アフターグロー反応槽による 多層膜電子線レジストの成膜と特性*

玉野 順次**・山田 雅雄**・市川 正見**
米田 勝実***・森田 慎三***・服部 秀三**

(昭和58年1月4日 受理)

Coating and Characteristic of Multiple Layer E.B. Resist Used to After-grow Reactor

Junji TAMANO**, Masao YAMADA**, Masami ICHIKAWA**,
Katsumi YONEDA***, Shinzo MORITA*** and Shuzo HATTORI**

** (Department of Electrical Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464)

*** (Department of Electrical Engineering, Meijo University, Tempaku-ku, Nagoya 468)

(Received January 4, 1982)

1. はじめに

現在、超 LSI 製造技術においては、レジストの成膜と現像を除いて、ほとんど全てのプロセスが基本的にはドライ化されている¹⁾。著者らは、全ドライ化プロセスとして、当面の目標である光マスク製造を単一の真空装置で全てのプロセスを行う真空リソグラフィを提案している²⁾。このプロセスでは、レジスト膜をプラズマ重合法によって成膜し、電子線描画後、描画パターンの現像と転写をプラズマエッチングで行う。

リソグラフィプロセスは、パターン寸法精度、そのプロセスに要する時間(スループット)で評価されるが、プラズマ重合膜をレジストとして使用する場合、必要なスループットを得るために必要なレジスト感度数 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ が得られるかどうかである³⁾。この場合、高感度レジストは一般的にプラズマエッチング耐性が悪く、必要なパターン精度を得るのが困難である。これらの問題を解決するために提案されたのが多層レジストプロセスである^{4,5,6)}。多層レジストプロセスは高解像性、高アスペクト比などが得られる反面、多数回のレジスト塗布とプリベークによる工程の複雑さ、上層レジストと下層

レジストの分離、組み合わせに制限があるなどの問題がある。プラズマ重合プロセスはレジスト成膜と基板の温度制御が単一反応槽内で容易に繰り返して行えるため、多層レジスト成膜には最も適している。今回は、多重流入アフターグロー反応槽でレジスト成膜とアルゴンと酸素混合ガスによるプラズマ現像特性および四塩化炭素ガスプラズマによるパターン転写と耐エッチング性の結果を報告する。

2. 多重流入アフターグロー反応槽

プラズマ重合反応槽は、放電方式と反応槽の形状との組み合わせで、さまざまな形式のものが考えられる⁷⁾が、高感度レジスト膜は、一般的にプラズマ重合法で分子構造変化を起しやすい⁸⁾。また共重合により、ホモポリマーでは得られない特性を持たせることができる^{2,7,8)}という理由からアルゴンアフターグロー反応槽がレジスト成膜に最適である。今回は、上記に加えて、特に以下のことについて、この多重流入アフターグロー反応槽を改良した。(1)モノマーガス圧力を上昇するとポリマーの成膜速度が増加するが、同時に放電部に重合膜が形成され、放電が不安定になる。これを防ぐため、放電部とモノマーガス供給部の間に $2\text{mm}\phi$ のオリフィスを設けた。(2)重合膜の分子構造が放電で変化しやすいモノマーは、放電部より離して供給できるようにした。Fig. 1 に多重流入アフターグロー反応槽のブロック図を示す。

* 昭和57年11月13日 第23回真空に関する連合講演会で講演(13Ap-5)

** 名古屋大学工学部(名古屋市千種区不老町)

*** 名城大学理工学部(名古屋市天白区天白町八事裏山)

Fig. 2 Deposition rate against distance.

Ar, 500SCCM; RF, 13.56 MHz and 20 W; P_r , 13.3 Pa; MMA, 200 cc/min; MA, 300 cc/min; S, 150 cc/min; MMA+5%TMT, 100 cc/min; MMA+50%S, 100 cc/min.

3.2 放電電力に対する成膜速度依存性

プラズマ重合においては、一般に放電電力が上昇すると成膜速度は増加すると予測できるが、同時に励起イオン量の衝突も激しくなり、基板表面の温度が上昇する。

Fig. 3 は放電電力に対する成膜速度依存性を示す。

図中の () 内の記号は、それぞれモノマー供給位置を示す。ホモポリマー、共重合ポリマー共20~30Wの放電電力で成膜速度は最高であるが、それ以上の電力では減少する。これは重合中の基板表面温度に帰因すると推測できるが、20Wと50Wのアルゴンガス放電で1時間後の基板表面温度を測定すると、それぞれ40°前後、80°前後である。

3.3 多層周期レジスト成膜

多層レジストはサブミクロン領域で高解像性、高アスペクト比が得られる^{4,5,6)}。著者らはMMAとTMTおよびMMAとSの共重合膜がそれぞれ高感度および耐プラズマエッチング性を有することを報告している^{2,7,8,9)}。今回は上記特性を有機的に組み合わせた多層周期レジストを成膜した。Fig. 4とTable 1は多層周期レジストの成膜手順と条件を示す。

連続した高周波放電下でモノマー (M_3) ガスが供給され、 $P(M_1)$ を成膜した後、モノマー (M_2)、(M_1) ガスと順に切り換えられて $P(M_2)$ 、 $P(M_1)$ が成膜された。これを第1周期とし、数周期成膜したのを3層周期レジ

Fig. 3 Deposition rate against RF power.

Ar, 500SCCM; RF, 13.56 MHz; P_r , 13.3 Pa; MMA, 200 cc/min; MA, 300 cc/min; S, 150 cc/min; MMA+5%TMT, 100 cc/min; MMA+50%S, 100 cc/min; MMA+10%MIPK, 100 cc/min.

ストとした。2層周期レジスト成膜は同様に $P(M_3)$ を成膜した後、モノマー (M_1) ガスに切り換えて $P(M_1)$ を成膜し、これを数周期行なった。成膜後、膜厚を測定した結果、それぞれの放電時間による各層の膜厚の総和であることが明らかとなり、ほぼ10%以内で一致する。多層周期レジストと共重合レジストを区別するため“—”記号を使用した。一例としてMMAと(MMA+5%TMT)の場合はMMA-(MMA-5%TMT)と記す。

3.4 アルゴン・酸素混合ガスによるプラズマエッチングと四塩化炭素プラズマによる転写特性

多重流入アフターグロー反応槽で成膜したレジストは、プラズマエッチング装置に移して、以下に記すガスでプラズマエッチングを行い、特性を評価した。プラズマエッチング装置は日本真空技術㈱のシステム6300型で電極は平行平板型である。エッチングガスはレジスト膜現象の場合、アルゴンと酸素の混合であり、クロム転写の場合、四塩化炭素 (CCl_4) である。アルゴンガスと酸素ガスの混合割合は6対4であり、($Ar+40\%O_2$) と記す。Table 2は、両ガスに対するプラズマエッチング条件とエッチング量およびエッチング速度を示す。

ホモポリマー、共重合レジストのエッチング速度は、Table 2に示すが、市販のPMMAの場合、アルゴン・酸素混合ガスおよび四塩化炭素ガス放電のエッチング速度は、それぞれ200 Å/min, 1500 Å/minである。マスクとしてのクロムの場合、ホモポリマー、共重合レジストに対してエッチング速度比は30%以下である。多層レジ

Fig. 4 Film coating.

P (M_1), P (M_2), P (M_3), plasma polymerization film.

ストの場合、エッチング量は各層の膜のエッチング量の総和になると予測できるが、Table 2 より、(MMA+5%TMT)-(MMA+50%S)などの結果より、スチレンやアクリル酸メチルなどを含むプラズマ重合多層周期レジストは総和にならない。これは各層の境界で他の共重合膜が生成していると推測できる。

成膜したレジスト膜は 20 kV、4 μ m 矩形の電子線で描画された。描画装置はエリオニクス製 (ELS-2A) で

Table 1 Plasma polymerization parameter of multiple layer film.

Discharge frequency	13.56 MHz						
Discharge power	20 W						
Flow rate of Ar	500SCCM						
Monomer (M_1) (source (S_1)))	MMA	MA	MMA +5%TMT	MMA +5%TMT	MMA	MMA	MMA
Flow rate (cc/min)	200	300	100	100	200	200	200
Gas pressure (Pa)	13.3	16	13.3	13.3	14	14	—
Discharge duration (min)	5	10	20	15	5	10	—
Monomer (M_2) (source (S_2)))	—	—	—	—	MA	S	S
Flow rate (cc/min)	—	—	—	—	300	150	150
Gas pressure (Pa)	—	—	—	—	16	13.3	17
Discharge duration (min)	—	—	—	—	5	5	6
Monomer (M_1) (source (S_1)))	MMA +5%TMT	MMA +5%TMT	MMA +50%S	MMA +10%MIPK	MMA +5%TMT	MMA +5%TMT	MMA +5%TMT
Flow rate (cc/min)	100	100	100	100	100	100	100
Gas pressure (Pa)	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3
Discharge duration (min)	5	5	20	30	5	5	4
Repeat cycle	3	4	3	3	3	2	3
Film thickness (Å)	2500	4000	12000	6000	2500	5000	5000

Table 2 Plasma etching parameter and etching rate.

Discharge frequency	13.56 MHz			13.56 MHz		
Discharge power	50 W			50 W		
Etching gas	Ar+40%O ₂			CCl ₄		
Gas pressure	13.3 Pa			1.33 Pa		
Plasma polymerization film	Discharge duration (min)	Thickness removed (Å)	Etching rate (Å/min)	Discharge duration (min)	Thickness removed (Å)	Etching rate (Å/min)
MMA	3	2500	830	5	2500	500
MA	2	2000	1000	5	1000	200
S	10	4000	400	5	2000	400
(MMA+5%TMT)	5	2000	400	5	1000	200
(MMA+50%S)	10	5000	500	10	2500	250
MMA-(MMA+5%TMT)	5	2500	—	5	1500	—
MA-(MMA+5%TMT)	8	3000	—	10	1500	—
(MMA+5%TMT)-(MMA+50%S)	15	7000	—	30	5500	—
(MMA+5%TMT)-(MMA+10%MIPK)	8	5000	—	10	3000	—
MMA-MA-(MMA+5%TMT)	3	1500	—	8	1500	—
MMA-S-(MMA+5%TMT)	3	1500	—	10	2500	—
(MMA-S)	4	2500	630	7	2000	290
(MMA-S)-(MMA+5%TMT)	4	2500	—	8	2000	—
Cr	—	—	—	10	700	70

Fig. 5 Effect of plasma etching gas on the film properties.
Etching gas, Ar+40%O₂.

Fig. 6 Photograph of transferred pattern to a chromium-on-glass substrate.
Resist, (MMA+5% TMT)-(MMA+50% S) film.

ある。レジスト評価のため、電子線照射量は段階的に区切り、 $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ から $1000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ までとした。電子線描画後、両装置の真空度を同じにするため、減圧下で窒素ガスを導入した後、プラズマエッチング装置にレジスト膜を移動した。アルゴン・酸素混合ガスを導入し、プラズマエッチングで現像した。エッチング条件は Table 2 に示す。現像後、干渉膜厚計で各照射量に対するエッチング量が測定した。Fig. 5 は電子線照射量に対する相対的なエッチング速度比、すなわち未照射部のエッチング量に対する照射部のエッチング量から電子線照射のみの自己現像量^{3,9)}を差し引いたプラズマエッチングによるエッチング量の比を示す。

Fig. 5 より、相対エッチング速度比 5 以上を電子線の感度とする場合、(MMA+5%TMT)-(MMA+50%

S) および (MMA+5%TMT)-(MMA+10%MIPK) 多層周期レジストの感度は、それぞれ $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ である。市販の PMMA の感度は、同様の実験より $700 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上と報告している³⁾。つづいて四塩化炭素ガス放電を施し、現像パターンを下地のクロムに転写した。Table 2 に転写条件を示す。クロムはガラス基板に蒸着してあるが、膜厚は $700 \text{\AA}$ である。Fig. 6 に転写されたクロムマスクパターンの光学顕微鏡の写真を示す。

4. ま と め

多重流入アフターグロー反応槽で多層周期レジストが容易に成膜できた。多層周期レジストの場合、プラズマエッチングによるエッチング量は、スチレンやアクリル

酸メチルなどを含む共重合が層に存在すると境界で他の共重合を生成するため、単純に各膜のエッチング速度の和にならない。電子線描画後、プラズマエッチングで現像および転写した結果、(MMA+5%TMT)-(MMA+50%S)多層周期レジストは $20\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の照射量でポジ型光マスクができた。以上より、著者らが提案している真空リソグラフィで光マスク作成は基本的には完成された。今後の問題点として、多重流入アフターグロー反応槽の場合、今回設けた $2\text{mm}\phi$ オリフィスを改良して大面積を均一にしかも短時間に成膜でき、アルゴン放電で発光する紫外線照射を低減できる反応槽を製作する。多層レジスト成膜の場合、高感度レジスト膜と耐エッチング性膜を機能的に組み合わせた3層レジストを成膜して特性を評価すると同時に各層境界で生成する共重合膜を明らかにし、さらに光マスクを作成する。現在、これらの実験が進行中である。最後に多重流入アフターグロー反応槽(ガラス製)を製作していただいた名古屋大学工学部森光雄氏に感謝する。

〔文 献〕

- 1) 菅野卓雄：半導体プラズマドライプロセス技術(産業図書, 1980)。
- 2) J. Tamano, S. Hattori, S. Morita and K. Yoneda: Plasma Chemistry and Plasma Processing **1**. (1981) 261.
- 3) 森田慎三, 服部秀三, 家田正之, 玉野順次, 山田雅雄：高分子論文集 **38** (1981) 657.
- 4) B. J. Lin: J. Vac. Sci. Technol. **12**. (1975) 1317.
- 5) B. J. Lin and T. H. P. Chang: J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979) 1669.
- 6) M. Hatzakis, B. J. Canavello and J. M. Shaw: IBM J. Res. Develop. **24** (1980) 452.
- 7) 森田慎三, 米田勝実, 池田晋, 石橋新太郎, 山田雅雄, 玉野順次, 服部秀三, 家田正之：信学技報 **82** (1982) 15.
- 8) 服部秀三, 玉野順次, 山田雅雄, 家田正之, 森田慎三：電気学会研究会資料放電研究会 (1982) 29.
- 9) M. Yamada, J. Tamano, K. Yoneda, S. Morita and S. Hattori: Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) 768