アリルシリル基を有するモノマーおよびポリマーの合成とネガ型レジストへの応用

斉 郷 和 秀*

Synthesis of Monomers and Polymers with an Allylsilyl Group and Their Applications to Negative Resists

Kazuhide SAIGO*

Si-containing resists for a bi-layer system have been reported in the last decade. The molecular designs of the polymers suitable for the system must take four factors into considerations, such as 1) the polymers have high silicon content, 2) the polymers have a high Tg, 3) the polymers have a suitable radiation sensitive functional group, and 4) the polymers have narrow molecular weight distribution. The synthesis of Si-containing polymers with an allyl group and their applications to photoresists are reported.

Key words : Silicone containing polymer ; Photoresist ; Bi-layer system ; Semiconductor chip ; Ring-closure polymerization ; Anionic polymerization .

1. はじめに

半導体素子の集積度は急速に向上し、最近のニュースでは、DRAMにおいて、1メガビット(最小線幅1.0~1.3 μm)の需要は横ばいになり、代わって4メガビット(最小線幅0.6~0.7 μm)の需要が急上昇し始めている。半導体素子の集積度向上は微細加工技術によって支えられたと言っても過言ではない。とりわけ、レジストの役割は大きく、現在でもなお活発な研究開発が行われている。しかしながら、LSI製造工程中でのシリコン基板には段差があり、このような基板上では、超微細なパターンを得ることは困難である。

この困難を克服する目的で、多層レジストシステムが提案された²⁾。例えば、二層システム³⁾の合成とは、図1に示すように、厚い有機厚で段差のある基板を平坦化し、さらに薄いレジスト膜を塗布する。露光、現像を行って上層のレジストパターンを形成後、上層のパターンをマスク代わりにしてプラズマ(通常、酸素を用いる)エッチングで下層に転写する方法である。従って、上層レジストは微細パターンが得やすく、しかも下層に比べてはるかに優れたエッチング耐性をもつことが要求される。Taylor⁴⁾らによってプラスチックの酸素プラズマ耐性が

Fig. 1 Schematic structures of a bi-layer system.
(RIE: Reactive Ion Etching)

検討された結果、ポリジメチルシロキサンは全く膜減りが見られないことがわかった。このことから、もしシリコン原子を含むポリマーが紫外光に対して感応し、溶剤によって現像が可能なら、二層構造の上層レジストとして適する可能性がある。本稿では、合成化学の立場から、著者の行ったアリル基を含むシリコン含有レジストの分子設計、ポリマーの合成およびその特性について述べる。さらに、その研究過程で得た幾つかの知見についても報告する。

* グレース日本中央研究所 ()

* W.R. Grace, Japan Research Center ()

2. 分子設計

シリコン含有レジストを合成する際の分子設計指針について述べる。1)高シリコン含有量：酸素プラズマに対して強い耐性を有するためには高いシリコン含有量が要求される⁵⁾。2)高ガラス転移点：ガラス転移点が高いレジストの方が解像度が優れる⁶⁾。3)高感度：ネガ型レジストの場合、紫外光に対して高感度な置換基を有する。4)狭い分子量分布：ネガ型レジストの場合、分子量分布が狭いほどコントラスト比が高いため解像度が優れる。

以上の背景に立って、本研究では次のような分子設計を行った。1)高シリコン含有量：ポリマー1ユニットに対して1個または2個のシリコン原子を導入。2)高ガラス転移点：主鎖に環を有するポリマーまたはバルキーな側鎖を有するポリマーの合成。3)高感度：側鎖にアシル基を有するポリマーに2個以上のアジド基を有する化合物(例えばビスアジド系化合物)を併用。アジド基は紫外線露光によりナイトレンになり、アシル基のような炭素-炭素二重結合と反応してアジリジン環になるため、ビスアジド化合物は光架橋剤になる。4)狭い分子量分布：合成したポリマーを分子量による分別、またはアニオン重合によって単分散ポリマーの合成。

アシル基を導入した理由は、1)熱に対して安定なので保存、プリバークに優れている。2)ハロゲン化アシルのグリニャール試薬とシリルクロリドの反応により多彩なモノマーが容易に合成できる。3)ビスアジド系化合物と

併用して高感度なレジストになりうる、などである。

3. アリルシラン系モノマーの環化重合およびレジストへの応用⁷⁾

トリアリルフェニルシランのラジカル重合を行えば、2つのアリル基間で環化重合が起こり、主鎖に環を有し、側鎖にアリル基を有するポリマーが得られると考えられる。主鎖に環を有しているのがガラス転移点は高く、側鎖にアリル基があるのでビスアジド系化合物と併用すれば紫外線露光に対して高感になりうる。さらに、1ユニットに対して必ず1個のシリコン原子を有しているのがシリコン濃度も高い(後にこの濃度では不十分であることがわかったが)レジストが得られる。デバイス側の立場からは、材料の特性が重要で、ポリマーの構造などあまり関心事ではない。しかし合成化学の立場からは、レジストに使用したポリマーの構造には関心がある。そのため、より解析が容易なジアリルシランの重合、およびモデルラジカル環化反応を行い、ポリ(トリアリルフェニルシラン)の構造を推定した。

3.1. モデルラジカル環化反応 モデルラジカル(1)はジアリルシランの重合成長ラジカルに類似していると考えられるので、モデル反応として(1)の環化機構について検討した⁸⁾。従来、5-ヘキセニルラジカルは熱力学的に不安定と考えられる五員環化合物を優先的に生成する⁹⁾。しかし、スキーム1の条件下で発生したラジカル(1)の場合、六員環化合物のみが生成することがわ

Scheme 1

Scheme 2

かった。

3.2. ジアリルシラン系化合物の重合 ジアリルシラン系化合物は1,6-ヘプタジエンの類似化合物で、スキーム2で示す3通りの経路を経て重合する。生成ポリマーのIRスペクトルおよび ^1H -NMRスペクトルよりアリル基の存在はなく、path 3を経ず、分子内環化が優位したことがわかる。図2に生成ポリマーの ^{13}C -NMRスペク

Fig. 2 ^{13}C -NMR spectra of a) poly(diallyldimethylsilane) and b) poly(diallylmethylphenylsilane) (CDCl_3).

トルを示す。Rはメチル基の場合、-1.6と-3.4 ppm, Rがフェニル基の場合、-1.5と-5.1 ppmに2種のメチル基に帰属されるピークが見られる。面積比はほぼ1:1で、重合条件やNMR測定条件によって変化しなかった。この結果とモデルラジカルの結果を合わせて考慮すると、ジアリルシラン系化合物の重合機構は次に示すスキーム3のようになることがわかった¹⁰⁾

Scheme 3

3.3. トリアリルシラン系化合物の重合 トリアリルアミン・塩酸塩のラジカル重合は、2度分子内環化転移を起こしてビシクロ環を有するポリマーを生成すると報告¹¹⁾されている。しかし、トリアリルフェニルシランの

場合、NMRスペクトルより、分子量が数万の時、アリル基は1ユニットに対してほぼ1個あることがわかった。従ってトリアリルフェニルシランもジアリルシランと同様に重合すると考えられるのでポリマーの構造は次のようになる。

Scheme 4

3.4. レジストへの応用 ポリ(トリアリルフェニルシラン)とシクロヘキサノン系ビスアジド化合物のレジスト(TASと呼ぶ:シリコン含有量12.4%)の酸素プラズマ(O_2 -RIE)耐性を図3に示す。ノボラック系フォトレジスト(MP-1300)が7分程度で $1.3\ \mu\text{m}$ エッチングさ

Fig. 3 O_2 -RIE resistance of TAS and MP-1300(O_2 : 5 sccm, RF: 0.16 W/cm^2 , P: 2.0 Pa, target: SiO_2).

●: MP-1300 heated at 250°C for 30 min.
○ and △: TAS with each molecular weight

Fig. 4 SEM photographs of obtained patterns(TAS).
a) before O_2 -RIE
b) after O_2 -RIE(The conditions are the same as Fig. 3)

れるのに対し, TASは20分で約 $0.2\mu\text{m}$ であった(後にこの程度のプラズマ耐性では不十分であることがわかった)。シリコン基板上にMP-1300($0.8\mu\text{m}$ 厚), 次いでTAS($0.3\mu\text{m}$ 厚)を塗布し, 紫外露光, 現像後の写真を図4aに示す。さらに上層のレジストパターンをマスクに酸素プラズマで転写した写真を図4bに示す。正確に転写されていることがわかる。

4. α -メチルスチレン系ポリマーの 合成とレジストへの応用¹²⁾

α -メチルスチレン系ポリマーは対応するモノマーのアニオン重合で合成することが可能なので単分散のものが得やすい上, ガラス転移点は高い。さらにアリル基を有していればビスアジド化合物と併用して紫外線露光に対して高感度にもなりうる。このような観点からシリコン原子を1ユニットに対して1個導入したポリマー, およびシリコン含有量を高くする目的でシリコン原子を1ユニットに対して2個導入したポリマーを合成し, レジストとして評価した。

4.1. ポリマーの合成 1ユニットに対してシリコン原子を1個有しているポリマーとしてポリ(4-アリルジメチルシリル- α -メチルスチレン)(MASと呼ぶ: シリコン含有量13.1%)を合成した。さらに, 2個を有してい

Scheme 5

るポリマーとして次の3種類を合成した。対応するモノマーの合成方法は著者の論文¹²⁾を参照されたい。いずれのポリマーもアニオン重合法で合成したのでほぼ単分散になった。合成および物性評価結果を表1に示す。ポリマー(2)の置換基は, 2つのシリコン原子が直結しており, 回転が束縛されているため, 硬くなる。従ってポリマー(2)のガラス転移点は高くなる。レジストとしては高いガラス転移点が要求されるのでポリマー(2)(DMASと呼ぶ: シリコン含有量20.5%)を評価した。

4.2. レジストへの応用 MASまたはDMASにシク

Table 1 Si contents, Tgs, Mws and (Mw/Mn)s of double Si containing poly (α -methylstyrene)s.

Polymer	2	3	4
Si% (w/w) ^a	20.5	19.4	18.5
Tg (°C) ^b	100.5	39.0	30.5
Mw ($\times 10^3$) ^c	14.4	36.0	43.0
Mw/Mn ^a	1.17	1.08	1.05

^a The values are obtained by calculation from the assigned structures.

^b Tgs were measured with a differential scanning calorimeter (DSC).

^c Molecular weights were measured with gel permeation chromatography (GPC). The resulting curves were analyzed by the calibration curve obtained with a standard sample of monodisperse polystyrenes.

ロヘキサノン系ビスアジド化合物を併用したレジストの感度特性を図5に示す。適正露光量は $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 程度でほぼ市販ポジ型レジストと同程度である。ポリマーの分子量がほぼ単分散なため, コントラスト比は両方とも2.0以上で優れている。図6にMAS, DMAS, MP-1300

Fig. 5 Sensitivity characters of MAS and DMAS. The resists were coated on Si wafers.

Fig. 6 O_2 -RIE resistance of a) MP-1300, b) MAS and c) DMAS (O_2 : 5 sccm, RF: $0.16\text{ W}/\text{cm}^2$, P: 50 Pa, target SiO_2).

Fig. 7 SEM photographs of obtained patterns(DMAS).
a) before O_2 -RIE
b) after O_2 -RIE(The conditions are the same as Fig. 6)

の酸素プラズマ耐性を示す。MAS(6)は最初 $0.1\mu\text{m}$ で急激にエッチングされた後、ゆるやかにエッチングされることがわかる。これに対し DMAS は 30 分行ってもほとんど膜減りはなく優れた耐性を示すことがわかった。これは MAS に比べて DMAS のシリコン含有量が高くなったためと考えられる。下層に MP-1300($2.0\mu\text{m}$ 厚), 上層に DMAS ($0.4\mu\text{m}$ 厚)を塗布後、露光、現像を行った後の写真を図 7 a に示す。さらに、酸素プラズマで下層に転写した写真を図 7 b に示す。少し細くなっているが矩形性の良いパターンが得られていることがわかる。

5. おわりに

シリコン原子を含むレジストに関しては、10 年ほど

前に最初に報告されて以来、数多くの発表がなされた。現在、これに関する報告はやや下火になった感があるが、1 ギガビット DRAM($0.1\mu\text{m}$ 程度の微細加工が要求される)へ向けて多層レジストシステムが必要となり、シリコン含有レジストへの期待が高まると考えられる。

(平成 3 年 1 月 5 日受理)

文 献

- 1) 日経エレクトロニクス, 日経マイクロデバイス, 電子材料などの雑誌に多数発表される。
- 2) B.J. Lin in Introduction to Micro lithography, ACS Symposium Series, No.2, 19, 187 (1983)
- 3) M. Hatzakis, et al., Micro electronics Eng., (Lasanne), 386 (1981)
- 4) G.N. Taylor, et al., Proc. of Technical Conf., Photopolymers, 175, Ellenville (1979)
- 5) H. Gokan, et al., ACS Sympo. Series, 346, 358 (1987)
- 6) S. Imamura, et al., J. Apple. Polym. Sci., 27, 937 (1982)
- 7) K. Saigo, et al., J. Vac. Sci. Tech., B, Vol. 13, No. 1, 331 (1985)
- 8) K. Saigo, et al., J. Org. Chem., 53, 1572 (1988)
- 9) A.L.J. Beckwith, Tetrahedron, 37, 3073 (1981)
- 10) K. Saigo, et al., J. Polym. Sci., Part A, 26, 2088 (1988)
- 11) D.S. Trifan, J. Am. Chem. Soc., 83, 2021 (1961)
- 12) K. Saigo, J. Polym. Sci., Part A, 27, 2611 (1989)