

最近の技術から

次世代リソグラフィ用レジスト材料

上野 巧

(株)日立製作所中央研究所 〒185 国分寺市東恋ヶ窪 1-280

1. はじめに

現在、水銀ランプからの発光線である g 線 (436 nm), i 線 (365 nm) を用いた縮小投影露光装置によるフォトリソグラフィが主流である。将来の微細化の要求に向けては、超解像リソグラフィ、露光波長の短波長化による deep-UV リソグラフィ、電子線リソグラフィが検討されている¹⁾ (図1)。ここでは、そこで必要とされるレジスト、特に化学増幅系レジストについて最近の動向と今後の課題をまとめる。

2. i 線フォトリソグラフィ用レジスト

i 線用レジストとしてはノボラック樹脂 (ベース・ポリマー) とジアゾナフトキノ (DNQ, 感光剤) からなるポジ型レジストが利用されている。DNQ が光を吸収することにより溶解抑制から溶解促進への化学反応が誘起される。i 線用ポジ型レジストの最近の進展は目覚ましいものがある²⁾。

最近、i 線露光装置を用いた変形照明法、瞳処理法や位相シフト法などの超解像リソグラフィが注目を集めている。変形照明法、瞳処理法では感度の問題はあるものの、ポジ型フォトレジストを利用できる。位相シフトリソグラフィではその特徴を十分に活かすためにはコヒーレンシを高く (σ が小さく、露光強度が小さくなる方向) する必要がある。したがって位相シフトリソグラフィでは高感度の高性能ネガ型レジストが必要となる。

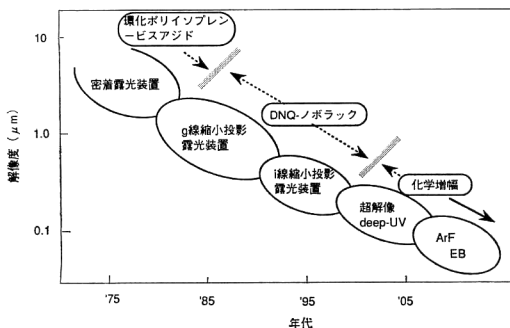


図1 リソグラフィおよびレジストの開発動向

i 線ネガ型レジストとしてアジド系と化学増幅系レジストが報告されている。

3. Deep-UV リソグラフィ用レジスト

Deep-UV 露光装置としては SVG 社の Micrascan に代表される反射光学系装置と KrF (248 nm) 縮小投影露光装置がある。反射光学系装置では高圧 Xe-Hg ランプが用いられており、KrF 縮小投影露光装置では発振波長を狭帯化したレーザーを利用する。いずれの露光装置も g 線, i 線の露光装置に比較して露光強度が弱い。Deep-UV リソグラフィでは現用ポジ型レジストの 4~10 倍の高感度レジストが必要となる。また、アルカリ現像可能なフェノール樹脂は 300 nm 以下の波長域で光吸収が大きいという問題がある。250 nm 付近では窓になっているものの、材料選択の幅を狭めている。透過率が高く、高感度なレジストとして化学増幅系が注目されている。

4. 電子線リソグラフィ用レジスト

電子線リソグラフィで用いられる加速電圧は 30~50 kV である。この領域のエネルギーをもつ電子は 1 μm 厚程度のポリマーをつきぬけてしまう。電子がレジストへ付与するエネルギーは電子のもつエネルギーの数%にすぎない。電子線リソグラフィにおける要求感度である 1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ はフォトレジストでは 1 mJ/cm^2 に相当する。電子線リソグラフィではポジ型フォトレジストの ~100 倍の高感度レジストが必要となる。したがって、電子線レジストは化学増幅作用の利用が必須である。

5. 化学増幅系レジスト

上記の背景から化学増幅系レジストが注目されている。Ito らは deep-UV リソグラフィ用に高感度の化学増幅系レジストを提唱した³⁾。ポジ型レジスト (表1の脱保護反応) を例にとって化学増幅系レジストを説明する。化学増幅系レジストでは露光により酸を発生する酸発生剤と、酸に対して反応性の高いポリマーを用いる。露光により発生した酸は多数回の化学反応を引き起こす触媒として働く (一般には加熱下)。表2に示したように

表 1 酸触媒反応による分類

脱保護反応		1-ブトキシカルボニル テトラヒドロピラン フェノキシエトキシ トリメチルシリル t-ブトキシカルボニルメチル
解重合反応		ポリフタルアルデヒド ポリカーボネート ポリシリルエーテル
縮合 & 架橋反応		アルコキシメチルメラミン アセトキシメチル シラノール エポキシ
分子内転移		ビナコール転位反応 エーテル化反応 脱水反応

表 2 化学増幅系レジストの開発状況

i線ネガ型レジスト		アジド系	架橋系	縮合反応	脱水反応
Deep-UVレジスト	ポジ型	脱保護反応	解重合反応		
	ネガ型	架橋反応	縮合反応	ビナコール転移	エーテル化
EBレジスト	ポジ型	脱保護反応	解重合		
	ネガ型	架橋反応	縮合反応	脱水反応	

現像液に溶解しない官能基 (I) を含むポリマーが酸触媒反応により現像液に溶解する官能基 (S) になるように設計する。こうすることにより、露光部が現像液に溶解し、ポジ型としてはたらく。露光により発生する酸の量子収率は1以下であるが、溶解性の変化を起こす実効的な反応の量子収率は1よりずっと大きくなる。これが化学増幅系レジストにおける高感度化の機構である。そのほかの化学増幅系レジストを反応ごとに分類すると表1のようになる。各リソグラフィへ対応した化学増幅系レジストの開発動向を表2にまとめる^{4,5)}。

化学増幅系レジストの評価が進むにつれて、このレジストの問題点が明らかにされつつある。化学増幅系レジストの問題点としては、①感度、パターン形状が露光後ベークまでの時間に依存する、②パターン形状が基板に依存する、③表面難溶化層が形成される、などである。化学増幅系レジストは少ない酸で数多くの反応を引き起こそうとするものである。したがって、もし何らかの影響で露光領域の酸の濃度が変化することになれば、パターン形状に大きな影響を与えるのは当然ともいえる。こ

れらの課題を解決するため材料・プロセス面の技術開発がすすめられている。

6. ま と め

リソグラフィの転換期をむかえレジストも大きく変わろうとしている。化学増幅系レジストは有力な候補である。今後、化学増幅系レジストが利用されるためにはプロセス担当者との協力によりレジストプロセスを構築する必要がある。

文 献

- 1) S. Okazaki: Appl. Surface Sci., **70/71** (1993) 603-612.
- 2) 花畑 誠: Semiconductor World, 1月号 (1992) 176-180.
- 3) H. Ito and C. G. Willson: Polym. Eng. Sci., **23** (1983) 1012.
- 4) 上野 巧, 岩柳隆夫, 野々垣三郎, 伊藤 洋, C.G. Willson: 短波長フォトリソレジスト材料 (ぶんしん出版, 1988).
- 5) E. Reichmanis, F.M. Houlihan, O. Nalamasu and T. X. Neenan: Chem. Mater., **3** (1991) 394-407.

(1994年5月30日受理)