

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K12644

研究課題名（和文）共鳴軟X線反射率測定によるフォトレジストの反応分布評価手法の開発

研究課題名（英文）Spatial Distribution Analysis of Photo Resist Using Resonant Soft X-ray Reflectometry and Scattering methods

研究代表者

原田 哲男（Harada, Tetsuo）

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・准教授

研究者番号：30451636

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：フォトレジストの性能向上には、レジスト中の官能基の空間ばらつき制御が重要である。本研究では空間ばらつきを測定するため、軟X線共鳴反射率と軟X線共鳴散乱測定法を開発した。炭素吸収端領域でのレジストの反射率測定により、表面と基板面に5 nm程度の分離相が存在することをはじめて明らかにした。また、散乱測定では透過型と反射型を開発し、面内方向の空間分布を評価することができた。特に、反射型の散乱測定ではシリコンウェハ上のフォトレジストを測定し、レジスト膜厚により空間的なばらつきが変化していることを明らかにできた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半導体は基幹産業であるだけでなく、その性能向上は将来のSDGsやDXやグリーンイノベーションなどにも欠かせない。本研究では半導体性能向上に直接つながるフォトレジストの性能を評価するための測定手法の開発に成功した。従来技術では軽元素により構成されているフォトレジストの官能基のばらつきなどは評価が難しかったが、軟X線の共鳴ピークを利用した反射率と散乱測定により、深さ方向と面内方向の3次元的な分布を明らかにすることができた。この評価技術を材料メーカーに利用してもらうことにより、半導体の性能向上に直接つながるため社会的な意義が大きい。

研究成果の概要（英文）：Spatial distribution of functional group in photoresist is required to control to achieve high performance semiconductor device. We have developed resonant soft X-ray reflectometry and scattering method to measure the spatial distribution. Using the reflectometry at the carbon K absorption edge region, the resist had separated layers at the surface side and the bottom side of the substrate. Using the scattering method of conventional transmission mode, the spatial distribution were evaluated with the resist on thin membrane. In addition, we have developed reflection mode method for measure the resist sample on the Si wafer. The spatial distribution were strongly depended on the film thickness, which should be reduce even at the thin resist for high density patterning.

研究分野：軟X線光工学

キーワード：フォトレジスト 軟X線共鳴散乱 軟X線共鳴反射率 EUVリソグラフィ

## 1. 研究開始当初の背景

半導体の微細加工技術は 2019 年から本格量産開始された極端紫外線 (EUV) リソグラフィーによって、さらなる微細化を実現できる見通しがついた。このため世界中の半導体企業が参加するヨーロッパのエレクトロニクス研究機関である imec の半導体ロードマップには、14 オングストローム世代までが現実味をもって登場した。EUV リソグラフィーは波長 13.5 nm の軟 X 線を利用した露光技術であり、波長が短いため半導体回路の微細化が可能となる。今後も続く IoT や人工知能によるスマート社会実現のためには、半導体性能向上は必須であり、本研究はその将来を見据えた、EUV リソグラフィー用材料の測定手法開拓である。

半導体の性能向上のための最大の課題は高性能フォトレジスト開発であり、パタンの「ばらつき」の低減が最も重要である。ばらつきが生じる原因はレジスト膜中の官能基が凝集していると考えられているが、これまで直接測定されたことはなかった。軽元素吸収端 (共鳴 X 線) 領域で測定することで化学結合・反応状態によるコントラストを得られるため、従来観察出来なかった官能基の凝集を測定できる。測定ダメージをさけるため、反射率評価と散乱によって平均情報を得る。この照射ダメージは有機物測定の本質的な問題である。本研究では種々のポリマー材料のダメージレス実用評価ツールを開発する。

## 2. 研究の目的

本研究では、ベンゼン環ピークエネルギーなど特定の化学構造をとらえることが可能なエネルギー (共鳴 X 線エネルギー) での反射率と散乱を測定し、フォトレジスト中の官能基の状態分布をダメージレスで計測することを目的とする。

## 3. 研究の方法

(1) 軟 X 線共鳴反射率測定は軟 X 線領域で光学定数を導出するためによく用いられる角度反射率測定と基本的には同じ測定をする。(図 1) 単色の軟 X 線を試料に入射し、入射角を変えながら角度スペクトルを測定する。反射スペクトルをモデルフィッティングにより解析することで、薄膜の深さ (厚み) 方向の層構造を解析できる。(Ref: 2019 Ishiguro)

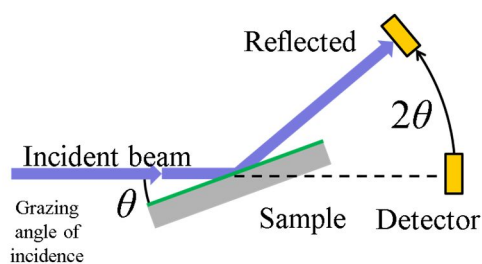


図 1. 軟 X 線共鳴反射率法の概要図。

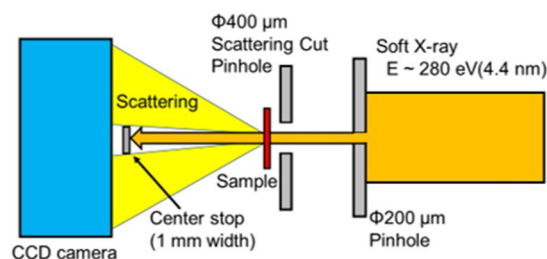


図 2. 軟 X 線共鳴散乱測定の概要図。

測定において、スペクトルの単色性は非常に大きな問題となる。特に、波長 4.4 nm 付近で測定する場合は、波長 2.2 nm の 2 次光が測定精度に大きな影響を与える。そのため、分光器で生じる波長 2.2 nm の高次光をカットし、波長 4.4 nm のみで測定する必要がある。そこで我々は 2 回の斜入射反射の高次光カット機構を構築した。(Ref: 2021 Fujii)

(2) 軟X線共鳴散乱測定では、メンブレン上に塗布したフォトレジストからの散乱光を2次元検出器にて記録する。(Ref: 2019 Tanaka, 2020 Tanaka)(図2)照射エネルギーに応じた官能基のコントラストを高くした状態で、散乱を測定できる。よって、各官能基の空間分布を評価可能な手法となる。散乱画像の測定例を図3に示す。中心の遮光板で桁違いに強い直接光を遮光している。入射光の中心に散乱が記録される。ビームサイズは直径200  $\mu\text{m}$ である。レジストは200 nm厚さの窒化シリコンメンブレン上に塗布している。測定エネルギーでの回折光をはっきりと測定でき、透過配置であるため単純な面内の空間分布を評価可能である。しかし、フォトレジストは窒化シリコンメンブレンへの塗布性が悪く、均一な塗布が難しかった。また、膜厚の測定も難しかった。

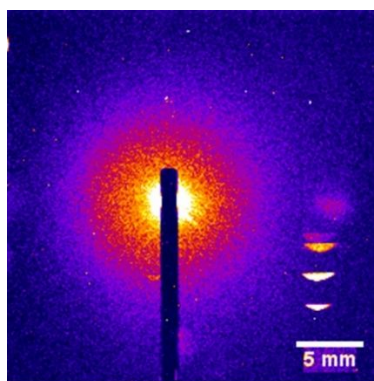


図3. 軟X線共鳴散乱測定における散乱画像の測定例.

(3) そこで、均一塗布が容易で、半導体プロセスでも処理可能なシリコンウェハを基板として用いる反射型の軟X線共鳴散乱測定手法を開発した。(図4)(引用文献1)反射率測定に利用したチャンバーにサンプルを固定し、2次元検出器で反射光と反射の散乱光を記録する。反射測定においては信号強度が小さくなるためより高感度な2次元検出器が必要になる。また、入射角を変えた場合に2次元検出器も回転させる必要があるため、コンパクトで軽量の検出器が必要となる。そこで、軟X線用のCMOSセンサを開発し、90 - 1,000 eV領域すべてで量子効率90%以上の高感度センサの開発に成功した。(Ref: 2019 Harada, 2020 Harada)また、炭素領域(波長4.4 nm, 280 eV)では、1光子の検出が可能となった。つまり、100秒の長時間露光であっても、暗電流と読み出しノイズは実質的に無視できる。実際の測定では1秒の露光時間の画像100枚から画像を再構成している。1秒の露光時間であれば、反射の直接光の周辺への信号広がりは大きくないため、透過配置で利用した中心遮光板なしで簡便に光学系を構築できた。ビームライン光学系の寄生散乱を除去するため、測定チャンバー直前に4象限スリット(4WS)を設置した。本測定での測定入射角は5度とした。

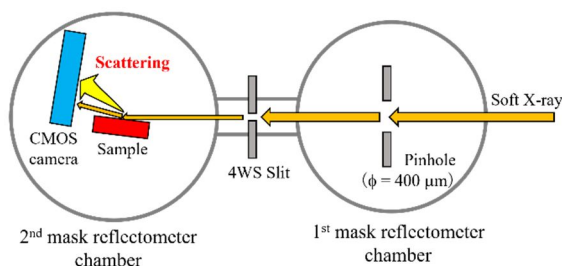


図4. 反射型の軟X線共鳴散乱測定の概要図.

#### 4. 研究成果

< 深さ(厚み)方向分析 > (軟X線共鳴反射率測定)

軟X線共鳴反射率測定にてレジストサンプルを測定した。市販の化学増幅系レジストをシリコンウェハに塗布して、280 eV, 287 eV と 310eV で測定した。レジスト厚さは 80 nm である。280 eV は炭素の吸収の少ないエネルギーである。287 eV はベンゼン環ピークと炭素吸収の間で、分離相の信号をコントラストよく記録できると期待しているエネルギーである。

3つの反射スペクトルは炭素の吸収と屈折率を反映し、大きく変化している。今回 287 eV の測定データに対して、単層、2層、3層モデルでフィッティングを試みた。単層や、2層モデルでは測定データからの乖離が大きくフィッティングが難しかった。3層でフィッティングした結果を図5に示す。フィッティング結果が測定結果にほとんど一致し、精度良くフィッティングできた。この場合の膜構造は表面側から 5.0 nm, 68.5 nm, 6.2 nm の3層膜となっていた。表面や基板側において、レジストが層分離していることをはじめ観察できた。下層の分離相が、パタン倒れや、線幅ばらつきに影響するため、この分離相が少なくなるような材料・膜塗布プロセスが必要となる。

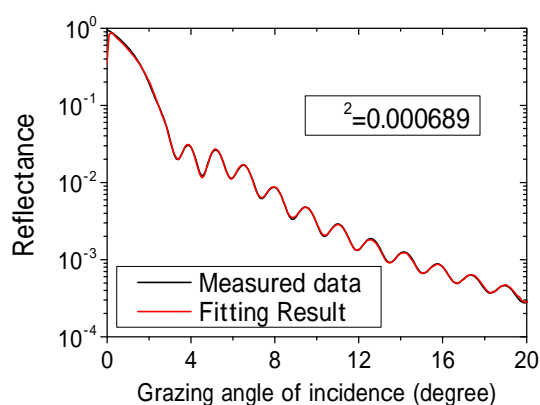


図5. 287 eVにおける化学増幅レジストの角度反射スペクトル測定結果とフィッティング結果.

#### <面内方向の分析> (透過型の軟X線共鳴散乱測定)

メンブレン上に塗布した化学増幅レジスト (CAR) の 280 eV, 286 eV, 289 eV, 294 eV の散乱強度プロファイルを図6に示す。測定エネルギーにより散乱プロファイルが変化しており、内部の官能基がばらついていることを示している。官能基のばらつきが示唆される空間周波数は 30 - 150 nm 程度である。この大きさで官能基がばらつきを生じていることを明らかにできた。同時に測定した PMMA では入射エネルギーによらず散乱スペクトルは一致し、ばらつきがなかった。この様に、透過型の軟X線共鳴散乱は共鳴ピークエネルギーでの散乱が測定できるため、フォトレジストごとの官能基のばらつきを評価できた。

しかし、メンブレン上のレジストであるため、塗布サンプルによって散乱プロファイルは大きく変化し、再現性のある測定は難しかった。そのため、フォトレジストごとの散乱の定量的な違いについては評価できなかった。ばらつきの発生要因の切り分けには、再現性を確認するため多くの測定が必要となった。



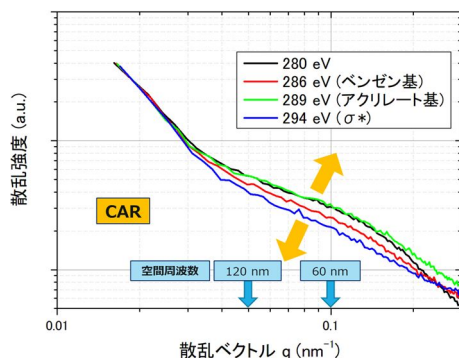


図 6. 透過配置で測定した化学増幅レジストの散乱測定プロファイル.

< 面内方向の分析 > (反射型の軟 X 線共鳴散乱測定)

シリコンウェハに塗布したサンプルを利用した。フォトレジストは ZEP520A と化学増幅レジスト(CAR)である。膜厚はそれぞれのレジストに対して 20 nm, 50 nm, 100 nm の 3 枚、合計 6 枚の試料を測定した。散乱の測定結果を図 7 に示す。296 eV の散乱スペクトルは膜厚によらず一致しており、高い測定の再現性を確認できた。280 eV の散乱スペクトルにおいては膜厚が薄いサンプルで、散乱強度が強くなっており、膜厚の影響により官能基のばらつきが大きくなっていると考えられる。特に CAR では散乱が大きいことがわかった。EUV リソグラフィーは現在で 16 nm サイズ、将来的には 8 nm のパタン形成に用いられるため、そのため、フォトレジストは 20 nm 程度の薄い膜厚とする必要がある。高い分解能や低いパタンばらつき特性を得るには、このように膜厚が薄くなっても官能基のばらつきを抑える必要がある。本手法は膜厚ごとのばらつきを再現性よく評価できるため、レジスト評価に非常に有用である。本研究では炭素の共鳴吸収を用いない 280 eV での測定であったが、今後、吸収係数は小さいが共鳴吸収の影響を受ける 285 eV や 287 eV での測定を通して、ばらつきを発生させている官能基を特定する。

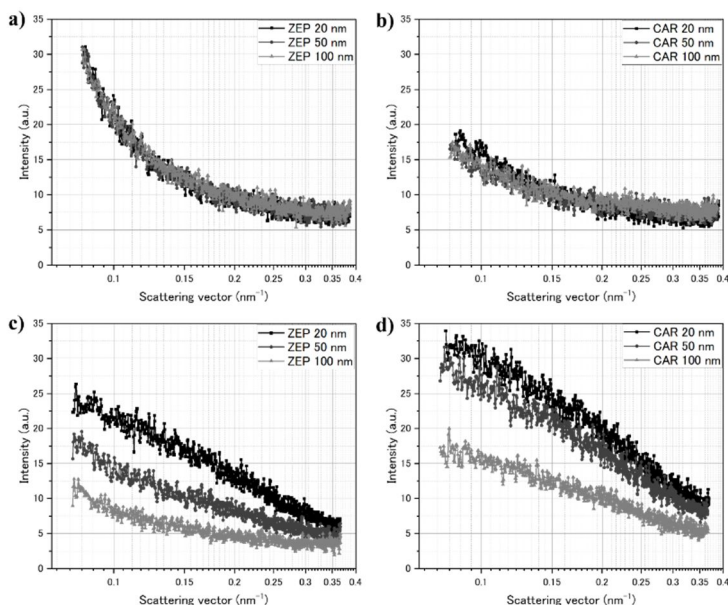


図 7. 反射配置で測定した  $q_y$  方向の散乱スペクトル. (a) ZEP520A レジスト 296 eV, (b) CAR 296 eV, (c) ZEP520A 280 eV, (d) CAR 280 eV.

< 引用文献 >

1. Atsunori Nakamoto, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe, "Grazing-Incidence Soft-X-ray Scattering for the Chemical Structure Size Distribution Analysis in EUV Resist," J. Photopolym. Sci. Technol. **35** (2022) To be published.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Fujii Takuto, Yamakawa Shinji, Harada Tetsuo, Watanabe Takeo	4. 巻 11908
2. 論文標題 Beyond EUV measurement at NewSUBARU synchrotron light facility	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 SPIE Proceeding	6. 最初と最後の頁 119080U
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1117/12.2600986	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tanaka Jun, Ishiguro Takuma, Harada Tetsuo, Watanabe Takeo	4. 巻 33
2. 論文標題 Analysis of Chemical Contents Spatial Distribution in EUV Resist Using Resonant Soft X-ray Scattering Method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 491 ~ 498
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2494/photopolymer.33.491	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Harada Tetsuo, Teranishi Nobukazu, Watanabe Takeo, Zhou Quan, Yang Xiao, Bogaerts Jan, Wang Xinyang	4. 巻 12
2. 論文標題 Energy- and spatial-resolved detection using a backside-illuminated CMOS sensor in the soft X-ray region	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 082012 ~ 082012
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1882-0786/ab32d2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Harada Tetsuo, Teranishi Nobukazu, Watanabe Takeo, Zhou Quan, Bogaerts Jan, Wang Xinyang	4. 巻 13
2. 論文標題 High-exposure-durability, high-quantum-efficiency (>90%) backside-illuminated soft-X-ray CMOS sensor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 016502 ~ 016502
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1882-0786/ab5b5e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Ishiguro Takuma, Tanaka Jun, Harada Tetsuo, Watanabe Takeo	4. 巻 32
2. 論文標題 Resonant Soft X-ray Reflectivity for the Chemical Analysis in Thickness Direction of EUV Resist	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 333 ~ 337
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.333	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka Jun, Ishiguro Takuma, Harada Tetsuo, Watanabe Takeo	4. 巻 32
2. 論文標題 Resonant Soft X-ray Scattering for the Stochastic Origin Analysis in EUV Resist	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 327 ~ 331
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.327	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 T. Fujii, S. Yamakawa, T. Harada, T. Watanabe
2. 発表標題 Beyond EUV measurement at NewSUBARU synchrotron light facility
3. 学会等名 Photomask Japan 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tanaka Jun, Ishiguro Takuma, Harada Tetsuo, Watanabe Takeo
2. 発表標題 Analysis of Chemical Contents Spatial Distribution in EUV Resist Using Resonant Soft X-ray Scattering Method
3. 学会等名 The 37th International Conference of Photopolymer Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 原田哲男、山川進二、渡邊健夫
2. 発表標題 軟X線共鳴散乱・反射率法による有機材料の構造解析
3. 学会等名 SPring-8産業利用報告会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 原田哲男
2. 発表標題 軟X線共鳴反射率（・散乱）法によるフォトレジスト研究
3. 学会等名 東北大学多元物質科学研究所 高分子・ハイブリッド材料研究センター 2020 PhyM シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Jun Tanaka, Takuma Ishiguro, Tetsuo Harada, and Takeo Watanabe
2. 発表標題 Resonant Soft X-ray Scattering for the Stochastic Origin Analysis in EUV Resist
3. 学会等名 ICPST36（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takuma Ishiguro, Jun Tanaka, Tetsuo Harada, and Takeo Watanabe
2. 発表標題 Resonant Soft X-ray Reflectivity for the Chemical Analysis in Thickness Direction of EUV Resist
3. 学会等名 ICPST36（国際学会）
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 石黒 巧真、田中 淳、原田 哲男、渡邊 健夫
2. 発表標題 軟X線共鳴反射率法による単層レジストプロセス用フォトレジストの相分離構造評価
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中淳、石黒巧真、原田哲男、渡邊健夫
2. 発表標題 軟X線共鳴散乱法を用いたフォトレジスト評価手法の検討
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 原田哲男, 寺西信一, 渡邊健夫, Quan Zhou, Jan Bogaerts, and Xinyang Wang
2. 発表標題 軟X線領域において量子効率90%以上の性能を有する背面照射型CMOSイメージセンサの開発
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------	---------