

極端紫外光によるナノパターニングに向けた各種レジスト材料開発のための量子ビーム照射効果に関する研究

Study on Quantum-Beam-Induced Reactions in Resist Materials for Advanced Nano-Patterning

大島 明博^{a,b}, 大山 智子^c, 岡 壽崇^a, 田川 精一^{a,b}
Akihiro Oshima^{a,b}, Tomoko Oyama^c, Toshitaka Oka^a, Seiichi Tagawa^{a,b}

^a大阪大学産業科学研究所, ^bJST-CREST, ^c日本原子力研究開発機構
^aISIR, Osaka University, ^bJST-CREST, ^cQuBS, JAEA

極端紫外光 (EUV) によるナノパターニングに向けた各種レジスト材料開発のため、各種レジスト材料の一次構造・分子量・立体規則性・結晶などの高次構造などが軟 X 線照射効果に与える影響を評価・解析評価した。その結果、露光波長やエネルギーにかかわらず、立体構造の違いによってレジスト感度が異なり、物質中での放射線化学反応が大きく影響していることが明らかになった。

キーワード： レジスト、極端紫外光 (EUV)、軟 X 線、感度曲線、単色、吸収線量

背景と研究目的：

EUV 光によるナノパターニングに向けた各種レジスト材料開発のため、各種レジスト材料の一次構造・分子量・立体規則性・結晶などの高次構造などが軟 X 線照射効果に与える影響を評価・解析評価することで、高感度かつ高分解能な新規なレジスト開発のための基礎的知見を得ることを目的とする。特に 6~7 nm 領域の波長は、実現が期待される 13.5 nm EUV リソグラフィ[1]の拡張として応用の可能性が議論され始めている波長帯であり、この波長帯での照射効果を調査することは極めて重要であると考え、本研究により得られる知見は、次世代の量子ビームを用いたナノパターニング技術によるカスタマイズ化されたデバイス作製ばかりか、量産プロセスのための高感度・高分解能を併せ持つ材料開発に直結し、広く産業応用に貢献できるものと考えている。

実験：

SPring-8 BL27SU のビームラインにおいて、化学増幅型を含むポジ型の各種レジスト材料に対し、真空中 (10^{-4} Pa 以下) で波長 3.1 nm, 3.9 nm の単色 X 線ならびに 6.7 nm の EUV 光の露光を行い、レジストの感光特性を評価した。用いたレジストは非化学増幅型 (主鎖切断型) の PMMA と塩素系レジスト ZEP (日本ゼオン)、化学増幅型レジストの OEBR-CAP112 (東京応化)、UV-III である。ハロゲン原子を含む ZEP は、PMMA に比べ 10~100 倍高い感度を持つことが知られており、その放射線化学反応は生成物解析やパルスラジオリシス法を用いて研究されている[2]。実験は以下の手順で行った。レジストサンプルのベーキングと現像条件はすべてメーカーの推奨値を用いて行った。

試料： 大阪大学の研究室にて、各種レジストをそれぞれ Si ウェハにスピコートし、ベーキングして有機溶媒を揮発させ成膜した。なお、全てのレジストの膜厚は 70 nm ~ 100 nm に調整した。成膜したレジストは、あらかじめ真空引きした状態で、SPring-8 に持参した。

露光： 光子数を校正されたフォトダイオードを用いて測定し、露光量を正確に見積もったうえで、波長と露光時間を変えることで露光量を変えると同時に、各サンプルの位置を変えながら 1 サンプル中で複数個所の露光を行い、感度曲線測定のための露光実験を行った。

現像処理： 露光後、サンプルを大気中に取り出し、化学実験準備室のドラフト内にて、持参したサーキュレーターを用いて 13°C で現像を行った。

観察と感度評価：研究室に持ち帰り、サンプルの表面状態を光学顕微鏡、原子間力顕微鏡(AFM)で観察し、露光エリアならびに膜厚の変化を測定し、各種レジストの感度を評価した。

結果および考察：

BL27SUでは軟X線を高い波長分解能で照射できるため、感光特性の波長依存性について詳細に測定することができる。本実験では、各レジスト材料の構成元素(炭素、酸素、塩素など)の吸収端の前後の波長として、3.1 nm, 3.9 nmの軟X線と6.7 nmのEUV光を選択した。真空中で露光し、現像を行った後、研究室にて、露光面積と、露光後の膜厚の変化をAFMで測定し、初期の膜厚で規格化することで、各波長でのレジスト感度曲線を得た。

図1に立体構造の異なるPMMAに対する3.9 nmの軟X線での感度曲線を示す。立体構造の異なるPMMAは、露光により感度 E_0 (dose to clear)は異なり、アタクティック、アイソタクティック、シンディオタクティックの各構造でそれぞれ、 E_0 は、220 mJ/cm²、210 mJ/cm²、225 mJ/cm²となった。また、6.7 nmの波長においても3.1 nmと同様の傾向を示した。

さらに比較のために、阪大ナノテクノロジー設備供用拠点の75 keV、30 keVの電子ビーム露光装置を用いて同様に感度評価を行った結果、放射光実験による結果と同じように、立体構造の違いによってレジスト感度が異なることがわかった。これらのことから、露光波長やエネルギーにかかわらず、立体構造の違いによってレジスト感度が異なることから、物質中での放射線化学反応が大きく影響していることが示唆された。

また、実験的に得られた感度 E_0 の露光量(mJ/cm²)を放射線化学の観点から吸収線量(J/kg = Gy)に線吸収係数を用いて換算したところ、感度に相当する吸収線量は波長やレジストの反応の種類に依存せず、各レジストで固有の値を持つことを明らかにした[3]。そこで、我々は、この吸収線量を用いたレジスト感度の評価法を他の露光源、例えば、電子線やイオンビームに適用し、比較検討した。

電子ビーム露光装置を用いたレジストの感度評価実験における感度 E_0 の露光量($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)の結果を線エネルギー付与(LET)ならびに基板からの後方散乱の影響を加味して吸収線量に換算して比較した結果、感度に相当する吸収線量は、電子ビームのエネルギーやレジストの反応の種類に依存せず、軟X線やEUV光の場合と同じように各レジストで固有の値を持つことが明らかになった。

以上の結果から、電子ビームや、ある波長における感光特性が明らかになれば、他の波長、エネルギーにおけるレジスト感度の予測が可能となり、その予測法の実験的な確認も行うことができた。詳細は近く論文で発表する予定である。

今後の課題：

今後は本研究の結果をもとに、レジスト設計にフィードバックし、高感度かつ高分解能な新規なレジスト開発を進めるとともに、EUV光でのナノパターニング実験を行っていく必要がある。

参考文献：

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductors, <http://www.itrs.net/>.
- [2] T. G. Oyama et al., *Appl. Phys. Express.* **5**, 036501 (2012)
- [3] T. G. Oyama et al., *J. Vac. Sci. Technol.* **B31**, 041604 (2013)

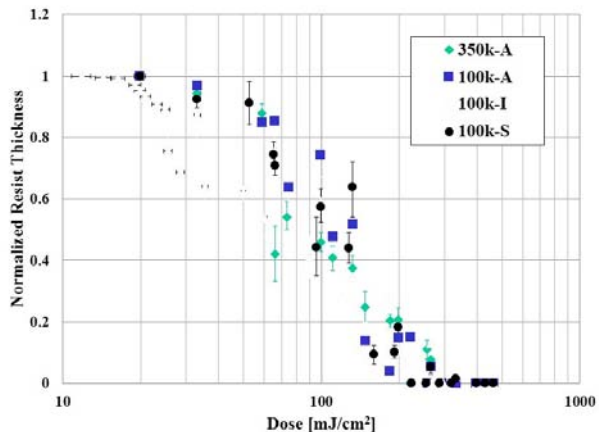


図1. 立体構造の異なるPMMAに対する3.9 nmの軟X線での感度曲線(13°C現像)