

※出来上がりのレイアウトのイメージ図です。図表の数などによって 変更の可能性もございます。

メタルレジストの EUV 露光による反応メカニズム及び大気安定性

山下 良之

(国) 物質・材料研究機構、電子・光機能材料研究センター
九州大学工学部

1. 序論

スマートフォンの発展には半導体構造の微細化によるところが大きい。その微細化が進むのに伴い、2次元の半導体構造の微細化が限界になったことから、デバイス構造はFIN構造に変化し、Gate All Around (GAA) 構造、Complementary Field-Effect Transistor (CFET) 構造を今後用いる事になると考えられている。FIN構造が主である2024年5月現在ではGAA構造は研究開発段階であり、この1、2年でGAA構造は製品として世の中に出るものと思われる。日本として期待されているラピダスはGAA 2 nm 構造の作製に向けて開発が行われており、2025年にパイロットラインでの作製にとりかかると報告されている。imecが発表した半導体のロードマップによると2030年以降も半導体の微細化が続き2030年にCFET構造を用いた製品が世の中に出ると予想されている。

半導体の微細構造の作製は半導体工程の前工程に依存し、その核となる技術の1つがリソグラフィ技術である。リソグラフィは半導体の微細化に伴い、水銀のg線、i線、KrFレーザー、ArFレーザーと光の波長が短くなるよう変化してきた。現在のリソグラフィ光源の主は極端紫外線 (EUV) である。EUV光は光のエネルギーが92.8 eVであることから有機物に対して高い透過性を示す。1) すなわち、今まで主流であった有機物を用いたレジストはEUV露光に対して反応性が乏しい事を意味する。よって近年のEUV光源用のレジストは金属を含んだレジストが主流となっている。我々はZrOxとメタクリル酸で構成されたメタルレジ

ストの研究を行っている。本レジストは、幅24 nm、ピッチ120 nmの適切なラインパターンが実現されている。2) しかしながら本メタルレジストの更なる特性の向上には、解像度及び線端の荒さの改善が必要である。よって、本メタルレジストの特性の向上には、本メタルレジストのEUV露光に対する反応機構の解明が必要不可欠となる。加えて、半導体構造の作製には様々なプロセスを経由することから、本レジストの大気下における安定性を理解することも必要不可欠となる。そこで、本稿では、X線光電子分光法、X線吸収端微細構造法を用いることにより、Zrを用いたメタルレジストのEUV露光に対する反応機構及びメタルレジストの大気下における安定性を調べた結果について報告を行う。

2. 実験

用いたメタルレジストはZr酸化物ナノ粒子とメタクリル酸分子で構成されコアシェル構造である。メタルレジストはシリコン基板上にスピコート法を用いて膜を堆積した。EUV露光量は20 mJ/cm²とした。サンプルはクリーンルームで大気下5時間放置の有り無しの試料を用いた。X線光電子分光の測定はAl K α 線を用い、0.5 eVのエネルギー分解能で測定を行った。X線吸収端微細構造の測定は、あいちシンクロトロン光センターBL7Uを用いた。X線吸収端微細構造スペクトルの測定はOK端及びCK端をオージェ収量法により測定を行った。スペクトルのエネルギーステップは0.2 eVとして測定を行った。

※出来上がりのレイアウトのイメージ図です。図表の数などによって 変更の可能性もございます。

3. 結果

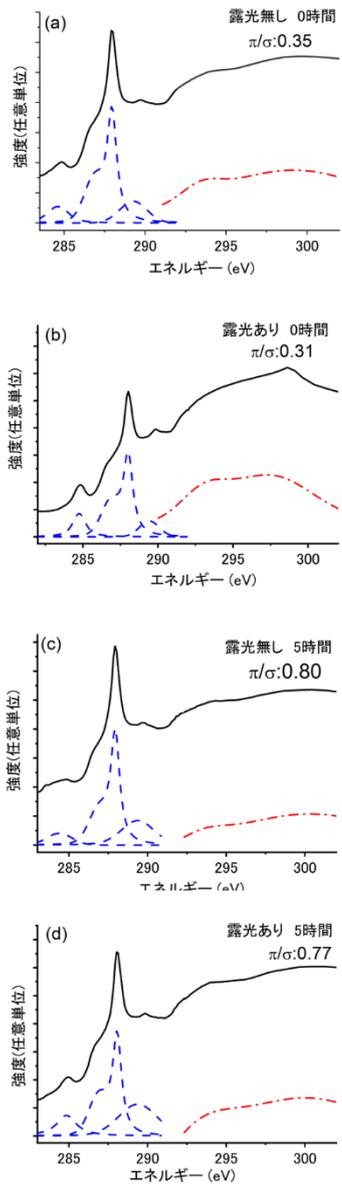


図1 C K 端 X 線吸収端微細構造スペクトル：(a) EUV 露光無し、大気暴露無し (b) EUV 露光あり、大気暴露無し (c) EUV 露光無し、大気暴露 5 時間 (d) EUV 露光あり、大気暴露 5 時間

図1はC K 端の X 線吸収端微細構造スペクトルである。288 eV 付近に観測されるシャープなピークはCの π 軌道の反結合性軌道 (π^* 結合) によるものである。一方、高エネルギー側に観測されるブロードなコンポーネントはCの σ 軌道の反結合性軌道 (σ^* 結合) に由来するものである。3) スペクトルを見ると大気暴露無し、EUV 露光後の条件下では π^* 結合のピーク強度が減少した。また大気暴露

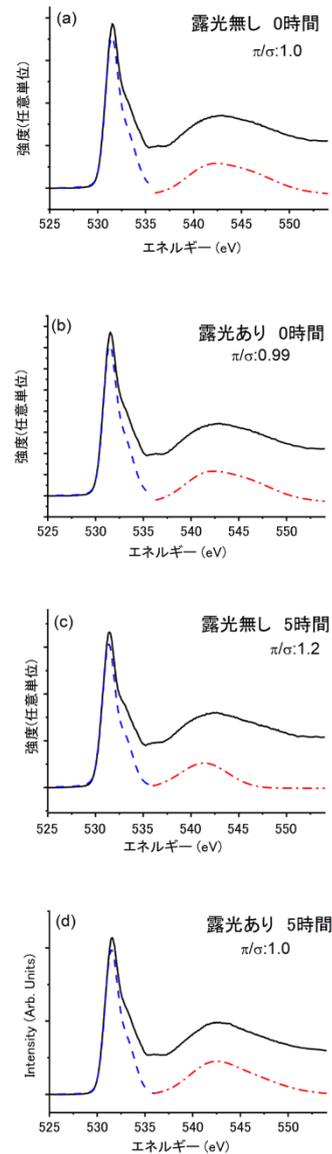


図2 O K 端 X 線吸収端微細構造スペクトル：(a) EUV 露光無し、大気暴露無し (b) EUV 露光あり、大気暴露無し (c) EUV 露光無し、大気暴露 5 時間 (d) EUV 露光あり、大気暴露 5 時間

5 時間後の条件下では、EUV 露光の有無に関わらず σ^* 結合が相対的に減少した。

図2はO K 端の X 線吸収端微細構造スペクトルである。532 eV 付近に観測されるシャープなピークはOの π の反結合性軌道 (π^* 結合) に由来するものである。一方、高エネルギー側に観測されるブロードなコンポーネントはOの σ 軌道の反結合性軌道 (σ^* 結合) に由来するものである。

※出来上がりのレイアウトのイメージ図です。図表の数などによって 変更の可能性もございます。

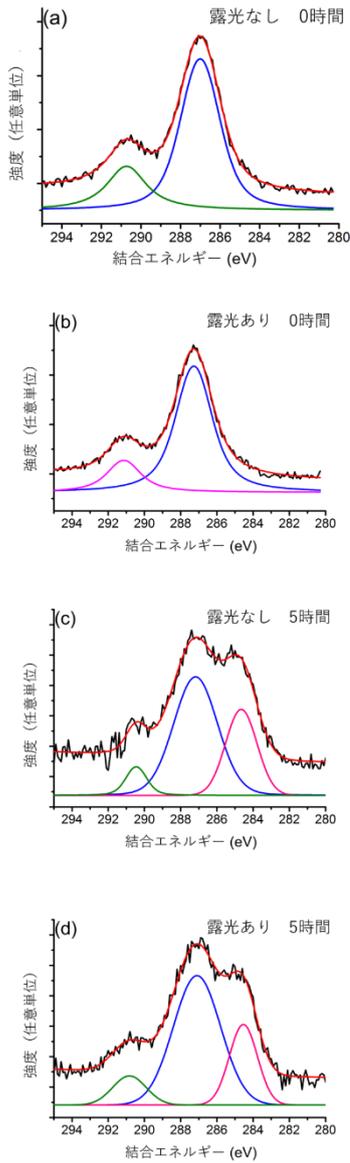


図3 C 1s X線光電子スペクトル：(a)EUV 露光無し、大気暴露無し(b) EUV 露光あり、大気暴露無し(c) EUV 露光無し、大気暴露5時間 (d) EUV 露光あり、大気暴露5時間

EUV 露光前後、大気暴露前後のCK端及びOK端の π^* 結合及び σ^* 結合の面積強度を調べるためにX線吸収端微細構造スペクトルの波形分離を行った。波形分離はガウシアン関数の複数コンポーネントの重ね合わせにより行った。 π^* 結合/ σ^* 結合の面積強度比を図1、図2の右側に示した。CK端X線吸収端微細構造スペクトルではEUV露光前後で π^* 結合/ σ^* 結合の面積比が相対的に減少した。また、

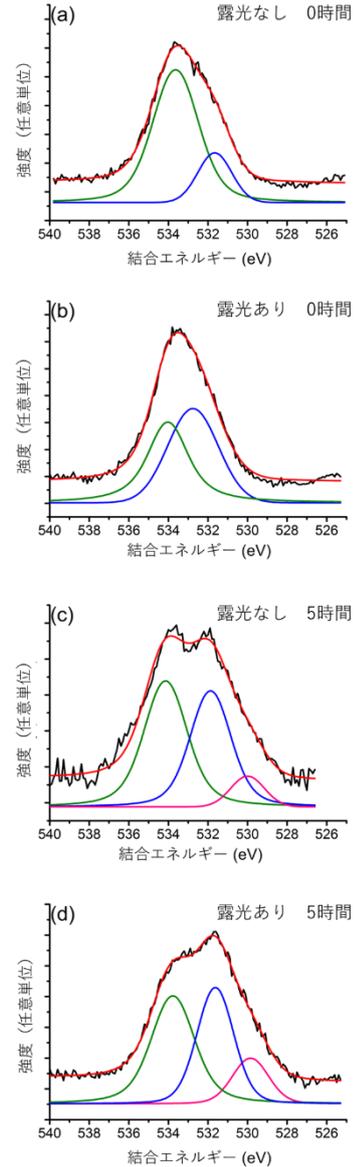


図4 O 1s X線光電子スペクトル：(a)EUV 露光無し、大気暴露無し(b) EUV 露光あり、大気暴露無し(c) EUV 露光無し、大気暴露5時間 (d) EUV 露光あり、大気暴露5時間

大気暴露後ではEUV露光の有無に関わらず π^* 結合/ σ^* 結合の面積比が相対的に増加した。一方OK端X線吸収端微細構造スペクトルではEUV露光前後で π^* 結合/ σ^* 結合の面積比はほぼ変化しなかった。大気暴露5時間後ではEUV露光無しでは π^* 結合/ σ^* 結合の面積比が相対的にわずかながら増加した。

図3はC 1sのX線光電子分光スペクトルである。

※出来上がりのレイアウトのイメージ図です。図表の数などによって 変更の可能性もございます。

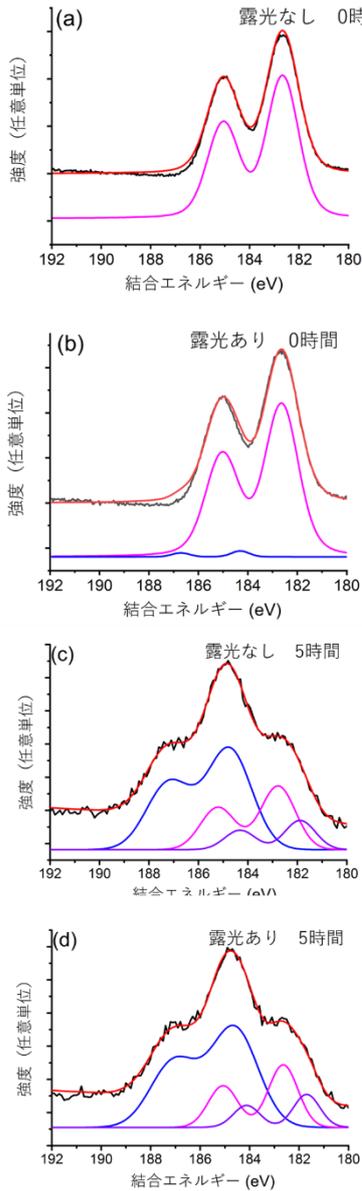


図5 Zr 3d X線光電子スペクトル: (a) EUV 露光無し、大気暴露無し (b) EUV 露光あり、大気暴露無し (c) EUV 露光無し、大気暴露 5 時間 (d) EUV 露光あり、大気暴露 5 時間

結合エネルギー286 eV 付近のピークは C-C 及び C=C 結合に、結合エネルギー290.5 eV 付近のピークは C=O および C-OH 結合に起因するものである。4) また結合エネルギー284.5 eV 付近に観測されるピークの帰属は後ほど行う。スペクトルを見ると大気暴露無し、EUV 露光後では C=O および C-OH 結合に起因するピークが減少した。また大気暴露 5 時間後においては EUV 露光の有無に関わ

らず 284.5 eV 付近に新たなピークが観測された。

図4は O 1s の X線光電子分光スペクトルである。結合エネルギー532 eV 付近のピークは O-Zr 結合に、結合エネルギー534.5 eV 付近のピークは O-H および O-C 結合に起因するものである。4) また結合エネルギー530 eV 付近に観測されるピークの帰属は後ほど行う。スペクトルを見ると大気暴露無し、EUV 露光後では O-H および O-C 結合に起因するピークが減少した。また大気暴露 5 時間後では EUV 露光の有無に関わらず 530 eV 付近に新たなピークが観測された。

図5は Zr 3d の X線光電子分光スペクトルである。Zr 3d X線光電子スペクトルはスピン軌道相互作用により Zr 3d_{5/2} と Zr 3d_{3/2} に結合エネルギーが分裂したものが観測される。量子論より、そのエネルギー差は 2.43 eV であり、面積強度比は 3 : 2 である。エネルギー差、面積強度を考慮して波形分離を行った。帰属に関しては Zr 3d_{5/2} の結合エネルギーのみで述べる。結合エネルギー182.5 eV 付近のピークは ZrO_x に起因するものであり、結合エネルギー184.5 eV 付近のピークは ZrO₂ に起因するものである。5) また結合エネルギー182 eV 付近に観測されるピークの帰属は後ほど行う。スペクトルを見ると大気暴露無し、EUV 露光後で ZrO₂ に起因するピークが新たに現れた。また大気暴露 5 時間後においては EUV 露光の有無に関わらず ZrO₂ に起因するピークが観測された。加えて 182 eV 付近にピークが新たに観測された。

4. 議論

まず、試料の大気暴露無しの条件下での議論を行う。C K 端 X線吸収端微細構造スペクトル(図1(a)、(b))より、EUV 露光後では π^* 結合のピークの強度が減少していることからメタクリル酸分子中の二重結合が反応したと結論した。また C 1s の X線光電子分光スペクトル(図3(a)、(b)) および O 1s の X線光電子分光スペクトル(図4(a)、(b))より、EUV 露光後 C=O および C-OH 結合由来のピーク

※出来上がりのレイアウトのイメージ図です。図表の数などによって 変更の可能性もございます。

が減少した。以上より EUV 露光によりメタクリル酸の C=C 二重結合、C=O 基および C-OH 基が分解したと結論した。McNeill 等による赤外分光法を用いた研究によると、メタクリル酸分子はカルボキシル基を用いて ZrOx コアシェル表面に結合すると報告されている。6) カルボキシル基は電子供与体であることから、ZrOx コアシェルは電子リッチな状態となっている。EUV 露光後、メタクリル酸分子は脱離したことにより、ZrOx コアシェルは分子が吸着していないコアシェル表面が部分的に生じる。その表面は大気に対して裸であることから、ZrOx コアシェル表面が水分子もしくは酸素分子と反応すると思われる。よって、ZrOx コアシェルは酸化し、結果として ZrO₂ 構造 (図 5(b)) が形成したと結論した。

次に試料を大気暴露 5 時間行った試料の反応に関して議論を行う。C K 端 X 線吸収端微細構造スペクトル (図 1(c)、(d)) より、大気暴露下では σ^* 結合のピーク強度が相対的に減少している。一方、C 1s X 線光電子分光スペクトルでは 284.5 eV 付近にピークが新たに観測された。(図 3(c)、(d)) このピークは大気暴露時無しの 286 eV 付近のピークよりも低結合エネルギー側にピークが観測されている。低結合エネルギー側へのシフトはメタクリル酸分子中の電気陰性度の高い元素の脱離に由来する。メタクリル酸分子中の電気陰性度の高い元素は酸素原子であることからメタクリル酸分子の C-OH もしくは C=O が大気暴露下で解離したと結論した。

O-K 端 X 線吸収端微細構造スペクトル (図 2(c)、(d)) より、大気暴露下では σ^* 結合のピーク強度が相対的に減少している。よって、メタクリル酸分子の酸素が反応したと思われる。よって大気暴露後メタクリル酸分子の酸素は脱離したと思われる。Zr 3d X 線光電子分光スペクトル (図 5(c)、(d)) においても大気暴露後 ZrO₂ 由来のピークが増加していることから大気暴露後メタクリル酸分子が ZrOx コアシェル表面から脱離したと結論し

た。また Zr 3d X 線光電子分光スペクトル (図 5(c)、(d)) において観測された新たなピーク (~182 eV) は低結合エネルギー側に観測されていることから電気陰性度が低い成分と結合したものである。メタクリル酸分子の酸素が脱離した成分は電気陰性度が低くなることから、この新たなピーク (~182 eV) は Zr がメタクリル酸分子の酸素が脱離した成分と結合したものと結論した。また O 1s X 線光電子分光スペクトルでは、大気暴露後、観測された新たなピーク (~530 eV) は電気陰性度及びピークのエネルギー位置から ZrO₂ 構造中の O 原子に由来すると結論した。大気暴露無し、EUV 露光後の条件下では、この ZrO₂ 構造由来である ~530 eV のピークが観測されなかったが、これは EUV 露光によるメタクリル酸分子の反応量が少ないためであると思われる。実際、大気暴露無し、EUV 露光ありの Zr 3d X 線光電子分光スペクトル (図 5(b)) においても ZrO₂ 由来のピーク強度が弱い。以上より大気暴露 5 時間の条件下において、メタクリル酸分子は ZrOx コアシェル表面で解離し、脱離したと結論した。

メタクリル酸はカルボキシ基中の 2 つの酸素原子を使って ZrOx コアシェルと結合する。カルボキシ基中の酸素原子は ZrOx と強く結合すると思われる。大気暴露 5 時間の時間内にメタクリル酸の O=C=O 基が ZrOx と反応し、コアシェル表面で解離した後、メタクリル酸がコアシェル表面から脱離したと思われる。大気暴露 5 時間後の試料に関しては EUV 露光有無に関わらず、C 1s、O 1s、Zr 3d X 線光電子分光スペクトルで大きな違いが無かったことから、大気暴露中における反応はメタクリル酸の ZrOx コアシェル表面で解離及び脱離反応が支配的であると結論した。

なお本研究において大気暴露 5 時間の結果のみを示し、他の大気暴露時間を行っていないのは本研究を行う上での契約によるものである。

5. まとめ

※出来上がりのレイアウトのイメージ図です。図表の数などによって 変更の可能性もございます。

Zr を用いたメタルレジストの EUV 照射の反応メカニズム及び大気暴露下での安定性を X 線吸収端微細構造法及び X 線光電子分光法により調べた。大気暴露無しの状況下では EUV 露光によりメタクリル酸分子は ZrO_x コアシェル表面で解離・脱離し、結果として、メタクリル酸分子が脱離したコアシェル表面が酸化し ZrO_x 構造を形成したと結論した。一方、大気暴露 5 時間においては、EUV 露光の有無に関わらず、反応はメタクリル酸の ZrO_x コアシェル表面での解離及び脱離が支配的であると結論した。

謝辞

本研究は EIDEC 井谷 俊郎 鳥海 実、ジュリウス サンティリヤン、国立研究開発法人 物質・材料研究機構 知京豊裕、各氏との共同研究成果である。本研究は、経済産業省および独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の支援を受けて実施した。

参考文献

- 1) T. Manouras and P. Argitis, *Nanomaterials*, **10**, 1593 (2020).
- 2) M. Toriumi, Y. Sato, R. Kumai, Y. Yamashita, K. Tsukiyama, and T. Itani, *Proc. of SPIE Vol. 9779*, 97790G-1(2016).
- 3) L. Jia, H. Sugiura, H. Kondo, K. Takeda, K. Ishikawa, O. Oda, M. Sekine, M. Hiramatsu, and M. Hori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 040305 (2016).
- 4) Q. Zheng, X. Cheng, and H. Li, *Catalysts* **5**, 1079 (2015).
- 5) J. Liu, M. Liao, M. Imura, A. Tanaka, H. Iwai, and Y. Koide, *Sci. Rep.* **4**, 6395 (2014).
- 6) C. R. McNeill and H. Ade, *K. Mater. Chem. C*, **1**, 187 (2013).