「光機能性高分子材料」特集

化学増幅レジスト

伊 藤 洋

1. はじめに

コンピュータの大容量化, 小型化, 低価格化は, 驚異的な早さで進行して来た。これを可能にして来たのは, 半導体集積回路の飛躍的な高密度化である。急速な集積度の向上は, リソグラフィ微細加工技術の発展に伴う最小寸法の縮小化によって達成されて来た。最小線幅が $0.5\ \mu\text{m}$ の 16M bit DRAM (Dynamic Random Access Memory) の生産が最近開始された状況であるが, 加工寸法は今後も更に縮小する。この微細加工技術において重要な役割を果たしているのがレジストである。

図1 リソグラフィ工程

リソグラフィの主要工程を図1に示す。レジストとは, 光 ($180\sim 450\text{nm}$), X 線 ($0.4\sim 10\text{nm}$), 電子線 ($< 0.1\text{nm}$) などの照射により化学反応をおこし, 通常は溶解度に変化する事により, 現像工程で三次元像を与え, それが基板をエッチ加工する際の保護膜となる高分子主体の材料である。現像においては溶媒を用いるのが一般的であるが, 最近, 加熱またはプラズマによる全乾式現像も登場している。露光部が選択的に除去される系はポジ型, 未露光部が除かれる系はネガ型レジストと呼ばれる。半導体用レジストに要求される特性は多々あるが, 特に重要なのは1) 高解像, 2) 高感度, 3) 高ドライエッチ耐性である。レジストの解像度は波長に比例し, レンズの開口数 (Numerical Aperture) に反比例する。露光波長を g 線 (436nm) から i 線 (365nm) に移し, レンズ NA を大きくする事により, $0.5\ \mu\text{m}$ 解像を達成し, 16M bit 生産を実現するという方法論と並び, 一挙に露光波長を deep UV ($200\sim 300\text{nm}$) に移行する事により, 16M bit, ひいては 64M bit を目指す動きも大きい。ところが, deep UV を初め, 電子線, X 線の短波長リソグラフィにおいては, 革命的なレジストデザインが要求される。出力が低い為にレジスト感度の飛躍的向上が重要な課題となるからである。量子収率の理論的最大値 1 をはるかに越える感度を達成する為に, 「化学増幅」の概念が IBM から 1982 年に提唱された¹⁾。

2. 化学増幅レジスト

化学増幅レジストにおいては, 光化学または放射線化学的に発生した活性種が, レジスト膜中で何百何千と化学反応を誘起する。従って, 見掛けの量子収率は活性種発生量子収率と反応連鎖長との積として表現され, 飛躍的感度増大が容易に達成できる。強酸を活性種とし酸

Chemically Amplified Resist Systems

筆者紹介 HIROSHI ITO

IBM Research Division, Almaden Research Center

筆者は, 高分子化学, レジスト材料が専門で, 化学増幅レジストの発明に関する業績で, Arthur K. Doolittle Award (アメリカ化学会, 1989年), 平成元年度高分子学会賞を受賞しておられる。著書に「短波長フォトリソ材料」(共著, ぶんしん出版, 1988年)がある。

本稿では, 化学増幅レジストの多岐性に重点をおいて解説していただいた。

触媒反応を利用する系が、化学増幅レジストの原型として発表されたが、光化学的にアミンを発生する系も最近報告されているものの、化学増幅の主体は今もなお酸触媒反応であり、レジスト研究の最近の主流となっている。高出力の KrF エキシマレーザ(248nm)を利用しているが、ここにおいてもなおかつ化学増幅が不可欠であるとの認識が、この活発な研究の理由である。酸発生剤としては、イオドニウム塩、スルホニウム塩の様にオニウム塩と総称されるものの他に、非塩系としては、ジアゾケトン、ハロゲン化トリアジン類、*o*-ニトロベンジルエステル、スルホン酸エステル等が用いられている。酸触媒反応の利用は高感度達成を容易にしたのみでなく、多種の新規高性能レジストの設計を可能にした。代表的な例を取り上げ、基礎となる化学反応を中心に最近の進歩を紹介する。感度はいずれの場合も十分に高い(1~20mJ/cm²)ので個別には示さない。

図2 脱保護による極性変換レジスト

3. 脱保護反応

図2最上例は *t*-BOC レジストの作動機構である¹⁻³⁾。*t*-ブトキシカルボニル基(*t*-BOC)で保護したポリ(*p*-ヒドロキシスチレン)(PHOST)を光化学的に発生した強酸で処理すると炭酸ガスとイソブテンを放出して、PHOSTに戻る。酸が再生される典型的な触媒反応であり、高感度が得られる。この酸触媒脱保護反応により、親油性のポリ(*p*-*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレン)(PBOCST)は親水性(酸性)の PHOST に変換される。脱保護反応によりポリマの極性が大きく変化し、PBOCSTと PHOST の溶解性は全く異なるので、極性溶媒、アルカリ水溶液を用いると、PHOST のみが溶解しポジ像を、非極性有機溶媒を用いると、PBOCST が選択的に溶けるのでネガ像が得られる。化学増幅系の場合、解像力に問題があると考えられがちであるが、電子線超微細加工では19nmの解像が示された⁴⁾。触媒連鎖長は1000程であるが、この際の酸の拡散距離は約50Åと推定されている⁵⁾。この *t*-BOC レジストは、Hg 灯露光器使用の deep UV リソグラフィにより、IBM において 1M bit DRAM の生産に用いられた⁶⁾。

図2のエステルポリマも A_{AL}-1 酸分解反応しやすい側鎖を有するので、*t*-BOC レジストと同様、溶媒の極性を変える事により、ポジ型またはネガ型として機能する。エステル基としては、安定なカチオンを生成し、プロトン放出してオレフィンになる基を選ぶ^{7,8)}。ポリ(*p*-ビニル安息香酸エステル)は酸触媒脱エステル化によりポリ(*p*-ビニル安息香酸)になる。このポリマのガラス転移温度は250°Cであるので、熱安定性の良いレジストである^{7,9)}。耐熱性レジストとしては、*t*-BOC で保護したマレイミド-スチレン共重合体¹⁰⁾、N-ヒドロキシフェニルマレイミド-スチレン共重合体¹¹⁾、メタクリル酸 α , α -ジメチルベンジルと α -メチルスチレンの共重合体¹²⁾も報告されている。

PHOST の保護体は248nmでの光透過性が良く、プラズマ耐性も高いので、*t*-BOC レジスト以来、KrF エキシマレーザ用アルカリ現像ポジレジストとして種々の類似体が報告されている。前記例以外に BOCST と SO₂ の共重合体があるが¹³⁾、これは酸発生剤を加えずとも、電子線 X 線照射による主鎖切断から酸が発生し、脱保護がおこる¹⁴⁾。トリアルキルシリル基¹⁵⁾、テトラヒドロピラニル基¹⁶⁾も PHOST の保護基として利用され、前者は水の存在下、後者はアルコールの存在下、酸触媒脱保護を行ない、アルカリ現像でポジ像を与える(図2)。

シクロプロピルカルビノールエステルの加熱脱エステル化、酸触媒転移反応を利用し、露光後の加熱温度を変

図3 脱保護による選択的シリル化を用いた乾式現像

える事により、非極性有機溶媒でも、アルカリ水溶液でもネガ像を与えるレジストも報告された¹⁷⁾。

図2に示した脱保護による極性変換は、反応性の変化をも意味する。未照射部のエステルと照射部の酸性ポリマの大きな反応性差をプラズマ耐性の差に変換できる。図3に示すように、未照射部の PBOCST はガス状シリル化剤と全く反応しないが、PHOST は急速に反応する。Si が共有結合的に導入された照射部は酸素プラズマでエッチされないが、有機高分子である未照射部は分解され、現像液を使わず、全乾式でネガ像が得られる¹⁸⁾。

この系はポジ型への反転が可能である¹⁹⁾。マスク露光後、PHOST イソシアネートとの反応によりウレタンに変換する。フラッド露光、加熱により、未照射部の PBOCST を PHOST に変えシリル化する。このプロセスでは、未露光部のみ Si が導入されるので、酸素プラズマによりポジ像が得られる。

PBOCST は前述した様に248nm で透明であるが、染料を加える事により光透過が抑制し、脱保護、シリル化を表層のみで行なう事により、基板からの反射の影響を削減する Top Surface Imaging は、今後の極微細化において重要な技術である¹⁹⁾。

4. 解 重 合

解重合系は二つに大別できる。一つは熱力学的平衡を利用するものであり、他は3項で述べた様な分解反応を主鎖中で繰返す系である。両者とも全乾式または半乾式ポジ型現像を可能にし得る。

天井温度の低いポリマを利用する系は、図4に示す様に、酸との反応様式により三つに分けられる²⁰⁾。第一例はポリフタルアルデヒド(PPA)で代表される様に、酸は主鎖中の酸素原子と反応し、アセタール結合が触媒化

Initiation of Acid-Catalyzed Depolymerization

図4 熱力学的平衡を利用した解重合の開始様式

図5 Si 含有 PPA レジストの熱現像、酸素プラズマ転写

学式に切断され、一個の主鎖切断が解重合を開始し、ポリマはモノマまで分解する。PPA にオニウム塩を加えたレジストは、照射のみによりポジ像を与える自己現像型として発表されたが^{2,3)}、この場合は照射中に発生するモノマが光学系を汚染する恐れがある。この問題を抑制する為にこの系は熱現像に発展させられた²¹⁻²³⁾。露光中の現像はおこらず、その後の加熱のみにより現像が達成される乾式である。代表的な例に、Si を含んだ PPA がある(図5)^{22,23)}。露光により発生したトリフルオロメタンスルホン酸が、加熱によりポリマを解重合する。生成したモノマは蒸発消失するので、この加熱が現像工程である。この系は、厚い有機高分子膜上に Si 含有 PPA レジストが塗布された二層構造である。酸素プラズマ中で、未露光部の Si ポリマは表面が酸化されてエッチされなくなる。露光部に露出している有機高分子は速やかにエッチされるのでポジ像が得られる。酸触媒解重合するポリマでも酸素プラズマに耐え得る事が示された。

熱力学的平衡を利用した解重合の第二例としては、ポリ(α -アセトキシスチレン)がある^{24,25)}。3項の脱保護と類似の反応であるが、この脱エステル化は主鎖が関与し、主鎖中にカルボニウムイオンが生成する(図4)。 β -プロトン放出によりポリフェニルアセチレンが生成するが、主鎖切断も併発し、天井温度が47℃と低いので

図6 主鎖の酸触媒分解による解重合

解重合も大きい。構造変化による溶解性変化，解重合による分子量低下の為，この系はポジ型として機能する。耐熱性，ドライエッチ耐性も良好である。

熱力学的解重合の第三例はポリマ末端を開始点とするものである(図4)²⁰⁾。*p*-*t*-ブトキシカルボニルオキシ- α -メチルスチレンをSO₂中でカチオン重合すると保護基は切れない。200℃程の加熱による脱保護では，主鎖切断なくポリ(*p*-ヒドロキシ- α -メチルスチレン)が得られる。このカチオンポリマの末端には，三級ベンジルアルコール，エーテル並びに二重結合が存在し，光化学的に発生した酸と容易に反応して，ポリマ末端カルボカチオンを生じる。天井温度が低いので，加熱により末端からの解重合が誘起される。

熱力学的平衡に依存せず，酸の触媒作用による主鎖の繰返し切断を基にした解重合の例を図6に示す²⁶⁾。ポリマは露光後の加熱により小化合物に寸断されて蒸発するので熱現像ポジ型であるが，ビスフェノールAの様な揮発性の低い化合物が生成する場合は，加熱後アルコールリンスする必要がある。

5. 三元系溶解抑制ポジ型レジスト

高いドライエッチ耐性を有し，アルカリ可溶のノボラック樹脂に溶解抑制剤としてのジアゾナフトキノン感光剤を加えたフォトレジストは現在のg線，i線VLSI生産の主役であるが，ジアゾナフトキノンに代る溶解抑制剤が化学増幅の分野で数種報告されている。

親油性のPPAはノボラック樹脂と非常に高い相溶性を示し，優れた溶解抑制剤として機能する^{27,28)}。前述した様に，光照射によりオニウム塩から酸が発生し，加熱過程でPPAはモノマまで分解し，照射部から除かれる。アルカリ現像すると，溶解抑制剤を失った露光部は速やかに溶けポジ像が得られる。PPAレジストの高感度とノボラック樹脂の高いプラズマ耐性を組合わせた系である。

同様にアセタール小化合物²⁹⁾，シリコーンポリマ³⁰⁾もフェノール樹脂と水素結合を作り，アルカリ溶解抑制

力を有する。両者とも酸加水分解されるので，照射部では抑制効果が消失し，アルカリ現像によりポジ像を与える。

3項で述べた脱保護による極性変換も溶解抑制剤設計に有効である。低分子溶解抑制剤として，各種の*t*-ブチルエステル，カーボネート，エーテル等が報告された^{31,32)}。光化学的に発生した酸と反応し，フェノール，カルボン酸の様な酸性化合物に転換されるので，アルカリ水溶液に対する溶解抑制力を失わない，ポジ像を与える。

6. 架橋反応

オニウム塩光カチオン開始剤はもともとはエポキシ樹脂の光硬化用として開発されたものである。側鎖のエポキシ基をカチオン開環重合し，架橋不溶化する系もネガ型化学増幅レジストとして報告された³⁾。

フェノール樹脂の酸触媒架橋反応を利用するネガ型レジストが最近注目を集めている。アルカリ水溶液を用い，膨潤のない現像が可能である。この型のレジストの原型はノボラック樹脂の酸硬化反応を利用している³³⁾。図7に示す様に，架橋剤としてはメトキシメチル化メラミン誘導体が用いられ，ジアゾナフトキノンへの光照射により生成したカルボン酸が，加熱中メラミン誘導体の脱メタノール反応によりカルボカチオンを生成する。これがノボラック樹脂と反応して架橋がおこる。この系は，他の酸発生剤，PHOSTを利用する方向にも展開し，最初の市販化学増幅レジストとして好評を博している。図7に示したC-アルキル化のみでなく，O-アルキル化もネガ像形成に寄与している³⁴⁾。

潜在性親電子剤として，置換ベンジルアセテートも報告されている(図8)³⁵⁾。光照射により発生した酸は置換ベンジルアセテートと反応して，酢酸を放出し，カルボカチオンを与える。このカルボカチオンが電子密度の高いPHOSTの芳香環と親電子置換反応を行ないプロトンを再生する。潜在性親電子剤をコモノマとしてPHOST中に共重合したり，二官能性にしてPHOSTに

図7 ノボラック樹脂の酸硬化反応

図8 潜在性親電子剤を用いるフェノール樹脂の酸触媒架橋

混入する事により、架橋が達成され、アルカリ現象でネガ像が得られる。これらの系はC-アルキル化により架橋すると報告されている。

フルフリルアルコールを共重合により導入したPHOSTは、フランアルコール部の酸触媒縮合により架橋し、アルカリ現象ネガレジストとして機能する事が報告された(図8)³⁶⁾。

これらの例は架橋不溶化によるネガ型であるが、一言能性親電子剤を用いても、アルカリ現象ネガレジストが設計できる³⁷⁾。酸触媒反応によりC-またはO-アルキル化されたPHOSTは未反応体よりもアルカリ溶解速度がおそくなるからである。

フェノール樹脂の酸触媒架橋は、選択的シリル化によるポジ型酸素プラズマ現象に発展させられた。脱保護による反応性の差を利用する系と異なり、シリル化剤の拡散速度差を利用する方法である。原型はジアゾナフトキノン-ノボラック樹脂から成るフォトレジストを用いるDESIREプロセスであり³⁸⁾、フェノール樹脂の架橋部分ではシリル化剤の拡散がおそいので、酸触媒架橋型レジストの場合、未露光部のフェノール樹脂が選択的にシリ

図9 シラノール縮合(上)とピナコール転位(下)による逆極性変換

ル化され、酸素プラズマでポジ像を与える事になる³⁹⁾。Top surface imagingとして重要である。

7. 逆極性変換

3項で述べた親油性から親水性(低極性→高極性)への変換とは逆の極性変化も化学増幅レジストの設計に導入された(図9)。

ノボラック樹脂の溶解促進剤であるシラノールを、照射によって発生した酸で疎水性のシロキサンに縮合変換する。ノボラック中で生成したシロキサンは溶解抑制剤として機能し、アルカリ現象によりネガ像が得られる。(図9)⁴⁰⁾。

ピナコールはアルデヒドまたはケトンに転移する。このピナコール転移は酸を触媒とし、高極性から低極性への転換として興味深い。図9に示すピナコールポリマはオニウム塩から発生した酸により、フィルム中で定量的に転移をおこし、メタノール現象でネガ像を与える⁴¹⁾。小ピナコール化合物と酸発生剤をPHOSTまたはノボラックと混入した三元系ネガレジストも発表された^{41,42)}。逆極性変換により、アルカリ現象でネガ像を与える、アルデヒドを生成する系では、フェノール樹脂との酸触媒付加縮合も寄与している^{37,41)}。

8. おわりに

化学増幅の最近の展開を紹介した。化学増幅の最初の目的は、高解像を与えてくれる短波長リソグラフィ実用化の為に十分な感度を付与する事であったが、酸触媒反応の利用は多種多彩なレジスト設計を可能にした。IBMではKrFエキシマレーザではなく、Hg灯 deep UV 露光機により0.5μm解像の16Mbit DRAMを生産している。まさしく化学増幅なしでは考えられない事であり、化学増幅がすでに実験室を出て、生産現場に導入されている事を示す。微細化の続く中、今後の発展が期待できる。

文 献

- 1) H. Ito, C. G. Willson, and J. M. J. Fréchet; Digest of Technical Papers of 1982 Symposium on VLSI Technology, 86 (1982); J. M. J. Fréchet, H. Ito, and C. G. Willson; Proc. Microcircuit Eng., 260 (1982); H. Ito and C. G. Willson, Technical Papers of SPE Regional Technical Conference on Photopolymers 207 (1982)
- 2) H. Ito and C. G. Willson; *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 1012 (1983)
- 3) H. Ito and C. G. Willson; "Polymers in Electronics", (ed. T. Davidson), p. 11, American Chemical Society (1984)
- 4) C. P. Umbach, et al.; *J. Vac. Sci. Technol.*, **B6**, 319 (1988)
- 5) D. R. McKean, U. Schadeli, and S. MacDonald; "Polymers in Microlithography", (eds. E. Reichmann et al.), p. 27, American Chemical Society (1989)
- 6) J. G. Maltabes et al.; *Proc. SPIE*, **1262**, 2 (1990)
- 7) H. Ito, C. G. Willson, and J. M. J. Fréchet; *Proc. SPIE*, **771**, 24 (1987)
- 8) H. Ito and M. Ueda; *Macromolecules*, **21**, 1475 (1988)
- 9) H. Ito et al.; *Proc. SPIE*, **1086**, 11 (1989)
- 10) C. E. Osuch et al.; *Proc. SPIE*, **631**, 68 (1986)
- 11) S. R. Turner, K. D. Ahn, and C. G. Willson; "Polymers for High Technology", (eds. M. J. Bowder and S. R. Turner), p. 200, American Chemical Society (1987)
- 12) H. Ito, M. Ueda, and M. Ebina; "Polymers in Microlithography", (eds. E. Reichmanis et al.), p. 557, American Chemical Society (1989)
- 13) R. G. Tarascon et al.; *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 850 (1989)
- 14) A. E. Novembne et al.; *Proc. SPIE*, **1466**, in press (1991)
- 15) T. Yamaoka, M. Nishiki, and K. Koseki; *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 856 (1989)
- 16) N. Hayashi et al.; *Proc. ACS PMSE*, **61**, 417 (1989)
- 17) H. Ito, M. Ueda, and W. P. England; *Macromolecules*, **23**, 2589 (1990)
- 18) S. A. MacDonald et al.; Technical Papers of SPE Reg. Tech. Conf. on Photopolymers, 177 (1985)
- 19) C. G. Willson et al.; "Polymers in Microelectronics Science and Technology", P. 3 Kodansha (1990)
- 20) H. Ito, W. P. England, and M. Ueda; *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **3**, 219 (1990)
- 21) H. Ito and R. Schwalm; *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 241 (1989)
- 22) H. Ito, M. Ueda, and A. F. Renaldo; *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 245 (1989)
- 23) H. Ito, M. Ueda, and R. Schwalm; *J. Vac. Sci. Technol.*, **B6**(6), 2259 (1988)
- 24) H. Ito and M. Ueda; *Macromolecules*, **23**, 2885 (1990)
- 25) H. Ito, M. Ueda, and T. Ito; *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **3**, 335 (1990)
- 26) J. M. I. Fréchet et al.; "Polymers in Microlithography", (eds. E. Reichmann et al.), p. 100, American Chemical Society (1989)
- 27) H. Ito, E. Flores, and A. F. Renaldo; *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2328 (1988)
- 28) H. Ito; *Proc. SPIE*, **920**, 33 (1988)
- 29) J. Lingnau, R. Dammel, and J. Theis; *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 874 (1989)
- 30) T. Aoai et al.; *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 887 (1989)
- 31) D. R. McKean et al.; *Proc. SPIE*, **920**, 60 (1988)
- 32) M. J. O'Brien; *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 846 (1989)
- 33) W. E. Feely, J. C. Imhof, and C. M. Stein; *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1101 (1986)
- 34) D. J. C. Herr et al.; *Proc. SPIE*, **1466**, in press (1991)
- 35) B. Reck et al.; *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 960 (1989)
- 36) J. T. Fahey and J. M. J. Fréchet; *Proc. SPIE*, **1466**, in press (1991)
- 37) H. Ito, K. Schildknecht, and E. A. Mash; *Proc. SPIE*, **1466**, in press (1991)
- 38) F. Coopmans and B. Roland; *Solid. State Technology*, **30**, 93 (1987)
- 39) J. P. W. Schellekens and R.-J. Visser; *Proc. SPIE*, **1086**, 220 (1989)
- 40) T. Ueno et al.; *Proc. SPIE*, **1262**, 26 (1990)
- 41) R. Sooriyakumaran, H. Ito, and E. A. Mash; *Proc. SPIE*, **1466**, in press (1991)
- 42) S. Ueda et al.; *Proc. SPIE*, **1466**, in press (1991)

(平成3年4月23日受理)