

様 式 C - 1 9、F - 1 9 - 1、Z - 1 9 （共通）

科学研究費助成事業 研究成果報告書



令和 6 年 6 月 2 1 日現在

機関番号：2 4 5 0 6

研究種目：若手研究

研究期間：2021 ~ 2023

課題番号：2 1 K 1 4 2 1 2

研究課題名（和文）フォトレジスト薄膜中における化学組成分布がパターン線幅粗さに与える影響の解明

研究課題名（英文）The relationship between the chemical composition distribution in resist thin films and the pattern linewidth roughness

研究代表者

山川 進二（Yamakawa, Shinji）

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・助教

研究者番号：9 0 8 7 6 2 5 2

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000 円

研究成果の概要（和文）：パターニング後のレジストの線幅ばらつきを低減することがEUVレジストにおける最重要課題である。レジスト薄膜中の化学組成分布を均一にすることが鍵とされているが、化学組成分布とパターニング後の線幅ばらつきとの関係性は明らかとされていなかった。本研究ではモデルレジストについて接触角測定および軟X線分析により、化学組成の均一性を評価し、レジスト中の化学組成の極性差が化学組成分布に影響することを明らかとした。さらにパターニング評価より、化学組成分布と線幅ばらつきは単純な関係性でなく、現像プロセスも含めて考えなければならない複雑な系であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半導体の性能向上にはフォトレジストの性能向上が必須である。本研究ではフォトレジストの化学組成分布評価からパターニング評価までを包括的に検討した。線幅ばらつきの抑制は、化学組成分布を単純に均一にすればよいという話ではなく、どのような凝集構造が現像液とどう相互作用するのかも含めて考える必要があることを指摘した。低線幅ばらつきを指向するフォトレジスト開発指針につながるため、社会的な意義が大きい。

研究成果の概要（英文）：The most critical issue for EUV resists is to suppress the linewidth roughness of the resist after patterning. It is considered that the key role is the uniformity of the chemical composition distribution in resist thin films. However, the relationship between the chemical composition distribution in resist thin films and the linewidth roughness after patterning has not been clarified. In this study, we evaluated the chemical composition distribution of model resists by contact angle measurement and soft X-ray analysis. As a result, it has been clarified that the polarity difference of the chemical composition in the resist affects the chemical composition distribution. Furthermore, the L/S patterning showed that the linewidth roughness is affected by the chemical composition distribution and the developer.

研究分野：高分子化学、EUVレジスト

キーワード：EUVリソグラフィ フォトレジスト 軟X線共鳴散乱 線幅ばらつき

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。

1. 研究開始当初の背景

2019 年から線幅 16 nm 以下のパターン描画のために、最先端のフォトリソグラフィとして EUV リソグラフィが用いられるようになった。EUV リソグラフィではシリコン基板上に塗布された、ベースポリマーや感光剤の混合物であるレジストに EUV 光を照射し、化学反応を用いてマスクパターンをレジストに転写する。この際、パターンピッチが細いために、実線幅よりも線断面図が粗くなるといった、線幅のばらつきが生じることが問題であった。線幅ばらつきは半導体の性能向上を阻害する要因であり、EUV 用レジストにおける最重要課題として認識された。

線幅ばらつきが生じる理由はいくつか検討されていたが、レジストそのものをターゲットとしたときに、レジスト薄膜中におけるナノメートルスケールの凝集など、化学組成分布が不均一ではないかとの指摘がなされた。すなわち、化学組成分布が不均一では露光後の化学反応も不均一に生じ、線幅ばらつきにつながると考えられたためである（図 1）。しかしながら、実際にレジスト薄膜中の均一性と、パターンニング後の線幅ばらつきとの相関を調べた例は無く、低線幅ばらつきを指向したレジストの設計指針は不明確であった。

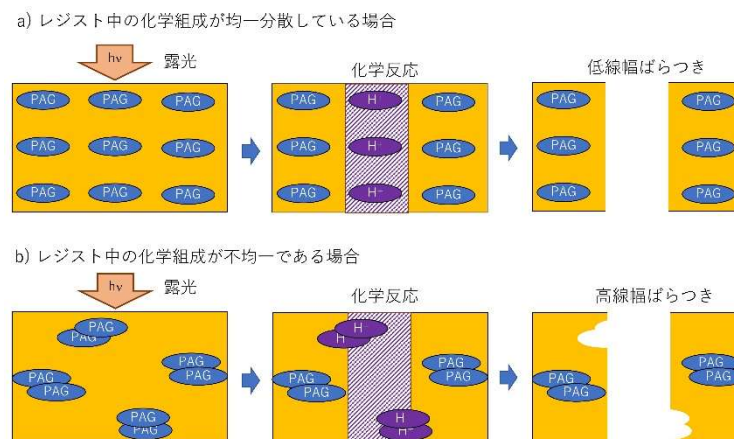


図 1. レジスト中の空間分布組成と線幅ばらつきの相関イメージ

そこで研究代表者は、所属グループが検討を進めている軟 X 線分析手法[Tanaka, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (2020)]に着目した。この軟 X 線分析手法ではレジスト薄膜内部の空間分布をナノメートルスケールで評価することができたため、系統的なレジストの空間分布評価から化学構造と凝集構造との対応が得られると考えた。さらに空間分布の情報がわかっているレジストについてパターンニングを行う事で、化学組成分布と線幅ばらつきとの関係性を探った。

2. 研究の目的

本研究では、シリコン基板上に塗布したレジスト薄膜について化学組成の空間分布を評価し、パターンニング後に生じる線幅ばらつきとの関係性を探索することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究の目的は、①レジスト中の化学組成の空間分布評価と、②パターンニング後の評価の2つに大別できるため、その流れに沿って研究を進めた。また、③研究の進展に伴い新しく得られた研究も同時に進めた。以下にまとめる。

- ①-1 接触角測定法による簡易的な表面の化学組成分布評価
- ①-2 軟 X 線共鳴散乱法によるレジスト薄膜中の化学組成の空間分布評価
- ② レジストパターンニング後の現像特性評価
- ③-1 化学組成の凝集抑制を指向したレジストの開発
- ③-2 軟 X 線投影顕微鏡によるマイクロスケールの凝集構造の観察

4. 研究成果

先述した研究の方法に沿って研究成果の概要を示す。

- ①-1 接触角測定法による簡易的なレジスト薄膜表面の化学組成分布評価

レジスト構成物はポリマーや感光剤など、それぞれ極性が異なっている。そのため、レジスト薄膜について接触角測定を行うことで、その親/疎水性の違いから、薄膜表面の化学組成分布評

価ができると期待した。

モデルレジストとして、ベースポリマーのみ、または光酸発生剤 (PAG) を物理的に混合したレジスト薄膜について、接触角測定により表面の化学組成分布を評価した [Yamakawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (2021) 111]。溶液として水を用い、基板に液滴付着後の画像をカメラで撮影した。接触角は $\theta/2$ 法を用いて算出した。その結果、ベースポリマーのみを用いた場合、表面の接触角は、中心部から外縁部に向かって小さくなることがわかった。一方、PAG を混合することで、表面の接触角は基板中心から外縁部に向かって大きくなる傾向が見られた。PAG はイオン性であり比較的親水性であるため、接触角が大きくなったことから、PAG がレジスト薄膜表面に分布したことが示唆される。加えて、接触角が基板中心部から外縁部に向かって連続的に変化したことから、スピコート時の遠心力によって低分子である PAG が円周方向に分散したと考えられる。したがって、レジスト薄膜中の組成は同心円状に広がっていることが予想された。接触角測定により、レジスト表面の化学組成分布を簡易的ではあるが評価できた。

①-2 軟 X 線共鳴散乱法によるレジスト薄膜中の化学組成の空間分布評価

軟 X 線分析手法として、反射型軟 X 線共鳴散乱 [Nakamoto, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (2023) 41] を用いて、レジスト薄膜中の化学組成分布を評価した。反射型軟 X 線共鳴散乱では、シリコン基板上に塗布されたレジスト薄膜に対し、 5° の角度で、炭素の内核励起領域である 280 ~ 300 eV の軟 X 線を斜入射し、散乱光を CMOS カメラによって検出する。得られた CMOS 画像を縦軸散乱強度、横軸散乱ベクトルに変換し、散乱スペクトルを得る。モデルレジストとして、構成物の極性差が小さいポリマーレジスト (ZEP520A)、極性差が大きいベースポリマー (PHS-TBA)、PHS-TBA に PAG を添加したレジスト (CAR) の 3 種類について検討した。図 2 に散乱スペクトルを示す。散乱源があれば散乱光が生じるため、散乱強度の大小は散乱源の多少を意味する。散乱源としては化学組成の凝集が考えられるため、散乱強度が小さいほど凝集成分が少ない、つまり薄膜中の組成が均一であると推定している。散乱スペクトルはグラフの右側にいくほど散乱体のサイズが小さくなり、今回の検出範囲では 120 ~ 30 nm 程度の散乱体を検出した。PHS-TBA と ZEP520A を比較から、ポリマー構成物の極性差が小さいほど散乱強度が低下することを明らかにした。すなわち、レジスト構成剤の極性差が大きい場合、化学組成由来の凝集が生じ、これが薄膜中の均一性を乱していることが示唆された。このことから、レジスト薄膜の均一化には、レジスト全体の極性差が小さくなるように分子設計する必要があると考える。また PAG を添加することで、ベースポリマーのみの場合よりも散乱強度が低下することが明らかとなった。これはレジスト中の添加剤によって化学組成の凝集構造を調整できることを意味する。

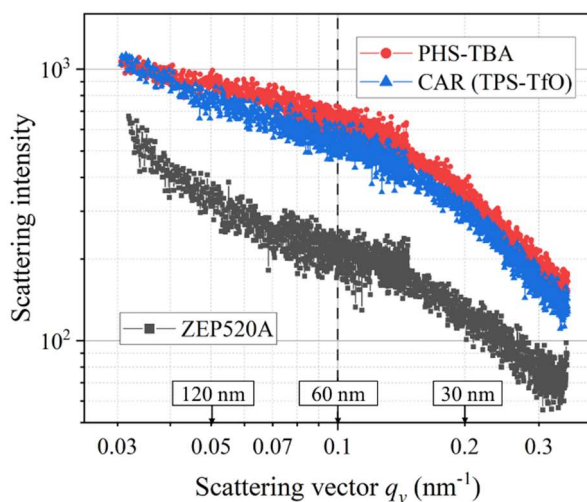


図 2. PHS-TBA, CAR, ZEP520A の散乱スペクトル

② レジストパターンニング後の現像特性評価

散乱測定で用いた中で最も散乱強度の小さいサンプルについて、EUV 干渉露光によるライン&スペースパターンの解像性評価を実施した [Imai, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (2023) 53]。シリコン基板上に塗布されたレジストに対して所定の時間 EUV 光を露光し、その後、現像液に浸すことでパターンを現像した。得られたパターンは SEM によって観察した。図 3 に干渉露光後、3 種類の異なる現像液にて現像したレジストパターンを示す。この結果より、組成分布が同じであっても、現像液によってパターン解像性が全く異なる事が明らかとなった。すなわち、化学組成分布を均一にすることは露光後の化学反応において有利だと考えられるが、その後の現像プロセスも考慮すると、化学組成が均一であるからといって線幅ばらつきが抑えられるわけではない。これは、化学組成分布と線幅ばらつきの関係性が、当初想定されていた単純なもので無く、現像プロセスも含めた非常に複雑な関係性であることを意味する重要な知見である。

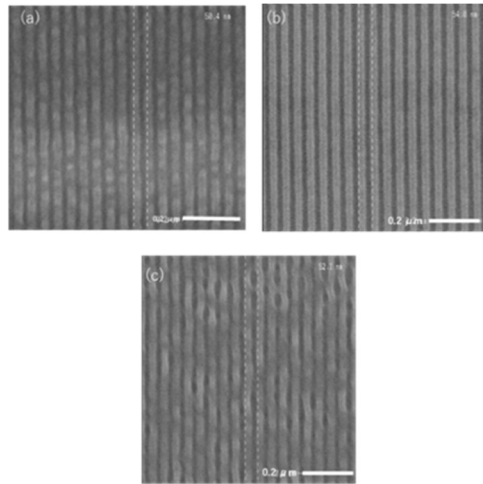


図 3. 種々の現像液を用いて現像したレジストパターンの SEM 画像.
現像液：(a) 酢酸ヘキシル, (b) *O*-キシレン, (c) 酢酸ブチル.

したがって従来の一様に均一であればよい、という考え方から、どのような凝集構造が存在し、それがどのように現像液と相互作用しているかまで検討することが、今後の線幅ばらつきの抑制の鍵であると推察する。

③－１ 化学組成の凝集抑制を指向したレジストの開発

研究の進展に伴い、化学組成の凝集抑制を指向したレジストを開発し、その感度特性を評価した[Yamakawa, *Proc. of SPIE*, (2023) 127500Y]。先述した研究成果より、レジストの極性差を小さくすることで、散乱源となる化学組成の凝集を抑制できると考えられる。また PAG を導入することでベースポリマー単体よりも散乱強度が低下したことから、高濃度の PAG をベースポリマー側鎖に導入したレジストを新規に合成した。このレジストについて EUV 感度評価を実施したところ、アルカリ現像液によってネガ型に現像することが判明した。EUV 光照射前後の化学組成解析よりポリマー側鎖に導入した PAG の分解によって、分解前後で極性が変換するために現像したことを明らかとした。

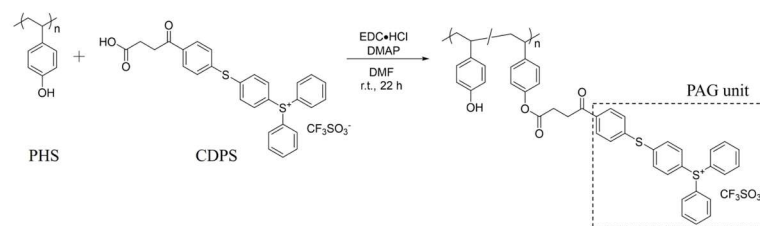


図 4. 低線幅ばらつきを指向したレジスト

③－２ 軟 X 線投影顕微鏡によるマイクロスケールの凝集構造の観察

研究の進展に伴い、新たに反射型軟 X 線投影顕微鏡を開発した[Iguchi, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (2023) 25]。レジストに炭素の内殻励起領域である 280～300 eV の入射光を斜入射し、その反射光イメージを CCD カメラに拡大投影することで、レジスト中の凝集などの化学組成分布を評価した。その結果、マイクロスケールでの凝集構造が観察された。このことは、当初想定されていたナノスケールの凝集だけでなく、パターンよりも桁違いに大きな化学組成のムラがレジスト薄膜中に存在することを意味する。本手法と軟 X 線共鳴散乱法を組み合わせることで、マイクロスケールからナノスケールまでの幅広いスケールで凝集構造を観察できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Nakamoto Atsunori, Yamakawa Shinji, Harada Tetsuo, Watanabe Takeo	4. 巻 35
2. 論文標題 Grazing-Incidence Soft-X-ray Scattering for the Chemical Structure Size Distribution Analysis in EUV Resist	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 61～65
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2494/photopolymer.35.61	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 Yamakawa Shinji, Yamamoto Ako, Yasui Seiji, Watanabe Takeo, Harada Tetsuo	4. 巻 34
2. 論文標題 Affinity Analysis of Photoacid Generator in the Thin Film of Chemical Amplification Resist by Contact Angle Measurement	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 111～115
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2494/photopolymer.34.111	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 0件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Nakamoto Atsunori, Yamakawa Shinji, Harada Tetsuo, Watanabe Takeo
2. 発表標題 Grazing-Incidence Soft-X-ray Scattering for the Chemical Structure Size Distribution Analysis in EUV Resist
3. 学会等名 The 39th International Conference of Photopolymer Science and Technology（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中本敦啓、山川進二、原田哲男、渡邊健夫
2. 発表標題 レジスト薄膜中の空間分布測定用軟X線反射型共鳴散乱法の検討
3. 学会等名 NGLワークショップ2022
4. 発表年 2022年

1．発表者名 中本敦啓、山川進二、原田哲男、渡邊健夫
2．発表標題 斜入射軟X線共鳴散乱を用いたレジスト薄膜中の化学構成材の空間分布測定
3．学会等名 第71回高分子討論会
4．発表年 2022年

1．発表者名 中本敦啓、山川進二、原田哲男、渡邊健夫
2．発表標題 レジスト薄膜中の空間分布測定を目的とした軟X線反射型共鳴散乱の検討
3．学会等名 第58回X線分析討論会
4．発表年 2022年

1．発表者名 中本敦啓、山川進二、原田哲男、渡邊健夫
2．発表標題 軟X線反射型共鳴散乱法を用いたレジスト薄膜中における化学組成の空間分布評価
3．学会等名 ニュースバルシンポジウム2023
4．発表年 2023年

1．発表者名 今井陸陽、山川進二、原田哲男、渡邊健夫
2．発表標題 EUV干渉露光系の高度化の検討
3．学会等名 ニュースバルシンポジウム2023
4．発表年 2023年

1. 発表者名 Shinji Yamakawa, Ako Yamamoto, Seiji Yasui, Takeo Watanabe, Tetsuo Harada
2. 発表標題 Affinity Analysis of Photoacid Generator in the Thin Film of Chemical Amplification Resist by Contact Angle Measurement
3. 学会等名 The 38th International Conference of Photopolymer Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山川進二、原田哲男、渡邊健夫
2. 発表標題 化学増幅レジスト薄膜中の化学構成物の空間分布解析絵の検討
3. 学会等名 NGLワークショップ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山川進二、原田哲男、渡邊健夫
2. 発表標題 化学増幅型レジスト薄膜における光酸発生剤の組成分布およびレジスト特性評価
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021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
---------	---------