使用可能な元素は主に炭素、酸素、窒素、水素、ケイ素などに限られる。これらの観点から、ポリカルボシラン（PCS）とアリルヒドリドポリカルボシラン（AHPCS）をセラミック前駆体高分子として選定し、有機溶媒に対する溶解性、シリコンウェハー上への塗布性、照射による架橋特性などを検討した。（図１）

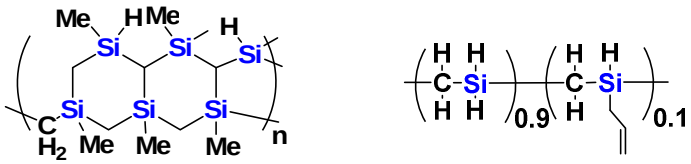

図１　PCS（左）と AHPCS（右）の化学構造

・パルス EUV を用いたドライパターニングプロセスの確立

合成した前駆体高分子をシリコンウェハー上にスピンコートしたサンプルを用い、電子線並びに EUV 露光装置による露光と、量子科学技術研究開発機構（QST）関西光科学研究所、または理化学研究所、放射光科学研究センターの X 線自由電子レーザー施設 SACLA における、パルス EUV 照射を検討した。以下に評価条件を列挙する。

（電子線照射）

電子線（EB）照射装置（EB-ENGINE（浜松フォトニクス社製）、50ｋV）を用い、サンプル側にステンレスの遮蔽版を接触させてマスクとして、各サンプルの 1cm^2 角の領域に吸収線量が 100 μC～600 μC になるようにスキャン照射した。

（EUV 照射）

EUV 露光装置（ENERGETIQ、EQ-10、Electrodeless Z-Pinch™、10 Watt）を用いて光源側に 1cm^2 角のマスクを挿入し、露光線量が 1 mJ/cm^2～250 mJ/cm^2 になるようにスポット照射した。

（パルス EUV 照射）
量子科学技術研究開発機構（QST）関西光科学研究所のスポットサイズが約 7 ㎜のパルス EUV（1～17 nJ/pulse）を照射した。また、放射光科学研究センターの X 線自由電子レーザー施設　SACLA において、スポットサイズが約 7 ㎜のパルス EUV（1～17 nJ/pulse）を照射した。

（現像）
照射後のサンプルを現像液（トルエン）に 1 分間浸漬した後、表面の溶媒をブロワーで除去し現像を行った。残存したパターンの膜厚を測定し、感度曲線を作成した。

（焼成転換）
現像後の電子線照射サンプルをアルゴン雰囲気化、800℃で 2 時間加熱して焼成転換した。焼成転換後のパターンの残存は目視で確認した。

（エッチング耐性評価）
Ar/CF_4 ガスによるドライエッチングを行い、時間（秒）に対する膜厚の減少量の傾きからエッチング耐性を評価した。

４．研究成果

セラミック前駆体高分子として選定した PCS 並びに AHPCS について、EUV や放射線照射によって起こる分解並びに架橋反応の挙動を調べた。EUV 露光装置内の環境を模擬した、真空中、室温での PCS 並びに AHPCS に対するガンマ線照射実験を行った結果、発生ガスは主に水素並びにメタンであることがわかった。そして、現像時のパターンの形成能に係る、ゲル分率（現像溶媒に接触させた際の不溶成分の割合）が、約 100%になるために必要な吸収線量は、AHPCS では約 140 kGy であることを明らかにできた。照射前後の AHPCS の示差走査熱量測定結果の比較から、照射による効果は架橋反応であることが確認された。また、熱重量分析から、焼成後の残存重量（セラミック収率）が照射によって 67%から 74%に増加することがわかった。

これらの前駆体高分子をシリコンウェハー上にスピンコートしたサンプルに対して、電子線による全面露光並びに関西光科学研究所のパルス EUV 照射を行った結果、照射部分に潜像を確認することに成功した。しかしながら、PCS のみでは感度が低すぎることが明らかになり、また、AHPCS の場合は照射領域以外の部分まで不溶化してしまう問題が起きた。そこで、PCS を主要基材として、AHPCS を 1 重量%または 5 重量%混合したポリマーアロイを作製して評価を行った。作製したポリマーアロイの電子線感度曲線並びに EUV 感度曲線をそれぞれ図２、図３に示す。架橋剤として働く AHPCS の添加量を変えることで、EB 照射、EUV 照射いずれの場合も感度の向上が見られ、かつ、照射領域以外の部分の不溶化が起こらない材料が得られた。

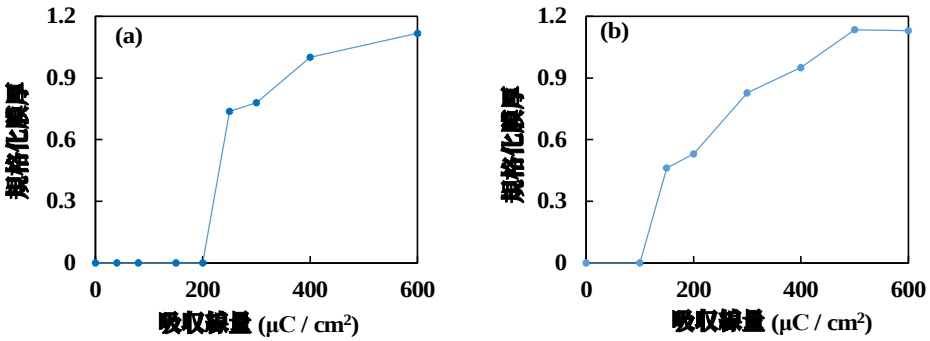

図２　作製したポリマーアロイの電子線感度曲線（a）AHPCS 1 wt%、　（b）AHPCS 5 wt%

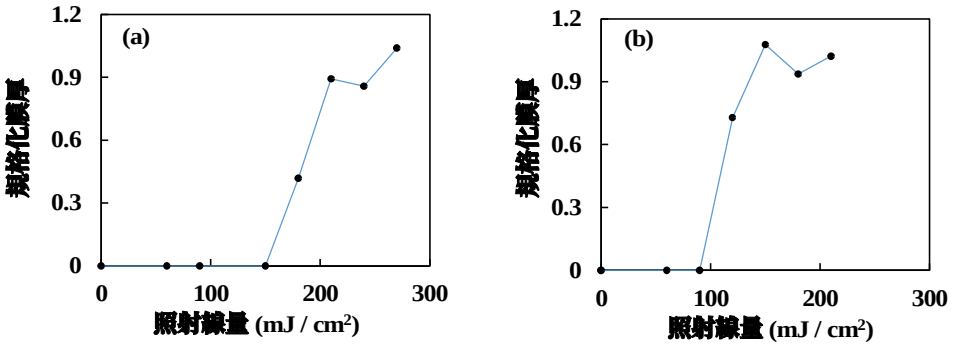

図３　作製したポリマーアロイの EUV 感度曲線（a）AHPCS 1 wt%、　（b）AHPCS 5 wt%

ポリマーアロイレジストを電子線露光装置で全面露光し、現像を行って得たパターン並びに、現像後のサンプルを不活性雰囲気化、800℃で 2 時間加熱して焼成転換して得たパターンのドライエッチング耐性を調べた結果を図４に示す。基準となるポリメタクリル酸メチル（PMMA）レジストに比べ、ポリマーアロイレジストでは大幅にエッチング耐性が向上していることがわかり、焼成転換によって さらにエッチング耐性が向上することがわかった。

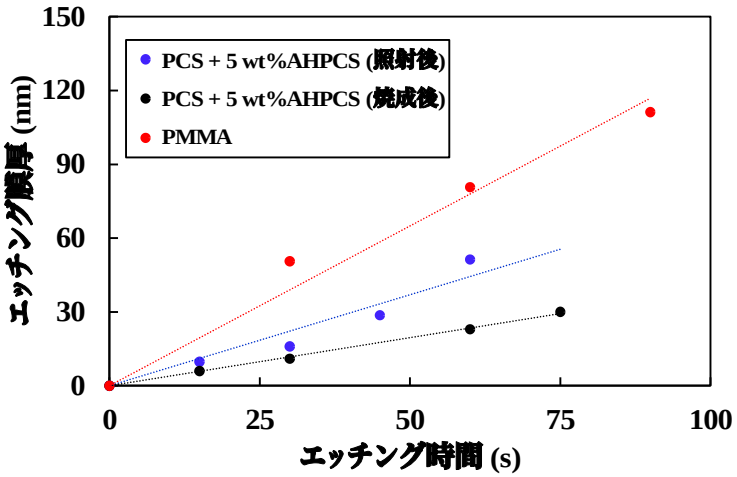

図４　ドライエッチング耐性の評価結果

X 線自由電子レーザー施設 SACLA での照射実験を行い、パターン形成特性を調べた結果を図５に示す。スポットサイズ径が約 7μm のパルス EUV（波長 13.5nm、エネルギー1～17nJ/pulse）を照射し、現像を行った結果、直径 10～60μm のスポット状のパターンを得ることに成功した。1 ショットあたりのエネルギーから、前駆体高分子の架橋反応並びにセラミックへの焼成転換に必要なエネルギーは付与されていると見積もられるため、パターン中心部分はセラミック化しているものと考えられる。パルス EUV を用いた無機レジストの作製と露光プロセスを実証できた。

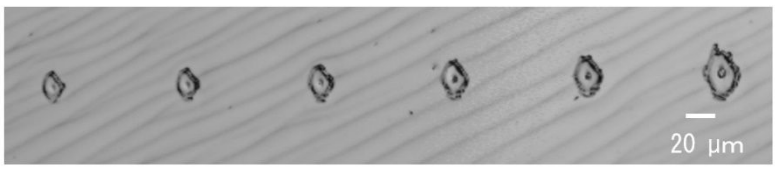

図５　パルス EUV 照射によって得られたパターン

＜引用文献＞

1. A. Idesaki, M. Narisawa, K. Okamura, M. Sugimoto, Y. Morita, T. Seguchi and M. Itoh, J. Mater. Sci., 36, 357-362 (2001).
2. M. Narisawa, A. Idesaki, S. Kitano, K. Okamura, M. Sugimoto, T. Seguchi and M. Itoh, J. Am. Ceram. Soc, 82, 1045-1051(1999)

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計0件

〔学会発表〕　計2件（うち招待講演　2件／うち国際学会　2件）

１．発表者名 Yamamoto Hiroki, Hosaka Yuji, Yoshimura Kimio, Ishino Masahiko, Thanhhung Dinh, Nishikino Masaharu, Maekawa Yasunari
２．発表標題 Recent Research activity for EUV Lithography at QST
３．学会等名 The 39th International Conference of Photopolymer Science and Technology（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2022年

１．発表者名 Yamamoto Hiroki, Hosaka Yuji, Yoshimura Kimio, Ishino Masahiko, Thanhhung Dinh, Nishikino Masaharu, Maekawa Yasunari
２．発表標題 Recent Research activity for EUV Lithography at QST
３．学会等名 RadTech Asia 2022（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2022年

〔図書〕　計0件

〔出願〕　計2件

産業財産権の名称	発明者	権利者
レジスト材料、レジストパターンの製造方法、及び、レジストパターン	吉村公男、出崎 亮、山本洋揮ほか5名	量研
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-067860	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称	発明者	権利者
RESIST MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING RESIST PATTERN, AND RESIST PATTERN	吉村公男、出崎 亮、山本洋揮ほか5名	量研
産業財産権の種類、番号 特許、112109136（台湾）	出願年 2023年	国内・外国の別 外国

〔取得〕　計0件

〔その他〕

－

６．研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考

７．科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕　計0件

８．本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関