連載 高分子科学最近の進歩

半導体用ホトレジスト

榛田 善行

Yoshiyuki Harita

集積化度の向上とともに半導体集積回路 (LSI) の製造に使用されるホトレジスト材料は、その品質に対する要求がますます厳しくなっている。

これまで企業ノウハウとしていた技術が、権利保護のため特許化され、企業イメージ向上のため学会発表され出したため、ブラックボックスであったホトレジストの化学が解明されだした。

16 MDRAM の量産が開始されようとしている現在、依然としてナフトキノンジアジド (NQD) 化合物/ノボラック樹脂系ポジレジストが使用されているが、そろそろその限界が見え始めてきている。以下に、現在使用されている *g* 線、*i* 線レジストに関する研究成果について触れ、ついで次世代レジストについて記述する。

1. 露光波長と解像度、焦点深度

ホトレジストの解像度 (R) は、露光波長 (λ) と光学系の明るさ (NA) の関数で表される。

$$R = k \frac{\lambda}{NA}$$

ホトレジストがすべての波長に対して感度があると仮定すると、露光波長が短くなるとともに、解像度が高くなる。

一方、焦点深度 (DOF) は次の式で表される。

$$DOF = k' \frac{\lambda}{(NA)^2}$$

ホトレジストの解像度向上を装置の NA 数の増大に頼り過ぎると、プロセス上重要な DOF が小さくなり、実用に供することができなくなる。

ここで、 k , k' はプロセス定数といわれているもの

であるが、ホトレジストの性能も含まれているので、ホトレジストそのものの改良も重要である。

2. *g*, *i* 線用ポジ型レジストの化学とその進歩

2-1. 感光剤

露光波長が *g* 線の場合、ポリヒドロキシベンゾフェノン (NQD) 基を導入したものが使用されている。*i* 線ではベンゾフェノンの吸収が大きすぎてレジスト下部まで露光できないため¹⁾、新規フェノール系化合物を母核とするものが検討されている。この場合、ノボラック樹脂の溶解性を感光剤により抑制する効果が十分発揮できるように設計されている。

新規感光剤を合成し、そのものの光学・溶解パラメータをもとに、レジストのパターンプロファイルを計算予測し、評価結果と比較すると、①水酸基の多い構造であること、②NQD 基の導入率が高く、365 nm における吸収が小さいこと、③溶剤に対する溶解性の良いことが重要であることがわかった²⁾。感光剤の構造とノボラック樹脂のアルカリに対する溶解性抑制効果を検討したところ、スルホニル基やキノンジアジド基が溶解を阻止しているのではなく³⁾、感光剤の構造全体によるノボラック樹脂の特定の部位との水素結合によるものと推定される⁴⁾。

2-2. ノボラック樹脂

露光部と未露光部の溶解度差が大きいと現像後のパターン形状が良くなるが、未露光部の残存 NQD がノボラック樹脂と種々の反応・相互作用を起こし、その部分の溶解を禁止しているためである。これらのメカニズムも種々提案されている⁵⁾。

ノボラック樹脂の結合様式とレジスト性能の関係では、*O-O* 結合^{*1} 含量を多くすると良いこと⁶⁾、この樹脂を用いると NQD 基が取り囲むような相互作用が生じ、未露光部の溶解性を効果的に抑えることができるとし、蛸壺モデル^{*2} と言われている⁷⁾。分子量の高

榛田善行 日本合成ゴム (株) 電子材料事業部 (104 東京都中央区築地 2-11-24) 主査
1966 年大阪市立大工学研究科修士課程修了。1966 年日本合成ゴム (株) 入社、東京研究所にてホトレジストの開発研究に従事。1989 年より電子材料事業部。
＜趣味＞音楽鑑賞

図1 g線用(ベンゾフェノン系), i線用(非ベンゾフェノン系)感光剤用母核の例

いノボラック樹脂と低分子量体を組み合わせると, 系のコントラストを高くできる。露光部では, 溶解速度の低い高分子量ノボラック樹脂の間に入っている低分子量体が速やかに溶解除去されるため, 溶ける前に崩れるように除去されるため, 光による応答が顕著となるため, 石垣モデル^{*3}とよばれている⁸⁾。

キシレノールのように, メチル基で縮合部位をあらかじめブロックしておくことと結合様式を規制したノボラック樹脂を合成できる。その結合様式とガラス転移

*1 2つのフェノール系分子がメチレン結合を介して縮合する場合, 水酸基の隣接位置同士が関与している構造。

*2 樹脂の水酸基を感光剤が覆い包むような配置をとることができるため, 樹脂の溶解性をうまく抑制できる。この構造を蝸壺に模して名付けられたもの。

*3 大きな石だけを積み重ねただけでは, 強固な構造とならないが⁸, 間に小さい石をはめ込んだものでは, 丈夫な石垣となる。分子量の極端に異なる系の塗膜ではこのような構造をしているとして名付けられたもの。

点, アルカリ溶解速度等の関係を検討して, 感光剤と相互作用の大きな構造を取る系が報告されている⁹⁾。

2-3. 溶剤

ポジ型ホトレジストの溶剤には, 従来からエチレングリコールエチルエーテルアセテート(ECA)が用いられてきた。しかし, 最近疫学的検討の結果, この溶剤は人体に良くないことが明らかとなったため, 作業環境許容濃度規制が5 ppmと厳しくなった。

このような動きに対処して, 安全溶剤を使用したグレードが開発されて¹⁰⁾, これらの溶剤を使用した系のレジスト性能も報告されている¹¹⁾。

3. 現在開発中の次世代レジスト, プロセス

3-1. 化学増幅系レジスト

光で分解し酸が発生する化合物を添加した系, 化学増幅系レジストには, i線だけでなく, エキシマ光, 電子線, X線露光に対しても有効なシステムである¹²⁾。

この系は, 露光部の熱処理(PEB)により, 触媒としての酸が多量の樹脂の官能基を変性できるため, レジスト層を完全に変性できなくても画像が得られるので, 高感度化が容易である。

露光部では発生した酸により樹脂が変性され, その溶解性が変わることを利用する。フェノール基に結合した溶解抑止基を酸で外したり, 樹脂を分解してアルカリ可溶とすればポジ型になり, 系に共存させた架橋剤と反応させればネガ型となる¹³⁾。

ネガ型では, フェノール系樹脂を架橋させるために, メチロール基を有する化合物等が添加されているので, 三成分以上の系となり, コントロール要因が多いため, バリエティに富んだ製品が開発されると考えられる。

光で発生する酸の拡散では, 露光量, プリベーク(PB)温度, PEB温度が関与している¹⁴⁾。X線露光

図2 光塩基発生剤

図 3 位相シフト法の原理

時の解像度と拡散の関係を検討し、PB 温度を高く PEB 温度を低くすると、酸の拡散距離が小さくなり、PEB を高温にすると、 $0.4\ \mu\text{m}$ も酸が拡散する場合がある¹⁵⁾。

酸発生剤も、オニウム塩が主として使用されているが¹⁶⁾、対アニオンに金属イオンを用いられないため、スルホン酸エステル、ニトロベンジルエステル等を用いた研究も盛んである¹⁷⁾。

ただし、微量の酸による反応であるため、作業ふん囲気の影響が顕著で、15 分間、15 ppb の有機塩基ふん囲気に曝されると、ポジ型では表面に薄膜が生成して解像度が低下し、ネガ型では多量の露光量が必要になる問題がある。活性炭フィルターを通過したふん囲気下で、塗膜を取り扱う必要がある¹⁸⁾。

これらの研究とは逆に、光で分解して塩基を発生させる系が発見された。 α, α -ジメチル-3,5-ジメトキシベンジルカルバメートは、 $300\ \text{nm}$ 以下の波長の光で分解し、二酸化炭素を放出し、アミンが生成する¹⁹⁾。架橋反応に利用する新しいシステムが検討されている。

3-2. 位相シフト法²⁰⁾

位相が逆転している光を露光すると、境界領域では干渉によりエネルギーがゼロとなる。マスクに位相を反転させる層を付けることにより、光の波長以下の画像が形成できる。例えば、 i 線ポジ型レジストでは、写真のように $0.2\ \mu\text{m}$ の画像が得られている。

LSI のパターンとの関係で、位相シフト用ネガ型レジストの要求が強く各社開発中であるが、酸発生剤とアセタール化合物をノボラック樹脂に配合した化学増幅系等が報告されている²¹⁾。

3-3. 新しい露光システム

昨年、日本のステッパーメーカーは相次いで従来の

光学系の改良技術を発表した。SHRINK あるいは QUEST とよばれているもので、マスクでの 0 次および ± 1 次の回折光のうち、アパーチャー部で垂直光を除去しておいて結像させると、限界解像度での DOF が改善される。DOF が向上するためにエキシマ露光を採用しなくても、 i 線露光で限界解像度までプロセスに適用できるようになる。ただし、光学系の一部の光だけを使用するため、レジストの高感度化が要求されるので、今後化学増幅系が主流となろう。

3-4. 表面イメージ法

レジスト表面に焦点を合わせた画像パターンを基に表面に化学修飾を施し、レジストパターンを得る方法としてシリル化による DESIRE プロセスが報告されているが、ゲルマニウム化合物を使用する同様の方法が報告されている²²⁾。これらのプロセスは多層プロセスを一層のプロセスで済ませることができ、プロセスの単純化に貢献できるため、今後ともその完成度を上げる努力が続くものと考えられる。

4. おわりに

レジストの解像度の限界が唱えられると、レジストメーカーでは次の線源に対応する材料の開発に夢中になるが、絶えずプロセス、装置の開発が伴い、期待が裏切られてきた。 $64\ \text{MDRAM}$ も i 線で生産すると考えている IC メーカーも多く、今回も同じ経緯となりそうである。エキシマプロセスは i 線プロセスに続くものであり、その次の SOR リソグラフィはかなり先のプロセスとなろう。また電子線リソグラフィ分野はマスク作製、ASIC 生産用に特化されている。しかし、いずれは新プロセスに移行していくため、息の長い研究開発が必要である。

0.20 μ m 1 L 4 S

写真=位相シフト法によるレジストパターン

文 献

- 1) Y. Yumoto : *Proc. SEMI Technol. Symp.*, **1990**, 30
- 2) S. Tan *et al.* : *SPIE Proc. Ser.*, **1262**, 513 (1990) ; K. Uenishi *et al.* : *ibid.*, **1262**, 1566 (1990)
- 3) M. Murata *et al.* : *ibid.*, **1086**, 48 (1989)
- 4) K. Honda *et al.* : *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **4**, 89 (1991)
- 5) M. Hanabata *et al.* : *SPIE Proc. Ser.*, **771**, 85 (1987)
M. Koshiba *et al.* : *ibid.*, **920**, 364 (1988) ; *idem*, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 916 (1989)
- 6) M. Hanabata *et al.* : *SPIE Proc. Ser.*, **1262**, 476 (1990)
- 7) K. Honda *et al.* : *ibid.*, **1262**, 493 (1991)
- 8) M. Koshiba *et al.* : *ibid.*, **920**, 364 (1988) ; M. Hanabata *et al.* : *ibid.*, **920**, 349 (1988)
- 9) T. Kajita *et al.* : *ibid.*, **1466**, 161 (1991)
- 10) 特開昭 60-24545, 特開昭 61-7837, 特開平 3-200966 など
- 11) T. Kokubo : *Semicon World*, **9** [1] , 125 (1990)
- 12) H. Ito *et al.* : *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **242**, 11 (1984)
- 13) H. Ito : *Polym. Materials, Sci. & Eng.* (ACS Meeting), **64**, 25 (1991) ; E. Reichmanis *et al.*, *ibid.*, **64**, 21 (1991) ; N. Hayashi *et al.* : *ibid.*, **64**, 53 (1991) ; J.M. J. Frechet *et al.* : *ibid.*, **64**, 55 (1991) など
- 14) L. Schlegel *et al.* : *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9**, 278 (1991)
- 15) K. Deguchi *et al.* : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 2207 (1990) ; J. Nakamura *et al.* : *ibid.*, **30**, 2619 (1991)
- 16) G. Schwartzkopf *et al.* : *SPIE Proc. Ser.*, **1466**, 26 (1991)
- 17) M. Nishiki *et al.* : *Proc. 1st Microprocess Conf.*, 62 (1988) ; F.A. Houlihan *et al.* : *Macromolecules*, **21**, 2001 (1988) ; T.X. Neenen *et al.* : *SPIE Proc. Ser.*, **1086**, 2 (1989) ; L. Schlegel *et al.* : *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **3**, 281 (1990)
- 18) S.A. MacDonald *et al.* : *SPIE Proc. Ser.*, **1466**, 2 (1991)
- 19) J.M.J. Frechet *et al.* : *Proc. ACS, PMSE Div.*, **64**, 55 (1991)
- 20) M.D. Levenson *et al.* : *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED29**, 1828 (1982)
- 21) R. Dammel *et al.* : *Microelectron. Eng.*, **6**, 503 (1987)
- 22) Y. Yoshida *et al.* : 1991 年度秋期第 52 回応用物理学会講演会予稿集 P.536 (1991)

先端高分子材料シリーズ〈全4巻〉

(社)高分子学会編

編集委員長 古川 淳二 京都大学名誉教授

高分子科学および工業の新しい発展を担う先端高分子材料の分子設計、合成、成形加工を中心にし、基礎科学も疎かにせず、一方最先端の研究開発の動向にも十分目配りした本格的な研究・技術書シリーズ。

1巻 高性能液状ポリマー材料

A5判 384頁 定価9,270円

3巻 高性能ポリマーアロイ

A5判 380頁 定価9,270円

2巻 高性能芳香族系高分子材料

A5判 382頁 定価9,270円

4巻 高性能高分子系複合材料

A5判 380頁 定価9,270円

価格は消費税込みです。

丸善

(出版事業部) 〒103 東京都中央区日本橋 3-9-2 第二丸善ビル 営業(03)3272-0391 編集(03)3272-0393