

化学増幅レジスト薄膜における電子線照射による熱影響

Thermal Effect in Chemically Amplified Resist Film Exposed to Electron Beam

*井狩 優太¹, 岡本 一将¹, 前田 尚輝¹, 菅田 明宏¹, 古澤 孝弘¹, 田村 貴央²

¹阪大, ²株式会社ニューフレアテクノロジー

電子線照射により発生する温度上昇が化学増幅レジスト中での放射線化学反応初期過程に与える影響を調べた。レジスト中の酸収量測定、モデル溶液のパルスラジオリシス測定を行うことで、温度上昇がレジストベースポリマー中で誘起される反応の反応速度・反応過程に対して与える影響を明らかにした。

キーワード：化学増幅レジスト，パルスラジオリシス，電子線

1. 緒言

半導体基板（マスク）の製造工程では電子線描画により基板上で発生する温度上昇が感光剤レジストの感度を変化させる効果が知られており[1]、このことはリソグラフィ工程においてナノサイズの微細なパターン制御を困難にする要因となる。そこで、本研究では、温度上昇によるレジスト感度向上の機構解明を目的として、化学増幅レジストの電子線照射後の酸発生過程に着目した。Poly(4-hydroxystyrene) (PHS) と酸により脱離する置換基（保護基）が部分的に導入された PHS (*t*-BOC-PHS) (図 1) を用いて、温度条件を変え、フィルム中の酸収量測定、モデル溶液のパルスラジオリシス測定を行うことで、反応生成物や放射線中間生成物収量を調べた。

2. 実験

試料にはマトリックスとして PHS または *t*-BOC-PHS (PHS の 30% が *t*-BOC 保護された PHS)、感光性の酸発生剤として triphenylsulfonium nonaflate (TPS-nf)、酸の指示薬として Coumarine-6 を用いて[2]、石英基板上に薄膜を形成した。形成した薄膜に対して 75 keV の電子線を線量、基板温度を変えながら、20–50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、25–180 °C の範囲でそれぞれ照射した。その後、クマリン 6 の吸光度を測定することで、酸の発生量を測定した。

パルスラジオリシスは大阪大学産業科学研究所 L バンドライナックからの電子線 (28 MeV, 8 ns pulse width) を用いて測定波長、溶液温度を変えながら 400–1300 nm の波長域、25–70 °C の温度範囲で過渡吸収分光測定を行い、放射線中間生成物の時間挙動を調べた。試料には *t*-BOC-PHS の PGMEA (propylene glycol methyl ether acetate) 溶液 (10.23wt%) をシクロヘキサノンで希釈 (200 mM/unit) した溶液を用いた。

3. 結果・考察

酸の生成量測定から、酸収量が温度上昇に依存して PHS では 0.047 %/K、*t*-BOC-PHS では 0.37 %/K 向上することがわかった。温度上昇による酸収量の増加は *t*-BOC-PHS においてより顕著に現れた。また、*t*-BOC-PHS を用いたパルスラジオリシス測定から、サンプル溶液の温度上昇に依存して保護基ユニットのラジカルカチオンの初期収量および減衰速度が向上することがわかった (図 1(b))。以上の結果から、保護基ユニットへのホール移動反応と保護ユニットからの脱プロトン反応が温度上昇により促進されたことが、*t*-BOC-PHS を用いた際の酸収量の大きな温度依存性に寄与することが示唆された。

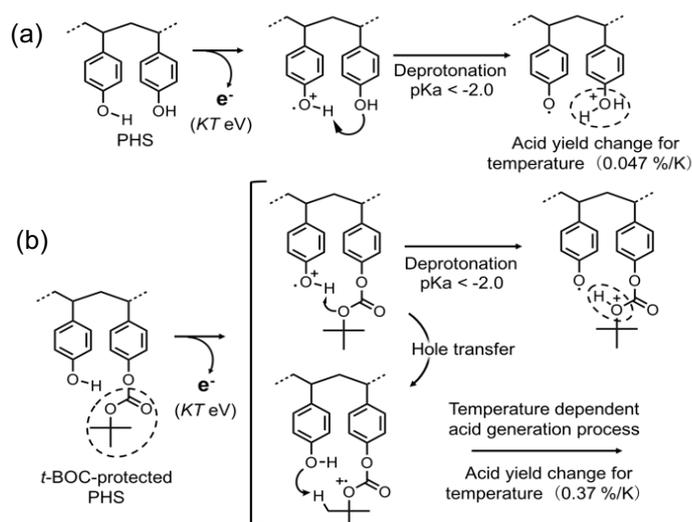


図 1 (a) PHS (b) *t*-BOC-PHS における酸の発生過程

参考文献

- [1] E. de Chambost, B. Allanos, A. Frichet and J. Perrocheau, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4(1)**, 73–77(1986).
 [2] T. Shigaki, K. Okamoto, T. Kozawa, H. Yamamoto and S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45(6B)**, 5445(2006).

*Yuta Ikari¹, Kazumasa Okamoto¹, Naoki Maeda¹, Akihiro Konda¹, Takahiro Kozawa¹ and Takao Tamura²

¹Osaka Univ., ²NuFlare Technology, Inc.