

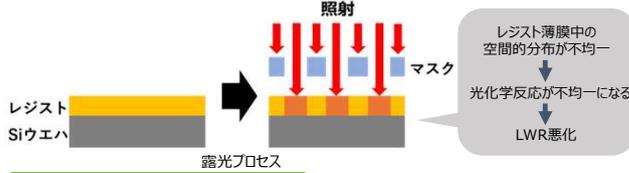
# 軟X線反射型共鳴散乱法を用いたレジスト中の溶媒効果の検討

江淵友梨<sup>1</sup>、山川進二<sup>1</sup>、原田哲男<sup>1</sup>、渡邊健夫<sup>1</sup>、藏本晃士<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 EUVリソグラフィ開発センター  
<sup>2</sup>KHネオケム株式会社 技術開発センター  
 Email : s.ymkw@lasti.u-hyogo.ac.jp

## 研究背景

2019年から波長が13.5 nmの極端紫外光(Extreme ultraviolet: EUV)を用いたEUVリソグラフィ技術が7 nm+世代の半導体ロジックデバイスの量産に使用が開始された。更なる微細化のためには低LWR(line width roughness)を有するレジストの開発が必須である。半導体製造におけるレジストは主にポリマー、光酸発生剤(PAG)、溶媒で構成される。LWR増大の要因として、レジスト薄膜中のレジスト構成材料の空間的分布が均一ではないことが考えられる。

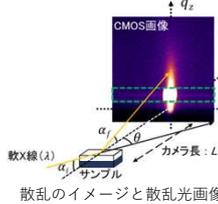
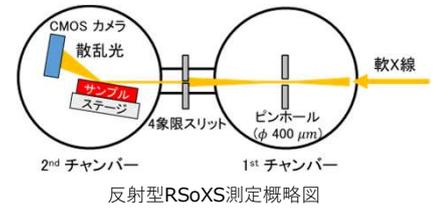
本研究ではNewSUBARU放射光施設のBL-10で軟X線共鳴散乱(resonant soft X-ray scattering: RSoXS)測定を行って、レジスト中の溶媒が薄膜中のレジスト構成材料の空間的分布の均一性に及ぼす影響について検討を行ったので報告する。



## 反射型RSoXS(反射型軟X線共鳴散乱法)

RSoXS(Resonant Soft X-ray Scattering) = 共鳴吸収 + X線散乱

- 共鳴吸収とは、物質が化学結合ごとに特定のエネルギーで吸収が急激に上昇する現象。
- 吸収端近傍のエネルギーの光を照射することで官能基ごとの散乱光を得られる。
- 得られた散乱スペクトルを比較することで、官能基ごとの空間的分布の比較を行える。
- 反射型なのでSiウエハ上のレジスト薄膜の測定を行うことができる。



$$q_y = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta \cos \alpha_f$$

λ: 入射波長  
 θ: 水平方向の散乱角  
 α<sub>i</sub>: 入射角 (5°)  
 α<sub>f</sub>: 垂直方向の散乱角

得られたCMOS画像の緑色点線部分を用いて、縦軸散乱光強度、横軸散乱ベクトルの散乱スペクトルを作成する。

- 散乱ベクトルは空間周波数と対応。
- 構造が小さくなるほど高角側に散乱が現れる。
- 散乱光強度が強いほど散乱源が多いことを示す。

## 反射型RSoXS測定

### 1. サンプル

プリバーク	90 °C, 60 s	PGME	PGMEA	EEP
膜厚	50 nm程度			
ポリマー	PHS			
PAG	10wt%添加			
溶媒	PGME(親水)	4.45 nm		
	PGMEA(中間)	8.16 nm		
	EEP(疎水)	25.9 nm		

粒子径 [nm] (溶液状態)

Siウエハ基板  
 ・直径4インチ  
 ・厚さ0.5 mm

- 溶媒のみ異なる3つのサンプル。
- 溶媒の物性の違いによって粒子径が大きく異なっていると予想される。

### 2. X線吸収分光測定結果

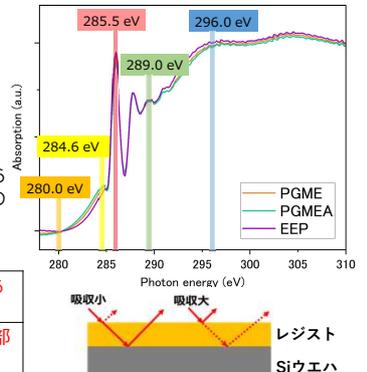
#### 吸収ピークエネルギー

- 285.5 eV ... フェニル基の吸収ピーク
- 289.0 eV ... アクリレート基の吸収ピーク
- 296.0 eV ... C-C単結合の吸収ピーク

反射配置の場合、吸収ピークエネルギーは表面情報のみが得られるため、薄膜中の成分による散乱情報を得るために吸収量の少ないエネルギーを選択。

#### 入射エネルギー

- 280.0 eV 炭素による光の吸収が小さく、薄膜内部からの炭素以外の散乱情報を得ることができる。
- 284.6 eV フェニル基の吸収ピークの裾であり、薄膜内部のフェニル基の散乱情報を得ることができる。



### 3. 反射型RSoXS測定結果

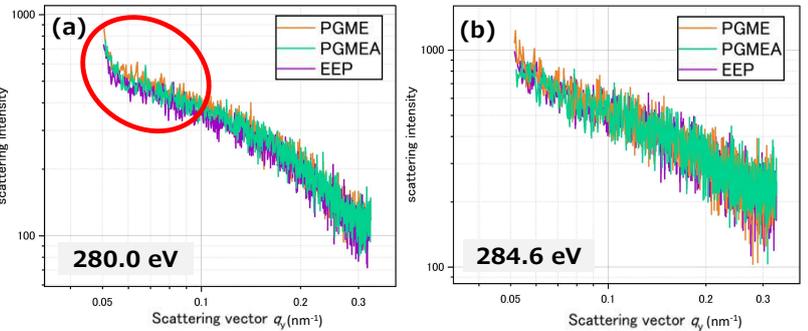
#### ① エネルギーごとの散乱スペクトルの比較

##### 結果

- 280.0 eV(a)の散乱スペクトルではサンプルによる散乱強度の違いが0.1 nm<sup>-1</sup>以下の領域でわずかにみられた。
- 284.6 eV(b)の散乱スペクトルではサンプルによる散乱強度の違いがほとんどなかった。

##### 考察

- 溶液状態での粒子径が散乱スペクトルに与える影響は小さい。
- 塗膜の過程でカヤ熱がかかることで、粒子が集合した。



#### ② サンプルに280.0 eVおよび284.6 eVのエネルギーの光を入射させたときの散乱スペクトルの比較

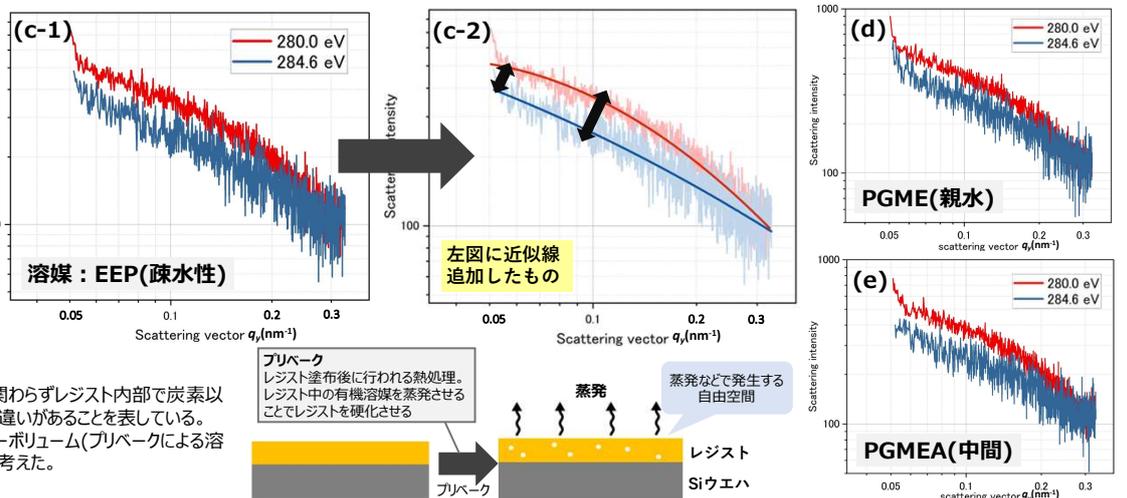
(c)~(e)の散乱スペクトルの比較において散乱ベクトル0.3 nm<sup>-1</sup>付近で規格を行った。

##### 結果

- 280.0 eVの散乱スペクトルは284.6 eVの散乱スペクトルと比べると膨らんだようなグラフの形であった。
- 0.1nm<sup>-1</sup>付近で散乱スペクトルの差が最も大きくなった。
- 溶媒の異なる3サンプルにおいて同様の傾向を確認した。

##### 考察

- 散乱スペクトルの形状差は、溶媒の種類に関わらずレジスト内部で炭素以外の構造とフェニル基の空間的分布について違いがあることを表している。
- 空間的分布の違いの要因の1つとして、フリーボリューム(プリバークによる溶媒の蒸発等で発生する自由空間)の影響を考えた。



## まとめ

- ✓ レジストの粒子径(溶液状態)が大きく異なるサンプルで、粒子径由来と思われる散乱強度差が小さかったことから、塗布過程で凝集等が発生した可能性が考えられる。
- ✓ 入射エネルギー280.0 eVおよび284.6 eVの散乱スペクトル差から薄膜全体のレジスト構成材料の空間的分布と薄膜内部のフェニル基の空間的分布の違いがあった。この違いは溶媒が抜けた後のフリーボリュームによる影響と考察した。