

整理番号	2024-J-043	報告者氏名	濱田 崇
------	------------	-------	------

研究課題名

超微細なナノ構造体の構築を可能にするアモルファス状分子レジスト

<代表研究者> 機関名：量子科学技術研究開発機構 職名：主幹研究員 氏名：濱田 崇

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

半導体の高性能化には 10 nm 以下の超微細パターン形成が必須であり、極端紫外線 (EUV) や電子線描画などの露光装置が必要となる。しかし、従来の高分子レジストは分子サイズが大きく、EUV の光学像どおりにパターンを形成できず、寸法ばらつきやラインエッジラフネスが増大する。一方、メタルレジストや低分子レジストは高解像度が期待されるものの、分子配向や結晶化により膜平坦性が低下するため、均一な寸法の超微細パターンを形成することが難しい。

本研究では、柔軟なシロキサン結合をもつ環状シロキサン化合物を用いて、アモルファス状の分子レジストを設計・合成することで、結晶化を抑制して、均一な薄膜を形成できると着想した。そこで、2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサンを出発原料として、ヒドロシリル化反応によりアリルフェノールを導入した TS-40H、さらにメタクリル酸クロリドとの反応で二重結合を導入した TS-4MMA を合成した。TS-40H と TS-4MMA は結晶化せず粘性液体として得られ、種々の有機溶媒に溶解した。スピコート法により作製した膜は非常に柔らかく、シロキサン鎖の柔軟性と分子運動性によるものと考えられる。

KrF (248 nm) 照射すると TS-4MMA が 200 mJ/cm² 以上で硬化し、500-600 mJ/cm² で残膜量が飽和した。一方、TS-40H の感度は 600 mJ/cm² 以上となり、非常に低い結果となった。KrF 照射後の TS-4MMA の赤外吸収スペクトルでは、二重結合のピークの明確な減少は示さなかったものの、シロキサン結合の吸収が大きく変化し、KrF 照射により構造変化することが明らかになった。電子線照射によって、TS-40H は硬化し、3-4 mC/cm² 程度の感度を示した。TS-40H の 100 nm のラインアンドスペースパターンではエッジがシャープで高解像度のパターンを形成できた。一方、20-50 nm のパターンでは電子線照射量が不足すると膜が柔らかく、現像時に溶媒で膨潤してパターンが崩壊した。一方、TS-4MMA は高感度であるが未露光部まで不溶化してしまい、レジスト性能を評価することができなかった。

以上、本研究で開発した環状シロキサンをベースとするアモルファス状分子レジスト TS-40H が、100 nm スケールの微細構造体を形成することを実証した。一方で、環状シロキサン鎖が柔軟すぎて、現像時に安定性に欠ける課題が明らかになった。今後はより剛直な構造を導入するなど分子設計の最適化によって 10 nm 以下の超微細なパターン形成が期待される。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

<口頭>

濱田崇、山本洋揮、微細加工が可能なアモルファス状分子レジストの開発、2026年無機高分子討論会発表予定

<誌上>

Takashi Hamada, Hiroki Yamamoto, An amorphous molecular resist based on cyclotetrasiloxane for e-beam lithography, *Chem. Commun.*, in preparation.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

<研究の目的>

我々の生活に欠かせない半導体の高性能化には、半導体チップ上に多くの電子回路を集積する必要があり、10 nm 以下の線幅のパターン形成技術が求められる。10 nm 以下の超微細加工には、電子線描画や 13.5 nm の極端紫外線（EUV = Extreme ultraviolet）露光装置が必要だが、現行のレジスト材料では 10 nm 以下のパターン形成が難しい。例えば、従来の高分子レジストは分子サイズが大きいいため、EUV の光学像どおりにパターンを形成せず、パターン寸法の不均一化やエッジが荒くなるラフネスの増大が生じる。一方、分子サイズの小さいメタルレジストや分子レジストが注目されており、高解像度のパターンが期待できる。しかし、低分子化合物である分子レジストは、分子の配向や結晶化により膜の平坦性が低下するため、均一な寸法、低ラフネスかつシャープなエッジをもつパターンの形成が困難である。メタルレジストについても、粒子サイズのばらつきのため、均一な寸法のパターンにはならない。

本研究では、柔軟なシロキサン結合を持つ環状シロキサン化合物に着目し、分子レジストをアモルファス状にすることで、分子の結晶性を低下できると考えた。そこで、電子線や EUV 照射で分子構造が変化し、それに伴い、溶解性が変化する分子サイズが 1 nm 程度、アモルファス構造を持つ分子レジストを合成し、従来のレジスト材料では達成できない 10 nm 以下の均一な寸法、低ラフネスかつシャープなエッジのパターン形成を可能にする分子レジストの開発を目指した（図 1）。

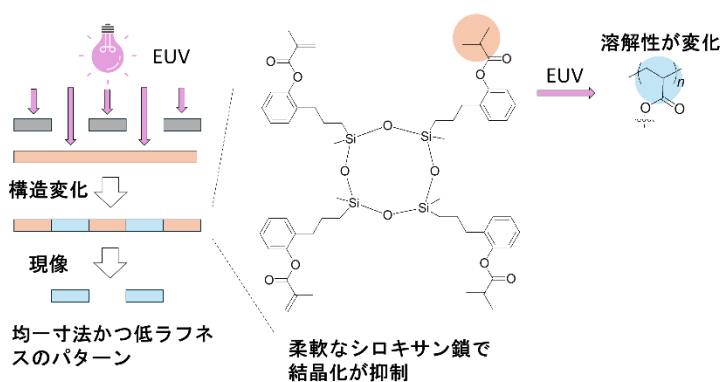


図 1. 10 nm 以下の超微細パターンの形成法

<結果と考察>

本研究で提案する分子レジストは、柔軟なシロキサン鎖によってアモルファス構造を形成するので、従来の分子レジストのように結晶化して、膜の平坦性が低下することはない。さらに、ケイ素上の置換基に様々な有機分子を導入できるので、EUV で分解ないし架橋する有機基を導入すれば 10 nm 以下の均一な寸法、低ラフネスかつシャープなエッジを持つ超微細なパターンを形成できると着想した。

1. アモルファス状分子レジストの合成

ヒドロシリル基を持つ環状シロキサン化合物である 2,4,6,8-テトラメチルシクロテトラシロキサンに、光や電子線で架橋する有機分子の導入について検討した。当初、ヒドロシリル化反応によりアリルオキシトリメチルシランを導入、脱保護した後に、シンナモイルクロリドを導入するルートを検討したが、最終目的物の精製が上手くいかないため、別のルートを検討した。そこで、2,4,6,8-テトラメチルシクロテトラシロキサンへの 4-アリルアニソールのヒドロシリル化を行った。ヒドロシリル化反応は定量的に進行し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離した。ルイス酸である三臭化ほう素を用いて、*o*-脱アルキル化を行ったところ、メトキシ基の脱アルキル化が進行しているのを確認したが、同様に目的物を単離することができなかった。そこで、2-アリルフェノールのヒドロシリル化を行った。副反応としてヒドロシリル基と水酸基のヒドロシリル化反応が心配されたが、優先的にアリル基が反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより TS-40H が得られ、核磁気共鳴（NMR）から合成の確認を行った（図 2）。次に、TS-40H とメタクリル酸クロリドの反応から二重結合を有する TS-4MMA を合成した（図 2）。TS-4MMA については、NMR から二重結合の導入が確認できたので、重合を防ぐためにも精製を行わず、そのまま使用することにした。水酸基を持つ TS-40H と

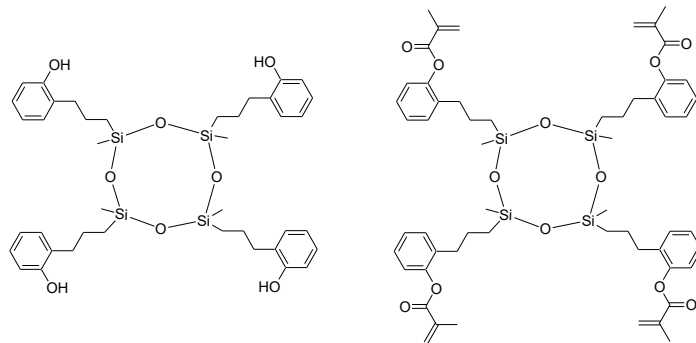


図2. TS-4OH と TS-4MMA の構造

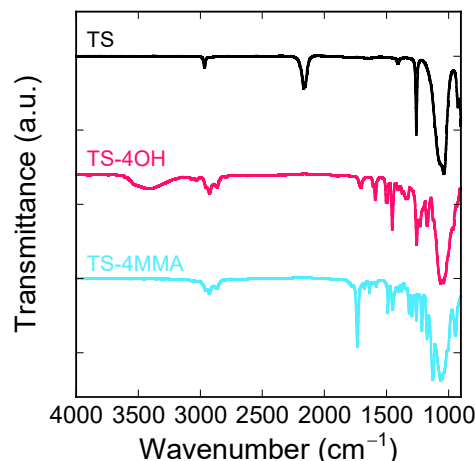


図3. 合成したレジストのFT-IR スペクトル

メタクリル基を持つ TS-4MMA については、結晶化することなく粘性液体として得られた。ともに溶解性に優れ、テトラヒドロフランやクロロホルム、アセトンなどの有機溶媒に可溶であった。また、飽和蒸気圧が比較的低いプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) にも可溶であった。合成した TS-4OH と TS-4MMA の赤外吸収スペクトル (FT-IR) を図 3 に示す。出発原料である 2,4,6,8-テトラメチルシクロテトラシロキサンの IR では、 2164 cm^{-1} にヒドロシリル基、 1260 cm^{-1} にシリルメチル基の他、 1038 cm^{-1} に Si-O-Si 結合の吸収が見られた。2-アリルフェノールのヒドロシリル化を行った TS-4OH では、 2164 cm^{-1} のヒドロシリル基の吸収が消失し、 3418 cm^{-1} に水酸基特有のブロードな吸収が見られた。メタクリル基を導入した後は、ブロードな水酸基の吸収が消失し、 1732 cm^{-1} にカルボニル基の吸収が、 1638 cm^{-1} に二重結合に帰属される吸収が見られたことから TS-4OH と TS-4MMA の合成を確認した。

2. レジスト評価

TS-4OH と TS-4MMA を PGMEA に溶解し、スピコート法を用いてシリコンウェーハ上に膜を作製した。TS-4OH と TS-4MMA の薄膜は非常に柔らかく、段差膜厚計で膜厚を測定したが、傷がついてしまい、正確な膜厚を測定することができなかった。これは、シロキサン鎖が非常に柔軟かつ分子運動性が高いため、結晶化することなく、柔らかい膜を形成したと言える。予備実験として、TS-4OH と TS-4MMA から作製した膜へ波長 248 nm の KrF 照射を行い、現像することで感度評価を行った。TS-4MMA から作製した膜は、 200 mJ/cm^2 以上、KrF 照射することで残膜し、 $500\text{--}600\text{ mJ/cm}^2$ で膜厚が飽和した。一方、TS-4OH は感度が低く、 600 mJ/cm^2 の KrF 照射を行ってもほとんど膜が残らなかった。TS-4MMA については、メタクリル基が重合することで、不溶化するのに対して、TS-4OH では、二重結合をもち、KrF 照射してもほとんど構造変化しないと考えられる。そこで、KrF 照射後の TS-4MMA の膜の FT-IR 測定を行った。 1638 cm^{-1} の二重結合の吸収は、非常に小さく、重合の進行を確認することができなかったが、 1128 と 1101 cm^{-1} に見られるシロキサン結合の吸収が大幅に変化していることから構造変化が生じたことを確認できた。

10 nm 以下の均一な寸法、低ラフネスかつシャープなエッジのパターン形成が可能か電子線描画装置を用いて、TS-4OH と TS-4MMA のレジスト評価を行った。感度評価のため、TS-4OH と TS-4MMA を PGMEA に溶解させ、スピコート法により製膜を行った。電子線描画の条件としては、 200 pA 、 $1\text{--}10\text{ mC/cm}^2$ の条件で TS-4OH の膜に電子線を照射した後、ポストバークを行い、現像することでパターンを形成させた。得られたパターンの膜厚を測定することで、感度曲線を算出した (図 4)。電子線照射前、TS-4OH の膜は非常に柔らかく、段差膜厚計による膜厚測定で傷がついてしまうので、正確な膜厚を算出することができなかった。しかし、電子線照射した後、現像後に得られたパターンの膜については、硬化しているため、段差膜厚計で測定しても傷つくことなく、膜厚を測定することができた。電子線照射量の増加で、現像後に残膜する膜厚は増加し、 90 nm 程度の膜厚のパターンが得られた。感度としては、 $3\text{--}4\text{ mC/cm}^2$ となり、メタルレジストと同等の値を示した [1, 2]。一方、TS-4MMA の膜に、 200 pA 、 $1\text{--}10\text{ mC/cm}^2$ の条件で電子線照射した膜を現像したが、未露光部についても不溶化して

しまい、パターンを得ることができなかつた。TS-4MMA は高感度が期待できるが、レジストとしては非常に不安定であり、微細加工が困難であった。

TS-40H が超微細なパターンを形成するか電子線描画装置を用いて、20–100 nm のパターンの作製を行った。電子線照射を行った 100 nm のパターンの走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図 5 に示す。10 mC/cm² の条件で電子線照射を行った 100 nm のパターンは崩壊することなく、高解像度のシャープなエッジのラインアンドスペースパターンが得られた。しかし、電子線照射量が低い場合、パターンが流れてしまい、パターンが波打った形状になった。一方、20、30、50 nm のパターンの描画を行ったが、同様に、パターンが流れてしまい、シャープなエッジのラインアンドスペースを得ることができなかつた (図 5)。TS-40H はアモルファス状であり、電子線照射することで硬化するが、電子線照射量が低いと硬化反応が進行せず、得られるパターン自体が非常に柔らかく、溶媒によって膨潤し、その形状を維持することができずに、パターンの崩壊が起きたと考えられる。

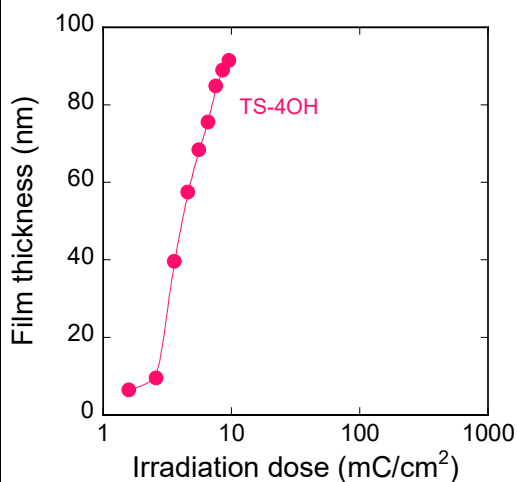


図 4. TS-40H の電子線照射に対する感度曲線

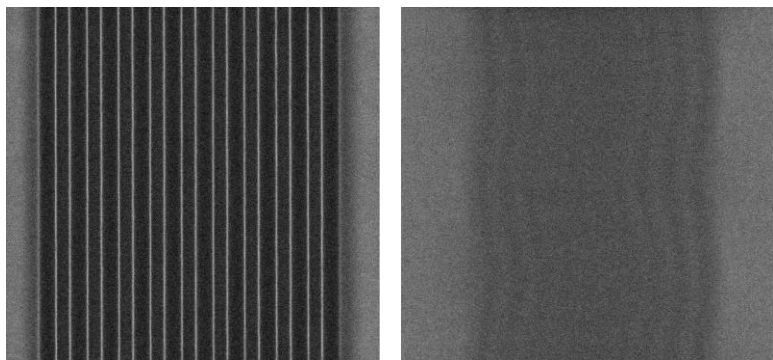


図 5. 電子線描画で作製した TS-40H のパターン (左: 100 nm、右: 30 nm)

<結論>

本研究では、10 nm 以下の均一な寸法、低ラフネスかつシャープなエッジを持つ超微細なパターンの形成が可能なレジストを開発するため、環状シロキサンをベースとしたアモルファス状分子レジストである TS-40H と TS-4MMA を合成した。TS-40H と TS-4MMA は、柔軟なシロキサン結合を有するため、結晶化することなく、良質な薄膜を形成した。KrF 照射することで、TS-40H と TS-4MMA は硬化し、ネガ型レジストとして機能し、TS-4MMA が高い感度を示した。同様に、電子線照射することで、TS-40H と TS-4MMA が硬化することを確認したが、TS-4MMA は非常に不安定で、未露光部も硬化する結果となった。一方、TS-40H はネガ型レジストとして機能し、3–4 mC/cm² の感度を示した。また、100 nm のラインアンドスペースを作製することができた。以上、本研究で開発したアモルファス状分子レジストである TS-40H を用いることで、100 nm のナノ構造体の微細加工が可能であることを実証した。一方で、アモルファス状分子レジストが柔軟すぎて、溶媒によって膨潤しやすいなどの課題が見つかった。今後は、より剛直な構造をアモルファス状分子レジストに導入するなど分子設計と合成化学の観点から 10 nm 以下の超微細加工が可能なアモルファス状分子レジストの開発が期待される。

<参考文献>

- [1] H. Yamamoto, Y. T. Ito, K. Okamoto, S. Shimoda, and T. Kozawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2024**, *63*, 04SP87.
- [2] H. Yamamoto, T. Hamada, Y. Muroya, K. Okamoto, S. Shimoda, and T. Kozawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2025**, *64*, 03SP42.