

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月14日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21760584

研究課題名（和文） 超微細加工におけるナノトポグラフィ機構の解明と制御

研究課題名（英文） Educaiton and Control of Nano-topography Mechanism in Ultrafine Fabrication

研究代表者

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

研究成果の概要（和文）：本研究では、全レジストパターン形成過程におけるナノ空間スケールで起こる現象を完全に解明するために、これまで明らかにしてこなかった脱保護過程と現像過程における反応を調べた。そして、実験で得られた各々のパラメータを使って、シミュレーション解析を行い、実際に形成された微細パターンと比較することで超微細加工におけるナノトポグラフィ形成機構の解明を行い、次世代リソグラフィとして最有力候補であるEUVレジストの開発指針を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：Polymer structure effects on the dissolution kinetics and deprotection reaction were investigated to understand inherent extreme ultraviolet (EUV) resist characteristics. Also, the evaluation of resist profile for EUV chemically amplified resists was performed by using PROLITH and parameters obtained with EUV exposure tool. We could obtain EUV resist design for next generation lithography.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究代表者の専門分野：放射線化学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：材料・加工処理、リソグラフィ、量子ビーム、ナノ材料、半導体超微細化

1. 研究開始当初の背景

微細化が進むにつれて、露光源の短波長化が進んでいる。それに伴い、露光源のエネルギーが高くなっており、次世代リソグラフィの最有力候補である極端紫外光 (EUV) で、はじめてポリマーのイオン化エネルギーを越えてしまう。それゆえ、EUV 化学増幅型レジストでは主にポリマーのイオン化で酸が形成する。

現在、半導体産業で最も問題視されているのは感度、解像度、ラインエッジラフネス (LER) (レジストパターン表面のナノトポ

グラフィ) であり、これらは互いにトレードオフの関係にある。今から 10 年後、半導体業界では線量 $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ で 22 nm のパターンを 1 nm 以下の精度で加工することが要求されており、まさにナノスケールでの反応制御が必要とされるレベルに迫ってきている。このように、ナノリソグラフィ用材料に求められる要求が厳しくなっている。

このトレードオフの問題を克服するためには、酸発生効率、溶解特性、脱保護反応などの個々のレジスト特性を理解することが非常に重要である。しかしながら、量子ビー

ム用化学増幅型レジスト材料中での反応過程は複雑で実際に何が起きているかというのは大まかにしかわかっておらず、将来の1 nm以下の制御を行うためにはレジストポリマーの固有特性について別々に理解し、ナノ空間スケールでどのような反応が起きているのかを解明することは非常に重要である。

本研究では、量子ビームによる化学増幅型レジストのパターン形成過程の現象の全てを理解することを目指す。そうすれば、超微細加工におけるナノトポグラフィ形成機構を解明できると考えられる。このような背景の下、パターン形成過程におけるナノ空間スケールの現象の解明からナノスケールでの反応制御し、材料設計するというアプローチの着想に至った。

2. 研究の目的

本研究は全レジストパターン形成過程におけるナノ空間スケールで起こる現象を完全に解明することを目指す。これまでに、エネルギー付与過程と酸形成過程におけるナノ空間スケールで起こる反応を解明することができたので、酸触媒過程と現像過程におけるナノ空間スケールで起こる現象を解明する。そして、これまでの結果と本研究で得られた結果を合わせてシミュレーション解析を行い、実際に形成された微細パターンと比較することで、超微細加工におけるナノトポグラフィ形成機構を解明し、ナノスケールでの反応制御とレジスト材料設計指針を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

ポリマーとしてポリヒドロキシスチレン (PHS) を化学修飾した 3 種類のポリマーを使用した (図 1 参照)。溶剤としてプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート (PEGMEA)、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムトリプレート (TPS-tf) を用いた。EUV 露光した数種類のレジスト薄膜の脱保護反応速度と活性化エネルギーを FT-IR を使って求めた。

また、現像アナライザーを使って EUV 露光した数種類のレジスト薄膜現像速度を求めた。さらに、得られたパラメータを用いて PROLITH を使ってレジストプロファイルのシミュレーションを行った。最後に、電子線描

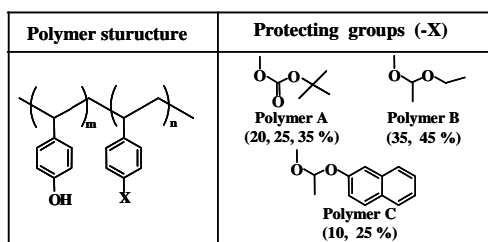


図 1. ポリマー構造.

画装置で描画し、実際に形成された微細パターンとこれまでの結果と本研究で得られた結果を合わせてシミュレーション解析を行い、比較した。

4. 研究成果

(1) 脱保護反応現象の解明

図 2 は EUV 露光後の露光後加熱 (PEB) 中でのポリマー A の FT-IR 測定の結果です。脱保護反応に伴うエステル結合の 1156 cm^{-1} の官能基ピークに基づいた吸収ピークの変化が観察された。また、PEB 温度が増加するにつ

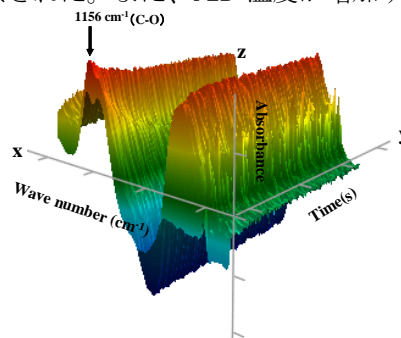


図 2. EUV 露光後の PEB 中でのポリマー A の FT-IR 測定の結果

れて、エステル結合による官能基の吸収ピークの減少が観察された。図 3 は 35 %保護されたポリマー A に対しての $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ から $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度範囲での脱保護比と PEB 時間との関係を表した脱保護反応曲線である。露光量は 1.4 mJ/cm^2 である。このように、測定値と下記の式でフィッティングした結果は良い一致を示した。この脱保護曲線に基づいて脱保

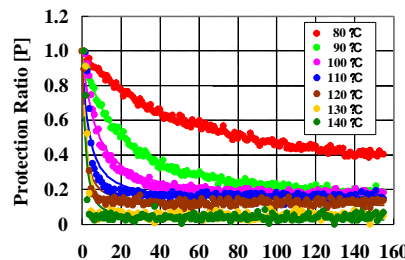


図 3. 35 %保護したポリマー A に対しての $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ から $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度範囲での規格化脱保護濃度と PEB 時間との関係を表した脱保護反応曲線

護反応速度定数 (K_{dp}) が見積もられた。

図 4 は見積もった K_{dp} を使って作成したアレニウスプロットである。このように、Byers-Petersen モデルから各々の保護率と保護基の活性化エネルギーが求められた。表 1 は保護率と保護基の違いによる活性化エネルギーの値をまとめたものである。保護基や保護率の違いによって、脱保護反応における活性化エネルギーの違いが観察された。小さな保護基では保護率の活性化エネルギー依存性は小さいのに対して、バルキーな保護

基に対しては保護率の活性化エネルギー依存性が大きいことが明らかになった。

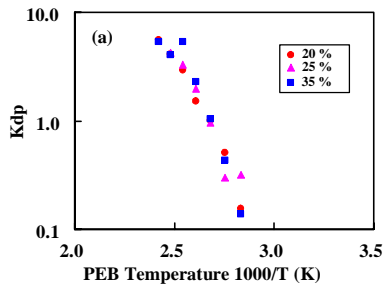


図 4. 35 %保護したポリマーA に対してのアレニウスプロット

表 1. 保護率と保護基の違いによる活性化エネルギーの値

Polymer A	(20%)	(25%)	(35%)
Activation energy (kcal/mol)	21.19	21.73	23.08
Polymer B	(35%)	(45%)	
Activation energy (kcal/mol)	12.41	12.55	
Polymer C	(10%)	(25%)	
Activation energy (kcal/mol)	4.49	8.45	

(2) 現像過程の解明

図 5 はターシャリー基で保護した PHS (Polymer A) の溶解速度曲線である。最大溶解速度 (Rmax) と最小溶解速度 (Rmin) が得られた。図 5 より、保護率の違いによる Rmax の違いは見られなかった。しかしながら、保護率が増加するにつれて、Rmin は減少した。また、保護基の違いによる Rmax のわずかな違いが見られた。これは EUV 照射による副生成物の違いのためであると考えられる。このように、EUV リソグラフィでは適切な保護基と保護を選択することが重要であることが明らかになった。

(3) リソグラフィシミュレーション

得られた結果からシミュレーションに必要な脱保護反応速度定数や現像パラメータを求め、得られたパラメータを用いて PROLITH というリソグラフィシミュレーシ

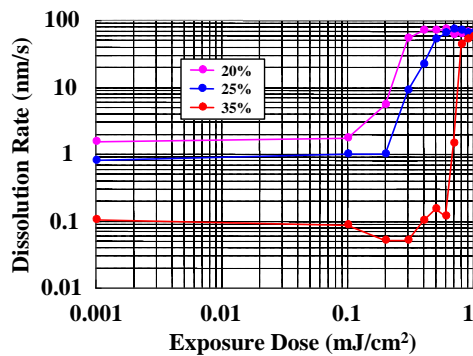


図 5. Polymer A の溶解速度曲線

ンを使用してレジストプロファイルのシミュレーションを行った (図 6 参照)。その結果、ターシャリーブチルで保護したポリヒドロキシスチレンでは露光量 20 mJ/cm² で膜厚 70 nm において 50 nm のライン&スペースが形成可能であることがシミュレーションによって示唆された。このレジストを使って、電子線描画装置で実際にパターン形成を行ったところ、50 nm ライン&スペースが作製することができた (図 7 参照)。このように、実験で求めたレジストパラメータを使ってシミュレーションすることで、微細パターンが形成可能であるかどうかを予測できることが明らかになった。

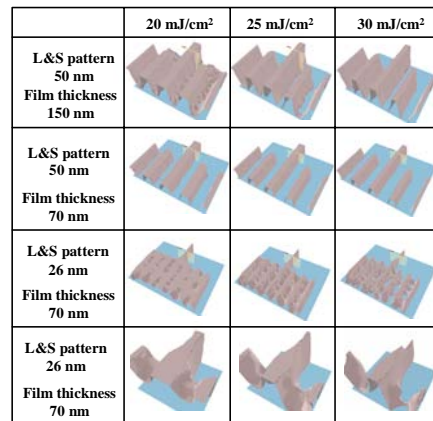


図 6. PolymerA の保護率 35% の Prolith でシミュレーションした結果

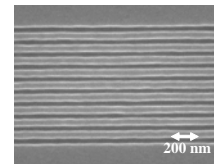


図 7. PHS (Polymer A) の 50nm ピッチのパターン

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa T. Ando, K. Ohmori, M. Sato, and J. Onodera、Dissolution Kinetics in Chemically Amplified EUV Resist、Journal of Photopolymer Science and Technology、査読有、24、2011、405-410、DOI:10.2494/photopolymer.24.405
- ② H. Yamamoto, T. Kozawa, and S. Tagawa、Characterization of EUV irradiation effects on Polystyrene Derivative s Studied by X-ray Photoelectron Spe

ctroscopy (XPS) and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)、Proceeding of SPIE Advances in Resist Materials and Processing Technology XXV II、査読無、7972、2011、79721H-1-79721H-8、
DOI:10.1117/12.879303

- ③ H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, T. Ando, K. Ohmori, M. Sato, and J. Onodera, Negative Chemically Amplified Molecular Resist Based on Novel Fullerene Derivative for Nanolithography、Proceeding of SPIE Advances in Resist Materials and Processing Tehcnology XXV II、査読無、7639、2010、76390U-1～76390U-8、
DOI:10.1117/12.846391

〔学会発表〕(計6件)

- ① Hiroki Yamamoto、Dissolution Kinetics and Deprotection Reaction in Chemically Amplified Resists upon Exposure to Extreme Ultraviolet Radiation、The 12th Pacific Polymer Conference、2011年11月14日、Jeju・Korea
- ② Hiroki Yamamoto、Disolution Kinetics and Deprotection Reaction in Chemically Amplified EUV Resists、2011 International Symposium on Extreme Ultraviolet Lithography、2011年10月17日、Miami Florida・USA
- ③ 山本洋揮、EUV化学増幅レジストの現像解析、2011年秋季第72回応用物理学会学術講演会、2011年8月30日、山形大学(山形市)
- ④ 山本洋揮、EUV化学増幅レジストの現像解析、International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-28)、2011年6月24日、千葉大学(千葉市)
- ⑤ 山本洋揮、ナノリソグラフィ用新規フラーレン誘導体に基づいたネガ型化学増幅型分子レジスト、第71回応用物理学会学術講演会、2010年9月14日、長崎大学文教キャンパス(長崎市)
- ⑥ 山本洋揮、化学増幅型EUVレジストにおける脱保護反応、第52回放射線化学討論会、

2009年9月26日、福井工業大学 福井大学
(福井市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし