

# 放射線化学に基づく化学増幅型 EB・EUV レジスト材料・プロセスの研究

大阪大学産業科学研究所 古澤 孝弘

現在主流の化学増幅型レジストは次世代リソグラフィにおいても重要な役割を果たすことが期待されるが、パターンの微細化に伴い、レジストに要求される感度・解像度等の性能は材料の極限に迫るものであり、LER (Line Edge Roughness) 等の解決困難な問題が山積している。これらの問題の解決のためには反応機構の詳細を理解することが最も重要である。本研究では、電離放射線が化学増幅型レジストに誘起する反応を調べ、反応機構を定式化することにより、固体薄膜中での反応を定量的に解析した。これらの知見に基づき、電子線・EUVレジスト中において酸分布を計算するためのポイントスプレッド関数を提案し、シミュレーションコードを開発した。このコードにより、レジスト中へのエネルギー付与から現像までの一連の像形成過程の議論が可能になった。

**Key words:** リソグラフィ・レジスト・化学増幅型・酸・反応機構・空間分布

## 1. はじめに

半導体製造分野では、リソグラフィとよばれる微細加工技術により、半導体デバイスの大量生産が行われ、高集積化のための研究・開発が行われている。半導体ロードマップにおいて示される解像度の要求を満たすために、露光源の置き換えが歴史的に繰り返されてきた。水銀灯の G 線から、I 線、KrF エキシマーレーザー、ArF エキシマーレーザーへと推移し、現在は ArF エキシマ

ーレーザーと液浸技術を組み合わせた ArF 水液浸リソグラフィが大量生産ラインに投入されている。水液浸リソグラフィの次のリソグラフィとして、高屈折率液浸リソグラフィ、ダブルパターニング技術、極端紫外光 (EUV) リソグラフィの検討・開発が行われ、現状では 32 nm ノードはダブルパターニングが、22 nm 以下の大量生産では、EUV リソグラフィがもっとも有望な露光技術であると考えられている。EUV リソグラフィが実現されれば、半導体リソグラフィの露光源の波長がはじめて電離放射線領域に入ることとなる。このような短波長化の流れの中で、EUV 以外にも X 線や電子線のような電離放射線が、その波長の長さの故、大量生産用次世代リソグラフィとして期待されていた。しかし、X 線等倍投影リソグラフィは透過型マスク製作の技術的困難性等の理由で (半導体製造用としては) 実現に至らなかった。また、等倍であるため 22 nm 以下の大量生産には対応できない。

一方、電子線リソグラフィはその高解像性から常に大量生産用次世代リソグラフィとして期待されてきたが、電子線縮小投影露光リソグラフィ (EPL) の開発が中止されてからは、大量生産用としての開発は下火になっている。このような背景において、EUV リソグラフィは実現されれば究極の縮小投影露光リソグラフィになると考えられ、実際、干渉露光技術を用いた実験室レベルの露光では 11 nm のラインアンドスペースパターンの加工が可能となっており<sup>1)</sup>、将来は、10 nm 以下の加工を大量生産ラインにおいて実現できるリソグラフィとして期待されている。

このような EUV リソグラフィに対応する加工材料に要求される性能は材料の極限に迫るものである。大量生産に用いられるレジスト材料には生産性が求められるため本質的に高感度であることが要求される。このような要求に対応するため I 線から KrF エキシマーレーザーへの過渡期に化学増幅型とよばれる高感度レジスト

Study on Materials and Processes of Chemically Amplified Resists for Electron Beam and Extreme Ultraviolet Lithography  
Takahiro KOZAWA (*The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University*)  
〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1  
TEL: 06-6879-8502, FAX: 06-6876-3287  
E-mail: kozawa@sanken.osaka-u.ac.jp

2,3)が大量生産ラインに投入され、それ以来、標準レジストとなっている。化学増幅型レジストでは、露光により発生する酸による触媒反応により高感度化を達成しており、次世代リソグラフィにおいてももっとも有力なレジストである。しかし、EUV レジストに対する感度要求は 5-15 mJ/cm<sup>2</sup>で、これは ArF レジストに対する感度要求(20-50 mJ/cm<sup>2</sup>)の約 4 分の 1 であり、感度への要求はますます厳しいものとなる。また、パターンの微細化に伴い、入射光の光子数の統計的揺らぎが重大な問題となることが懸念されているが、露光量 5 mJ/cm<sup>2</sup>で 22 nm 四方の領域に入射する EUV 光子数はわずかに 1600 個である。さらに、レジスト材料に対する数多くの要求仕様のうち、感度、解像度、ラインエッジラフネス (LER) は、一連のパターン形成反応の開始直後から複雑に絡み合い、これらの要求を同時に満たすことが技術的に困難な状態になっている。実際、この問題は Trade-Off 問題と呼ばれ、レジスト開発の最大の課題となっている<sup>4,5)</sup>。

また、投影露光に使用されるマスクは電子線リソグラフィによって作製され、他に代替手段がないため電子線リソグラフィは重要な基幹技術となっているが、マスク製造においても、位相シフトマスク等の高解像技術に対応するため、倍率が 4 あるいは 5 倍あるにもかかわらず、実像に近い精度が要求されている。そのため、電子線レジストに求められる性能も今後非常に厳しくなると予想される。

このような状況下で、一個の EUV 光子あるいは電子により発生する (あるいは発生可能な) 酸分子の数等の基礎的情報は、次世代リソグラフィの実現性を判断するために非常に重要になる。さらに、化学増幅型レジストを利用したリソグラフィにおける像形成は、レジスト内での光学像の形成から、初期の酸像、酸拡散を伴う化学反応の結果できる潜像を経由して、現像・リンス後に最終的に形成されるレジスト像までの、一連のプロセスを経て達成される。従って、プロセスの途中で不明な部分があると全体像を正確に理解することは不可能である。過去半世紀にわたる半導体大量生産に後押しされて、光学像形成、酸拡散<sup>6-15)</sup>、現像<sup>16-18)</sup>等のプロセスに関しては膨大な研究が行われた。光リソグラフィに関しては、感光剤の光化学が他のプロセス同様にその詳細が研究されている<sup>19-27)</sup>。しかし、電離放射線用レジストの感光機構に関しては、PMMA 等の従来型レジストの研究<sup>28-39)</sup>は行われたが、電離放射線を用いた次世代大量生産

において実際に使用される可能性が高い化学増幅型レジストに関しては、ほとんど研究が行われていなかった。

本研究では、電離放射線が化学増幅型レジスト中に誘起する反応の解明を試みた。反応機構が解明されれば、過去のレジストプロセスの研究とあわせ、エネルギー付与から現像までの一連の像形成過程の議論が可能になることが期待される。

## 2. 反応機構

図 1 に溶液系の実験から推定された反応機構の模式図を示す<sup>40)</sup>。EUV や電子線がレジストに入射すると、レジストの主成分が高分子であるため、主に高分子のイオン化を介してエネルギーが付与される。一般的な化学増幅型 EUV レジストの骨格高分子である poly(4-hydroxystyrene)(PHS)の W 値は 22.2 eV であると見積もられている<sup>41)</sup>。また、主なレジスト構成元素である炭素と酸素の K 端はそれぞれ 284、547 eV であるため、EUV の場合は、光電効果により二次電子が放出され、EUV 光子一個により最終的に生成される平均二次電子数は 4.2 個であると考えられる<sup>42)</sup>。イオン化で生成した電子のエネルギーが高い場合はさらにイオン化・電子励起を誘起し、電子励起エネルギー以下では、振動準位を励起すること等によりエネルギーを失い減速する。減速により熱エネルギーと平衡状態になった電子は局在化できる場所を探してレジストマトリクス中を拡散する。局在化できる場所としては高分子のラジカルカチオンあるいはその分解生成物、酸発生剤、高分子等が挙げられる。PHS は熱化電子とほとんど反応しないが<sup>43)</sup>、EUV レジストとしては一般的ではないが重要な骨格高分子のひとつであるアクリレート系のモデル化合物であると考えられる polymethylmethacrylate (PMMA)は熱化電子と反応しラジカルアニオンが生成することが知られている<sup>29)</sup>。中野らにより PMMA フィルム中での PMMA ラジカルアニオンから酸発生剤への電子移動が報告されている<sup>43)</sup>。また、山本らにより骨格の一部がハロゲン化された PHS は熱化電子と反応し、酸発生剤と熱化電子の反応による酸発生過程が阻害されることが、定量的解析を含め報告されている<sup>44-47)</sup>。電子が十分減速した後、オニウム塩のような典型的な酸発生剤は低エネルギーの電子と電子付着解離反応を起こし、酸のカウンターアニオンを生成する<sup>40,48)</sup>。辻<sup>49)</sup>、中野<sup>50)</sup>らにより、多くの酸発生剤についてメタノールもし

くは THF 溶液中に生成される溶媒和電子との反応が調べられ、溶媒和電子と実際にレジストに使用されている酸発生剤は、調べられた範囲ではすべて溶媒和電子と拡散律速あるいはそれに近い速度で反応することが明らかになっている。固体レジスト中では溶媒和電子ではなく熱化電子と酸発生剤が反応すると考えられるが、この点については後に議論する。EUV あるいは電子線レジストにおいて、露光源からのエネルギーはポリマーと酸発生剤の区別なくほぼランダムに近い状態で付与されるにもかかわらず効率よく酸が発生するのは、この酸発生剤と低エネルギー電子の反応性の良さに起因するが、一方で、この酸発生機構はエネルギーが付与された位置と酸発生剤が分解する位置が違うことを意味する<sup>51,52)</sup>。イオン化で飛び出した電子は、イオン化あるいは電子励起で急速にエネルギーを落とした後、材料の電子励起エネルギー以下の領域では、分子内振動を励起することにより、振動エネルギー以下では分子間振動を励起する等の過程により、エネルギーを失い減速すると考えられるが、振動エネルギー以下の領域でのエネルギー散逸過程は非効率的で、最終的に電子が熱化されるまでに、数 nm を要することが知られている<sup>53-55)</sup>。化学増幅型レジ

スト中での電子の熱化距離に関しては、レジスト高分子のモデル化合物に PHS を用い、酸収量の酸発生剤濃度依存性を解析した結果、4 nm 程度であると推定されている<sup>4)</sup>。同様に PMMA 中での酸の発生量を解析した結果、PMMA 中では PHS 中よりも熱化距離が長く約 6 nm 程度であると報告されている<sup>56)</sup>。また同時に、固体フィルム中でも熱エネルギーで平衡化した（局在化する前の）電子の拡散は、スモルコフスキー方程式で記述することが可能であり<sup>57)</sup>、酸の絶対収量と酸発生剤濃度依存性を正確に再現できることが示されている<sup>4)</sup>。図 2 に 75 keV 電子線照射時に PHS 薄膜中に生成される酸濃度と酸発生剤濃度の関係を示す。放射線照射時のレジスト高分子薄膜中の酸の定量は酸感応色素を用いて行ったが、この定量手法は、色素プロトン付加体の PHS 中でのモル吸光係数の決定をはじめ、その詳細は山本らにより報告されている<sup>58,59)</sup>。図 2 における実線が反応機構から予測される理論値である。

レジストフィルム中での熱化電子と酸発生剤の反応は、溶媒和電子と酸発生剤の反応に関する研究を基に推定された。代表的な酸発生剤である triphenylsulfonium-triflate (TPS-tf) では、正確に酸収

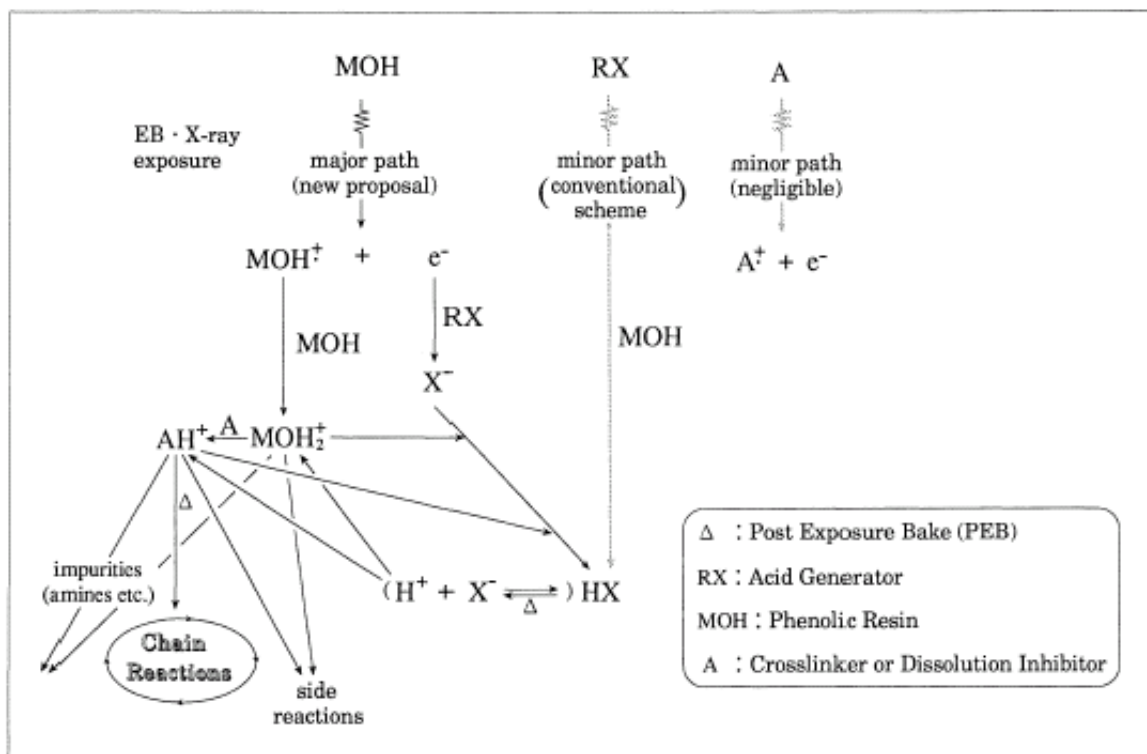


Fig. 1 Reaction mechanisms of chemically amplified EB and X-ray resists (in the absence of water and oxygen).

量を再現できることが示されたが、酸発生剤と溶媒和電子の反応速度乗数とレジストフィルムでの酸発生効率は完全には対応しないことが指摘されていた<sup>60,61)</sup>。元々ほとんどの酸発生剤が溶媒和電子と拡散律速に近い速度で反応するため正確な構造依存性を議論することが困難であったためもあるが、近年、夏田らにより、THF 溶液中における酸発生剤の  $C_{37}$  に関して報告があり、 $C_{37}$  が速度定数と対応しないことが報告された<sup>62)</sup>。その後、PHS フェルム中での電子線による酸発生効率と  $C_{37}$  が相関することが示された<sup>63)</sup>。これは、THF 中では  $C_{37}$  が熱化電子の反応を反映し、かつ、酸発生剤と熱化電子の反応のような早い反応は分子運動の影響を受けにくい、溶液中での測定値であっても固体中でおこる現象とうまく対応することを示している。

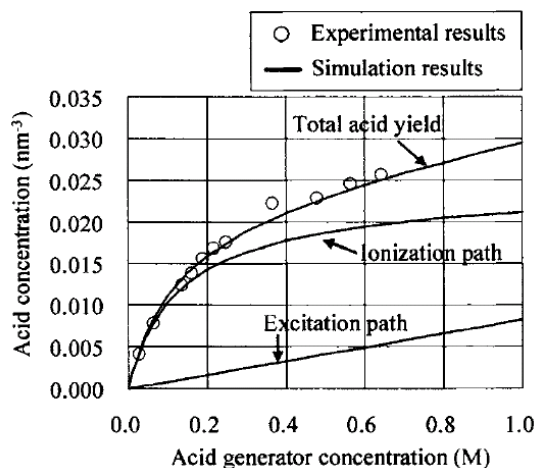


Fig. 2 Dependence of acid yield on acid generator concentration. PHS films with TPS-tf and 5 wt% C6 were exposed to a 75 keV electron beam with the exposure dose of  $10 \mu\text{C cm}^{-2}$ . For simulation results, the concentration of acid generated through the ionization of resist components (ionization path) and that generated through direct excitation and polymer sensitization (excitation path) are shown with the total acid concentration.

レジストへの EUV 及び電子線によるエネルギー付与は、両者とも高分子のイオン化が主要な過程であるため、酸発生機構は両者で大きな違いはないと考えられる。しかし、EUV によって最初に生成される二次電子は光電子放出によるため、二次電子のエネルギースペクトルが両者で異なる。レジストのような有機薄膜中での 100 eV 以下の電子の非弾性散乱に関する平均自由行程は 1 nm 以下であるため<sup>64)</sup>、EUV の場合はオンサガー距離 (PHS フィルム中でのオンサガー距離は約 14 nm である) 以内に大部分のスパークが形成されると考えられる<sup>65)</sup>。一方、電子線リソグラフィでよく使われるエネルギー範囲は

50~100 keV であるが、このエネルギー範囲で阻止能と W 値から予想されるレジスト中での平均スパーク間距離は 30~50 nm であり、かなりのスパークが孤立状態にあると考えられ、実際、シングルスパークモデルが電子線レジストの酸収量をうまく再現することが示されている<sup>41)</sup>。しかし、数 10 keV の電子線が照射されたときも数 10 eV の二次電子が生成されるため事情は一見同じであるように思われる。シミュレーションによりスパーク分布の詳細を検討した結果を図 3 に示す<sup>66)</sup>。

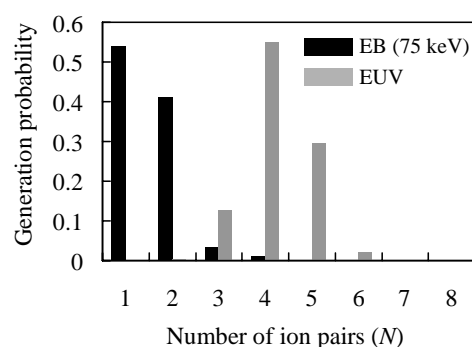


Fig. 3 Generation probability of multispur configuration in EB and EUV resists. The average number of ion pairs in an isolated space is 1.5 for EB and 4.2 for EUV. The energy of incident electrons is 75 keV.

電子線 (75 keV) と EUV 照射時では孤立空間においてオーバーラップするスパーク分布が大きく異なることがわかる。EUV 照射時に孤立空間においてオーバーラップするスパーク数の平均は 4.2 個、電子線照射時は 1.5 個となった。スパークがオーバーラップすることにより、熱化電子をとりまく電場が変わることと、親ラジカルカチオン以外のラジカルカチオンとの再結合の確率が上

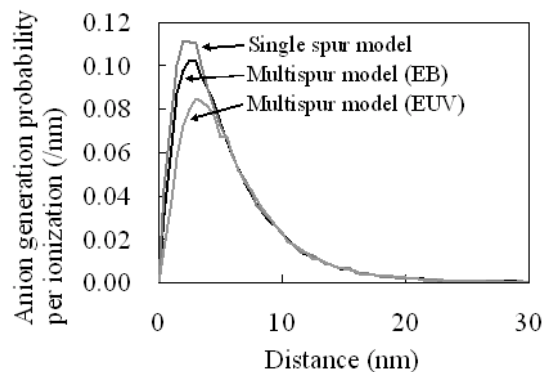


Fig. 4 Distribution of anion generation probability per spherical shell thickness (per ionization). The horizontal axis represents the distance from the first ionization point (the origin).

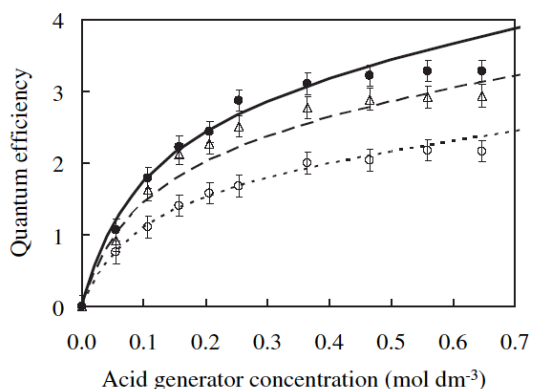


Fig.5 Dependence of quantum efficiencies of acid generation on acid generator concentration. Solid and open circles and open triangles represent the quantum efficiencies in PHS, PMMA, and P(MMA-HS) films, respectively. The solid line represents the theoretical value calculated with a multispur effect for PHS films using the G-value of acids. The dotted line is fitted to the experimental values for PMMA films by multiplying the values indicated by the solid line by a factor of 0.63. The dashed line indicates the values obtained by interpolating the solid and dotted lines with the ratio of the molecular weights of monomer units (120 : 100).

がるため、スパーのオーバーラップは酸発生剤の反応確率<sup>67)</sup>、反応位置<sup>68)</sup>に影響を与える。図4に酸発生剤の反応確率の動径分布の違いを示す。図5に酸収量を酸感応色素により定量することによって得られた EUV 照射時の酸の量子収率を示す<sup>69)</sup>。EUV 照射時はマルチスパー効果により、電子線照射時の G 値から予測される量子収率より実験値の方が小さくなる。減少の程度は図3に示した分布の違いから計算される減少量と一致する。一方、電子線の方もマルチスパー効果により酸の発生効率が低下するが、その割合はシングルスパーモデルで計算される値の5%に過ぎず、50~100 keV の電子線リソグラフィの場合はシングルスパーモデルを適用することが可能である。

酸のカウンターアニオンは電子と酸発生剤の反応で生成するが、酸が生成するためには、アニオンだけではなくプロトンが必要である。レジスト中での脱プロトンの過程はモデル化合物である m-クレゾールを使った溶液実験で推定した後<sup>40)</sup>、クレゾールノボラック及びそのフェノール性水酸基の一部を t-ブトキシカルボニル基で保護した高分子を用いた実験で報告した<sup>70)</sup>。図6に塩化メチレン中で測定された p-クレゾールノボラックの過渡吸収スペクトルを示す。400 nm 近傍の吸収がフェノキシラジカルによる吸収で、430 nm 近傍の速い減衰が p-クレゾールノボラックのラジカルカチオンの吸収である。ラジカルカチオンの脱プロトン反応によりフェノキシラジカルが生成すると考えられる。その後、中野

らにより PHS 及び poly(4-methoxysyrene)のラジカルカチオンのダイナミクスの違いがパルスラジオリシスにより解明され<sup>71)</sup>、岡本らによりラジカルカチオンのダイマー形成を含めた詳細が報告された<sup>72)</sup>。これらの研究は溶液中で行われ、脱プロトン反応のようなイオン分子反応は溶液系と固体系で大きく違うのではないかという疑いがあるが、実際は PHS で薄膜を作製した場合、その大部分のフェノール性水酸基は近くにある水酸基と分子間あるいは分子内水素結合を形成することが知られており、PHS ラジカルカチオンは固体状態においても容易に脱プロトン化されると考えられる。水酸基が通常の電離放射線用レジストの主なプロトン源になっていることは、山本らによる各種ポリスチレン誘導体の薄膜中での酸発生効率の研究によっても示され<sup>58,73)</sup>、特に、ポリスチレン、ポリプロモスチレン、PHS、プロモ化 PHS 間での酸発生量の違いから水酸基の役割が議論されている<sup>45)</sup>。また、アルコール性水酸基に関して、古川らにより、電子線・EUV 照射時と ArF エキシマーレーザー照射時の各種アクリレート系レジストの感度比較が行われ、アルコール性水酸基がある方が、両者の比較において感度が高くなること示されている<sup>74)</sup>(感度自体は高分子の溶解性等さまざまな要因で決まるので、単純に水酸基が多いほうが感度が高くなるというわけではなく、あくまで、電離放射線と光との相対関係において感度が高くなる)。

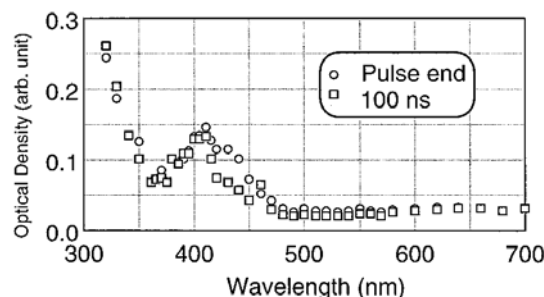


Fig. 6 Transient absorption spectra obtained in the nanosecond pulse radiolysis of 100 mM p-cresol novolak solution in dichloromethane immediately and at 100 ns after electron pulses.

このように、EUV・電子線の場合は、プロトンは主に高分子のラジカルカチオンの脱プロトン反応で生成するため、水酸基を保護することにより酸発生量は減少する。しかし、脱プロトンの効率は保護基の分子構造に依存することが山本らにより報告されている<sup>75)</sup>。また、脱プロトンの機構は高分子によって異なり、PMMA では、側鎖の分解時にプロトンが生成すると考えられる。PHS

では、酸発生剤濃度を増加させることにより、イオン化 G 値近くまで酸の発生効率が增加するが、PMMA では、主鎖の分解 G 値付近で発生効率が飽和する(直接励起の効果があるので厳密に飽和するわけではない)<sup>56)</sup>。

電離放射線用レジストでは、酸のプロトンとアニオンの起源は別々の分子である<sup>40)</sup>。そうすると、化学増幅型レジストにとって重要である酸はどこにできるのかという問題が残る。レジスト薄膜中での酸の挙動に関しては 1990 年代初頭から半ばまでにプロセス上の観点から広範な研究が行われ、高活性化エネルギー型のレジストでは、脱保護反応は露光後の過熱によって進行するが、中和反応は脱保護が開始する前、おそらく常温で進行していることが示唆されていた<sup>76-79)</sup>。化学増幅型レジストでは酸の拡散を抑えるためサイズの大きいアニオンが使用されるため、常温でアニオンが固体フィルム中を拡散するとは考えにくく、常温での中和反応はプロトンの拡散を示唆するものである。従って、実際の酸はプロトンの生成位置(イオン化が起こった場所)ではなく、アニオンが生成した場所(酸発生剤と電子が反応した場所)であると考えられる<sup>57)</sup>。電子線照射時の固体フィルム中でのプロトンの挙動に関しては、夏田らにより、酸感応色素を用いた実験でその詳細が報告されている<sup>80,81)</sup>。

### 3. プロセスシミュレーション

なぜ反応機構に基づいたプロセスシミュレーションが重要かについて解説する。レジスト材料あるいはプロセスの開発において、LER あるいはライン幅ラフネス(LWR)といったレジストパターンのナノスケールの揺らぎが深刻な問題となっている。ラフネスの発生原因に関してはすでに 20 年近く研究が行われており、徐々にその詳細があきらかになりつつある。初期の頃の研究は、レジストの溶解の最小単位である高分子そのものの物性という観点から研究が行われた。これらの研究は主に従来型(非化学増幅系)のレジストを用いて行われ、高分子のサイズ(分子量・旋回半径)<sup>82,83)</sup>、分子量分散<sup>84,85)</sup>、剛直性といった物性<sup>86)</sup>と、特に溶解現象(現像)との関連に関して検討が行われた。分子が溶解の最小単位であるため、これらの物性がラフネスに寄与することは間違いのない事実であるが、現実にはこれらの物性からだけでは現状の化学増幅型レジストのラフネスの大きさを説明することはできない(明らかに分子サイズよりラフ

ネスの方が大きい)。特に、デバイス製作においては、(ラフネスをフーリエ展開した場合の)高周波成分よりも低周波成分のラフネスの方が問題になることが指摘されているが、単純な分子の物性からは、低周波成分のラフネスあるいはラフネスのスペクトル形状を説明することが困難である。

ラフネスが分子サイズより大きい点に関しては、高分子間の高次の相互作用の影響、例えば、アグリゲーション<sup>87)</sup>や部分結晶化<sup>88)</sup>等がラフネスの原因になっていることが指摘されている。しかし、これらがすべての系に適用できるわけではなく、特に、ラフネスのイメージコントラスト依存性(後述)を説明することができず、本質的な問題ではないと考えられる(一部の系では本質的な問題になっている)。また、分子サイズの点から有利であると考えられている低分子レジストの開発が近年活発に行われており、高性能レジストが報告されつつある。しかし、これらのレジストのラフネスの現状は、ようやく高性能高分子レジストのラフネスと同等になったというレベルであり、必ずしも、低分子化が直接ラフネスの低減に結びついているわけではない。低分子化は、ラフネスの低減のために避けられないトレンドであるが、その優位性を発揮させるためには正確なラフネスの発生機構を理解する必要がある。

化学増幅型レジストでは化学反応(酸触媒連鎖反応)によって潜像が形成されるため、イメージの境界領域(化学反応を起こす領域と起こさない領域の境界領域)で、化学反応にむらができ、現像後のラフネスの原因になるという考え方が<sup>89-92)</sup>。実際、光リソグラフィで、光学イメージコントラストとラフネスの相関、及び酸拡散後の潜像のイメージコントラストとラフネスの相関が報告されている。前者は、酸拡散の初期境界条件として、ラフネスに寄与しているとみなすことができる。この考え方は、酸の拡散定数、高分子のガラス転移温度、脱保護反応の活性化エネルギー、PEB (Post-Exposure Bake) 時間、PEB 温度等多数のパラメーターがラフネスの程度に影響を与えることをうまく説明することが可能である。しかし、この考え方に従うと、電子線リソグラフィのような高解像度リソグラフィでは、イメージコントラストを光リソグラフィより良くすることが可能であるため、ラフネスを光レジストより小さくすることが可能であるということになる。しかし、実際は、光露光時も、電子線露光時も共に化学増幅型レジストでは同程度のラフネスが観測され、イメージコントラスト理

論の最大の問題点であった。この点に関して、電子線レジスト中の酸分布に関する詳細な研究が行われ、電子線レジストでは酸発生反応機構に起因する解像度ボケが発生し、酸の初期分布のイメージコントラストが劣化することが示され、ラフネスに関して、光・電子線レジストを统一的に議論することが可能になった<sup>93)</sup>。

以上、ラフネスの発生機構は図7のようにまとめることが可能である<sup>94)</sup>。ラフネスは単一の原因により生成するものではなく、図7に示したように複数の要因が重なり合い形成していくと考えられるが、基本的には、酸の初期分布、酸の拡散を伴う酸触媒反応、現像・リンスの3つのパートに分けて考えことが便利である。光リソグラフィの場合は光学像のイメージコントラストが酸の初期分布とほぼ一致するが、EUVや電子線の場合は、光学像もしくは蓄積エネルギー像が酸の初期分布と一致しないので、両者のラフネスを统一的に議論するためには、光学像よりも酸の初期分布でラフネス形成過程を分類した方が有効である。酸の初期分布に関しては、酸分子の平均距離とばらつき（特に境界付近）がラフネスに影響するため、プロセス上のパラメーターとしては、光学像（イメージコントラスト）、露光量、酸発生剤の分布の均一性、ショットノイズがラフネスに影響することになる。EUV・電子線の場合は、これらに加えて、光学像と酸の初期分布の不一致に寄与するパラメーター、つまり、二次電子の飛程、酸発生剤と二次電子の反応性、酸発生剤濃度、レジストの誘電率がラフネスに影響することになる<sup>95,96)</sup>。

酸の初期分布を出発点として、その後の拡散をとまなう触媒反応で潜像のラフネスが形成される。初期の離散的な酸の分布を考えると、拡散によるスムージング効果で反応初期はラフネスが減る方向に向かい、その後、潜像のイメージコントラストの劣化によりラフネスが増加する方向に転じると考えられる。佐伯らにより、モンテカルロ法による電子線レジスト中でのラフネス形成過程が報告されている<sup>97-99)</sup>。酸触媒反応に関与するプロセスあるいは材料上のパラメーターはすべてラフネスの程度に影響すると考えられ、実際、影響することが報告されている。酸触媒反応に関与するパラメーターを図7中段にまとめた。

現像およびその後のリンス過程では、潜像のラフネスと溶解に対するレジスト性能の相対的な関係で最終的なラフネスが決まると考えられる。例えば、潜像のラフネスより、溶解の最小単位の方が大きい場合は、溶解の

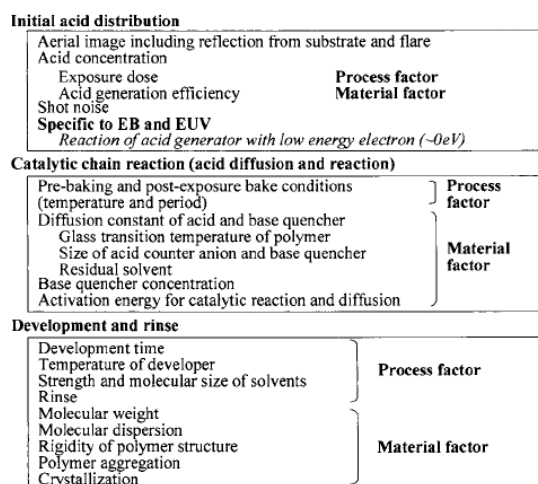


Fig. 7 Factors to affect LER formation.

最小単位（分子サイズ、分子形状、アグリゲーション等）が支配的になり、逆の場合は、潜像のラフネスが大きく影響すると考えられる。現状の化学増幅型レジストのラフネスの大きさ、周波数依存性等を考えると、多くの場合潜像のラフネスの方が大きく影響しているとみなす方が妥当である。

ラフネスを低減するためには、以上に述べた複雑なラフネス形成過程を正確に理解し、露光機（光学像・マスク等）、プロセス、材料のすべての側面から最適化を行っていく必要がある。ラフネス形成過程の複雑さおよびパラメーターの多さを考えると、現象論的なフィッティングに頼るプロセスシミュレーターではなく、反応機構に基づいた理論的なプロセスシミュレーターと実験データの比較により、現象を理解していくことが必要である。

これまでの研究で解明された酸発生機構を定式化することにより、これまで個別に研究が行われてきたレジストプロセス（光学像形成から現像まで）を一連の流れとして議論することが可能になる。プロセスシミュレーターでは、計算時間を実用的な範囲に抑えるため、レジスト表面のある一点に電子もしくは光子が入射した場合の像のボケをポイントスプレッド関数と呼ばれる関数で表し、光学像と畳み込み積分を行うことにより実像を計算する。従来の化学増幅型ではない電子線レジストでは、イオン化エネルギー以下のエネルギーの電子は、少なくとも高解像度レジストでは像形成にほとんど影響しないため、10~20 eVまで電子の軌跡をモンテカルロ法により計算し、ポイントスプレッド関数を求める<sup>100,101)</sup>。あるいは、単純に点ビームをレジストに照射し、得られるレジスト像からポイントスプレッド関数を求

めていた<sup>102,103</sup>)。化学増幅型光レジストでは、酸拡散による像のボケが支配的であるため、酸拡散をポイントスプレッド関数により表現する<sup>104</sup>)。電子線用化学増幅型レジストでは、パターンが大きい場合は、光レジスト同様に酸拡散が支配的であるため、電子の熱化距離を考慮したポイントスプレッド関数は報告されていなかった。しかし、今後の電子線リソグラフィに求められる精度あるいは EUV リソグラフィの加工ターゲットを考えると熱化距離は無視できない大きさである。化学増幅型レジストの反応機構を考慮し、レジスト中に生成される酸分布を計算するための二次元のポイントスプレッド関数を電子線用<sup>105</sup>)、EUV 用<sup>106</sup>)に関してそれぞれ提案した。また、有機材料の EUV に対する吸収係数は大きく (ArF、EUV レジストの典型的な吸収係数はそれぞれ約 1 と 4 / $\mu\text{m}$  であり、数 10 keV の電子線の場合は 1  $\mu\text{m}$  のレジスト薄膜ではほとんど減速しない<sup>107,108</sup>)、深さ方向の酸分布も重要な意味を持つ<sup>109</sup>)。そのため、より正確な酸分布の評価のためには三次元のポイントスプレッド関数が必要であり、EUV の感光機構に基づき、球対称なポイントスプレッド関数を提案した<sup>110</sup>)。提案したポイントスプレッド関数を基にレジストプロセスのシミュレーションコードを開発した。

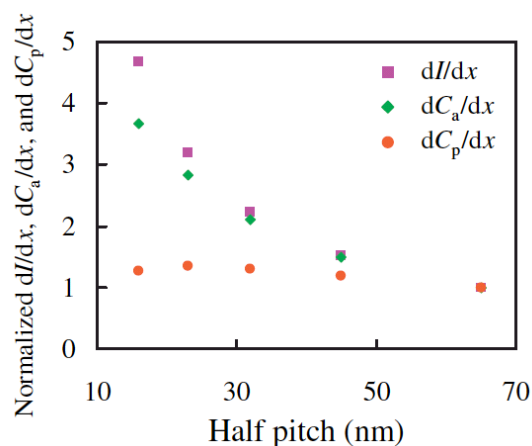


Fig. 8 Gradients of aerial ( $dI/dx$ ), initial-acid ( $dCa/dx$ ), and latent ( $dCp/dx$ ) images.  $dI/dx$ ,  $dCa/dx$ , and  $dCp/dx$  were normalized by their corresponding values at the half pitch of 65 nm. The gradients were calculated at the half depth of the image boundary between the developed and undeveloped regions.

ここから先は、学術賞審査対象ではないが、最近の研究の進展について簡単に解説したい。開発したシミュレーションコードを用い、脱保護反応の活性化エネルギーの違いが像形成に与える影響<sup>111</sup>)、その違いが次世代レジスト設計に与えるインパクト<sup>112</sup>)、クエンチャーの拡

散効果<sup>113</sup>)、二次電子による解像度劣化存在下での EUV リソグラフィによる高感度・高解像度・高品質加工の実現可能性の検討<sup>114</sup>)、レジスト側壁形状の劣化<sup>115</sup>)、高吸収レジストプロセスの実現可能性<sup>116</sup>)を報告した。

また、熱化距離に関する問題が最終的なレジスト像に与える影響について、図 8 に入射光 (EUV) の光学イメージコントラスト ( $dI/dx$ ) と酸イメージコントラスト ( $dCa/dx$ )、脱保護イメージコントラスト ( $dCp/dx$ ) の関係を示す。図 8 より光学解像度が向上したときの二次電子及び酸拡散によるコントラスト劣化の寄与の大きさを知ることができる。 $dI/dx$  から  $dCa/dx$  へのコントラストの劣化が低エネルギー電子の拡散の寄与である。32 nm ノードから影響が現れ始め 16 nm ノードではその影響は顕著である。

次世代レジスト開発において感度・解像度・ラインエッジラフネスの間のトレードオフ関係が重大な問題となっているが、感度・解像度・ラインエッジラフネスを同時に改善するためには像形成効率の向上が必要不可欠であると考えられ、高分子の吸収係数の増加がひとつの解決策であると考えられる。高吸収レジストにおける酸分布をシミュレーションにより明らかにし、現状のレジストから吸収係数 (= エネルギーの利用効率) を 4 倍増加させた場合の、光学像と潜像 (レジスト中での酸拡散を伴う化学反応の結果できる化学像)、特に側壁形状、との関係、酸発生剤濃度と酸発生効率の関係、酸発生剤濃度と側壁形状の関係、酸発生剤濃度とラインエッジラフネスの関係を明らかにした。高吸収レジストではレジスト中での光強度の急激な減衰のため側壁形状の劣化がもっとも懸念される問題であるが、光学像が改善されることにより、側壁形状が改善され、また、酸発生剤濃度を 10wt% から 30wt% に増加させることによりラインエッジラフネスが 17% 改善されることが示された<sup>117</sup>)。

また、このような高吸収レジストを開発するためにはレジスト高分子へのフッ素元素の導入がもっとも効果的であるが<sup>118</sup>)、有機分子のハロゲン化は、ハロゲン元素の高い電子親和性のため、ハロゲン化有機分子の熱化電子との反応性を高めことが知られている。フッ素化した高分子と熱化電子の反応が潜像形成に与える影響をシミュレーションにより解析し、熱化電子との反応性と酸発生量子収率の関係を明らかにした。また、熱化電子とフッ素化高分子が反応することにより、潜像のコントラストが劣化し、この劣化はラインエッジラフネスの増加につながる<sup>119</sup>)。酸発生剤とフッ素化高分子が熱化電



子をめぐって競合関係になるため、酸発生剤濃度を増加させることにより、フッ素化の影響をかなり抑えることが可能であることを示した。

#### 4. まとめ

化学増幅型レジスト中に電離放射線によって誘起される反応を、パルスラジオリシス法等を用い定性的に調べ、反応機構を定式化することにより、固体薄膜中での反応を定量的に解析した。これらの知見に基づき、電子線・EUVレジスト中において酸分布を計算するためのポイントスプレッド関数を提案し、シミュレーションコードを開発した。このコードにより、レジスト中へのエネルギー付与から現像までの一連の像形成過程の議論が可能になった。

#### 謝辞

本研究は、大阪大学田川精一教授をはじめ、多数の先生方、共同研究者の御指導・御協力のもとなされました。ここに厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) V. Auželytė, P. Sahoo, M. Saidani, P. Sahoo, M. Saidani, A. Weber, H. H. Solak, *EUV Symp.* (Lake Tahoe, California, USA, 28 Sep.-1 Oct., 2008) RE-04.
- 2) H. Ito, C. G. Willson, *Polym. Eng. Sci.* **1983**, *23*, 1012.
- 3) H. Ito, *Microlithography/Molecular Imprinting* (Springer, Berlin/Heidelberg, 2005) *Advances in Polymer Science Series*, Vol. 172, p. 37.
- 4) G. M. Gallatin, *Proc. SPIE* **2005**, *5754*, 38.
- 5) D. V. Steenwinckel, R. Gronheid, J. H. Lammers, A. M. Myers, F. V. Roey, P. Willems, *Proc. SPIE* **2007**, *6519*, 65190V.
- 6) J. Nakamura, H. Ban, K. Deguchi, A. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, 2619.
- 7) L. Schlegel, T. Ueno, N. Hayashi, T. Iwayanagi, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 278.
- 8) L. E. Ocola, D. Fryer, P. Nealey, J. dePablo, F. Cerrina, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1996**, *14*, 3974.
- 9) T. H. Fedynyshyn, J. W. Thackeray, J. H. Georger, M. D. Denison, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1994**, *12*, 3888.
- 10) H. Watanabe, H. Sumitani, T. Kumada, M. Inoue, K. Marumoto, Y. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, *34*, 6780.
- 11) T. Itani, H. Yoshino, M. Fujimoto, K. Kasama, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1995**, *13*, 3026.
- 12) S. V. Postnikov, M. D. Stewart, H. V. Tran, M. A. Nierode, D. R. Medeiros, T. Cao, J. Byers, S. E. Webber, C. G. Willson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1999**, *17*, 3335.
- 13) D. S. Fryer, S. Bollepali, J. J. dePable, P. F. Nealey, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1999**, *17*, 3351.
- 14) F. A. Houle, W. D. Hinsberg, M. Morrison, M. I. Sanchez, G. Wallraff, C. Larson, J. Hoffnagle, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2000**, *18*, 1874.
- 15) M. D. Stewart, H. V. Tran, G. M. Schmid, T. B. Stachowiak, D. J. Becker, C. G. Willson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2002**, *20*, 2946.
- 16) Y. Tu, A. C. Ouano, *IBM. J. Res. Dev.* **1977**, *21*, 131.
- 17) T. -F. Yeh, H. -Y. Shih, A. Reiser, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 5345.
- 18) L. W. Flanagan, C. L. McAdams, W. D. Hinsberg, I. C. Sanchez, C. G. Willson, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5337.
- 19) J. L. Dektar, N. P. Hacker, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6004.
- 20) J. L. Dektar, N. P. Hacker, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 639.
- 21) G. Buhr, R. Dammel, C. Lindley, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1989**, *61*, 269.
- 22) F. M. Houlihan, A. Shugard, R. Gooden, E. Reichmanis, *Macromolecules* **1988**, *21*, 2001.
- 23) T. Sakamizu, H. Yamaguchi, H. Shiraishi, F. Murai, T. Ueno, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1993**, *11*, 2812.
- 24) F. Ortica, J. C. Scaizno, G. Pohlers, J. F. Cameron, A. Zampini, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 414.
- 25) T. Aoai, A. Umehara, A. Kamiya, N. Matsuda, Y. Aotani, *Polym. Eng. Sci.* **1989**, *29*, 887.
- 26) N. P. Hacker, K. M. Welsh, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2137.

- 27) J. F. Cameron, N. Chan, K. Moore, G. Pohlers, *Proc. SPIE* **2001**, 4345, 106.
- 28) A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems* (Wiley, New York, 1962) p. 515.
- 29) M. Ogasawara, M. Tanaka, H. Yoshida, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 937.
- 30) T. Ichikawa, H. Yoshida, *J. Polym. Sci. A* **1990**, 28, 1185.
- 31) M. Tabata, G. Nilsson, A. Lund, J. Sohma, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1983**, 21, 3257.
- 32) W. Sakai, A. Tsuchida, M. Yamamoto, and J. Yamauchi, *J. Polym. Sci.* **1995**, A33, 1969.
- 33) R. B. Fox, L. G. Isaacs, S. Stokes, *J. Polym. Sci. A* **1963**, 1, 1079.
- 34) A. Gupta, R. Liang, F. D. Tsay, J. Moacanin, *Macromolecules* **1980**, 13, 1696.
- 35) A. Torikai, M. Ohno, K. Fueki, *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, 41, 1023.
- 36) S. Tatro, G. Baker, K. Bisht, J. Harmon, *Polymer* **2003**, 44, 167.
- 37) M. Tanaka, H. Yoshida, T. Ichikawa, *Polym. J.* **1990**, 22, 835.
- 38) G. Geuskens, C. David, *Makromol. Chem.* **1973**, 165, 273.
- 39) P. Y. Butyagin, A. M. Dubinskaya, V. A. Radtsig, *Russ. Chem. Rev.* **1969**, 38, 290.
- 40) T. Kozawa, Y. Yoshida, M. Uesaka, S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, 31, 4301.
- 41) T. Kozawa, T. Shigaki, K. Okamoto, A. Saeki, S. Tagawa, T. Kai, T. Shimokawa, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2006**, 24, 3055.
- 42) T. Kozawa, S. Tagawa, H. Oizumi, I. Nishiyama, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2006**, 24, L27.
- 43) A. Nakano, K. Okamoto, T. Kozawa, S. Tawaga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, 43, 4363.
- 44) H. Yamamoto, T. Kozawa, A. Nakano, S. Tagawa, T. Ando, M. Sato, H. Komano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, 44, L842.
- 45) H. Yamamoto, T. Kozawa, A. Nakano, K. Okamoto, S. Tagawa, T. Ando, M. Sato, H. Komano, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2005**, 23, 2728.
- 46) H. Yamamoto, T. Kozawa, K. Okamoto, A. Saeki, S. Tagawa, T. Ando, M. Sato, H. Komano, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2006**, 24, 1833.
- 47) H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, K. Ohmori, M. Sato, H. Komano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, 46, L648.
- 48) T. Kozawa, A. Saeki, A. Nakano, Y. Yoshida, S. Tagawa, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2003**, 21, 3149.
- 49) S. Tsuji, T. Kozawa, Y. Yamamoto, S. Tagawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2000**, 13, 733.
- 50) A. Nakano, T. Kozawa, S. Tagawa, T. Szreder, J. F. Wishart, T. Kai, T. Shimokawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, 45, L197.
- 51) T. Kozawa, A. Saeki, Y. Yoshida, S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, 41, 4208.
- 52) A. Saeki, T. Kozawa, Y. Yoshida, S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, 41, 4213.
- 53) G. C. Abel, K. Funabashi, *J. Chem. Phys.* **1973**, 58, 1079.
- 54) T. Goulet, I. Mattel, J. P. Jay-Gerin, *Can. J. Phys.* **1990**, 68, 912.
- 55) V. A. Rassolov, A. Mozumder, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 1430.
- 56) T. Kozawa, S. Tagawa, T. Kai, T. Shimokawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2007**, 20, 577.
- 57) T. Kozawa, A. Saeki, S. Tagawa, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2004**, 22, 3489.
- 58) H. Yamamoto, A. Nakano, K. Okamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, 43, 3971.
- 59) H. Yamamoto, T. Kozawa, A. Nakano, K. Okamoto, Y. Yamamoto, T. Ando, M. Sato, H. Komano, S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, 43, L848.
- 60) A. Nakano, K. Okamoto, Y. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, T. Kai, H. Nemoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, 44, 5832.
- 61) R. Hirose, T. Kozawa, S. Tagawa, T. Kai, T. Shimokawa, *Appl. Phys. Express* **2008**, 1, 027004.
- 62) K. Natsuda, T. Kozawa, A. Saeki, S. Tagawa, T. Kai, T. Shimokawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, 47, 4932.

- 63) K. Natsuda, T. Kozawa, K. Okamoto, A. Saeki, S. Tagawa, *to be published in Jpn. J. Appl. Phys.*
- 64) S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **1994**, *21*, 165.
- 65) T. Kozawa, S. Tagawa, H. B. Cao, H. Deng, M. J. Leeson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2007**, *25*, 2481.
- 66) T. Kozawa, K. Okamoto, A. Saeki, S. Tagawa, *to be published in Jpn. J. Appl. Phys.*
- 67) T. Kozawa, S. Tagawa, M. Shell, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, L1143.
- 68) T. Kozawa, S. Tagawa, M. Shell, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 084306.
- 69) R. Hirose, T. Kozawa, S. Tagawa, D. Shimizu, T. Kai, T. Shimokawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 7125.
- 70) T. Kozawa, S. Nagahara, Y. Yoshida, S. Tagawa, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1997**, *15*, 2582.
- 71) A. Nakano, T. Kozawa, K. Okamoto, S. Tagawa, T. Kai, T. Shimokawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, 6866.
- 72) K. Okamoto, T. Kozawa, K. Natsuda, S. Seki, S. Tagawa, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 9275.
- 73) H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, H. B. Cao, H. Deng, M. J. Leeson, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, L142.
- 74) K. Furukawa, T. Kozawa, S. Seki, S. Tagawa, *Appl. Phys. Express* **2008**, *1*, 067001.
- 75) H. Yamamoto, T. Kozawa, A. Nakano, K. Okamoto, S. Tagawa, T. Ando, M. Sato, H. Komano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 5836.
- 76) K. Asakawa, T. Ushirogouchi, M. Nakase, *Proc. SPIE* **1995**, *2438*, 563.
- 77) W. D. Hinsberg, F. A. Houle, M. I. Sanchez, M. E. Morrison, G. M. Wallraff, C. E. Larson, J. A. Hoffnagle, P. J. Brock, G. Breyta, *Proc. SPIE* **2000**, *3999*, 148.
- 78) C. R. Szmanda, R. J. Kavanagh, J. F. Bohland, J. F. Cameron, P. Trefonas III, R. F. Blacksmith, *Proc. SPIE* **1999**, *3678*, 857.
- 79) A. R. Pawloski, Christian, P. F. Nealey, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4154.
- 80) K. Natsuda, T. Kozawa, K. Okamoto, S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, L1256.
- 81) K. Natsuda, T. Kozawa, K. Okamoto, S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, 7285.
- 82) S. Mori, T. Morisawa, N. Matsuzawa, Y. Kaimoto, M. Endo, T. Matsuo, K. Kuhara, M. Sasago, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1998**, *16*, 3739.
- 83) T. Yamaguchi, K. Yamazaki, H. Namatsu, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2004**, *22*, 2604.
- 84) H. Shiraishi, T. Yoshimura, T. Sakamizu, T. Ueno, S. Okazaki, *J. Vac. Sci. Technol.* **1994**, *12*, 3895.
- 85) T. Yoshimura, H. Shiraishi, J. Yamamoto, S. Okazaki, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 764.
- 86) T. Yoshimura, H. Shiraishi, J. Yamamoto, S. Okazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, 6065.
- 87) T. Yamaguchi, H. Namatsu, M. Nagase, K. Yamazaki, K. Kurihara, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2388.
- 88) M. Ishida, K. Kobayashi, J. Fujita, Y. Ochiai, H. Yamamoto, S. Tono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, *41*, 4228.
- 89) W. Hinsberg, F. A. Houle, J. Hoffnagle, M. Sanchez, G. Wallraff, M. Morrison, S. Frank, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1998**, *16*, 3689.
- 90) S. C. Palmateer, S. G. Cann, J. E. Curtin, S. P. Doran, L. M. Eriksen, A. R. Forte, R. R. Kunz, T. M. Lyszczarz, M. B. Stern, *Proc. SPIE* **1998**, *3333*, 634.
- 91) G. W. Reynolds, J. W. Taylor, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1999**, *17*, 334.
- 92) J. Shin, G. Han, Y. Ma, K. Moloni, F. Cerrina, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2001**, *19*, 2890.
- 93) T. Kozawa, H. Yamamoto, A. Saeki, S. Tagawa, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2005**, *23*, 2716.
- 94) T. Kozawa, S. Tagawa, J. J. Santillan, M. Toriumi, T. Itani, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2007**, *25*, 2295.
- 95) T. Kozawa, S. Tagawa, *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 054509.
- 96) T. Kozawa, S. Tagawa, M. Shell, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 6288.
- 97) A. Saeki, T. Kozawa, S. Tagawa, H. B. Cao, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1543.
- 98) A. Saeki, T. Kozawa, S. Tagawa, H. B. Cao, H. Deng, M. J. Leeson, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 015705.

- 99) A. Saeki, T. Kozawa, S. Tagawa, H. B. Cao, H. Deng, M. J. Leeson, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 024303.
- 100) M. Parikh, D. F. Kyser, *J. Appl. Phys.* **1979**, *50*, 1104.
- 101) J. A. McMillan, S. Johnson, N. C. MacDonald, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1989**, *7*, 1540.
- 102) T. H. P. Chang, *J. Vac. Sci. Technol.* **1975**, *12*, 1271.
- 103) S. A. Rishton, D. P. Kern, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1987**, *5*, 135.
- 104) W. D. Hinsberg, F. A. Houle, M. I. Sanchez, G. M. Wallraff, *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 667.
- 105) T. Kozawa, S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, L1200.
- 106) T. Kozawa, S. Tagawa, J. J. Santillan, M. Toriumi, T. Itani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 4926.
- 107) T. Shigaki, K. Okamoto, T. Kozawa, H. Yamamoto, S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, L1298.
- 108) T. Shigaki, K. Okamoto, T. Kozawa, H. Yamamoto, S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, 5445.
- 109) P. Dentinger, G. Cardinale, C. Henderson, A. Fisher, A. Ray-Chaudhuri, *Proc. SPIE* **2000**, *3997*, 588.
- 110) T. Kozawa, A. Saeki, S. Tagawa, *Appl. Phys. Express* **2008**, *1*, 027001.
- 111) T. Kozawa, S. Tagawa, *Appl. Phys. Express* **2008**, *1*, 107001.
- 112) T. Kozawa, S. Tagawa, J. J. Santillan, M. Toriumi, T. Itani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 4926.
- 113) T. Kozawa, S. Tagawa, J. J. Santillan, T. Itani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 5404.
- 114) T. Kozawa, S. Tagawa, J. J. Santillan, M. Toriumi, T. Itani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 4465.
- 115) T. Kozawa, S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 7822.
- 116) T. Kozawa, K. Okamoto, J. Nakamura, S. Tagawa, *Appl. Phys. Express* **2008**, *1*, 067012.
- 117) T. Kozawa, S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 8354.
- 118) H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, H. Yukawa, M. Sato, J. Onodera, *Appl. Phys. Express* **2008**, *1*, 047001.
- 119) T. Kozawa, S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 8328.