

Investigation on reaction mechanisms of lithography material using pulse radiolysis and SR exposure

T. Kozawa, S. Nagahara, Y. Yoshida, T. Watanabe*, Y. Yamashita* and S. Tagawa

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567, Japan

**SORTEC Corporation, 16-1 Wadai, Tsukuba, Ibaraki 300-42, Japan*

Abstract

Radiation-induced reactions in chemically amplified resists for X-ray and electron beam lithography have been studied by the time-resolved (the pulse radiolysis methods) in the time ranges from the order of picoseconds to that of minutes and steady state optical absorption measurement.

ライナックとSRを用いたリソグラフィ材料の反応解析

【序】

超短パルス放射線源としての線形加速器の重要な応用の一つにパルスラジオリシス法があげられる。パルスラジオリシス法とは物質をパルス放射線によって照射し、それによって生成した短寿命中間活性種の挙動を追跡する分析法をいう。イオンやラジカル等の中間活性種の挙動を調べる方法としては、吸収スペクトル、発光スペクトル、電気伝導度等があり、時間レンジもミリ秒からピコ秒の領域まで達している。大阪大学産業科学研究所レバンドライナックでは、ピコ秒領域の世界最高の時間分解能の測定から、ミリ秒以降までの広い時間レンジでの測定が可能になっている。測定波長範囲も紫外から赤外までの測定が可能であり、有機材料から生命科学まで広い分野で利用が行われている。ここでは、半導体製造などの微細加工（リソグラフィ）に使用されるレジスト材料の放射線誘起反応をパルスラジオリシス法とSR露光により調べた結果について報告する。

電子線、X線、エキシマレーザー等を使用する量子ビームリソグラフィは超LSIやマイクロマシンの製造プロセスの中で最も重要な工程であり、常に様々な技術革新がなされている。化学増幅型レジストは、現在もっとも注目されるリソグラフィ技術の一つであり、従来の逐次型の反応を利用したレジストと違って、酸触媒反応による連鎖反応を利用しており、その感度は従来のレジストと比較して桁違いに高い。しかし、その反面、不純物やプロセス条件等の影響を受けやすい等、いくつかの問題点を持っている。これらの問題点の解消には、反応機構の

説明が重要である。本研究では、電子線用及びX線用化学増幅型レジストを取り上げ、レジスト内での放射線誘起反応について議論する。

【実験】

図1にナノ秒パルスラジオリシスのシステムを示す。サンプルは、ライナックからの8ナノ秒パルスによって照射される。過渡吸収測定用のXeランプ、光学系、分光器、光半導体検出器は、ライナックビーム出口周辺の光学ベンチ上に配してある。そのために、Xeランプの高圧、分光器の波長駆動およびフィルター切り替えは、遠隔操作が可能になっている。光信号は、測定室内のトランジェント・デジタイザーにて測定する。トランジェント・デジタイザーの出力はパソコンに取り込み吸光度の計算を行う。パソコンと各種の装置の接続は、主にGPIBで行っている。

ピコ秒領域の測定は大阪大学において開発されたフェムト秒レーザー同期によるピコ秒パルスラジオリシスシステムで行った。このシステムでは時間分解光吸収測定はストロボスコピック法により行われる。サンプルは、ライナックからの20ピコ秒の電子線により照射される。分析光源であるチタンサファイヤフェムト秒レーザー(Tsunami)はライナックの基準発振器を介してRFレベルで電子線と同期がとられている。両者の時間遅延は、一般的な光学遅延装置を使用する代わりに、レーザーに供給される81MHzのRFの位相を位相器により変化させることにより行われる。

さらに、分オーダーの照射効果を調べるため、SORTECのSRリングからの放射光で試料を照射後、従来の分光光度計で可視の吸収スペクトルの測定を行った。エネルギーは1GeVで、マスクを通過後のサンプル照射時の放射光の波長範囲は0.2-1.5nm、ピーク波長は0.7nmであった。

【結果と考察】

図2に部分 tBOC 化した p-クレゾールノボラック（ベース樹脂）とオニウム塩（酸発生剤）を示す。このタイプのレジストは放射線照射によって生成する酸の触媒反応による tBOC 基の脱保護反応を利用している。非極性基である tBOC 基が極性基である OH 基に変わることによる極性変化で、現像液に対する溶解度が変化し、現像が可能となる。

まず、ノボラックに電子線もしくはX線が照射されるとノボラックがイオン化され、ノボラックのラジカルカチオンと電子が生成する。図3にパルスラジオリシス法によって得られた、p-クレゾールノボラックおよび100%tBOC化したp-クレゾールノボラックの塩化メチレン溶液の過渡吸収スペクトルを示す。400nm付近にノボラックのフェノキシラジカルと考えられる吸収が測定される。クレゾールノボラックのモデル化合物として m-クレゾールを使いピコ秒パルスラジオリシスを行った。その結果、m-クレゾールのフェノキシラジカルの生成は非常に速く（ピコ秒パルスラジオリシスシステムの時間分解能（数10ps）以下）、クレゾールノボラックでも同様であると考えられる。このフェノキシラジカルはノボラックラジカルカチオンとノボラック分子とのイオン分子反応の結果生成されることが考えられる。この反応でノボラックのプロトン付加体が形成され、酸の生成に関与すると考えられる。この吸収は、ノボラックの tBOC 化率に逆比例して減少し、100%tBOC 化すると完全に消失する。

一方、オニウム塩は電子・アニオンと非常に反応しやすい物質であり、イオン化により生成した電子はオニウム塩によって効率よく捕捉される。また、オニウム塩はラジカルカチオンと

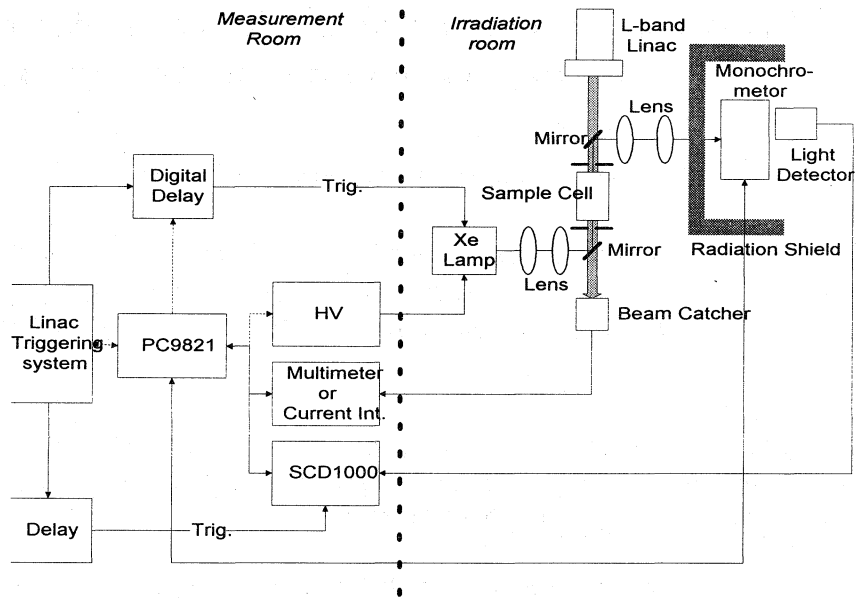
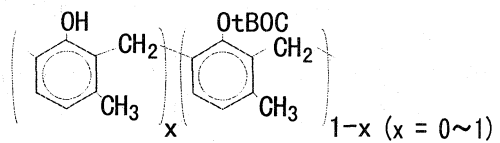


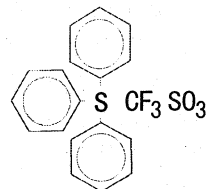
図1. ナノ秒パルスラジオリシスのシステム

はほとんど反応しない。化学増幅型レジスト内では、オニウム塩がイオン化で生成した電子を捕捉し、ノボラックのプロトン付加体の収量が増加すると考えられる。これはオニウム塩が電子を捕捉することによりラジカルカチオン等のカチオン種と電子の再結合反応が、オニウム塩の分解によって生成したアニオンとの再結合反応に置き換わり、この再結合反応が、非常に遅いためカチオン種の寿命が延びるためである。

図4に、石英基盤上に2μmの厚さで塗布した5wt.%の酸発生剤を含む部分 tBOC 化した m-クレゾールノボラックを放射光で露光後、分光光度計で測定した結果を示す。540nm付近に強い吸収がみられる。この吸収は、パルスラジオリシス法で測定したところ常温で寿命が23秒あり、非常に長寿命である。m-クレゾールノボラックの540nmの吸収はオニウム塩が存在しないときは



m-cresol novolak protected with tert-butoxycarbonyl groups (ベース樹脂)

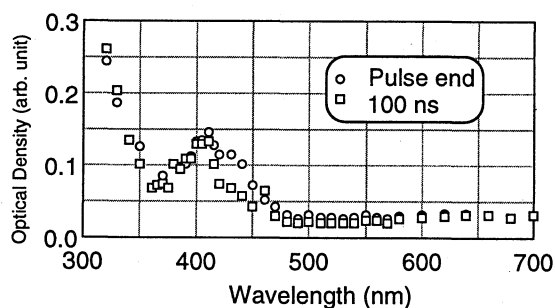


triphenylsulfonium triflate (酸発生剤)

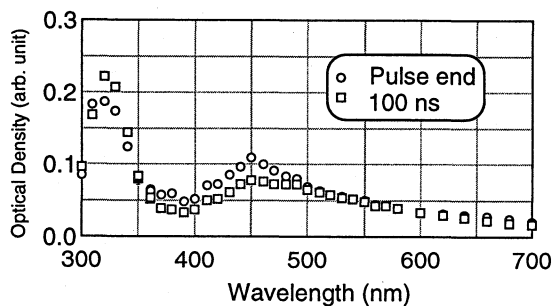
図2. ベース樹脂及び酸発生剤

現れない。また、この吸収は triphenylsulfonium-hexafluoroantimonate や 2,6-dinitrobenzyl tosylate 等を添加したときにも現れ、この吸収帯は酸発生剤の種類に依存しない。さらに、この吸収はアミン (triphenylamine, triethylamine 等) により捕捉される。これらのことから、540nm の吸収はプロトンが関与したノボラックの吸収であると考えられる。さらに、この吸収は Post Exposure Bake (PEB) により減少し、PEB 時に酸触媒反応に関与していると考えられる。化学増幅型レジストが不純物等の影響を受けやすいのは、酸の生成にこのような長寿命中間活性種が関与しているためであると考えられる。

また、この吸収は OH 基の tBOC 化により減少する。これは前述の tBOC 化によるフェノキシラジカルの減少に対応しており、酸の発生量が、酸発生剤の量だけでなく、マトリクスに依存することがわかる。

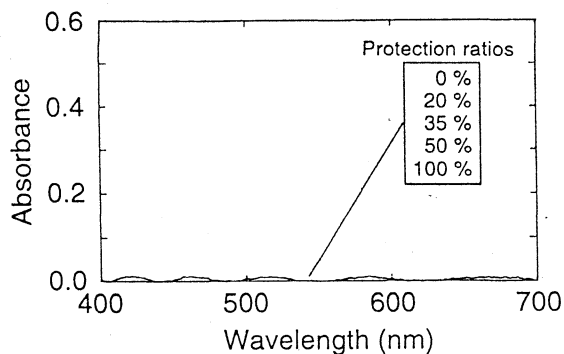


(a)

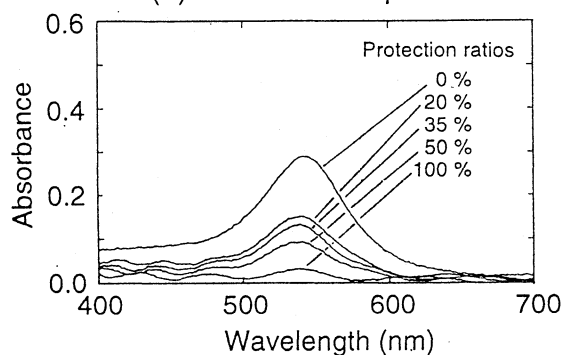


(b)

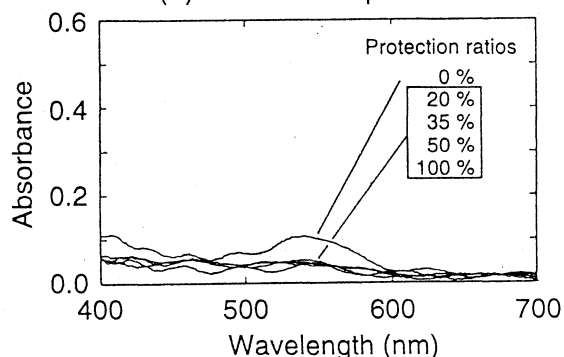
図 3.(a)100mM p-クレゾールノボラック及び(b)100 mMの完全にtBOC化されたp-クレゾールノボラックの塩化メチレン溶液の過渡吸収スペクトル



(a) Before SR exposure



(b) After SR exposure



(c) After PEB

図 4 . 化学増幅型レジスト (5wt.%triphenylsulfonium triflate を含む部分 tBOC 化した m-クレゾールノボラック) の露光前後の吸収スペクトルの変化