

International Training Program ドイツ ルール大学ボーフム校 派遣報告

名古屋大学工学研究科電子情報システム専攻 氏名 竹内 拓也

International Training Program (ITP) 長期派遣プログラムに参加し、2012年1月25日から2012年3月26日までの約2カ月間、ドイツのルール大学ボーフム校 Keudell 教授の研究グループにて研究を行いましたので、ここに報告致します。

研究について

(a) 研究テーマ

私の博士課程後期課程における研究テーマは「プラズマエッチングにおけるフォトレジスト表面反応基礎過程に関する研究」であり、エッチングプロセス中にプラズマによって改質されるフォトレジストの変化を、質量分離型イオンビームや、プラズマ中からイオンなどを引き出し照射するプラズマビームなどを用いてその様子を観察し、メカニズムの解明を行っている。

Keudell 教授の研究グループでは、イオンビーム及びアトムソースを用いて試料に活性種を照射し、*in-situ* フーリエ変換赤外吸収分光法(FT-IR)及び水晶振動子マイクロバランス法を用いてリアルタイムで試料の変化を観察できるシステムを確立しており、それが研究グループの特徴の一つとなっている。私はこの装置を利用することで、より詳細なフォトレジストの表面反応過程の理解につながると考え、Keudell 教授のグループを今回の派遣先として希望した。

今回の派遣プログラムにおける私の研究テーマを「Ar イオンビーム及び酸素原子照射中におけるフォトレジストの改質過程のリアルタイム観察」とし、プラズマ中で生成される活性種をビームとしてフォトレジストに照射し、その変化の様子を観察した。日本における私の研究では、フルオロカーボン、HBr などの反応性の高いプラズマを用いて研究を行っていたが、今回の派遣プログラムでは、2 カ月という限られた時間の中で成果を上げるため、まず Ar イオンビームによる改質過程

に限定し、最も基本的な系を再現して研究を行った。その後、アッシングプロセスを想定して、Ar イオンビームによって改質されたフォトレジストと未処理のフォトレジストで、酸素原子ビームによるエッチング(アッシング)には差異が存在するかを調査した。この研究は、前述のように日本における私の研究内容に非常に密接に関連しており、博士課程後期課程での研究をより一層発展させるものとなった。

なお本研究報告では、紙面の都合上 Ar ビームによるフォトレジストの改質過程のリアルタイム観察に焦点を絞り報告する。

(b) 実験

まず研究を開始するにあたって、実際にビーム装置を使用している Keudell 教授の研究グループの学生の実験と一緒に行った。彼はフォトレジストと同じ炭素系材料の PET (Polyethylene terephthalate) 薄膜に Ar イオンビーム及び酸素原子

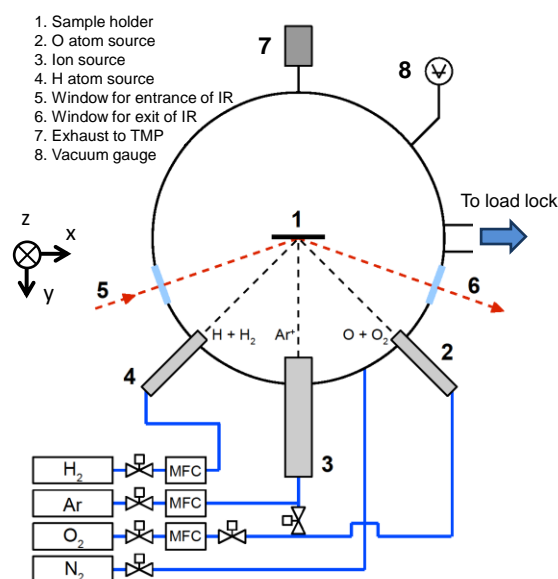


図 1. 実験装置概略図(上面図)

ビームを照射し、親水性をはじめとする PET 薄膜の特性変化を研究していた。彼との実験を通してチャンバーの排気系、FT-IR 計測方法などの基本的な装置の使用方法を習得した。

今回私が使用した実験装置の概略図を図 1 に示す。イオンビーム源では、ECR プラズマを生成し、加速電極及び引き出し電極を用いてプラズマ中で生成されたイオンを任意のエネルギーまで加速させて試料に照射する。また原子ビーム源では高温フィラメントを用い、導入されたガス分子を解離させて原子ビームを生成する。^[1] なお、イオンビーム源、原子ビーム源共に商用品を用いている。また、FTIR 計測時は試料から得られる信号を増大させるために、基板に OCS(Optical Cavity Substrate)を用いた。^[2] 本研究ではシリコン裏面にはプラズマスパッタリングにより約 200 nm 程度のアルミを堆積させたものを OCS として利用した。

基本的な装置の使用方法を習得した後、ファラデーカップを用いてイオンビームの分布を求めた。図 2 にイオンビームの X 方向の位置依存性を示す。X 方向は図 1 に示したように定義した。試料上の FTIR の測定領域は、長軸約 20 mm、短軸約 10 mm の楕円となっている。図 2 の結果を見ると、加速電圧 400 eV を基本条件とする今回の実験の範囲では、ほぼ均一にイオンが照射されていると見なせる。なお、ファラデーカップの都合上 X=25 mm 以上の位置では計測できなかったが、事前に中心が X=23.5 mm であることは確認している。

これまで私が日本で実験を行う場合は 200nm

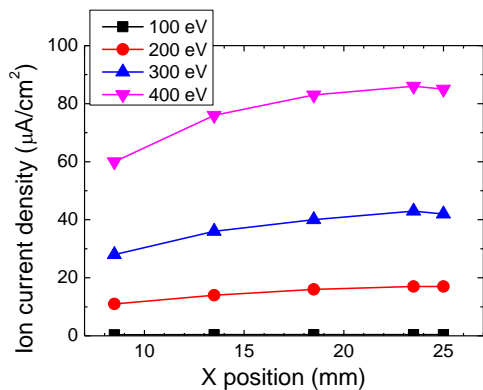


図 2. Ar イオン電流密度位置依存性

程度の膜厚のフォトレジストを使用していたが、前述の OCS で赤外吸収信号を増大させるためには、試料の膜厚を 50 nm 程度にしなければならない。そこで私はイオンビーム分布計測と並行して、OCS 上に薄いフォトレジストを塗布するためのスピンコート条件出しを行った。回転速度を上昇させるだけでは十分に薄いフォトレジストを成膜することが不可能であったので、フォトレジスト液を希釈することで粘度を低くして 50 nm 程度のフォトレジストを成膜することに成功した。

Ar イオンビームを照射し OCS 上に塗布したフォトレジストの結合変化をリアルタイム FT-IR で観察した。プロセス中におけるフォトレジストの C-H_x 結合変化の様子を図 3 に示す。実験条件は、加速電圧 400 eV、引出電圧 0 eV、照射中の圧力を 3.9×10^{-2} Pa とした。図 3 (a)に見られるように、照射時間が増加するに従って、膜中の C-H_x 結合が減少していることがわかる。図 3 (b)はプロセス中のそれぞれのピーク高さの変化をあらわしたものである。イオンビーム照射開始直後から、2859.9 cm⁻¹ 及び 2915.8 cm⁻¹ のピークが急激に出現し始め、

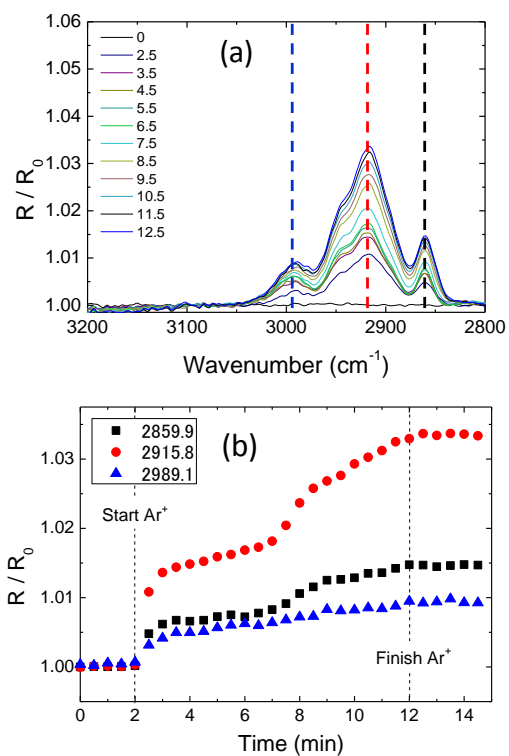


図 3. C-H_x 結合 Ar⁺ビーム照射時間依存性
(a)赤外吸収スペクトル (b)ピーク変化

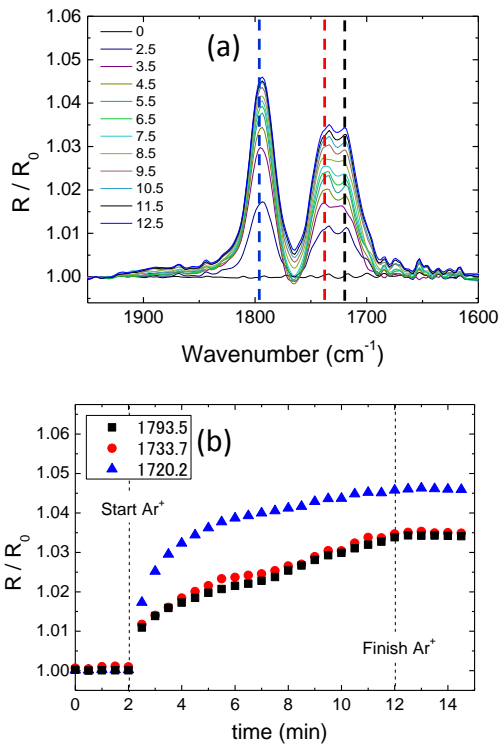


図 4. C=O 結合 Ar⁺ビーム照射時間依存性
(a)赤外吸収スペクトル (b)ピーク変化

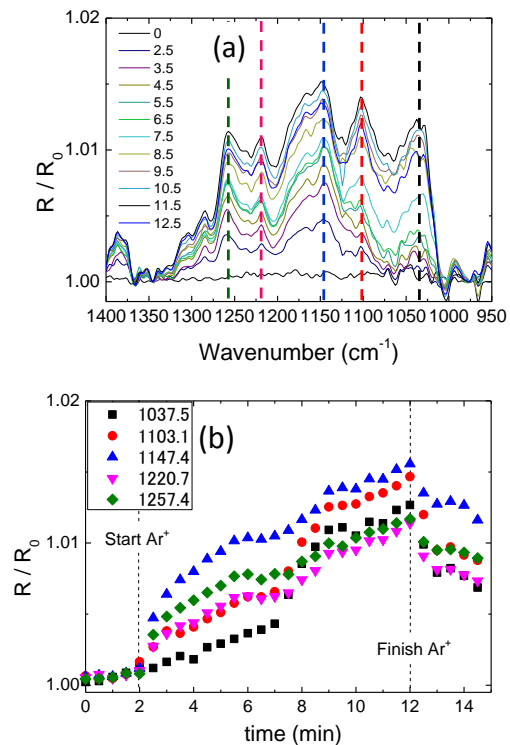


図 5. C-O 結合 Ar⁺ビーム照射時間依存性
(a)赤外吸収スペクトル (b)ピーク変化

その後変化が小さくなる時間領域が存在し、さらに照射を続けると再び変化が大きくなるという傾向が見られた。同様に C=O 結合、C-O 結合の変化をそれぞれ図 4、図 5 に示す。C=O 結合はイオンビーム照射開始直後から、大きく減少し、その後定常状態となるという傾向が見られた。一方、C-O 結合は照射時間に対してほぼ比例しているように変化したが、C-H_x 結合と同様に変化が小さくなる時間領域が存在しているように見える。本実験においては、Ar イオンビーム生成のために ECR プラズマを使用している。そのためプロセス中のフォトレジストにはイオンの他にプラズマからの紫外光も照射されており、プロセス中のフォトレジストの改質は、イオンによる改質、そして紫外光による改質を考慮する必要がある。フォトレジスト膜中の C=O 結合は紫外光のみを照射した条件で減少するという報告があり¹³⁾、今回の結果においても C=O 結合の減少は紫外光によるものであると考えられ、紫外光によるフォトレジストの改質はビーム照射開始後の 2 分程度(計測時間で 4 分程度)でほぼ定常化していると考えられる。

次に、水晶振動子マイクロバランス法により計測したプロセス中のフォトレジストの質量変化が

ら求めたエッチング深さ及びフォトレジスト膜中の炭素原子のエッチングイールド(照射されたイオン一つがエッチングする炭素原子の数)を図 6 に示す。なお、膜厚変化の計測では FTIR 計測用の試料とは異なるものを用いており、Al コートした水晶振動子上にフォトレジストを塗布したものを用いて行った。図 6 より、イオン照射開始直後は急激にエッチングが進行した後、エッチングがあまり進行しない時間領域が存在する。これはエッチングによる質量減少と、フォトレジスト中に Ar イオンがフォトレジスト中に捕えられることによる質量増加が平衡状態にあるためと考えられる。その後、イオンの注入量が一定量に達するとエッチングイールドが定常化した状態でエッチングが進行していく。FTIR を用いて計測した C-H_x 結合の変化(特に 2915.9 cm⁻¹)とほぼ同様の傾向であり、C-H_x 結合の変化は膜厚に依存していると考えられる。また、FTIR 計測時に使用した OCS 上のフォトレジスト膜厚を触針式段差計により計測した結果、10 分間ビーム照射したフォトレジストのエッチング深さは約 30 nm であり、マイクロバランス法により計測した膜厚よりも約 10 nm 大きい。触針式段差計は直接膜厚を計測しているが、

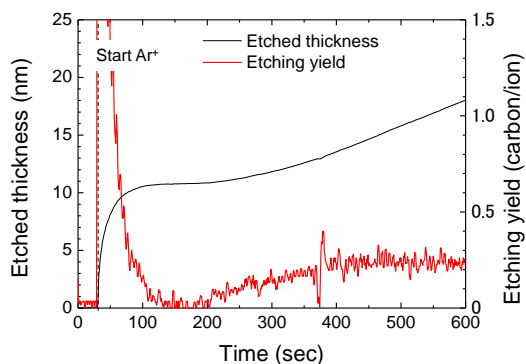


図 6. エッチング深さ及びエッチングイールド
Ar ビーム照射時間依存性

マイクロバランス法では物質の密度が一定であるという仮定のもと、質量変化を計測することにより膜厚変化を算出している。測定原理の観点から、両者の違いはフォトレジストの収縮(shrinkage)によるものと考えられる。

以上の結果から、Ar ビーム照射時のフォトレジストの改質過程のモデルを考案する。まず、ビーム開始直後には、紫外光により膜中の C=O 結合が切断され、ダングリングボンドが形成される。このときエッチングイールドは非常に高い値を示す。その後、Ar イオンのフォトレジスト膜中への注入、そしてダングリングボンド同士の再結合により膜収縮が生じ、膜厚は減少するが膜からの脱離によるエッチングではないため、このときのエッチングイールドは低い。その後、表面が十分に収縮すると、定常状態となり、一定のエッチングイールドでフォトレジストのエッチングが進行していくと考えられる。

生活について

フランクフルト国際空港からはドイツ鉄道(DB)を利用してボーfumまで移動し、ボーfumの宿泊施設に到着したのは1月27日(金)の午後11時頃でした。私が滞在した宿泊施設は、ルール大学ボーfum校の施設で、国際言語研究所というところです。ゲストハウスとしても利用されているようですが、主な利用者は施設内で開かれる2週間の交換留学コースに参加する学生で、私のよう

な利用者はあまり多くないようでした。施設はルール大学駅を挟んで大学から反対方向で、大学駅からは徒歩10分ほどの距離に位置します。施設内には共用のキッチンや洗濯機もあり、その他生活に必要なものはほぼ全て揃っていたため快適に過ごすことができました。

食事に関してですが、基本的に昼食は大学の学食(Menza)で取り、夕食は先に述べた共用キッチンを利用して自炊していました。Menzaはドイツ料理だけでなく、ギリシャ料理やアルゼンチン料理など様々なメニューが用意されており、ルール大学の学生でなくても学生証を提示すれば学生料金で利用できるのも非常に便利でした。また、大学駅の傍にはとても小さいですがアジアマーケットもあり、日本米、醤油、ワサビなどは購入することができましたので、簡単な日本食なら問題なく作れると思います。

まとめ

今回の派遣中の行った研究「フォトレジストの改質過程のリアルタイム観察」を始め、学生との交流、海外での生活などドイツで得た経験は今後の研究を更に発展させたり、日独間の互いの文化の理解を深めたりするきっかけとなるものでした。ドイツでの2カ月は私にとってかけがえのないものになったと思います。

最後に、このような素晴らしい機会を与えて下さった堀勝教授、関根誠教授、豊田浩孝教授、諸先生方、名古屋大学プラズマナノ工学研究センター、現地での研究指導及び生活支援をして下さったKeudell教授、諸学生、この度のITP長期派遣プログラムに携わって頂いた全ての方々に心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] K. G. Tschersich *et al.*, *J. Appl. Phys.* **84**, 4065 (1998).
- [2] A. von Keudell *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **91**, 4840 (2002)
- [3] F. Weillboeck *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **28**, 993 (2010).

Report on Visit to Ruhr-University Bochum by International Training Program

Graduate school of Engineering, Nagoya University Takuya Takeuchi

As a long-term placement program of ITP (International Training Program), I had studied in the Prof. Keudell research group in RUB (Ruhr-University Bochum) of Germany for two months, from January 27, 2012 up to March 26, 2012. This is a report of my stay.

Research

(a) Research theme

The research theme on my Ph.D. course is "Studies on basic process of photoresist surface reactions during plasma etching processes", and I have been studying modifications of photoresist caused by irradiations of mass-separated ion beam, and plasma beam which is a beam of active species such as ions, radicals extracted plasma to clarify the mechanism of modification of photoresist.

The research group of Prof. Keudell established a system for measurements of *in-situ* FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) and QCM (Quartz crystal microbalance) to achieve real-time measurement during the plasma processes. It is one of the characteristics of the research group. I applied the dispatch to Prof. Keudell research group because I thought I could get well-understanding of reactions between photoresist and plasma by using this system.

Therefore, I set "Real-time observation of the modifications of photoresist during irradiations of Ar ion beam and oxygen atom beam" as the research theme in the Prof. Keudell research group. I exposed active species produced in plasma as a particle beam to the photoresist, and observed the changes of photoresist structure and thickness with FTIR and QCM. However I usually use reactive gases like fluorocarbon gases and HBr for my research in Japan, I used only Ar gas to investigate most fundamental modification process because the dispatch term is limited to only two months. Then, I irradiated oxygen atom beam to the modified photoresist which was exposed with Ar ion

beam and pristine photoresist, and compared these results to investigate accurate parameter of ashing process of photoresist with oxygen atom. This research is closely related to my research theme in Japan as I mentioned and it makes my research in Japan expand widely and deeply.

In this report, I focused on the real-time observation of modification process of photoresist caused by Ar ion beam because of the space limitations.

(b) Experiment

At the beginning of experiment, I did experiment with a student who used a molecular beam system in Prof. Keudell group. He investigated changes of characteristics of PET (Polyethylene terephthalate) film like hydrophilic property, chemical binding. I learned fundamental usage of this molecular beam system, such as how to evacuate the chamber, expose ions, and measure FTIR and so on.

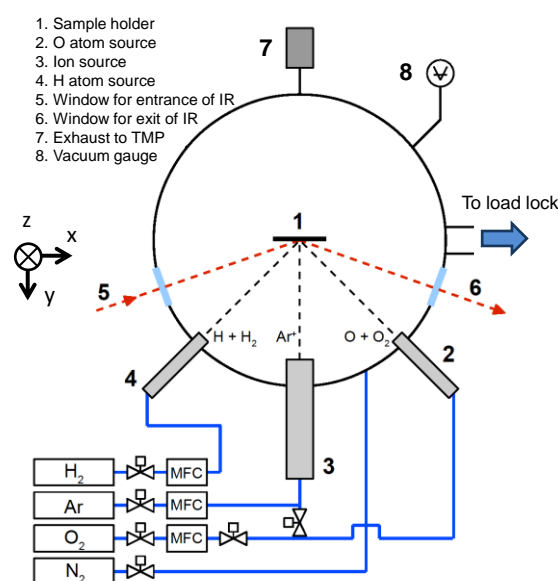


Fig 1. Schematic of experimental set-up (Top-view)

The schematic of experimental set-up I used in RUB is shown in Fig. 1. At the ion source, ions are generated in ECR (Electron cyclotron resonance) plasma, and these are accelerated to any energy by biased acceleration electrode and extraction electrode. At the atom source, induced gas is dissociated to atom by electron emitted from the heated filament, and atoms are exposed to the target through capillary. [1] We used OCS (Optical cavity substrate) to enhance the signal of infrared absorption when we did real-time FTIR measurement. [2] In this research, I used silicon substrate as OCS, which is coated with photoresist on the top and with 200 nm aluminum on the backside.

After learning how to use the particle beam system fundamentally, I measured ion beam distribution with faraday cup. Figure 2 shows X position dependence of ion current density. The directions are defined as shown in Fig.1. The measurement area of FTIR is an ellipse which has major axis of 20 mm, minor axis of 10 mm approximately. I assumed the ion current distribution was almost uniform in the measurement area of FTIR under the condition of 400 eV acceleration voltage, which is set as a basal condition of this research. I could not measure the ion current density at the higher X position more than 25 mm, but we confirmed X=23.5 mm position was a center of beam spot with another method.

However I use photoresist of 200 nm thickness in Japan, I had to make a thin photoresist of approximately 50 nm thickness to get a enhanced signal of IR absorption with

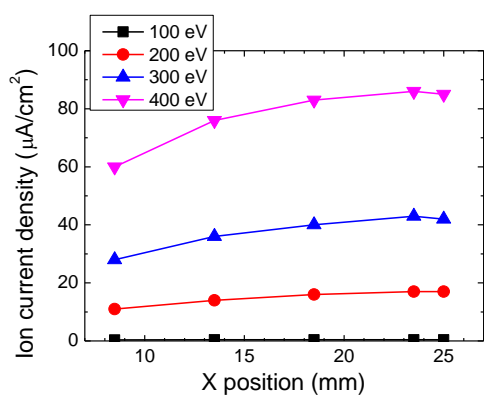


Fig 2. X position dependence of Ion current density

OCS at RUB. I created a condition for spin coating of thin photoresist on OCS in parallel with measurement of ion beam distribution. Firstly I tried to increase spin speed but it was not enough to make thin film. Then I diluted photoresist liquid to decrease its viscosity, it worked well and I could make a 50 nm photoresist on the OCS.

I measured changes of bindings of photoresist coating on OCS with real-time FTIR during Ar ion beam exposure. Variations of C-H_x bindings of photoresist during the process are shown in Fig.3. Experimental conditions were followings: an acceleration voltage and an extraction voltage were 400 eV and 0 eV respectively, and pressure during process was kept at 3.9×10^{-2} Pa. As shown in Fig.3 (a), C-H_x bindings decreased in the photoresist with increasing of beam exposure time. Figure 3 (b) shows variations of each peak height during the process. At the beginning of Ar ion beam exposure, the large peak immediately appeared at 2915.8 cm^{-1} , and the speed of change became slow once. With keeping ion beam exposure, the photoresist modification reached at steady state, and the speed of change

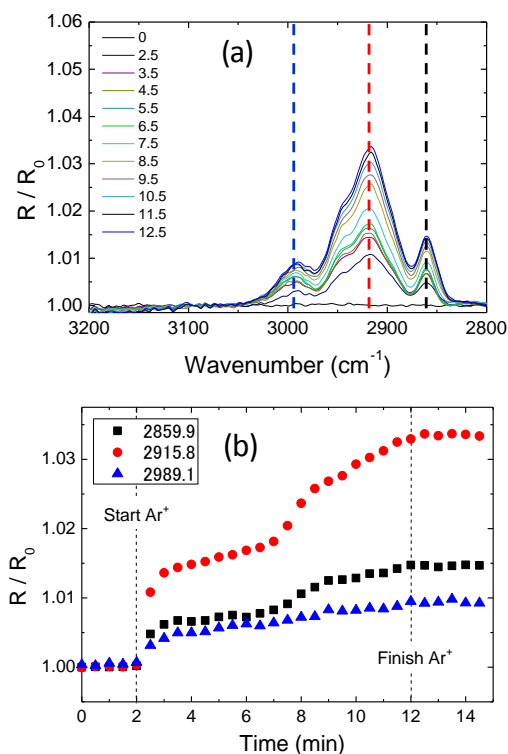


Fig. 3. Beam exposure time dependence of C-H_x (a) Spectra of IR absorption (b) Peak height changes

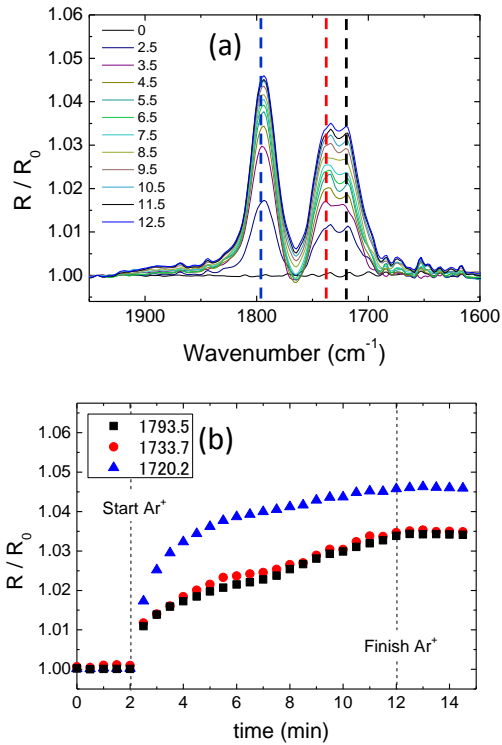


Fig. 4. Beam exposure time dependence of C=O
(a) Spectra of IR absorption (b) Peak height changes

became larger than that at intermediate state. We can see the same tendency in the peak at 2859.9 cm^{-1} even though this change was smaller than that of peak at 2915.8 cm^{-1} . The changes of C=O bindings and C-O bindings are shown in Fig.4 and Fig.5, respectively. C=O bindings immediately decreased at the beginning of the beam exposure, and then reached at steady state. On the other hand, C-O bindings mostly changed according to exposure time, but it seemed that there was a time region in which change was small as seen in the C-H_x bindings.

In this experiment, I employed ECR plasma to produce ion beam. So the photoresist was exposed to irradiations from not only ions but also ultraviolet light and it should be taken into consideration the photoresist can be also modified by ultraviolet light. There is a report in that C=O bindings in the photoresist material can be decreased by ultraviolet light exposure.^[3] Similar with this case, it is supposed C=O bindings were decreased by ultraviolet light mainly, and the modification of caused by ultraviolet light seemed to reach at steady at 2 minutes exposure (corresponds to 4 minutes after the start of measurement).

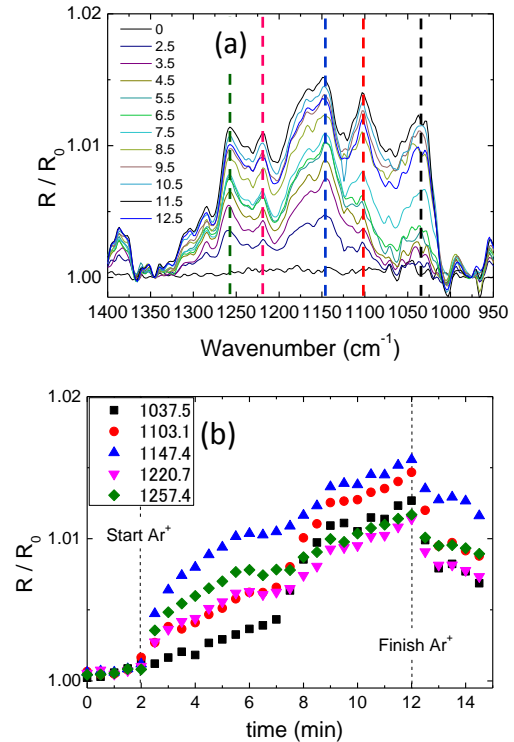


Fig. 5. Beam exposure time dependence of C-O
(a) Spectra of IR absorption (b) Peak height changes

Next, I measured thickness changes of photoresist with QCM, and calculated the etching yield of Ar ion to the photoresist from the result. In this study, etching yield is defined as the number of carbon atoms removed from the photoresist film per an incident Ar ion. The results are described in Fig.6. I coated Al-coated quartz crystal with photoresist for the measurement of microbalance. As shown in Fig.6, the etching of photoresist progressed with high etching yield at the beginning of beam exposure, and an etching yield dropped to almost zero immediately. It seemed to be the balance of mass between a decrease by etching and an increase by Ar ion implantation. Then, after the enough Ar ion implantation, the modification of photoresist reached at steady state and the etching yield became steady. This change was similar to the changes of C-H_x bindings (especially the peak at 2915.9 cm^{-1}), it seemed the C-H_x changes depend on the thickness of photoresist. However, the etched thickness of photoresist on the OCS after the 10 minutes irradiation of ion beam measured with surface profilometer was around 30 nm. It was around 10 nm larger than the result of microbalance. Surface profilometer measures the thickness directly. On the other hand,

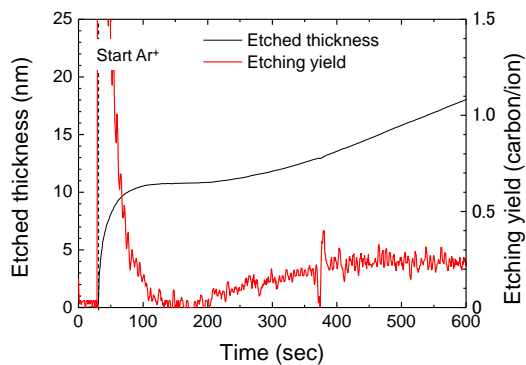


Fig. 6. Exposure time dependence of etched thickness and etching yield of photoresist

microbalance measures the mass variation and calculates the thickness from the measured mass variation on the assumption that the density of material is constant during the process. From the view point of measurement principle, the difference between them is thought to be caused by the shrinkage of photoresist.

From these results, I created a model for the etching of photoresist by Ar plasma. At the beginning, ultraviolet light cuts C=O bindings of photoresist film and makes dangling bond immediately. The etching yield is very high during this period. Then, Ar ion implantation becomes dominant and the shrinkage of photoresist occurs due to the recombination of dangling bond in the photoresist film. The thickness decreased for the cause of the shrinkage, but the etching yield is small because the decrease of thickness is not caused by removing of atoms from the photoresist during this period. Finally, the modification reaches at steady state through the enough shrinkage period, etching of photoresist progresses with a constant etching yield.

College life in RUB

After I arrived at Frankfurt airport, I moved to Bochum by DB (Deutsche Bundesbahn). It was 11 pm on January 27th, Friday when I arrived at the dormitory near the university. The dormitory I stayed at was one of institution of the Ruhr-University, it is called as Landesspracheninstitut in der Ruhr-Universität Bochum. This institution is sometimes used as guesthouse like us, but the main users are students who attend lectures for language exchange program. The

institution is located on opposite side of university from the station; it takes 10 minutes to the university station by walk. In the dormitory, we could use common kitchen and wash machines, and there are all other things we need. I could stay there without feeling uncomfortable.

I usually had lunch at Menza, school cafeteria, dinner at the kitchen in the dormitory. There are many foods at Menza, Greece food, Argentina food and Asian food and so on. Menza is very convenient because we students can use here with discounted price. There is an Asian shop near the university station, I could buy some of Japanese food there such as Japanese rice, wasabi, and shoyu.

Summary

As mentioned above, every experience that I had during my stay in Germany through this program such as study of “Real-time observation of modification process of photoresist”, discussions with students and professor in English, and life in a foreign country, will help me to promote my study in Japan and international understanding between Germany and Japan. This stay in Germany gave me an irreplaceable two months.

Finally, I deeply appreciate Prof. Keudell, Prof. Hori, Prof. Toyoda for giving me such a great opportunity, and all of people for assisting my stay.

References

- [1] K. G. Tschersich *et al.*, J. Appl. Phys. **84**, 4065 (1998).
- [2] A. von Keudell *et al.*, J. Appl. Phys., **91**, 4840 (2002)
- [3] F. Weilmboeck *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **28**, 993 (2010).