

## 硬 X 線光電子分光法によるフォトレジスト膜中の 成分分布発生メカニズム解明

### Exploring Material Distribution Mechanism in Thin Resist Film for Semiconductor Manufacturing by Hard X-ray Photoemission Spectroscopy

富永 哲雄, 榎田 悠貴, 平井 佑紀, 西村 幸生  
Tetsuo Tominaga, Yuuki Kusida, Yuuki Hirai, Yukio Nishimura

JSR 株式会社  
JSR Corporation

硬 X 線光電子分光法 (HAX-PES) によるレジスト膜中の元素分布分析の可能性について調べるため、膜厚 50 nm のレジスト膜について角度分解 HAX-PES 測定を行った。検出角 30 度で基板の Si が検出されたことから、角度分解 HAX-PES 測定により膜厚 100 nm 以下のレジスト膜の元素分布分析が可能であることが分かった。

キーワード： 半導体リソグラフィ、フォトレジスト、硬 X 線光電子分光法

#### 背景と研究目的：

近年の半導体製造における超微細加工技術の進歩は目覚しく、最小線幅 40 nm 以下の NAND メモリー等が現実のものとなっている。半導体リソグラフィにおいて、パターン転写に用いられる露光光源の短波長化などのインフラの進歩だけでなく、レジストと呼ばれる微細配線パターンを形成する高分子材料の高性能化がこの牽引役となっていることは間違いない。特に、酸触媒プロセスを用いる化学増幅型レジストの導入で目覚ましい進歩を遂げた微細化トレンドは今後も続き、2013 年量産開始を目指している次世代技術では線幅 22 nm のパターンを 1 nm 程度のバラツキ範囲での形成が求められている。従って、半導体リソグラフィ技術の今後のニーズは「微細化」と「設計に忠実な形状の形成」であり、レジストを構成する成分である光酸発生剤 (PAG) 等のレジスト膜中における分布の精密制御、その評価方法の確立が課題となっている。レジスト膜中の分布を制御する為には、まず PAG 等の深さ方向分布発生メカニズムを明らかにすることが重要となるが、レジスト膜の膜厚は数十～百ナノメートルであり、このような超薄膜中の組成分布の分析は市販の分析装置では難しい。

SPring-8 の硬 X 線光電子分光法 (HAX-PES) は、市販の XPS 装置に比べ高エネルギーの X 線を用いることで検出深さが深くなることから、膜厚数十ナノメートルのレジスト膜全体の情報を得ることが可能となり、さらに角度分解測定を行うことにより膜厚方向の元素分布分析が可能になると期待される。今回の実験では、HAX-PES によるレジスト膜中の元素分布分析の可能性について調べるため、膜厚 50 nm のレジスト膜について角度分解 HAX-PES 測定を行った。

#### 実験：

レジスト膜試料は、膜厚 50 nm となるように Si 基板上にスピコート法で製膜し、分光エリプソメータで膜厚測定を行ったものを用いた。

HAX-PES 測定は SPring-8 BL46XU で実施した。X 線エネルギーは 8 keV とし、検出角 80 度、50 度、30 度、15 度で角度分解測定を行った。

## 結果および考察：

Fig. 1 にレジスト膜試料のワイドスキャンスペクトルの検出角変化を示す。横軸は Au4f のピーク値で校正した Binding Energy で、上から検出角 80 度、50 度、30 度、15 度のスペクトルである。検出角 80 度のスペクトルにおいて C1s, O1s, F1s のピークはレジスト膜由来であり、Si2s のピークは Si 基板によるものである。市販の XPS では 50 nm のレジスト膜を通して基板の Si を検出することはできないが、HAX-PES により基板の Si を検出することが可能となった。検出角 50 度のスペクトルにおいても C1s, O1s, F1s, Si2s が検出されているが、C1s に対する Si2s の強度が小さくなっていることが分かる。検出深さが浅くなったため基板の Si の寄与が減少したものである。検出角 30 度のスペクトルでは Si2s の強度はさらに小さくなり、検出角 15 度では検出されなくなった。膜厚 50nm のレジスト膜において検出角 30 度で基板の Si が検出されたことから、検出角 80 度では 2 倍の膜厚 100 nm まで基板の Si が検出される、すなわちレジスト膜全体の情報を得ることができると考えられる。X線エネルギー 8 keV における金属の非弾性平均自由行程 (IMFP) は 10 nm 程度以下であるが、高分子の IFMP はそれより大きいため検出深さが金属より深い 100 nm になったと考えられる。従って、角度分解 HAX-PES 測定により膜厚 100 nm 以下のレジスト膜中の元素分布分析が可能であると考えられる。

今回のスペクトルにおいて、Si2s ピークのエネルギーはすべて文献値と一致しているのに対し、C1s は試料により文献値と一致するものと 1.5 eV 程度高エネルギー側にシフトしているものがあった。C1s ピークのエネルギーシフトはレジスト膜の帯電によるものであり、エネルギーシフトに加えピーク強度も変化していることから、これらの試料については帯電対策が必要と考えられる。

## 今後の課題：

今回の実験から、角度分解 HAX-PES 測定により膜厚 100 nm 以下のレジスト膜中の元素分布分析が可能であることが分かった。一方、レジスト膜は試料により HAX-PES 測定で帯電するものがあることから、次回の実験では帯電対策の検討が必要である。

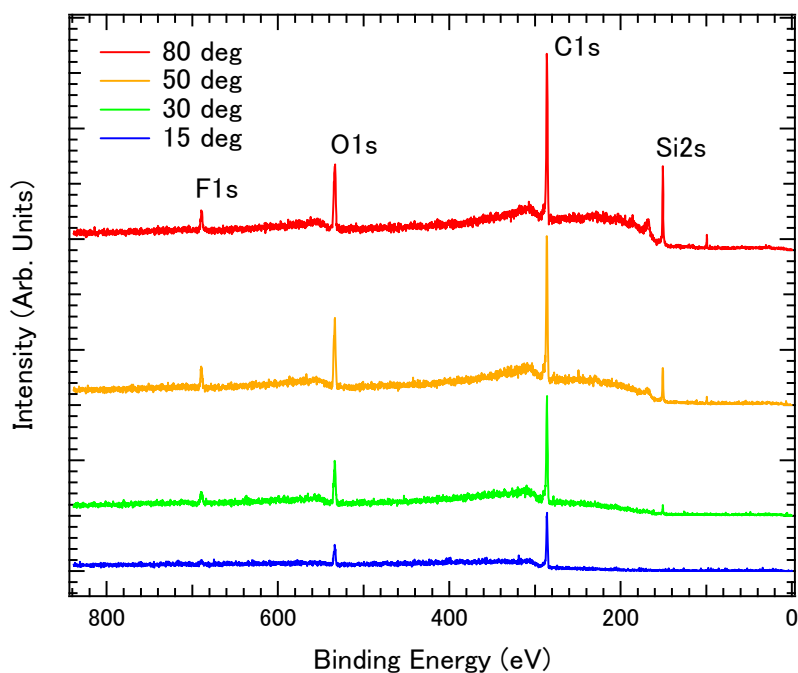


Fig.1 HAX-PES spectra of resist film.