

# 次世代レジストの開発 (ArF、EB レジスト)

住友化学工業(株) 精密化学品研究所  
上谷 保則

## Development of Next Generation Resist (ArF, EB Resist)

Sumitomo Chemical Co., Ltd.  
Fine Chemicals Research Laboratory  
Yasunori UETANI

Photoresist is the key material for manufacturing LSI (Large Scale Integrated circuit). Because minimum manufacturing dimension of LSI is decided by photoresist resolution. Photoresist resolution mainly depends on exposure wavelength. In the next generation lithography, ArF excimer laser (193nm) will be used for exposure light source. We adopted alicyclic methacrylate resin for 193nm light transmittance and dry-etching resistance. Chemically amplified resist system was used to achieve high sensitivity. We also discuss about development of EB (Electron Beam) resist. Our EB resist is the modification of PVP (Poly-Vinyl Phenol) based KrF resist. Our ArF and EB resist has excellent resolution and profile.

### はじめに

レジストは、LSI (大規模集積回路) の製造に用いられる感光性樹脂である。LSI の加工寸法の微細化は年々進んでおり、現在は最小加工寸法は  $0.18 \mu\text{m}$  から  $0.15 \mu\text{m}$  へと推移している。レジストはエッチングのマスクに用いられるため、レジストはLSIの微細化のキーマテリアルとなる。レジストの解像度は、レジスト自体のコントラストと露光機の結像する光学像のコントラストで決まる。光学像のコントラストを上げるには露光機の光源の波長を短くすることが有効である。そのために、年々露光波長の短波長化が進んでいる。第1図は露光機の光源の波長に着目したリソグラフィのロードマップである。現在は水銀ランプのi線(365nm)からKrFエキシマレーザー(248nm)へと光源の転換が進んでいるところである。2001年からはArFエキシマレーザー(193nm)を光源とした露光機による最小加工寸法  $0.13 \mu\text{m}$  のLSIの大量生産が開始される予定である。それに伴い、現在ArFエキシマレーザー露光用のレジストの開発が活発となっている。ArFの次の世代の光源としては、F2エキシマレーザー(157nm)や、EUV(Extra Ultra Violet)光(13nm)が候補に上がっている。レジストの露光手段としてこのように光(Photon)を用いるのは、一括して大面積を露光することが可能であり、

スループットが稼げるために大量生産に適しているからである。また一方で露光手段として電子線(Electron Beam EB)を用いる場合がある。電子線露光は電子線の加速電圧が高い場合は、光を用いた露光に比べ格段に高解像度が得られることが特徴である。その反面、露光面積が非常に小さいのでスループットは悪い。そのために露光機のマスクの製造や最先端デバイスの試作など、解像度は必要だが処理枚数の少ない部門で用いられている。以下、当社におけるArFエキシマレーザー露光用レジスト、およびEB露光用レジストの開発状況について、報告を行う。

第1図 リソグラフィロードマップ



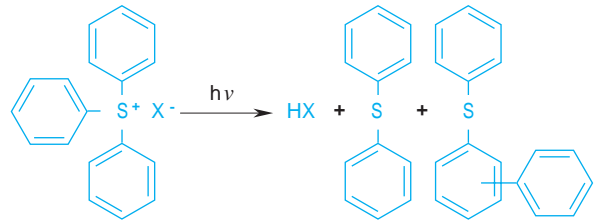
### 化学増幅型レジストの反応機構

i線露光用レジストの世代までは、ベース樹脂にノボラック樹脂、感光剤にジアゾナフトキノンスルホン

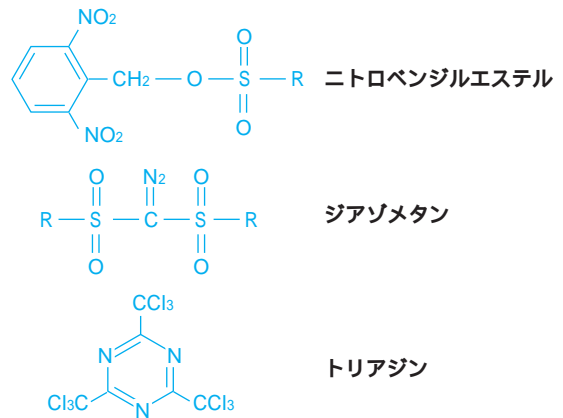
酸エステルを用いたポジ型レジストが主として用いられてきた。しかし、KrF エキシマレーザーの照度は低いために、KrF エキシマレーザー露光用レジストからは感度の早い化学増幅型のレジストが用いられている。まずポジ型とネガ型の化学増幅型レジストの反応機構を示す。まず露光によって光酸発生剤 (Photo Acid Generator PAG) が光分解して酸を発生する (第2図)。光酸発生剤としては第2図のオニウム塩の他に、ニトロベンジルエステル、ジアゾメタン、トリアジンなどが知られている (第3図)。その後の露光後バーク (Post Exposure Bake PEB) の加熱によって、第3図のようにポジ型においてはアルカリ可溶樹脂のアルカリ可溶基を保護している酸不安定保護基が酸を触媒に脱保護反応を起こし、樹脂の極性が変化することによってアルカリ不溶からアルカリ可溶へとなりアルカリ液現像後にポジ型パターンを得る。アルカリ可溶基としてはフェノール性水酸基、カルボキシル基、酸不安定保護基としては tert-ブチル、ter-ブトキシカルボニル (t-Boc)、テトラヒドロピラニル基などが用いられる。ネガ型においては、露光後バークの加熱によってアルカリ可溶性樹脂と架橋剤が酸を触媒にして架橋反応を起こし、アルカリ可溶からアルカリ不溶へと変化しアルカリ液現像後にネガ型パターンを得る。架橋剤としては、ヘキサメトキシメチルメラミン、テトラメトキシグリコユリル (TMGU) などが用いられる。いずれの場合も、酸を

触媒にして反応が進むので、従来のレジストにくらべて極めて高感度のレジストとなる。このようなレジストは化学増幅型レジストと呼ばれている。EB 露光用レジストにおいても、スループットの問題から高感度な化学増幅型レジストが用いられはじめている。

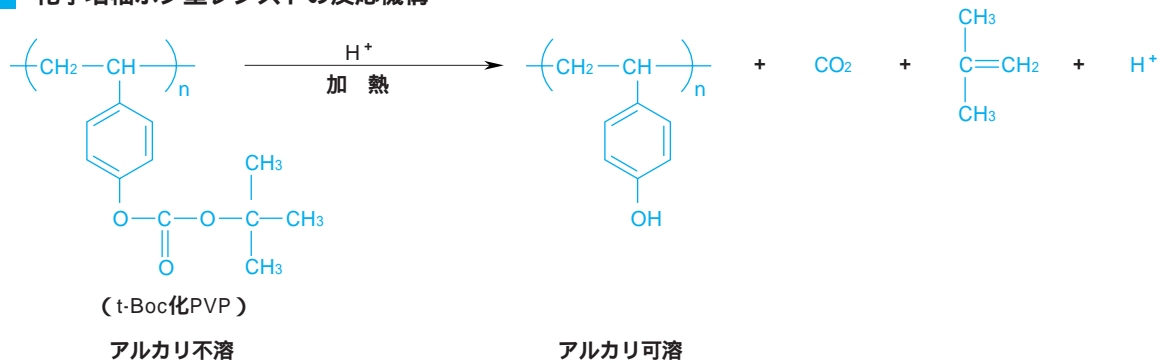
第2図 酸発生剤の感光分解反応



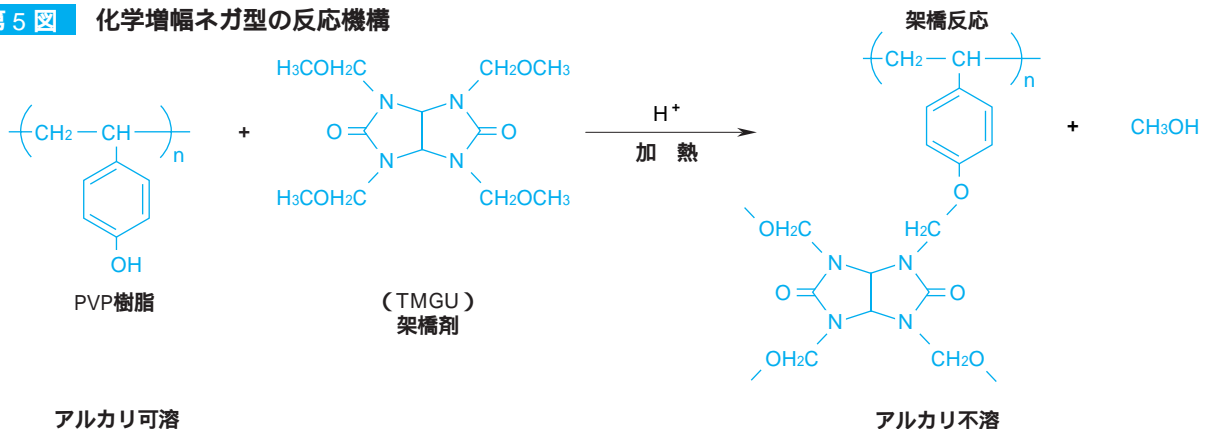
第3図 酸発生剤の例



第4図 化学増幅ポジ型レジストの反応機構



第5図 化学増幅ネガ型の反応機構

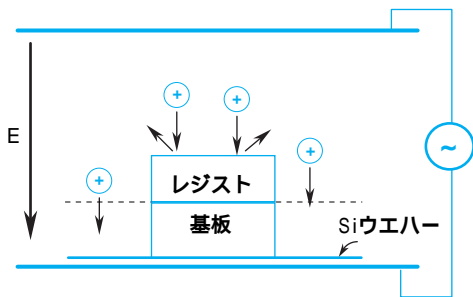


ArF レジスト用樹脂の設計方針

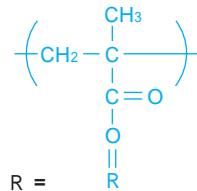
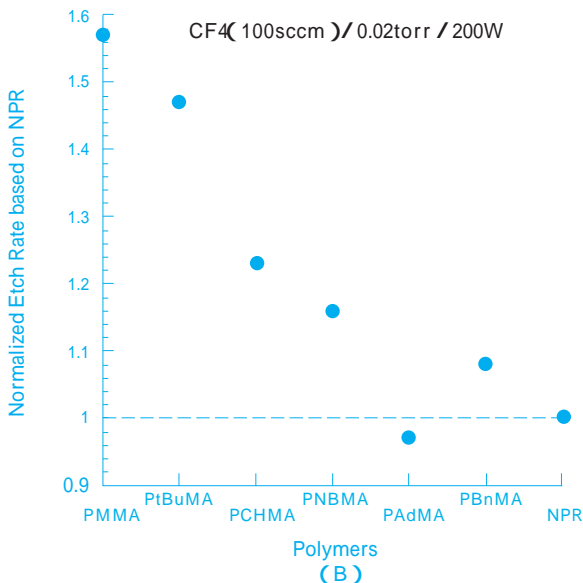
はじめにArF レジストの開発について述べる。KrF レジストにおいては、アルカリ可溶樹脂としてもつばらポリビニルフェノール(PVP)樹脂が用いられてきた。PVP 樹脂はKrF エキシマレーザーの波長(248nm)において透過率が高く、芳香環を有するためにドライエッチング耐性が高いためである。第6図はドライエッチングの模式図である。電界により加速されたイオンによるダメージに対して持ちこたえるために、芳香環のように剛直で炭素密度の高い構造が有効である。しかしながらPVP 樹脂は、芳香環による光吸収のためにArF エキシマレーザーの波長(193nm)においては透過率が極めて低く、ArF レジスト用樹脂には使用することができない。ArF エキシマレーザーの波長における透過率とドライエッチング耐性を両立するためには、芳香環の代わりに脂環式環を用いることが有効であることが報告されている。第7図は各種置換基をエステル化したメタクリル酸の樹脂で、ドライエッチング耐性を測定した報告の例

である。縦軸がエッチング速度を表し、小さいほどドライエッチング耐性が良い。置換基が剛直な多環の脂環式基である場合、ドライエッチング耐性が高いことが示されている。脂環式環を有する樹脂がポジ型レジスト用樹脂として作用するには、アルカリ可溶基を持っている必要があり、通常はカルボキシル基がアルカリ可溶基として用いられる。このように、ArF ポジ型レジスト用樹脂としては、脂環式環を有しカルボキシル基等のアルカリ可溶基を持ち、そのアルカリ可溶基の一部または全部が酸不安定保護基で保護されているものを用いる。但し脂環式環は有機性が高いために、無機基板への接着性が劣る。接着性を上げるためには、極性の高い置換基を導入することが有効である。第8図に、以上のような諸項目を満たすArF ポジ型レジスト用樹脂として提案されている例を示す。大きく分けて、脂環式環をエステル部に用いたメタクリル酸エステルの樹脂と、脂環式環としてノルボルネンなどのシクロオレフィンを用い、無水マレイン酸との交互共重合樹脂としたものに2分される。いずれの樹脂もアルカリ可溶基としてはカルボキシル基を用い、酸不安定保護基、接着性のための極性基を持っている。これらは比較的簡単なラジカル重合で樹脂の重合が可能であることも特徴である。その他、金属触媒を用いたポリシクロオレフィン系の樹脂も提案されているが、触媒に用いた金属を取り除くことが難しいのでレジスト用には不相当とされている。第9図は、保護基がtert-ブチル基である場合の、露光部での酸触媒脱保護反応のスキームである。脱保護反応でカルボン酸を生じ、アルカリ不溶からアルカリ可溶へと極性変化することによってポジ型レジストパターンを得る。

第6図 ドライエッチングの模式図



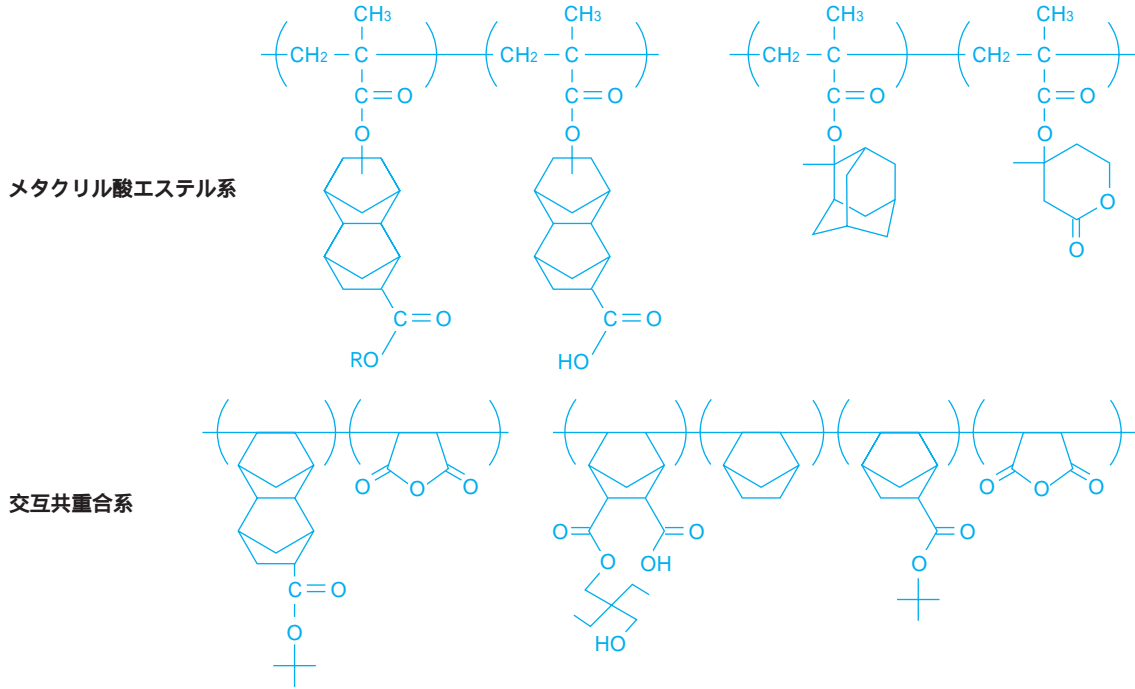
第7図 置換基とドライエッチング耐性の関係



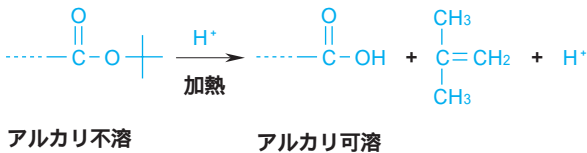
- PCHMA :
- PMMA : -CH<sub>3</sub>
- PNBMA :
- PtBuMA : -tBu
- PAdMA :
- PBnMA : -CH<sub>2</sub>-

Proc. SPIE Vol.1672 70P 1992より

第 8 図 既発表のArF樹脂の例



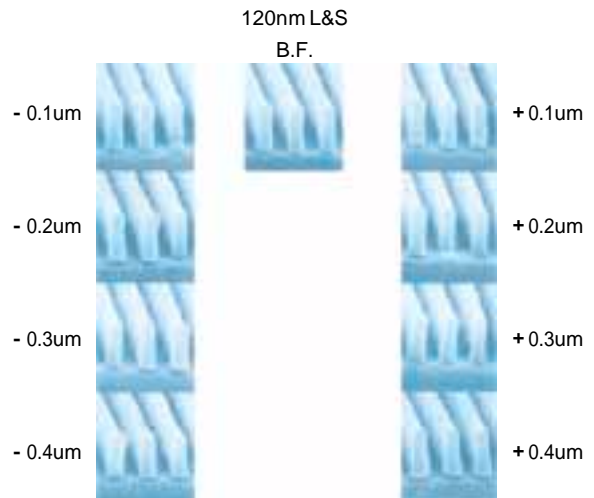
第 9 図 脱保護反応のスキーム



### スミレジスト PAR シリーズ

当社においては、1996 年より ArF レジストの開発を開始した。各種の既発表の ArF 用レジスト樹脂を追試した結果、メタクリル酸エステルの共重合樹脂で良好な性能を示すものを見いだした。この樹脂系での最適化及び酸発生剤のスクリーニングを行い、これら材料のフォーミュレーション配合組成の最適化を行うことにより、ポジ型 ArF レジストであるスミレジスト PAR-101 を他社に先駆けて 1997 年に上市した。PAR-101 は当時としては卓越した解像度を有していたために、各露光機メーカーの標準レジストとして採用され、ArF レジスト第一世代のデファクトスタンダードの地位を確立した。その後、更に LSI メーカーでの量産に対応すべく更なる高性能化に向けて、樹脂系や酸発生剤の改良、フォーミュレーション配合組成の最適化を行い、PAR-700、710 などの高性能グレードの開発に至っている。第 10 図の写真は、ArF プロトタイプ露光機による露光で得られた、当社最新 ArF ポジ型レジストグレード PAR-710 のラインアンドスペースパターンの断面写真である。0.12 μm の線幅を矩形の良好なプロファイルで、広い焦点深度で解像している。このようにスミレジスト PAR-710 は加工寸

第 10 図 ArF プロトタイプ露光機を用いた PAR-710 の焦点深度写真



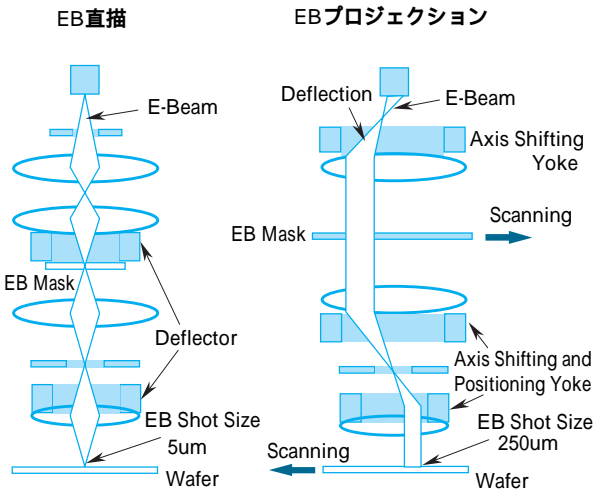
Exposure : Canon AS-1 NA = 0.60

法 0.13 μm の LSI デバイスの製造に十分な解像度を有している。今後量産時には、さらに高いレンズ性能の露光機が出てくる予定であり、レジストの改良も伴えば加工寸法 0.10 μm 以下の解像度が得られ、LSI の世代としては 2 世代 (4 ~ 6 年間) は、ArF レジストが主流として用いられるものと予想されている。それに向けて更に高性能なレジストの開発を精力的に進めているところである。

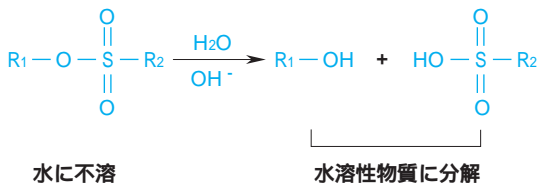
### EB レジスト (スミレジスト NEB シリーズ)

次に EB レジストの開発について述べる。現在用いられている EB 露光装置は直描型と呼ばれるもので、

第 11 図 EB 露光機の形式



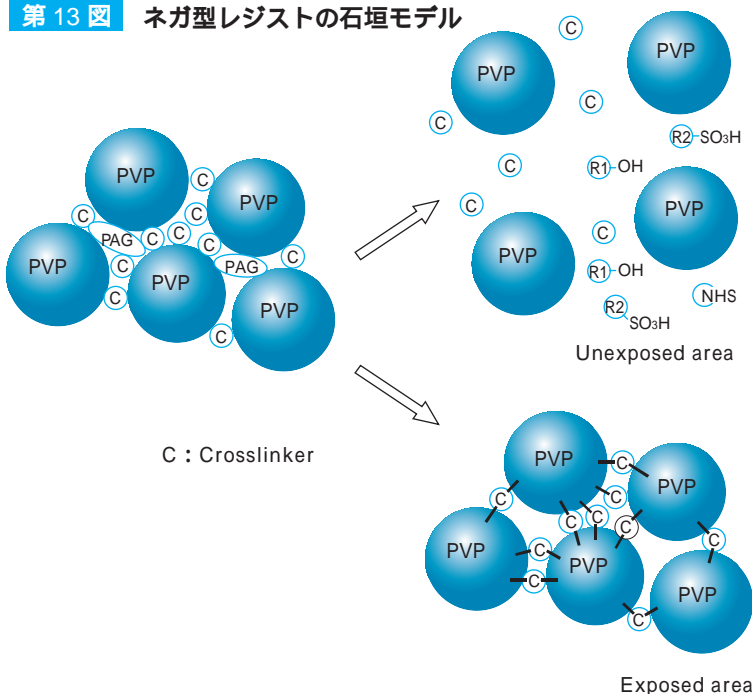
第 12 図 酸発生剤の現像液による加水分解反応



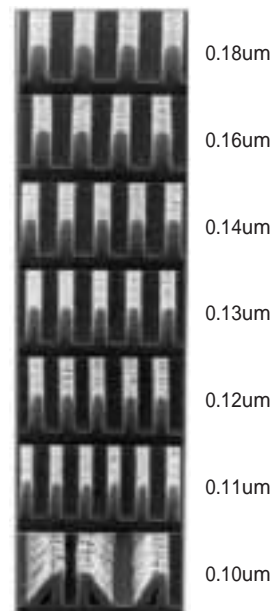
電子レンズによって細く絞られた電子ビーム (EB) で一筆書きを行うものである (第 11 図左)。電子ビームが当たったところにレジストパターンができるほうが好ましいことから、主にネガ型レジストが使われる。当社においては、PVP 樹脂を用いた KrF エキシマレーザー用ネガ型レジストをベースに EB レジスト

の開発を進めてきた。当社における EB レジストの特徴は酸発生剤にある。電子線で感光して酸を発生するだけではなく、第 12 図に示されるスキームのようにアルカリ現像液との接触で加水分解を起こし、疎水性物質から水溶性物質へと極性変化する構造のため、極めて高い現像コントラストを得ることができる。この様子は模式的に第 13 図で示されるような石垣モデルで表される。石垣モデルではネガ型レジストを高分子量のバインダー樹脂の間に低分子量の架橋剤と PAG が詰められた石垣構造で表す。未露光部で架橋反応が起こっていない場所では現像液の浸透が起こり、PAG は加水分解によって水溶性物質へ分解し、容易に現像液に溶解してさらにはバインダー樹脂の PVP を溶解させる溶解促進反応が起きるとするものである。第 14 図は、最新 EB 露光装置で露光し得られた当社製 EB ネガ型レジストの NEB-22 の断面写真である。0.10 μm の線幅を解像している。KrF 露光用ネガ型レジストにおいても当社製レジストはその高い解像性で定評があったが、EB 露光においても当社 EB ネガ型レジストは従来の EB レジストより格段に高い解像度を示し、EB 露光機メーカーで標準レジストとして採用されるとともに、各マスクメーカーで採用されている。最近 EB 露光装置は露光面積を大きくしてスループットを上げる目的で、EB プロジェクション露光という方式の研究開発が進んでいる (第 11 図右)。EB プロジェクション露光は早期に完成されれば従来の光を用いた露光装置に置き換わって使用される可能性を秘めている。その場合は、従来の直描型 EB 露光装置の場合よりも格段に大きな EB レジスト市場が期待できる。

第 13 図 ネガ型レジストの石垣モデル



第 14 図 最新 EB 露光装置を用いた NEB-22 の解像度写真



## おわりに

当社のArF レジスト、EB レジストは、現在他社レジストメーカーにくらべて解像度面で優位な位置にある。今後は、解像度面での優位性を保つために研究開発を急ぐとともに、品質安定性、安定供給などの商品化、工業化検討を進める予定である。

## 引用文献

- 1) イメージング用有機材料 有機エレクトロニクス材料研究会編, 1997, ぶんしん出版
- 2) H. Ito : Proc. SPIE, Vol.3678, 2 (1999)
- 3) Y. Kaimoto, K. Nozaki, S. Takechi, N. Abe :

Proc. SPIE, Vol.1672, 66 (1992)

- 4) Y. Uetani, H. Moriguchi, Y. Hirai, Y. Takata, A. Yamada : Proc. SPIE, Vol.3678, 503 (1999)

## PROFILE



上谷 保則

*Yasunori UETANI*

住友化学工業株式会社  
精密化学品研究所 電子材グループ

