

すれすれ入射 X 線小角散乱法による次世代化学増幅型レジスト中の
酸発生剤クラスター分布に与える高分子構造影響の研究
**Study of Effect of Polymer Structure on Acid Generator Distribution in
Chemically Amplified Resist Films by Grazing Incidence Small Angle X-ray
Scattering**

佐藤 和史^a, 岩井 武^a, 平山 拓^a, 岩下 淳^a, 田川 精一^b, 古澤 孝弘^b,
山本 洋揮^b, 池田 定達^b, 廣沢 一郎^c, 小金澤 智之^c, 堀江 一之^c
Kazufumi Sato^a, Takeshi Iwai^a, Taku Hirayama^a, Jun Iwashita^a, Seiichi Tagawa^b, Takahiro Kozawa^b,
Hiroki Yamamoto^b, Sadatatu Ikeda^b, Ichiro Hirose^c, Tomoyuki Koganezawa^c, Kazuyuki Horie^c

^a東京応化工業株式会社, ^b大阪大学, ^c財団法人高輝度光科学研究センター
^aTokyo Ohka Kogyo Co. Ltd, ^bOsaka University, ^cJASRI.

現在の半導体加工においてはポリマー中に酸発生剤と呼ばれる化合物を分散させた化学増幅型レジストと呼ばれる材料が主に用いられている。今後のレジスト開発において、微細化にともなうレジスト薄膜化に対応するため、ポリマーのフッ素化によるレジストの吸収係数の増加が必要になると考えられるが、本研究では X 線小角散乱法を用い、酸発生剤クラスター分布に与えるフッ素化の影響を検討した。

キーワード：次世代リソグラフィ、超微細加工材料、半導体製造、酸発生剤、ナノ分布

背景と研究目的：

過去半世紀以上、半導体産業の発展はリソグラフィと呼ばれる超微細加工技術の進歩によって支えられてきた。年々微細化の進むリソグラフィ技術では、次世代において幅 22 nm 以下のパターンを 1 nm の精度で作成することが求められている。リソグラフィ技術ではポリマーと酸発生剤と呼ばれる化合物からなる化学増幅型レジストを加工の材料として用いており、次世代にて求められる加工サイズはポリマーの大きさを考えると材料の限界に迫るものである。化学増幅型レジストは光を照射することで酸発生剤から酸が生じ、その酸による酸触媒反応を利用してパターンを形成しているが、この酸発生剤分布の一樣性が酸触媒反応の均一性を決め、ナノスケールにおけるパターン精度に大きな寄与を及ぼす。しかし、実際の系、特に 22 nm というポリマーの大きさに近い加工サイズを考えると、酸発生剤がポリマー中に一樣に分布していると見なせる可能性は低く、不均一分布の程度及びプロセス中の変化を知ることは 22 nm の加工の実現にとって必要不可欠である。

当研究グループにて以前より化学増幅型レジストに対し X 線小角散乱実験を行っており、膜中の散乱体サイズや分布に酸発生剤の濃度や構造依存性があることが定性的に確認されてきた。本研究では化学増幅型レジストを構成するポリマーに、構造中にフッ素を含むものを利用し、ポリマー構造依存性について考察を進めることを目的に X 線小角散乱実験を行った。酸発生剤が膜中でその分布を決定する要因としてポリマーとの水素結合による相互作用及び膜表面エネルギーによるエントロピー効果が考えられている[1-3]。ポリマー構造中にフッ素を導入することにより導入前より膜の表面エネルギーが下がり、酸発生剤分布に与えるエントロピー効果の寄与が少なくなると考えられる。それにより、主に酸発生剤の凝集体と予測されるレジスト膜中の散乱体サイズがどのような影響を受けるかを確認する。2008B 期に既に同様のサンプルについて X 線反射率測定を行っており、良好な反射率データを得られている。この解析結果から得られる膜の深さ方向の密度分布と今回の結果より分かる酸発生剤の粒径分布を合わせより詳細な酸発生剤分布の解明を試みる。

実験：

ポリマーには保護基及び側鎖中にフッ素を含むノルボルネンポリマーを選択、酸発生剤には Triphenylsulfonium-triflate (TPS-tf) と Triphenylsulfonium-nonaflate (TPS-nf) を選択した。TPS-tf、TPS-nf は実際のリソグラフィプロセスでの利用を見越したもの、DPI-tf は構造中にヨウ素（重元素）を含むため反射率測定において高いコントラストを得られるだろうとの予測を元を選んでいる。酸発生剤はポリマーに対して 0、10、20、30 wt% の四種類としている。これらを溶媒に溶かしスピンコートにて 8 inch のシリコン基板上に塗布、100 °C で加熱することで溶媒を除去した。膜厚は約 50 nm のサンプルと約 30 nm のサンプルを準備した。

これらのサンプルに対してすれすれ入射 X 線小角散乱測定を行った。ビームラインは BL19B2 を利用、X 線のエネルギーはサンプルへのダメージを避けるため 15 keV とし、 2θ を $0.2\sim 3^\circ$ の範囲で 0.01° づつ変化させながら測定を行った。

結果および考察：

図 1 にフッ素化ポリマーのみから構成される薄膜の X 線小角散乱スペクトルを示す。図 2 は酸発生剤 (TPS-nf) を 30wt% 含有したレジスト薄膜の X 線小角散乱スペクトルである。両者のスペクトルに若干の違いがみられたが、違いはわずかであり、正確な議論のためには、厳密な解析が必要である。以前の実験で行った通常のポリマーの X 線小角散乱の結果を考えると、現時点では、酸発生剤濃度 30 wt% 以下では、ポリマーのフッ素化によるクラスタリングの影響は小さいと考えられる。

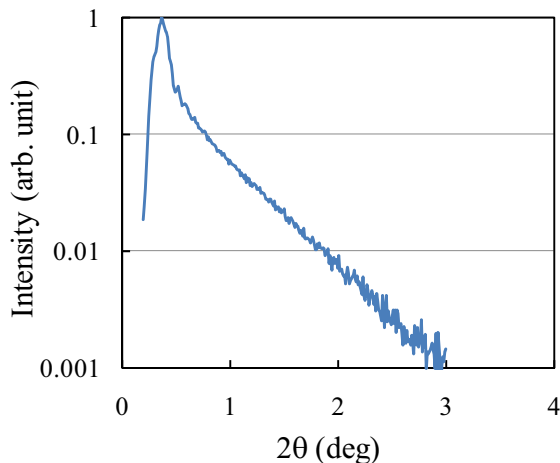


図 1. GISAXS of fluorinated polymer film without acid generator.

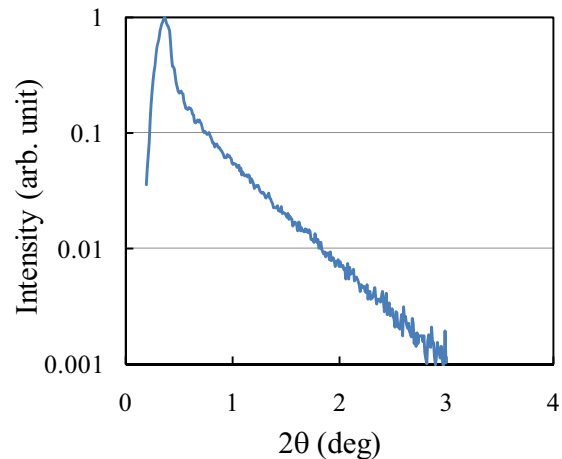


図 2. GISAXS of fluorinated polymer film with 30 wt% TPS-nf.

今後の課題：

実験結果の再現性を含め、今後、より詳細な検討と、厳密なシミュレーションコードの作製が必要であると考えられる。

参考文献：

- [1] T. Fukuyama, T. Kozawa, S. Tagawa, R. Takasu, H. Yukawa, M. Sato, J. Onodera, I. Hirose, T. Koganesawa, and K. Horie: *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 065004.
- [2] T. Fukuyama, T. Kozawa, K. Okamoto, S. Tagawa, M. Irie, T. Mimura, T. Iwai, J. Onodera, I. Hirose, T. Koganesawa, and K. Horie, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 06FC03.
- [3] T. Fukuyama, T. Kozawa, H. Yamamoto, S. Tagawa, M. Irie, T. Mimura, T. Iwai, J. Onodera, I. Hirose, T. Koganesawa, and K. Horie, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **22** (2009) 105.