

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25246036

研究課題名(和文)量子ビーム複合利用による最先端微細加工材料のナノ化学の研究

研究課題名(英文)Study on nanochemistry in latest nanofabrication materials using quantum beams

研究代表者

古澤 孝弘 (Kozawa, Takahiro)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：20251374

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,900,000円

研究成果の概要(和文)：半導体製造用リソグラフィでは、電離放射線による11nm以下の大量生産の実現に向け開発が進められている。レジストには、感度とともに、現像後のパターン側壁のラフネスを1nm以下に抑えることが要求される。本研究では、化学反応の時間分解計測からの化学種空間分布の時間変化抽出、化学反応後の空間分解計測からの化学種空間分布の時間変化抽出、化学反応のスパークオーバーラップ計測(空間と時間の重なり解析)、シミュレーションコードの作製と解析の4つの手法により、ナノスケールの空間領域に誘起される化学反応の解析を行い、11nm以下の解像度による半導体大量生産を実現するための材料設計指針を得た。

研究成果の概要(英文)：In the lithography, the development of resist materials has been proceeded to realize the high-volume production of semiconductor devices with 11 nm resolution and beyond. In addition to the improvement of sensitivity, it is required for the resist materials to suppress the sidewall roughness of resist patterns (line edge roughness). In this study, the resist material design for <11 nm resolution fabrication was obtained by the analysis of chemical reactions induced in the nanoscale space through (i) the conversion of the time-dependent behavior of intermediates to their temporal changes of the spatial distribution, (ii) the estimation of the temporal change of the spatial distribution of intermediates using the measurement of the pattern shapes after chemical reactions, (iii) the measurement of spur overlap (the analysis of the overlap of time and space), and (iv) the development of simulation code and the analysis.

研究分野：応用ビーム工学

キーワード：放射線、X線、粒子線 半導体超微細化 シミュレーション工学 計算物理

1. 研究開始当初の背景

現在の半導体産業はリソグラフィと呼ばれる超微細加工技術に支えられている。このリソグラフィ技術は年々進歩を遂げ 2012 年には量産ラインにおいてでさえ線幅 40 nm をきる加工が行われている。現在の 40 nm 近傍の大量生産は光 (ArF エキシマレーザー、波長 193nm) を露光源として加工が行われているが、光による加工はまもなく限界に達するため、代わって波長 13.5nm の極端紫外光 (EUV) や電子ビームといった電離放射線領域にある量子ビームが次期露光源として期待されている。特に、EUV を用いた超微細加工は半導体製造用の次世代リソグラフィの最有力候補として期待され、実現されれば、半導体大量生産の主プロセスに電離放射線が初めて用いられることとなり、量子ビームの産業利用は大きな展開を迎えることとなる。電離放射線領域にある量子ビームは波長が短い分、光よりも微細な領域にエネルギーを付与し、化学反応を起こさせることが可能であるが、露光源のエネルギーが一般的な材料のイオン化エネルギーを超えるため、材料設計上は、感光分子の励起状態を利用した像形成から、材料マトリクスのイオン化と二次電子を利用した像形成への転換を意味し、抜本的な材料設計の変更が必要となる。しかし、EUV リソグラフィ開発が本格化した当初、このような変革に産業界が対応するための学術基盤の整備は不十分なままであった。以上の背景の下、我々は大学の研究者として、EUV が微細加工材料 (レジストと呼ばれる有機材料) に誘起する基礎反応機構を解明し、材料・プロセス設計に必要な学術的基礎の構築に貢献し、包括的な材料設計指針を示すことにより、22nm パイロットライン導入のためのレジスト開発に大きく貢献した。今後、レジスト開発は 16、11nm ノードに向かうが、解像度、ラインエッジラフネス (LER)、感度がトレードオフ関係にあることが知られており大きな障壁となっている。我々は解像度、ラインエッジラフネス、感度を同時に向上させるためには、イメージ形成効率 (量子ビームのエネルギーがレジスト像に変換される効率) を向上させることが必須であることを見出し、本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

半導体製造用リソグラフィでは、電離放射線による 11nm 以下の大量生産の実現に向け開発が進められている。レジストには、感度とともに、現像後のパターン側壁のラフネス (ラインエッジラフネス) を 1nm 以下に抑えることが要求されるため、11nm 以下の加工の実現は、開かれた系に電離放射線を使って限られた量のエネルギーを局所的に与えた後、(拡散を伴う) 化学反応を 11nm 以下の領域で 1nm 以下の精度で制御することを意味する。本研究では、極短パルス放射線による放射線誘起反応の時間分解計測に、極微電子

線による空間分解計測を組み合わせた独自の手法により、最先端微細加工材料中のナノ空間で誘起される化学反応を解明し、11nm 以下の解像度による半導体大量生産を実現するための材料設計指針を得る。

3. 研究の方法

本研究では、フェムト秒電子線にフェムト秒レーザーを同期することにより可能となった高時間分解能パルスラジオリシス、2 nm 径の電子ビームを用いることにより可能となる空間分解計測、電子線と EUV によるエネルギー付与過程の違いを利用した 4 次元スパーオーバーラップ計測に、大規模シミュレーションを組み合わせ、最先端微細加工材料中で起こる化学反応を調べた。これら独自の手法に、GPC による反応前後での分子量変化、FTIR による官能基密度変化、QCM による現像速度測定により得られるデータを加え、シミュレーションを介して結合することにより、最先端微細加工材料中のナノメートルスケール領域で起こる化学反応の詳細を明らかにし、11nm 加工を実現するための材料設計指針を得ることを試みた。

4. 研究成果

図 1 に化学増幅型レジストにおける波長に起因する解像度ボケと二次電子に起因する解像度ボケの関係を示す。光子のエネルギーが大きくなると光電子あるいは二次電子のエネルギーが大きくなり、飛程が大きくなるため、波長 5 nm 近傍の極端紫外光領域に極小値を持つ。従って、広義の EUV リソグラフィは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、波長 13.5 nm においても、化学増幅型レジストで 11 nm 以下の解像度を達成することが可能であると考えられる。

化学増幅型レジストでは化学反応 (酸触媒連鎖反応) によって潜像が形成されるが、光子、二次電子と分子の相互作用を含め化学反応が確率過程であるため、保護基の分布は場所により揺らぐ。保護基濃度が揺らぐと、ライン方向の溶解のしきい値と潜像が交わる点が揺らぎ、レジストパターンにラフネスが現れる。典型的な化学増幅型レジストでは酸触媒反応後の保護基の濃度勾配 dm/dx (化学勾配) を使って、次式で LER を表すことができる。

$$LER \approx \frac{a\sigma_n}{dm/dx} \quad (1)$$

ここで、 a は現像プロセスに関係したファクターであり、 $\pm 0.5\sigma_n$ の揺らぎが LER として現れる。LER は、ラインとスペースの境界の揺らぎの 3σ で表されるが、保護基濃度揺らぎの 3σ がそのまま LER にならないのは、溶解過程の非線形効果によるものである (あまり正確な表現ではないが、溶けない分子の中に溶ける分子が 1 個あっても、その部分は溶けな

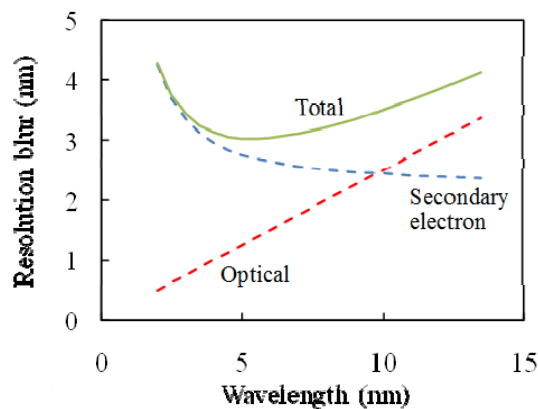
いし、逆に、溶ける分子の中に溶けない分子が1個あっても、その部分は溶かされてしまうためである。露光量、ハーフピッチを変えて保護基の濃度揺らぎと LER の関係を調べることにより a を見積ることが可能である。

解像度、感度を劣化させることなく、LER を低減するためには、化学勾配を増加させること、保護基濃度の揺らぎを抑えること、現像ファクターを減少させることが必要である。化学勾配は、レジストの吸収係数、酸発生の量子収率、単位酸拡散長当たりの脱保護の効率で決まり、化学勾配を増加させるには、これらを増加させることが必要である。電離放射線領域では、レジストの吸収係数を大きく変えるには構成比の大きい高分子の吸収係数を増加させる必要がある。電離放射線のエネルギー付与は、その名前が表わす通りに電離が主になるが、化学増幅型レジストでは、電離により生成するホールをプロトン生成に、電子を酸のアニオン生成に効率よく結びつける反応系の設計が重要になる。電離放射線領域ではエネルギー吸収の分子選択性が失われるので、反応系で分子選択性をだすことが重要になるが、現行のレジストでは電子付着解離を利用することにより、分子選択性を実現している。化学増幅型 EUV レジストの酸発生量子収率はおよそ2~3であるが、これは EUV により分離された電荷の約半分が酸の生成につながっていることを表す。単位酸拡散長当たりの脱保護の効率は実効反応半径で表すことができる。単位酸拡散長当たりの脱保護の効率は、脱保護の活性化エネルギーを低下させることと、酸拡散の活性化エネルギーを増加させる(例えば高分子の T_g を増加させる)ことで増加させることが可能である。(1) 式の a は現像・リンス過程、例えば、分子サイズ等に関係し、 σ_a は、主に保護基数やその分散に関係する。分子レジストは高分子レジストに比較して a を減少させる効果があるが、 σ_a を抑えるという観点で不利である。

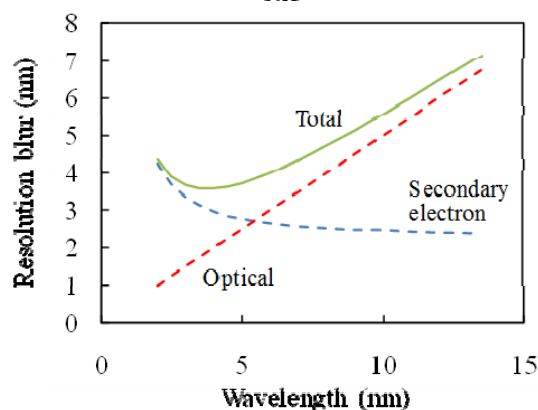
5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 29 件)

- ① T. Kozawa, Theoretical study on effects of photodecomposable quenchers in line-and-space pattern fabrication with 7 nm quarter-pitch using chemically amplified electron beam resist process, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56 (2017) 046502. 査読有, DOI: 10.7567/JJAP.56.046502
- ② S. Takei, N. Sugino, M. Hanabata, A. Oshima, M. Kashiwakura, T. Kozawa, and S. Tagawa, Ecofriendly ethanol-developable processes for electron beam lithography using positive-tone dextrin resist material, *Appl. Phys. Express* 10 (2017) 076502. 査読有, DOI: 10.7567/APEX.10.076502
- ③ K. Okamoto, N. Nomura, R. Fujiyoshi, K. Umegaki, H. Yamamoto, K. Kobayashi, and



(a) $\frac{k_1}{NA} = 0.5$



(b) $\frac{k_1}{NA} = 1$

図 1. ビーム像のボケと二次電子に起因する解像度ボケの関係 (k_1 はプロセスファクター、 NA はレンズの開口数)

T. Kozawa, Dynamics of Radical Ions of Hydroxyhexafluoroisopropyl-Substituted Benzenes, *J. Phys. Chem. A* 121 (2017) 9458–9465. 査読有, DOI: 10.1021/acs.jpca.7b09842

- ④ H. Yamamoto, S. Tagawa, T. Kozawa, H. Kudo, and K. Okamoto, Chemically amplified molecular resists based on noria derivatives containing adamantyl ester groups for electron beam lithography, *J. Vac. Sci. Technol. B* 34 (2016) 041606. 査読有, DOI: 10.1116/1.4953068
- ⑤ K. Okamoto, T. Ishida, H. Yamamoto, T. Kozawa, R. Fujiyoshi, and K. Umegaki, Dynamics of radical cations of poly(4-hydroxystyrene) in the presence and absence of triphenylsulfonium triflate as determined by pulse radiolysis of its highly concentrated solution, *Chem. Phys. Lett.* 657 (2016) 44–48. 査読有, DOI: 10.1016/j.cplett.2016.05.058
- ⑥ T. Kozawa, Relationships between quencher diffusion constant and exposure dose dependences of line width, line edge

- roughness, and stochastic defect generation in extreme ultraviolet lithography, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (2015) 016502. 査読有, DOI: 10.7567/JJAP.54.016502
- ⑦ T. Kozawa, Effects of dose shift on line width, line edge roughness, and stochastic defect generation in chemically amplified extreme ultraviolet resist with photodecomposable quencher, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (2015) 016503. 査読有, DOI: 10.7567/JJAP.54.016503
- ⑧ Y. Komuro, D. Kawana, T. Hirayama, K. Ohomori, and T. Kozawa, Modeling and simulation of acid generation in anion-bound chemically amplified resists used for extreme ultraviolet lithography, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (2015) 036506. 査読有, DOI: 10.7567/JJAP.54.036506
- ⑨ T. Kozawa, Effects of diffusion constant of photodecomposable quencher on chemical gradient of chemically amplified extreme-ultraviolet resists, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (2015) 056502. 査読有, DOI: 10.7567/JJAP.54.056502
- ⑩ M. Mitsuyasu, H. Yamamoto, and T. Kozawa, Study on Dissolution Behavior of Poly(4-hydroxystyrene) as Model Polymer of Chemically Amplified Resists for Extreme Ultraviolet Lithography, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 28 (2015) 119-124. 査読有, https://www.jstage.jst.go.jp/article/photopolymer/28/1/28_119/_pdf/-char/en
- ⑪ T. Kozawa, Resist material options for extreme ultraviolet lithography, *Adv. Opt. Techn.* 4 (2015) 311-317. 査読有, DOIなし
- ⑫ T. Kozawa, Optimum concentration ratio of photodecomposable quencher to acid generator in chemically amplified extreme ultraviolet resists, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (2015) 126501. 査読有, DOI: 10.7567/JJAP.54.126501
- ⑬ T. Kozawa, Relationship between stochasticity and wavelength of exposure source in lithography, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (2014) 066505. 査読有, DOI: 10.7567/JJAP.53.066505
- ⑭ T. Kozawa, Effect of photodecomposable quencher on latent image quality in extreme ultraviolet lithography, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (2014) 066508. 査読有, DOI: 10.7567/JJAP.53.066508
- ⑮ Y. Komuro, H. Yamamoto, K. Kobayashi, Y. Utsumi, K. Ohomori, and T. Kozawa, Acid generation mechanism in anion-bound chemically amplified resists used for extreme ultraviolet lithography, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (2014) 116503. 査読有, DOI: 10.7567/JJAP.53.116503
- ⑯ T. Kozawa, Theoretical Relationship between Quencher Diffusion Constant and Image Quality in Chemically Amplified Resists Used for Extreme Ultraviolet Lithography, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (2013) 076504. 査読有, DOI: 10.7567/JJAP.52.076504
- ⑰ K. Okamoto, R. Matsuda, H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, R. Fujiyoshi, and T. Sumiyoshi, Deprotonation of Poly(4-hydroxystyrene) Intermediates: Pulse Radiolysis Study of Extreme Ultraviolet and Electron Beam Resist, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (2013) 06GC04. 査読有, DOI: 10.7567/JJAP.52.06GC04
- ⑱ T. Kozawa, Effect of Initial Dispersion of Protected Units on Line Edge Roughness of Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 26 (2013) 643-648. 査読有, https://www.jstage.jst.go.jp/article/photopolymer/26/5/26_643/_pdf/-char/en

[学会発表] (計 15 件)

- ① T. Kozawa, Resist material options for extreme ultraviolet lithography, 41st Micro and Nano Engineering, 2015.
- ② T. Kozawa, Nanochemistry in Chemically Amplified Resists Used for Extreme Ultraviolet Lithography, 57th Int. Conf. Electron, Ion, and Photon Beam Technology, and Nanofabrication, 2013.
- ③ T. Kozawa, Stochastic effects in chemically amplified resists, 11th Fraunhofer IISB Lithography Simulation Workshop, 2013.

[その他]

ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/bms/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

古澤 孝弘 (KOZAWA TAKAHIRO)
大阪大学・産業科学研究所・教授
研究者番号：20251374

(2)研究分担者

室屋 裕佐 (MUROYA YUSA)
大阪大学・産業科学研究所・准教授
研究者番号：90362631

小林 一雄 (KOBAYASHI KAZUO)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号：30116032

山本 洋揮 (YAMAMOTO HIROKI)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号：00516958