Osaka University Knowledge Archive

Title	ノボラック系レジストの軟X線リソグラフィに関する研究
Author(s)	持地, 広造
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2108
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

ノボラック系レジストの軟X線リソグラフィに関する研究

持地広造

目　　次

第１章　緒　論…… 1

第２章　Ｘ線リソグラフィの概要…… 3

2.1　緒　言…… 3

2.2　Ｘ線リソグラフィの工程…… 3

2.3　Ｘ線リソグラフィの構成要素…… 5

2.4　Ｘ線リソグラフィの特性…… 7

2.5　結　言…… 9

第３章　Ｘ線レジストの特性と現状……10

3.1　緒　言……10

3.2　レジストの基本特性……10

3.3　既存レジストの現状……13

3.4　結　言……21

第４章　ノボラック系フォトレジストＡＺ1350Ｊの Ｘ線露光特性……23

4.1　緒　言……23

4.2　実験方法……24

4.3　結果と検討……27

4.4　結　言……45

第５章　ノボラック系ポジ型レジストＮＰＲの Ｘ線露光特性……46

5.1　緒　言……46

5.2　実験方法……46

5.3　結果と検討……49

5.4　結　言……73

第６章　レジストの軟Ｘ線分光特性……75

6.1　緒　言…… 75
6.2　実験方法…… 75
6.3　結果と検討…… 81
6.4　結　言…… 93

第7章　結　論…… 94
第8章　参考文献…… 96
（付）本研究に関連する投稿論文リスト…… 101

第1章　緒　　論

シリコンデバイスに代表される半導体集積回路の過去20年間近くにおける進歩は目覚しいものがあり，ＩＣの時代からＬＳＩ，ＶＬＳＩさらにＵＬＳＩへとその集積度は増大し，また，論理回路や演算速度等の性能も同時に著しい向上をとげた。集積度はダイナミックランダムアクセスメモリーの場合を例にとるとほぼ３年に４倍の割合で向上してきた。[1-1] この向上に寄与した技術には回路パターンの微細化，デバイス構造の改良，および，チップサイズの増大等があげられるが，微細パターンの形成を担うリソグラフィ技術の進歩に負うところが最も大きいと考えられる。

現在，開発試作段階にある１Ｍ bit ＤＲＡＭを含めて今迄のＬＳＩ製作のためには主にフォトリソグラフィが使用されてきた。これは，露光光源として波長が 300 ～ 450 nm 付近の近紫外線を用いるものであるが，解像性能を高めるために，その露光方式も等倍のフォトマスクを転写するものから，回路パターン寸法の５倍，あるいは，10倍に拡大したマスク（レティクル）を縮少転写する方式へと移行してきた。今後も集積度向上のための素子微細化の要求が続くものと考えられており，このためには１μｍ以下のパターン形成が必要である。
解像させることは困難であると考えられる。
の紫外線を光源とする替りに，波長の短いＸ線を利用するＸ線リソグラフィ，また，細く絞った電子線を用いる電子線リソグラフィの研究が行われている。電子線リソグラフィは数10ｋＶ程度に加速させ，かつ，収束させた電子線でレジストを感応させるものであり，解像力が高く，また，マスクを必要としないという特長を有しているが，他方，厚膜レジストでは電子の散乱により解像度が低下すること，および，パターンを逐次描画するために時間がかかるなどの欠点もあり，カスタムＬＳＩなどの限られた素子への応用が考えられている。[1-2]

一方，Ｘ線リソグラフィは，電子線描画法を用いて作成した高解像Ｘ線マスクを介して，Ｘ線を一括露光し，マスクパターンを転写するものである。この場合，光の波長が短いためにマスクパターンでの回折，干渉による像の歪みが小さく，また，レジスト中で発生する光電子の拡がりも，電子線露光の場合に比べて，無視できるほど小さいので，きわめて微細なパターンの転写が可能となる。また，一括露光であるため露光時間の短縮に有利であり，現行のフォトリソグラフィ程度の露光生産能力も可能であるとされ，メモリーなどのＵＬＳＩの大量生産への適用が期待されている。

Ｘ線リソグラフィのこのような特長を十分に活かし，これを実用化まで導くためには後述するようないくつかの技術課題を解決しなければならない。この中で，とりわけＸ線レジストの高解像力化，および，高感度化はＸ線リソグラフィの微細性，および，生産性などの性能向上に密接に関係するところである。レジストの性能を高めてゆくには，一方では新しいレジストの合成や既存レジストの改良などレジスト材料自体の研究が必要であるが，他方，レジストを使用する上での様々な処理プロセスに関する研究が重要である。特に，Ｘ線リソグラフィや電子線リソグラフィの場合，従来から使用されているフォトレジストに匹適するような優れたレジスト材料が得られていないために，既存のレジスト材料の特長を活かし，その欠点を改善するためのプロセス研究が極めて重要になってくる。

本研究はＸ線リソグラフィ開発の一環として，主としてレジスト利用の立場から，レジストの物理化学的性質の検討，および，その性能の高度化を行ったものである。本研究では各種レジストの評価を行う中から，ノボラック樹脂を基材とするものに着目した。これはこの種のレジストには次のような特性があり，ＬＳＩ製作などへの実用化に有利であると判断したことによる。第１にはノボラック樹脂の現像溶解性に基づく高い解像能力であり，第２は，耐ドライエッチング性に優れているため，レジスト単層でエッチングマスクとなり得ることである。

本論文の主題はノボラック系レジストのＸ線露光に関するもので，大きく，３つの内容より構成される。第１は既存のノボラック系フォトレジストＡＺ1350ＪのＸ線による感光機構と微細パターン形成特性についてである（第４章）。第２は新たなノボラック系ポジ型レジストＮＰＲの開発とそのＸ線露光特性に関するものである（第５章）。ここで，フォトレジストＡＺ1350Ｊについての研究結果がノボラック系材料の優位性を実証し，新レジストＮＰＲの開発の大きな動機付けになったものである。第３の内容はＮＰＲのＸ線感度を向上させることを目的として，レジストの軟Ｘ線吸収スペクトル，および分光感度に関する研究を行ったものである（第６章）。

尚，本論の記述に先立ち，Ｘ線リソグラフィ，およびレジストについて，本研究内容と関係が深いと考えられる事項を第２章，および，第３章で概説する。

第2章　X線リソグラフィの概要

2.1　緒　言

リソグラフィ（lithography）とは，もともと石版刷を意味する言葉であるが，電子工業では光や放射線に感応する物質（レジスト）を利用して微細なデバイスや回路のパターンを複製，量産する技術を呼ぶのに使われている。ここで，放射線としてX線を用いるものがX線リソグラフィである。X線リソグラフィの原理はマスクパターンを転写するものであり，この点では従来のフォトリソグラフィと類似の手法と云えるが，転写パターンの微細化のために露光波長を短かくしていくアプローチの極限に近いところに位置するものと考えられる。X線転写技術の特長は次の通りである。(1)X線の波長が短いためにマスクパターンでの回折，干渉によるぼけが非常に小さい。(2)電子線露光などの場合に比べて，レジストや下地基板で発生する2次電子の数が少なく，また，その散乱飛程が短かい。このため厚いレジストでも解像度が低下せず，アスペクト比（パターンの高さと幅の比）の高いパターン形成が可能となる。(3)転写露光であるために，電子線のような描画法に比べて単位時間当りの露光生産枚数の向上に有利である。

しかし，これらの特徴を有するX線リソグラフィを実用化へ導くためには，この技術の各構成要素において，それぞれの問題点を解決してゆかねばならない。本章ではX線リソグラフィプロセスの概要と研究課題について述べる。

2.2　X線リソグラフィの工程

X線リソグラフィを用いてＬＳＩを製作する場合，加工する基板材料に応じて，その工程に若干の変更はあるものの，基本的には図2.1に示した工程の繰り返しである。ここで，一般にリソグラフィ技術が受け持つのは被加工基板上にレジストパターンを形成するところまでと考えられており，エッチング工程はまた別の技術分野として研究開発がなされている。以下，各工程についてその目的，あるいは機能を説明する。

(1)塗布前ベーク；被加工基板上に吸着している水滴を除去し，レジストとの接着力を強化するために不活性ガス中などで加熱する。

(2)塗布；試料ウェーハ上にレジスト溶液を滴下し，ウェーハを回転させてレジスト膜を形成する。

(3)プリベーク；塗布膜に残存しているレジストの溶剤を蒸発させて，基板との接着性を向上

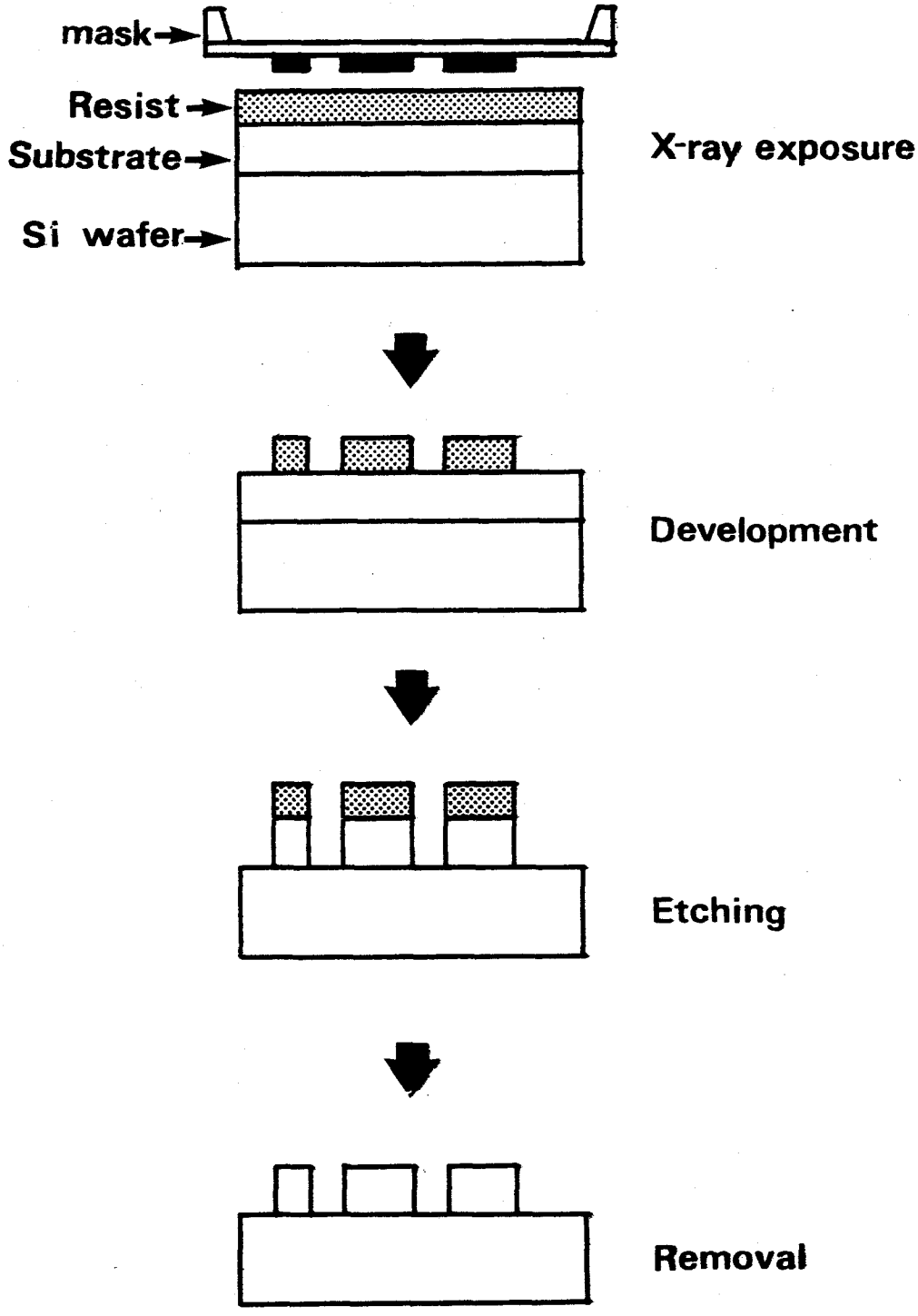


図2.1　X線リソグラフィのプロセスフロー

させるための加熱処理で露光前に行う。

(4)X線露光；X線マスクと基板の位置を合せた後，X線を露光し，レジストを感光させる。

(5)現像；レジストの露光部，あるいは未露光部を選択的に現像液に溶解させてパターンを形成する。

(6)ポストベーク；もともとは化学薬品によるエッチング（ウェットエッチング）においてレジストと基板の密着を良くし，エッチングの加工精度を上げるために行っていた加熱処理であるが，最近はプラズマやイオンを利用したドライエッチングが採用されるようになり，その目的はドライエッチング中にレジストが変質したり変形するのを防止する意味合いが強い。

(7)エッチング；レジストパターンをマスクにして，放電プラズマや加速イオンとの気体反応により基板材料を加工する。“レジスト”という名称はエッチングに対して抵抗し，基板を保護するという意味から付けられたものである。

(8)除去；エッチング加工後の基板表面からレジストを溶解除去し，洗浄する。

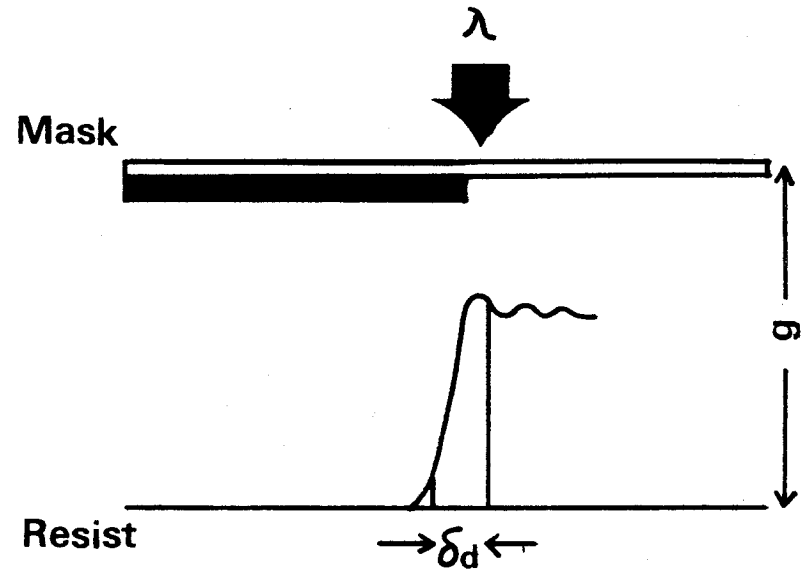
2.3　X線リソグラフィの構成要素

X線リソグラフィに必要な構成要素には，X線源，マスク，アライナー，および，レジストがあり，これらについて簡単に説明する。尚，レジストについては第3章で詳述する。

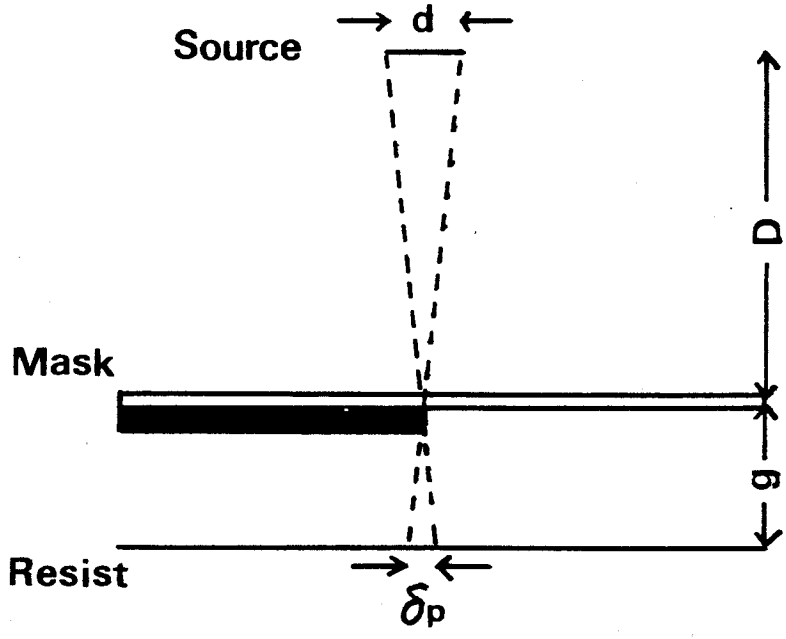
2.3.1　X線源

現在，最も広く使用されている線源は対陰極型[2-1)]と呼ばれ，モリブデンやアルミニウムなどの金属ターゲットを電子ビームで励起して発生する特性X線や制動輻射線を利用するものである。ここで，ターゲットの過熱を防ぐためにターゲットを回転させることが多いが，この回転により発生する振動が原因となって転写精度が低下するのを避けるために，冷却効率を上げてターゲットを固定化する試みもなされている。[2-1)] これらの対陰極線源ではX線発生効率が極めて小さいために，得られるX線強度に制約がある。そこで，よりX線強度が高く，安定な実用線源を目指して，放電によるプラズマ[2-2)]や固体に高出力レーザーを照射して発生するプラズマ[2-3)]に含まれる軟X線を利用する方式のものが開発されつつある。

さらに，最近になって，リソグラフィ用高出力X線源として注目されているのがシンクロトロン放射光（Synchrotron Radiation，ＳＲと略す）である。これは電子を加速するためのシンクロトロンあるいは，その加速エネルギーを安定化した電子畜積リング（ストレージリング）を周回する電子から放出される光で硬X線から赤外線領域までを含む連続光である。放射光を



(a)



(b)

図2.2　X線マスク転写における回折と半影ぼけ

光源に用いた場合，これに含まれる軟X線の強度が現状の対陰極型のものに比較して桁違いに大きい（畜積リングの大きさ，電子の加速条件による）ために，露光時間を大幅に短縮できること，さらに光の平行性が極めて優れているためにマスクとウェーハの間隙などに起因する幾何学的な像の歪みを小さくできること，また膜厚の厚いレジストでも高い解像度が得られるなどの利点が期待されている。

2.3.2　マスク

X線露光に用いるマスクはX線に不透明な吸収体パターン，X線を透過させる基板，および，これらを保持するための枠とから構成される。吸収体の材料としては露光に使用するX線を十分吸収できるものが要求されるが，微細パターンの加工性の面から，一般には金が多く用いられる。吸収体パターンの形成法には，いくつかの方法が提案されているが，基本的には電子線描画法，および多層レジストプロセスの応用により，0.5 μm以下のパターンを高い位置精度で作成する試みがなされている。マスク基板はX線を良く透過させることの他に，吸収体の位置を安定に支持する必要があり，このため，軽元素からなる化合物の中でも，機械的強度が大きく，熱膨張係数の小さい窒化シリコン（Si_3N_4）[2-4]や窒化ホウ素（BN）[2-5]などの薄膜が多く採用されている。本研究で用いたX線マスクの製作方法については第5章で詳しく述べる。

2.3.4　アライナー

アライナーはレジストを塗布したウェーハとマスクの位置を合せる機構を持つもので，一般にはX線源と一体となって露光装置と呼ばれることが多い。X線露光を用いて，実際にLSIを製作するためには何種類かの被加工基板に応じて図2－1に示したような工程を繰り返すことになるが，この時，加工層の相互間でパターンの位置を合わせる必要がある。最小パターン寸法として0.5 μmを含むLSIにおいては，この位置合せ精度として0.1 μm程度が要求されると考えられる。現在，行われている位置合せ方式の原理は従来の紫外線露光で用いられている方式を踏襲したものであるが，合せ精度を向上させるために，それぞれ，マスク，およびウェーハに形成した位置合せ用マークを2重焦点レンズ系を用いて検出する方法[2-6]や，それぞれに回折格子状のマークを作っておき，それらの回折光の重ね合せによって位置合せを行う方式[2-7]などが検討されている。

2.4　X線リソグラフィの特性

フォトリソグラフィなどと同様に，X線リソグラフィの性能は，主として，(i)微細加工性，(ii)位置合せ精度，および，(iii)生産性の3点によって評価されると考えられる。本研究はこの中

で，微細加工性と生産性に主眼をおいて行われたものである。以下に，これらの性能に影響すると考えられる要因とその技術課題について説明する。

2.4.1　微細加工性

X線露光における微細加工性はマスクパターンの転写露光精度，および，レジストの加工性に依存する。レジスト材料については次章で述べることとし，ここでは，転写精度に及ぼす露光諸因子の影響を説明する。

X線転写では，マスクとウェーハを近接させて露光するために，マスク・ウェーハ間隙でのX線回折による影響が考えられる。今，Fresnel回折を仮定した場合，図2.2(a)に示すように入射光強度の1/10の回折強度を持つ位置までの拡がり幅δdは近似的に$\sqrt{\lambda \cdot g}$で与えられる。但し，λは入射X線の波長，gはマスクとウェーハの間隙である。間隙gをどこまで小さくできるかは，今後のアライナー技術の開発に負うところであるが，15〜20μm程度が限界であろうと考えられている。したがって，転写例として，X線波長を0.54nm（Mo Lα特性線），間隙を20μmとした場合，δdは約0.1μm程度と計算される。

次に，対陰極線源のような発散源を用いる場合，線源の大きさに起因する像の拡がり（半影ぼけ）を生じることになる。図2.2(b)に示した幾何学的考察から明らかなように，線源の直径をd，マスクとウェーハの間隙をg，線源とマスクの距離をDとすると，半影ぼけδpは

$$\delta p = \frac{g \cdot d}{D}$$

で表わされる。したがって，半影ぼけの量を小さくして，転写精度を上げるためには，Dを大きくとることが望しいが，レジスト表面での露光強度は逆に減衰するため，現状のX線源強度のもとでは，50cm程度が限界となる。そこで，転写例として，D＝50cm，g＝20μm，および，d＝2mm（対陰極型線源では一般にdは1〜3mmと報告されている）と仮定すると$\delta p = 0.08$μmと見積られる。半影ぼけ（δp），および，回折による拡がり（δp）はレジスト表面上の露光強度が変化している領域であり，現像後のレジストパターンの形状，あるいは寸法精度を劣化させる要因となる。1μm以下を加工対象とするX線リソグラフィにおいて，0.1μm程度の露光強度分布は決して小さいものとは云へず，今後，これらをどこまで小さくできるかが露光技術上の課題である。

2.4.2　生産性

リソグラフィの生産性は所定の工程を完了するのにどのくらい時間を要するかで決まってくるものであるが，一般には露光に費す時間の比率が高いために，1時間当たりに露光できるウェーハの枚数（スループット）で評価されることが多い。したがって，露光時間を如何に短縮

できるかということが，量産適用を可能にできるかどうかにとって重要な課題である。ここで，露光時間はさらに実際にレジストを感光させるのに必要なレジスト露光時間と位置合せやウェーハの搬送などにかかる時間に分類され，後者の部分はアライナーの性能に委ねられるところが大きい。他方，レジスト露光に必要な時間は使用するＸ線源の強度，レジストの感度，およびマスクのＸ線透過率などによって決ってくる。したがって，高輝度Ｘ線源や高感度レジストの開発が重要であることはもちろんであるが，これをより効果的に利用して，スループットの高いリソグラフィシステムにしてゆくためのプロセス技術の開発が大切である。例えば，レジストの感度やマスクの透過率はＸ線の波長によって変わるものであり，より有効な露光波長を見出すためには，レジストの分光感度やマスク材料の吸収スペクトルに関する研究が必要となる。

本研究ではＸ線リソグラフィのスループットを実用レベルまで向上させる目的から，レジストのＸ線感度の向上に主眼を置いた。

2.5　結　言

Ｘ線転写技術は高いスループットのもとに１μｍ以下の微細加工が可能な方法として，将来のＶＬＳＩ製作への適用が期待されている。しかし，この技術の性能を実用レベルまで向上させるためには，Ｘ線源，マスク，アライナー，およびレジストなどの各要素技術の開発が必要である。さらに，これらの要素技術を統合し，総合的なリソグラフィシステムに仕上げてゆくためのプロセス技術の研究が要求される。

第3章　X線レジストの特性と現状

3.1　緒　言

X線リソグラフィの微細性，およびスループットなどの基本性能を高めるためには，前章に述べたような露光技術の開発を行うとともに，優れたX線レジスト材料の開発とその処理プロセスの研究が肝要である。ここで，レジストの評価されるべき特性として，X線感度，解像性，および，耐ドライエッチング性の3つが最も重要なものであるが，これ以外に，含有金属イオンなどによる素子特性への影響や，保存時の経時変化なども考慮しなければならない。本節では，感度，解像性，耐ドライエッチング性の基本特性の評価基準，および既存レジストの性能についての現状を述べる。

3.2　レジストの基本特性

3.2.1　X線感度

フォトレジストと同様，X線レジストもX線を照射した部分が現像液に可溶化するポジ型と，反対に照射した部分が不溶化するネガ型に分類される。レジストの感度を評価するのに，通常，図3.1に示すような露光量と現像後の残存レジスト膜厚の関係曲線（露光特性または感光曲線などと云う）が用いられる。[3-1] ポジ型レジストの場合，その感度（Sp）は，通常，図3.1に示したように，1 μm程度の膜厚のレジストを現像処理によって溶解除去するのに必要なX線露光量で表わされる。一方，ネガ型レジストの感度（Sn）は現像後に残存する膜厚が塗布膜厚の50～60％となるのに必要な露光量で示されることが多い。しかし，これらの値はあくまでレジスト間の感度比較のための基準を与えるものであり，実際にＬＳＩなどの微細パターンを転写して良好なレジスト像を形成する場合，その最適露光量は塗布膜厚やパターン寸法などに応じて変ってくるものである。

レジストのX線に対する感度はX線の持つエネルギーを吸収する能力と吸収したエネルギーを主鎖の分解や架橋などの反応に利用できる効率によって決まると考えられる。レジストのX線吸収係数を近似的にレジストの構成原子の吸収係数から見積ると，例えば，ＰＭＭＡのように，Ｃ（炭素）とＨ（水素）とＯ（酸素）だけから構成されているものの線吸収係数（μm^{-1}）は，波長が5 nm 付近のX線に対して，およそ，0.02程度である。このことは，1 μm厚さのレジストに吸収されるX線エネルギーは照射した全エネルギーの5％にも満たないことを示し

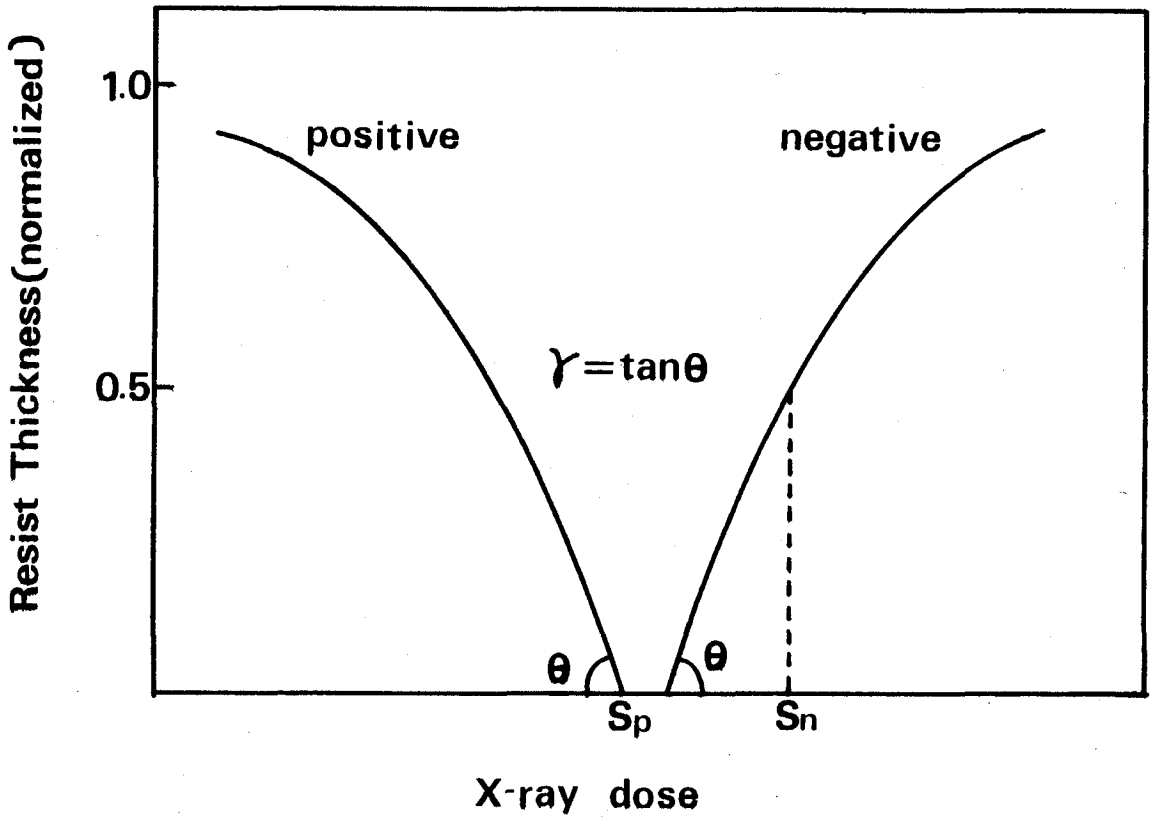


図3．1　X線レジストの感度およびr値

ており，フォトレジストの紫外線に対する吸収率（一般に50％以上）に比べると吸収能力が極めて小さいことがわかる。そこで，高感度レジストを開発するための１つのアプローチとして，重金属やハロゲンなどのX線吸収能の高い元素をレジストポリマーに取り入れる試みがなされている。

一方，レジスト分子の中で生ずる反応の効率を示す指標として，放射線化学で次のように定義されているG値[3-2)]を用いることができる。

$$G = \frac{\text{反応(生成)した分子数}}{\text{吸収したエネルギー (eV)}} \times 100$$

G値とは吸収された放射線のエネルギー 100 eV 当りに反応，あるいは，生成した分子数を示す値である。X線や電子線用レジストの場合，分子量の大きさの違いによる現像液への溶解性の差を利用したものが多く，したがって，G値として，100eV当りのX線エネルギーによって生ずる高分子の主鎖切断や架橋の数が問題とされる。いくつかのレジストについて，G値は求められているが，レジストの分子構造とG値の関係などについては未だ不明な点が多い。また，G値が露光するX線の波長にどのように依存しているかということは，レジストの感光機構を解明する上で重要な手掛りを与えるものであるが，現在のところ，これに関する実験結果は報

告されていない。本論文の第6章に記述した内容は，このような背景に立ち，シンクロトロン放射光をX線源に用いて，レジストの感度やG値の露光波長依存性に関する研究を行ったものである。

3.2.2　解像度

レジストの解像度の評価基準は，前述の感度に比べて，統一されていないきらいはあるが，最近の傾向としては，現像後のパターン観察において，2本以上等間隔で並んだ線と線の間隙が区別できる限界の線幅をいうことが多い。但し，レジストの膜厚によって，この解像度は違ってくるものであり，あくまで解像限界を追求する場合には，極力，膜厚が薄い条件で評価を行うべきであるが，実際には素子製作におけるエッチング用マスクとしての機能を考慮すると，0.7～1 μm程度の膜厚下で評価するのが妥当であると考えられる。

解像度は一般に，図3.1に示した露光曲線の傾き（一般にγ値と呼ぶ）の大きさから判断することができる。[3-3)] すなわち，γ値が大きいということは，露光量の変化に対する現像速度，あるいは溶解度の差が大きいわけであるから，露光部と未露光部の境界付近での現像後の膜厚のコントラストが高くなり，その結果，解像度が高くなるというものである。現像時の溶解性が主としてレジストの分子量に依存している場合，分子量分布が小さいものほど，換言すれば，分子量ができるだけ揃っているものほど，γ値が高くなる傾向にあり，解像度の高いレジストが多い。しかし，この関係は感光機構が分子量変化型で，相互に類似な分子構造を持つレジストに限って通用するものであり，異なる種類のレジストの間においては，分子量分布と解像度に明瞭な関係は見い出されていない。また，上に述べたγ値は現像処理を行った後のレジスト膜厚を測定して得られる値であり，露光量変化に対する現像溶解性の巨視的なコントラストを与えることはできるが，現像途中での現像液とレジスト高分子の相互作用，あるいは，露光部と未露光部の界面の様子などについては何の情報も与えていない。

レジスト加工の微細化が進み，1 μm以下の解像を対象とする場合，上述したような現像過程を調べることにより，解像度を制約する因子を明らかにしてゆく必要があると考えられる。

3.2.3　耐ドライエッチング性

リソグラフィにより形成したレジストのパターンは，次に，基板のエッチング加工を行う時のマスクとして働くことは前に述べた。集積回路製造の初期の頃のエッチングには，主に，酸やアルカリなどの薬品を用いて基板を溶解させる方式（化学エッチング，またはウェットエッチングと呼ばれる）が行われていた。しかし，この方式では，レジストと基板の間にエッチング液が浸透し，レジスト被覆部にまで基板のエッチング（サイドエッチング）が及んでしまう

ため，加工寸法の精度を低下させる大きな要因になっていた。

そこで，これらの化学薬品を使用する替りに，反応ガス中で放電させてプラズマを発生し，これに含まれるラジカルやイオンなどの活性種を用いてエッチングを行う方式（ドライエッチング）[3-4] が開発され，現在はほとんどの基板の加工に採用されている。最近では，特に厚膜の基板などを精度良く加工する目的から，イオンの指向性を高めて，サイドエッチングをできるだけ小さく抑えた反応性イオンエッチングが取り入れられている。

これらのドライエッチングを利用して，高精度に基板を加工するためには，レジストがドライエッチングの雰囲気に対してできるだけ安定であることが望まれる。すなわち，エッチングの最中に，レジストの膜厚が減少したり，あるいは，レジストパターンが変形したりすることによって，基板の加工形状に影響を与えないことが要求される。

ドライエッチング雰囲気には加速エネルギーを有するイオンや中性ラジカルなどの反応性に富んだ活性粒子の他に，電子線やX線などの放射線も発生することが知られている。[3-5] また，エッチング時には，かなりの熱が発生することも報告されている。フォトリソグラフィ用に使用されていたレジストの多くは，難燃性高分子として知られるノボラック樹脂や環化ゴムを主成分しており，十分な耐ドライエッチング性を有していた。しかし，電子線リソグラフィやX線リソグラフィで使用するレジストは基本的に，放射線に対する感応性が高いために，ドライエッチング雰囲気に不安定な材料が多く，これらのリソグラフィを実際の素子製作などの研究開発に適用する上で大きな問題となっている。これに対し，レジストの処理プロセスの工夫により，耐ドライエッチング性を向上させる方法がいくつか提案されている。例えば，それぞれのリソグラフィでレジストのパターンを形成した後で，イオンや遠紫外線などをある条件のもとに照射することにより，パターンに変形を与えることなく，レジストを硬化させて，耐ドライエッチング性を向上させたという報告がある。[3-6] 既存レジストの耐ドライエッチング性を改善してリソグラフィプロセスの実用化を図る上では，このような方法も検討してゆく必要があろう。しかし，このような方法では必然的にレジスト処理工程の複雑化は免れ得ず，また，放射線の照射に伴なう基板への損傷の有無なども慎重に検討しなければならない。したがって，基本的には，感度，解像度と合わせて，耐ドライエッチング性にも優れたX線レジスト材料の開発が急務である。

3.3　既存レジストの現状

X線リソグラフィに用いられる露光エネルギーは，電子線のそれに比較してかなり低いが，

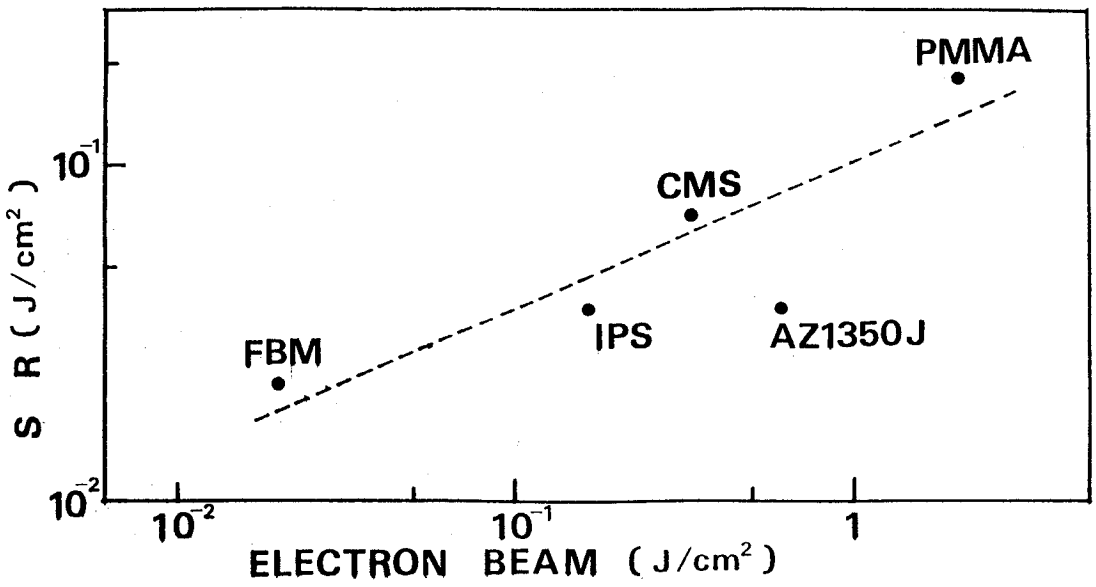


図3.2　各種電子線レジストのシンクトロン放射光に対する感度

レジストの感光に直接関与しているのは，主にこれらの放射線が吸収されて発生する2次電子であるため，電子線レジスト材料は，そのままでもX線レジスト材料になりうる。事実，X線リソグラフィのプロセス研究用に電子線レジストが使用されることが多い。そこで，本研究の予備検討として，これらの電子線レジストを含めて，いくつかの既存レジスト材料のX線露光特性と耐ドライエッチング性についての評価を行った。露光実験は東京大学原子核研究所の電子シンクロトロンからの放射光（ＳＲ；Synchrotron Radiation）をX線源として用いて行った。この実験方法は次章のフォトレジストＡＺ1350Ｊの露光特性のところで述べる。各レジストの感度，および，耐ドライエッチング性の評価結果をそれぞれ，図3.2，および，図3.3に示す。耐ドライエッチング性はアルミニウムの反応性イオンエッチングの処理条件下でのレジストの膜減りから評価した。本節では，これらのレジストを中心に既存レジストの性能についてその現状を説明する。

3.3.1　ネガ型レジスト

分子内にエポキシ基を含む高分子はX線などの放射線の照射により，エポキシ基が開環し，他の開環したエポキシ基と架橋反応を起す（図3.4(a)）。この結果，高分子は網目状の3次元構造をとるようになり，現像液に不溶化する。この反応を利用したレジストとして代表的なものにはポリグリシジルメタクリレート（ＰＧＭＡ）[3-7]，および，ＰＧＭＡの基板への接着性

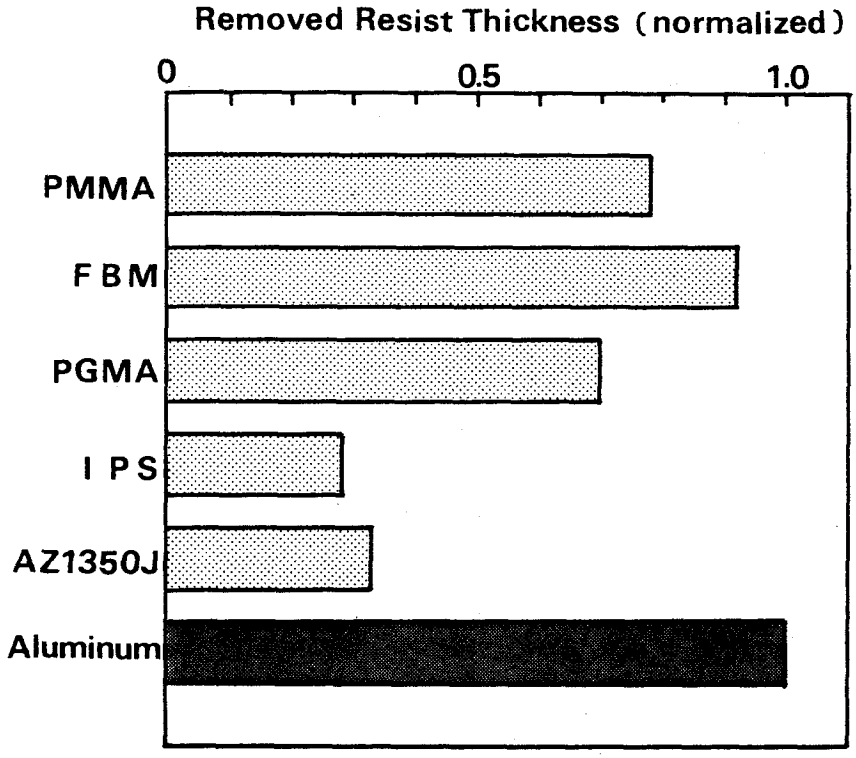
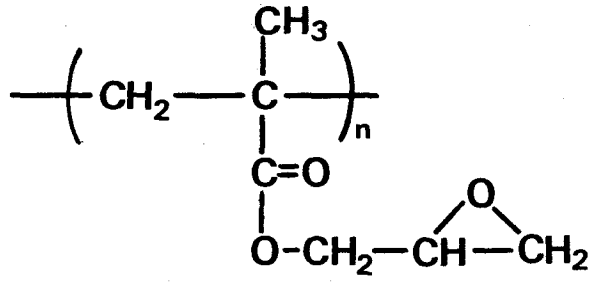
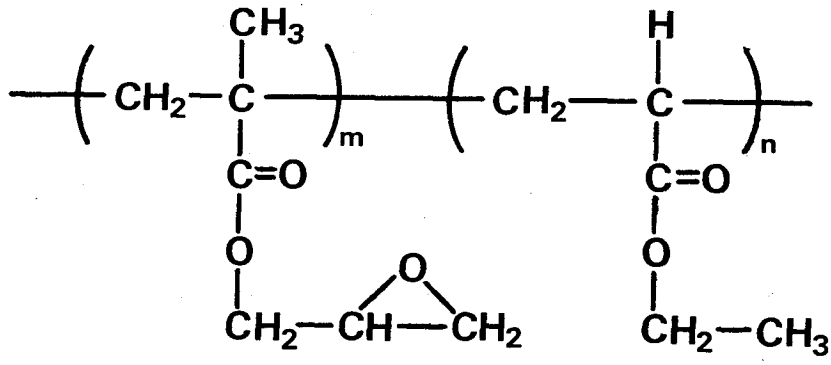


図3.3　各種レジストの耐ドライエッチング性

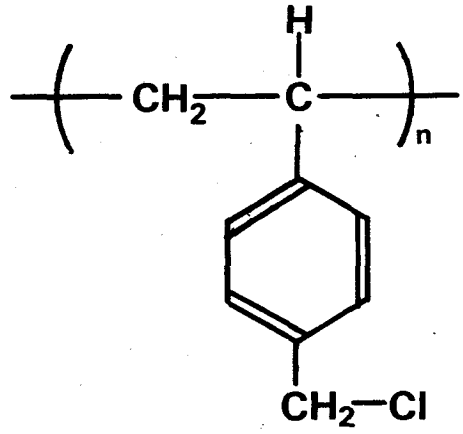


(a)　PGMA

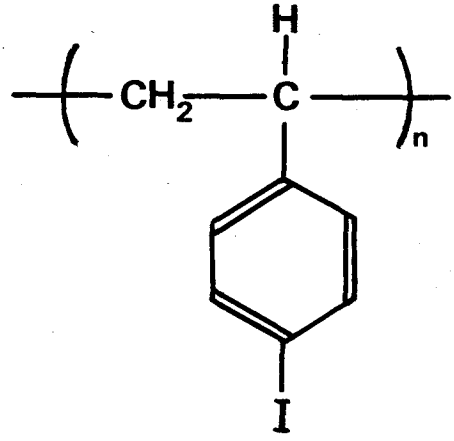


(b)　P(GMA-co-EA)

図3.4　エポキシ系ネガ型レジストの分子構造



(a)　CMS



(b)　IPS

図3.5　ポリスチレン系ネガ型レジストの分子構造

を向上する目的でエチルアクリレートと共重合したP（GMA－CO－EA）[3-8]（図3.2(b)）がある。これらは，いづれもX線に対する感度は高い（5～20mJ／cm²，λ＝0.83nm）が，解像度が低いため，1μm以下の加工には適さないと考えられている。また，これらは，耐ドライエッチング性も十分でない。

ポリスチレンは，X線の照射を受けて不溶化するが，その感度が低すぎる点で実用性に欠けていた。感度を向上させるためにポリスチレンのパラ位の水素原子を置換したクロロメチル化ポリスチレン（CMS）（図3.5(a)）[3-9]が開発されており，8mJ／cm²（λ＝0.54nm）の感度が報告されている。同じく，パラ位の水素をヨウ素で置換したヨウ素化ポリスチレン（IP

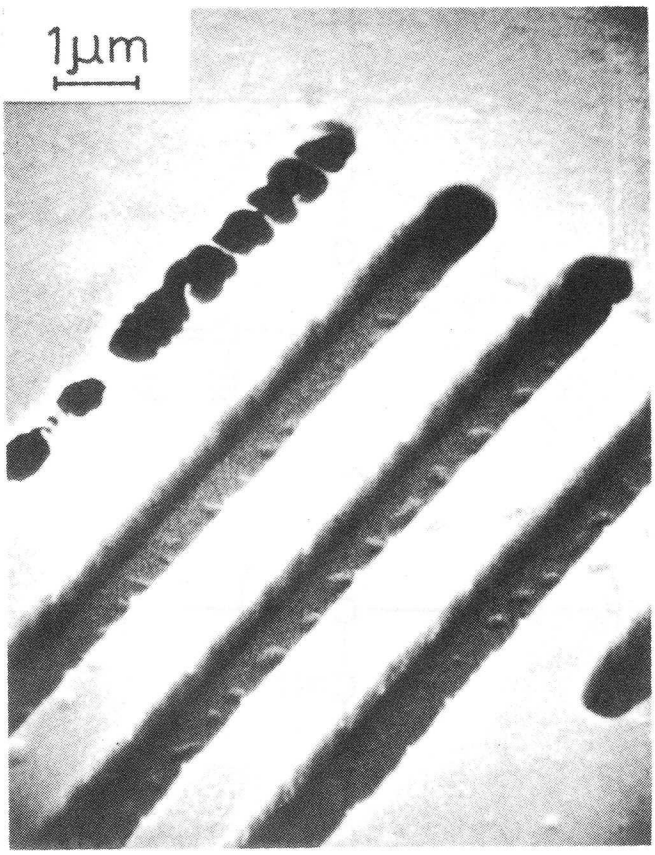
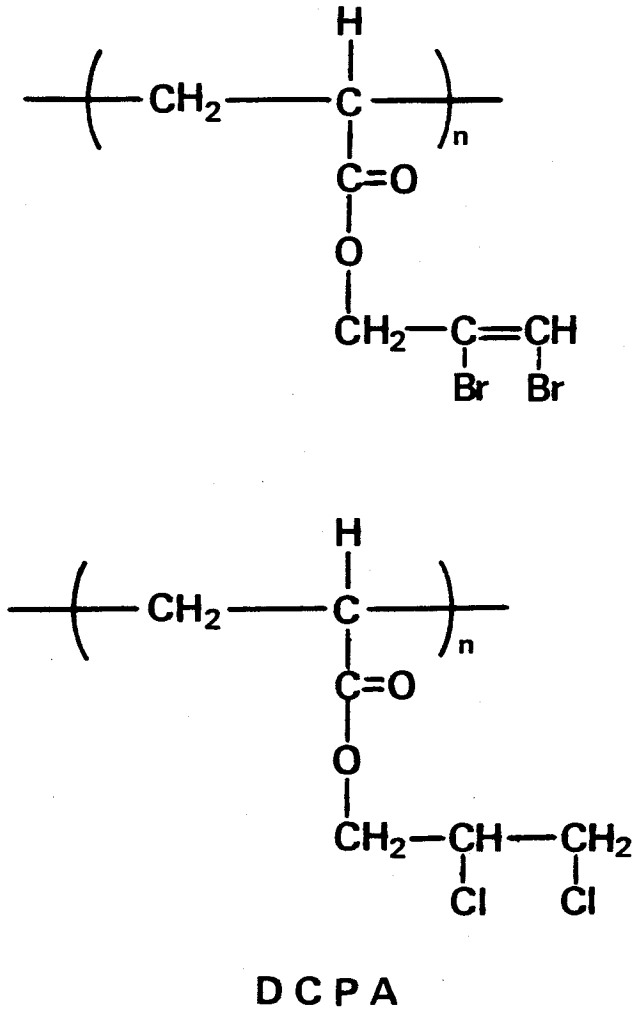


図3.6　ＩＰＳの現像膨潤による解像不良

Ｓ）（図 3.5(b))[3-10] は，放射光露光の結果，図 3.2 に示すようにＣＭＳとほぼ同等の感度を示した。これらのポリスチレン系レジストは共にドライエッチング処理に安定であり，アルミニウムなどの反応性イオンエッチングに対しても，フォトレジストのＡＺ1350Ｊと同程度の耐エッチング性が確認された（図 3.3）。ポリスチレン系レジストが耐ドライエッチング性に優れている理由として，ポリスチレンの中に含まれているフェニル基（ベンゼン環）がイオンなどの有するエネルギーを効果的に吸収するためであるという考え方が出されているが，未だ，経験論の域を出ず，さらに，分子構造と耐ドライエッチング性についての電子論的立場に立った研究が必要である。

Ｘ線などの放射線照射によるこれらのポリスチレン系レジストの不溶化機構はフェニル基を介しての架橋反応であると考えられている。架橋反応により分子量が無限大の網目構造をとるようになると，有機溶媒などの現像液に完全に不溶化（ゲル化）する。しかし，現像液は架橋した高分子の網目を通って浸透し，低分子量成分を溶解させると同時に，不溶化した部分の体積を変動させる。この現象は高分子の膨潤と呼ばれている。図 3.6 はＩＰＳを放射光でマスク



DCPA

図3.7　ポリアクリレート系ネガ型レジストの分子構造

転写露光した後，現像して得られたパターンの写真である。レジストは解像している箇所も見られるが，一部でひげ状の突起により解像不良となっている。これは架橋反応型のネガレジストが現像液に膨潤した時に発生する特有の形状である。

ポリアクリレート系材料は放射線の照射により，α位の水素がとれて架橋する（図3.7）。この材料のX線に対する感度を高めるために，X線吸収材としてハロゲン化合物を側鎖に導入したものが評価された。この中で，ポリ2.3－ジクロロ－1－プロピルアクリレート（DCPA）の高感度（13mJ，λ＝0.44nm)が着目され，[3-11] さらにP（GMA－CO－EA）との混合物が開発され，DCOPAという名称が与えられている。5mJ／cm²（λ＝0.44nm）の高感度が確認されているが，[3-12] 耐ドライエッチング性が低いために，多層レジストプロセスの上層などへの適用に限られている。架橋反応によるネガ型であるので，やはり，現像時の膨

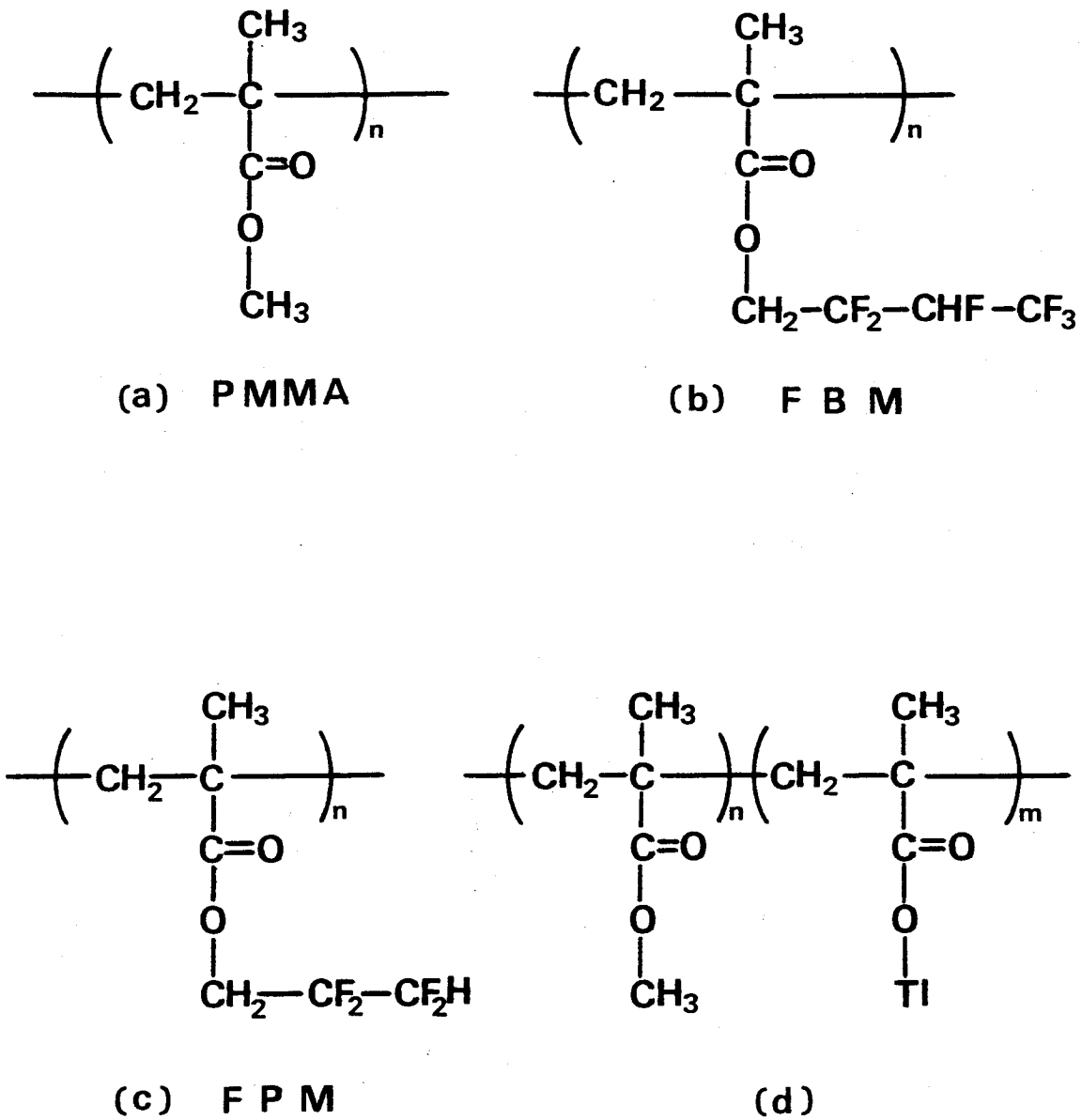


図3.8　ポリメタクリレート系ポジ型レジストの分子構造

潤によって解像度は制約を受ける。膜厚0.5 μm程度の薄膜の条件では0.5 μmパターンの解像は可能であるが，膜厚が厚くなるにつれて，解像度は急激に悪くなるものと考えられる。

3.3.2　ポジ型レジスト

ポリメチルメタクリレート（PMMA図3.8(a)）は放射線感応性高分子として古くから知られ，X線，あるいは，電子線リソグラフィ用ポジ型レジストの標準材料として使われてきた。[3-13),3-14)] 解像度は極めて高く，図3.8に示したように，放射光露光により，レジスト膜厚が3 μmの条件で，幅0.2 μmのパターン形成が可能である。しかし，感度が極めて低いことと，（0.5～1 J／cm²）耐ドライエッチング性に欠けることがこのレジストの実用化に対する大きな問題点

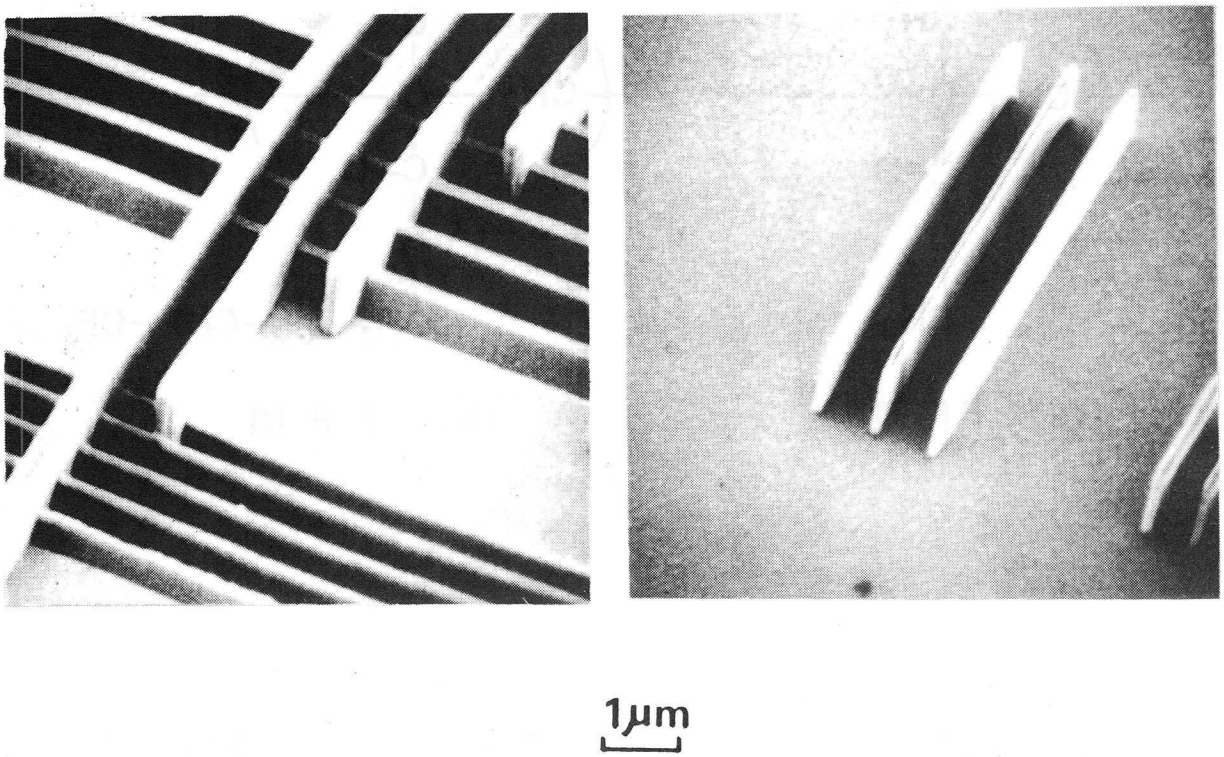


図3.9　シンクロトロン放射光の利用によるＰＭＭＡのパターン転写例
レジスト厚；３μｍ

であるとされ，特に感度の向上に向けて，いくつかの材料上の工夫が試みられている。

側鎖のエステルのメチル基をフッ素を含むアルキル基で置換したポリヘキサフルオロブチルメタクリレート（ＦＢＭ，図3.8(b)），および，ポリテトラフルオロプロピルメタクリレート（ＦＰＭ，図3.8(c)）が検討され，Ｘ線感度として，それぞれ，52mJ（λ＝0.54nm），および，64mＪ（λ＝0.54nm）が報告されている。[3-15] ＦＢＭについて放射光露光を行った結果，ＰＭＭＡの約10倍の感度を示した（図3.2）。

ＰＭＭＡにメタクリル酸を共重合化したＰ（ＭＭＡ－ＣＯ－ＭＡＡ）は感度が150mJ／cm²（λ＝0.83nm）まで向上し，さらにＭＡＡの水素をタリウムで28%置換すること（図3.8(d)）によって，感度は24mＪ／cm²（λ＝0.83nm）に向上するという報告がなされている。[3-16]

これらの高感度化されたＰＭＭＡ系材料の主鎖の分子構造はＰＭＭＡと変っていないため，耐ドライエッチング性の大幅な改善は期待できない。解像度も１μｍ以下の解像は可能であるものの，ＰＭＭＡと同等レベルには達していないようである。これは，主に共重合化，あるいは，ハロゲン置換などによって材料自身の溶解性が増し，露光部と未露光部の現像速度比が低下したためと考えられる。

ポリオレフィンスルフォンは主鎖のＣ－Ｓ結合の結合エネルギーが低く，主鎖切断型の挙動を示す。この系列に属すＸ線レジストとしてはポリブテン－１－スルフォン（ＰＢＳ），および，ポリ－２－メチル－１－ペンテンスルフォン（ＰＭＰＳ）などが検討され，ＰＢＳは94mＪ／cm²（$\lambda = 0.44$nm)の感度が報告されている。[3-17] これらは露光しただけで膜厚の減少を生じるほど，分解生成物の蒸発性が高く，ドライエッチングに対する耐性も極めて低い。KaplanはＰＭＰＳの側鎖の異なる炭素原子に結合する水素を塩素で置換し，それぞれの感度を評価した結果，塩素の置換位置によって感度は著しく変化し，ある置換位置のものは逆に置換しないＰＭＰＳより感度が低下してしまうという興味ある事実を報告している。[3-18] この結果は，レジストの中にＸ線吸収能の高い原子や分子をただ単に導入するだけでは，必ずしも感度は向上しないことを示唆するものであり，今後の高感度レジストの研究の方向付けに大きな影響を与えるものである。

現在迄に報告されているレジスト材料の総数は100以上にものぼり，それぞれにその特徴を持っているが，大きく分類した場合には，おおむね，上述した種類のいづれかに入るものと考えられる。また，多くの材料が高分子であるのに対し，カルコゲナイド系の無機物質を用いたレジストが提案されているが，[3-19] Ｘ線感度が極めて低く，リソグラフィプロセスの研究には供し得えないと考えられるのでここでは触れない。

以上に述べたように，Ｘ線用，あるいは電子線用として提案されているすべてのレジストは主鎖の分解，あるいは，架橋反応による分子量の変化を利用したものであり，このことが必然的に，ポジ型の場合には耐ドライエッチング性の欠如，また，ネガ型の場合には，膨潤による解像力への制約を招く原因になっていることがわかる。したがって，感度，解像度，および，耐ドライエッチング性の３つの特性をすべてにわたって満足させるためには，レジストの分子設計の中に，上述したような分子量変化型とは基本的に異なる新たな感光機構，あるいは現像機構のアイデアを導入する必要があると考えられる。

3.4　結　言

Ｘ線レジストはＸ線リソグラフィの微細性，およびスループットを決める重要な要素である。Ｘ線レジストに要求される諸特性のうち，最も基本的なものは感度，解像度，および耐ドライエッチング性である。現状では，Ｘ線リソグラフィを用いたＬＳＩ製作に向けて，これらの特性をすべて実用レベルまで備えているレジストは見出されていない。今迄に開発されているＸ線露光用レジストのうち，ポジ型のものは高分子の主鎖切断，また，ネガ型のものは架橋反応

と，いづれも分子量変化による現像液への溶解性の変化を利用している。

このため，ポジ型では感度と耐ドライエッチング性の相反性，また，ネガ型では現像液への膨潤による解像力の低下を生じる結果となっている。したがって，上記の特性をすべてにわたってバランス良く満足させるようなX線レジストを開発するためには，従来のような分子量変化型ではなく，何らかの新たな感光機構，あるいは現像機構を導入する必要がある。

第4章　ノボラック系フォトレジストＡＺ1350Ｊの Ｘ線露光特性

4.1　緒　言

前章に述べたように，既存のＸ線露光用レジストは高分子主鎖の切断，あるいは，架橋反応による分子量の変化を利用したものであり，このことが，ポジ型レジストでは耐ドライエッチング性の不足，また，ネガ型では解像度の低下を生じる原因となっている。したがって，高感度，かつ高解像度で耐ドライエッチング性にも優れたレジスト材料を開発するためには従来のような分子量変化型とは異なる，新たな感光機構に基づいた分子設計を取り入れる必要がある。

ここで，従来からポジ型フォトレジストとして広く使用されているＡＺ1350ＪやＯＦＰＲ８00等の紫外線に対する感光機構，および現像機構に着目することができる。これらのレジストは耐ドライエッチング性に優れたノボラック樹脂が基材となり，さらに感光剤としてジアゾ化合物が含まれている。この感光剤はそれ自身でノボラック樹脂が現像液に溶解するのを阻止する機能を持っているが，紫外線露光により光化学変化を起こすと溶解阻止能力が失われ，レジストは現像液に可溶化する。以上がポジ型としての作用原理であるが，これらのフォトレジストを既存のＸ線露光用レジストと比較すると次のような特徴を挙げることができる。第一は感光剤と基材の２成分から構成されており，それぞれが，感光機能と耐ドライエッチング機能を別々に担っているために，感度を損わずに耐ドライエッチング性を上げることが可能であると考えられる。

第二は，感光機構が感光剤の化学構造変化を利用しており，分子量の変化を伴わないために現像膨潤を生じることがなく，高解像性に有利である。このようなフォトレジストの特性がＸ線露光に対しても有効であるのか，または，別の新たな性質を示すものかどうかについては非常に興味のあるところである。

現在迄に，ノボラック系フォトレジストについてのＸ線露光特性を調べた報告はなく，電子線描画によるパターン形成例が報告されているのみである。[4-1)] 電子線描画では通常の紫外線露光に比べて，パターンのコントラストが低いという結果が報告されているが，その原因については詳しく検討されていない。

本章では，上記の動機と背景に立ち，ノボラック系フォトレジストの代表であるＡＺ1350Ｊを選びそのＸ線による感光機構と微細パターン形成について，検討を行った結果を述べる。

4.2　実験方法

4.2.1　レジスト処理条件

試料に用いたレジストはShipley 社製ＡＺ1350Ｊである。スピン塗布法により，シリコンウェーハ上に塗布した。検討した膜厚の範囲は１～２μｍである。塗布後，プリベークを80℃，20分間，大気中で行った。現像液には専用現像液ＡＺ developer（Shipley社製）を水で希釈し，濃度を変えたものを用いた。ＡＺ developerはNa_2PO_4を主成分とする強アルカリ水溶液である。現像時の温度は恒温水槽を用いて，25±0.5℃に制御した。現像に引き続いて，リンスを水中で行った。ポストベークは100℃，20分間，大気中で行った。

4.2.2　露光方法

(1)Ｘ線露光

Ｘ線源には東京大学原子核研究所の電子シンクロトロンからの軌道放射光[4-2)]（ＳＲ；Synchrotron Radiation）を利用した。軌道を周回する電子の加速エネルギーは１GeV，電子電流は50～80mAの条件で行った。レジストを露光するための試料室はシンクロトロンの電子軌道より約10ｍ離れた地点で，放射光取り出し用の真空排気ダクトに接続した。試料室はターボ分子ポンプにより排気し，露光は3×10^{-4} Pa以下の真空度で行った。放射光は電子の軌道円

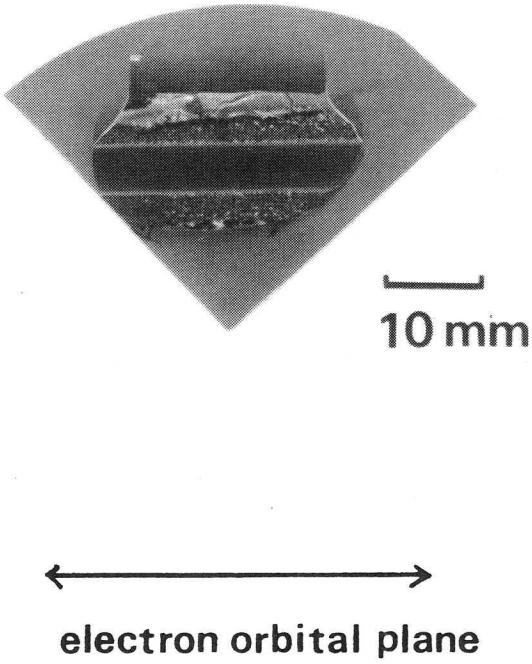


図4.1　放射光ビームの光強度分布　レジスト；CMS

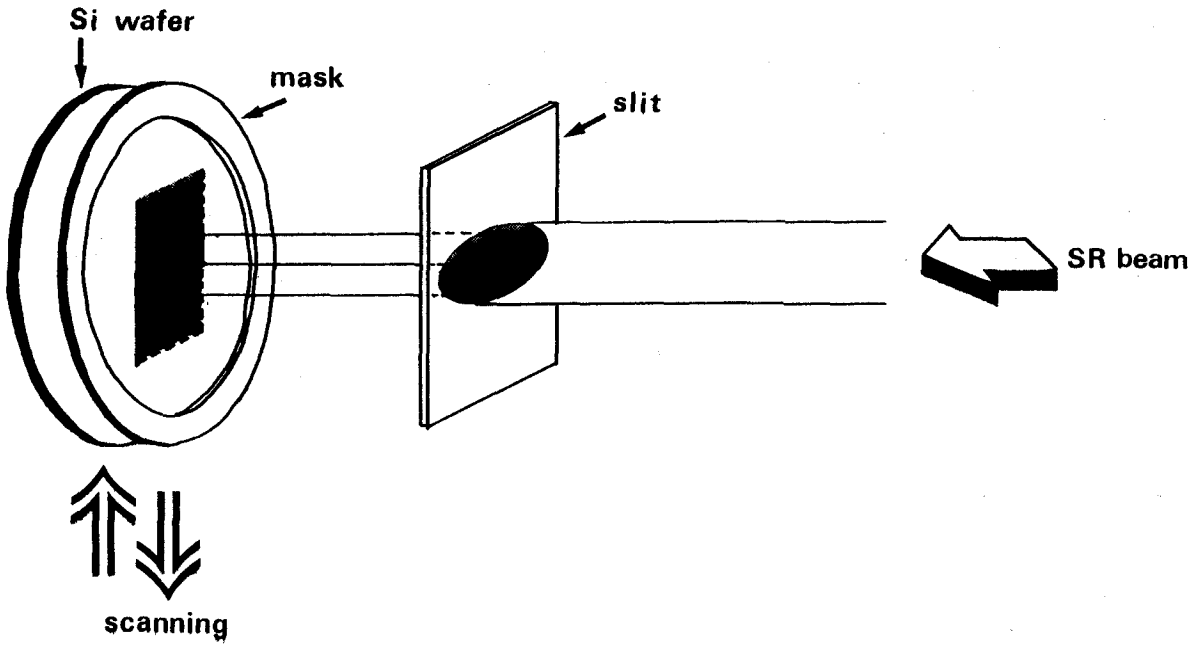


図4.2　シンクトロン放射光の露光方法

の各点から接続方向を軸とする，ごく狭い角度内（半角という）に集中して放射され，加速エネルギーが1GeVの場合では，半角は約0.5 m radである。[4-2)]放射光は対陰極X線源に比べて，X線強度が桁違いに大きいことに加えて，このように光の指向性が極めて良いことから，レジストの解像限界の究明に適している。図4.1は放射光の強度分布を調べる目的でレジスト（CMS）に露光して，現像を行った外観写真である。放射光の強度は電子の軌道面方向には一様な分布となっているが，軌道面と垂直方向には，著しい分布が見られ，5㎜程度の幅の中に光の強度が集中していることがわかる。そこで，レジスト表面の所定の領域に均一に放射光を露光するために，ウェーハ試料を放射光の光軸と垂直方向に走査させるようにし（図4.2），その走査速度の調整により露光時間を制御した。放射光の光強度（フォトン数／s・㎠）はシンクロトロン内の電子の加速エネルギー，軌道半径，および，軌道電子の電流によってきまるものであり，ここでは，加速エネルギーを1 GeV，軌道半径を4mとすると，放射光のスペクトルは図4.3のようになる。同図には，X線マスクのメンブレンに用いているポリイミド膜（3 μm厚）を透過した後のスペクトルを合せて示す。ポリイミド膜に含まれる炭素や酸素などの吸収により，1 nm付近より長波長成分の光強度が著しく低下していることがわかる。したがって，レジストへの露光実験はマスクパターンの転写に限らず，すべて上記ポリイミド膜を介在させて行うようにした。レジストへの露光量は露光時のシ

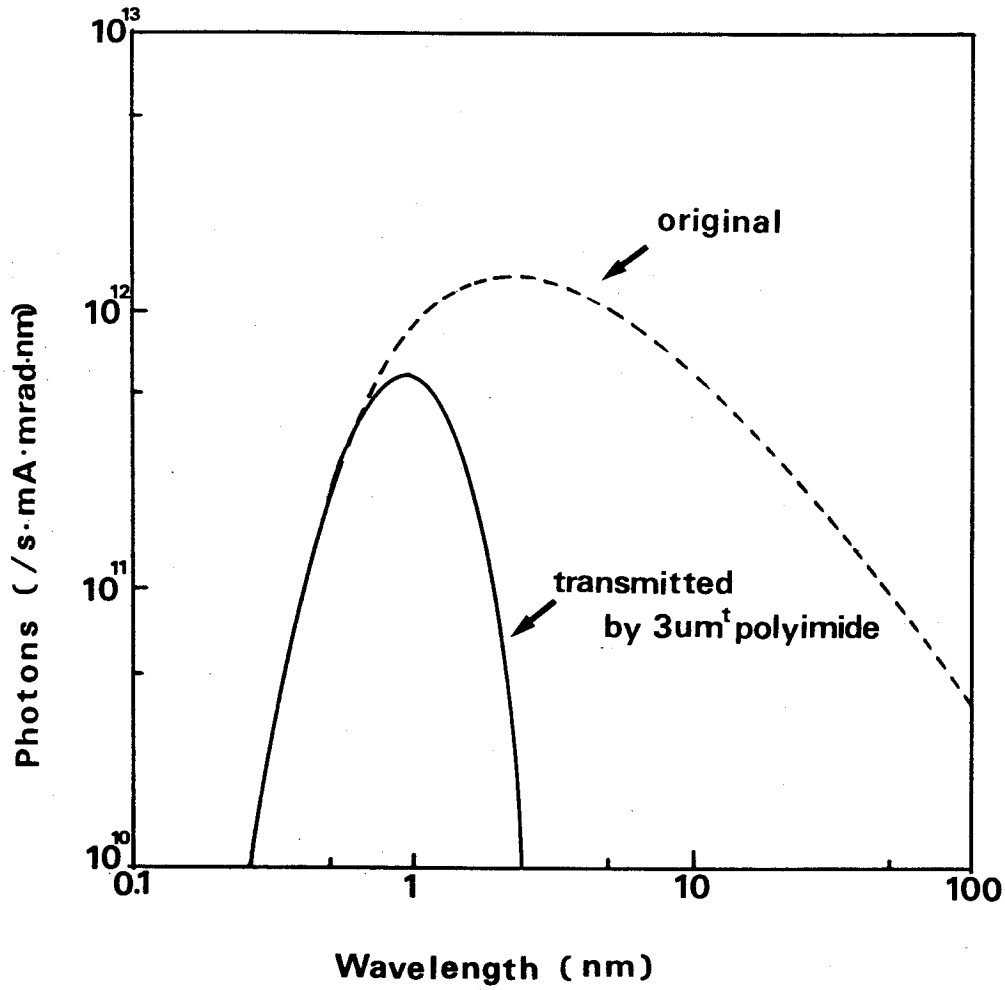


図4.3　シンクトロン放射光のスペクトル（東大原子核研究所）
電子エネルギー；1 GeV　軌道半径；4 m

ンクロトロンの軌道電流（A）と露光時間（s）の積算値から評価した。

(2)紫外線露光

フォトレジスト露光用アライナー Cobilt2800Hに設置されている，超高圧水銀ランプを光源に用いた。放出される光は 365 nm, 405 nm, 435 nm を主波長とする線スペクトルから構成され，全体での露光強度は20mW／cm²であった。

4.2.4　測定評価方法

X線および紫外線露光によるレジストの分子構造変化を解析するために，レジスト膜の赤外吸収スペクトルを観測した。赤外分光器はフーリエ変換型赤外分光器FTS－20（Digilab 社製）を使用した。下地基板にはシリコンウェーハ（比抵抗10Ω，P型，400 μm厚）を用い，ダブルビーム法により，基板上にレジスト試料の塗布されているものと，基板のみのものを同

時に測定し，試料の吸光度，あるいは，透過率を求めた。

レジスト膜厚の測定は多重反射干渉式膜厚測定装置ＦＴＡ（ＩＢＭ社製）により行った。レジストパターン形状の観察には走査型電子顕微鏡Ｓ 310（日立製）を使用した。

4.3　結果と検討

4.3.1　ＡＺ1350Ｊのｘ線に対する露光現像特性

放射光によるＸ線露光量（軌道電流×露光時間）と各種現像液濃度におけるＡＺ1350Ｊの現像後の残存膜厚比（塗布膜厚に対する）の関係（露光曲線）を図4.4に示す。通常の紫外線露光の場合では，現像液として，ＡＺ developer の30％程度の希釈液を用いているが，この放射光露光に際しては，70％以下の濃度の現像液では，露光量を20Ａ・ｓまで増やしてもレジストの溶解はみられなかった。このことは紫外線露光部に比べて，Ｘ線露光部の現像液に対する溶解性が著しく低いことを示すものである。

次に，90％濃度の現像液を用いた時のＸ線露光部（露光量；2.5Ａ・ｓ），および，未露光部のレジスト膜厚の現像時間依存性を図4.5に示す。この場合，現像液の溶解力が高いために，未露光部の膜厚減少が無視し得ぬほどのものとなり，未露光部と露光部の溶解速度比はおよそ

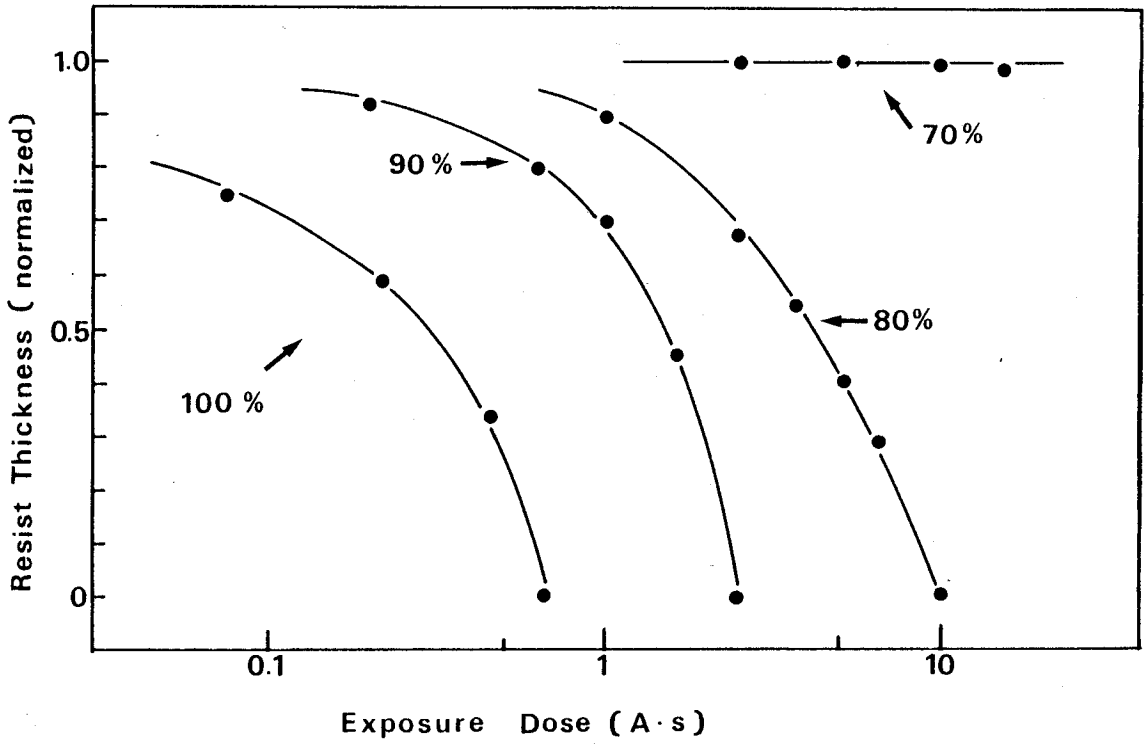


図4.4　ＡＺ1350ＪのＸ線露光曲線

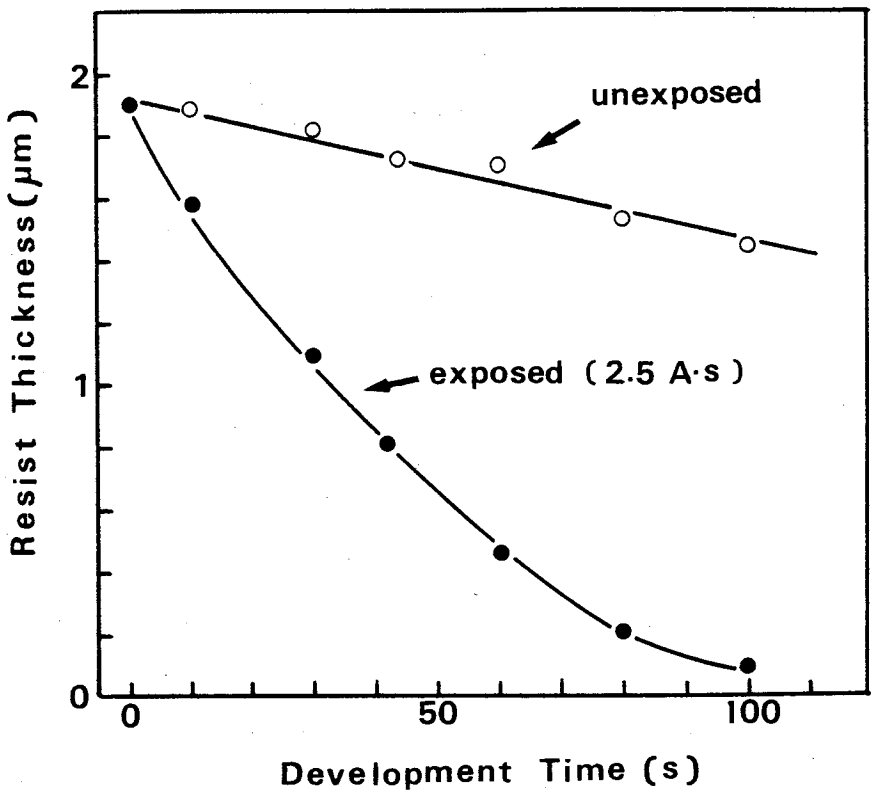


図4.5　X線露光を行ったＡＺ1350Ｊの現像特性
現像液；ＡＺ developer　90%水溶液

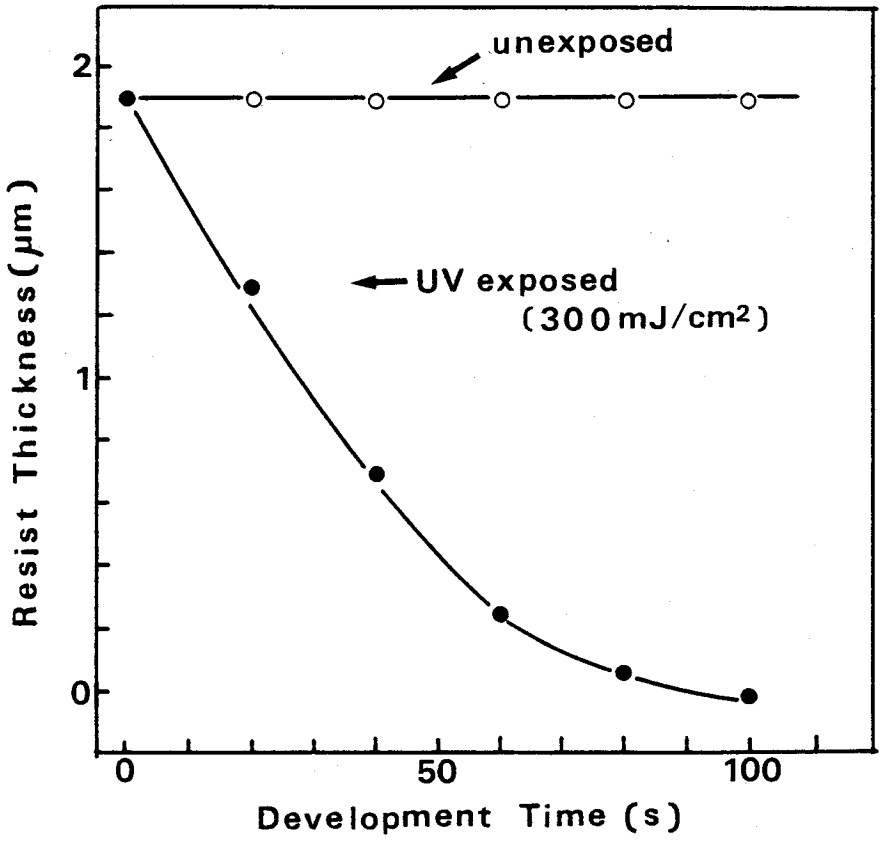
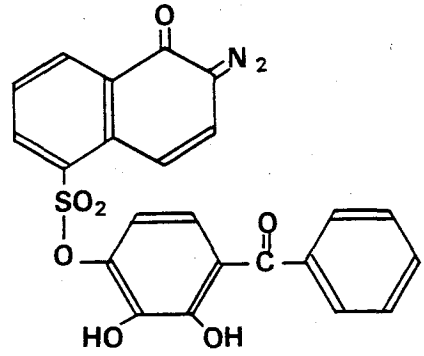


図4.6　紫外線露光によるＡＺ1350Ｊの現像特性

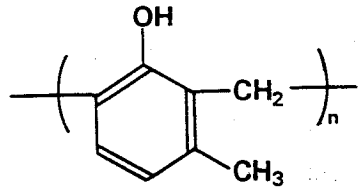
1：5となっている。一方，通常のフォトリソグラフィで行われている紫外線露光の条件で，30%現像液を用いた場合には図4.6に示すように，上記の溶解速度比は1：26と，先のX線露光の場合に比べて，非常に高いことがわかる。次にこれらの露光部の現像溶解性の相違を明らかにするために，レジストのX線，および，紫外線に対する感光機構を検討した。

4.3.2　X線，および，紫外線に対する感光機構

AZ1350Jの成分は，図4.7に示すように感光剤と基材高分子より構成されている。[4-3)] 感光剤はオルソナフトキノンジアゾ化合物である。基材高分子には，フェノール樹脂の一種であるノボラック樹脂が使用されている。ノボラック樹脂はフェノール類（この場合はm－クレゾール）がメチレン結合で連結された構造で，分子量は高くて1000程度以下である。芳香環を主鎖に有するため難燃性に富み，このため耐ドライエッチング性にも優れている。また，分子量が小さいことに起因した現像溶解特性がフォトレジストとしての高解像性に影響しているものと考えられている。AZ1350J以外にも，例えば，OFPR800（東京応化工業製）やKodak 820（コダック社製）等，現在，ポジ型のフォトレジストとして使用されているほとんどの材料がジアゾ化合物とノボラックの混合系を採用している。但し，レジストメーカーによって，ジアゾ化合物のアルキル基の分子構造やノボラック樹脂の重合度などが異な



Sensitizer



Novolac resin

図4.7　AZ1350Jの分子構造

り，感度や解像度の向上のための工夫がなされているようである。

これらのフォトレジストのポジ型としての作用原理は，一般に次のように考えられている。[4-3] すなわち，図4.8に示すように，基材であるノボラック樹脂はそれ自身ではアルカリ性現像液に溶解する性質を持っているが，ジアゾ化合物がノボラック樹脂の溶解を阻止する機能（inhibitor）を有するために，レジスト全体では不溶性となっている。次にジアゾ化合物は露光により化学変化を受けて，現像液に可溶なカルボン酸に変化することによって，先の溶解阻止機能が失われるため，レジストは溶解するようになる。ジアゾ化合物の溶解阻止機能について，現在のところ，アルカリ性溶液における，ジアゾ基とノボラック樹脂のカップリング反応によるものであるという考えが提案されているが，これをくつがえす実験事実も報告されており，現在のところ，明確な反応経路は見出されていない。

次に，X線照射によるＡＺ1350Ｊの分子構造変化について分光解析の測定結果に基づいて説明する。X線照射前後におけるＡＺ1350Ｊ膜の可視・紫外領域での吸収スペクトルを図4.9に

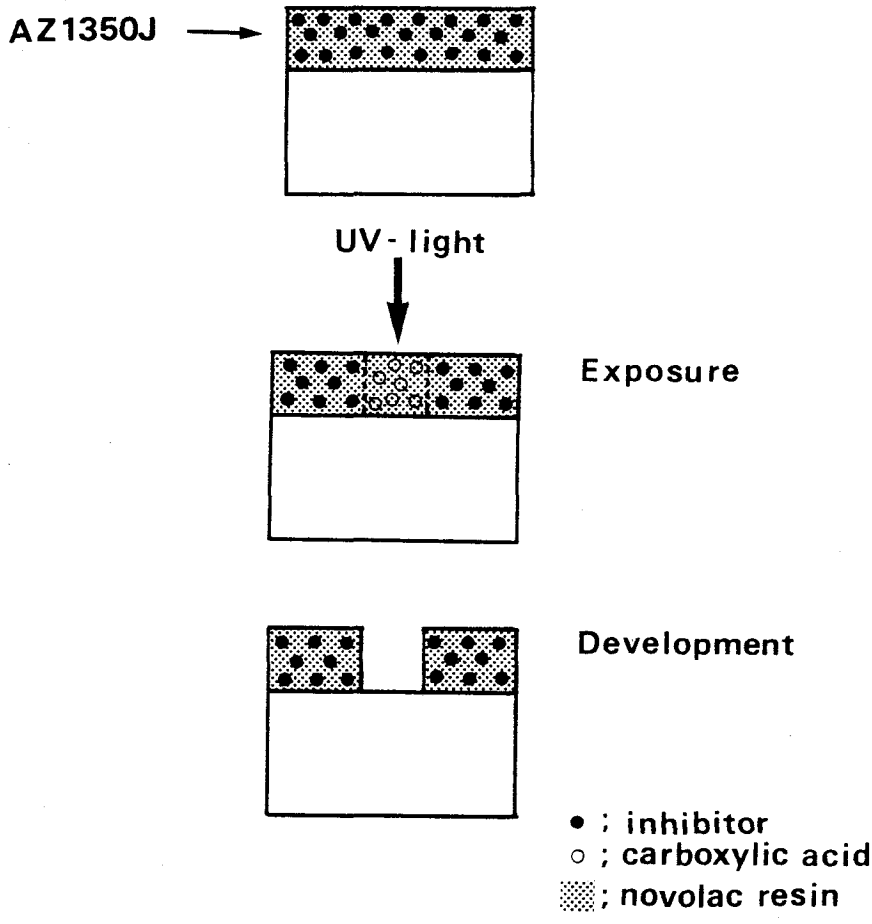


図4.8　ポジ型フォトレジストの作用原理

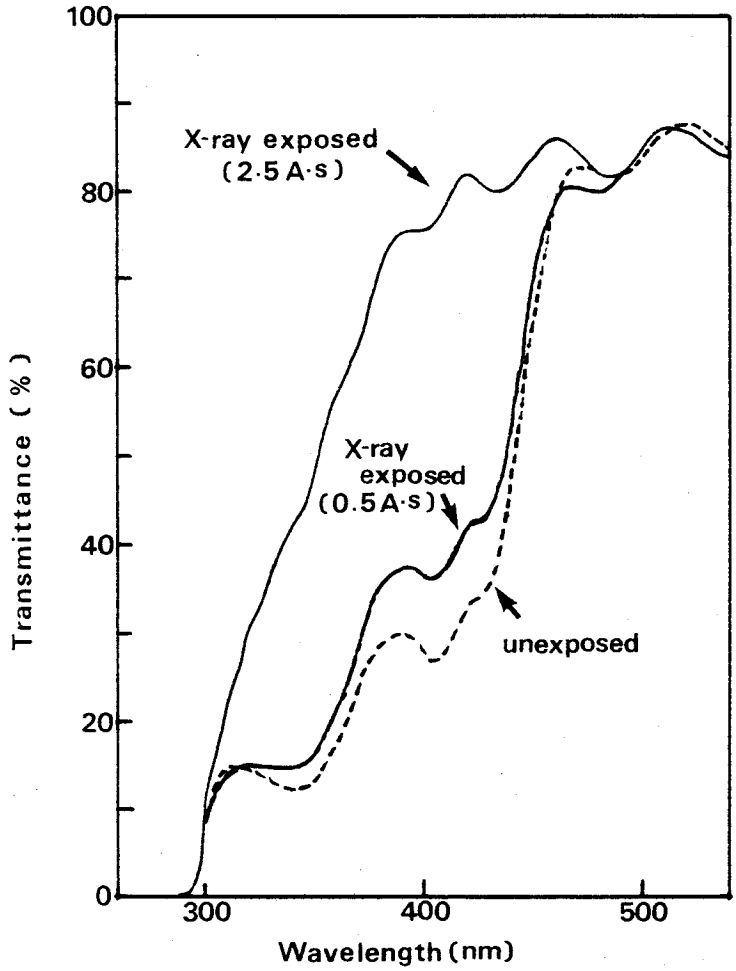


図4.9　ＡＺ1350Ｊの可視・紫外吸収スペクトル

示す。照射前の吸収スペクトルにおいて 340 nm, および，405 nmの波長付近にピークを持つ吸収は，感光剤のジアゾ基（＝N_2）によるもので，分子軌道の非結合性軌道（n軌道）から反結合性軌道（π^*軌道）への遷移（$n-\pi^*$遷移）に帰属される。一方，300 nmより短波長部の急峻な吸収の立上りはノボラックおよび感光剤のベンゼン環のπ電子の遷移($\pi-\pi^*$)によるものである。このジアゾ基の吸収強度は，X線の照射によって低下することが図4.9の結果から示される。これは，感光剤がX線エネルギーの吸収により化学変化を起こし，別の物質に変ったために，紫外線に対する吸収係数が小さくなったものである。このように，X線露光を受けたＡＺ1350Ｊの紫外線吸収能が低下するという事実，すなわち bleaching（漂白）[4-4] を起こすことは，次節で述べる反転パターンの形成プロセスにおいて重要な意味を持ってくる。

次に，露光によるレジストの分子構造の変化を調べる目的から，レジスト膜のＦＴ赤外吸収

スペクトルを測定した結果を図4.10に示す。露光前のスペクトル(a)の中で，2118cm^{-1}と2162cm^{-1}の吸収ピークはジアゾ基（＝N＝N）の伸縮振動モードに，また，1625cm^{-1}の吸収ピークはケトンのカルボニル基（＞C＝O）の伸縮振動モードに帰属される。紫外線をレジストに露光すると，図4.10(b)に示すように，これらの吸収強度は減衰するとともに，1720cm^{-1}に新たな吸収ピークが出現していることがわかる。これは，紫外線の吸収により，ジアゾ基の電子遷移（n

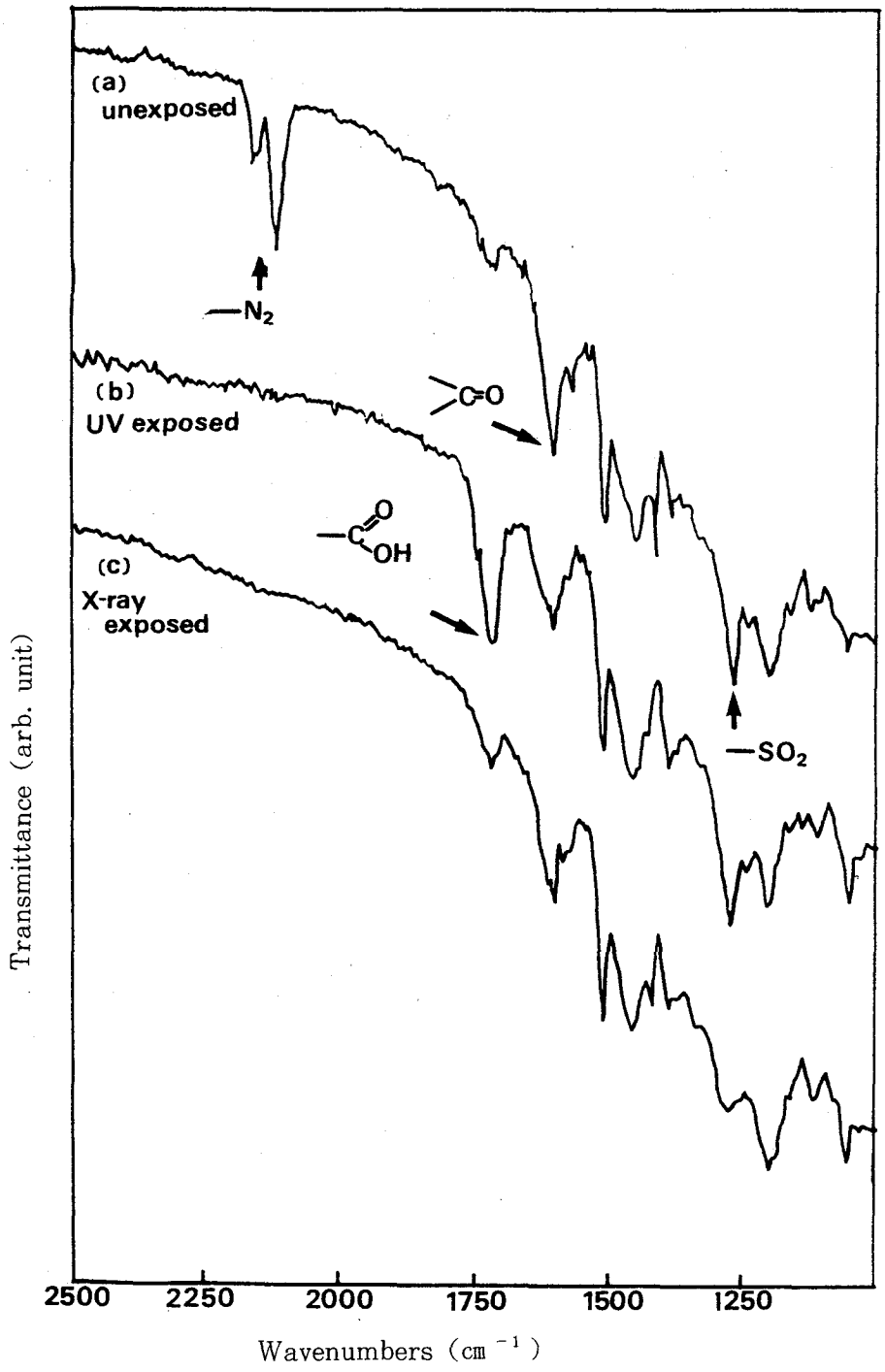


図4.10　ＡＺ1350のＦＴ赤外吸収スペクトル

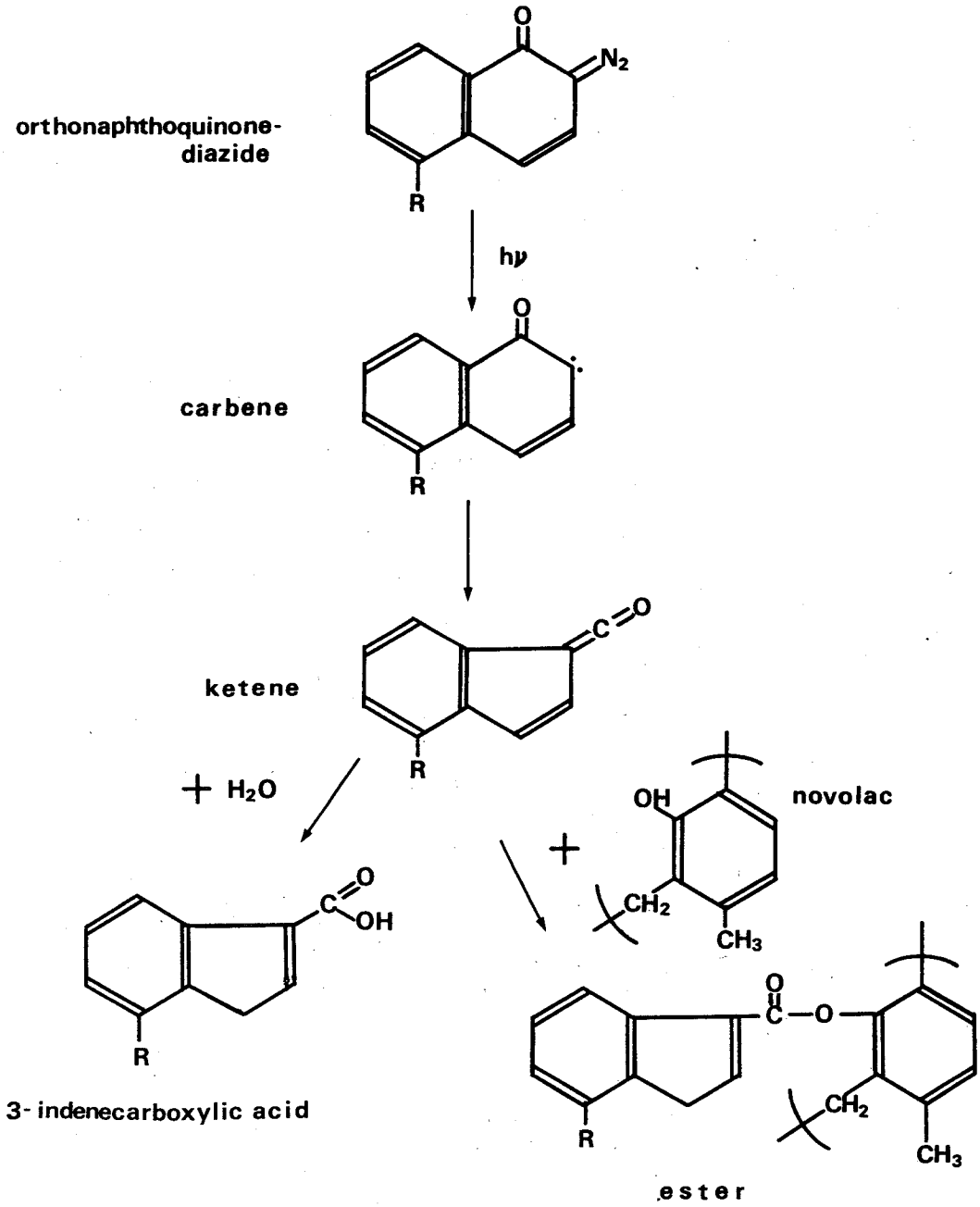


図4.11　ＡＺ1350Ｊの光化学反応機構

→π＊）が生じ，Ｃ＝Ｎ結合が切断されて，ジアゾ基が分解したことによるものである。すなわち，図4.11に示すように，オルトナフトキノンジアジドはジアゾ基の分解により，不安定ラジカルであるカルベンを経由してケテンを生じるが，これが大気中の水と反応して，最終的に３－インデンカルボン酸を生成する。紫外線露光後に現われた1720cm^{-1}の吸収は３－インデンカルボン酸のカルボキシル基によるものである。

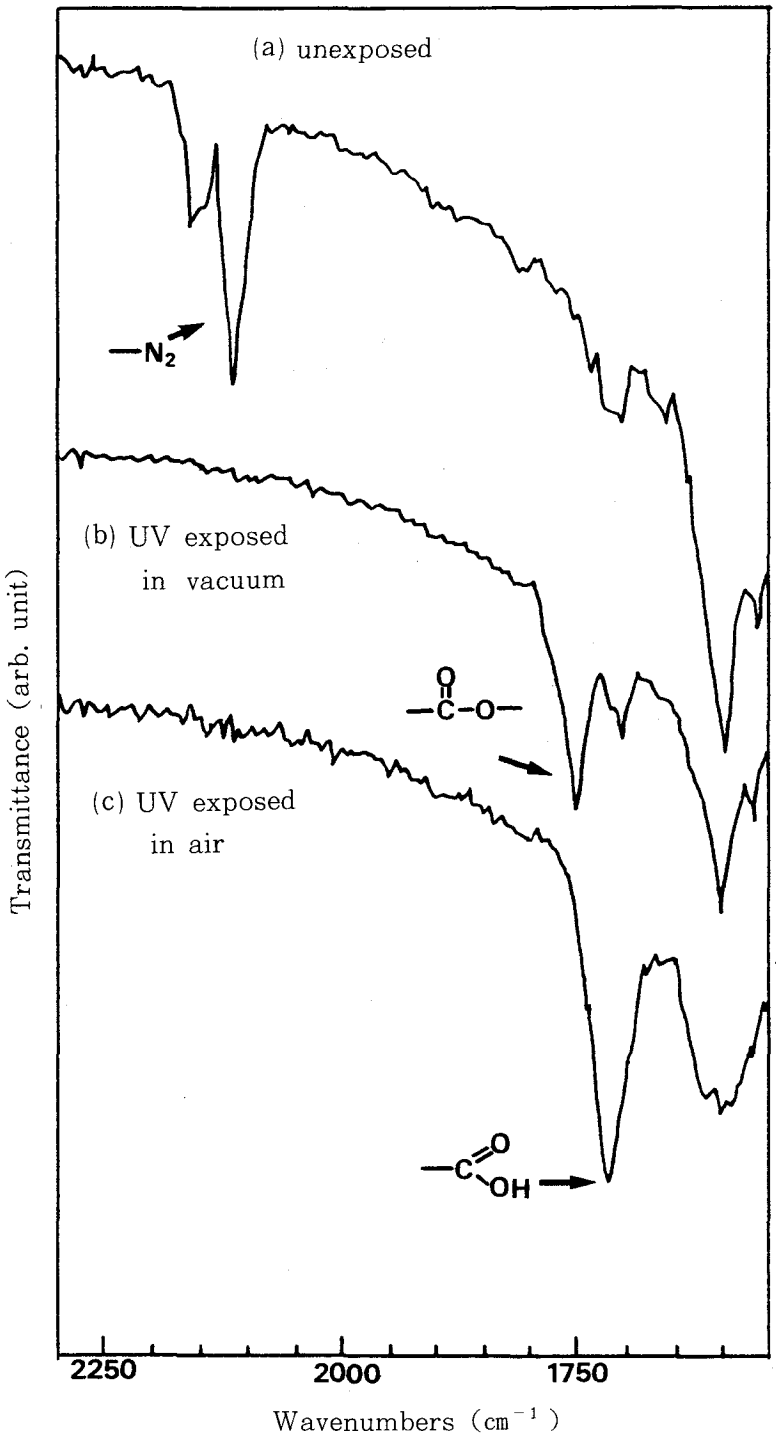


図4.12　ＡＺ1350Ｊの紫外線露光に及ぼす露光雰囲気の効果
ＵＶ照射量; 300 mＪ／cm²

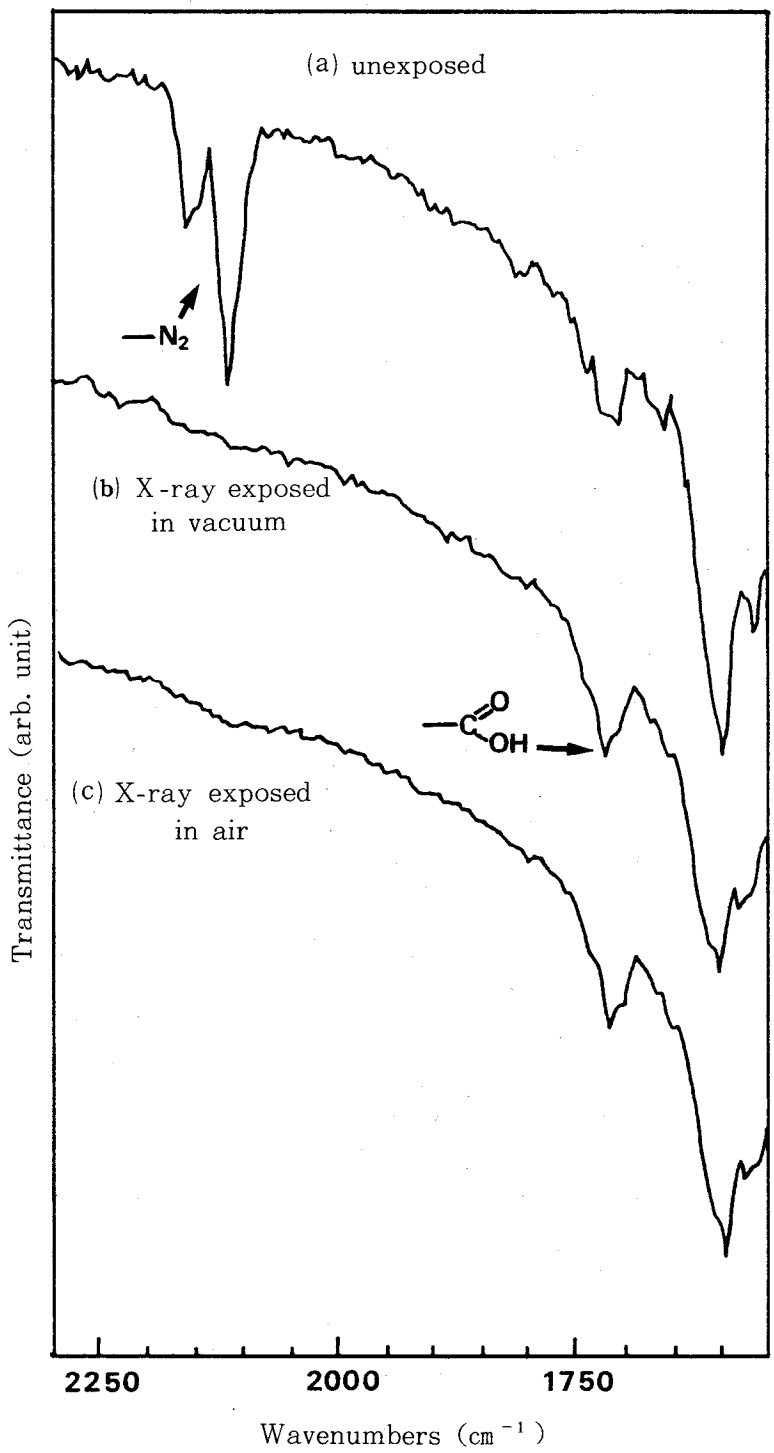


図4.13　ＡＺ1350ＪのＸ線露光に及ぼす露光雰囲気の効果
Ｘ線波長；　0.54nm（MoL α）
Ｘ線照射量；１Ｊ／cm²

一方，レジストにX線を露光した場合，図4.10(c)に示すようにジアゾ基(2118cm^{-1}，2162cm^{-1})，および，ケトンのカルボニル基（1625cm^{-1}）の吸収強度は，先の紫外線露光の場合と同様に減衰しているが，1720cm^{-1}に位置するカルボキシル基の吸収は非常にわずかしか増大していないことがわかる。このことは，X線の吸収によって，感光剤のジアゾ基，および，カルボニル基は分解されるが，3－インデルカルボン酸の生成収率が紫外線吸収の場合に比べて非常に小さいことを示すものである。前節において，X線露光部の現像液に対する溶解性が紫外線露光部のそれに比べて著しく低いことを示したが，この原因はX線露光部の3－インデンカルボン酸の生成量が極めて少ないために，感光剤の及ぼす溶解阻止効果が維持されているためであることがわかる。

紫外線露光とX線露光の場合とで，3－インデンカルボン酸の収率がこのように違う理由について，それぞれの露光時の雰囲気の違いによる影響が考えられる。すなわち，AZ1350Jの紫外線化学反応のところで述べたように，中間体ケテンから3－インデンカルボン酸に変化するためには水が必要とされ，通常の紫外線露光の場合には，これは大気中の水分から供給される。しかるに，今回の放射光を用いたX線露光は真空中（$< 3 \times 10^{-4}$ Pa）で行われており，水の濃度は極めて低いものと考えられる。そこで，両者の露光における水の影響を調べるために，それぞれ，大気中，および，真空中露光による感光剤の変化を検討した。大気中において放射光露光を行うためには，シンクロトロン軌道の超高真空を保護するために十分な耐圧を備えたX線取り出し窓が必要となり，ここでは実験装置上の制約から，この実験に限ってのみ，対陰極型X線源（Moターゲット，$\lambda = 0.54$nm)を利用した。本線源の詳細内容については次章の実験方法のところに記述した。大気中と真空中（2×10^{-4} Pa）において，紫外線，および，X線を露光した後のレジスト膜の赤外吸収スペクトルをそれぞれ図4.12，および，図4.13に示す。真空中で紫外線露光を行った場合（図4.12(b)），大気中露光（図4.12(c)）と同様に感光剤のジアゾ基とカルボニル基が分解されているが，1720cm^{-1}のカルボキシル基の吸収ピークはほとんど増大せず，1750cm^{-1}付近に吸収ピークの出現が認められる。これは，中間体ケテンが真空中において，水の存在がないために，3－インデンカルボン酸を生成することなく，ノボラック樹脂の水酸基と反応して生じたエステル（図4.11）のカルボニル基によるものと考えられる。一方，X線露光を大気中で行った場合，図4.13に示すようにスペクトルは真空中露光のものと全く同じであり，カルボキシル基の吸収は小さく，また，紫外線露光で出現したようなエステル基の吸収は認められない。すなわち，X線露光の場合には，水の存在の有無にかかわらず，3－インデンカルボン酸の収率の小さいことがわかる。しかし，一方で感光剤のジアゾ基，および，カルボニル

基の分解が起きている事実から，ケテンが生成されていることは十分考えられる。したがって，この場合，ケテンは紫外線露光の場合とは異なる反応に関与していることになる。図4.10(c)のX線露光後のレジストの赤外スペクトルをより詳細に調べると，1290cm^{-1}のSO_2基の吸収強度が露光前に比べて減衰していることがわかる。紫外線露光の場合では，この変化はほとんど観測されない。紫外線領域の光子エネルギーは，前に述べたように，ジアゾ基の電子状態の遷移のみを選択的に起こさせるが，X線のような高い光子エネルギーの場合には，初めにレジスト分子を構成する原子の内殻電子に吸収されて，ここから発生する，いろいろなエネルギーを持つ2次電子が，レジスト分子と非弾性散乱をくり返しながら，結合電子に作用してゆくものと考えられている。[4-5] したがって，これにより生じる化学反応も，紫外線露光のような特定の感光基の分解に限定されることなく，多種の反応を含んだより複雑なものになってくる。ここでは，感光剤分子において，比較的結合エネルギーの低い$R_1SO_3-R_2$や$R_1SO_2-OR_2$の結合が優先的に切断されて，SO_2基が解離したものと考えられる。これにより，図4.14に示すようなアルキルラジカルが発生し，これが中間体であるケテンのC＝C不飽和結合と反応して，安定なケトンを生成することは十分考えられる。しかし感光剤の中に最初からジフェニルケトンが存在しており，現状では赤外吸収スペクトルの中から，上記の生成ケトンを同定することは困難であった。今後，モデル化合物の利用などによって，X線露光後の最終生成物の確認を行う必要がある。

以上，述べてきたように，X線露光により，感光剤のジアゾ基は分解されるが，3－インデンカルボン酸の収率は非常に小さいこと，および，これにより，X線露光部の現像溶解性が紫外線露光部に比べて著しく低いことが明らかにされた。X線に対する，感光剤のこのような性質は通常のポジ型特性にとっては不利であると考えられるが，逆にこの性質を積極的に利用することにより，次のようなパターンの反転を行うことが可能である。すなわち，図4.15に示すようにX線によるマスクパターンの転写露光を行い，露光部の感光剤のジアゾ基を十分に分解させておき，次に，レジスト全面に紫外線を露光すると，X線露光部はもはや，紫外線に対しては感光性を示さないが，X線未露光部は感光剤が何の変化もなく残存しているので，紫外線露光により，3－インデンカルボン酸に変化する。したがって，通常の紫外線露光用に使われている現像処理を用いて，X線未露光部のレジストを溶解除去させることにより，パターンの反転（X線露光に対してネガ型）が可能であると考える。これについて次節で述べる。

4.3.3　X線によるAZ1350Jのネガ型特性

AZ1350Jのネガ型パターンの形成を図4.15に示したプロセスに従って行い，その特性を検討した。現像（AZ developer の30％水溶液を使用）時間の経過によるレジスト膜厚の変化を

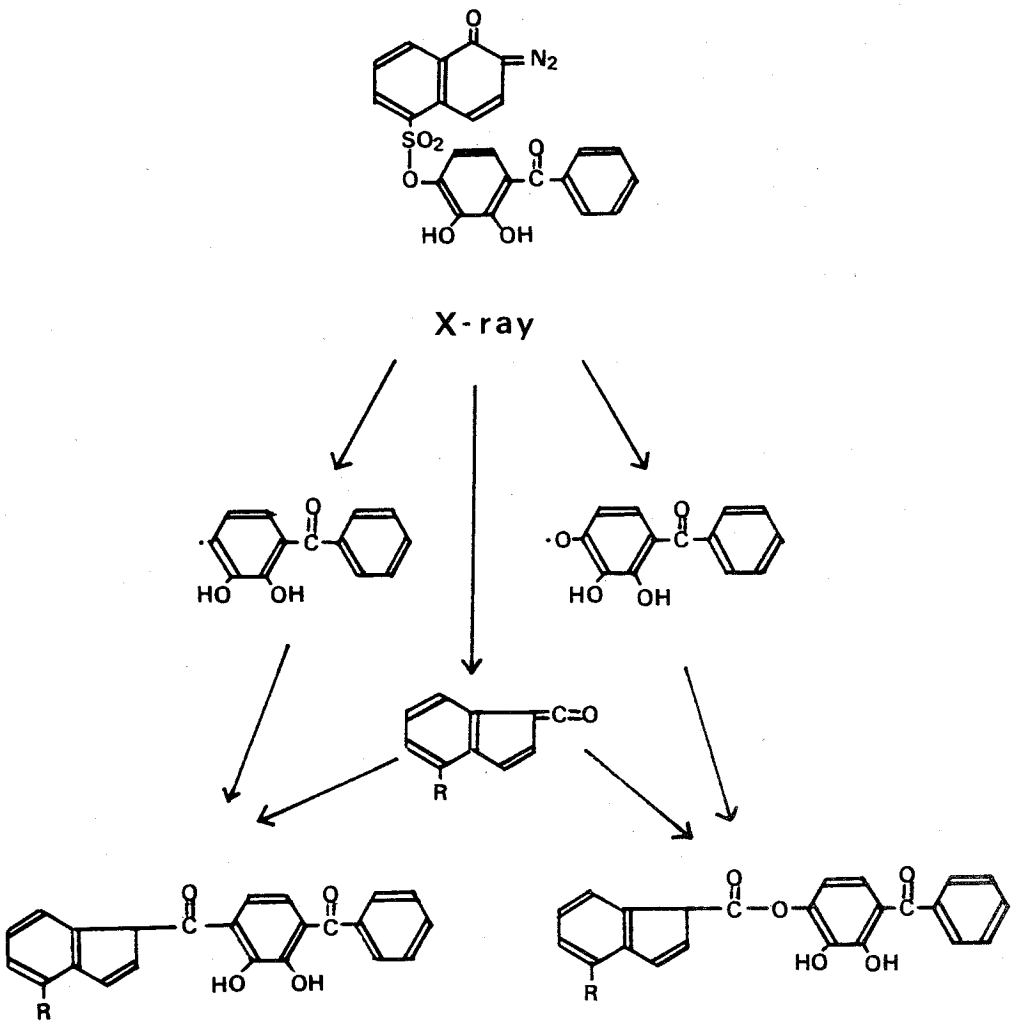


図4.14　X線照射によるＡＺ1350Ｊの反応機構

図4.16に示す。ここで，X線露光部（露光量は先のポジ型評価の場合と同じく2.5 A・s）は，その後に紫外線露光（露光量は300 mJ／cm²）を行っても，現像速度は非常に遅く，X線未露光部（紫外線のみ露光）の溶解に必要な現像時間（100秒）の範囲では，膜厚の減少は全く認められなかった。これは，前節で明らかになったように，初めのX線露光により感光基が分解してしまうため，紫外線に対して不感光化したことによるものである。この結果，X線露光部と未露光部の現像速度比は，前に述べたポジ型の場合に比べて，飛躍的に大きいものとなる。

次に，X線露光量と現像後のネガ化領域のレジスト膜厚の関係を図4.17に示す。ここで，紫外線の露光量を通常の300 mJ／cm²から，1 J／cm²以上まで増加させた場合，残膜厚比が1以下の領域では5～15%の膜厚減少が見られる。これは，X線露光後に残存するジアゾ基が紫外線により分解し，3－インデンカルボン酸に変化したことによるものである。したがって，実

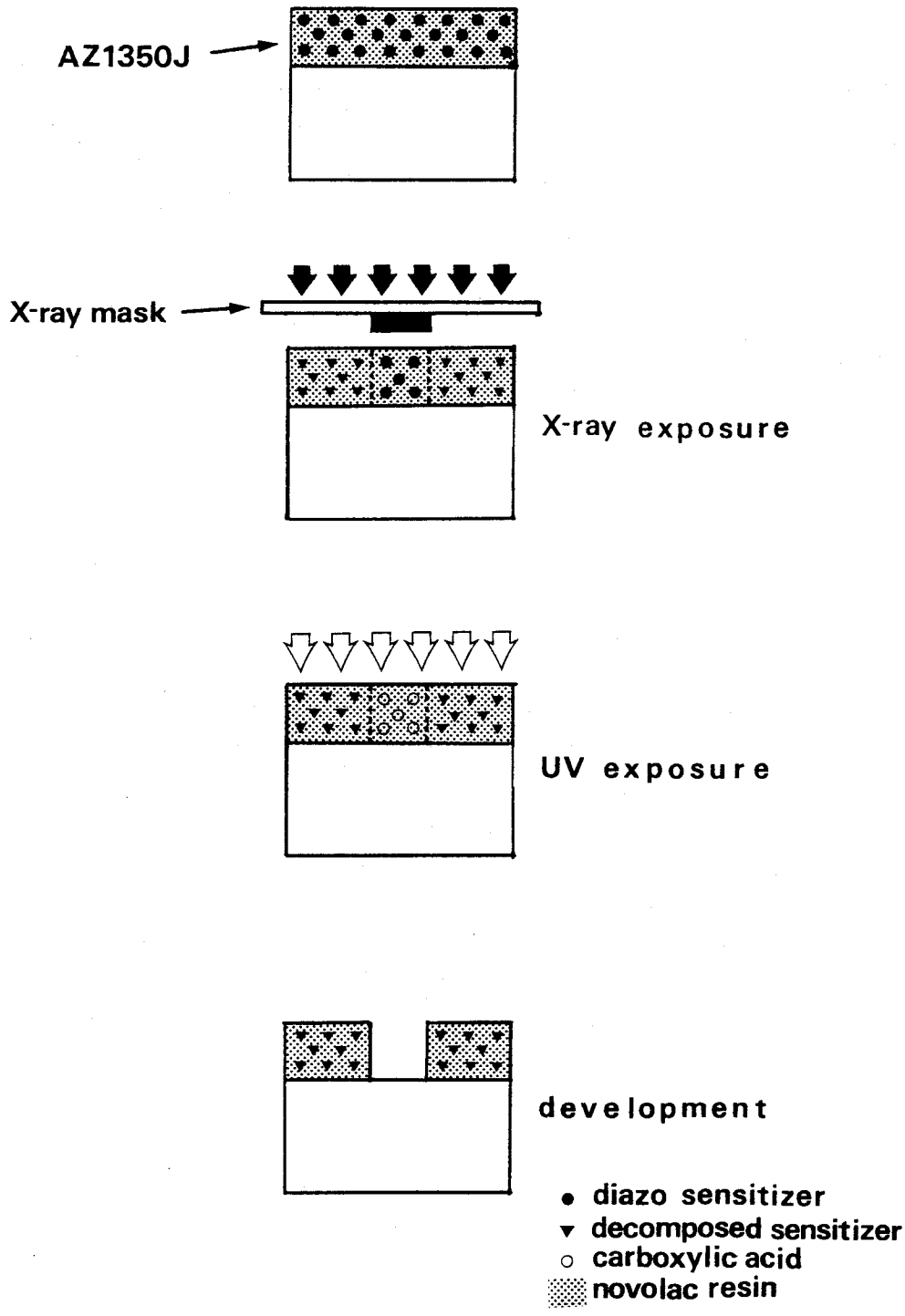


図4.15　Ｘ線露光によるＡＺ1350Ｊのネガ型パターン形成プロセス

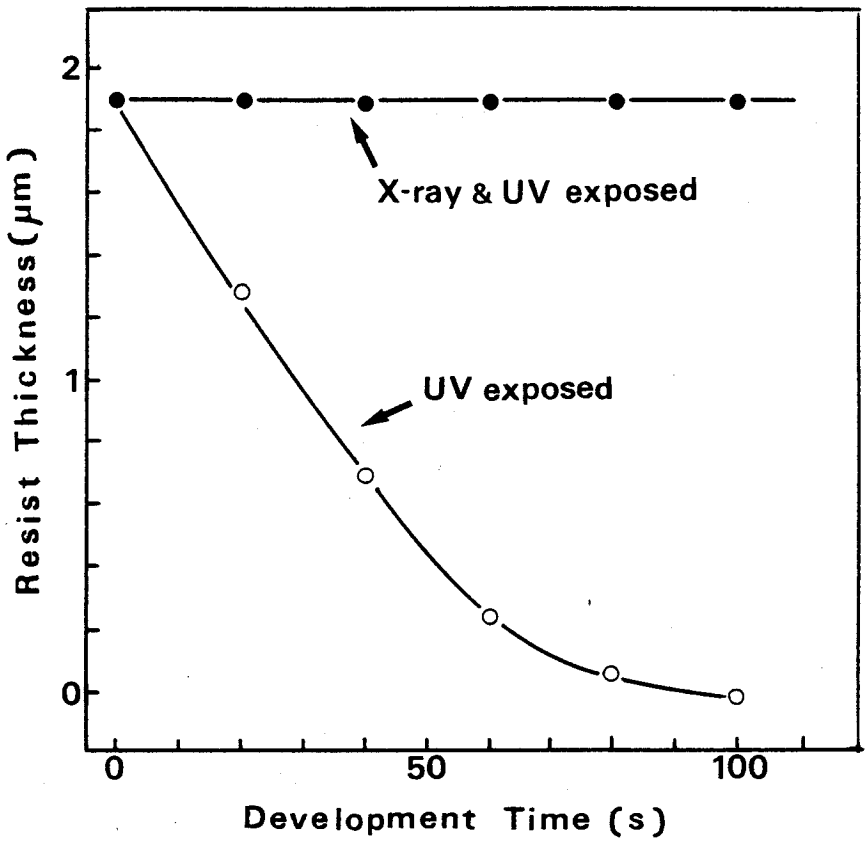


図4.16　X線と紫外線露光によるＡＺ1350Ｊの現像特性
X線照射量；2.5Ａ・ｓ　紫外線照射量；300mJ／cm²
現像液；ＡＺ developer　30%水溶液

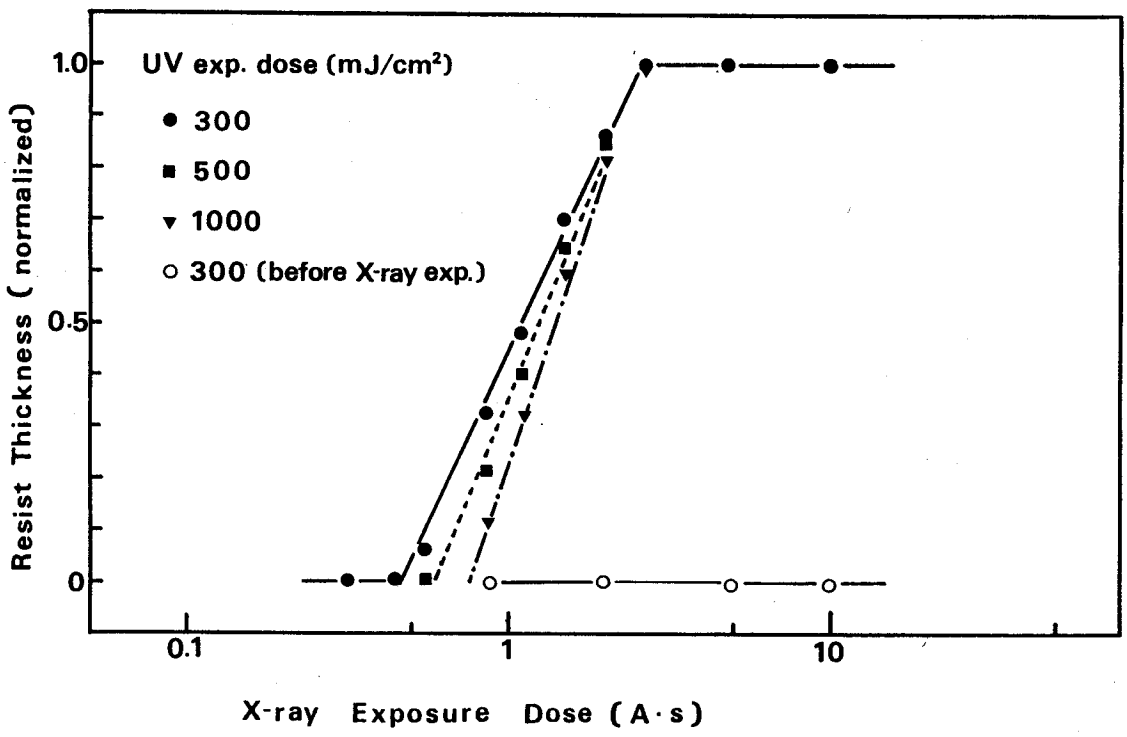


図4.17　X線露光によるＡＺ1350Ｊネガ化特性

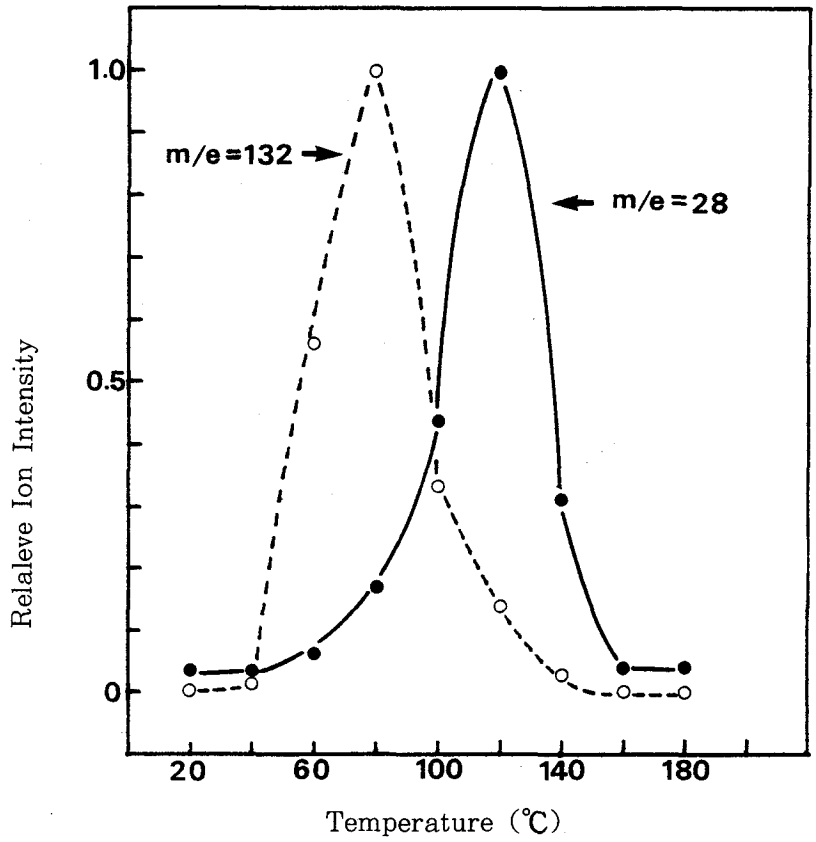


図4.18　ＡＺ1350Ｊの加熱温度と発生ガスイオンの強度
昇温速度；　10℃／min

験結果からもわかるようにＸ線照射量の多い領域ほど，この膜減りは小さくなるため，紫外線露光量を多くした方が，わずかに，感度は低くなるが，γ値が高くなり，より微細なパターン形成に有利であると考えられる。これらの露光条件において，ネガ型のＸ線感度は1.1～1.5Ａ・ｓとポジ型の場合とほぼ同程度であるが，そのγ値が3.5～4.0と図4.4に示したポジ型露光曲線のもの（2.0～2.5）より高い。また，この値は従来の架橋反応型のネガ型レジストのγ値（一般に２以下の値）に比べても，かなり高い値となっていることがわかる。これは，前節で述べたように，ＡＺ1350Ｊのネガ化機構が感光剤の分解に基づくものであり，架橋反応型レジストに見られるような分子量分布の拡がりによるγ値低下への影響を受けないためと考えられる。次に，紫外線露光をＸ線露光の前に行った場合，図4.18に示すように，Ｘ線露光量を通常の場合より一桁多い10Ａ・ｓまで与えても，レジストの不溶化は観察されなかった。これは，初めの紫外線露光により，感光剤の多くが３－インデンカルボン酸に変化し，これがＸ線に対して安定であるためと考えられる。

次に，ネガ型レジストパターンと下地基板との接着性，およびこれに及ぼす露光後ベークの

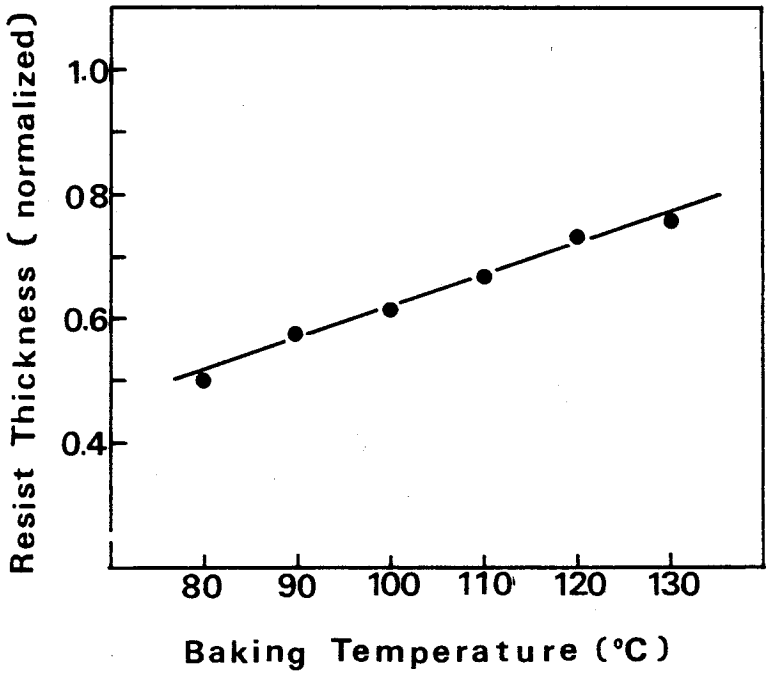


図4.19　露光後ベーク温度と現像後残膜厚の関係
X線照射量；1A・s
現像液；AZ developer 30%水溶液
紫外線照射量；300mJ／cm²

効果について述べる。紫外線一括露光を経て，現像処理を施している途中で，ネガ型パターンが基板から剥れるという現象が観察されることがあった。これは，X線および紫外線露光により感光基が分解して発生する窒素などの気体が，レジストと基板との界面に停まり，その結果，これらの接着性が低下したものであることが次の結果から明らかになった。X線露光を行ったレジスト膜を昇温加熱して発生する気体の質量スペクトルを解析した結果，窒素N_2（m／e＝28），および，レジストの溶媒に使用されているセロソルブアセテート，$C_6H_{12}O_3$（m／e＝132）のイオン強度が加熱温度の上昇とともに図4.18のような変化を示した。この結果，セロソルブアセテートは80℃で大半が放出されるが，窒素ガスの発生は60℃から徐々に始まり，120～140℃で放出がほぼ完了することがわかる。実際に，紫外線の露光後に加熱処理を30分間行ったところ，100℃以上の温度であれば，上述したようなパターンの剥れを完全に防止できることが確認された。また，これらの露光後ベーク処理により，図4.19に示すように，現像後に残膜厚の増加が見られた。これは，レジスト内部に存在する気体が脱離することにより，レジストがより緻密化された結果，現像液に対する不溶性が高められたためと考えら

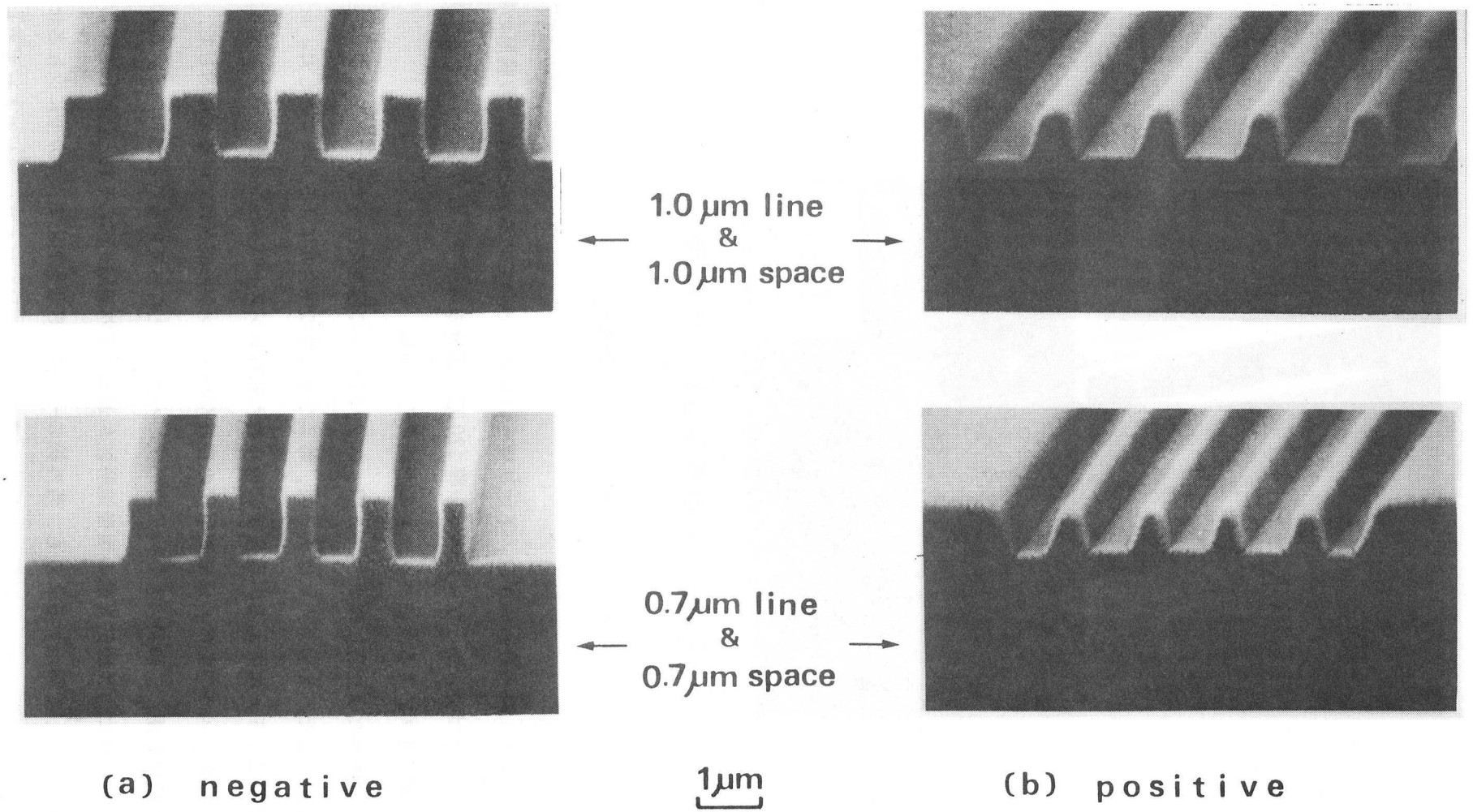
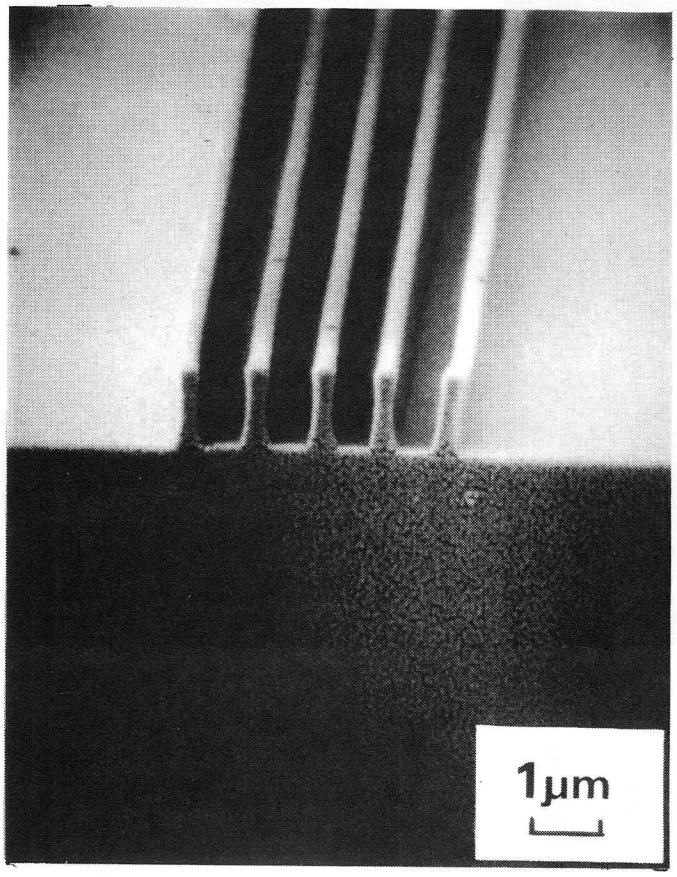


図4.20　X線マスク転写によるＡＺ1350Ｊのパターン形成例



0.5μm line & 0.5μm space

図4.21　ＡＺ1350Ｊのネガ型転写パターン

れる。このように，露光後ベークは，下地基板との接着に必要であるとともに，残膜厚の向上に有効であることが明らかとなったので以降120℃，20分の条件で，これを行うこととした。

4.3.4　Ｘ線マスクによる微細パターンの形成とその評価

前節までに述べた露光方法により，Ｘ線マスクパターンの転写を行った。マスクとウェーハは密着させて露光した。Ｘ線露光量はポジ型，およびネガ型の場合共に2.5Ａ・ｓとした。レジストの塗布膜厚は1.5μｍである。現像後に得られた転写レジストパターンの断面写真を図4.20に示す。この結果，ネガ型では，ほぼ矩形状の良好なパターンが形成されているのに対して，ポジ型では，残膜厚が薄く，傾斜の著しい三角形状のパターンとなっていることがわかる。これは，既に報告したように，Ｘ線露光部の現像溶解性が通常の紫外線露光部のそれと比較して非常に低いため，ポジ型として利用するよりも，紫外線の一括露光処理を加えて，ネガ型に反転させた方が，露光部と未露光部の現像速度比，および，γ値のいづれに対しても高い値が得られることによ

るものである。ネガ型利用では，図4.22に示す如くさらに0.5 μmのマスクパターンも良好に転写することが可能であった。多くの架橋型レジストにおいて現像時に膨潤によって生ずるひげ状の突起や蛇行のような解像不良は，これらの1 μm以下のパターンでは全く認められない。これは，ＡＺ1350Ｊの不溶化機構が，レジスト高分子の架橋反応ではなく，感光剤分子の化学構造変化を利用しているために，ノボラック樹脂の溶解性に基づいた高い解像力が得られたものである。

本章で述べた，ＡＺ1350ＪのＸ線露光による不溶化，および，反転パターンの形成は，電子線あるいは，イオン線を用いても，同じように行うことが可能であることを確認した。電子線やイオン線を露光する場合もＸ線と同様にレジスト層の中で2次的に発生する低速電子が感光に寄与するものと考えられており，したがって同様な感光基の分解反応が支配的に起きているものと推定される。

4.4 結　言

ノボラック樹脂系フォトレジストＡＺ1350ＪのＸ線に対する露光特性について，次の点が明らかになった。

(1)，レジスト中の感光剤のジアゾ基はＸ線露光によって分解されるが，3－インデンカルボン酸の収率は，紫外線露光の場合に比べて，著しく低い。さらに，感光剤のＸ線分解反応に水は関与しないことが明らかとなり，中間体ケテンが，Ｘ線により生成するフェニルラジカル等の活性種と反応する可能性が高い。

(2)，上記の感光機構により，Ｘ線露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が紫外線露光部に比べて著しく低く，露光部を溶解させるためには，70％以上の濃度のＡＺ developer が必要となる。このためポジ型利用では，露光部と未露光部の現像速度比の低下を招き，転写パターン形状の劣化を生じる原因となる。

(3)，Ｘ線によるマスク転写を行った後，レジスト膜の全面に紫外線露光を行い，Ｘ線未露光部を現像溶解させることにより，ネガ型パターンを形成できる。ネガ型利用の場合，上記現像速度比，および露光曲線の γ 値共に，ポジ型の場合より優れており，0.5 μmのパターン転写を良好に行うことができる。また，転写されたネガ型パターンには，現像膨潤の発生が見られず，基材高分子であるノボラック樹脂の高い解像力が確認された。

第5章　ノボラック系ポジ型レジストＮＰＲの Ｘ線露光特性

5．1　緒　言

前章において，フォトレジストＡＺ1350Ｊが Ｘ線露光に対して高い解像力を有していることが明らかとなり，Ｘ線レジストとしてのノボラック系材料の優位性が実証された。すなわち，耐ドライエッチング性に優れたノボラック樹脂を基材高分子とし，これに感光物質を加えた複合型となっているために，高解像性と耐ドライエッチング性の両方に満足する性能が得られたものである。しかし，ＡＺ1350ＪのＸ線に対する感度は低く，現状の対陰極型Ｘ線源などのＸ線強度のもとでは露光時間が１時間近くにも及ぶためその実用性は低いものと考えられる。

そこで，よりＸ線感度の高い，ノボラック系レジストの開発をねらいとして，各種材料の検討を行ってきた。Bowden等は電子線照射によって分解しやすい高分子としてポリ（２－メチルペンテン－１－スルホン）をノボラック樹脂に混合した新しい型の電子線レジスト（ＮＰＲ）を提案した。[5-1)]

本章では，ＮＰＲが，上述したような複合型レジストの概念に合致するものと考え，このレジストのＸ線露光特性と微細パターン転写について検討した結果を報告する。

5．2　実験方法

5.2.1　レジストの調製と処理条件

ＮＰＲレジストは感光成分であるポリ（２－メチルペンテン－１－スルホン，以下ＰＭＰＳと略す）と基材高分子であるノボラック樹脂より構成される。ＰＭＰＳの合成は基本的にはBowdenらの行った方法[5-2)]により，t－ブチルパーハイドロオキサイドを触媒として，２－メチルペンテン－１と液化二酸化イオウを反応させて行った。ノボラック樹脂は濃塩酸を触媒に用いて，m－クレゾール，および，Ｐ－クレゾールをホルムアルデヒド水溶液と反応させて合成した[5-3)]。合成したノボラック樹脂の重量平均分子量（Mw），および，分子量分布(Mw／Mn）を液体クロマトグラフィを用いて調べた結果，標準ポリスチレン換算でそれぞれ，4800，および，4.0であった。また，合成したＰＭＰＳの各元素の含有率をＣＨＮ分析により測定することによって，ＰＭＰＳの分子構造は図5．1に示すようにオレフィンとスルフォンが１：１の割合で交互に結合したものであることを確認した。

ＮＰＲレジストの調製は上記の方法により合成したノボラック樹脂とＰＭＰＳを酢酸イソア

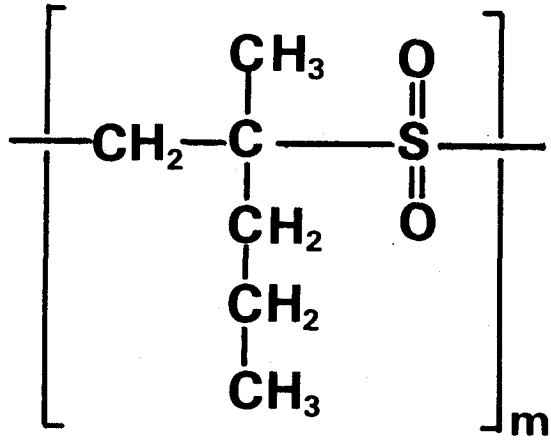


図5.1　ＰＭＰＳの分子構造

ミルに溶解させることにより行った。本研究で用いたＮＰＲ中のＰＭＰＳの濃度（ノボラック樹脂に対する重量比）は特に断わらない限り12％である。

ＮＰＲはポジ型レジストであり，そのパターン形成機構は前章で述べたＡＺ1350Ｊのもの（図4.8）と同様な原理に基づいている。すなわち，レジスト中のＰＭＰＳは感光剤であるとともに，基材ノボラックがアルカリ現像液に溶解するのを阻止する機能を持っている。したがって今ＰＭＰＳが電子線などの照射を受けて，解重合し，蒸発するとノボラックのアルカリ溶解性が回復しレジストは現像液に可溶化するようになるため，ポジ型のパターンが形成される。

ＮＰＲはシリコンウェーハ上に回転塗布し，プリベークは80℃，10分間，大気中で行った。

現像液はテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド($N(CH_3)_4OH$)の2.38％水溶液（ＮＭＤ－３，東京応化工業製）を用い，液温を25±0.5℃に制御し，１～３分間の範囲で浸漬させた。現像に続いて，流水により，リンスを３分間行った。

Ｘ線感度の比較検討に利用した他のレジストの処理条件を表5.1に示す。

5.2.2　Ｘ線露光方法

Ｘ線源はMoターゲットを搭載した回転対陰極型Ｘ線源ＳＸ－７（理学電機製）を用いた。陽極への電子線加速電圧は20kVで，電子電流は560mAとした。Ｘ線発生部のスポット径は２㎜であった。Ｘ線発生室に試料室を図5.2のように接続し，Ｘ線発生室（10^{-4}Pa以下に排

表5.1　各種レジストの処理条件

レジスト	塗布膜厚（μm）	プリベーク	現像	リンス
NPR	0.8	80°C　10分	NMD－3（2.38%）　3分	水
FBMG	0.9	140°C　20分	（現像前リンス1分） 専用液　1分 （主成分：イソプロピルアルコール）	専用液　2分 （イソプロピルアルコール）
MRS	0.8	80°C　20分	NMD－3（0.95%）　30秒	水
EP	0.8	80°C　10分	NMD－3（0.95%）　3分	水
PGMA	0.7	80°C　20分	専用液　2分 （主成分：メチルエチルケトン）	専用液　1分 （メチルイソブチルケトン）

気）との隔壁には厚さ30μmのベリリウムを窓材として用いた。試料室にはウェーハとX線マスクを所定の間隙に設定したものを入れた。

試料室は真空排気，およびヘリウムガスの置換を可能とし，露光雰囲気を真空中（1.3 Pa），ヘリウム中および，大気中に変えて行った。試料位置からX線源までの距離は約30cmであり，試料位置でのX線強度はプロポーショナルカウンターにより測定した結果，0.25mW／cm²であった。

5.2.3　X線マスク

本研究で用いたX線マスクの作成方法を図5.3に示す。マスクのX線透過メンブレンに用いる窒化ホウ素（BN）[5-4]膜はB_2H_6とNH_3を反応ガスとする低圧CVD法（Chemical Vapor Deposition，気相成長）により形成した。BN膜上のポリイミドはBN膜の脆性が高いために，BN膜破損の保護を目的としている。これらの複合膜の上に，電子線リソグラフィの応用により，吸収体メッキ用のステンシルを形成した。吸収体材料には金を用い，非シアン系金イオン水溶液，ニュートロネクス309（EEJA社製）中で，直流メッキにより被着した。上述の方法により作成した金吸収体パターンのSEM像写真を図5.4に示す。

5.2.4　測定評価方法

NPR，およびPMPSのX線露光による分子構造変化をFT赤外吸収スペクトルにより観測した。ここで用いた，赤外分光光度計，および，レジスト膜厚測定装置，さらに，走査型電子顕微鏡は第4章で使用したものと同一であり，4.2節に詳述した。

Moターゲットから発生するX線のスペクトルを調べるために，X線マイクロアナライザ，

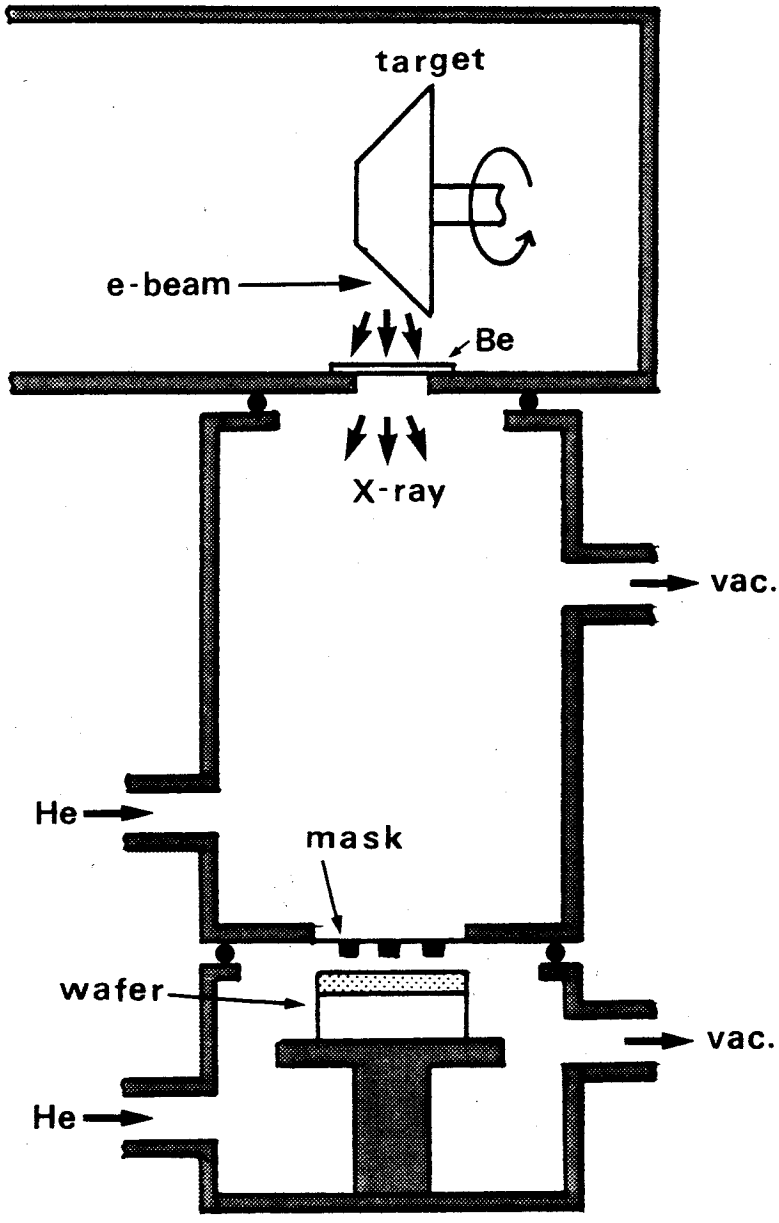


図5.2　X線露光実験装置

ＨＸＭ－２Ｘ（日立製）を使用した。アナライザの試料部にＸ線源に搭載されているものと同一のMo片を設置し，加速電圧20kVの電子線プローブを照射した時に発生するＸ線のスペクトルをエネルギー分散型検出器，ＮＳ－880（トレイコアノーザン）により測定した。

5.3　結果と検討

5.3.1　Ｘ線感度とその露光雰囲気依存性

Ｘ線露光法の特長の１つに，大気中での露光が可能であることが挙げられる。これは，軟Ｘ

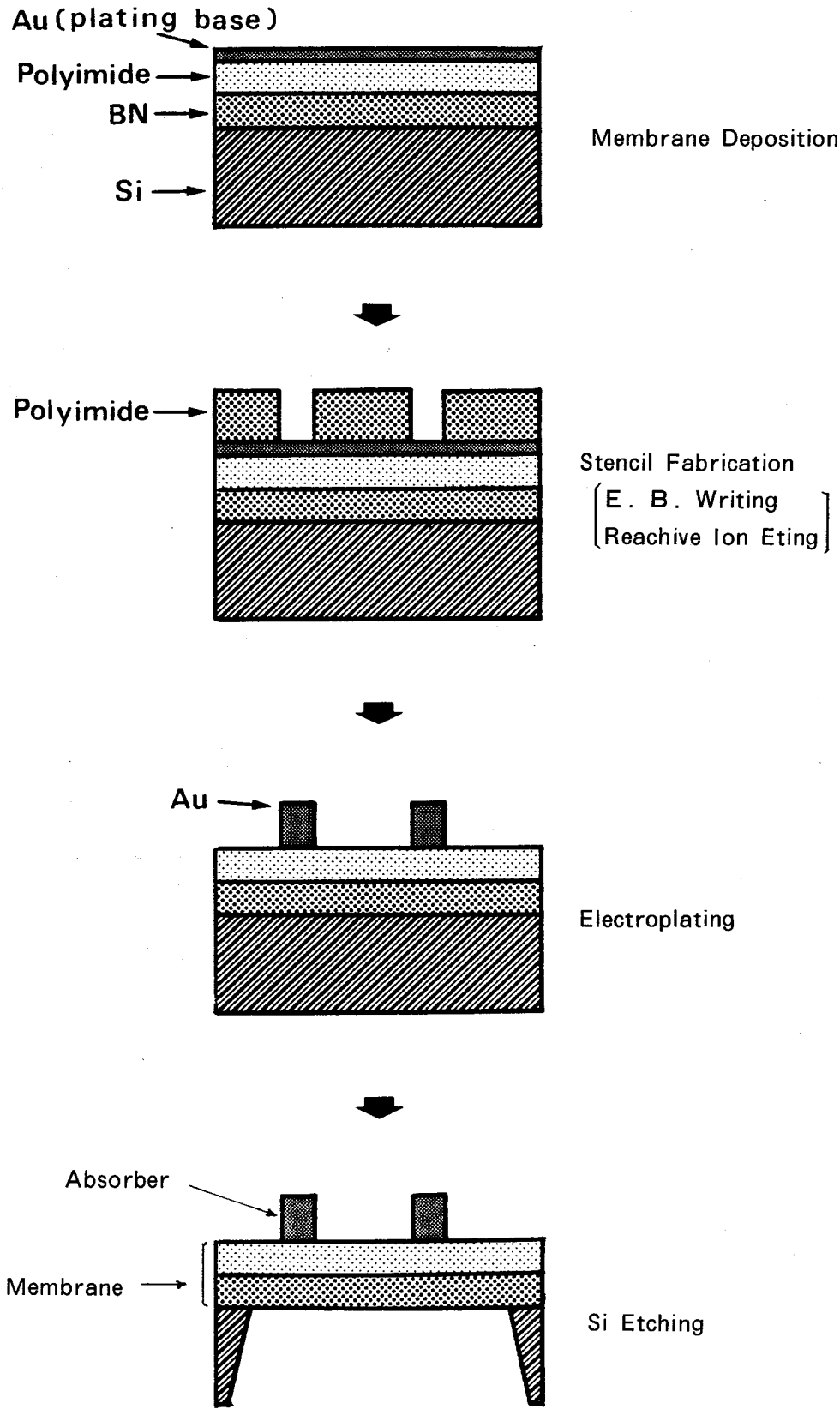
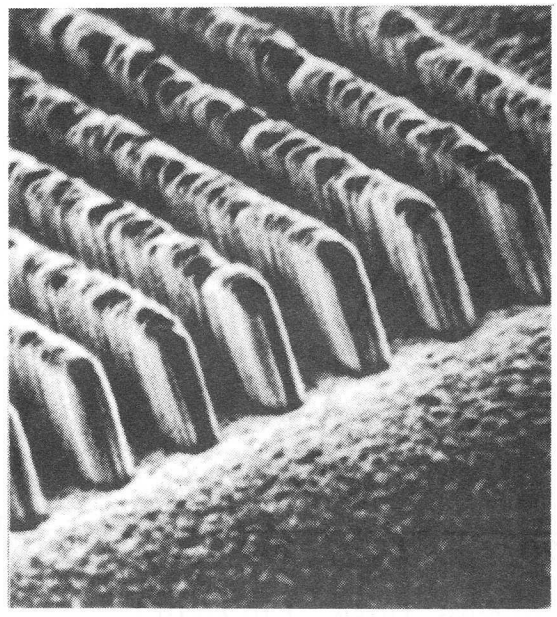


図5.3　X線マスクの製作工程



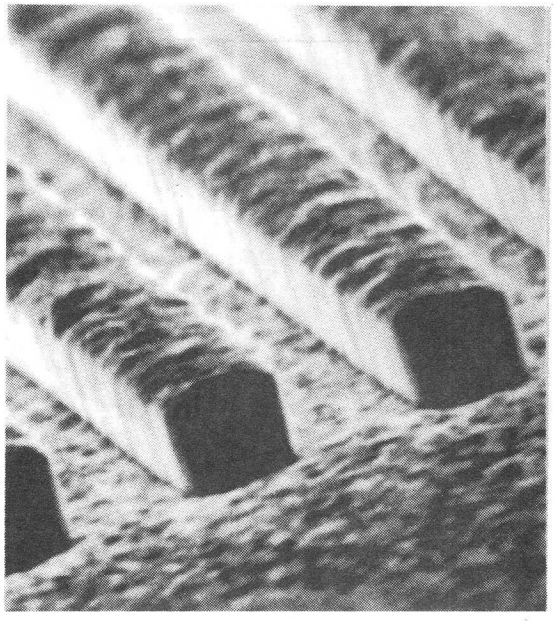


図5．4　X線マスクの金吸収体パターン

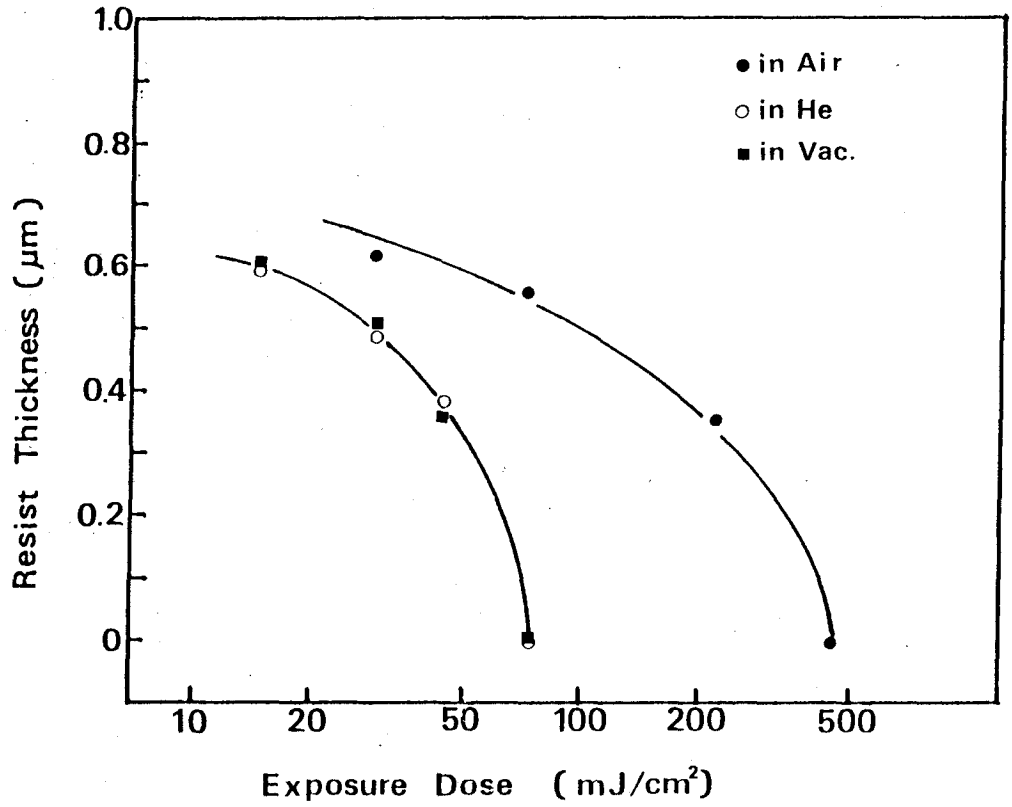


図5.5　NPRのX線感度に及ぼす露光雰囲気の影響

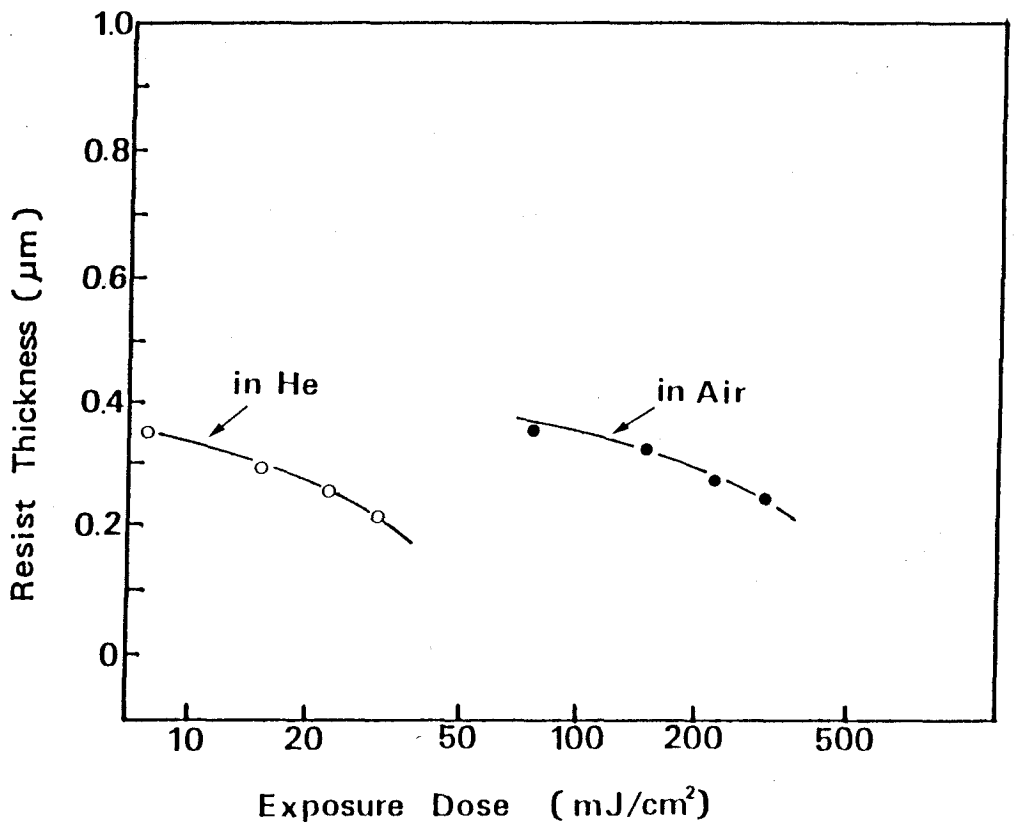


図5.6　PMPSのX線分解感度に及ぼす露光雰囲気の影響

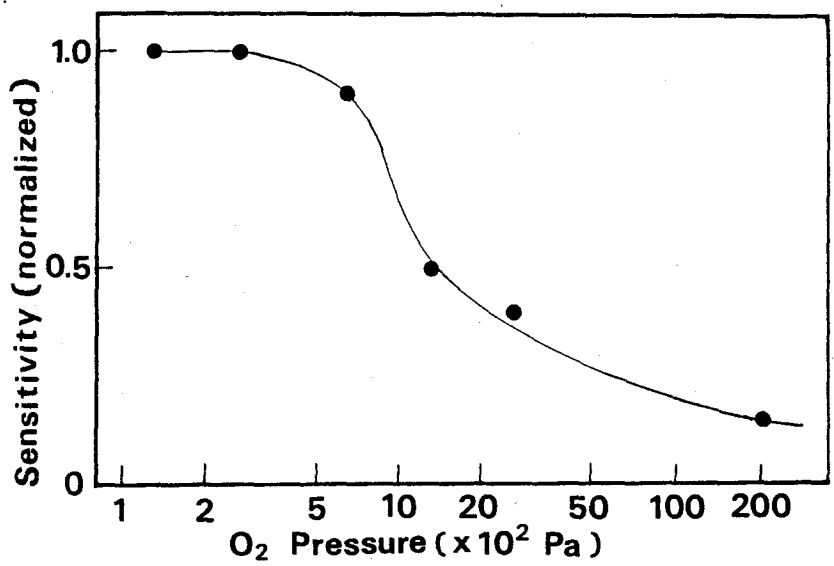


図5.7　NPRのX線感度に及ぼす酸素分圧の効果

表5.2　各種レジストのX線感度

Resist	Sensitivity (mJ/cm²)	
	in Air	in He
NPR	450	75
FBMG	60	60
MRS	1050	1050
EP	3000	1500
PGMA	225	90

線の空気による吸収が小さいことによるもので，通常は，マスクとウェーハの微小間隙を大気とする方法が提案されている。しかし，レジストのX線による感光を放射線化学の立場から見ると，電子線リソグラフィにおけるような真空中での露光に比べて，大気中の様々な気体がレジストの感光に何らかの影響を及ぼすことが考えられる。[5-5)] このような観点に立ち，レジストの感光に及ぼす露光雰囲気の影響を検討した。

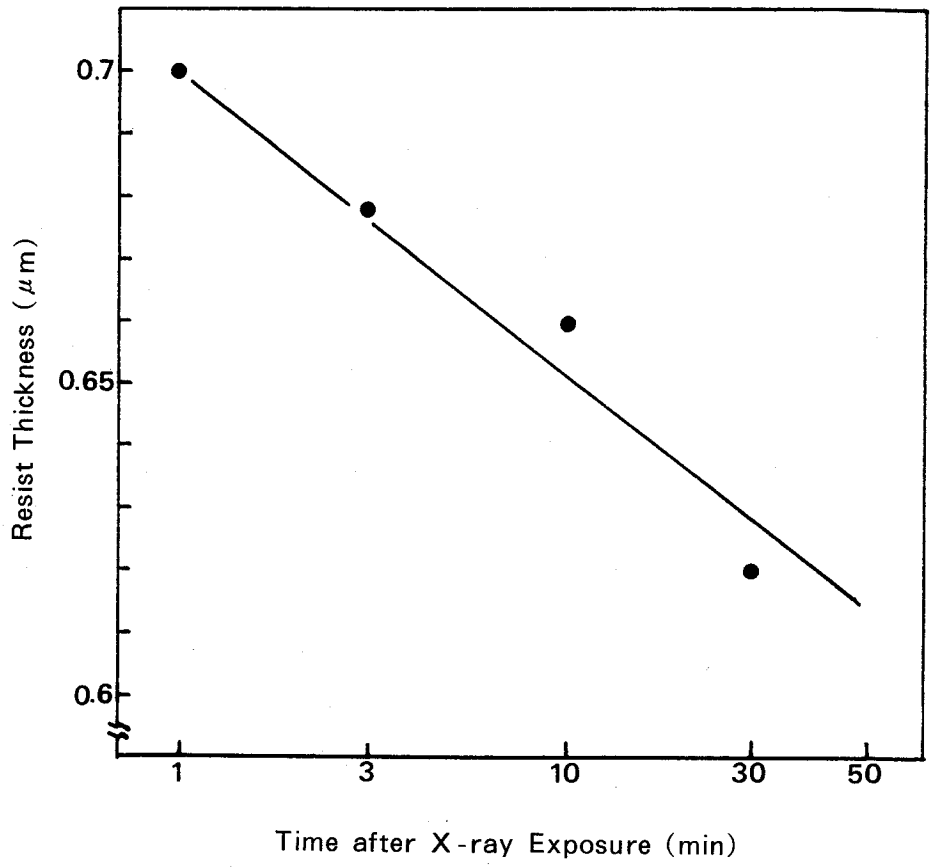
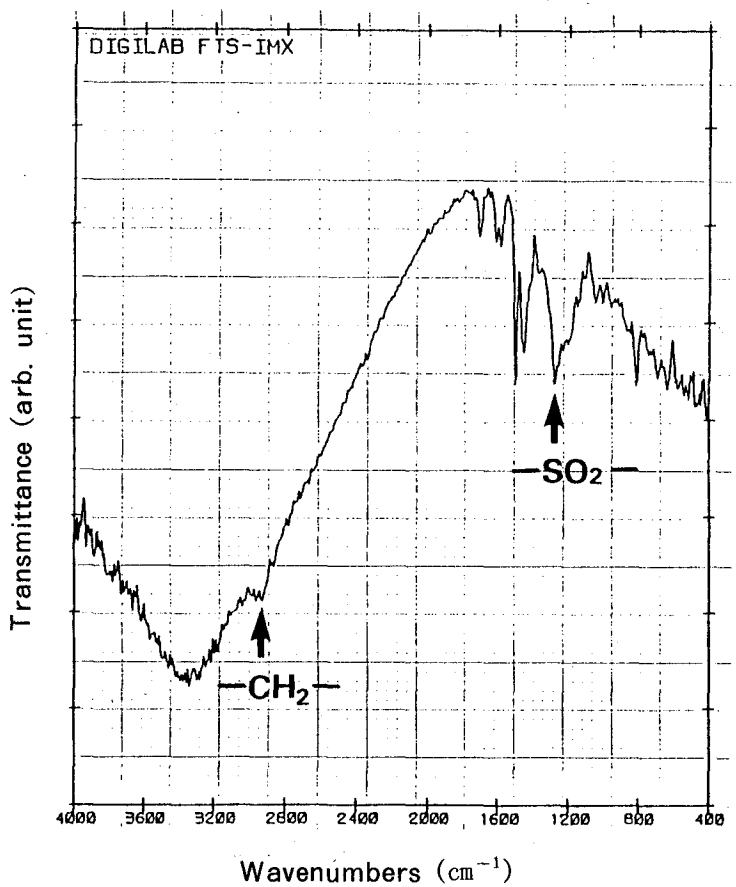
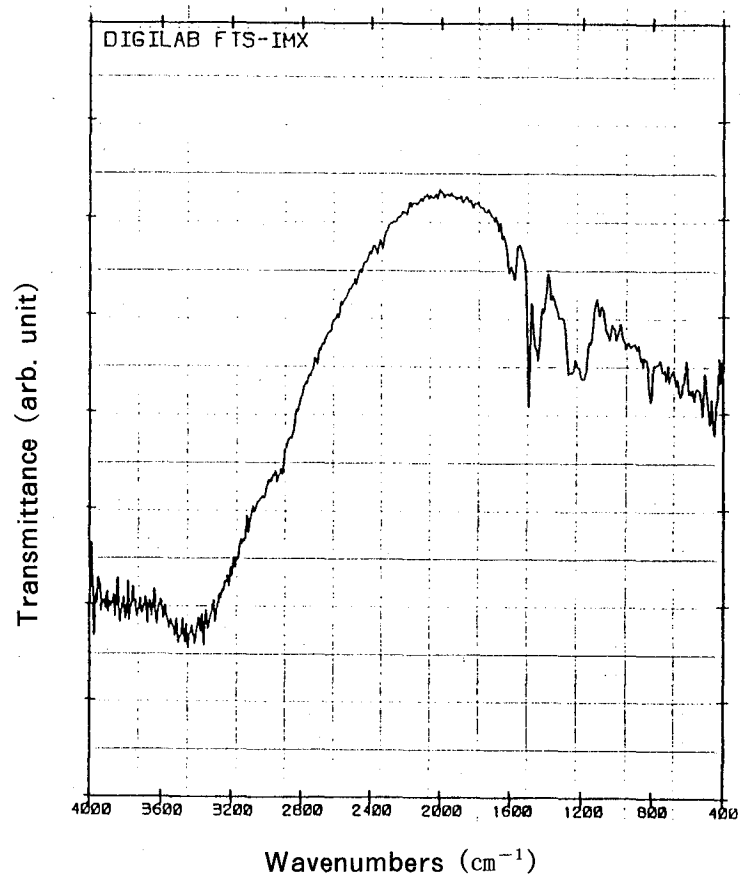


図5.8　ＮＰＲの露光放置時間と残膜厚の関係

ＮＰＲのＸ線露光量と現像後の残膜厚の関係を図5.5に示す。この結果，Ｘ線に対する感度は真空中，およびヘリウム中でほぼ同じ値（75mＪ／㎠）であるが，大気中では，その約1/6まで低下することが判明した。そこで，次に，ＮＰＲの感光剤であるＰＭＰＳが，これらの異なる雰囲気中でのＸ線露光に対して，どのように変化するのかに着目した。ＰＭＰＳはＸ線露光により，直ちに分解，蒸発し，現像処理を行うことなしに膜厚の減少が観測された。[5-6]各雰囲気でのＸ線露光量とＰＭＰＳの残膜厚の関係を図5.6に示す。大気中ではヘリウム中に比べて，同一の膜厚減少を得るのに約10倍の露光量を必要とすること，すなわち，ＰＭＰＳの分解の感度が一桁近く低くなることがわかる。したがって，大気中でのＮＰＲの感度の低下はＰＭＰＳの分解が阻害されることによるものである。γ線などを利用した，ＰＭＰＳの放射線照射効果の研究によって，ＰＭＰＳの分解はラジカル反応とカチオン反応の両方で進むことが推定されている。[5-7]一方,空気中の酸素分子は基底電子状態において,不対電子を２個有する反応性に富んだビラジカル[5-8]であり，レジスト中に発生する高分子ラジカルと結合し，高分子ラジカルの分解反応を停止する作用を持つことが予想される。そこで，次に，露光雰囲気中の酸素

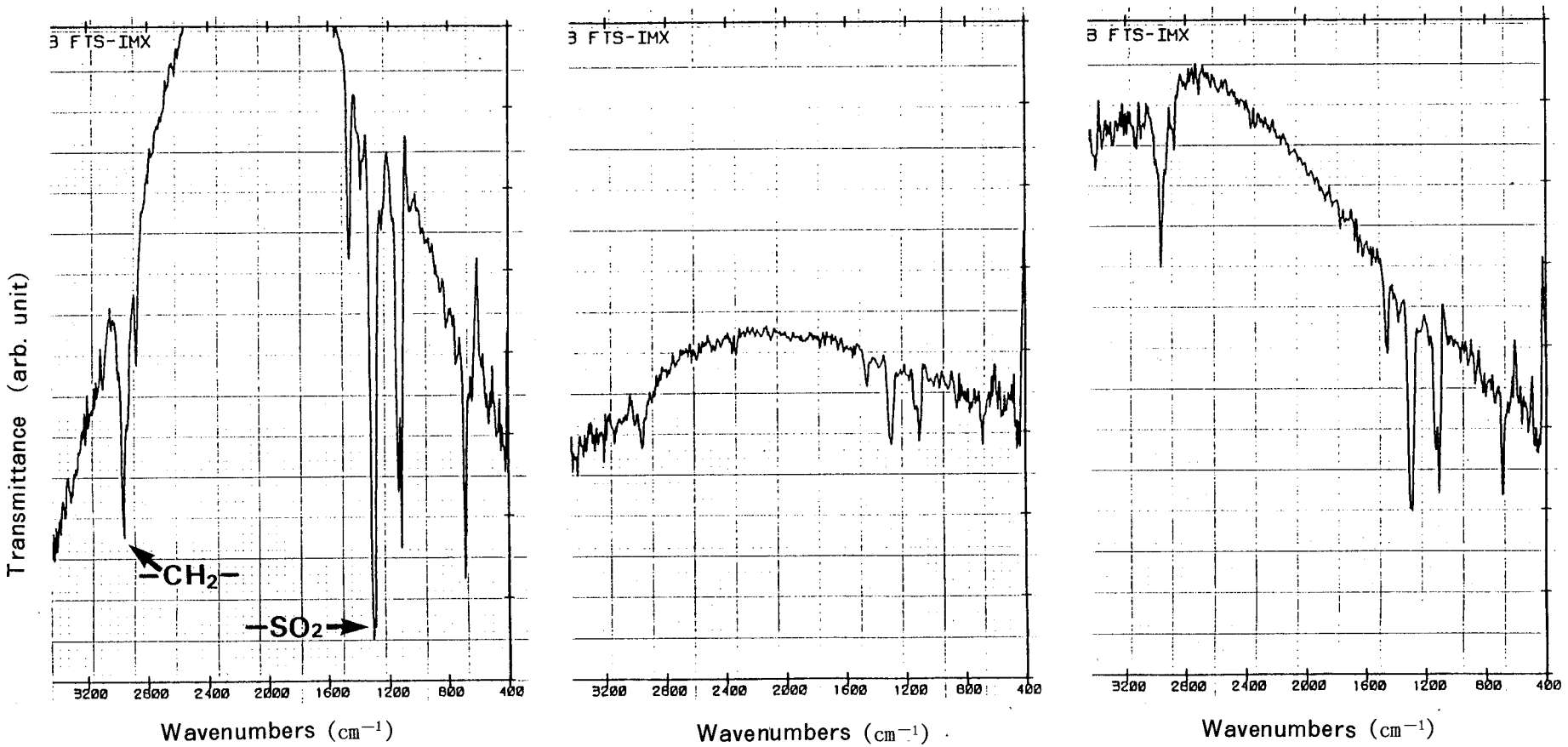


(a) unexposed



(b) X-ray exposed in He

図5.9　ＮＰＲの赤外吸収スペクトル　　Ｘ線照射量；1800mＪ／cm²



(a) Unexposed　　(b) X-ray exposed in He　　(c) X-ray exposed in Air

図5.10　PMPSの赤外吸収スペクトル　　X線照射量；　200mJ／cm²

の分圧を変えて，ＮＰＲの感度を測定したところ，図5.7に示すような結果が得られた。ここで，縦軸は酸素分圧が0.26Paの条件下での感度に対する各酸素分圧における感度の比率の逆数を示す。酸素分圧が200Pa付近までは感度の変化は見られないが，分圧がさらに高くなると，感度は次第に低下するようになり，酸素分圧が2×10^{4} Paの条件で，ほぼ，大気中での感度に一致した。したがって，本結果から，ＮＰＲの大気中での感度の低下は，酸素によるＰＭＰＳの分解反応の阻害が原因であることが判明した。ＰＭＰＳの分解反応機構と酸素の関係について，さらに考察を行うために，ＮＰＲ以外のいくつかのレジストのＸ線感度について，その露光雰囲気の影響を調べた。この結果，表5.2に示すように，ＥＰ[5-9]，および，ＰＧＭＡではヘリウム中（酸素分圧200Pa以下まで置換）と大気中とで明らかに感度の違いが見られた。これらのレジストはそれぞれ，エポキシ基，および，グリシジル基を放射線感応基として含むネガ型であり，その架橋重合は連鎖反応で進行することが知られている。一方，ＰＭＰＳの主鎖分解については，その効率が異常に高い（Ｇ値～3000）[5-7]ことから，連鎖反応が起きているものと考えられている。すなわち，Ｘ線エネルギーの吸収により生成したラジカルは初期において，長い高分子鎖であるが，それ自身の中で，連鎖的に解重合が進み，より小さな分子種へと崩壊してゆくものである。図5.8はＮＰＲをヘリウム雰囲気でＸ線露光した後，大気中に取り出すまでにヘリウム中に放置した経過時間と現像後の残膜厚の関係を示す。この結果，残膜厚は放置時間の増加とともに緩慢ではあるが，次第に減少する傾向にあり，したがって，露光停止後も，レジストの感光が進んでいることがわかる。これは，酸素の濃度が低いために，ＰＭＰＳラジカルの多くが酸素分子に補捉されることなく，解重合が進行したことによるものであり，この場合，レジスト膜中に生じたラジカルの寿命は30分以上にも及ぶことがわかる。以上の実験事実から，連鎖反応型のように，放射線エネルギーの吸収により生成したラジカルが，自分自身で分解，あるいは架橋が継続してゆくようなレジストにおいては，高分子ラジカルが大気中の酸素と反応する確率がより大きくなるため，感度の低下を受けやすいものと考えられる。

5.3.2　Ｘ線露光によるレジストの分子構造変化

ＮＰＲのプリベーク後の赤外吸収スペクトルを図5.9(a)に示す。スペクトル中の1200cm^{-1}付近，および，3000cm^{-1}付近の吸収ピークは感光物質ＰＭＰＳの主鎖を構成するそれぞれSO_2基，および，CH_2基の振動モードによるものである。レジストへのＸ線露光によって，図5.9(b)に示すように，これらの吸収強度は減少しており，主鎖の分解が起きていることは明らかである。しかし，ＰＭＰＳの含有率が低い（12%）ことと，ノボラック樹脂の構造による吸

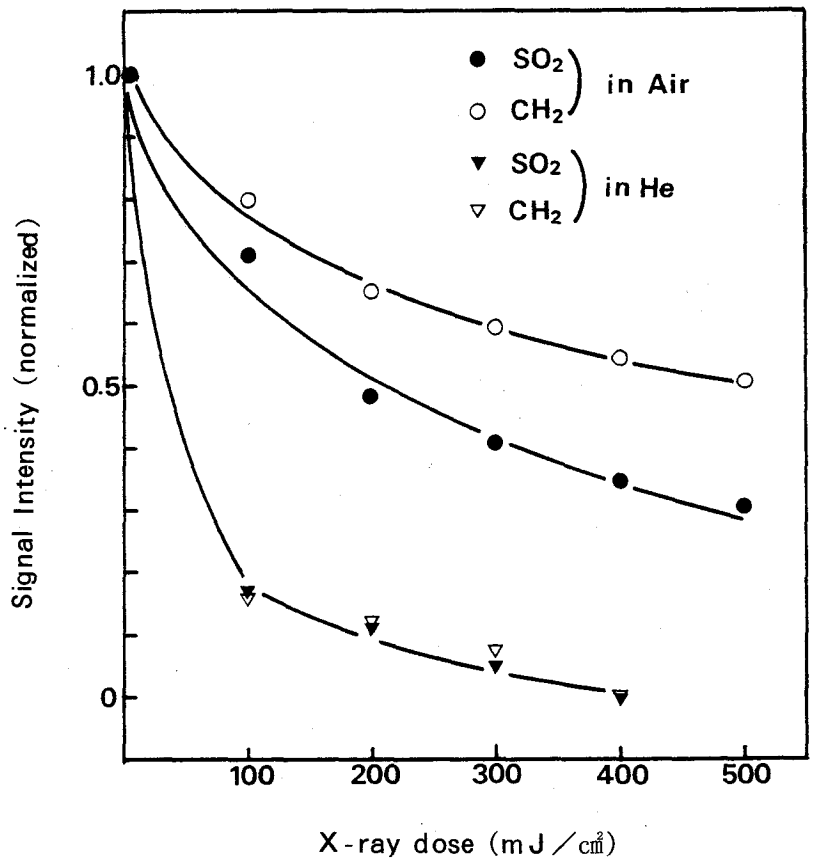


図5.11　ＰＭＰＳの赤外吸収強度のＸ線照射量依存性

収が大きいことのために，Ｘ線露光に伴なうこれらの官能基のスペクトル強度の変化が小さく，1800mJ／cm²のＸ線照射（ヘリウム雰囲気）によっても図5.9(b)に示す程度の変化しか得られなかった。そこで，分子構造の変化をさらに詳しく検討するためＰＭＰＳのみの膜について，その赤外吸収スペクトルを解析した。この結果を図5.10に示す。

ヘリウム雰囲気でＰＭＰＳにＸ線を照射した場合，図5.10(a)，および(b)に示したスペクトルの変化に見られるように，SO_2基とCH_2基の吸収強度は一様に減衰している。一方，同一の照射量のＸ線（200mJ／cm²）を大気中で照射した場合（図5.10(c)），これらの官能基の吸収強度の減衰はヘリウム中照射の場合に比べて小さく，したがって，主鎖分解の速度が遅いことがわかる。さらに，着目すべきことは大気中照射の場合には，SO_2基の吸収ピークの方がCH_2基の吸収ピークより，その強度の減衰の割合が大きいことである。

図5.11は，Ｘ線照射量を変えた時の赤外スペクトルにおける各官能基の吸収強度の変化をプロットした結果である。ヘリウム中と大気中において，SO_2基とCH_2基の吸収強度の変化の割合が異なる様子がより明瞭に現われている。赤外スペクトルにおける吸収強度はレジス

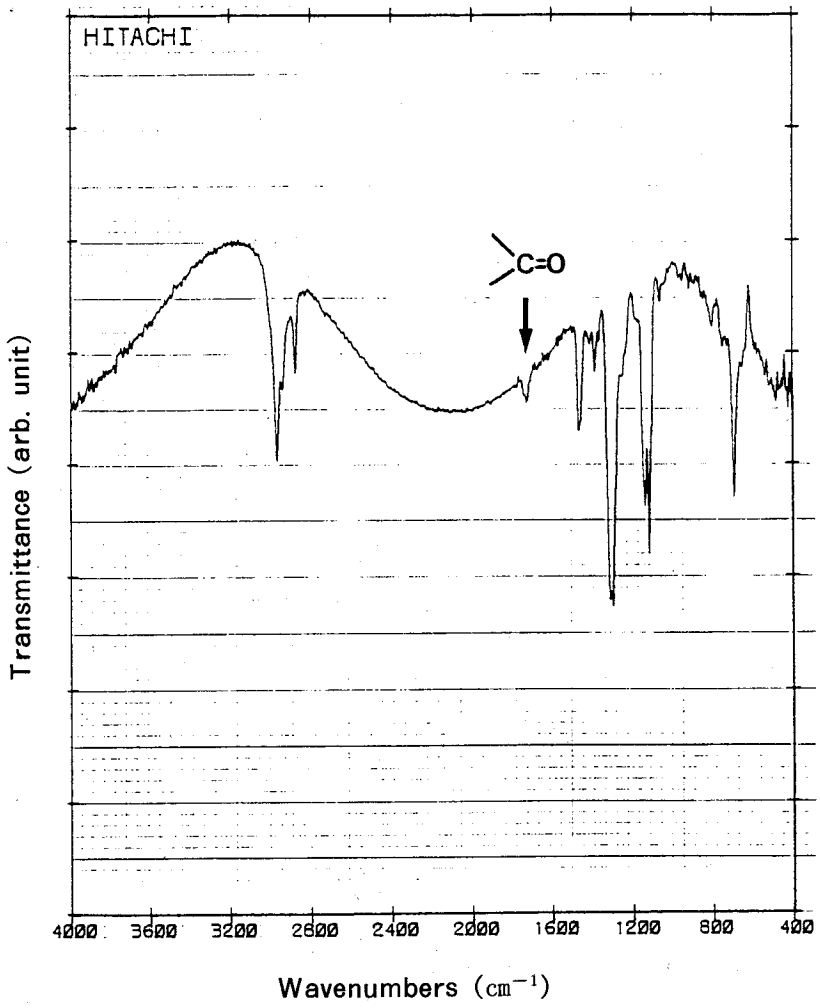


図5.12　ＰＭＰＳの赤外吸収スペクトル（２）

（高Ｘ線照射による変化）

Ｘ線照射量；　500mＪ／cm²

ト中に残存する官能基の濃度に比例すると考えられるから，上記の実験結果は次のように解釈することができる。すなわち，ヘリウム中ではＰＭＰＳはＸ線エネルギーを吸収して，(1)式のように，ほぼ同じ割合で，SO_2 とメチルペンテンのモノマー単位に分解され，蒸発する。

$$\left(R-SO_2\right)_n \xrightarrow[h\nu]{} n\,R + n\,SO_2 \qquad (1)$$

（但し，Ｒはメチルペンテンを表わす）

一方，大気中露光の時は，SO_2 に比べて，メチルペンテンへの分解が抑えられ，レジスト内により多く残存するものと考えられる。図5.12はＸ線照射量を500mJ／cm²まで増やして大気中で照射した結果である。このスペクトルの中で，1720cm⁻¹に新たな吸収ピークの出現が観測される。これはカルボニル基（＞Ｃ＝Ｏ）の伸縮振動に帰属される。したがって，Ｘ線照射により生じたＰＭＰＳラジカルは大気中の酸素と図5.13に示すような反応を起こすと考えられる。

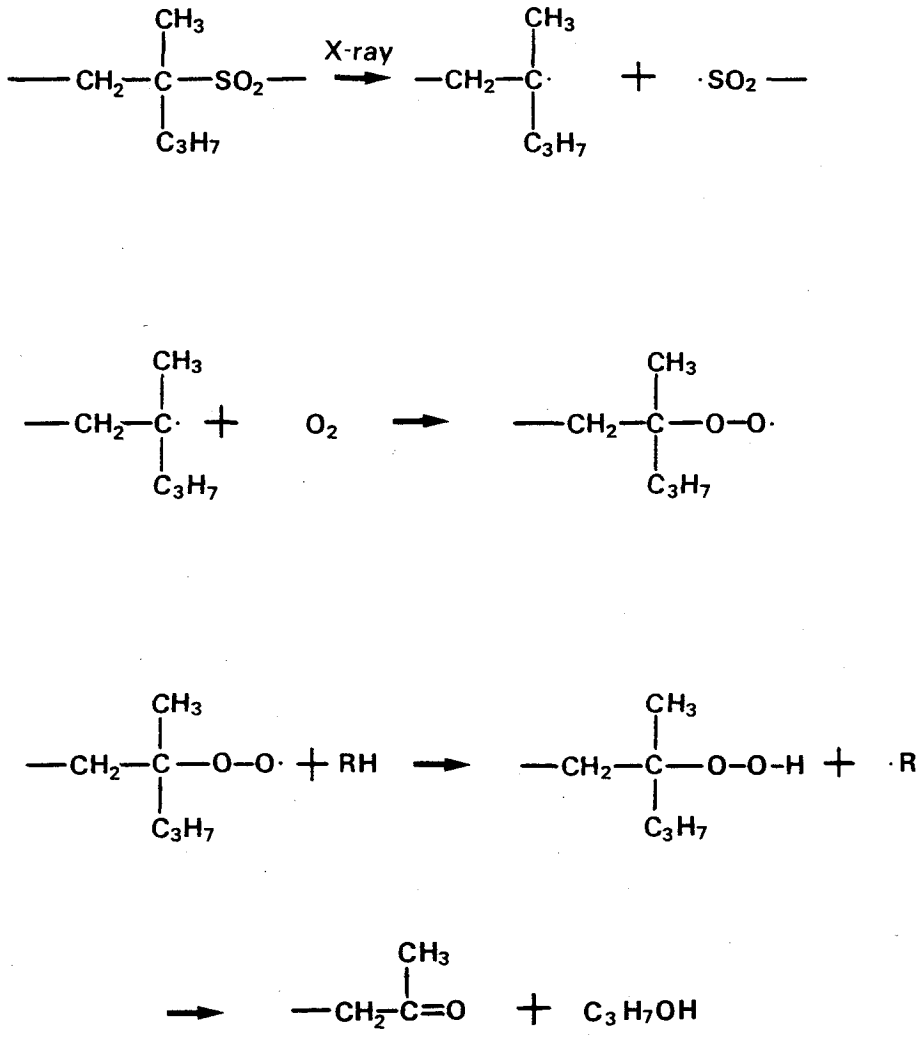


図5.13　ＰＭＰＳのＸ線分解反応に及ぼす酸素の影響

すなわち，酸素分子と結合した過酸化物ラジカルは直ちに他のアルキル基から水素原子を引抜き，最終的に安定なケトンとアルコールに変化したものであり，吸収スペクトルに現われたカルボニル基はこのケトンによるものと考えられる。

以上の赤外吸収スペクトルによる検討結果から，前節で述べた酸素によるＮＰＲの感度低下はＸ線照射により発生するＰＭＰＳラジカルが初期のうちに酸素と反応して，安定なケトンとアルコールに変化してしまうために，その後の連鎖的な分解反応の進行が阻害されるためであると考えられる。

5.3.3　レジストの現像溶解特性と熱処理の効果

150mJ／cm²のＸ線を照射したＮＰＲの現像時間による膜厚変化の様子を図5.14に示す。この結果で，まず，ヘリウム中で照射した場合，現像による膜厚減少は現像時間に対してほぼ直線的に進行することがわかる。一般に，高分子レジストの現像では，いったん現像液がレジスト

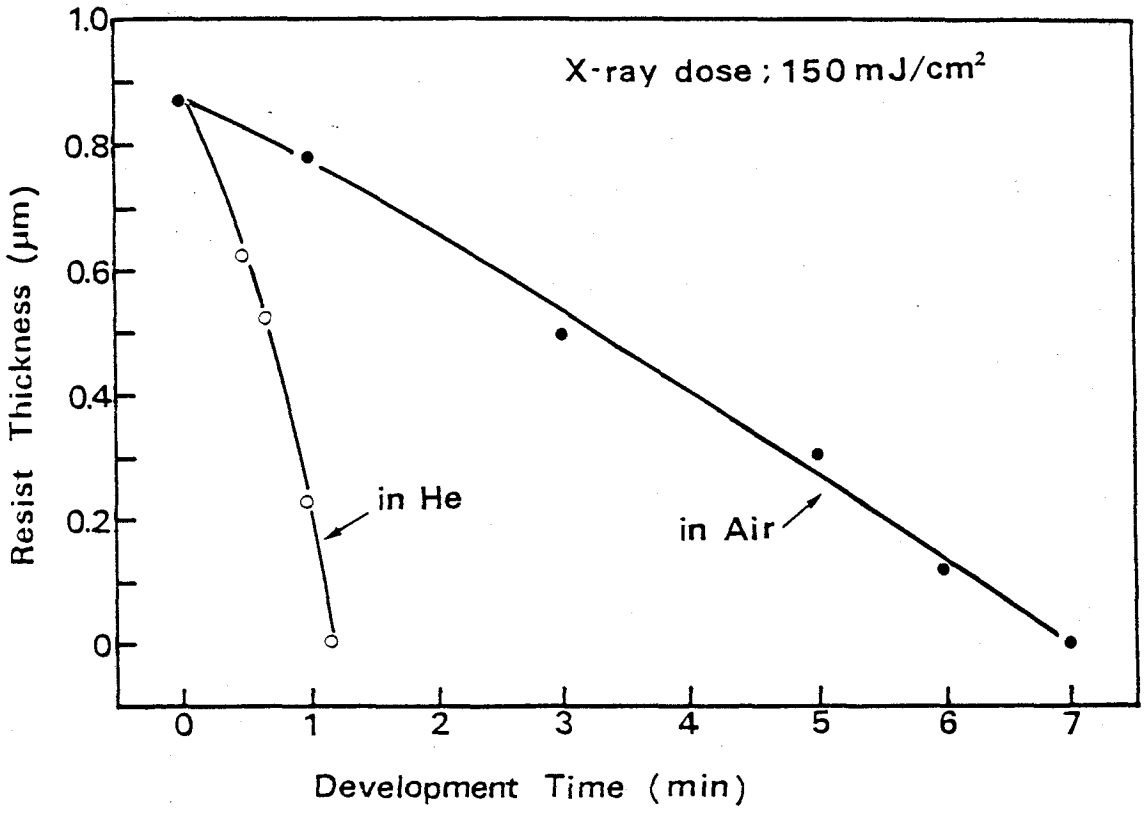


図5.14　ＮＰＲの現像特性　現像液；$N(CH_3)_4OH$ 2.38%水溶液

の分子間に浸透し，その体積を増大させて（膨潤作用），分子量の小さいものから溶解する機構（分別溶解）をとる場合が多く，この場合には，膜減り量と現像時間の関係は簡単な直線では表わせないものとなる。[5−10]これに対し，ＮＰＲの場合はレジストの表面から遂次，溶解が進行しているものであり，膨潤作用が非常に起りにくい状況にあるものと考えられる。

一方，大気中にて同量のＸ線を照射した場合，レジストの溶解速度はヘリウム中照射の時の約1/6に低下している。但し，この場合にも，溶解の直線性は十分に維持されており，したがって，レジスト膜中のＰＭＰＳの残留濃度は膜厚方向に均一であることがわかる。ＰＭＰＳの残留濃度はレジスト中に吸収されるＸ線エネルギーと酸素濃度によって決まり，今，Ｘ線エネルギー（λ = 0.54nm）はレジスト膜厚方向にはほぼ一定であると見なすことができるので，結局，レジスト膜中の酸素の濃度も常に一定であると考えられる。このことは，レジスト中の酸素はラジカルとの反応に消費されて次第に減少するが，一方で大気側から，酸素が速やかに拡散によって，レジスト層内に補給されていることを意味する。ＮＰＲの基材であるノボラック樹脂中の酸素の拡散係数を実測した報告はないが，一般にフェノール樹脂系高分子は酸素を透過し易いものと考えられている。したがって，逆に，酸素透過能の小さい高分子をレジストの基材に選ぶことによっ

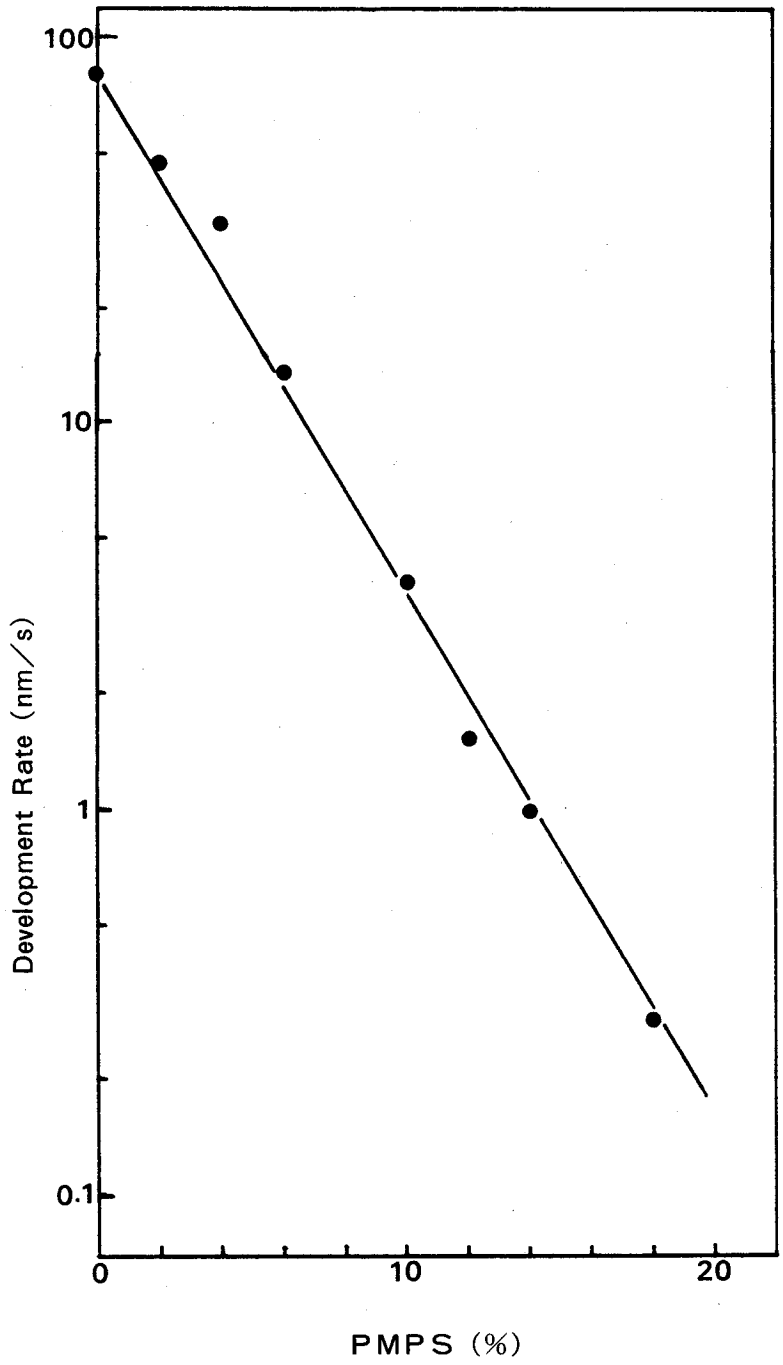


図5.15　ＰＭＰＳ濃度と現像速度の関係　現像液：$N(CH_3)_4OH$ 2.38%水溶液

て，感度の低下を防止することが可能であると考えられる。この点については，酸素遮断膜の利用による感度の向上のところでさらに詳しく論じる。

ＮＰＲの現像速度がＰＭＰＳの有するノボラック溶解抑止機能により支配されていることは既に述べたが，ここではＰＭＰＳ濃度とレジストの現像速度との関係を調べた。この結果，図5.15に示すように，現像速度の対数とＰＭＰＳ濃度とは，ほぼ直線関係にあること，すなわ

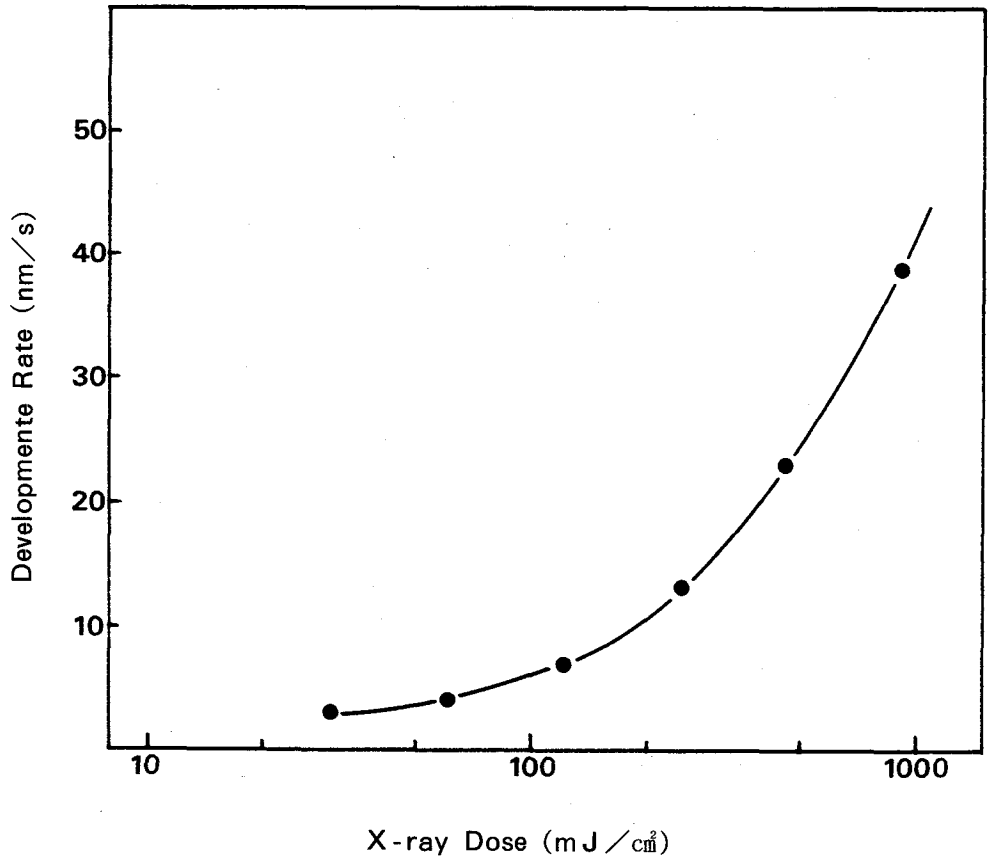


図5.16　X線照射量とNPR現像速度の関係
現像液：N(CH₃)₄OH2.38%水溶液

ち，現像速度（R）はPMPS濃度（M）について　$R=kM^{\alpha}$ なる指数関数で表わされることが分る。ここで，k，およびαは現像液の濃度や温度などの条件に依存する定数である。次に，PMPS濃度12%を含むNPRにX線を照射した時の各照射量における現像速度の値を図5.16に示す。これを先の図5.15の結果と比較すると900mJ／cm²のX線照射を行っても，現像速度はノボラックのみの場合の約½であり，まだ3%程度のPMPSが残存しているものと見積られる。X線露光により高い解像度を得るためには，露光部の現像速度をできるだけ大きくなるようにし，現像時間を短縮することにより，未露光部分のレジストの溶解を抑えることが有利である。しかし，これは，一方で露光時間の増大を引き起こすため，実際に限られたX線強度の線源を用いての転写においては，解像度と露光・現像条件の詳しい検討を行うなかから，最適な露光時間を設定する必要がある。

次に，露光部のレジストの現像速度を向上させるために，露光後に熱処理（露光後ベーク）を施して，残存する分解物をできるだけ蒸発させる方法が考えられる。図5.17に真空中（1.3Pa）で100℃，10分の露光後ベークを行った場合の現像曲線をベーク処理を行わない場合のものと

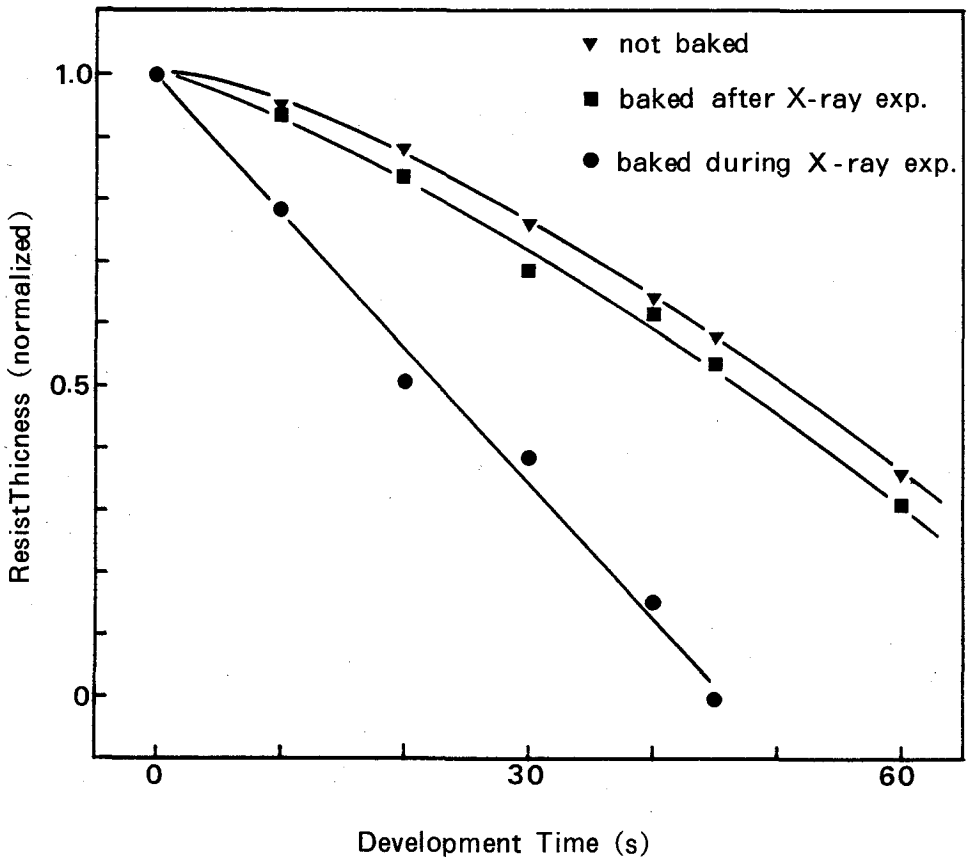


図5.17　ＮＰＲの現像速度に及ぼすベーク処理の効果
ベーク条件：100℃　10分

一緒に示す。この結果，露光後ベークによる溶解性向上への効果は非常に少ないことがわかる。これはノボラック樹脂中の気体の透過率が高いために，分解生成物がレジスト中に長く留ることなく，露光中に外部へ放出されるためであると考えられる。一方，露光中に同じく，100℃，10分のベーク処理を加えた場合，図5.16に示す如く現像速度がベークを行わない場合の約２倍に向上するという興味ある結果を得た。これは露光時の温度を上昇させることにより，ＰＭＰＳの分解反応が促進されることを意味するものである。一般にＸ線エネルギーの吸収により発生する中間体ラジカルは，前節で述べたような，連鎖的な自己分解反応や酸素分子との結合反応の他に，ラジカル同志の再結合反応を生じて，安定な分子となる可能性があり，結果的にはこれは感光反応を阻害する原因となっている。したがって，今，露光時の温度を上げることにより，ラジカルのうち，比較的分子量の低いものが，蒸発してしまうため，ラジカル同志の再結合を生ずる確率が抑えられ，分解反応が効率良く進む結果，現像速度が増大したものと解釈される。露光時の試料の温度を上げるという方法は，マスクやウェーハの歪みを生じる原因と

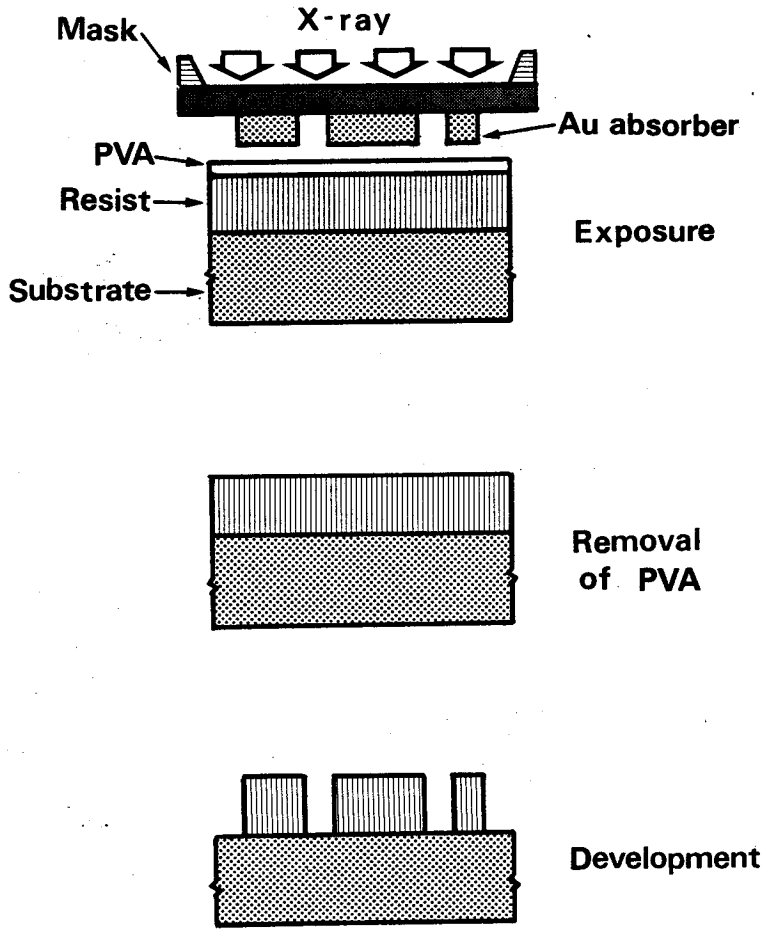


図5.18　酸素遮断膜（ＰＶＡ）を用いたＸ線転写プロセス

なり，実用的なプロセス処理であるとは云い難いが，ラジカルの再結合反応を抑えることが，事実上，感光反応の促進に有効であることを確認できたことは，今後のレジストの高感度化の方向に何らかの手掛りを与えるものと考えられる。

5.3.4　酸素遮断膜の利用によるレジスト感度の向上

酸素によるＮＰＲの感度低下を防止するために，露光を真空中，あるいは，ヘリウム等の不活性気体中で行うことが有効であることは，既に述べたところであるが，実際のＸ線マスク転写工程の操作性，および，生産性の立場から見ると大気中露光の方が有利となる。ここでは，大気中でのＮＰＲのＸ線感度を向上させる新たな手法として，レジスト膜上に酸素遮断膜を積層するプロセスを開発した。酸素遮断膜用の材料の選択に際しては，(i)酸素の透過率が小さい，(ii)レジスト上への膜形成，および，その除去が容易で，レジストへ影響を与えない，(iii)露光する軟Ｘ線の吸収が小さい，などの要求から，ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）[5-11]を取り上げ

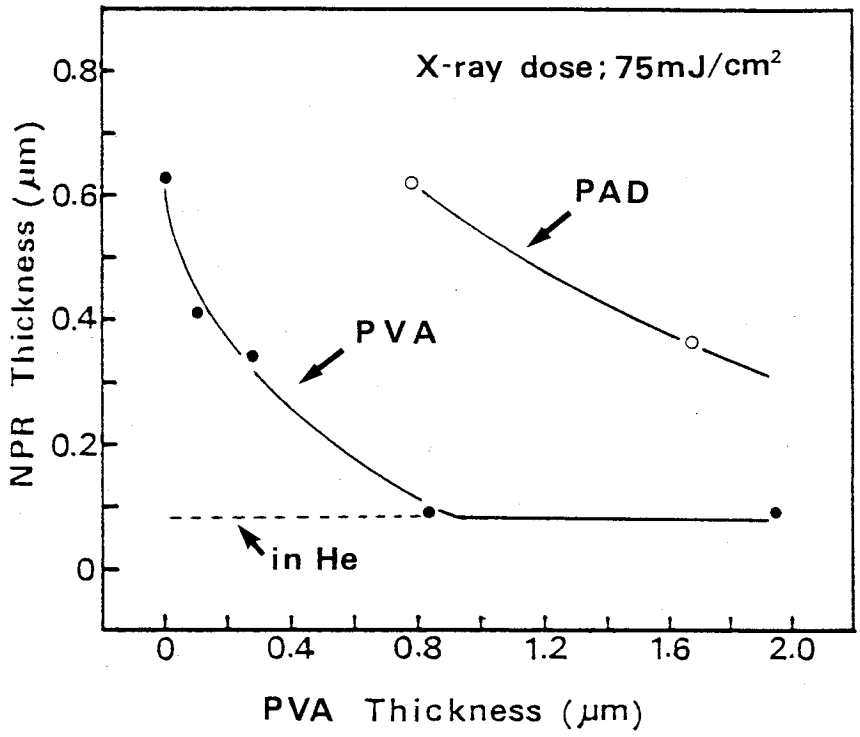


図5.19　酸素遮断膜厚とＮＰＲの現像後膜厚の関係

て検討を行った。ＰＶＡは酸素透過率の最も小さい高分子として知られ（～10^{-9}cc・cm／cm²・s・atom），また，水溶性に富んでいるため，上記の(ii)の要求にも有利であると考えた。ＰＶＡを酸素遮断膜に用いたＸ線転写プロセスを図5.18に示す。ＰＶＡはＰＯＶＡＬ224（クラレ社製）の10％水溶液を用い，プリベーク後のレジスト上にスピン塗布した。大気中でマスク転写を行った後，ウェーハを水洗し（３分間），ＰＶＡを溶解除去してから通常の現像処理を行った。この結果，図5.19に示すように，ＰＶＡの膜厚の増加に伴って，現像後のＮＰＲの残存膜厚が薄くなる傾向が見られた。これはＰＶＡの厚膜化により，単位時間にＰＶＡを透過してＮＰＲへ供給される酸素の量が抑えられるためである。ＰＶＡの膜厚が約１μm以上で感度の回復は飽和し，ヘリウム雰囲気での露光による残膜値に一致した。次に，水溶性高分子で，ＰＶＡより酸素の透過率の高いポリアクリルアミド，ＰＡＤ（～10^{-7} cc・cm／cm²・s・atom）を遮断膜に用いた場合の結果を，同じく図5.18に示すが，ＰＶＡと同等の感度の回復を得るためにはＰＶＡより約一桁以上の厚膜が必要であることがわかり，酸素透過率の違いによる感度向上への効果が確認された。

以上の結果はマスクパターンを介さない全面露光部での感度向上についてであるが，次に，マスク転写を行った時のパターンサイズによる影響を述べる。図5.20は現像途中における２μm，

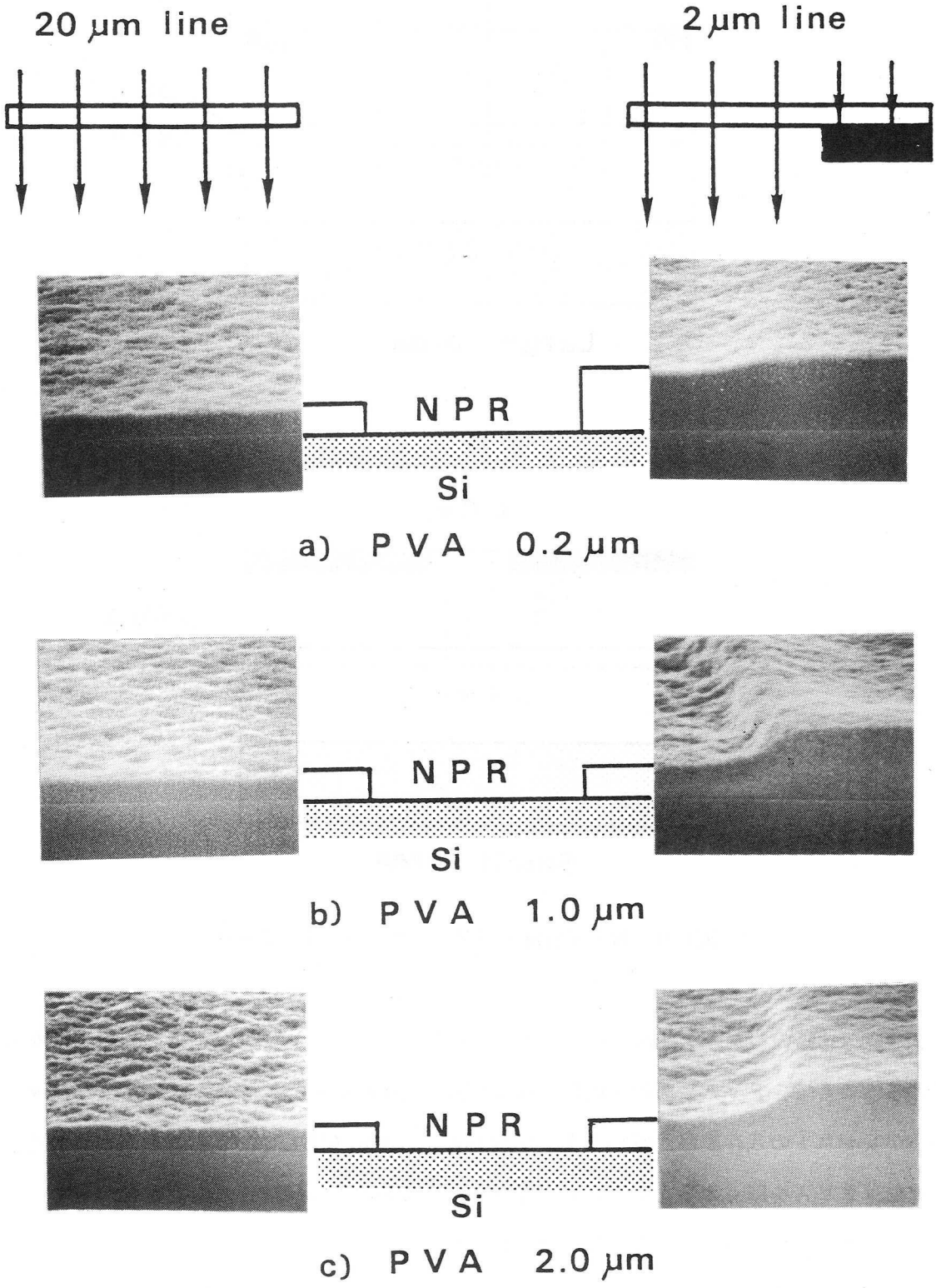


図5.20　露光パターンのサイズによる現像後残膜厚の違い

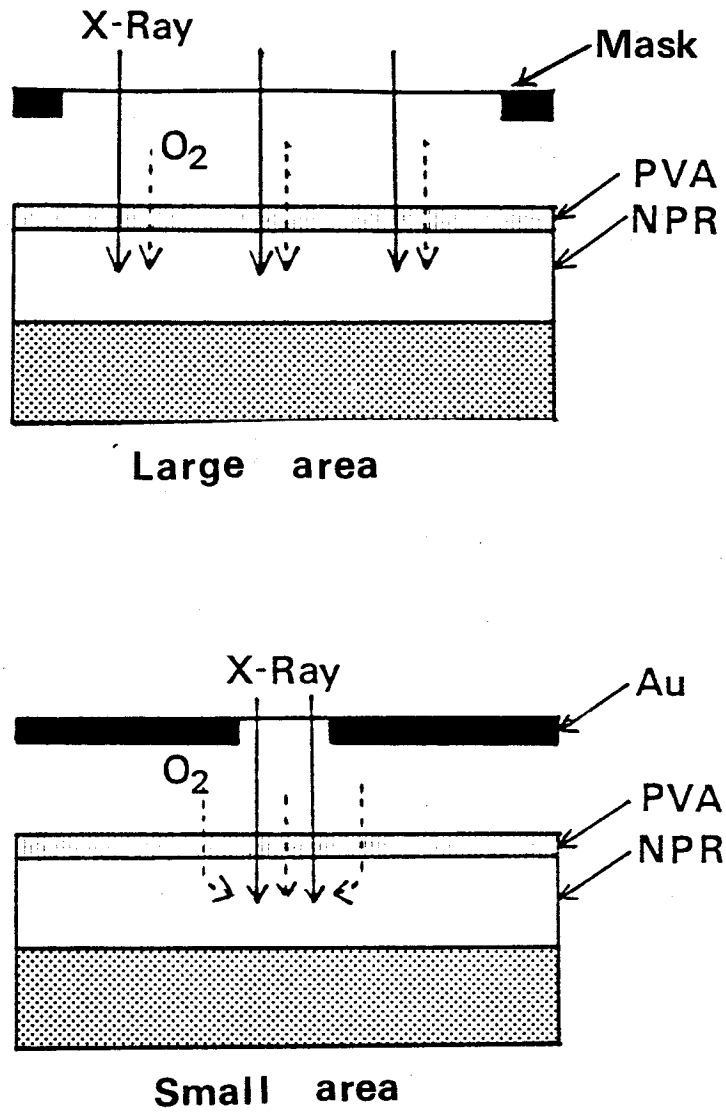


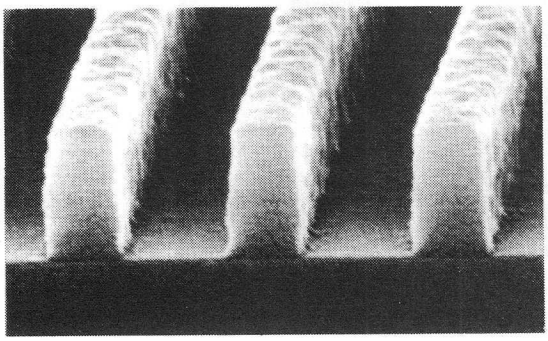
図5.21　ＮＰＲ感度のパターンサイズ効果の説明図

および20μm幅のパターン断面の写真である。両者のパターン共に，同一のＸ線露光量を与えてある。ここで，ＰＶＡの膜厚が0.2μmの場合(a)，20μmパターンに比べて２μmパターンの方がレジストの残存膜厚が厚いこと，すなわち，感光が不足していることが観察される。この現象はＰＶＡを厚くすると緩和され，１μm以上の膜厚では解消された。したがって，このパターンサイズによる感度の違いはやはり酸素によるものであると考えられ，その原因を次のように推定することができる。すなわち，図5.21に示すように，露光面積の大きいパターン部ではＸ線の照射を受ける領域と酸素の拡散する領域とが一致するが，微細なパターン部においては，遮光部の大気中より拡散した酸素も露光部のレジストへ供給されることになる。したがって，露光部のレジストの単位体積中の酸素の濃度を比較した時，微細パターン部の方が広いパ

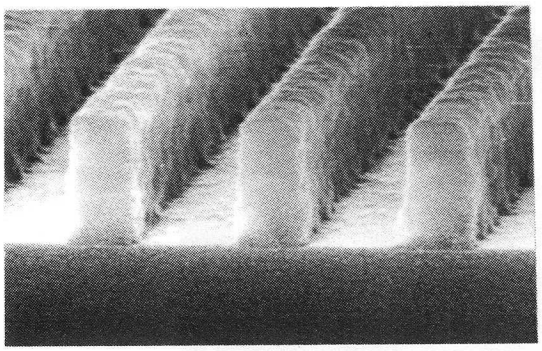
ターン部より，酸素濃度が高い状態にあり，この結果，感度が低下するものと考えられる。このようなパターンの大きさによる感度の違いは，それぞれのパターンの転写に最適な露光および現像条件の不一致を生じさせるため，結果的には，解像度，あるいは，寸法精度の低下を引き起こす原因となる。そこで，大気中でのＮＰＲのＸ線感度を向上させ，かつ，上述のパターンサイズ効果を防止するために，ＰＶＡの膜厚を２μｍに設定することにした。２μｍ厚のＰＶＡによるＸ線（MoLα線，λ＝0.54nm）の吸収は３％以下と見積られ，露光時間に対する影響はほとんどないものと考えられる。

5.3.5　微細パターンの転写特性

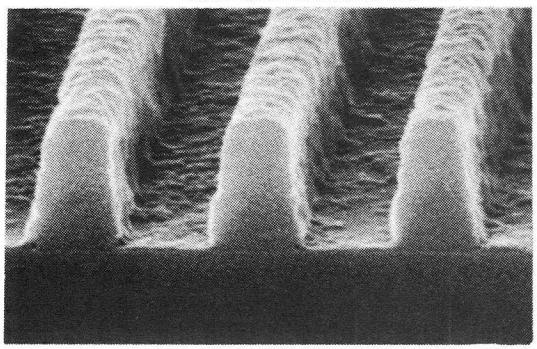
ＰＶＡを酸素遮断膜に用いて，大気中でマスクの転写を行い，形成されたレジストパターン



gap＝15μｍ



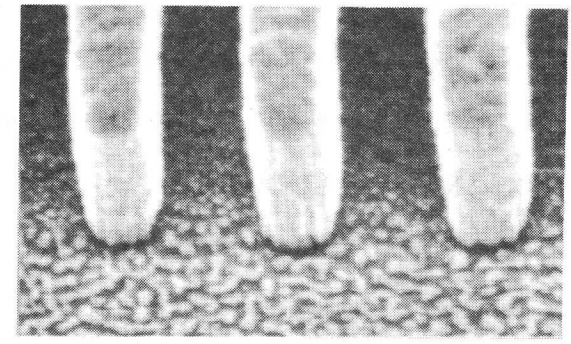
gap＝25μｍ



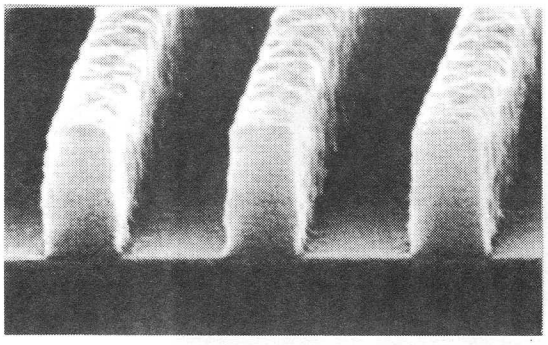
gap＝40μｍ

1μm

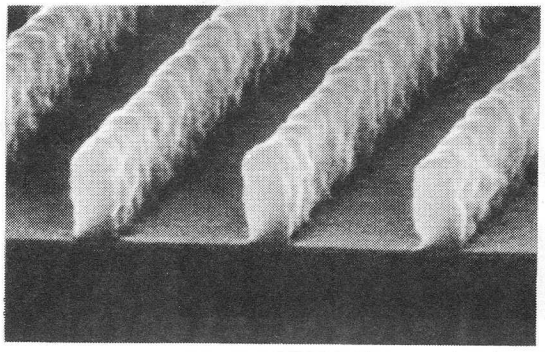
図5.22　転写レジスト形状のマスク・ウェーハ間隙依存性
ＰＶＡ膜厚；　２μｍ　　Ｘ線照射量；　450mＪ／㎠



Mask pattern (An)



NPR pattern
with PVA (2 μm^t)



NPR pattern
without PVA

1μm

図5.23　PVA積層による2次電子吸収の効果　　X線照射量；450mJ／cm^2

の評価を行った。第2章で述べたように，レジストの表面に投影される露光強度の分布はマスクパターンに忠実なものとはならず，線源径の半影や回折などによるボケを持ったものになる。このボケ量が転写パターンにどの程度，反映されるかはレジストの露光現像特性で決まってくると考えられる。転写に際し，マスクとウェーハの間隙を調整して，上述のボケ量が異なる条件で露光した場合に得られたレジストパターンの断面写真を図5.22に示す。間隙が15μmと

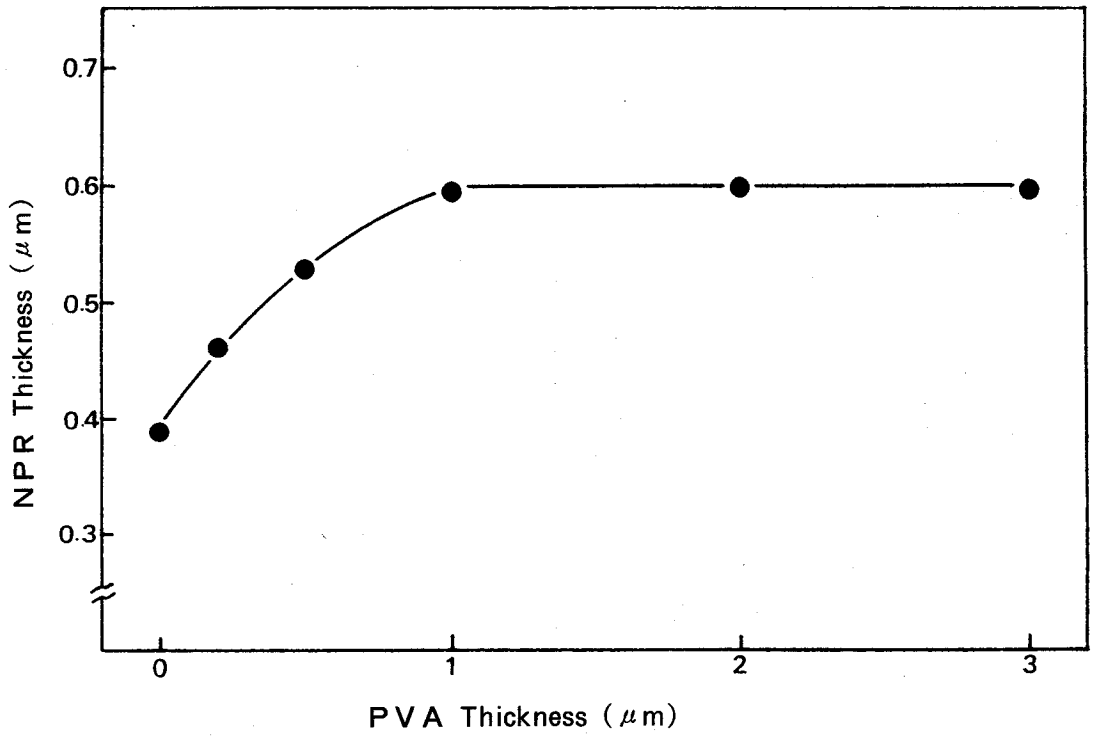


図5.24　ＮＰＲの現像後膜厚（マスク吸収体下）に及ぼすＰＶＡ膜厚の影響
Ｘ線照射量；150mＪ／㎠，真空中

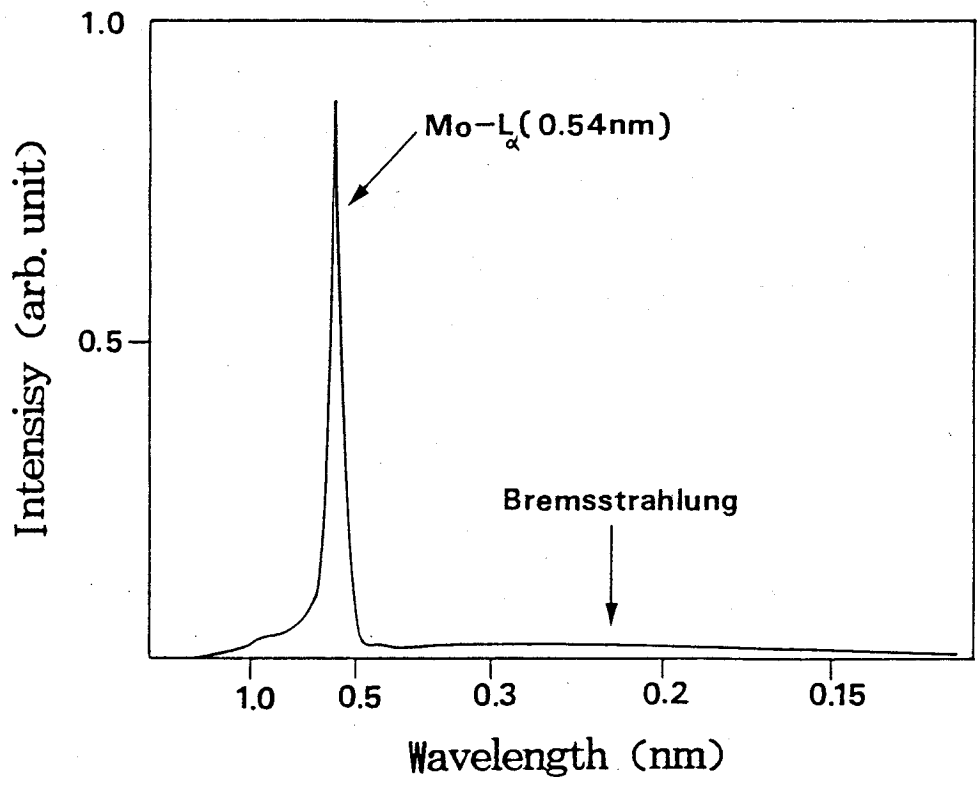
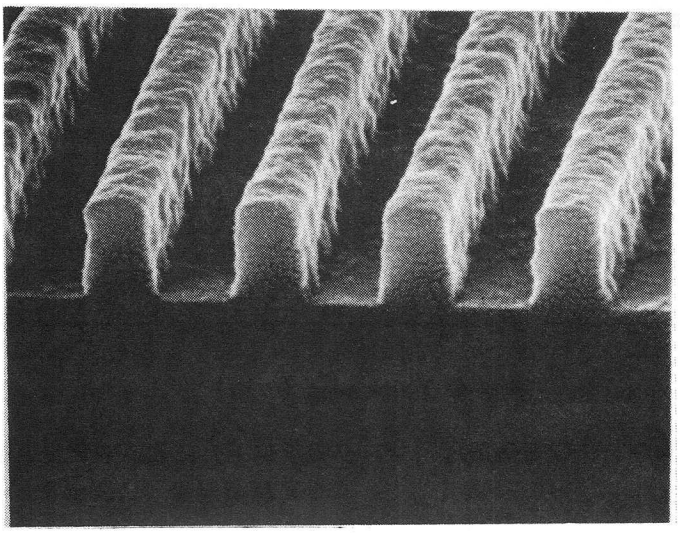
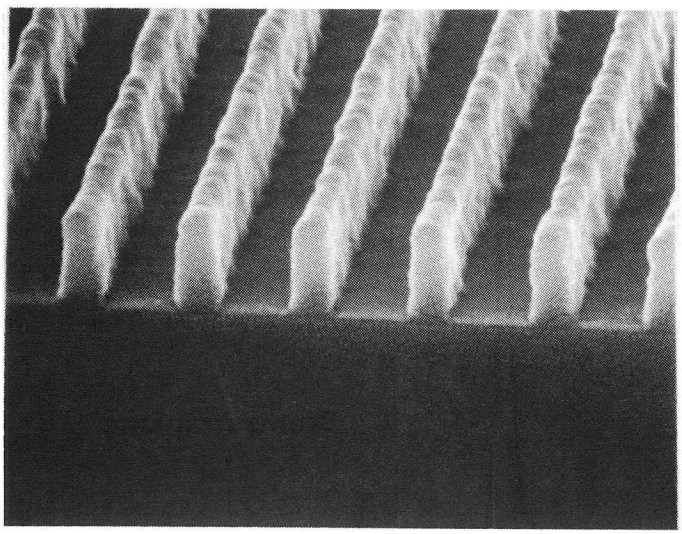


図5.25　対陰極型Ｘ線源からの放射スペクトル
線源；　理学電機ＳＸ－７　　電子加速電圧；20kV
エネルギー分析器；　ＮＳ－880（トレイコア・ノーザン）

25μmの場合では，ほとんど，パターンの形状に違いが見られず，ほぼ矩形の断面が良好に得られていることがわかる。さらに，間隙が40μmに拡がると，断面がやや，傾斜を持つようになるが，傾斜部の大きさは，この場合の半影ボケの大きさ（0.27μmと見積られる）に比べて，明らかに小さいことがわかる。レジストパターンの形状はレジスト層内に蓄積されるX線エネ



0.5μm line·0.5μm space



0.3μm line·0.5μm space

1μm

図5.26　ＮＰＲのサブミクロンパターン転写例

ＰＶＡ膜厚；　2μm　　Ｘ線照射量；　450mＪ／㎠

ルギーの空間分布と現像特性によって決まってくるものであり，今後，これらに関する定量的な研究を進めることにより，各露光条件におけるパターンの形状，あるいは，解像限界を解析してゆく必要がある。

次に，レジスト上のＰＶＡ膜はマスクの金パターンがＸ線を吸収して発生する２次電子による感光を効果的に防止する作用を持つことが判った。図5.23は，同一の露光（真空中），および，現像条件のもとで，ＮＰＲ上にＰＶＡ膜を積層させた場合と積層させない場合の転写後のレジストパターンである。ＰＶＡを積層させない場合には，レジストの残膜厚が小さく，また，パターンの幅が狭くなっているが，これは，マスクの金パターンから発生する２次電子が，本来，Ｘ線を遮幣すべき領域まで感光させてしまうためである。図5.24はＰＶＡの膜厚を変えて，金パターンの下部領域のＮＰＲの現像後膜厚を測定した結果である。これによると，ＰＶＡの膜厚の増大とともにＮＰＲの膜厚が増大しており，金からの２次電子を効果的に吸収している様子が判る。また，ＰＶＡ厚が１μm以上でＮＰＲの膜厚がほぼ飽和しており，これは，感光に寄与している２次電子の飛程が１μm程度であることを示すものである。今，特性Ｘ線（MoLα線，λ＝0.54nm）の光電吸収により発生する光電子のエネルギーは，2.2keV以下であり，これのＰＶＡ中の飛程はGrnn rangeの計算から，たかだか，0.05μm程度と見積られ，実験から必要とされた１μmという値よりはるかに小さい。一方，本実験に用いた対陰極型Ｘ線源からは図5.25に示すように特性Ｘ線とともに，強度は弱いが連続波長を持つ制動輻射線が放出されている。したがって，これらの実験事実から，レジストの感光に寄与する２次電子は対陰極材料の特性Ｘ線よりも，制動輻射で発生するＸ線のうち，短波長成分の吸収により発生する２次電子の方がより支配的であると考えられる。

ＮＰＲ（0.8μm厚）に２μm厚のＰＶＡを積層し，大気中でマスク転写を行った結果，図5.26に示すように，0.5μm以下までの微細パターンが良好に得られ，ＮＰＲの高い解像性が確認された。但し，このように優れた解像を得るためには，露光部と未露光部の現像速度比を大きくとる必要から約450mJ／cm²のＸ線照射量が要求され，現状のＸ線強度のもとでは30分間の露光時間となる。したがって，今後，ＮＰＲレジストの実用化に向けて，材料面，および処理技術側からの高感度化を推進してゆく必要がある。

5.4　結　言

ノボラック樹脂系ポジ型レジストＮＰＲのＸ線露光特性について検討した結果，次のことが明らかになった。

(1)，ＮＰＲは大気中の酸素により，Ｘ線感度が真空中やヘリウムなどの不活性気体中に比べて，約⅙に低下する。この原因はレジスト中の感光剤ＰＭＰＳのラジカルが酸素分子と結合することにより，分解反応の伝播が阻害されるためである。

(2)，ＰＭＰＳの分解反応はＸ線照射後も，酸素濃度が低い条件のもとでは，30分以上にわたって進行する。また，分解反応はいったん生成したラジカルが再結合を起こす逆反応との競争状態にあり，露光時の温度を上げると，分解物の蒸発が促進されて，再結合反応が抑えられるために分解反応の効率が向上する。

(3)，ＮＰＲに酸素遮断膜としてＰＶＡを積層させることにより，大気中でのＸ線感度が向上する。ＰＶＡ膜厚１μm以上で，感度はヘリウム雰囲気中の値まで回復するが，１μm以下の膜厚では，酸素の遮断が不十分であるため，露光パターンの大きさによって，供給される酸素の濃度が異なる結果，感度の不一致を生じる。

(4)，Ｘ線の吸収によりマスクのパターンから発生する２次電子は，レジストへの転写精度を劣化させる原因となるが，ＰＶＡはこの２次電子を効果的に遮幣する機能を合せ持っている。

(5)，ＮＰＲ上に２μm厚のＰＶＡを積層して，大気中でＸ線マスクパターンの転写を行った結果，0.3μm幅のパターン迄，良好に解像できることを確認した。

第6章　レジストの軟X線分光特性

6.1　緒　言

X線リソグラフィにおいて，レジスト露光のための所要時間を如何に短縮できるかということが重要な課題の1つである。このためにはX線に対する感度の高いレジスト材料の開発を進める一方，できるだけレジストの感度が高くなるような露光波長を選ぶことなど，レジスト利用面での検討が必要である。したがって，このようなレジスト研究を効率良く進めるためには，軟X線領域の光に対するレジストの吸収特性や分光感度に関する知見が極めて重要となってくる。レジストの吸収スペクトルや分光感度を測定するためには，連続波長を有するX線源，および，分光器が必要であり，主に，これらの実験装置上の制約により，現在迄に，軟X線波長領域で，レジスト材料の吸収スペクトル，あるいは，分光感度を実測した報告はない。

本章で述べる内容は以上のような背景に立ち，文部省高エネルギー物理学研究所（以下，高エネ研と略す）のシンクロトロン放射光（SR）実験施設を利用して，レジストの軟X線分光特性を検討した結果に関するものである。

6.2　実験方法

6.2.1　放射光源，および，分光器系

軟X線源には高エネ研の電子畜積リング（ストレージリング）[6-1)]からの放射光を利用した。畜積リング内の電子の加速エネルギーは常に2.5GeV，電子電流は150～50mAの範囲であった。放射光のスペクトル（計算結果）を図6.1に示す。図中，影を施した部分が分光した波長領域である。分光器は波長領域により，異なるRowland半径を持つ2種類の斜入射分光器を使用した。

1.2～10nm付近の長波長領域ではグラスホッパー型（Baker社製）[6-2)]と呼ばれる，Rowland半径が2mの分光器を用いた。この分光器の構成原理図を図6.2に示す。入射スリット（S_1），凹面回折格子（G），（刻線密度2400本／mm，日立製）および，出射スリット（S_2）は同一のRowland円周上にあり，回折格子の面上で反射した光は出射スリットに集光する。出射スリットの位置および，入射角（$\alpha=88°$）を固定し，前置鏡（M），入射スリット，回折格子を移動させることにより，回折格子における回折角（β）を変化させて，異なる波長の光を出射スリットの常に同じ位置，および，同一の方向に得ることができる。波長走査の時の各部とRowland

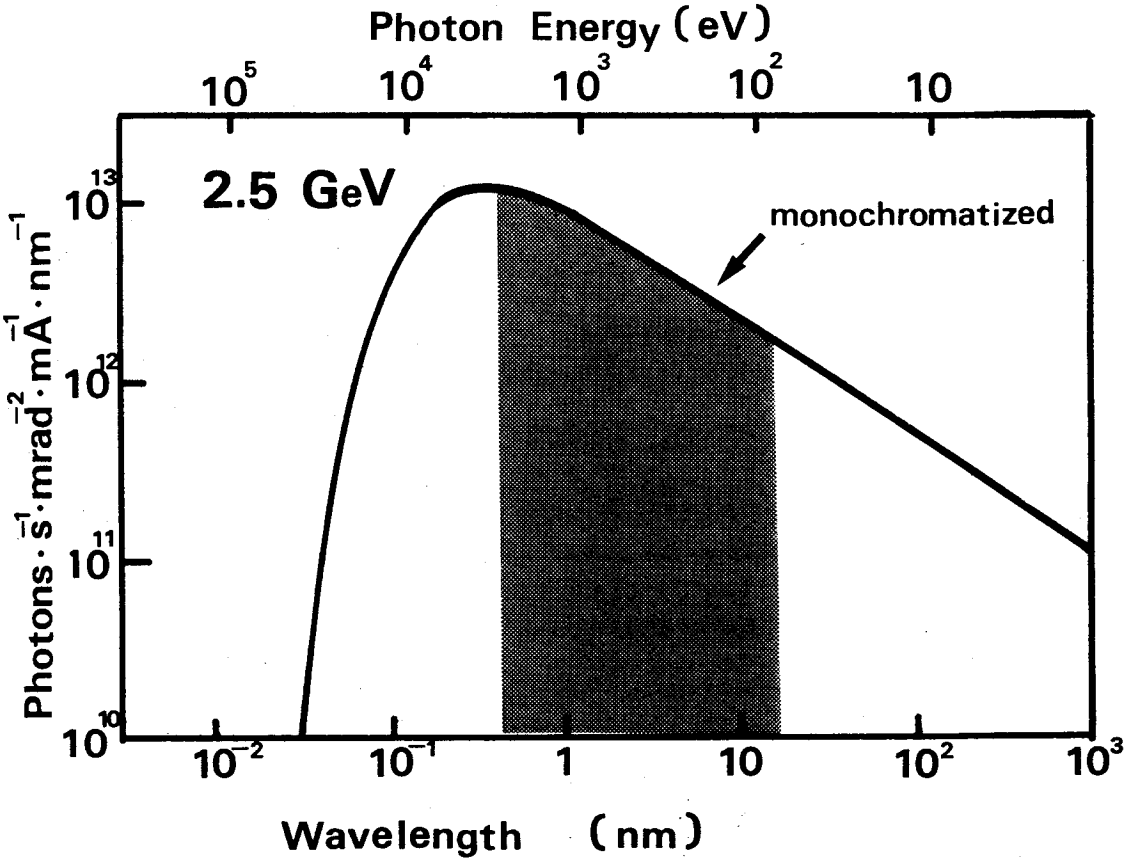


図6.1　高エネ研電子蓄積リングからの放射光スペクトル

円の中心を結ぶ脚の動作が“バッタ”に似ていることから，一般にこの名称で呼ばれている。

さらに，1nm以下を含む短波長側では，Rowland半径が10mのボダール型分光器（神津精機製）を利用した。この分光器には，図6.3に示すように，波長による収差を補正するために，2枚の凹面鏡（M_1，M_2）が前置鏡として使われており，その分，光強度は犠牲になるが，高分解能に有利な設計となっている。また，先のグラスホッパー型の分散方向は電子の軌道面に対して垂直方向であるが，この分光器は水平方向であるため，波長走査がより高精度に行えるという特長を有している。従来から1nm程度以下の短波長領域における回折格子による分光が困難であるとされていた原因は迷光である。すなわち，回折光の強度を大きくするために回折格子への入射角を全反射臨界角以上に設定するが，[6-3] これは，反面，回折光の中に反射光（あらゆる波長を含む0次回折光）の一部を迷光として取り込み，光の純度を悪化させる要因となる。この影響をできるだけ小さく抑えるためには，刻線密度が大きく，加工精度の良い回折格子が望まれる。本分光器では，刻線密度2400本／mmの機械切り回折格子（日立製）を使用しており，入射角を89°に設定した。吸収スペクトルの測定に際し，まず，本分光器の迷光の

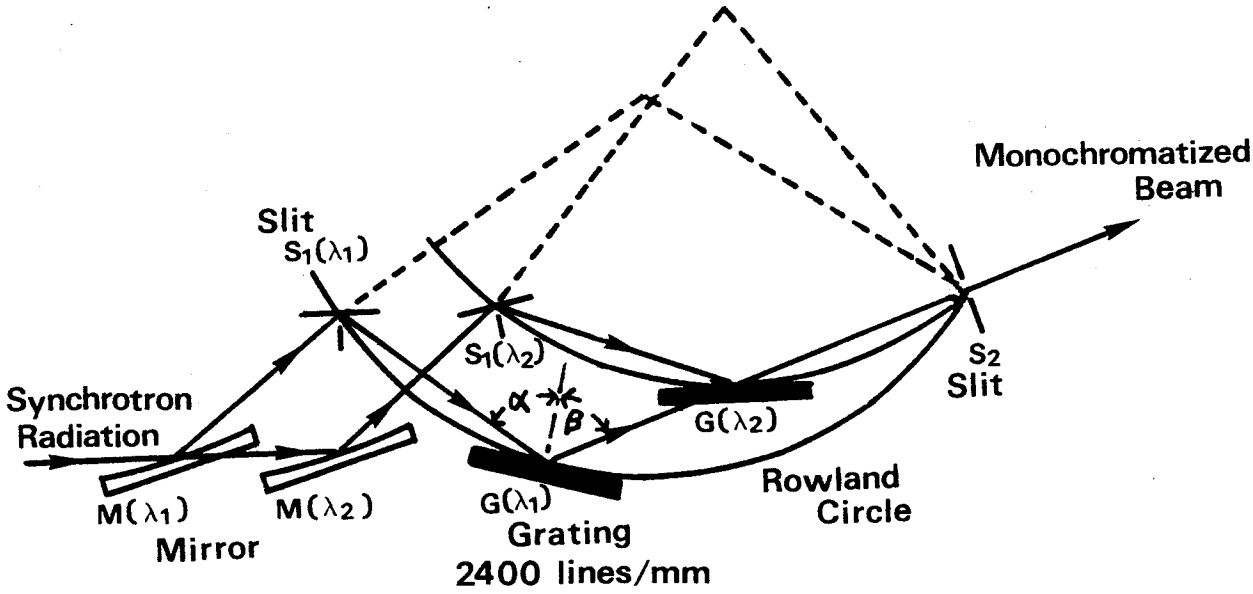


図6．2　グラスホッパー型分光器の動作原理

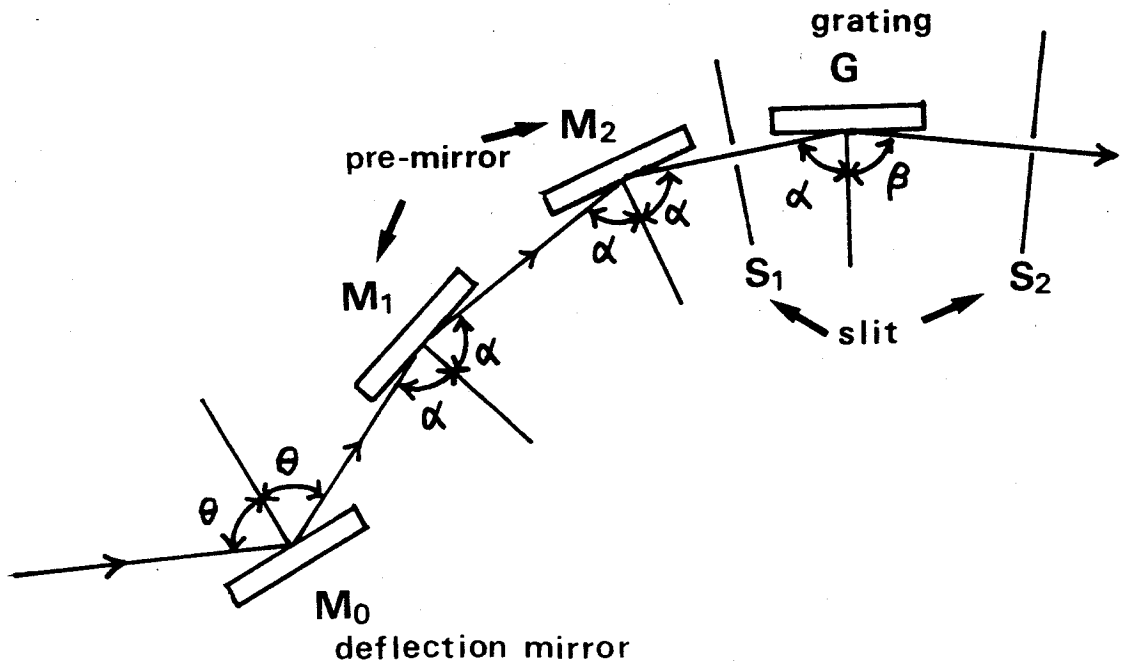


図6．3　ボダール型分光器の動作原理

表6.1　軟X線分光器の特性

Specifications	Grasshopper	Vodar
angle of incidence	88°	89°
radius of Rowland circle(m)	2	10
grating (1/mm)	2400	2400
wavelength range (nm)	1.2-14	0.6-2.5
wavelength resolution (nm)	2×10^{-3} *	2×10^{-4} **

* for 10-10 μm slits

** for 5-5 μm slits

影響を評価し，有効波長範囲を確認した。本研究で使用した2種類の分光器の特性を表6.1にまとめて示す。

6.2.2　入射光強度モニター方法

畜積リングの電子電流は軌道内残留ガスとの衝突等により時間とともに少しずつ減衰するために，放射光の強度も常に一定ではなく次第に低下する。したがって，吸収スペクトルの観測，あるいは，レジストの露光などにおいて，これらの実験と同時に，入射光の強度を測定しておく必要がある。理想的には分光された光の絶対強度（フォトン数／単位時間）を知ることが望しいが，ここでは，相対的な強度をモニターするという立場をとった。その測定方法（I_0モニターと呼ぶ）の原理図を図6.4に示す。分光された放射光ビームの光路途中に面積占有率が約10%の金メッシュを設定し，金メッシュ表面より発生する光電子をセラトロン（EMS－6081B，村田製作所製）で検出した。さらに，この信号をパルス計測法により増幅し，カウンターに畜積させた。フォトンエネルギーが0.1～10keVの範囲では金表面から発生する光電子のうち，90%以上が低速の2次電子であること，また，この2次電子のエネルギー分布は入射するフォトンのエネルギーに依存しないことがHenkeらによって明らかにされている。[6-4)] 金の表面に吸収されるフォトンのエネルギーと発生する2次電子数（N）とは近似的に次のように関係づけられる。

$$N\bar{E}_S \approx I_0 \rho E \mu (E) \lambda_S \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

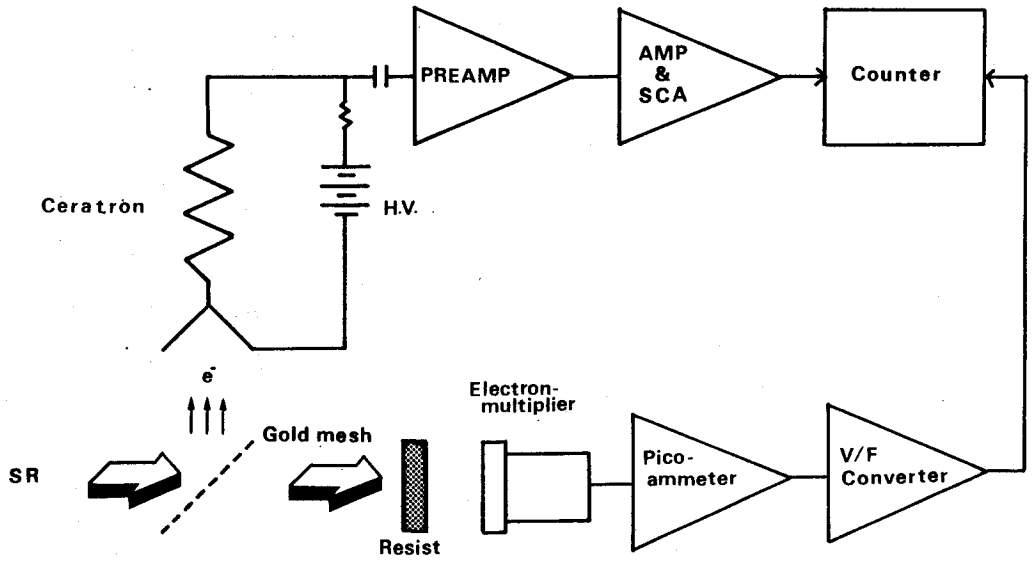


図6.4　入射光強度および吸収スペクトルの測定方法

ここで，$\overline{E}_S$は2次電子の平均エネルギー，λ_Sは2次電子の脱出深さ，I_0はエネルギーEをもつ入射フォトン数，ρは金の密度，μ（E）は質量当りの光電断面積である。

$\overline{E}_S$，および，λ_Sはフォトンエネルギーに依存しないから，結局，入射フォトン数（I_0）は

$$I_0 \propto \frac{N}{E\mu(E)} \qquad \cdots\cdots\cdots(2)$$

と表わされ，2次電子数（N）を上記の方法によって測定することにより，相対的なI_0を求めることができる。μ（E）は金の吸収スペクトルを実測して計算した。

6.2.2　軟X線吸収スペクトルの測定方法

レジスト膜の吸収スペクトルの測定は図6.4に示す光電測光法により行った。試料の透過光（I）を電子増倍管（R595，浜松ホトニクス社製）で受光し，これを直流増幅回路により処理し，カウンターに畜積した。さらに，試料が無い時の放射光スペクトル（I_0）を同様に測定し，これと透過光スペクトルの比の対数をとり，optical density（O.D＝ln I_0／I）を計算した。但し，この場合，2者の測定の時刻の違いから，入射光強度が異なるため，前節で述べた方法により，それぞれの入射光強度を測定しておき，後で補正することとした。

6.2.3　分光感度の評価方法

従来，フォトレジストなどの分光感度は露光波長と現像後のレジスト膜厚との関係から求められていたが，本研究では，軟X線領域の分光感度測定法として新たな手法を開発した。測定

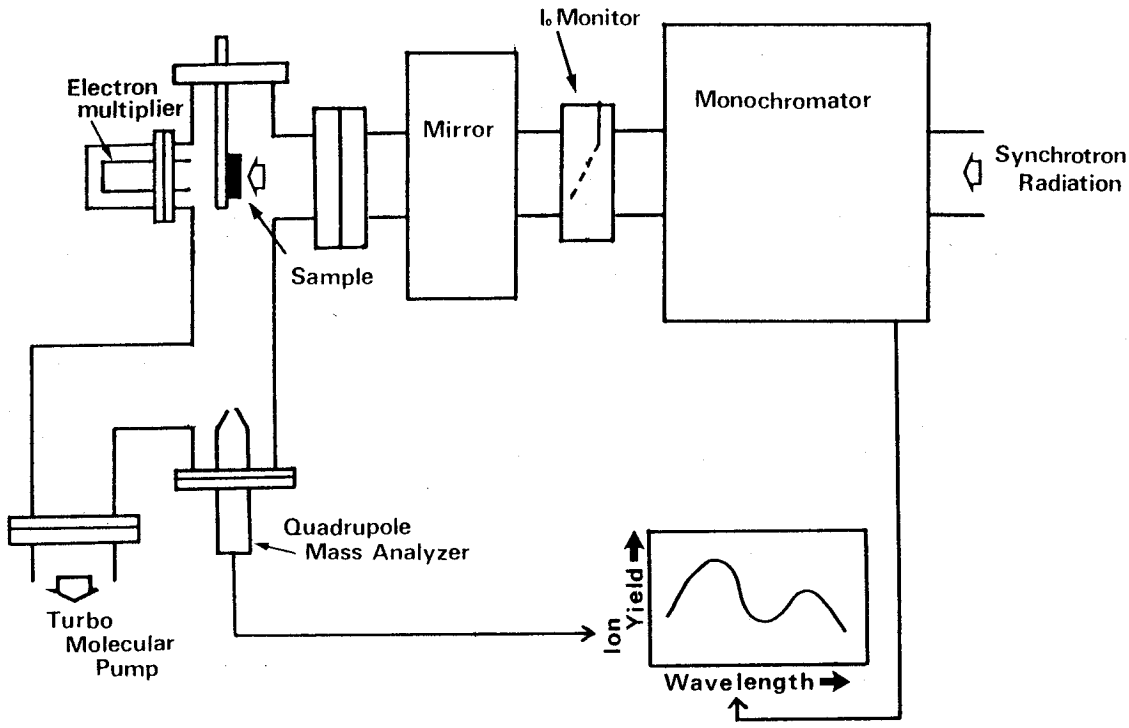


図6.5　レジスト分光感度の測定方法

の原理はX線を照射しながら，レジストの分解ガスの収量を測定するもので，これは，レジストの露光実験中に試料室の圧力が上昇するという事実にヒントを得たものである。測定装置の構成を図6.5に示す。レジストが分解して発生するガス成分の質量スペクトルを四重極質量分析計（ＵＴＩ社製）を用いて観測した。次に質量スペクトルに現われたイオン種のうち，レジスト分子の主鎖結合の切断に基づいて発生したと考えられるものの質量数（m／e値）に掃引電圧を固定しておき，分光器の出射光の波長を連続的に変えながら，着目するイオンの収量スペクトルを測定した。X線を照射する前に試料室はターボ分子ポンプにより2.7×10^{-5} Paまで排気した。試料のX線照射位置から質量分析計のイオン化部迄の距離は約50cmである。したがって，この条件のもとでは，X線照射により発生するフラグメントを直接に観測することは困難であり，２次的な分解や再結合を経た後のものを測定する可能性が高い。しかし，これらの収量と照射するX線波長との関係はレジストの相対的な分光感度を与えるものと考えられる。本測定による分光感度の評価法は従来迄の方法に比べて，次のような特長を有する。

(1)，現像処理を必要としないため，レジストの分子構造の変化から見た感度を直接測定できる。

(2)，露光波長の連続的な変化に対応した，分解能の高い分光感度が得られる。

(3)，露光と同時に分光感度がその場観測できる。

6.2.4　レジスト試料

本研究で測定の対象としたレジスト試料はＮＰＲの感光剤ＰＭＰＳである。

レジストの吸収スペクトルの測定において，レジスト膜の下地基板の膜厚変動などによる吸収量の測定誤差を避けるために，下地基板を使用せずに，レジストの単独膜を作成し，これを用いた。単独膜の作成は次のように行った。 2㎜厚の岩塩板（ NaCl結晶 ）の上にレジストを１～２μmの厚さに塗布し，80℃，10分間加熱処理を行った。次に，試料のレジスト塗布面側にアルミニウム製の支持リング（内径20㎜）を接着させる。支持リングが固定した後，試料を30°～40℃の温水に浸漬させて，岩塩を溶解除去する。最後に試料を乾燥させて，アルミニウムリングに支持されたＰＭＰＳの単独膜を得た。

6.3　結果と検討

6.3.1　分光器の迷光評価

ボダール型分光器からの出射光スペクトル（電子増倍管の出力電流値）を図6.6に示す。この結果からみると，0.5nm付近の波長まで0次光の据野が拡がっているが，0.6nm以下の領域では回折光に対する強度比は一桁以下に抑えられていることがわかる。そこで，次のような方法により，回折光の純度の評価を行った。分光器の波長をある値に設定した時，もし，迷光が全くなく所望の波長成分のみの光が出射されている場合，物質の光に対するoptical density，（入射光（I_0）と透過光（I）の強度比の対数，$\ln I_0/I$）と物質の厚さ（t），および，その光に対する物質の線吸収係数（μ）との関係はLambert-Beerの法則から

$$O.D = \mu t$$

で表わされる。すなわち，この場合，optical densityと物質の厚さとの間には比例関係があることになる。そこで，X線吸収係数の大きい金を選び，その膜厚を変えて，各波長の光に対するoptical densilyを測定した。この結果，図6.7に見られるように，0.7nm以上の波長では，金の膜厚とoptical densityの間に良い直線性が得られた。しかし，0.62nmの波長に対しては金が厚くなると，これらの関係の直線性が失われ，見かけ上，optical densityは小さくなっている。これは光が0.62nmの波長だけでなく，より波長の長い成分を含んでいるために，金が厚くなると，長波長成分が吸収されて，その割合が小さくなるために，optical densityが小さくなったものである。ここに含まれている長波長成分の光は回折格子の0次光によるものであると考えられる。したがって，0.6nm以下の領域での精密な分光測定を行うには，フィ

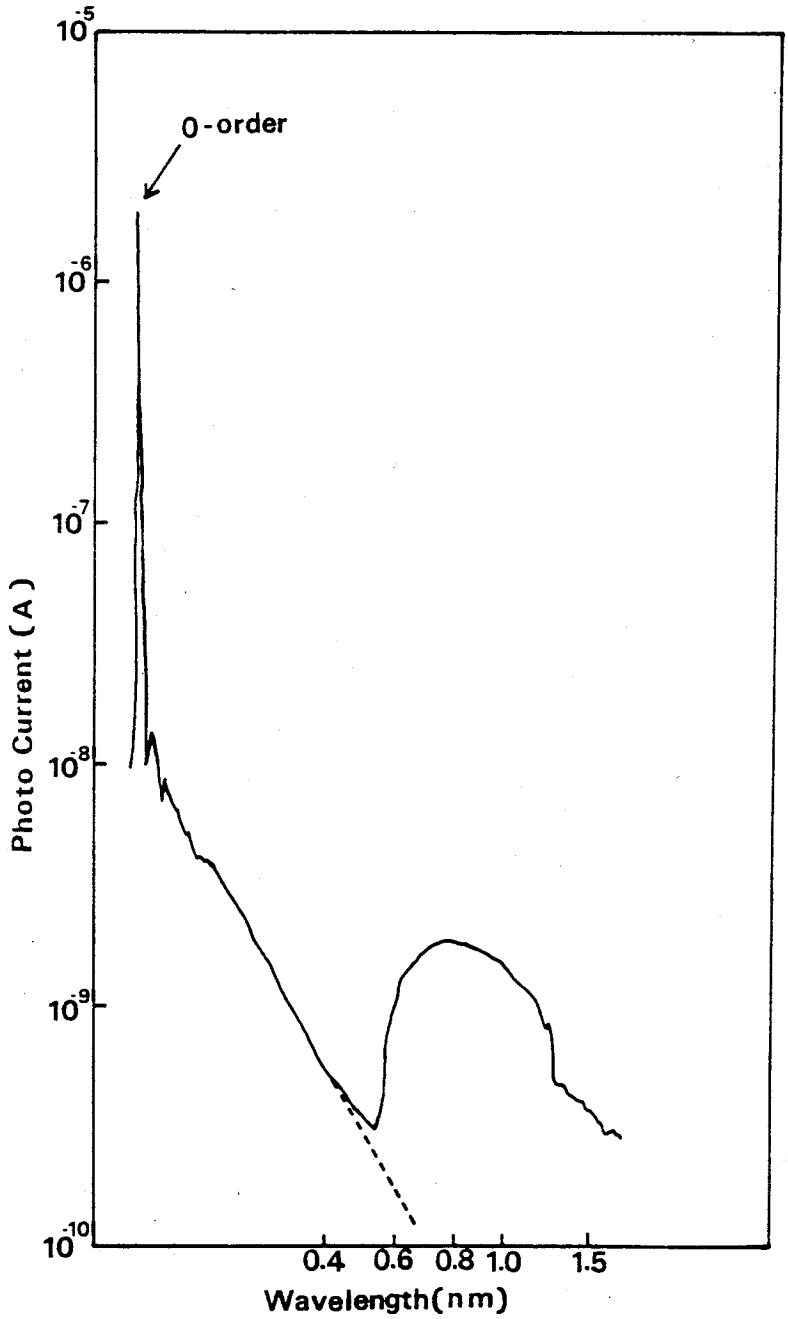


図6.6　ボダール型分光器による放射光の分光特性

ルターの導入などによる迷光除去のための対策が必要となってくるが，0.7nm付近より長波長部の実験には十分な光の純度が得られているものと考えられる。

6.3.2　レジストの軟X線吸収スペクトル

グラスホッパー型分光器で観測したPMPS膜の吸収スペクトルを図6.8(a)に示す。吸収スペクトルにはC，および，S原子の吸収端付近にいくつかの微細構造が観測された。285eV付近に現われた，2重に分裂した吸収ピークは共にC原子の1S電子準位から，イオン化準位よ

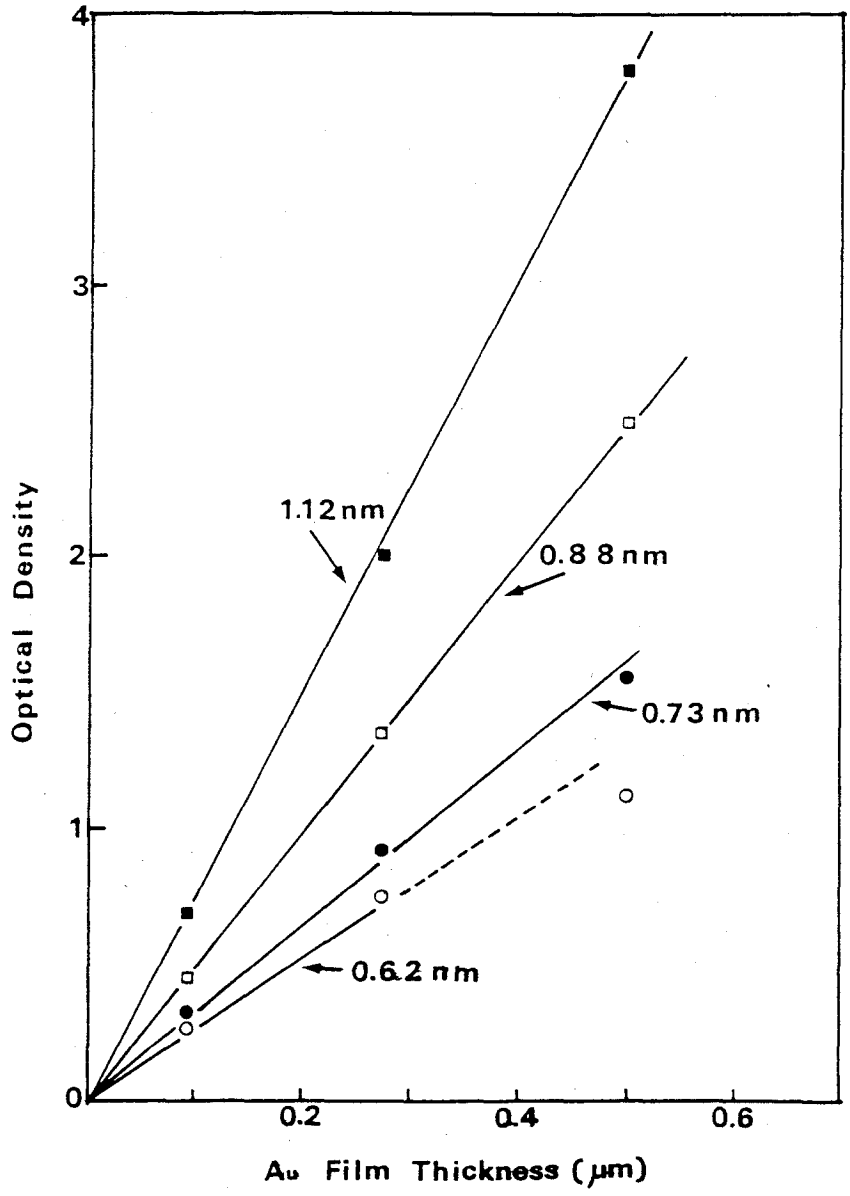


図6.7　金の膜厚と Optical Denusityの関係

りややエネルギーの低い空準位（３Ｓあるいは３Ｐ準位）へのいわゆる，Rydberg遷多による吸収であるが，分子内のＣ原子の結合状態の違いによる化学シフト[6-5)]を受けたために分裂したものである。一般に着目する原子が他の原子と結合状態にある時，その結合にあずかる電子の電子密度は，いく分，どちらかの原子に局在化していること（分極）が多い。もし，結合電子が相手方原子の方に分極している場合，着目する原子の実効的な電子密度が少なくなるため，内殻電子と原子核との静電的相互作用が強まり，内殻電子の結合エネルギーが高くなる。いま，ＰＭＰＳ分子中のＣ原子は３種類の結合状態，すなわち，$-CH_2-$，$-CH_3-$，$-C-SO_2$

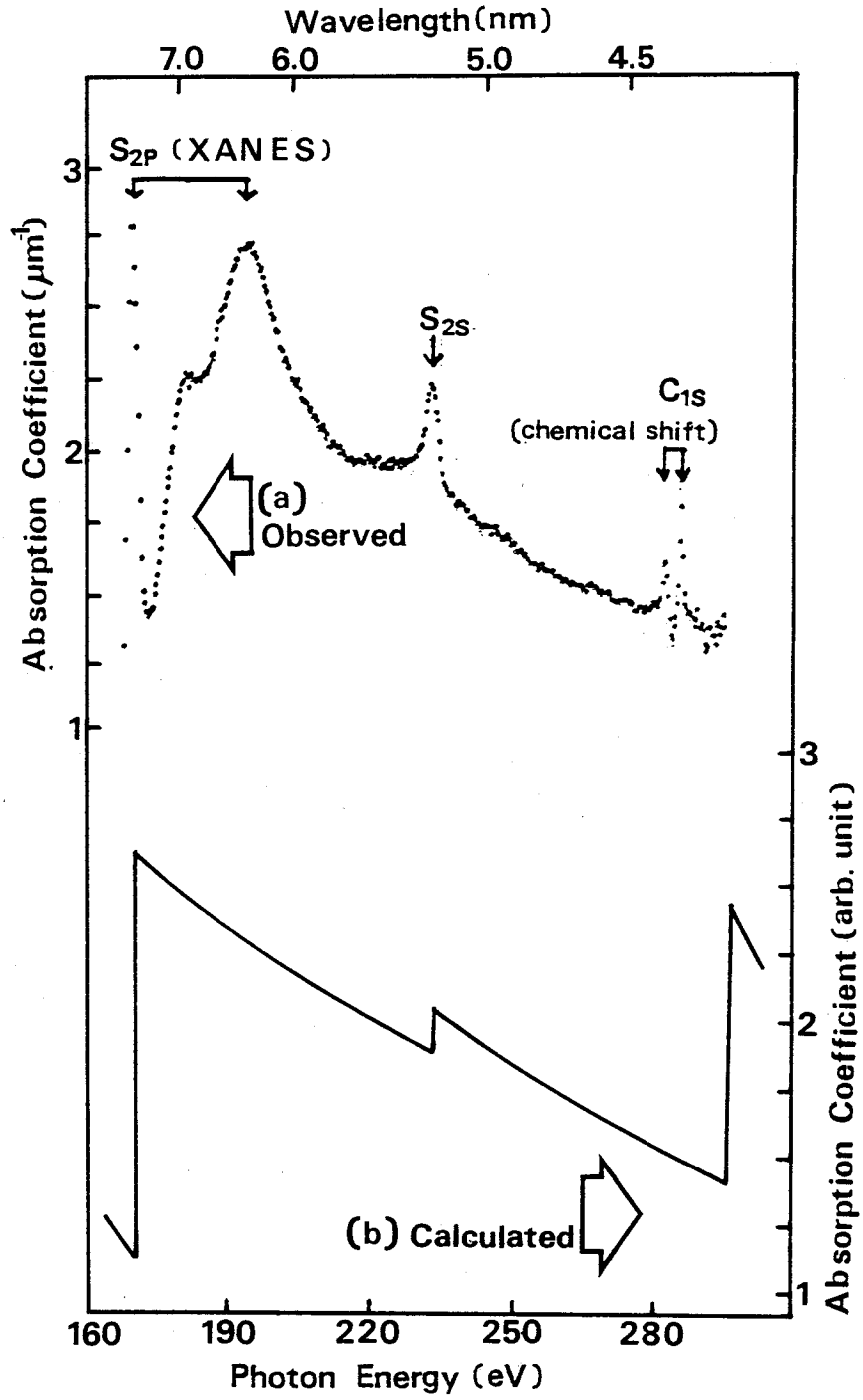


図6.8　PMPSの軟X線吸収スペクトル

に分類される。ここで，前2者のC原子に比べて，S原子に結合しているC原子はSO_2基の強い電子吸引性の影響を受けることにより，内殻電子の結合エネルギーは高エネルギー側にシフトすることになる。したがって，2重ピークのうち，高エネルギー側のピーク（286eV）はS原子の1S準位から，また，他のピーク（283eV）は先の2級，および，3級C原子の1S準位からの電子遷移によるものと考えられる。

C原子の吸収端付近の微細構造スペクトルを観測した例は非常に少なく，報告例はすべて低圧気体状態での観測に限られており，本結果のような高分子膜での実験例はない。BrownらはCH_4気体のC_{1s}吸収端付近のスペクトルを測定した結果，[6-6]C_{3s}へのRydberg遷移（287eV），C_{3p}へのRydberg遷移（288eV）を観測したと報告しているが，これは本実験で観測した吸収ピークの位置とは4～5eVの違いがある。この原因が高分子膜状態での特異性によるものかどうかは明らかではないが，今後，さらに多種の高分子膜についての測定を行うことによりスペクトルの帰属を明確にする必要がある。

次に，図6.8(a)の吸収スペクトルには160～200eVの範囲に3つの大きな吸収ピークが観測されている。一般に単原子状態においては，光子エネルギーが内殻電子のイオン化ポテンシャルより高くなるとイオン化準位への遷移確率が単調に減少するため，吸収スペクトルの形は滑らかな曲線状になるが，分子状態，あるいは，液体，固体などの凝集状態のスペクトルにおいては，吸収端より高エネルギー側の広い領域にわたって吸収強度の振動のあることが知られていた。Sayersらはこの吸収スペクトルの振動構造が，X線吸収により放出された内殻電子と周囲原子との散乱によるものであることを示し，[6-7]この微細なスペクトル構造のフーリエ変換が中心原子の周囲の動径分布の情報を与えることから，物理現象のみならず，化学的分析手段としても盛んに研究されてきた。しかし，この場合，解析の対象となる光子エネルギーは吸収端より50～1000eV高い領域（EXAFS, Extended X-ray Absorption Fine Structure）に限られていた。この理由は吸収端近傍の光子エネルギーの吸収により放出された内殻電子は運動エネルギー（0～50eV）が小さいため，周囲原子との多重散乱効果が無視できなくなり，解析が複雑になるために除外されていたものである。最近になって，この吸収端近傍の微細構造（XANES, X-ray Absorption Near Edge Structure）を詳細に解析することにより，周囲原子との結合距離だけでなく，結合角などの，従来のEXAFSからは知ることのできない新たな情報が得られることが明らかにされた。[6-8]ここで，先の吸収スペクトルにおいて，S_{2p}吸収端付近に観測された3本の吸収ピークはXANESであり，いずれも，S_{2p}準位から，C原子およびO原子との分子軌道の反結合性軌道への電子遷移によるものである。このうち，S_{2p}のイオン化準位（175eV付近）より低エネルギー側の吸収ピーク（169eV）はS_{3s}軌道を構成成分とする分子軌道への遷移によるものと推定される。一方，イオン化準位より高エネルギー側の2つのピーク（180eV，および，200eV）は電気陰性度の高いO原子の影響によって，イオン化準位に収束するRydberg軌道への遷移確率が小さくなり，反対に，上記の分子軌道への遷移確率が増大したことにより現われたもの（一般にShape Resonanceと呼ぶ）

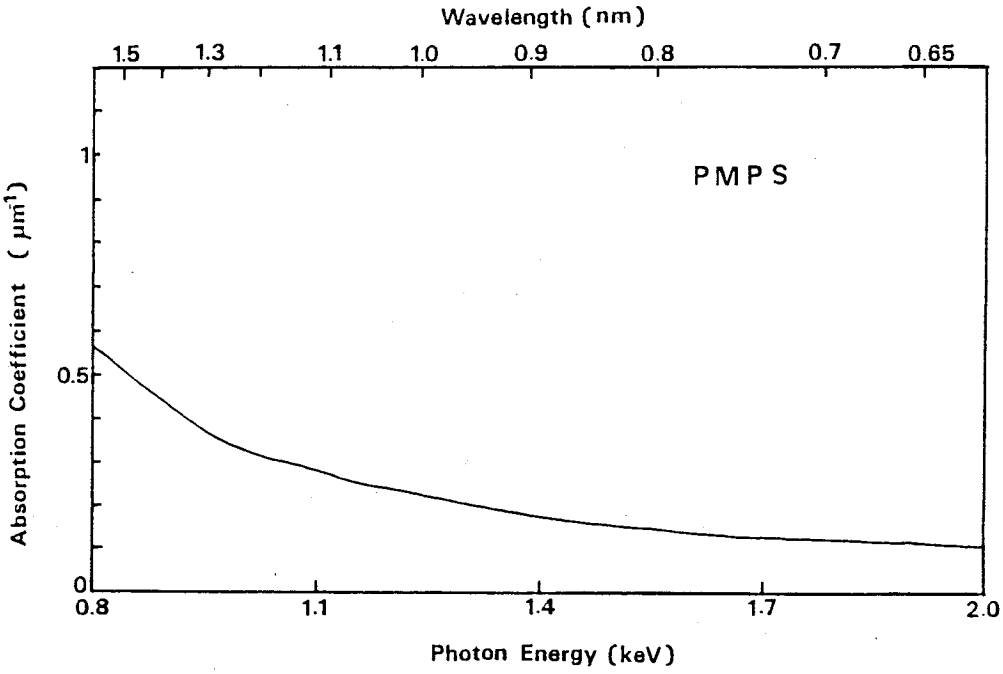


図6.9　ボダール型分光器によるＰＭＰＳの吸収スペクトル

と考えられる。[6.9)]

化学シフトやＸＡＮＥＳなどによって吸収スペクトルに微細構造が存在することは理論的には古くから考えられていたものの，軟Ｘ線領域でこれらを実測した例は少ない。最近になって，高輝度かつ連続なＸ線源としての放射光の利用と高分解能分光器の出現によって，初めて，その測定が可能になったものである。

一方，ＰＭＰＳの構成原子の質量吸収係数データとレジスト分子内の原子組成比とから計算によって得られた吸収スペクトルを図6.8(b)に示す。これを上述した観測結果と比較すると，スペクトル全体の傾向は一致しているが，吸収端付近での複雑な様相は計算から得られないことがわかる。これらの微細構造は既に述べたように，レジストの分子構造特有の効果によるものである。したがって，レジスト構成原子の吸収端付近の露光波長に対しては，吸収係数を従来のように原子の吸収データから予測することはできず，これを実測する必要のあることが改めて認識される。

次に，波長が1.5nmより短い領域について，ボダール型分光器を用いて測定したＰＭＰＳの吸収スペクトルを図6.9に示す。この波長域には，レジストの構成原子が吸収端を持たないために，吸収係数は長波長側から短波長側にかけて単調に減衰する形状となっていることがわかる。

6.3.3　レジスト分解ガスの質量スペクトル

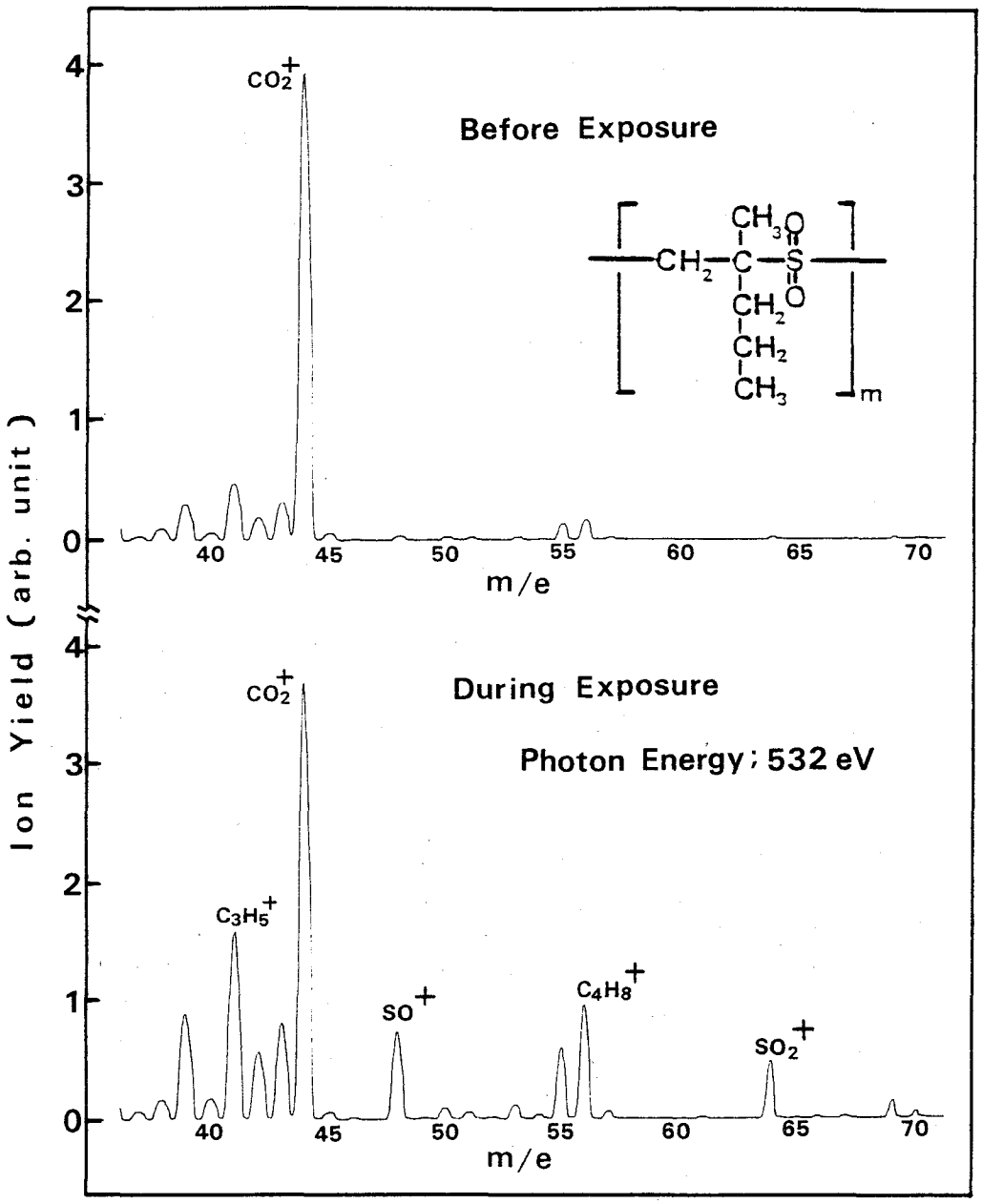


図6.10　PMPSのX線照射による分解ガスの質量スペクトル

放射光の照射中，および，照射前の試料室内残留ガスの質量スペクトルを図6.10に示す。照射中の質量スペクトルにはレジスト分子の分解による多くのフラグメントが観測されている。ここで，C原子とS原子を同時に含むフラグメントが全く認められていないのは，C－S主鎖結合の解離エネルギーが比較的低く，その切断が優先的に起きているためであると考えられる。観測されたフラグメントの中で，SO^+，およびSO_2^+は明らかに主鎖の分解によって発生したものである。また，炭化水素類のフラグメントについては，側鎖の分解物の２次反応による

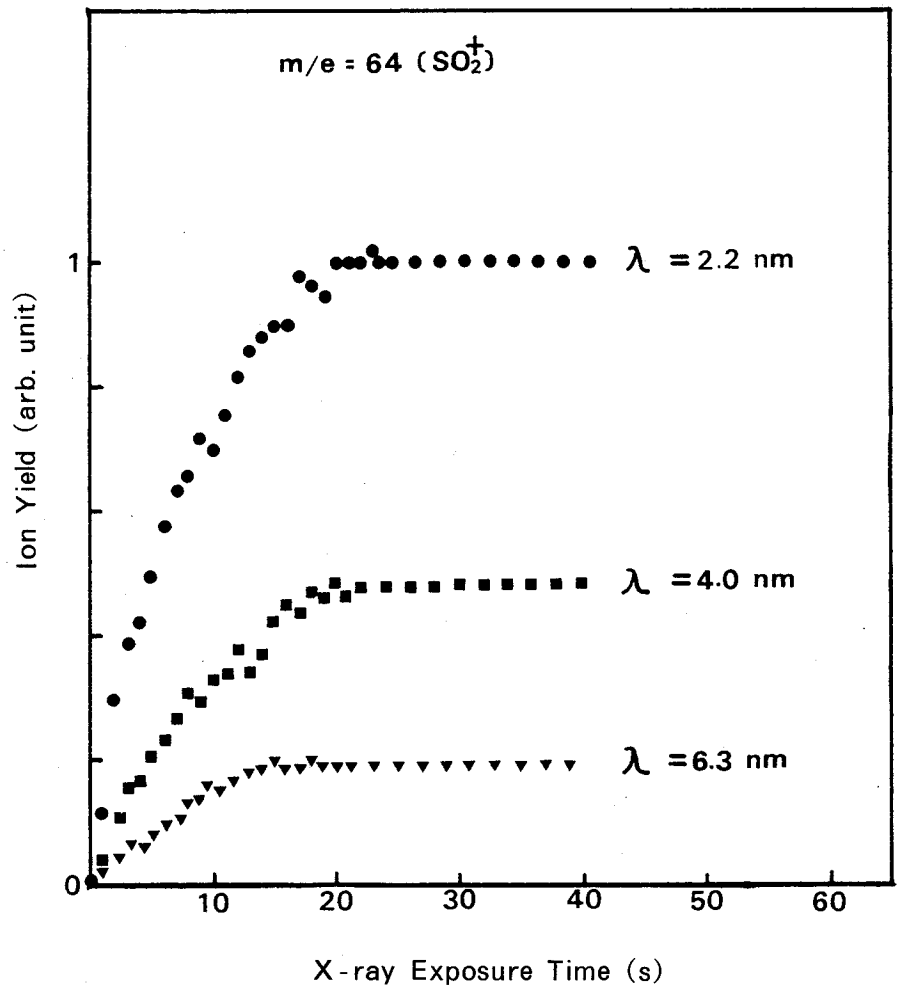


図6.11　PMPS分解ガスイオンのX線照射時間依存性

生成経路もありうるが，$C_4H_7^+$ や$C_4H_8^+$ など，C原子を多く含むものは主鎖切断によって生じている可能性が高いものと考えられる。なお，これらのフラグメントは照射前にもわずかに観測されているが，これは試料室を加熱（80°～100℃）しながら排気する際にレジストが熱分解した残留成分であると考えられる。本測定では質量数（m／e値）が70より大きい領域にはフラグメントの出現は認められなかった。

次に，フラグメント（SO_2^+）の収量と放射光の照射時間の関係を図6.11に示す。照射を開始後，収量は20秒程度の間にわたって，次第に増加し，その後，一定値に落ちつくような傾向を示す。この収量の立上りは，分解ガスが最初，レジスト表面付近から発生するが，次第にレジスト内部からのものが放出されて検出されるまでの時間の遅れによるものと考えられる。ここで，照射するX線の波長が異なると，レジスト層内に吸収されるエネルギー分布が違ってくるため，分解ガス発生の立上りの様子に影響を与えることが予想されるが，本測定の対象とし

た波長範囲においては図6.11からわかるように，イオン収量が飽和に達する迄の時間に大きな違いは見られなかった。

6.3.4　レジストの分光感度

ＰＭＰＳの分光感度を評価するために，分光器の波長を変えながら照射中にＰＭＰＳから発生するフラグメントイオンの収量変化，すなわち，分解励起スペクトルを測定した。この際，分解ガスの放出が定常状態にある時の収量を測定するために，各波長において，照射開始後30秒経過してからの収量を測定した。SO_2^+ イオンについての測定結果を図6.12(a)に示す。ここで，イオン収量はI_0モニターにより，各波長の照射Ｘ線光量で規格化してある。また，ＰＭＰＳは上述の分解ガス発生からも期待されるように，Ｘ線の照射によって現像処理を行うことなしに図6.13に示すような膜厚の減少を生じた。図6.12(b)は数点の波長において，等量のＸ線

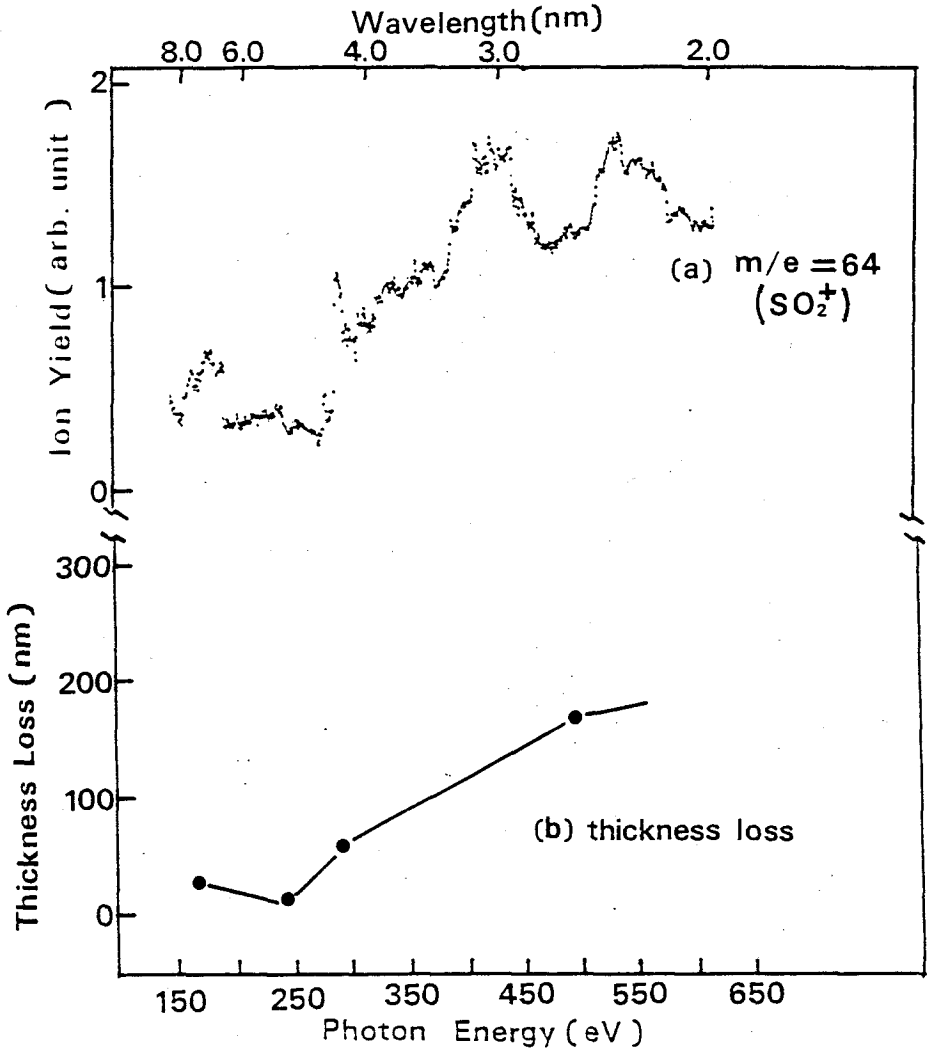


図6.12　ＰＭＰＳの分光感度

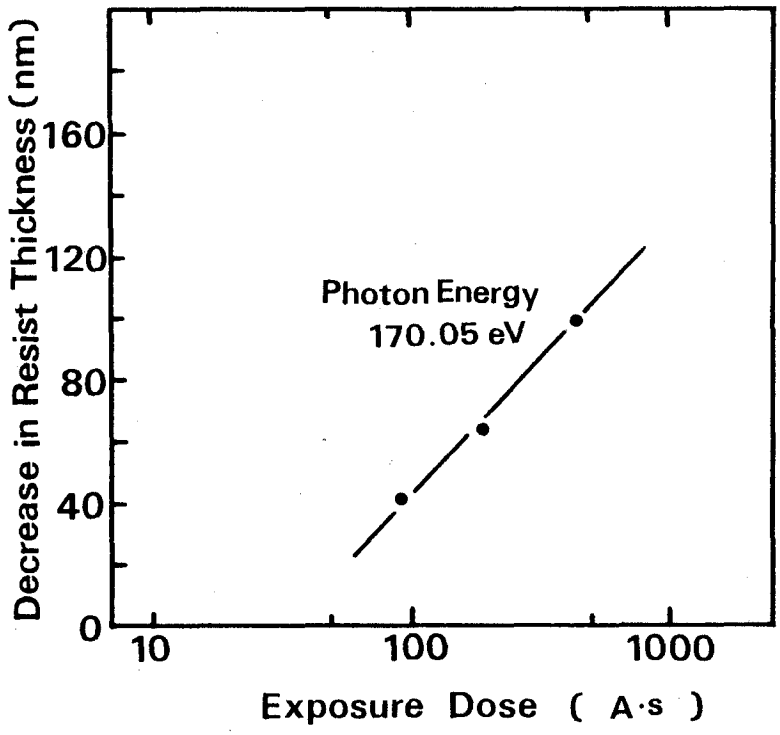


図6.13　X線照射によるＰＭＰＳの膜厚減少

照射を行った時の膜減り量からの評価結果である。この両者の結果は類似の傾向を示しており，したがって，分解ガスの収量スペクトルからレジストの分光感度が良好に評価できることが確認された。この収量スペクトルを先に実測したＰＭＰＳの吸収スペクトルと比較すると，図6.14に示すようにS_{2p}，C_{1s}，あるいはO_{1s}などの吸収ピークに対応して，イオン収量のピークが認められる。3nm付近の収量ピークは現在のところ，対応する吸収ピークは不明である。しかしながら，スペクトル全体で比較すると，X線の波長が短かくなるにつれて，吸収係数は小さくなるにもかかわらず，イオン収量は逆に増大する傾向を示している。このことは，ＰＭＰＳの主鎖切断効率（Ｇ値）が照射するX線の波長に対して一様ではないことを示唆している。第２章で述べたように，高分子の分解に対するＧ値は高分子に吸収された放射線エネルギー100eVあたりに生じる主鎖切断の数で定義される。ここで，各波長でのイオン収量と照射したX線光量，およびレジストの吸収係数とから相対的なＧ値を計算した結果，同図(c)に示すように，Ｇ値は広い波長範囲においては一定ではなく，この場合，短波長側で大きくなる傾向にあることが明らかになった。さらに，図6.15には，1.5nm～0.6nmの波長領域でのSO_2^+イオンとC_4H^+イオンの収量スペクトルの測定結果を示す。ここで，1.5nm～0.8nmの波長域では吸収係数の減衰に対応してイオン収量も減少するが，さらに，波長が短かくなると，イオン収

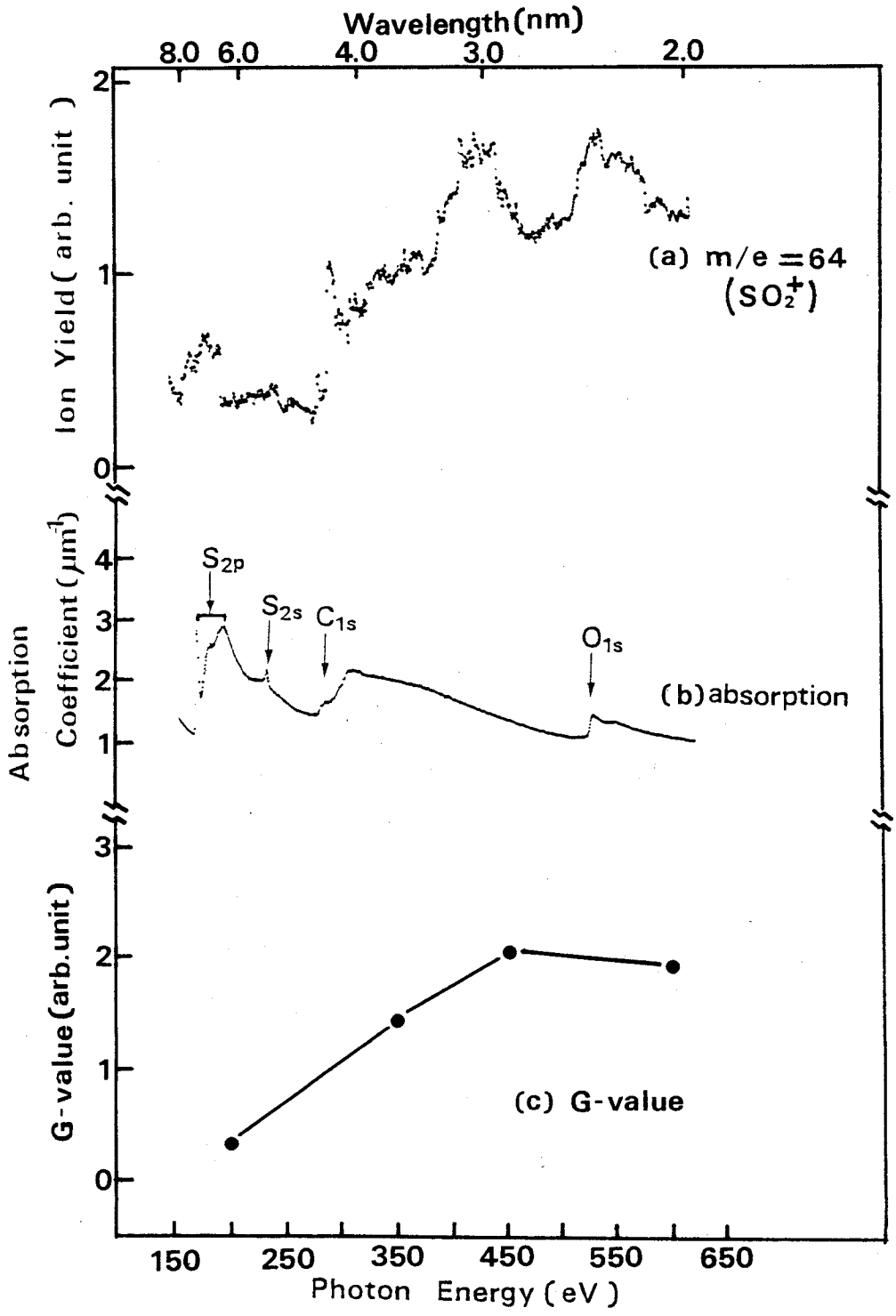


図6.14　PMPSの分光感度とG値

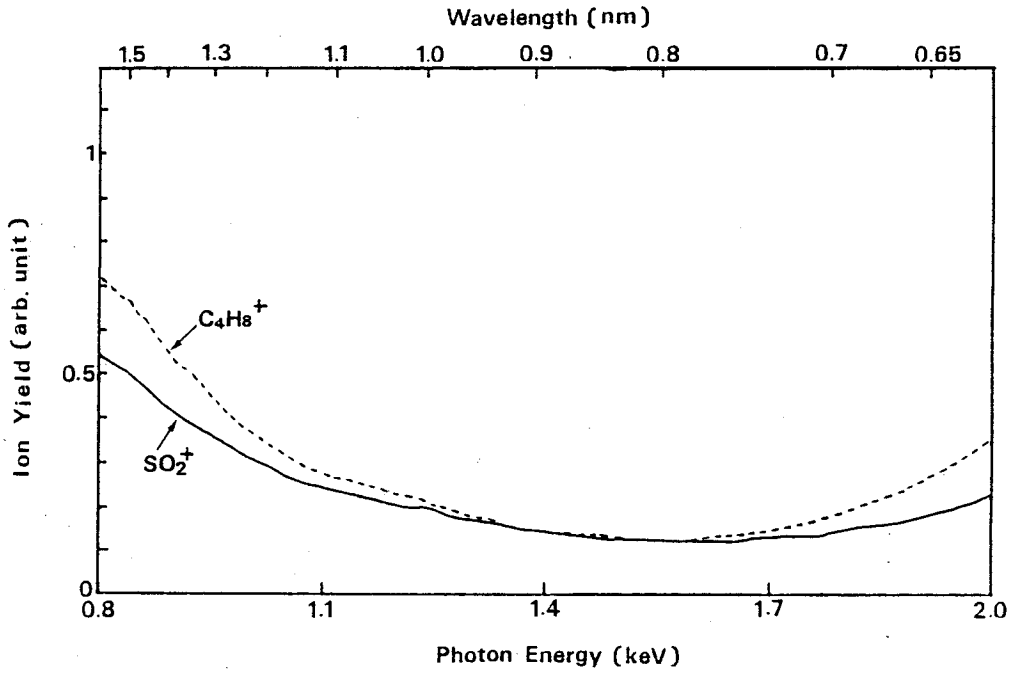


図6.15　短波長X線領域におけるＰＭＰＳの分光感度

量は逆に増大する傾向を示しており，この場合も，短波長側で，Ｇ値が増大の方向にあることは明らかである。従来，高分子の放射線化学において，Ｇ値の励起波長への依存性に関する知見は乏しく，一般に紫外・可視光領域における量子収率に比べて，波長依存性は小さいものと考えられていた。そのため，Ｘ線に対する吸収係数が大きくなるように，レジスト材料と光源波長を選ぶことが，そのまま感度の向上につながるという考え方が受け入れられていた。しかし，本実験結果から，軟Ｘ線領域においてレジストの分解に対するＧ値は励起する波長によって大きく変化すること，また，このことによって，レジストの吸収係数と分光感度は必ずしも対応せず，従来のようにレジストのＸ線吸収係数の値だけからは分光感度を正確に評価できないことが明らかにされた。レジストの分解反応に対するＧ値がこのような波長依存性を持つことについて現在のところ，明確な解釈を与えることはできないが，基本的には，Ｘ線の吸収により発生する２次電子のエネルギーの大きさによって，主鎖結合の価電子をイオン化，あるいは励起する確率が変わるためであると考えられる。

本測定法により，各種Ｘ線レジストの分光感度を高い分解能のもとに評価することが可能になり，レジストの最適露光波長の決定を行うことができる。さらに，吸収スペクトルとの詳細な比較検討を行い，レジストの感光により大きく寄与する励起電子状態を調べることにより，高感度化に有利なレジスト分子設計への指針が得られるものと期待される。

6.4　結・言

高エネ研の2.4GeV電子畜積リングからの放射光，および，グラスホッパー型とボダール型の斜入射光器を利用することにより，X線レジストＰＭＰＳの軟X線分光特性を検討した結果，以下の結論を得た。

(1)，レジストの軟X線吸収スペクトルにはＸＡＮＥＳや化学シフト等，分子内の化学結合効果による微細構造が吸収端付近に現われ，構成原子の吸収係数データから予測されるスペクトル形状とは著しく異なる。

(2)，レジストの分光感度評価法として，X線照射により分解発生するガス収量の照射波長依存性，すなわち，レジストのX線分解励起スペクトルを測定する方法を新たに開発した。本測定法により，X線照射と同時に，波長分解能の高い分光感度を良好に評価することが可能になった。

(3)，本測定法を用いて，ＰＭＰＳの分光感度を測定した結果，主鎖分解効率（相対Ｇ値）が広い波長範囲では大きく変化すること，また，このことによって，レジストの吸収スペクトルと分光感度は必ずしも対応せず，吸収係数の小さいX線波長でも，逆に分光感度が大きくなるという事実が明らかになった。

第7章　結　　論

X線リソグラフィの実用化にとって，高性能なX線レジストを得ることは重要な研究課題であり，このためには新たなレジスト材料の開発を進める一方で，レジスト利用技術の面から既存材料の性能をより高度に引き伸ばすための検討がなされなければならない。X線，あるいは電子線用に開発されてきた多くのレジストは露光による分子量変化を利用する単一成分型であり，このために感度と耐ドライエッチング性，あるいは，感度と解像度が互いに相反する傾向が強く，これらの基本性能をすべてにわたって満足させる材料を開発させることは困難であると考えられる。

これに対して，ＡＺ1350Ｊに代表されるポジ型フォトレジストは耐ドライエッチング性に優れたノボラック樹脂を基材とし，これに紫外線用感光剤を加えた二成分型である。ＡＺ1350Jの感光剤であるナフトキノンジアゾ化合物のジアゾ基はX線露光によって分解するが，インデンカルボン酸の生成収率は通常の紫外線露光の場合に比べて非常に小さい。したがって，X線露光部と未露光部の現像速度比が小さいため，ポジ型のレジストパターン形成には不利であるが，逆に，この性質を積極的に利用することにより，ネガ型の反転パターンを形成することが可能である。すなわち，X線マスクパターンの転写露光を行った後，レジスト全面に紫外線を露光することにより，X線露光部はジアゾ基が既に分解されているため，紫外線に対して感光性を持たないが，未露光部は通常の紫外線光化学反応によって現像液に可溶化し，この結果，ネガ型のレジストパターンが形成されるものである。この方法により，0.5μm幅のパターンが良好に転写され，ノボラック系レジストの非膨潤性に基づく高い解像力が明らかとなった。

ＮＰＲはノボラック樹脂の中に放射線分解効率の高いＰＭＰＳを感光剤として導入したポジ型レジストである。ＮＰＲのX線に対する感度は露光雰囲気中の酸素の分圧に依存し，酸素分圧が高いほど感度は低下する。これはX線露光によってレジスト中に生じるＰＭＰＳの高分子ラジカルが酸素分子と反応するために，高分子ラジカルの連鎖反応的な分解の進行が阻止されるためである。連鎖反応機構は高分子の放射線分解のＧ値が高く，レジストの高感度化には重要なものであるが，一方で，酸素分子などの他ラジカルとの結合によって，反応が阻害されやすい傾向にあり，したがって，レジスト中に起きる様々な化学反応の中で，如何にして，感光に有効な反応を効率良く起こさせるかが，レジストの感度向上を画る上でポイントになると考えられる。

ＮＰＲに酸素遮断膜として，酸素透過率の小さいＰＶＡを積層することにより，露光中の酸素の拡散を防止することが可能となり，大気中でのＸ線感度を真空中（1.3Pa以下）での感度にまで回復させることができる。この露光方法を用いて，ＮＰＲのマスクパターン転写を行い，レジスト膜厚が１μmの条件で0.3μmまでの転写が可能であることを確認した。

ＡＺ1350J，および，ＮＰＲのＸ線転写露光の研究を通して，これらのノボラック樹脂系レジストの優れた解像性を明らかにすることができた。しかし，これらのレジストのＸ線に対する感度は実用化には未だ不十分なものであり，さらに感度の向上に関する検討が必要である。

レジストの高感度化，あるいは感光機構の研究を行う上で，レジストのＸ線吸収スペクトル，および分光感度を知ることが非常に重要になってくる。そこで，シンクロトロン放射光からのＸ線を光源に用いて，これらの測定法を開発し，レジストの分光特性について検討した。実測されたレジストの軟Ｘ線吸収スペクトルは構成原子の吸収端付近では分子結合効果による微細構造を持ち，原子の吸収係数データから予測されるものとは大きく異なることが明らかとなった。次に，新たな分光感度評価法として，Ｘ線照射により発生するレジストの分解ガス収量のＸ線波長依存性を測定する方法を開発した。この手法により，連続的な波長変化に対応して詳細な分光感度が測定できるとともに，レジスト高分子のＸ線分解反応に対する相対的Ｇ値を得ることが可能となった。この結果，ＮＰＲレジストの感光剤ＰＭＰＳについては，その主鎖分解のＧ値は広い波長範囲では一定ではないこと，また，このことのために，分光感度と吸収スペクトルの傾向は一致せず，吸収係数の小さい短波長で感度が高くなる事実が明らかにされた。

レジストなどの高分子材料はＸ線の照射を受けることによって，様々な反応を同時に引き起こすものと推定されているが，今後，レジストの高感度化を画るためには，目的とする感光反応に有効に導くために，どのような電子状態へ励起することが有利であるか，あるいは，逆に，どのような分子構造にすれば励起されやすいのかを明らかにする必要があろう。

第8章 参考文献

第1章

1-1) D. F. Barbe ; Very Large Scale Interation ; Springer Series inElectrophnique, J. Vac. Sci. Technol., Vol12, No. 6 p.1235 (1975)

1-2) A. J. Spech, et al.; Electron-beam Lithography using Vector Scan Techique, J, Vac. Sci. Technol., Vol.12 p.1235 (1975)

第2章

2-1) B. Lesl, et al.; Enhanced Brightness X-ray Source, J. Vac. Sci. Technol., Vol.1, p.1251 (1983)

2-2) 吉原, 他2 ; 高出力プラズマX線源, 応用物理, №54, p.1285 (1985)

2-3) D. L. Matthews,et al. ; Chracterization of Laser-Produced Plasma X-ray Sources for Use in X-ray Radiography, J. Vac, Sci. Teachnol., Vol. 54, p.4260 (1983)

2-4) E. Bassous, et al.;High Transmission X-ray Masks for Lithographic Applications, Solid State Technol., Vol. 9, p.55 (1976)

2-5) W. D. Maydan, et al.;Boron Nitride Mask for X-ray Lithography, J. Vac. Sci. Technol., Vol.16, p.1959 (1979)

2-6) A. D. White ; Simple Bifocus Element for Microscope Objectives, Appl. Optics, Vol.16, No3, p.549 (1977)

2-7) D. C. Flanders ; A New Interferometric Alignment Technique, Appl. Phys. Lett., Vol. 31, No. 7, p.426 (1977)

第3章

3-1) 永松, 乾 ; 感光性高分子, 講談社サイエンティフィック (1977)

3-2) 雨宮編 ; 放射線化学入門上, p276, 丸善 (1962)

3-3) L. F. Thompson, J. P. Ballantyne, and E. D. Feit ; Molecular parameters and lithographic performance of poly (glycidyl methacrylate-co-ethyl acrylate), J. Vac. Sci. Technal., Vol.12, No6, p.1280 (1975)

3-4) 菅野；半導体プラズマプロセス技術，産業図書（1980）

3-5) J. W. Coburn, E. Kay ; Some Chemical Aspects of the Fluorocarbon Plasma Ething of Silicon and its Compounds, Solid State Technol., p.117 (April 1979)

3-6) K. Mochiji, Y. Wada, and H. Obayashi ; Improved Dry Ehing Resistance of Electron-Beam Resist by Ion Exposure Process, J. Electrochem, Soc., Vol.129, p2556 (1982)

3-7) Y. Taniguchi, et al. ; PGMA as High Resolution, High Sensitivity Nagative Electron Beam Resist, Japan. J. Appl Phys., Vol. 18, p. 1143 (1979)

3-8) E. D. Feit, M. E. Wurtz, and G. W. Kammlott ; Sol-gel behavior and image formation in poly (glycidylmethacrylate) and its copolymers with ethyl acrylate) J. Vac. Sci. Technol., Vol. 15, No. 3, p 944 (1978)

3-9) S. Imamura ; Chloromehylated Polystylene as a Dry Ething-Resistant Negative Resist for Submicron Technology, J. Electrochem. Soc., Vol.126, p1628 (1979)

3-10) H. Shiraishi, et al. ; Iodinated Polystylene ; An Ion-Millable Negative Resist, Polym. Eng. Sei., Vol. 20, p.1054 (1980)

3-11) G. N. Taylor, et al.;Sensitive Chlorine-Containing Resists for X-Ray Lithography, Polym. Eng. Sci., Vol.17, p.420 (1977)

3-12) J. M. Moran and G. N. Taylor, ; Mixture of Poly (2, 3-dichloro-1-propylacrylate) and Poly (glycidyl methacrylate-co-ethylacrylate) as an X-Ray Resist with Improved Adhesion, J. Vac. Sci. Technol., Vol.16, p.2014 (1979)

3-13) P. Tichor and E. Hundt, ; Profile of Structures in PMMA by X-Ray Lithozraphy,
Proc. Symp. 8th Electron and Ion Beam Scionce and Technology, Vol. 78-5 p.444 (1978)

3-14) J. R. Maldonado, et al.;Spurious Effects Caused by the Continuous Radiation and Ejected Electrons in X-Ray Lithography, J. Vac. Sci. Technol., Vol.12 p.63 (1984)

3-15) Y. Saitoh, et al.;Submicron Pattern Replication Using a High Contrast Mask and Two-Layer Resist in X-Ray Lithography, J. Vac. Sci. Technol

Vol.2, p.63 (1984)

3-16) I. Haller, et al.;Copolymers of Methyl Mehacrylate and Methacrylic Acid (1979) and Their Metal Salts as Radiation Sensitive Resist, J. Electrobeam, Soc., Vol. 126, p154

3-17) L. F. Thompson, et al.;Polymeric Resists for X-Ray Lithography, J. Electrochem. Soc., Vol.121, No.11, p.1500 (1974)

3-18) M.Kaplan ; X-Ray photochemistry : ω-Chloro Olefin Sulfones, Polym. Eng. Sci., Vol. 23, p. 957 (1983)

3-19) A. Yoshikawa, et al. ; A New Inorganic Electron Resist of High Contrast, Appl. phys. Lett., Vol. 31, No.3, p. 161 (1977)

第4章

4-1) J. M. Shaw, M. Hatzakis ; Performance Characteristics of Diazo-Type Photo nesists under E- Beam and Optical Exposure, IEEE Trans. Electron Dvices, Vol. ED25, No.4, p.425 (1978)

4-2) 小塩, 笹沼 ; 核研電子シンクトロン軌道放射の特性, 応用物理第37巻第1号, p 43 (1968)

4-3) J. Pacansky, J. R. Lyerla ;Photochemical Decomposition Mechanisms for AZ-Type Photonesists, IBM J, Res. Develop., Vol. 23, No.1, p.42 (1979)

4-4) M. Kaplan, D. Meyerhofer ; Response of Diazoquinone Resists to Optical and Electron-Beam Exposure, RCA Review, Vol.40, p.166 (1979)

4-5) 志田 ; 放射線と原子, 分子, 共立出版 (1966)

第5章

5-1) M. J. Bowden et al. ; A Sensitive Novolac-Based Positive Electron Resist J. Electrochem, Soc., Vol.128, p.1302 (1981)

5-2) M. J. Bowden, L. F. Thompson ; Electron Irradiation of Poly (olefin Sulfones), J. Appl. Polymer Sci., Vol.17, p.3211 (1973)

5-3) H. Shiraishi, et. al, ; Novolac Based Positive Electron Beam Resist Containing a Polymeric Dissolution Inhibitor, ACS Symposium, Ser.242, p.167 (1983)

5-4) M. J. Rand, J. F. Robert ; Preparation and Properties of Thin Film Boron Nitride, J. Electrochem. Soc., Vol.115, No.4, p.423 (1957)

5-5) 雨宮編；放射線化学入門下, p.555, 丸善 (1962)

5-6) M. J. Bowden, L. F. Thompson ; Vapor Development of poly (Olefin Sulfone) Resist, Poly. Eng & Sci., Vol.14, No.7, p.525 (1974)

5-7) T. N. Bowmer and M. J. Bowden ; The Radiation Degradation of Poly (2-methyl-1-pentene sulfone), ACS Symposium, Ser.242, p.154 (1983)

5-8) 丸山, 大槻；有機ラジカルおよび光反応, p.191, 丸善 (1983)

5-9) H. Shiraishi, et al. ; Radiation Chemistry of Phenolic Resin Containing Epoxy and Azide Compounds, ACS Symposium, Ser.266. p.423 (1984)

5-10) J. Crank, G. S. Park ; Diffusion in Polymars, p.220, Academic Press (1968)

5-11) 長野, 他；ポバール, 高分子刊行会 (1970)

第6章

6-1) K. Kohra, et al. KEK Progress Report 83-1

6-2) F. C. Brown; The SSRL Ultrahigh Vacuum Grazing Iucidence Monochromator : Design Considerations and Operating Experience, Nuc. Instr. Meth. Vol. 152, p.73 (1978)

6-3) 黒田, 他；SORとX線分光法, 分光研究, 第27巻, 第3号, p.235 (1978)

6-4) B. L. Henke, et al. ; The Characterization of X-ray Photocathodes in the 0.1－10keV Photon Energy Region, J, Appl, Phys. Vol.52, No3, p.1509 (1981)

6-5) 相原, 他；電子の分光, 共立出版 (1978)

6-6) F. C. Brown et al. ; Fine Structure above The Carbon K-edge in Methane and in The Fluoromethanes, Chem, Phys. Lett., Vol.54, No.3, p.425 (1978)

6-7) D. E. Sayers, et al. ; New Techiqne for Investigating Noncrystalline Structuves : Fourier Analysis of the Extended X-ray-Absorption Fine Structure, Phys. Rev. Lett. Vo1.27, No.18, p.1204 (1971)

6-8) J. B. Pendry ; X-Ray Absorption Near Edge Structure, Comments Solid State Phys., Vol.10, No.6, p.219 (1983)

6-9) J. L. Dehmer ; Evidence of Effective Potential Barriers in the X-ray Absorption Spectra of Molecules, J. Chem. Phys., Vol. 56, No. 9, p. 4496 (1972)

（付）　本研究に関連する投稿論文リスト

(1) K. Mochiji, Y. Maruyama, F. Murai, S. Okazaki, Y. Takeda, S. Asai ; Negative Patterning of AZ1350J by Electron-Beam Desensitization of Photo-Sensitive Compound, Jap. J. Appl. Phys., Vol.20 Suppl. 20－1 p.63 (1981) (Proc. 12th Conf. on Solid State Devices, Tokyo, 1980) (第4章)

(2) K. Mochiji, Y. Wada, H. Obayashi ; Improved Dry Etching Resistance of Electron-Beam Resist by Ion Exposure Process, J. Electrochem. Soc., Vol. 129, №11, p. 2556 (1982) (第3章)

(3) Y. Wada, K. Mochiji, H. Obayashi ; Reactive Ion Etching Resistant Negative Resists for Ion Beam Lithography, J. Electrochem. Soc., Vol. 130, №1, p. 187 (1983) (第4章)

(4) T. Kimura, K. Mochiji, N. Tsumita, H. Obayashi, A. Mikuni, H. Kanzaki ; Exposure Characteristics of Electron beam Resists for Synchrotron X-ray Lithography, Proc. SPIE, Vol. 393, p. 2 (1983) (第4章)

(5) K. Mochiji, T. Kimura, H. Obayashi, M. Yanagihara ; Soft X-ray Spectral Characterization of Resist Polymer Using Synchrotron Radiation, Appl. Phys. Lett., Vol. 45, №3, p. 251 (1984) (第6章)

(6) K. Mochiji, T. Kimura, H. Obayashi ; Spectral Sensitivity of Resist by X-ray Excited Ion Mass Analysis, Appl. Phys. Lett., Vol. 46, №4, p. 387 (1985) (第6章)

(7) K. Mochiji, T. Kimura, H. Obayashi, H. Maezawa ; Soft X-ray Spectral Characterization of Resist Using Synchrotron Radiation, Proc. SPIE, Vol. 539, p. 56 (1985) (第6章)

(8) 早田，持地，木村；X線リソグラフィにおけるパターン転写特性—X線レジスト感度の露光雰囲気依存性—電子通信学会技術研究報告（半導体・トランジスタ）Vol. 85－43 (1985)(第5章)

(9) K. Mochiji, Y. Soda, T. Kimura ; Sensitivity Improvement of X-ray Resist by Overlaying Oxygen Blocking Film, J. Electrochem.Soc., Vol. 133, №1, p. 147 (1986) (第5章)

(10) K. Mochiji, T. Kimura;X-ray Exposure Characteristics of Diazo-Type Photoresist Using Synchrotron Radiation, Microelectronic Eng.（投稿中）(第4章)

謝　辞

本論文の執筆にあたり，大阪大学基礎工学部電気工学科の難波進教授，山本錠彦教授，浜川圭弘教授，末田　正教授，制御工学科の白江公輔教授，ならびに，化学科の畑田耕一教授に多大な御指導と御助言を頂いたことに深く感謝致します。

本研究は著者の勤務先である日立製作所中央研究所において行われたものであり，長期にわたる本研究の遂行に対して深い御理解と御支援を賜った同所の武田康嗣所長をはじめ，幹部の方々に厚く御礼申し上げます。ならびに，本研究期間を通じて，終始，激励と御指導を頂いた小切間正彦部長，浅井彰二郎部長，佐藤喜久治元部長，久保征治元部長，木村 剛主任研究員，大林秀仁主任研究員の方々に，心から感謝致します。

さらに，本研究の遂行に際して，御指導，ならびに，多大な御協力を頂いた以下の方々に謹しんで感謝申し上げます。

シンクロトロン放射光の利用実験に際し，神前　熙元東京大学教授，佐々木泰三大阪大学教授，高エネルギー物理学研究所の前沢秀樹助手，三国　晃技官，ならびに，東京都立大学の柳原美広助手に放射光利用に関する御指導と実験結果に対する御討論を頂きました。

レジストについては野々垣三郎主管研究長，岩柳隆夫主任研究員，白石　洋研究員，ならびに，日立化成山崎工場の磯部麻郎主任研究員にレジスト材料の提供と感光機構等に関する御討論を頂きました。X線露光装置については生産技術研究所の船津隆一主任研究員，ならびに，見坊行雄研究員に装置の使用に関する御指導と御助言を頂きました。

X線リソグラフィプロセスにおいて，国吉伸治研究員，岸本晃彦氏，丸山洋治氏，村井二三夫研究員，岡崎信次主任研究員にはX線マスクの製作に関して，また，早田康成氏にはマスク転写実験に関して，多大な御協力を頂きました。

最後に，本論文執筆の計画立案時より，力強い激励と御支持を頂いた，恩師，東北大学理学部の伊藤光男教授に心より感謝申し上げます。