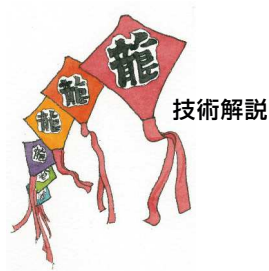


高感度シングルナノレジスト材料開発



古澤孝弘*

Development of highly sensitive resists for single nano patterning

Key Words : chemically amplified resist, lithography, resolution, EUV, single nano

1. はじめに

半導体製造分野では、リソグラフィとよばれる微細加工技術により、半導体デバイスの大量生産が行われ、高集積化の要求を満たすために、露光源の置き換えが歴史的に繰り返されてきた。水銀灯のg線から、i線、KrF、ArFエキシマレーザーへと推移し、現在はArFエキシマレーザーと液浸技術を組み合わせたArF水液浸リソグラフィが大量生産ラインに投入されている。近年はダブルパターンニング技術との併用により最小線幅20 nm近傍での生産が実現されている。しかし、波長193 nmの光の解像限界を大きく超える近年の生産は、マスク設計の複雑化、プロセスのコスト増等により、これ以上の延命が困難な状況になりつつある。次世代の大量生産では、極端紫外光(EUV、波長13.5 nm)リソグラフィ[1]がもっとも有望な露光技術であると考えられており、実現されれば、半導体リソグラフィの露光源の波長がはじめて電離放射線領域に入ることとなる。EUVより波長を短くしても二次電子の飛程が大きくなるため、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、商業機を用いた加工においてもすでに16 nm以下のラインアンドスペースパターンの加工が可能となっており[2]、将来は、10 nm以下の加工を大量生産ラインにおいて実現できるリソグラフ

ィとして期待されている。

半導体リソグラフィでは、マスク上の回路パターン情報が光子を介してレジストと呼ばれる微細加工材料に転写された後、レジストをマスクとして基板の加工が行われる。リソグラフィにおける光子の役割は、パターン情報とエネルギーの伝達である。エネルギーはレジスト構成分子の現像液に対する溶解度変化を誘起するために使われる。一方、レジストの役割は、光の強度変調を基板の加工に使うための二次元二値画像に変換することである(図1)。半導体製造では生産性が要求されるため、化学増幅型[3]と呼ばれる高感度高解像レジストが使用されている。化学増幅型レジストは通常、高分子、酸発生剤(感光剤)、クエンチャー(塩基)で構成される。化学増幅型レジストに光が照射されると酸発生剤が分解、最終的に酸が生成し、マスク情報は酸像としてレジストに転写される。この時点では、レジストにパターン形成に必要な溶解速度差を与えることができないが、露光後、シリコンウェハを加熱することにより、酸触媒反応を進行させ、現像液中で溶解するための化学変化を高分子に与える。情報とエネルギー伝達のうち、情報伝達は光子にしか担えないが、エネルギー伝達は、必ずしも光子が担う必要はないので、光子のエネルギーは酸発生にのみ使い、高分子の溶解度変化に必要なエネルギーを露光後に熱という形で供給することにより高感度化を実現しているのが化学増幅型レジストである。化学増幅型レジストの溶解度変化の機構は多種多様であるが、量産ラインでは極性変化型と呼ばれるレジストが使用されている。高分子の極性基をあらかじめ非極性基(保護基)で保護してアルカリ水溶液(現像液)に不溶化しておき、酸触媒による脱保護反応で非極性基を極性基に戻すことで現像液に可溶化する。光の強度変調からレジスト像への変換過程は、(1)光



*Takahiro KOZAWA

1966年8月生
東京大学大学院工学系研究科原子力工学
専攻博士課程中退(1993年)
現在、大阪大学 産業科学研究所 教授
工学博士 応用ビーム工学、放射線化学
TEL: 06-6879-8500
FAX: 06-6879-4889
E-mail: kozawa@sanken.osaka-u.ac.jp

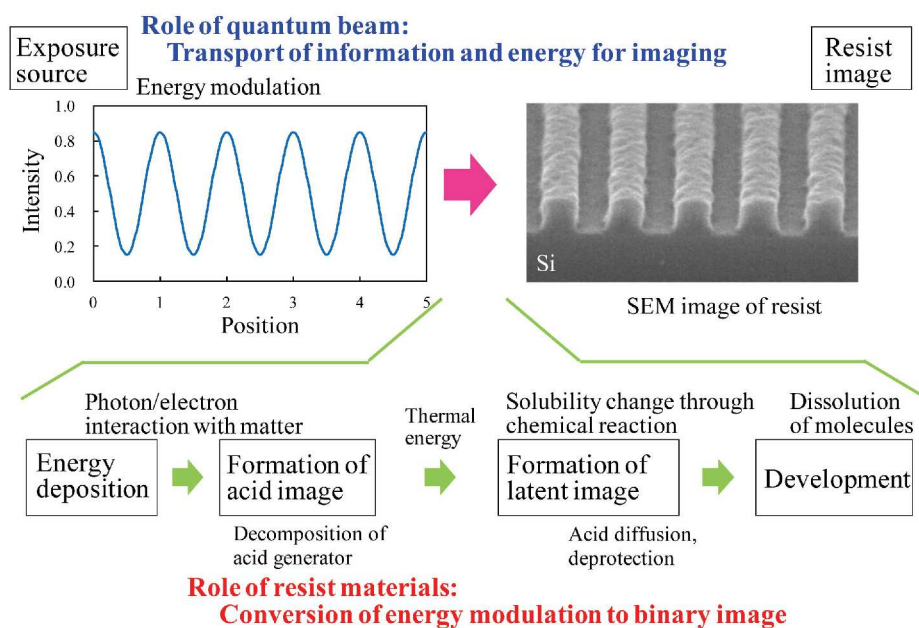


図1. リソグラフィにおける光子とレジストの役割

子から分子へのエネルギー付与過程、(2) 光子により与えられたエネルギーによる化学反応過程（酸発生過程）、(3) 外部から与えられるエネルギーによる化学反応過程、(4) レジスト分子が現像液に溶解する過程とその後のリンス過程（現像過程）、の大きく4つに分けることができる。後述のように化学増幅型レジストの基本性能は以上の（1）から（4）の過程の効率で決まるため [4]、これらの過程の機

構の解明と効率の定量化がレジスト開発において重要になる。我々は、電子線形加速器からの超短パルス電子線を利用した過渡吸収分光とサブ 20 nm の加工が可能な極端紫外光（EUV）露光機を組み合わせることで、次世代リソグラフィ材料設計指針の確立に取り組んできた（図2）。本稿では、化学増幅型レジストの反応機構をサブ 10 nm が視界に入りつつある半導体リソグラフィにおける EUV リソ

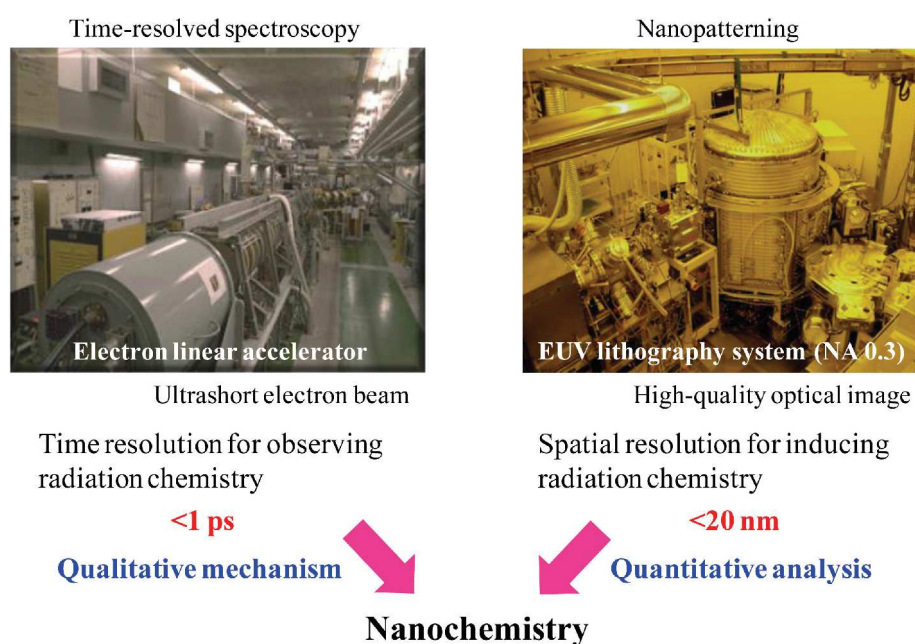


図2. 研究の基本戦略

グラフィ材料設計という観点から解説する。

2. トレードオフ問題と基本的設計指針

レジスト材料に対する数多くの要求仕様のうち、感度、解像度、ラインエッジラフネス (LER) は、一連のパターン形成反応の開始直後から複雑に絡み合い、これらの要求を同時に満たすことが技術的に困難な状態になっている。実際、この問題はトレードオフ問題と呼ばれ、レジスト開発の最大の課題となっている。[5] 化学増幅型レジストが登場した当初から、感度と解像度がトレードオフ関係にあることが指摘されていたが、微細化に伴い LER と呼ばれる現像後のレジストパターン表面のナノスケールの揺らぎが深刻な問題となり、トレードオフ関係はさらに複雑化した。一般には、トレードオフ問題は、解像度、LER、感度が現状レジストの最高性能に近い場合、どれかひとつ (例えば感度) を向上させようとした場合、残りの二つの性能の内、少なくとも一つは劣化する現象のことを言う (最高性能に近くなければ、三つの性能を同時に向上させることに物理的制約はなく、あるいは、特定の制約を課した場合にのみトレードオフ関係が現れる)。LER の発生原因に関してはすでに 20 年近く研究が行われており、ほとんどすべての材料、プロセスファクターが LER に影響することが報告されている。[6] 我々は、

電子線加速器からの超短パルス電子線を利用した過渡吸収分光により、化学増幅型レジストの反応機構のモデリングを行い、反応機構に基づいたシミュレーションで、EUV 露光機により加工されたレジスト像の解析を行った。[7] 図 3 に解析により得られた 22 nm ラインアンドスペースパターンの潜像 (保護基の濃度分布) を示す。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。解析により推定された高分子 1 分子当たりの保護基数の標準偏差 (保護基の初期数で規格化) を図 3 に示す。つまり、図に示した潜像はライン方向の平均値であり、実際は場所場所で、図に示した標準偏差で揺らいだ値をとる。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・リンスプロセスに関係したファクター (溶解ファクター) であり、図 3 に示した例で 0.62 と見積もられ、つまり、 $\pm 0.31 \sigma_n$ の揺らぎ

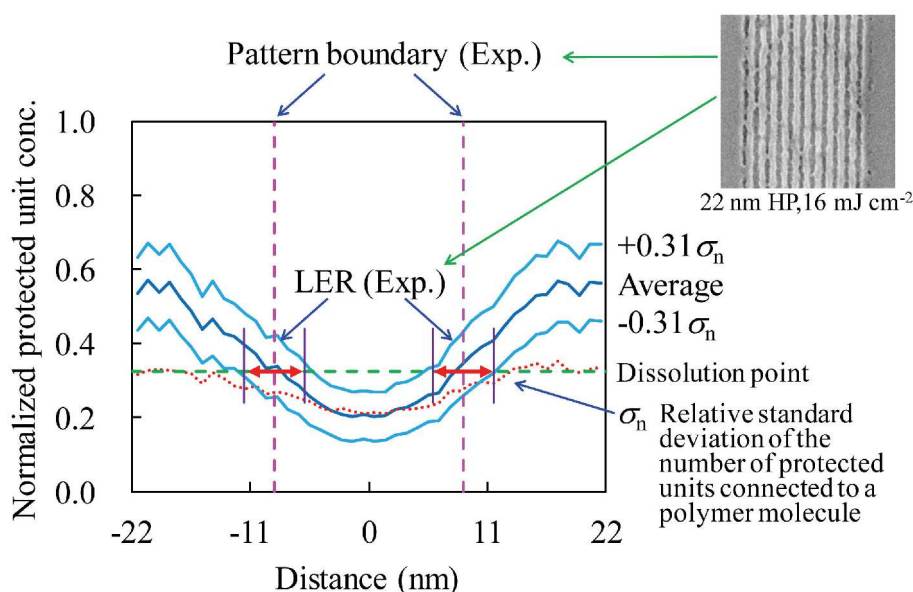


図3. 解析により得られた潜像 (保護基の濃度分布) と保護基数揺らぎ (高分子一分子当たりの保護基数の標準偏差、初期保護基数で規格化)、LERの関係

が現像・リンス後に 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。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、典型的な高性能化学増幅型レジストで α は 0.68 であると見積もった。

以上の議論から、LER を低減する基本戦略は、化学勾配の増加、保護基濃度揺らぎの減少、溶解ファクターの低減である。トレードオフ問題は、前述の変換過程 (1)-(3) の効率が一定の状態、高感度化あるいは高解像度化を行った場合に化学勾配が減少することに起因する。従って、トレードオフ問題に打ち勝って、感度、解像度、LER を同時に向上させるには、光学像からレジストパターンへの変換過程の効率を向上させることが本質的に必要となる。[4]

3. エネルギー吸収

光は電離放射線領域に入ると、光吸収の分子選択性が失われる。電離放射線領域にある EUV がレジストに入射すると、レジストの主成分が高分子であるため、主に高分子のイオン化を介してエネルギーが付与される。一般的な化学増幅型 EUV レジストの骨格高分子である poly (4-hydroxystyrene) (PHS) の W 値 (一対のイオンペアを作るのに必要な平均エネルギー) は 22.2 eV であると見積もられている。[8] また、主なレジスト構成元素である炭素と酸素の K 端はそれぞれ 284、547 eV であるため、EUV の場合は、光電効果により二次電子が放出され、EUV 光子一個により最終的に生成される平均二次電子数は 4.2 個であると考えられる。[9] イオン化で生成した二次電子のエネルギーが高い場合はさらにイオン化・電子励起を誘起し、電子励起エネルギー以下では、振動準位を励起すること等によりエネルギーを失い減速する。減速により熱エネルギーと平衡状態になった電子は局在化できる場所を探してレジストマトリクス中を拡散する。局在化できる場所としては高分子のラジカルカチオンあるいはその分解生成物、酸発生剤、高分子等が挙げられる。PHS は熱化電子とほとんど反応しないが、もうひとつの重要な骨格高分子であるアクリレート系のモデル化合物であると考えられる polymethylmetha-

crylate (PMMA) は熱化電子と反応しラジカルアニオンが生成され、ラジカルアニオンから酸発生剤への電子移動で、酸発生剤が分解する。[10] いずれにせよ、最終的に電子が酸発生剤に流れる分子設計をすることが必要である。

光吸収の分子選択性が利用できる従来の光レジスト設計では、高分子の吸収係数を可能な限り小さくして、酸発生剤の吸収係数もしくは濃度でレジストの吸収係数を調整するのが大原則であった。しかし、EUV レジストでは、酸発生剤の濃度も吸収係数もレジスト吸収係数にほとんど影響を与えず、高分子の吸収係数でレジスト吸収係数を調整することが必要となる。[9] フッ素は EUV に対して吸収断面積の大きい代表的元素であるが、高分子をフッ素化することにより、酸生成量を増加させることが可能であることが示されている。[11] 前述のエネルギーの効率的利用の観点からは、エネルギーの吸収選択性を利用できないことは致命的であるが、EUV では、電子付着解離を利用することにより、熱化電子による選択的な酸発生剤の分解を実現している。新規高分子材料を設計する場合、この選択的分解を阻害しない設計が重要となる。

4. 酸発生剤

EUV 照射時、レジストフィルム中では、酸発生剤は熱化電子との電子付着解離で分解し、アニオンを生成する。EUV レジストにおいて、露光源からのエネルギーはポリマーと酸発生剤の区別なくほぼランダムに近い状態で付与されるにもかかわらず効率よく酸が発生するのは、この反応の選択性と反応性のよさに起因し、高感度化のためには酸発生剤と熱化電子の反応性を向上させることが重要である。[12] EUV レジストにおける酸の量子収率は酸発生剤濃度に依存し、高濃度ほど量子収率が高くなるが、EUV 光子一個当たりに発生する二次電子数でおおよそ最大値が制限されるため、量子収率は、高濃度領域で飽和傾向を示す。[13] また、高濃度では、高分子との相溶性の問題や、酸発生剤がレジストの溶解特性に影響を与えるようになるので、両者の兼ね合いで最適な濃度を設定することが必要となる。さらに、酸発生剤はレジスト中で動き回れる熱化電子を捕捉し、(酸の) アニオンとして安定化し、酸生成時の解像度の劣化を抑えるという役割を担う。図

4に酸発生剤濃度と二次電子による解像度ボケの関係を示す。[14] 露光時に酸発生剤は分解していくので、深刻な解像度ボケを起こさないようにするためには、初期濃度として最低でも $0.2 \sim 0.3 \text{ mol dm}^{-3}$ ($\sim 10 \text{ wt}\%$) 程度の酸発生剤が必要になることが分かる。従来の光レジストの酸発生剤濃度は数 $\text{wt}\%$ 以下であったのに対して、EUV レジストでは、感光機構の違いにより高濃度の酸発生剤が必要となる。シングルナノに向けては、酸発生剤のさらなる高濃度化が必要とされており、レジスト性能に悪影響を与えず高濃度添加ができる技術の開発が重要である。[15]

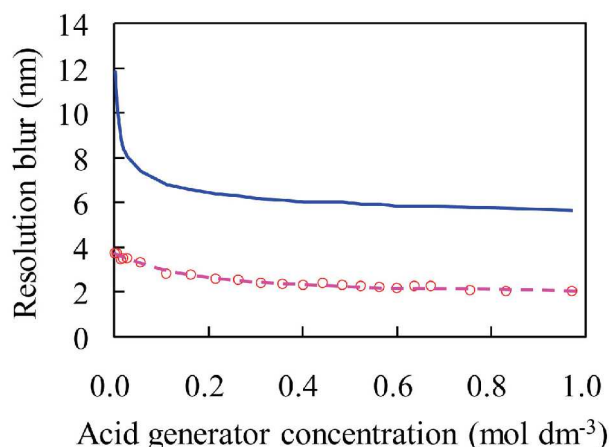


図4. 二次電子による解像度ボケと酸発生剤濃度の関係 (黒の実線)

5. プロトン源

酸のカウンターアニオンは電子と酸発生剤の反応で生成するが、酸が生成するためには、アニオンだけではなくプロトンが必要である。DUV 光による露光で、酸発生剤が励起状態から分解する場合は、酸発生剤の分解過程でプロトンが発生する（一部は高分子に由来する）が、電離放射線領域では高分子にプロトン発生機構を付加する必要がある。[16] 典型的な化学増幅型 EUV レジストではフェノールがプロトン源になっており、PHS ラジカルカチオンの脱プロトン反応によりプロトンが生成する。PHS 薄膜中での脱プロトン反応では水素結合が重要な役割を果たしていると考えられている。水酸基が通常電離放射線用レジストの主なプロトン源になっていることは、各種ポリスチレン誘導体の薄膜中での酸発生効率の研究によっても示され [17]、特に、ポ

リスチレン、ポリブロモスチレン、PHS、ブロモ化 PHS 間での酸発生量の違いから水酸基の役割が議論されている。[18] また、アルコール性水酸基に関しても電子線・EUV 照射時と ArF エキシマレーザ照射時の各種アクリレート系レジストの感度比較が行われ、アルコール性水酸基がある方が、両者の比較において感度が高くなることが示されている（感度自体は高分子の溶解性等さまざまな要因で決まるので、単純に水酸基が多いほうが感度が高くなるというわけではなく、あくまで、電離放射線と光との相対関係において感度が高くなる）。[19] このように、EUV の場合は、プロトンは主に高分子のラジカルカチオンの脱プロトン反応で生成するため、水酸基を保護することにより酸発生量は減少する。[20] フェノールのような効率的なプロトン源がない場合のプロトン発生機構についても報告されているが、イオン化された高分子が単純に脱プロトンされる場合と比較して、プロトン発生の量子収率が劣るため、反応系での工夫が必要である。[21] いずれにせよ、EUV の場合は、酸発生剤だけでは、酸発生には不十分であり、脱プロトン機構を材料設計上組み込んでおく必要がある。現状、酸の量子収率は、酸発生剤の分解の量子収率（つまり、アニオンの量子収率）ではなく、プロトンの量子収率で制限されていると考えられており、シングルナノに向けては、プロトン量子収率の向上が必要となる。[22]

6. 酸触媒反応

化学増幅型レジストには、脱保護反応の活性化エネルギーに応じて、低活性化エネルギー型と高活性化エネルギー型がある。両者の区別は明確ではないが、常温で脱保護反応が進行しない（活性化エネルギーが十分高い）レジストでは、露光後から加熱する（PEB）までの間に、酸のクエンチャー（塩基）による中和反応が進行し、酸の像質が改善されることが知られており、LER 削減に大きく寄与している。

酸触媒反応過程では、酸が拡散し、保護基に近づいたときに反応が誘起される。脱保護の活性化エネルギーが大きいと、反応が誘起されず、そのまま酸が移動してしまう確率が大きくなるため、単位拡散長当たりの反応効率が減少する。従って、脱保護反応の活性化エネルギーを低くすることが重要である。しかし、活性化エネルギーを低くしていくと、ある

時点で、常温で脱保護反応が進行するようになり、脱保護反応前の中和による像質改善が妨げられ、像質が向上しなくなる。従って、活性化エネルギーを下げることに限界がある。酸が反応を誘起した後拡散するか、誘起せずに拡散するかは、脱保護の活性化エネルギーだけでなく、酸の拡散の活性化エネルギーとの相対比で決まるので、脱保護の活性化エネルギーを常温で反応が進行する限界まで下げた後は、酸の拡散の活性化エネルギーを増加させることにより、単位拡散長当たりの反応効率を向上させることが必要である。[23] レジストに一般的に用いられる酸のアニオンの分子半径は0.3 nm程度であり、実効反応半径の最大値は0.5 nm程度であると考えられるが、現行の高性能レジストの実効反応半径は0.06-0.16 nmであると見積もられており、酸触媒反応過程における効率もまだ改善の余地がある。[4] 他のファクター同様、シングルナノに向けて、実効反応半径を増加させることが必要であるが、実効反応半径が大きくなりすぎると保護基濃度揺らぎが増加することがわかっており注意が必要である。[24]

7. まとめ

従来の光レジストと異なり、電離放射線領域にあるEUVでは、イオン化（電子とホールの分離）という形でレジストにランダムに落とされる入射光のエネルギーを如何に効率よく酸発生に結びつけられるかが課題となる。また、酸触媒反応時における効率の問題は、光レジストと同じであるが、レジストに要求される解像度、感度、LERがこれまで以上に厳しいため、確率統計効果を念頭に置いた効率化が必要となる。

謝辞

本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託を受けて実施したものである。

参考文献

- [1] H. Kinoshita, K. Kurihara, Y. Ishii, and Y. Torii, *J. Vac. Sci. Technol. B* **7**, 1648 (1989).
- [2] R. Peeters, presented at EUV Symp., 2013.
- [3] H. Ito, *Microolithography/Molecular Imprinting* (Springer, Berlin/Heidelberg, 2005) *Advances in Polymer Science Series*, Vol. 172, p. 37.
- [4] T. Itani and T. Kozawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 010002 (2013).
- [5] G. M. Gallatin, *Proc. SPIE* **5754** (2005) 38.
- [6] Summarized in T. Kozawa and S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 030001 (2010).
- [7] T. Kozawa, J. J. Santillan, and T. Itani, *Appl. Phys. Express* **6**, 026502 (2013).
- [8] T. Kozawa, T. Shigaki, K. Okamoto, A. Saeki, S. Tagawa, T. Kai, and T. Shimokawa, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24**, 3055 (2006).
- [9] T. Kozawa, S. Tagawa, H. Oizumi, and I. Nishiyama, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24**, L27 (2006).
- [10] T. Kozawa, S. Tagawa, T. Kai, and T. Shimokawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **20**, 577 (2007).
- [11] H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, H. Yukawa, M. Sato, and J. Onodera, *Appl. Phys. Express* **1**, 047001 (2008).
- [12] K. Natsuda, T. Kozawa, K. Okamoto, A. Saeki, and S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 06FC05 (2009).
- [13] R. Hirose, T. Kozawa, S. Tagawa, T. Kai, and T. Shimokawa, *Appl. Phys. Express* **1**, 027004 (2008).
- [14] T. Kozawa, S. Tagawa, and M. Shell, *J. Appl. Phys.* **103**, 084306 (2008).
- [15] T. Kozawa, J. J. Santillan, and T. Itani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 106501 (2014).
- [16] T. Kozawa, Y. Yoshida, M. Uesaka, and S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 4301 (1992).
- [17] H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, H. B. Cao, H. Deng, and M. J. Leeson, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L142 (2007).
- [18] H. Yamamoto, T. Kozawa, A. Nakano, K. Okamoto, S. Tagawa, T. Ando, M. Sato, and H. Komano, *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 2728 (2005).
- [19] K. Furukawa, T. Kozawa, S. Seki, and S. Tagawa, *Appl. Phys. Express* **1**, 067001 (2008).
- [20] H. Yamamoto, T. Kozawa, A. Nakano, K. Okamoto, S. Tagawa, T. Ando, M. Sato and H. Komano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 5836 (2005).
- [21] Y. Komuro, H. Yamamoto, K. Kobayashi, Y.

- Utsumi, K. Ohomori, and T. Kozawa, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 116503 (2014).
- [22] T. Kozawa, J. J. Santillan, and T. Itani, to be published in Jpn. J. Appl. Phys. **53**, (2014).
- [23] T. Kozawa and S. Tagawa, Appl. Phys. Express **2**, 056503 (2009).
- [24] T. Kozawa, J. J. Santillan, and T. Itani, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 036503 (2014).

