

実施課題番号：2007A1889

利用ビームライン：BL46XU

実験責任者：駒野博司

所属：東京応化工業(株)

**実施課題名：X線反射率測定法を用いた超微細加工レジスト薄膜のレジスト・
基板界面における酸発生剤分布の研究**

東京応化工業（株）岩井武、三村岳由、入江真樹子、湯川博人、小野寺純一、駒野博司
阪大産研 福山雄大、古澤孝弘、岡本一将、田川精一
SPring-8 廣沢一郎、小金澤智之、堀江一之

本研究では、酸発生剤と酸反応性ポリマーからなる化学増幅型レジストと呼ばれる物質を測定の対象としている。この化学増幅型レジストとは、今までの半導体産業の発展を支えてきたリソグラフィ技術に欠かせない材料であり、現在でも ArF エキシマーレーザーを露光源とした加工に用いられている。次世代のリソグラフィでは、この材料を用いて加工サイズが 30 nm の加工を 1 nm の精度で行うことが要求されているが、ポリマー自身の大きさを考えるとこれは材料の限界に迫るものである。[1, 2]加工サイズが小さくなると、今まで無視できたポリマー中の酸発生剤分布が精度に大きな影響を及ぼすことになるため、実際の分布を解明することは産業上とても重要なことである。したがって、深さ方向の密度分布から深さ方向の酸発生剤分布を解明するため、X線反射率測定を、分布している酸発生剤の粒径を調べるため X線小角散乱測定を行った。反射率測定は 2006B 期に、小角散乱測定は 2007A 期に SPring-8 で実験を行い、重元素を含む酸発生剤のポリマー中分布を解明している。今回は基板界面の詳細なデータを得るため基板に一部ゲルマン基板を用い、さらに実際に使われる系に近づけるため重元素を含まない酸発生剤について反射率測定と小角散乱測定の両方を行った。

実験は BL46XU を使用し、X線反射率測定を行った。X線エネルギーは試料ダメージを軽減するため 15KeV とし、入射側のスリットの高さは 0.1mm 以内とした。受光側は二機の四象限スリットにより平行光学系を形成し、広い測定ダイナミックレンジを確保するために検出器の前にはアッテネータを設置した。測定は散乱角で 0 度から 5 度の範囲で測定を行った。

まず、フッ酸で洗浄したのみのゲルマン基板の X線反射率測定を行い、次にゲルマン基板上に塗布した、poly(4-hydroxystyrene) (PHS) の水酸基の 35% を t-butyl 基で部分的に保護した PHS (PHS-tBu) 薄膜、また同じポリマーに酸発生剤を分散させ作成した薄膜の X線反射率測定を実施した。更にシリコン基板上で同じポリマーに異なる種類の酸発生剤を分散させ薄膜を作成、同様に X線反射率測定及び小角散乱測定を行い、計 15 サンプルの X線反射率プロファイルを得た。小角散乱プロファイルを得た。また、2006A 期に行った実験の追加実験として、計 4 サンプルについて小角散乱測定を行った。

結果として、ゲルマン基板に塗布したサンプルについては反射率測定に特徴的な振幅がほとんど確認できない結果が得られた。プロファイルを図 1 に示す。これはシリコン基板に比べ表面の質が悪くとても粗いため、基板表面からの反射光が散乱し、十分な強度が得

られなかったためと干渉が一定しなかったためである。シリコン基板上に塗布したサンプルについては今までと同様の、表面と基板界面の反射波間の干渉による振幅がきれいに見える結果が得られた。図2に diphenyliodonium-nonaflate を 30wt%混入させたサンプルの実験結果を示す。減衰が θ^{-4} に比例した減衰より早いことから膜表面に凹凸が、また濃度や酸発生剤の種類により振動に変化 (ex. 振幅) などが見られることから薄膜の密度分布に濃度及び酸発生剤依存性が考えられる。小角散乱測定に関しても、プロファイルは酸発生剤の濃度や種類によって異なることがわかった。結果の詳細は現在解析中である。

参考文献

1. T. Kozawa et al., J. Appl. Phys. 99 (2006) 054509.
2. A. Saeki et al., Nanotechnology 17 (2006) 1543.

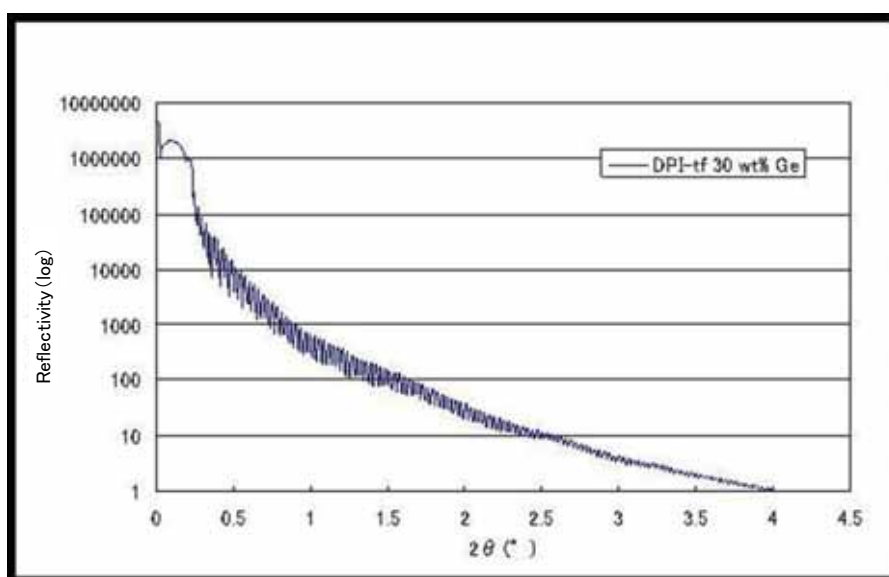


Fig. 1 DPI-tfを30 wt%分散させたポリマーの測定結果(Ge基板上)

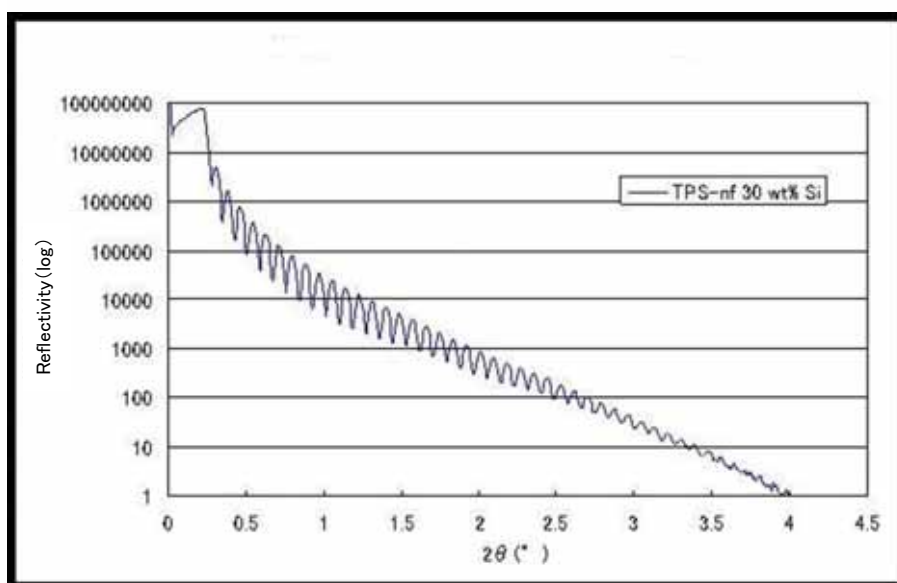


Fig. 2 TPS-nfを30 wt%分散させたポリマーの測定結果(Si基板上)