ナノメートルリソグラフィにおけるレジストの 高分子マトリックス効果

吉村俊之 (株)日立製作所 中央研究所 Toshiyuki YOSHIMURA | 浅井尚子 (株)日立製作所 中央研究所 Naoko ASAI | 白石 洋 (株)日立製作所 中央研究所 Hiroshi SHIRAIISHI

1. はじめに

マルチメディア社会への助走を始めたと言われる現在、その基盤としての半導体集積素子は大容量化、高機能化がますます進行している。これを支える微細加工技術が、リソグラフィ技術である。

今日の半導体集積素子の最小加工寸法は 100 nm に迫っており、将来のギガビット級の大容量メモリ、超高速論理素子、そして新たな動作原理の機能素子の形成には、100 nm 以下の加工技術、いわゆる「ナノメートルリソグラフィ技術」¹⁾が必要とされる。

近年、微細加工技術が進展し加工寸法が分子サイズに近づくと共に、次のことが分かってきた。レジストの主成分である、高分子マトリックスの個々の分子は有限の大きさを有する。したがって、ナノメートルリソグラフィが対象とする領域においては、レジストを構成する高分子マトリックスの性質が、パターン形状に顕著に現れはじめるという点である。

本稿では、今後重要な課題と考えられる、ナノメートルリソグラフィにおけるパターンの表面状態と、高分子マトリックスとの微視的な相関について検討した結果について述べる。

2. パターン表面状態への高分子マトリックス効果 (ナノエッジラフネス)

通常の化学増幅系ネガ型電子線レジスト²⁾を用いて微細加工を行い、原子間力顕微鏡により表面観察したところ、図 1 に見られるような 10 nm レベルの微小な表面

図 1 化学増幅系ネガ型レジストにおけるナノエッジラフネスの原子間力顕微鏡観察結果⁵⁾

凹凸が認められた。このレジストパターンの微小表面凹凸を、我々は「ナノエッジラフネス」^{3)~5)}と呼ぶ。これはレジストパターン寸法ゆらぎの要因となるため、半導体素子の特性劣化につながり、極微細素子形成にあたって大きな障害となる。

ナノエッジラフネスの大きさは、高分子マトリックスを構成する分子サイズと同等レベルである。また、化学増幅系レジストでは、熱処理時に発生した酸が熱拡散により反応領域が実効的に広がる。したがって、ナノエッジラフネスは構成分子やレジスト反応といった、レジストの微視的な特性を反映したものである。

3. 分子量分布制御によるナノエッジラフネスの抑制

ここでは、分子量分布制御の極微細パターンへの影響を検討した。実験は二成分系ネガ型レジストについて行った⁶⁾。高分子マトリックスには、現行レジストに最も多く用いられているクレゾールノボラック、およびポリビニルフェノールを用いた。高分子マトリックスの分子量分布特性を示すマクロな指標として、重量平均分子量 (M_w) と多分散度 (M_w/M_n) の二つがあり、それらの制御は沈殿抽出法により行った⁷⁾。分子構造と、高分子の分子量分布、および分子特性の一例を図 2 に示す。

シリコンウェハに、レジスト溶液をスピン塗布して 20 nm のレジスト薄膜を形成した。走査型電子顕微鏡による電子線描画を行い、湿式現像により孤立ラインパターン形成を行った。

線幅約 30 nm のラインパターンを評価したところ、

図 2 クレゾールノボラックの分子構造、分子量分布、および分子特性

高分子マトリックスの重量平均分子量と多分散度を低減するほど、ナノエッジラフネスは抑制された。

また高分子マトリックスとしてポリビニルフェノールを用いると、ナノエッジラフネスがさらに抑制された。これは樹脂の主鎖の自由度の違いによると解釈できる。クレゾールノボラックでは主鎖に安定なベンゼン環が含まれる。一方、ポリビニルフェノールではベンゼン環は側鎖に含まれ、主鎖の自由度が大きいため、現像時における構造緩和が起こりやすく、ナノエッジラフネスが抑制される。そして、このポリビニルフェノールからなるレジストを用いることによって、ネガ型レジストではこれまで報告された内で最小の、約 10 nm のパターン形成が可能となった⁵⁾。

さらに、オニウム塩等の酸発生剤を含む化学増幅系ネガ型レジストにおいても、高分子マトリックスの重量平均分子量と多分散度の低減により、ナノエッジラフネスを抑制できた⁷⁾。

4. 分子配向性導入によるナノエッジラフネスの抑制

上記で用いたスピン塗布法では、高分子マトリックスはランダムな配置となり、これに基づくナノエッジラフネスは不可避であると考えられる。そこで、分子配向性という秩序を有する高分子マトリックスを検討した。

Langmuir-Blodgett (LB) 膜では薄膜内に分子レベルの秩序が導入され、しかも上方から見た分子サイズを実効的に低減することが可能である。このため、レジストパターン寸法のゆらぎの低減が期待できる。

そこで、まずクレゾールノボラックの LB 膜形成を検討し、膜形成が可能であることを確認した⁸⁾。ここでは、通常の垂直引き上げ法による膜形成を行った。原子間力顕微鏡による表面観察の結果、膜内秩序の導入が可能であることが分かった。さらに、通常の化学増幅系ネガ型レジストの LB 膜を形成して、極微細加工を行った。図 3 に LB 膜とスピン塗布膜に、電子線描画することで形成した 50~70 nm の孤立ラインパターンを示す。このように LB 膜を用いることにより、ナノエッジラフネスが低減することを確認した⁹⁾。

この分子配向性高分子マトリックスの適用は、ナノエッジラフネスを抑制したナノメータリソグラフィの実現において、今後の重要な課題の一つと考えられる。同様な秩序導入法として、自己組織的に基板上に膜が付着する「自己配列単分子膜 (Self assembled monolayer)」¹⁰⁾の応用も報告されており、将来の研究の進展を期待したい。

5. ま と め

ナノメータリソグラフィーにおける、高分子レジストマトリックスの分子特性とパターン微小表面凹凸 (ナノエッジラフネス) の相関について明らかにした。分子量分布の制御によりナノエッジラフネスは低減できた。さらに分子配向性を導入した LB 膜の適用により、ナノエッジラフネスが抑制できることを確認した。

(a) LB 膜 (膜厚 47 nm) (b) スピン塗布膜 (膜厚 43 nm)

図 3 化学増幅系ネガ型レジストの孤立ラインパターンにおけるナノエッジラフネスの比較

文 献

- 1) 吉村俊之, E. W. Scheckler, 小川太郎, 宿利章二, 白石 洋: 応用物理, **63**, 1131 (1994)
- 2) 例えば, H. Liu, M. P. deGrandpre, W. E. Feely: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B6**, 379 (1988)
- 3) T. Yoshimura, Y. Nakayama, S. Okazaki: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B10**, 2615 (1992)
- 4) E. W. Scheckler, S. Shukuri, E. Takeda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 327 (1993)
- 5) T. Yoshimura, H. Shiraishi, J. Yamamoto, S. Okazaki: *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 764 (1993)
- 6) T. Yoshimura, H. Shiraishi, J. Yamamoto, S. Okazaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 6065 (1993)
- 7) H. Shiraishi, T. Yoshimura, T. Sakamizu, T. Ueno, S. Okazaki: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12**, 3895 (1994)
- 8) T. Yoshimura, N. Asai, H. Shiraishi, M. Toriumi, S. Okazaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L631 (1993)
- 9) T. Yoshimura, N. Asai, H. Shiraishi, S. Okazaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L970 (1994)
- 10) 例えば, C. R. K. Marrian, F. K. Perkins, S. L. Brandow, T. S. Koloski, E. A. Dobisz, J. M. Calvert: *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 3503 (1994)

吉村俊之 (写真左) (株)日立製作所 中央研究所 ULSI 研究センタ・研究員。1983 年京大理学部卒, 1985 年大学院理学研究科修士課程物理専攻修了。同年日立入社。
浅井尚子 (写真中央) 同上。1990 年上智大理工学部化学科有機工業化学卒。同年日立入社。
白石 洋 (写真右) 同上, 先端デバイス部・主任研究員, 理博。1973 年東北大理学部卒, 1975 年大学院理学研究科修士課程化学専攻修了。同年日立入社。