最も微細なパターンを形成できるフォトレジストは？

Which Photoresists Can Delineate the Finest Patterns?

1. はじめに

近年のエレクトロニクスの急激な進歩を支えている半導体 LSI の集積度は、約 3 年で 4 倍という急速な速度で向上している。この半導体 LSI の集積度向上は、感光剤と高分子からなるフォトレジストの発展に負うところが大きい。フォトレジストは、一般に、機能の面から、ポジ型とネガ型の二種類に分類される。光の照射された部分が現像液に、溶けにくくなるのがネガ型であり、逆に、溶けやすくなるのがポジ型である。また、溶解性変化の要因から分類すると、分子量変化型（増加，減少）と官能基変化型（非極性，極性）に分けられる。さらに、溶解性変化が光反応で直接誘起される従来型と、光反応で生成させた酸（または塩基）を触媒として溶解性を变化させる化学増幅型に分類されることもある。これらの分類からも分かるように、現在までに、多種多様のフォトレジストが開発されている。本稿では、はじめにフォトレジストの解像度を決める要因を述べ、次いで現時点において最も微細なパターンを形成できるフォトレジストをあげ、さらに解像度を高める新しい手法について、研究例をまじえて紹介したい。

2. フォトレジストの解像度は何で決まるか？

解像度は、通常そのフォトレジストを用いて形成できるパターンの最小寸法で表されるが、この最小寸法は、フォトレジスト自体の特性だけでなく、露光条件によって変わってしまう。その実例を図 1 に示す¹⁾。図 1 は、高反射率基板上に塗布された、透過率の高い *i*-線 (0.365 μm) レジストを用いて形成した、0.5 μm のラインとスペースの周期パターンである。このパターンの側面に、入射光と反射光との干渉作用でできた、約 0.06 μm ($\lambda/4$ n) 幅の凹凸が認められることから、用いたレジストの潜在的解像度は、露光光の波長 (0.365 μm) よりも遥に高いと言える。このことは、形成されるパターンの最小寸法は、フォトレジスト自体の解像度より、むしろ露光装置の解像性能に、大きく左右されることを意味する。

いま、露光装置の露光波長を λ 、レンズの開口数を NA、転写プロセスで決まる定数を k とすると、解像限界 R は (1) 式で表される。

$$R = k\lambda/NA \quad (1)$$

この式から、より微細なパターンを形成するには、より短波長の光でフォトレジストを感光させればよいことが分かる。実際、LSI 製作に用いられている露光装置の光源は、超高压水銀灯の *g*-線 (0.436 μm) から *i*-線へと短波長化され、さらに解像度を高めるために、より短波長光のエキシマレーザ光 (KrF: 0.248 μm , ArF: 0.193 μm) へと移行しつつある。

では、露光波長を短くすれば、フォトレジストの特性に関係なく、いくらでも微細なパターンが形成できるかということ、そうでもない。高解像度のパターンを形成できるフォトレジストには、(1) 露光波長における高透過率、(2) 高溶解コントラスト（露光領域と未露光領域のアルカリ現像液に対する溶解速度差大）、(3) アルカリ現像液に対する非膨潤性、が要求される。条件 (1) はレジストを表面から基板表面まで、均一に感光させるために、条件 (2) は微量な露光量の差で大きな溶解、不溶解の差を得るために必要であり、条件 (3) が必要であることはいうまでもない。

3. 最も微細なパターンを形成できるフォトレジスト

上記のように、フォトレジストを用いて形成できる微細パターンの最小寸法は、露光波長とフォトレジスト自体の解像度に依存する。このため、最も微細なパターンを形成できるフォトレジストは、現在のところ最も短波長の光 (ArF エキシマレーザ: 0.193 μm) を光源とする露光装置用に設計された、上記 3 つの条件を満たすレジストであると言える。このようなフォトレジストとして、ポリメタクリル酸のカルボキシ基が保護された種々の高分子と光酸発生剤を成分とするレジストをあげることができる^{2)~4)}。これらフォトレジストを用いることに

図 1 Si 基板上に形成されたフォトレジスト微細パターン

内野 正市
(株)日立製作所 中央研究所
主任研究員, 工博 (写真左)
田中 稔彦
同上・主任研究員 (写真右)

より, 露光波長 ($0.193\mu\text{m}$) とほぼ同等の微細パターン形成が実現されている。

4. フォトレジスト高解像度化の新しいアプローチ

フォトレジスト自体の解像度を向上させるためには, 上述したように, 溶解コントラストを大きくすることが鍵となる。最近, 現像中の極性変化 (疎水性/親水性) 反応を利用した, 溶解コントラスト強調型レジストが提案されている^{5), 6)}。ネガ型フォトレジストを例にして, 溶解コントラスト強調法の概念を図2に示す。新レジストは, 従来レジストの成分である感光剤 (□) とフェノール樹脂に, アルカリ反応性疎水化合物 (●) を加えた, 3成分から構成される。このレジストに露光すると, 感光剤が疎水性を示す溶解阻害剤 (□) に変換される。露光部は, 光反応で生成した溶解阻害剤とアルカリ反応性疎水化合物のために, 極めて強い疎水性を示し, アルカリ現像液に全く溶解されない。一方, 未露光部は, 浸透したアルカリ現像液がアルカリ反応性疎水化合物を親水性化合物 (○) に変化させるので, 容易に溶解される。このため, 新レジストは, 従来レジストよりも溶解コントラストが高く, その解像性も高い。著者らは, アルカリ反

図2 溶解コントラスト強調法を利用したレジストのパターン形成機構

図3 溶解コントラスト強調型i線レジストと位相シフト法を利用して形成した微細パターン

応性疎水化合物として, ハロメチルアリールケトン (HMAK) が有効であることを見出している。

図3に, 従来レジスト (アジド化合物とノブロック樹脂からなる) に HMAK を添加したレジストに, 位相シフト露光法でパターン転写した一例を示す。図3から分かるように, 溶解コントラスト強調法を利用することにより, i -線露光で $0.15\mu\text{m}$ (膜厚 $1.0\mu\text{m}$) のグループパターンを形成できる⁶⁾。残念ながら, HMAK は 193nm における分子吸光係数が大きい。 193nm 露光法に適用可能なアルカリ反応性疎水化合物が見い出されれば, フォトレジストの解像性向上が期待される。

文 献

- 1) S. Uchino, T. Tanaka, T. Ueno, T. Iwayanagi, N. Hayashi: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9** (6), Nov/Dec, 3162 (1991)
- 2) R. D. Allen, G. M. Wallraff, W. D. Hinsberg: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9** (6), Nov/Dec, 3357 (1991)
- 3) Y. Kaimoto, K. Nozaki, S. Takechi, N. Abe: *Proc. SPIE*, **1672**, 66 (1992)
- 4) K. Kaneko, K. Maeda, S. Iwasa, J. Yano, Y. Ogura, E. Hasegawa: *Proc. SPIE*, **2195**, 194 (1994)
- 5) N. Kihara, T. Ushirogouchi, T. Tada, T. Naito, S. Saito, O. Sasaki: *Proc. SPIE*, **1672**, 194 (1992)
- 6) S. Uchino, T. Ueno, S. Migitaka, T. Onozuka, N. Moriuchi, T. Tanaka, M. Sasaki, M. Hashimoto: *Proc. of 10th International Conference on Photopolymer*, 306 (1994)

高分子ギネスブック

反論コーナー

掲載のチャンピオンデータは, 執筆者が現時点で知りうる範囲での記述によるものであり, 必ずしも最高の記録であるとは限りません。数値についての疑念や, 上回る数値の主張, また測定の評価法についての異論や質問を歓迎いたします。 編集委員会