

称号及び氏名 博士（工学） 香山 真範

学位授与の日付 令和 3 年 3 月 31 日

論文名 「ナノリソグラフィにおけるパターン形成過程の
確率論的分子シミュレーション解析」

論文審査委員 主査 平井 義彦

副査 内藤 裕義

副査 岡本 晃一

副査 関口 淳

論文要旨

情報技術の発展と普及により、あらゆる領域で半導体集積回路の需要が年々上昇すると同時に、半導体集積回路の高性能化が要求されている。半導体集積回路の高性能化は、微細化・高集積化によって達成される。半導体集積回路の微細化・高集積化において、重要な役割を果たしてきたのが、微細な回路を作製する要となるリソグラフィ技術である。

リソグラフィ技術の解像限界を克服するべく、様々な次世代技術が取り組まれている。例を挙げると、フォトリソグラフィの延長として、露光光源に波長 13.5 nm の軟エックス線(通称として極端紫外線 (Extream Ultra Violet))を用いた EUV リソグラフィ技術、線源としてより短波長の電子線 (EB) リソグラフィ技術、金型を用いるナノインプリントリソグラフィ (NIL) 技術などがある。

これらの最先端リソグラフィ技術は、10nm 以下のパターン形成能力を持つが、パターンサイズが使用する高分子樹脂レジストを構成するポリマーの分子サイズに接近したことで、分子の配置や挙動が Critical Dimension Error (CD エラー)や Line Edge Roughness (LER)をはじめとした、パターンの解像性や均一性に影響を及ぼすことが報告されている。しかし、これらの要因は十分に解明されておらず、また抑制方法も確立されていないのが現状である。

そのため本研究では、次世代リソグラフィのパターン形成過程について、分子レベルのシミュレーションを構築し、レジストを構成する分子の確率的な挙動がパターン解像性や均一性に与える影響の解析をおこない、その要因を解明するとともに、プロセス・材料に求められる要件を考察する。この内容に対する研究成果を以下の 6 つの章にまとめた。

第 1 章では、本研究の背景、目的及び内容についての概略を示し、本論文の構成について述べ

ている。

第2章では、本研究で対象とする最先端リソグラフィ技術の概要とそこで用いるレジストの化学反応およびパターン形成機構と、それらを再現するシミュレーション技術について述べている。

第3章では、EBリソグラフィで問題となるLERならびにCDエラーについて、その要因となる電子線とレジストとの反応過程のモデルの構築と解析結果について論じている。レジストのポリマーを構成するモノマー単位を一つの粒子とみなし、ポリマーを粒子が結合して鎖状に連なったものとした。これにより、レジストの反応過程におけるモノマーの挙動を確率過程として表現し、乱数によって決定する計算モデルを構築した。

非化学増幅系ネガ型およびポジ型レジストについて、露光過程における、主鎖切断反応と架橋反応に伴うポリマーの分子量の変化を、電子線から受ける吸収エネルギーに応じて確率的に生じさせた。現像過程では、分子量が閾値以下のポリマーを、一括して除去するモデルを構築した。これにより、感度特性について分子量や多分散度指数の依存性を再現した。

このモデルを用いて、LERの分子量依存性について解析した結果、ネガ型レジストがポジ型に比べて、LERの値やそれに対する分子量の影響が大きく現れた。これは、ポジ型レジストでは、主鎖切断反応が進むにつれて分子量が小さくなるため、分子量の影響は弱くなるが、ネガ型レジストでは、初期分子が単位となり架橋反応によって分子量が増加するため、その影響が維持される。このため、LERの値に関しても分子量とともに増大することがわかった。

一方、化学増幅系ポジ型レジストについてのモデル化を行った。モノマー単位に加えて、酸発生剤を一つの粒子として扱った。酸は、レジスト中の吸収エネルギー分布に比例して確率的に発生させ、ランダムウォークにより拡散させた。酸とポリマーの距離に応じて確率的に脱保護反応を発生させ、溶解性変化を導入するモデルを構築した。

LERのベーク時間依存性を調べた結果、LERはベーク開始時には大きな値を示すが、ベークの進行により急激に減少し、その後緩やかに増加した。これは、露光領域内での酸触媒による脱保護反応の分布が、ベーク開始時には露光で発生した酸の分布に依存するため不均一であるが、その後ベークに伴う酸の拡散と反応数の増加により均一化するため、LERが低減することが示された。ベーク後期では、酸の過度の拡散により、露光領域の境界において脱保護反応の不均一性が増大し、LERの増加を引き起こすことが示された。一方、CDエラーについては、ベークの進行にともない酸の拡散領域が広がり、単調に増加した。また、ベークが進行するとCDエラーも増加し、LERとCDエラーを抑制するベーク時間の最適値が存在することが示された。

第4章では、EUVリソグラフィのポジ型およびネガ型化学増幅型レジストのパターン形成過程に対し、レジストを構成するモノマー単位を一つの粒子とみなし、酸の発生とベークによる拡散、および酸とモノマーの反応をそれぞれ確率過程で表現し、乱数によって決定する計算モデルを構築した。これを用いて分子挙動を可視化し、ベーク時間などがパターン形状に与える影響について解析した結果を述べている。

分子構造や露光による酸触媒の発生や拡散は、第3章と同様のモデルを用いた。化学増幅型レジストの、ポジ型レジストの脱保護反応とネガ型レジストの架橋反応を、モノマー単位と酸の距離に応じて、溶解性変化と結合生成を導入することでモデル化した。

脱保護型および架橋型レジストの酸拡散および初期レジストポリマーの重合度（ポリマーを構成するモノマーの数で定義され、分子量に比例する）が、LERに及ぼす影響を調べた。双方のタ

イブのレジストで、酸分布の拡がりに伴い、LERの最小値も増加しており、酸の拡散とそれに伴う化学反応位置の不均一性の増加がパターンの粗さに影響を与えることが分かった。初期レジストポリマーの重合度に関係なく、LERは露光量の増加とともに減少しており、LERにおいて、酸の分布およびそれによる化学反応位置の統計的ばらつきの影響は、ポリマー分子の重合度よりも支配的であった。高露光量での照射をおこなうことで、酸の分布や化学反応位置のばらつきを抑制した場合、LERは初期レジストポリマーの重合度とともに低下する。一方で、ポリマー分子の重合度が大きくなると、酸の分布や化学反応位置のばらつきに対する影響を受けづらくなるため、低露光量のそれらの統計的ばらつきが大きくなる条件下では、LERは初期レジストポリマーの重合度の増加とともに減少することがわかった。さらに、露光後ベークプロセス中のレジストの反応位置の分布と、得られた形状との比較をおこなった。両方の反応型のレジストで、初期レジストポリマーの重合度が大きい場合、パターン形状は反応位置分布を反映しないことがわかった。架橋反応によって周囲の分子が溶解性変化に関与するために、架橋レジストの方がパターン形状と反応位置分布の差が大きくなった。パターン粗さへの影響として、2種類のレジストの反応機構の違いが、初期レジストポリマーの重合度依存性や化学反応位置の統計的ばらつきの依存性の違いとして現れることを示した。

第5章では、UVナノインプリントリソグラフィにおけるUVレジストの硬化過程で生じるラジカル重合反応について、レジストを構成するモノマー単位を一つの粒子として扱い、連鎖重合反応におけるモノマーの挙動を乱数により決定する確率的な計算モデルを構築した。これを用いて、硬化特性のパターンサイズ依存性を解析した。

UV照射強度に応じて開始剤の活性化を乱数により確率的に決定し、活性種から反応半径内に存在するモノマー単位の中から連鎖反応を起こすモノマー単位を乱数により確率的に選択し、結合を形成するとともに、これを活性化させて、同様の手順を繰り返すことで連鎖反応を再現した。停止反応は、活性化されたモノマー同士の反応により発生するものとした。開始剤濃度が分子量分布と硬化速度に及ぼす影響について検証した結果、実験報告と定性的に一致した。

さらに、レジストとモールド界面で、反応阻害が発生するモデルを組み入れた結果、実験で観察される薄膜化に伴うモノマー転換率の低下を定性的に再現できた。ここで転換率は、モノマーの反応した割合で定義される。また、様々な形状での転換率を比較したところ、転換率はモールドの体積に対する表面積に依存し、薄膜などの表面積の大きい構造で大きく低下することが示された。

レジストの収縮現象について、分子間の相互作用を計算することにより、分子構造を緩和する分子力学法を導入した。開始剤濃度の増加によるパターン収縮率の減少が示され、実験報告と定性的に一致した。収縮後の形状について、角部分で丸みをおびた形状となることや、高アスペクト比形状での解析では中央部分のわずかにくびれが生じるなど、これまでの実験では見過ごされていた結果が予見できた。

これらの計算モデルは、実用的なレジストサイズにおいても、汎用パーソナルコンピュータで対応できる高速性が確保できることを確認した。分子力学法による収縮計算では、計算機負荷が増大した。

第6章では、本研究で得られた研究成果を総括した。

本研究で得られた結果は、次世代ナノリソグラフィ技術のパターン形成過程において、パター

ンサイズ減少により、局所的な分子配置や物理化学現象の不均一性が顕在化する要因と、それがパターン形状の統計的ゆらぎに影響するメカニズムを解明し、高精度なパターン形成を実現するための材料・プロセス条件設計に寄与するものと確信する。

審査結果の要旨

電子線・軟 X 線・紫外線などの放射ビームにより、レジストと呼ばれる感光性高分子樹脂の微細加工を行うリソグラフィ技術に関し、レジストを構成するモノマー単位とビーム照射により生じる活性種を粒子として扱い、これらの中で確率的に生じる反応過程を乱数を用いて再現する計算モデルを構築し、その基本機能が実験結果を表現できることを検証したうえで、レジストの材料構成やプロセス条件が加工結果に与える影響を解析し、以下の成果を得た。

電子線リソグラフィならびに極端紫外線リソグラフィに関して、解像性の指針となる加工寸法誤差と、均一性の指針となるパターン界面の粗さについて解析した。その結果、主鎖切断反応あるいは架橋反応を利用する非化学増幅型レジストにおいては、その要因となる分子の分子量が大きいくほど増加し、特に高分子化によって不溶化させる架橋型レジストで顕在化し、パターン線端の均一性に影響することを示した。

また、露光により酸を発生させ、これを熱拡散により反応範囲を拡大させる化学増幅型レジストでは、酸拡散の初期段階では反応の進行により線幅の不均一性が抑えられるが、酸がビーム照射域外にまで拡散すると、反応生成物濃度のゆらぎが顕在化し、線幅の不均一性が漸近的に増加することを示した。一方で、酸拡散の進行により寸法誤差は増加し、最適ベーク時間が存在することを示した。

UV ナノインプリントリソグラフィについて、ラジカル反応系レジストで発生するラジカルが、反応距離内に存在する分子を確率的に選択することにより、連鎖的に反応するモデルを構築した。さらに、レジストとモールド界面での反応阻害を導入するとともに、分子間に働く引力を分子力学法により扱うことで、硬化収縮による形状の変化を予測した。

これらの計算モデルによる基本的な現象の解析結果は、実験ならびに理論と定性的に一致することが検証されている。また、用いたパラメータは実験報告に基づいて推定し設定されたもので、解析結果の定性的、定量的な妥当性が認められる。さらに、従来手法では困難であった実サイズの解析対象を、実時間で計算するに堪えうる計算負荷で実現できるため、工学的に有用であると認められる。

以上の成果は、実験では困難な次世代ナノリソグラフィの解析に対する有効性が認められるとともに、申請者が自立した研究活動を行うことに必要な能力と学識を有することを証したものである。